

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO**

ÉDER LISANDRO DE MORAES FLORES

**DETERMINAÇÃO DIRETA DE HALOGÊNIO EM ALUMINA,
CARVÃO E COQUE DE PETRÓLEO POR GF MAS COM
AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS**

PPGQ

Santa Maria, RS - Brasil

2010

**DETERMINAÇÃO DIRETA DE HALOGÊNIO EM ALUMINA,
CARVÃO E COQUE DE PETRÓLEO POR GF MAS COM
AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS**

por

ÉDER LISANDRO DE MORAES FLORES

Dissertação apresentada ao curso 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**.

Santa Maria, RS - Brasil.

2010

**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 DIRETA DE HALOGÊNIO EM ALUMINA,
CARVÃO E COQUE DE PETRÓLEO POR GF MAS COM
AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS**

Elaborada por
Éder Lisandro de Moraes Flores

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler – Orientador (UFSM)

Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (FURG)

Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM)

Prof. Dr. Rodrigo Cordeiro Bolzan (CAFW/UFSM)

Prof. Dr. Sergio Roberto Mortari (UNIFRA)

Santa Maria, 27 de janeiro de 2010.

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Érico e Gessy e aos meus irmãos Érico e Sônia por sempre estarem ao meu lado e por todos os esforços e incentivos que me proporcionaram superar as várias etapas da vida. Dedico, também, as demais pessoas que estiveram presentes no decorrer deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria, por proporcionar a execução deste trabalho, e em especial ao **Prof. Dr. Renato Zanella** e aos funcionários do PPGQ **Ademir Sarzi Sartori** e **Valéria Silveira Velásquez**, pela boa vontade e atenção dedicadas.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pelo amigo que sempre foi antes de tudo, pelo seu inigualável exemplo como profissional e pesquisador, pelos ensinamentos transmitidos, além da paciência dedicada nos diversos momentos da elaboração deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pelo exemplo como pesquisador e de caráter, pelos conselhos das horas difíceis e pelos ensinamentos transmitidos.

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 professores participantes integrantes banca de defesa de Doutorado **Fábio Andrei Duarte**, **Juliano Smanioto Barin**, **Rodrigo Cordeiro Bolzan** e **Sergio Roberto Mortari** pelas valiosas contribuições que possibilitaram o aprimoramento deste trabalho.

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 **Juliano** (Gordo), **Edson**, **Frederico** e **Júlio**.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvii
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Determinação de halogênios - principais técnicas de determinação.....	4
2.1.1. Análise por ativação neutrônica.....	4
2.1.2. Potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo.....	6
2.1.3. Cromatografia de íons.....	7
2.1.4. Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.....	9
2.1.5 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado...	12
2.2. Técnicas de decomposição de amostras para determinação de halogênios.....	14
2.2.1. Fusão.....	15
2.2.2. Piroidrólise.....	19

2.2.3. Frasco de combustão de Schöniger.....	22
2.2.4. Bomba de combustão.....	23
2.2.5 Combustão iniciada por microondas.....	24
2.3. Espectrometria de absorção molecular de espécies diatômicas em fase de vapor.....	25
2.4. Espectros de moléculas diatômicas de haletos metálicos em fase de vapor.....	28
2.5. Mecanismos de formação de moléculas diatômicas em fase de vapor....	32
2.5.1. Formação de moléculas diatômicas em fase de vapor na chama.....	33
2.5.2 Formação de Moléculas diatômicas em fase de vapor no forno de grafite.....	34
2.5.3. Estabilidade térmica das moléculas diatômicas de haletos metálicos.....	40
2.6. Espectrometria de Absorção Molecular com Chama e Forno de Grafite..	41
2.6.1 Determinação de F por MAS.....	47
2.6.2. Determinação de Cl por MAS.....	50
2.6.3 Determinação de Br por MAS.....	52
2.6.4 Determinação de I por MAS.....	53
2.7. análise direta de sólidos por forno de grafite.....	54
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	58

3.1. Instrumentação e condições de operação.....	58
3.2. Curvas de pirólise e vaporização.....	59
3.3. Programas de aquecimento.....	59
3.4. Curvas de calibração para F e Cl.....	61
3.5. Tratamento dos resultados.....	61
3.6. Reagentes e amostras.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1. Determinação de Flúor por MAS.....	64
4.1.1. Investigações iniciais sobre a formação de AIF.....	64
4.1.2. Influência da largura da fenda espectral sobre o sinal de absorção molecular do AIF.....	64
4.1.3. Influência da adição de Al e Ba sobre a absorção molecular do AIF.....	66
4.1.4. Curvas de pirólise e vaporização.....	70
4.1.5. Sinais obtidos na determinação de F por MAS.....	74
4.1.6. Estudo da influência de outros íons sobre o sinal de absorção molecular do AIF em solução aquosa.....	77
4.1.7. Calibração para determinação de F por DSS-GF MAS.....	79
4.1.8. Efeito da massa de amostra.....	82
4.1.9. Determinação de F em amostras de carvão e alumina e	

parâmetros de mérito do método SS-GF MAS.....	84
4.2. Determinação de Cloro por MAS.....	86
4.2.1. Investigações iniciais sobre a formação de AlCl.....	86
4.2.2. Influência da largura da fenda espectral sobre o sinal de absorção molecular do AlCl.....	87
4.2.3. Influência da adição de Al e Sr sobre a absorção molecular do AlCl.....	88
4.2.4 Curvas de pirólise e vaporização.....	90
4.2.5. Calibração para determinação de Cl por DSS GF.....	94
4.2.6. Efeito da massa de amostra.....	95
4.2.7. Estudo da influência de halogênios sobre o sinal de absorção molecular do AlCl em solução aquosa.....	96
4.2.8. Determinação de Cl em amostras de coque e parâmetros de mérito da DSS-GF MAS.....	98
5. CONCLUSÕES.....	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Transições em moléculas diatômicas. a) transição eletrônica; b) transição vibracional e c) transição rotacional. Adaptado de Welz *et al.* 26
- Figura 2.** Detalhe do espectro da molécula de PO em chama ar/acetileno (amostra: solução de H₃PO₄ a 5% v/v; referência: água deionizada). Adaptado de Welz *et al.*..... 28
- Figura 3.** Espectro de absorção molecular da molécula AlF. Espectro obtido com equipamento HR-CS AAS equipado com atomizador por chama ar/acetileno; amostra: solução de Al a 0,1 g L⁻¹ (a partir de AlCl₃) dissolvido em HNO₃ 1% m/v + HF 2% m/v; referência: água deionizada. Adaptado de Welz *et al.*..... 31
- Figura 4.** Espectro de absorção molecular da molécula AlCl. Espectro obtido com equipamento HR-CS AAS equipado com atomizador por chama ar/acetileno; amostra: solução de Al a 5 g L⁻¹ (a partir de AlCl₃) dissolvido em HNO₃ a 1% m/v; referência: água deionizada. Adaptado de Welz *et al.*..... 31
- Figura 5.** Espectro de absorção molecular da molécula AlBr. Espectro obtido com equipamento espectrômetro de absorção atômica de duplo-feixe, equipado com atomizador *carbon rod furnace* (temperatura de vaporização: 2200 °C); amostra: 5 µL de solução de Br a 100 pg mL⁻¹ (a partir de NaBr) + 10 µL de solução de Al a 0,01 mol L⁻¹ (a partir de Al(NO₃)₃). Adaptado de Tsunoda *et al.*..... 32
- Figura 6.** Perfil de vaporização do NaF sólido (100 µg) a partir de plataforma de grafite. Adaptado de Yuzefovsky & Michel. 37
- Figura 7.** Perfis de vaporização do Mg a partir da plataforma de grafite: (a) MgF₂ sólido (300 µg); (b) mistura de NaF sólido (100 µg) e 5 µL de solução de Mg(NO₃)₂ a 1000 µg L⁻¹; (c) mistura de NaF sólido e 20 µL de solução de Mg(NO₃)₂ a 1000 µg L⁻¹. Yuzefovsky & Michel..... 38

- Figura 8.** Relação $T = f(D_0)$ para várias razões $[M]/[MCl]$. a) 10; b) 1; c) 0,1. Adaptado de L'vov 41
- Figura 9.** Acessório comercial (Analytic Jena) para introdução de amostras sólidas no forno de grafite: (A) dispositivo principal, fixado no compartimento do forno de grafite, (B) pinça metálica conectada no dispositivo principal usada para transporte introdução da plataforma de grafite no vaporizador e (C) plataforma de grafite. Adaptado Nowka *et al.*..... 55
- Figura 10.** Influência da largura da fenda espectral sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F (20 μ l de solução contendo F a 1000 μ g L⁻¹); massa de Ba: 10 μ g; temperaturas de pirólise e vaporização de 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD..... 65
- Figura 11.** Influência da massa de Al sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 5 ng F (5 μ l de solução contendo F a 1000 μ g L⁻¹); massa de Ba: 10 μ g; temperaturas de pirólise e vaporização de 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD..... 67
- Figura 12.** Influência da massa de Ba sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F (20 μ l de solução contendo F a 1000 μ g L⁻¹); massa de Al: 2,5 μ g; temperaturas de pirólise e vaporização de 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD..... 69
- Figura 13.** Curvas de pirólise e vaporização para F em solução de referência aquosa (10 μ L de solução a 1000 μ g L⁻¹ de F, equivalente a 10 ng de

- F) e carvão mineral - CRM NIST 1632b (valores de absorvâncias normalizados para 0,3 mg). Para a curva de pirólise a temperatura de vaporização foi 2300 °C e para a curva de vaporização, a temperatura de pirólise foi 800 °C. Cada ponto representa a média de cinco medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 71
- Figura 14.** Curvas de pirólise e vaporização para F em solução de referência aquosa (10 µL de solução a 1000 µg L⁻¹ de F, equivalente a 10 ng de F) e alumina (valores de absorvâncias normalizados para 0,3 mg). Para a curva de pirólise a temperatura de vaporização foi 2300 °C e para a curva de vaporização, a temperatura de pirólise foi 800 °C. Cada ponto representa a média de cinco medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 73
- Figura 15.** Sinais de absorção molecular obtidos com o sistema DSS-GF AAS: (a) 10 µL de solução aquosa de F a 1000 µg L⁻¹; (b) 0,1 mg de carvão NIST 1632; (c) 0,6 mg de carvão NIST 1635 e (d) 0,3 mg de alumina; massa de Al: 2,5 µg; massa de Ba: 10 µg; Temperatura de pirólise: 800 °C e temperatura de vaporização: 2300 °C..... 76
- Figura 16.** Influência de outros íons sobre o sinal de absorção molecular do AlF em solução aquosa. Amostra: solução contendo 10 ng F; () absorvâncias em área e () absorvâncias em altura..... 78
- Figura 17.** Curva de calibração para F em solução de referência aquosa. Curva de calibração para F em solução de referência aquosa. Valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de F..... 81
- Figura 18.** Curva de calibração para F em solução de referência aquosa usando *mini-flow* na etapa de vaporização. Valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de F..... 82
- Figura 19.** Influência da massa de amostra (CRM NIST 1635) introduzida no vaporizador para F. • representa uma medida da amostra sólida. A linha vermelha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas vermelhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de

- amostra introduzido no vaporizador..... 83
- Figura 20.** Influência da largura da fenda espectral sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F (20 µl de solução contendo Cl a 1000 µg L⁻¹); massa de Al: 2,0 µg; massa de Sr: 20 µg; temperaturas de pirólise e vaporização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD..... 87
- Figura 21.** Influência da massa de Al sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F (20 µl de solução contendo F a 1000 µg L⁻¹); massa de Sr: 20 µg; temperaturas de pirólise e vaporização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD..... 89
- Figura 22.** Influência da massa de Sr sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng Cl (20 µl de solução contendo Cl a 1000 µg L⁻¹); massa de Al: 2,0 µg; temperaturas de pirólise e vaporização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD..... 90
- Figura 23.** Curvas de pirólise e vaporização para Cl em solução de referência aquosa (20 µL de solução a 1000 µg L⁻¹ de Cl, equivalente a 20 ng de Cl) e coque (valores de absorbâncias normalizados para 0,5 mg). Para a curva de pirólise a temperatura de vaporização foi 2100 °C e para a curva de vaporização, a temperatura de pirólise foi 700 °C. Cada ponto representa a média de cinco medidas; barras verticais representam o desvio padrão..... 91
- Figura 24.** Sinais de absorção molecular do AlCl obtidos com o sistema DSS-GF AAS: (a) 20 µL de solução aquosa de F a 1000 µg L⁻¹; (b) amostra de coque, 0,520 mg; massa de Al: 2,0 µg; massa de Ba: 20 µg; Temperatura de pirólise: 700 °C e temperatura de vaporização: 2100

°C.....	93
Figura 25. Curva de calibração para Cl em solução de referência aquosa; • medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Cl; () reta obtida através das medidas da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados.....	95
Figura 26. Influência da massa de amostra (Coque “3”) introduzida no vaporizador para Cl. • representa uma medida da amostra sólida. A linha vermelha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas vermelhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzido no vaporizador.....	96
Figura 27. Influência de outros halogênios sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl em solução aquosa. Amostra: solução contendo 20 ng Cl; () absorbâncias em área.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Linhas de emissão na região espectral abaixo de 190 nm recomendadas para quantificação de Cl, Br e I por ICP OES.* Adaptado de Nataly e Wieberneit e Heitland e Krengel-Rothensee.....	12
Tabela 2. Principais fundentes e condições para emprego da fusão na decomposição de amostras. Adaptado de Gaines.....	17
Tabela 3. Fontes de radiação usadas para excitação de moléculas diatômicas na determinação de halogênios por MAS.....	42
Tabela 4. Parâmetros usados para determinação de F e Cl por GF MAS.....	58
Tabela 5. Programas de aquecimento usados para a determinação de F e Cl por GF MAS.....	60
Tabela 6. Comparação das massas características entre a solução de referência aquosa e as amostras sólidas de carvão e alumina. Os valores das massas características são as médias de 5 medidas (os desvios-padrão não estão mostrados.....	80
Tabela 7. Determinação de F por DSS-GF MAS em carvão e alumina (n = 5, as incertezas correspondem aos desvios-padrão).....	84
Tabela 8. Parâmetros de mérito do método SS-GF AAS para determinação de F.....	85
Tabela 9. Comparação dos principais parâmetros analíticos entre diferentes métodos para determinação de F por GF MAS.....	85
Tabela 10. Comparação das massas características entre a solução de referência aquosa e as amostra sólida de coque.....	94
Tabela 11. Determinação Cl em coque pelo método DSS-GF MAS proposto e comparação de métodos.....	99

Tabela 12. Parâmetros de mérito do método DSS-GF AAS para determinação de Cl.....	100
Tabela 13. Comparação dos principais parâmetros analíticos entre diferentes métodos para determinação de Cl por GF MAS.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*.
- ANOVA, análise de variância.
- atm, atmosfera.
- BG, sinal de absorção de fundo, do inglês *background*.
- CC, cela de colisão.
- CCD, dispositivo de carga acoplada, do inglês *charge-coupled device*.
- CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*.
- DRC, cela dinâmica de reação, do inglês *dynamic reaction cell*.
- DSS, análise direta de amostras sólidas, do inglês *direct solid sampling*.
- E_{int} , energia interna.
- E_{el} , energia eletrônica.
- E_{rot} , energia rotacional.
- E_{vib} , energia vibracional.
- ETV, acessório para vaporização eletrotérmica, do inglês *Electrothermal vaporization*.
- GF AAS, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.
- HCL, lâmpada de cátodo oco, do inglês *Hollow cathode lamp*.
- HPLC, cromatografia a líquido de alta eficiência do inglês *High-performance liquid chromatography*
- HR-CS AAS, espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua
- INAA, análise por ativação neutrônica instrumental, do inglês *instrumental neutron activation analysis*
- IC, cromatografia de íons, do inglês *ion chromatography*.
- ICP OES, espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.
- ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.

ISE, eletrodo íon-seletivo, do inglês *ion selective electrode*.

ISE-F⁻, eletrodo íon-seletivo para fluoreto.

LOD, limite de detecção.

LOQ, limite de quantificação.

m₀, massa característica (massa de analito que produz absorvância igual a 0,0044 s).

MAS, espectrometria de absorção molecular, do inglês *molecular absorption spectrometry*

MIC, combustão iniciada por microondas, do inglês *microwave induced combustion*.

MIP, plasma induzido por microondas, do inglês *microwave induced plasma*.

m/v, massa por volume.

NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*.

nm, nanômetro.

PE, ponto de ebulição.

PGNAA, análise por ativação neutrônica de raios γ "prontos" (PGNAA, do inglês *prompt gamma neutron activation analysis*).

pKa, cologaritimo da constante de dissociação ácida.

Pm, picômetro.

SD, Desvio padrão, do inglês, *standard deviation*.

PTFE, politetrafluoretileno.

TMAH, hidróxido de tetrametilamônio, do inglês *tetramethylammonium hydroxide*.

UV-Vis, ultravioleta-visível.

v/v, volume por volume.

VUV, ultravioleta no vácuo.

μg , micrograma.

γ , radiação gama.

RESUMO

DETERMINAÇÃO DIRETA DE HALOGÊNIO EM ALUMINA, CARVÃO E COQUE DE PETRÓLEO POR GF MAS COM AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS

Autor: Éder Lisandro de Moraes Flores

Orientador: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Neste trabalho foram desenvolvidos métodos para a determinação de flúor (F) e cloro (Cl) por espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (DSS-GF MAS). O método foi aplicado para a determinação de F em carvão mineral e alumina e Cl em coque de petróleo. Como tratamento prévio, as amostras foram cominuídas (<100 µm, exceto para alumina) e secadas a 80 e 105 °C. A determinação de F e Cl pela técnica DSS-GF MAS é baseada na medição da absorção molecular das moléculas diatômicas AlF e AlCl formadas na etapa de vaporização pela adição prévia de excesso de Al em relação ao F e Cl contidos na amostra. Os programas de aquecimento ajustados do forno de grafite consistem nas etapas de secagem (600 °C para F e Cl), pirólise (F: 800 °C, Cl: 700 °C) e vaporização (F: 2300 °C, Cl: 2100 °C). As medições da absorvância integrada são feitas a 227,5 nm para AlF e 261,4 nm para AlCl e como fonte de radiação foram usadas lâmpadas catodo oco de Pt e Pb, respectivamente. Para evitar perdas de F e Cl durante a etapa de pirólise, foi feita a adição de modificadores químicos (10 µg Ba²⁺ para F e 20 µg Sr²⁺ para Cl). As temperaturas de pirólise e vaporização para F e Cl foram estabelecidas com o emprego de soluções de referência aquosas e amostras sólidas. Foi possível a determinação de F e Cl nas amostras sólidas com calibração com soluções de referência aquosas. A exatidão foi avaliada pela comparação com valores de materiais de referência certificados e determinação por métodos independentes. Para as amostras sólidas analisadas não houve diferença significativa com um nível de confiança a 95%. Os limites de detecção foram de 100 pg para F e 200 pg para Cl. As intensidades de absorvância integrada foram lineares de 1 a 20 ng e 20 a 80 ng (com uso de mini-flow na

vaporização) para F e de 1 a 25 ng para Cl. Os métodos desenvolvidos para F e Cl são caracterizados por serem inéditos quanto ao uso de DSS na de terminação por GF MAS e pela simplicidade, devido a possibilidade da introdução direta de amostras, não requerendo etapa de decomposição prévia.

ABSTRACT

DIRECT DETERMINATION OF HALOGEN IN ALUMINA, COAL AND PETROLEUM COKE BY GF MAS WITH SOLID SAMPLING

Author: Éder Lisandro de Moraes Flores

Advisor: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler

Methods for fluorine (F) and chlorine (Cl) determination by molecular absorption spectrometry with graphite furnace vaporization and solid sampling (DSS-GF MAS) were developed. The developed methods were applied for F determination in coal and alumina and Cl determination in petroleum coke. As a preliminary treatment, the samples were grounded ($<100 \mu\text{m}$, except to the alumina samples) and dried at temperatures ranging from 80 to 105 °C. The determinations of F and Cl by DSS-GF MAS technique is based on the molecular absorption measures from the diatomic molecules AlF and AlCl, which are generated in the vaporization step in the presence of an excess of Al in relation to F and Cl present in the sample. The furnace heating programs were optimized which consists of the following steps: drying (600 °C for F and Cl), pyrolysis (F: 800 °C, Cl: 700 °C) and vaporization (F: 2300 °C, Cl: 2100 °C). The measurements of integrated absorbance were made at 227,5 nm for AlF and 261,4 nm for AlCl using hollow cathode lamps of Pt and Pb as radiation source, respectively. In order to prevent losses of F and Cl during the pyrolysis step, it is necessary the addition of chemical modifiers (10 μg Ba²⁺ for F and 20 μg Sr²⁺ for Cl). The pyrolysis and vaporization temperatures for F and Cl were established with use of aqueous reference solutions and solid samples. By using the optimized conditions it was possible the determination of F and Cl based on the calibration with aqueous reference solutions. The accuracy of the methods was evaluated by analyzing certified reference materials and by comparison with results obtained by independent methods. No statistical significant difference at a confidence level of 95% was observed between results obtained and certified values or the results obtained by independent methods. The detection limits for F and Cl were 100 pg and 200 pg,

respectively. Calibration curves were linear from 1 to 20 ng and from 20 to 80 ng (using mini-flow in the vaporization step) for F and from 1 to 25 ng for Cl. This is the first time that DSS-GF MAS was applied for F and Cl determination. Besides, the developed methods are simple to be applied to complex matrix for F and Cl determination due to the direct introduction of samples and by not requiring no prior stage of sample decomposition.

1. INTRODUÇÃO

Os halogênios flúor (F) e cloro (Cl) caracterizam-se principalmente pela sua essencialidade a saúde humana, de animais e plantas. Entretanto, atribui-se a esses elementos um efeito ambíguo sobre a saúde, pois o F e Cl também possuem efeitos tóxicos em concentrações elevadas. Em fluidos e tecidos biológicos, é necessário o controle da concentração desses elementos para fins de avaliação de deficiências ou contaminações.

Na natureza, F e Cl estão amplamente distribuídos, sendo o F mais encontrado em materiais geológicos e carvão mineral e o Cl presente na superfície terrestre tanto no solo quanto no meio aquático. Devido principalmente a atividades antropogênicas como mineração e queima de combustíveis fósseis, esses halogênios e seus diversos compostos são frequentemente associados a problemas ambientais. Por essa razão, a determinação de espécies químicas contendo F e Cl tem sido objeto freqüente de estudos no monitoramento ambiental de ar, água, solo, sedimentos, plantas e animais expostos à contaminação por essas espécies.

Já na indústria, o F e o Cl são empregados em inúmeros processos químicos o que lhes confere importância tanto conferindo certas propriedades a produtos finais, como fazendo parte da composição de subprodutos e de resíduos industriais. Vários produtos têm sua qualidade e até mesmo valores atribuídos em função da concentração desses halogênios. Como exemplo, para rochas fosfáticas usadas em nutrição animal requer-se que a concentração de F seja baixa para evitar problemas de toxicidade do F aos animais. Contaminações ambientais por F são comuns em regiões próximas a termoelétricas, devido à volatilização do F durante a queima do carvão, já que esse combustível pode apresentar concentrações relativamente elevadas de F. No caso do Cl, este elemento é indesejável em outros combustíveis fósseis como o coque de petróleo, devido a problemas de corrosão de estruturas metálicas durante o processamento

do mesmo. A concentração de Cl em coque influencia inclusive no valor de mercado desse produto.

Devido a características do F e do Cl, como sua volatilidade, e por formarem ligações bastante fortes com alguns elementos em diversas matrizes tanto inorgânicas como orgânicas, os métodos para determinação desses elementos e seus compostos ainda hoje são constantemente inovados e/ou aperfeiçoados. Os procedimentos de decomposição de matrizes para posterior determinação de F e Cl são bastante susceptíveis a perdas por volatilização e/ou recuperações incompletas dos analitos. Pode-se considerar também que a maioria dos métodos para determinação de F normalmente requerem que os analitos estejam completamente livres em solução e que esta contenha uma baixa concentração de matéria orgânica e de outras espécies interferentes.

Alternativamente, algumas técnicas não destrutivas que não requerem decomposição da matriz, como análise por ativação neutrônica ou espectrometria de raios-X, normalmente apresentam sensibilidade insuficiente e são bastante susceptíveis a interferências de outras espécies presentes na matriz.

Na década de 1970 foi desenvolvida a espectrometria de absorção molecular (MAS) em fase de vapor e em alta temperatura, como uma técnica analítica empregada principalmente para a determinação de halogênios, fósforo e enxofre. Esta técnica baseia-se na formação de moléculas diatômicas formadas entre o halogênio e um metal de transição em fase de vapor que apresentam bandas de emissão molecular muito finas, comparadas a magnitude da largura de linhas atômicas. Então, pela medida da absorção molecular usando espectrômetros de média resolução, pode-se quantificar F, Cl e outros elementos.

Para a quase totalidade de métodos desenvolvidos com essa técnica, foram usados espectrômetros de absorção atômica comerciais, com vaporização por chama e forno de grafite. Além disso, as amostras eram introduzidas na forma de solução aquosa, requerendo decomposição preliminar da matriz. Recentemente, a quantificação de halogênios por MAS tem sido revisitada, onde alguns estudos usando espectrômetros de alta resolução foram empregados em ordem a

esclarecer mecanismos de absorção molecular e melhorar a aplicabilidade desta técnica.

Neste trabalho, o objetivo proposto foi o desenvolvimento de um método empregando MAS para determinação de F e Cl em amostras sólidas usando um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite comercial. De forma inédita, inovou-se a técnica com a introdução de amostras sólidas sendo efetuada diretamente no forno de grafite para determinação de F e Cl em carvão mineral, alumina e coque, suprimindo, dessa forma, a necessidade de procedimentos para a decomposição preliminar da matriz.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Determinação de halogênios – principais técnicas de determinação

Os halogênios abundantes na natureza - flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) e iodo (I) - têm importância relevante em um amplo espectro de aplicações industriais¹, com destaque para a indústria de polímeros e farmacêutica.² Entretanto, frequentemente os halogênios são considerados contaminantes e/ou impurezas em diversas matérias-primas e produtos manufaturados.³ Além disso, diversos problemas ambientais estão relacionados a emissões desses elementos para os meios aquático e atmosférico.^{4,5,6} Outra característica comum a todos os halogênios são seus efeitos ambíguos entre essencialidade e toxicidade na saúde humana.⁷

Em razão da presença constante desses elementos em diversos materiais, o controle de qualidade de matérias-primas e produtos, o monitoramento ambiental e estudos toxicológicos concentram um ramo destacado da Química Analítica, o que justifica a necessidade de métodos analíticos confiáveis para a determinação dos halogênios em amostras com diferentes composições.⁸

As técnicas analíticas instrumentais mais difundidas para determinação de halogênios, apesar de estabelecidas, em muitos casos ainda são falhas em relação aos parâmetros analíticos de exatidão, precisão, seletividade e sensibilidade. Uma breve descrição de algumas dessas técnicas será apresentada no item a 2.1.1.

2.1.1 Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica (NAA, do inglês *neutron activation analysis*) é uma técnica nuclear de análise elementar fundamentada na produção de radioisótopos, formados através de reações nucleares entre nêutrons e os átomos dos isótopos dos elementos que constituem a amostra.^{9,10} A partir da obtenção de um espectro de emissão de radiação gama (γ) dos radioisótopos

formados é possível identificar os elementos presentes e determinar a taxa de emissão de radiação γ de cada radioisótopo, o que permite estimar a concentração de alguns elementos na amostra.¹¹

A NAA é uma técnica multielementar bem estabelecida e não-destrutiva, aplicável a mais de 70 elementos, com limites de detecção para vários elementos na ordem de até partes por bilhão (ppb), podendo ser determinados até 40 elementos simultaneamente.¹²

Na técnica de NAA é necessária uma infra-estrutura relativamente complexa, como reatores nucleares e geradores de nêutrons. Nesse aspecto, a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA, do inglês *instrumental neutron activation analysis*) tem sido utilizada preferencialmente, pois o sistema de detecção não precisa estar localizado no mesmo local que a fonte de nêutrons. Entretanto, quando reações envolvendo a formação de isótopos com tempos de meia-vida pequenos, necessariamente a análise por ativação neutrônica de raios γ “prontos” (PGNAA, do inglês *prompt gamma neutron activation analysis*) tem que ser utilizada, pois o sistema de detecção deve estar acoplado ao reator de nêutrons.¹³

Uma importante distinção entre análise por ativação neutrônica e as demais, é a sensibilidade, o caráter multielementar e a redução de operações manuais de preparo de amostras antes da irradiação, eliminando o problema da contaminação por reagentes. Outro aspecto importante é quanto à minimização de interferências da matriz, pois os principais elementos constituintes (C, H, O, e N) da maioria das matrizes não sofrem ativação neutrônica e/ou produzem atividades com tempos de duração muito pequenos.¹³

A NAA possui algumas vantagens sobre outros métodos por dispensar tratamento químico preliminar e o uso de pouca quantidade de material para análise (menos que 1 g).¹⁴ Sendo uma técnica não destrutiva, permite repetir, novas análises, sendo hoje, considerada uma das técnicas mais utilizadas na produção de materiais de referência certificados.¹⁵

As principais desvantagens da NAA estão relacionadas ao custo de implementação muito alto, necessidade de infra-estrutura complexa e tempo elevado de análise, especialmente para elementos com tempo de meia vida longa. Desta forma, a NAA é uma técnica indicada para determinações multielementares onde equipamentos, tempo e custo não são fatores limitantes.¹³

Usando técnicas de NAA a determinação de F, Cl, Br e I têm sido reportadas, por exemplo, para material biológico¹⁶, carvão e cinza de carvão¹⁷, geológico^{18,19} e outras matrizes²⁰, com limites de detecção absolutos na ordem de 0,1 µg para Br, Cl e I e de 1 µg para F.

2.1.2 Potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo

Um eletrodo íon-seletivo (ISE, do inglês *ion selective electrode*) é definido como um sensor eletroquímico que permite a determinação potenciométrica da atividade de uma espécie iônica na presença de outros íons.²¹ Apesar da potenciometria ter surgido no fim do século XIX, o grande desenvolvimento dos ISE ocorreu a partir de 1950. A aplicabilidade analítica dos ISE's é atribuída a Frant e Ross, os quais desenvolveram o primeiro ISE para F⁻ (ISE-F⁻), que, depois do eletrodo de vidro, é um dos mais empregados.²¹

A quantificação de espécies químicas por potenciometria direta com ISE's está baseada no desenvolvimento de um potencial elétrico através de uma membrana seletiva que se interpõe entre uma solução interna com concentração fixa do íon de interesse e a solução externa (amostra) contendo o analito. O potencial desenvolvido é proporcional ao logaritmo da atividade do analito.²² O desenvolvimento histórico, conceitos sobre mecanismos de resposta e o funcionamento dos ISE's em geral estão bem fundamentados e descritos em duas publicações de Kubota *et al.*^{22,23}.

Os eletrodos utilizados para determinação de haletos normalmente contêm uma membrana sólida cristalina de aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1 a 2 mm de espessura, fixada na extremidade do eletrodo.²¹ Os ISE's mais recentes, disponíveis comercialmente, são do tipo combinado, ou seja, já possuem um

eletrodo de referência interno. A membrana do ISE-F⁻ consiste em um cristal de LaF₃ dopado com európio e, para os outros haletos (Cl⁻, Br⁻ e I⁻), a membrana consiste em uma pastilha prensada do respectivo haleto de prata (AgCl, AgBr e AgI). Alguns fatores, como temperatura, agitação da amostra, tipo de membrana, pH, força iônica e presença de outros íons têm influência sobre a resposta dos eletrodos. Dessa forma, soluções-tampão específicas para cada tipo de eletrodo devem ser adicionadas às amostras para ajustar o pH e a força iônica total do meio.^{22,23}

Como principais características analíticas, os ISE's têm capacidade de resposta em uma ampla faixa de concentração para todos haletos, com limites de detecção na ordem de 10⁻⁶ a 10⁻⁵ mol L⁻¹ e faixas de trabalho com extensão até 10⁻¹ mol L⁻¹, além de ser de simples operação e baixo custo.

O ISE-F⁻ tem sido reportado como o de maior aplicabilidade e o mais robusto, sendo dependente principalmente do pH, que deve ser ajustado entre 5,0 e 5,5, para garantir que o íon F⁻ esteja na forma livre e evitar a possível interferência de íons OH⁻, o qual tem raio aproximado ao do F⁻.²⁵ Entretanto, apesar do uso de outros ISE's para Cl⁻, Br⁻ e I⁻ em análises de rotina, suas aplicações são muito mais limitadas quanto ao tipo de matriz da amostra e também mais sujeito a interferências. Além disso, como a membrana é constituída de um haleto de prata, esta pode acabar reagindo com outras espécies presentes na amostra e sofrer modificações irreversíveis na sua estrutura.²⁶

2.1.3 Cromatografia de íons

A cromatografia de íons (IC, do inglês *ion chromatography*) consiste em um processo baseado na troca reversível de íons entre uma solução (fase móvel) e um sólido insolúvel inorgânico ou polimérico (fase estacionária) contendo íons fixos e contra-íons trocáveis.²⁷ A separação dos analitos ocorre com base nas suas diferentes afinidades relativas pelos centros iônicos da fase estacionária e sua competição com os íons da fase móvel.²⁸

O conceito moderno de IC teve origem na década de 1970, quando seu uso foi associado à cromatografia a líquido de alta eficiência (HPLC, do Inglês *high-performance liquid chromatography*), uma ferramenta indispensável em laboratórios de análise, em razão das significativas melhorias na eficiência das separações cromatográficas e na sensibilidade dos sistemas de detecção. Com a técnica de HPLC, misturas complexas de ânions e cátions podem ser separadas em poucos minutos e suas concentrações individuais quantificadas com boa exatidão e precisão na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$.²⁹

A IC tem sido usada para separação de cátions metálicos e ânions inorgânicos e orgânicos. Todavia, a separação e quantificação de ânions inorgânicos comuns (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) por IC tem sido o principal foco dos métodos reportados na literatura envolvendo esta técnica. Para detecção de halogênios, em comparação a outros métodos de detecção, como amperometria e espectrometria de absorção molecular no UV-Vis, a detecção condutimétrica tem sido preferencialmente empregada, em razão de sua simplicidade e universalidade de resposta.²⁷

Com relação à detecção condutimétrica, a IC pode ser operacionalizada em dois modos: com supressão iônica e sem supressão iônica. Com supressão iônica, entre a coluna de separação e a unidade de detecção condutimétrica, é inserida uma unidade de supressão de íons, consistindo normalmente de uma coluna ou um sistema de membranas.²⁸

Após a coluna de separação, o eluente contendo os analitos passa pela unidade supressora de íons, onde os íons que fazem parte da composição do eluente são retidos na coluna supressora e/ou são convertidos em espécies menos ionizadas. A supressão de íons torna o eluato adequado para determinação condutimétrica, pois a condutividade do mesmo é reduzida, e, dessa forma, a intensidade da linha base é baixa, de modo que a condutividade dos analitos seja detectada em níveis de concentração mais baixos.²⁹

Na IC operada sem supressão iônica é empregado o sistema cromatográfico original, com a unidade de detecção diretamente acoplada a

coluna de separação, sem o uso da unidade supressora. Apesar de trabalhar em faixas de concentração dos analitos mais elevadas, esse modo de operação também é possível, porém requer algumas condições peculiares: (i) o uso de resinas trocadoras de íons com baixa capacidade (de 0,007 a 0,04 meq g⁻¹); (ii) uso de eluente com concentração iônica baixa (de 0,5 a 5 mmol L⁻¹) e, portanto, com condutividade equivalente também baixa, como soluções de metais alcalinos derivadas do ácido benzóico (pK_a=4,20) ou ftálico (pK_{a1}=2,94 e pK_{a2}=5,41) e (iii) que as condutâncias dos íons do eluente sejam significativamente mais baixas que dos íons do analito. Neste caso, o limite de detecção também é melhorado porque a intensidade da linha base é reduzida.²⁸

2.1.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica analítica baseada na emissão atômica e iônica dos elementos, com sensibilidade suficiente para quantificação destes com LOD da ordem de 0,03 a 10 ng mL⁻¹ e com faixa linear dinâmica de 4 a 6 ordens de magnitude. Como fonte de excitação é utilizado um plasma, que consiste em um gás parcialmente ionizado (aproximadamente 1%) com a co-existência de átomos, íons e elétrons em temperaturas entre 6000 a 10000 K. O argônio tem sido o gás mais utilizado nesta técnica.³⁰

Em equipamentos convencionais de ICP OES, o plasma é formado em um dispositivo de quartzo, denominado “tocha” e é originado e mantido por acoplamento indutivo com uma fonte de radiofrequência com potência variável (700 a 1500 W). A tocha é constituída por três tubos concêntricos com entradas de fluxos de Ar independentes em cada tubo. Um fluxo de argônio tangencial ao tubo mais externo (10 a 15 mL min⁻¹) tem função de dar forma ao plasma e refrigerar a parte externa da tocha, enquanto que no tubo intermediário flui o gás auxiliar (0,5 a 1,5 mL min⁻¹) e pelo tubo central flui o gás de nebulização (0,5 a 1,5 mL min⁻¹), o qual conduz a amostra na forma de um aerossol até o plasma.³¹

Na maioria das aplicações, a introdução de amostras em ICP OES ocorre na forma líquida, que é posteriormente convertida em um aerossol, pela passagem em um nebulizador. Com a condução deste aerossol da amostra até o plasma, ocorrem os fenômenos de evaporação do solvente, dissociação e formação de vapores atômicos e iônicos que podem sofrer excitação e, subsequentemente, processos de emissão atômica e iônica. A radiação emitida é direcionada para um sistema óptico que consiste de um policromador para dispersão e seleção das linhas de emissão de interesse e um sistema de detecção, que normalmente consiste de um detector de estado sólido com dispositivo de carga acoplada (CCD, do inglês, *charge-coupled device*). Para fins de quantificação de analitos as intensidades das linhas de emissão são proporcionais às concentrações dos mesmos.³¹

Entre as várias vantagens da técnica de ICP OES, pode-se destacar a capacidade simultânea de determinação e a aplicabilidade para elementos refratários.³⁰

As linhas de emissão mais usuais para fins analíticos estão localizadas entre 190 e 450 nm e por essa razão, os equipamentos convencionais de ICP OES são operados para determinação da maioria dos elementos nessa região espectral. Entretanto, algumas linhas de emissão importantes ocorrem em comprimentos de onda inferiores a 190 nm, denominada região ultravioleta no vácuo (VUV).^{33,34}

Vários elementos apresentam linhas de emissão iônicas bastante intensas na região VUV, podendo-se destacar alguns metais e não-metais (Al, As, B, Bi, Ga, Ge, In, Hg, P, Pb, Pt, S, Se, Si, Sn, Te e Tl) e os halogênios (Cl, Br e I).^{34,35,36} Todavia, abaixo de 190 nm, há forte absorção de radiação pelo oxigênio do ar e pelo vapor d'água, o que inviabiliza a operação de equipamentos de ICP OES convencionais nesta região espectral. Entretanto, a detecção de linhas na região VUV tem sido possível quando o ar é removido do sistema óptico do espectrômetro. A remoção do ar do caminho óptico pode ser obtida a partir da aplicação de vácuo ou purgando o sistema óptico com gases como argônio, nitrogênio ou hélio. Os

sistemas evacuados podem apresentar alguns problemas, como uma evacuação incompleta ou contaminação com gotículas de óleo provenientes das bombas de vácuo. Então, sistemas com purga, tem sido preferencialmente utilizados e disponibilizados em equipamentos de ICP OES comerciais.^{35,36}

Os potenciais de ionização dos halogênios são elevados (F: 10,45 eV; Br: 11,81 eV; Cl: 12,96 eV e F: 17,42 eV), de forma que o plasma de argônio, devido ao seu potencial de ionização (15,8 eV), tem capacidade limitada para ionização completa destes elementos.³¹ Considerando esse aspecto, a determinação de F por ICP OES usando plasma de argônio não é possível.

Alternativamente, a determinação de F pode ser feita usando plasma induzido por microondas (MIP, do inglês *microwave induced plasma*) com gás hélio, em razão de sua energia de ionização ser mais elevada (24,6 eV).³⁷ Entretanto, apesar da ionização de Cl, Br e I num plasma de Ar ser reduzida (Cl: 0,9%; Br: 4,5% e I: 34%), é possível determinar estes elementos em níveis de concentração relativamente baixos. Desta maneira, mais recentemente, com a popularização de equipamentos de ICP OES com sistema ótico purgado, tem sido possível a determinação de Cl, Br e I em vários tipos de matrizes com introdução de amostras líquidas^{38,39} e suspensões⁴⁰. As linhas de emissão recomendadas para determinação de Cl, Br e I estão relacionadas na Tabela 1.

Tabela 1. Linhas de emissão na região espectral abaixo de 190 nm recomendadas para quantificação de Cl, Br e I por ICP OES.* Adaptado de Nataly e Wieberneit³⁶ e Heitland e Krengel-Rothensee.³⁸

Elemento	Linha espectral, nm	Intensidade Relativa
Cl	134,72	100
	135,16	35
	136,34	30
Br	148,84	90
	153,17	26
	154,07	100
	157,48	10
	163,34	12
I	142,56	75
	158,27	50
	161,76	95
	179,91	85
	183,04	100

* As linhas de emissão citadas acima correspondem ao equipamento de ICP OES modelo "Spectroflame Compact E" da "Spectro Analytical Instruments", Kleve, Alemanha, operando com gerador de radio-frequência de 27.12 MHz.

2.1.5 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica relativamente recente, pois somente a partir de 1983 equipamentos de ICP MS foram disponibilizados comercialmente. Todavia, popularizou-se rapidamente por combinar um sistema de introdução de amostras simples e a geração de íons eficiente no ICP juntamente com a boa seletividade e os baixos limites de detecção da espectrometria de massa. Como consequência, a análise multielementar e simultânea é possível para a maioria dos elementos com LOD a partir de ng L^{-1} .^{41,42}

Em equipamentos de ICP-MS a nebulização e a produção de átomos e íons no plasma ocorrem da mesma forma que nos equipamentos de ICP OES.

Entretanto, em ICP MS, os íons de interesse gerados no plasma são direcionados para um separador de massas.⁴²

Como no ICP-MS as espécies de interesse são os íons gerados no plasma, estes são conduzidos até o separador de massas através da interface, onde os íons são amostrados por um cone com um pequeno orifício central (1,2 cm) que fica em contato com o plasma e em seguida passam por um cone com o orifício ainda menor (0,9 cm), denominado “*skimmer*”. As espécies que entram no cone são aceleradas por vácuo e subsequentemente são direcionadas por um conjunto de lentes iônicas, que focaliza somente os íons positivos em direção ao separador de massas. O feixe de íons entra em uma região de menor pressão ainda, onde está localizado o quadrupolo, que com a combinação de campos elétricos com corrente contínua e alternada, separa os íons espacialmente em função de sua razão massa/carga. Esses íons são detectados individualmente por um detector do tipo “multiplicador de elétrons” e a intensidade de cada sinal gerado é proporcional a concentração de cada elemento. O espectro é relativamente simples, cuja quantidade de sinais é em função do número de isótopos de cada elemento. O número de isótopos por elemento varia de 1 a 10 e o espectro completo varia de 2 a 238 unidades de massa atômica.^{41,42}

Os baixos graus de ionização dos halogênios no plasma resultam normalmente em sensibilidades inferiores aos outros elementos determináveis por ICP-MS.⁴⁴ Porém, a determinação de Cl, Br e I por ICP-MS na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ tem sido reportada com introdução direta de amostras líquidas^{45,46,47} ou por acoplamento com técnicas cromatográficas como HPLC⁴⁸, e em alguns casos, por ablação com laser⁴⁹.

Na determinação de halogênios por ICP-MS a constituição da matriz da amostra tem bastante influência sobre o desempenho da técnica, pois podem ocorrer perdas de analitos na etapa de nebulização da amostra⁵⁰, interferências espectrais causadas por espécies poliatômicas (por ex.; $^{36}\text{Ar}1\text{H}^+$ sobre $^{37}\text{Cl}^+$)⁵¹ e/ou diminuição do grau de ionização dos halogênios devido à introdução de

grandes quantidades de elementos facilmente ionizáveis no plasma, como o sódio (5,1 eV)⁵².

Em soluções resultantes de decomposição de amostras por digestão ácida, podem ocorrer perdas significativas de halogênios, devido: (i) à volatilização quando há formação acidental de seus respectivos ácidos e (ii) técnicas de fusão, por resultarem em matrizes salinas pode acarretar na desestabilização e/ou modificação do plasma ou na formação de depósitos sólidos no cone de amostragem. Alternativamente, alguns autores reportaram a extração dos analitos com soluções de hidróxido de tetrametilamônio (TMAH, do inglês, *tetramethylammonium hydroxide*).⁵¹ Entretanto, em alguns casos houve baixas recuperações e efeitos de memória no sistema de nebulização do ICP-MS. Na determinação de iodo, Sun *et al.*⁵³ empregaram agentes oxidantes fortes, como KMnO_4 , H_2O_2 , e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ para converter iodeto em iodato em digeridos ácidos de carvão e coque para evitar a volatilização do iodo como HI. Todavia, foi demonstrado, que este procedimento pode resultar na oxidação incompleta do iodeto e também a reconversão de iodato a iodeto ocorre rapidamente.

Na determinação de halogênios por ICP-MS podem ocorrer algumas interferências espectrais, principalmente sobre o Cl. Entretanto, com o advento da cela dinâmica de reação (DRC, do inglês, dynamic reaction cell) e cela de colisão (CC), muitas interferências espectrais de espécies poliatômicas podem ser evitadas. Os dois dispositivos consistem em uma câmara posicionada entre a interface e o separador de massa, em que um gás, reativo ou não (por ex.; NH_3 ou H_2), reage ou colide com a espécie interferente e, pela aplicação de um campo de radiofrequência a um quadrupolo, hexapolo ou octapolo, as novas espécies formadas são eliminadas, evitando a sua entrada no separador de massa.⁵⁴

2.2 Técnicas de decomposição de amostras para determinação de halogênios

Com exceção da INAA, uma limitação em comum das técnicas analíticas citadas anteriormente é a necessidade dos analitos (F, Cl, Br e I) presentes na

matriz estarem disponíveis em solução e, em alguns casos, na forma iônica livre.⁵⁵ Como frequentemente as amostras de interesse são sólidas, a determinação de halogênios só é viável com a introdução de uma etapa prévia de decomposição de amostra, envolvendo extração dos analitos e/ou decomposição da matriz da amostra.⁵⁶

Um procedimento de decomposição eficiente requer a decomposição da matriz, onde os analitos de interesse devem ser completamente liberados e solubilizados, estando dispostos de forma adequada em relação à técnica analítica escolhida para a determinação.⁵⁷ Quanto à determinação de halogênios, o tipo de amostra e a volatilidade dos analitos são os fatores determinantes na escolha da técnica de decomposição.⁵⁶

Em alguns tipos de materiais, como polímeros, materiais inorgânicos e produtos petroquímicos, não é possível a solubilização e a conversão dos halogênios presentes para a forma de haletos usando técnicas de extração. Como alternativa, devem ser utilizadas técnicas estabelecidas que resultem na decomposição efetiva da matriz, como a fusão, combustão (bomba de combustão ou frasco de Schöniger), piroidrólise e mais recentemente, a combustão iniciada por microondas (MIC, do inglês *microwave induced combustion*). Cabe destacar, que a etapa de decomposição, apesar de necessária, torna o procedimento analítico mais moroso e em alguns casos aumenta o custo do método. Além disso, decomposições incompletas de algumas matrizes e perdas de analitos por volatilização têm sido relatadas com frequência na literatura.⁵⁸

A seguir, serão discutidas as principais características dos sistemas de decomposição mais utilizados.

2.2.1 Fusão

A técnica de fusão consiste na dissolução da matriz usando um ou mais fundentes, os quais consistem em substâncias como bases alcalinas (NaOH, KOH), sais inorgânicos (KNO_3 , Na_2CO_3 , LiBO_2 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) ou ainda agentes

oxidantes ($K_2S_2O_8$, Na_2O_2). A fusão é feita em um cadinho (normalmente de platina) e ocorre a temperaturas que variam de 300 a 1000 °C, necessárias para a fusão do fundente e sua interação com a matriz da amostra. Após a etapa de fusão, a mistura é resfriada e tem-se como resultado uma massa sólida vítrea, que pode ser novamente solubilizada em água ou ácidos diluídos. O fundente é misturado a amostra em proporções que variam frequentemente de 2:1 a 50:1 (fundente:amostra), pois é necessário um excesso do fundente para que ocorra uma fusão adequada. Na Tabela 2 estão relacionadas algumas condições empregadas na decomposição de amostras empregando a técnica de fusão.⁵⁹

Normalmente a técnica de fusão só tem sido utilizada quando outras técnicas de preparo de amostras não estão disponíveis, em razão de inconvenientes como (i) elevada quantidade de fundentes, alguns de custo elevado; (ii) resultar em soluções com elevado teor salino, que acarreta em incrustações em alguns equipamentos (p.ex.; depósitos em nebulizadores e na tocha do plasma em ICP OES e ICP-MS); (iii) necessidade de grande diluição da solução para evitar interferências (principalmente espectrais) na determinação; (iv) possibilidade de contaminação da amostra pelo material do cadinho e (v) requer bastante atenção do operador e é relativamente morosa.⁶⁰

Tabela 2. Principais fundentes e condições para emprego da fusão na decomposição de amostras. Adaptado de Gaines⁵⁹.

Fundente	Cadinho	Proporção fundente/amostra	Temperatura de fusão	Aplicações mais comuns
$K_2S_2O_8$	Pt	20:1	500 °C	TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5
$LiBO_2$ e $Li_2B_4O_7$	Pt + Au	10:1	1200 °C	SiO_2 , Al_2O_3 , aluminossilicatos
NaOH ou KOH	Ag ou Ni	20:1	750 °C	Silicatos (vidro, porcelana, caulim etc.)
KOH: KNO_3 (7:1)	Ag ou Ni	10:1	650 °C	Rutênio, cromita, compostos orgânicos *
Na_2CO_3	Pt	20:1	1000 °C	Vários materiais **

* Refere-se a matrizes com elevada fração orgânica. As misturas NaOH + KNO_3 e KOH + KNO_3 são utilizadas para fusão para matrizes biológicas, solo, carvão mineral e outras amostras.

** Fusões empregando Na_2CO_3 são frequentemente utilizadas na decomposição de minerais, silicatos, compostos inorgânicos refratários (TiO_2 e Al_2O_3), fluoretos metálicos insolúveis etc.

Para alguns materiais, como óxidos inorgânicos, fosfatos, silicatos, ligas metálicas, carvão mineral, materiais geológicos, a fusão tem sido empregada, principalmente pela indisponibilidade de outros métodos de decomposição disponíveis. Com exceção de carvão mineral, esses materiais têm como características em comum a baixa solubilidade em ácidos e sua decomposição por técnicas de combustão ser inviável.⁵⁹

O uso da fusão alcalina para decomposição de ligas de ferro e carvão para posterior determinação de F foi reportado por Devey,⁶⁰ empregando um procedimento relativamente simples. Usando entre 0,1 e 0,2 g de amostra e 0,5 g de fundente (carbonato de sódio), a fusão (1000 °C) era finalizada entre 20 e 30 min, e o F^- era determinado por ISE. Devey⁶⁰ não observou perdas de F, mesmo quando as ligas continham SiO_2 na sua composição.

A fusão alcalina usando carbonato de sódio como fundente também foi aplicada para materiais geológicos, para determinação de F, Cl e B, conforme reportado por Troll e Matthies⁶¹. Neste método a mistura usada consistiu de 150 mg de amostra e 0,9 g de Na_2CO_3 + 0,1 g de ZnO, com tempo de fusão de 30 min

e temperatura de 950 °C. O método foi validado com vários CRM de materiais geológicos (silicatos, basalto, andesita e outros). Todavia, os autores destacaram problemas de contaminação por Cl, recomendando o uso de luvas durante os procedimentos.

Anazawa *et al.*⁶² aplicaram a fusão alcalina para decomposição de materiais geológicos (0,5 g de amostra) usando Na₂O₂ (2 g) e Ba(OH)₂.8H₂O (0,5 g) como fundentes para determinação de F e Cl por cromatografia de íons com detecção condutimétrica. Como a solução resultante apresentava elevado teor salino, foi necessária a passagem das soluções por uma coluna de troca iônica para remover os íons Na⁺, Al⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻ e OH⁻, de forma a minimizar as interferências na determinação por cromatografia de íons.

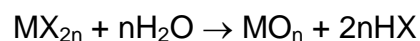
Blackwell *et al.*⁶³ usaram NaOH para fusão de materiais geológicos para posterior determinação de Cl e Br. A fusão foi feita a 700 °C e as massas da mistura utilizada foram de 0,25 g de amostra e 1,4 g de fundente. A fusão foi adequada para a determinação de Cl, segundo os testes de exatidão com CRM e comparação com piroidrólise. Entretanto para Br, os resultados não foram satisfatórios, pois o LOD do método (3 µg g⁻¹) não era suficiente em relação às concentrações dos analitos nas amostras testadas (<1 µg g⁻¹). Além disso, os autores destacaram a escassez de informações de valores certificados para Br em materiais geológicos, o que dificultou a verificação da exatidão do método.

Riley *et al.*⁶⁴ reportaram o uso de uma mistura de tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇), carbonato de lítio (Li₂CO₃) e ZnO como fundente para decomposição de carvão mineral e posterior determinação de F por ISE. Neste trabalho, os autores destacaram o papel ZnO em fixar o F, evitando sua volatilização. Usando CRM de carvão mineral os autores obtiveram boas recuperações de F⁻.

2.2.2 Piroidrólise

A piroidrólise consiste, essencialmente, na decomposição da amostra em um reator aquecido (~1000 °C) e na presença de vapor d'água misturado com oxigênio, ar ou um gás inerte. Quando presentes, alguns elementos como os halogênios e boro são convertidos em seus ácidos voláteis correspondentes, os quais são quantitativamente volatilizados e carregados pelo vapor d'água para um condensador, onde a solução contendo os analitos é coletada.⁶⁵

No processo da piroidrólise, a liberação do analito da amostra é dependente, basicamente, da temperatura e da forma química em que este se encontra na amostra. Assim, a liberação do analito pode ocorrer na faixa de 700 a 1400 °C, mas temperaturas em torno de 1000 °C geralmente são adequadas. Além da elevação da temperatura do reator, a liberação do analito pode ser acelerada na presença de SiO₂, TiO₂, WO₃, Bi₂O₃, Al₂O₃, V₂O₅, MnO₂ e Cr₂O₃ ou misturas destes. O uso de uma ou outra substância vai depender do tipo de amostra e, conseqüentemente, da maneira como o analito se encontra na amostra, sendo que o V₂O₅ é um dos mais empregados. De maneira geral, o tempo necessário para se efetuar a piroidrólise varia de alguns minutos até cerca de uma hora e a composição da mistura de amostra + acelerador usada na maioria dos trabalhos varia de 1 + 3 a 1+ 5.⁶⁵ No caso dos halogênios, a reação geral da piroidrólise pode ser expressa pela equação abaixo:



onde X representa o halogênio e M o elemento metálico.

Neste sistema, durante a decomposição, muitos óxidos ou hidróxidos de metais são formados e permanecem no reator. Desta forma, durante a piroidrólise ocorre uma separação dos analitos da matriz, a qual permanece no reator o que, em alguns casos, ajuda a minimizar problemas de interferência na etapa de determinação.^{66,67}

A piroidrólise, atualmente é considerada uma da técnica de decomposição confiável e bem-estabelecida para posterior determinação de halogênios, sendo o F o elemento mais frequentemente determinado. Entretanto, mais recentemente,

com a implementação de instrumentos para determinação simultânea, como cromatografia de íons e ICP-MS, algumas publicações reportam o uso de piroidrólise para posterior determinação simultânea de Cl, Br e I.⁶⁸

A piroidrólise tem sido utilizada rotineiramente em muitos laboratórios em estudos de certificação de materiais, como carvão e cinzas. Na Austrália, desde 1989, a piroidrólise é a técnica de decomposição recomendada oficialmente para posterior determinação de F.⁶⁹ Atualmente, a piroidrólise também é recomendada pela ASTM para a mesma finalidade.⁷⁰

Rice⁷¹ reportou o uso de piroidrólise para posterior determinação potenciométrica de F e Cl em materiais geológicos e carvão mineral. Como acelerador foi utilizada uma mistura de SiO₂, WO₃ e KH₂PO₄ numa proporção de 7:2:1 e solução tampão de KH₂PO₄ a pH 6,5 como solução absorvedora. O autor teve boas recuperações para determinação de F⁻ com ISE, porém erros de até duas ordens de magnitude superiores ao valor verdadeiro da amostra foram observados na determinação de Cl⁻ por ISE, devido a interferências. Neste caso, o autor recomenda que o uso de cromatografia de íons seja mais adequado para determinação de Cl.

Dressler *et al.*⁷² desenvolveram um sistema de piroidrólise simples e de baixo custo para a decomposição de várias matrizes, entre elas material geológico e carvão, para posterior determinação de F por potenciometria direta com ISE. Cerca de 100 mg de amostra, misturada com o acelerador (V₂O₅) em uma razão de acelerador:amostra de 3:1, foi decomposta durante 10 min a 1150 °C, sob um fluxo de ar com vazão de 300 mL min⁻¹. Neste trabalho, os autores estudaram a influência da presença de acelerador na liberação do F⁻ e verificaram que uso de V₂O₅ pode ser dispensado na decomposição de algumas matrizes, como carvão, tecido de ostra e material botânico.

Schnetger e Muramatsu⁶⁷ reportaram a determinação simultânea de Br e I por ICP-MS e F e Cl por cromatografia de íons. Um sistema de piroidrólise foi utilizado para decompor amostras de rocha, solo, leite, material botânico e tecido

de ostra. Neste trabalho os autores estudaram alguns parâmetros do sistema de piroidrólise, como temperatura do reator, uso do acelerador e solução absorvedora, bem como a quantificação por ICP-MS. Segundo os autores, para extração dos halogênios, foi aplicada no reator uma temperatura de 1100 °C, porém quando somente iodo era extraído, a temperatura de 800 °C era suficiente. Para todas as soluções absorvedoras testadas (Na_2SO_3 , H_2O e $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$), a recuperação de todos analitos ficou entre 90 e 100%, apresentando um RSD elevado apenas para matrizes biológicas. Os autores utilizaram uma mistura de amostra:acelerador (V_2O_5) em uma proporção 1:1, que foi suficiente para volatilização dos halogênios em todas as amostras. Na quantificação de Br por ICP-MS, os mesmos autores observaram a presença de interferências na massa ^{79}Br devido à formação de $^{38}\text{Ar}^{40}\text{ArH}$ e na massa ^{81}Br devido ao $^{40}\text{Ar}^{40}\text{ArH}$ e $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$. Também foi observada uma pequena interferência para ^{127}I devido a formação de ^{126}XeH . Os limites de detecção obtidos foram relativamente baixos, sendo de 5 pg kg^{-1} para I, 30 pg kg^{-1} para Br por ICP-MS e de 1 mg kg^{-1} para F, Cl e Br por cromatografia de íons.

Trabalhos recentes envolvendo a determinação de halogênios têm empregado a piroidrólise com sucesso para matrizes consideradas de difícil decomposição. Itoh *et al.*⁷³ determinaram ^{36}Cl por cintilação em amostras relacionadas à energia nuclear (concreto, água de circulação), empregando previamente a piroidrólise para decomposição das amostras sólidas. Jeyakumar *et al.*⁶⁸ aplicaram a piroidrólise em amostras de combustíveis nucleares, como U_3O_8 , (Pu,U)C e ligas de Pu, com posterior determinação de F, Cl, Br e outros ânions por cromatografia de íons. Mais recentemente, Dressler *et al.*⁷⁴ desenvolveram um método para determinação de Cl em coque, usando um sistema de piroidrólise relativamente rápido (<10 min) para decomposição de amostras e a subsequente determinação de Cl por ICP-MS. Apesar da determinação de Cl por ICP-MS ser suscetível a várias interferências devido à formação de espécies poliatômicas no plasma, o uso de um equipamento de ICP-MS com célula dinâmica de reação (DRC) possibilitou a minimização dessas interferências sobre o isótopo $^{35}\text{Cl}^+$.

2.2.3 Frasco de combustão de Schöniger

Na técnica de combustão empregando o frasco de Schöniger, também chamada de decomposição em frasco de oxigênio, ao mesmo tempo em que ocorre uma decomposição enérgica da matriz orgânica por meio de combustão, também é evitada a perda de elementos voláteis, pelo fato da combustão ocorrer em sistema fechado.⁷⁵

Normalmente essa técnica consiste em um frasco do tipo Erlenmeyer especial, no qual é adicionado um pequeno volume de uma solução adequada para absorver os analitos inorgânicos. A amostra é acondicionada e envolvida em um papel filtro (com baixo teor de cinzas) ou acondicionada em uma cápsula de gelatina que também é envolvida em papel filtro. Então, esta porção de papel filtro é suspensa em uma cesta de platina presa à tampa do frasco. O frasco é preenchido com O₂ de alta pureza, e o papel contendo a amostra é submetida à combustão. Após a combustão cessar, o frasco é agitado por alguns minutos, para garantir uma melhor absorção dos analitos.⁷⁶

A técnica do frasco de combustão para decomposição de materiais orgânicos foi introduzida por Hempel⁷⁷ em 1892, a qual aplicada inicialmente para decompor carvão e outros materiais em uma cesta de platina suspensa em um frasco de 10 L, o qual foi preenchido com oxigênio. Em 1955, Schöniger⁷⁸ adaptou a técnica para ser aplicado em microescala, obtendo exatidão dos resultados semelhante aos procedimentos clássicos para micro-análises.

O processo de ignição pode ser feito manualmente, por acionamento elétrico (aquecimento de uma resistência elétrica) ou com focagem de uma lâmpada de radiação infravermelha, minimizando riscos ao operador, já que as ignições são iniciadas “automaticamente” em um sistema já fechado.⁸⁰

A partir dos estudos de Schöniger, a combustão em frascos fechados tem sido bastante aplicada para posterior determinação de halogênios, principalmente por resultar em decomposições efetivas de matrizes orgânicas. Entre estas, pode-se citar a decomposição de compostos orgânicos⁸⁰, carvão⁸¹, amostras

biológicas⁸² e alimentos.⁸³

2.2.4 Bomba de combustão

Esta técnica de combustão tem seu funcionamento similar ao das bombas calorimétricas, pois se utiliza os mesmos materiais, com algumas adaptações. O sistema consiste de um recipiente de aço recoberto com platina (capacidade de 300 mL) contendo um dispositivo de ignição, onde a amostra é inserida na forma de um comprimido. O comprimido da amostra é preparado prensando-a juntamente com um fio de platina que posteriormente é conectado entre dois eletrodos. Cerca de 10 mL de uma solução absorvedora adequada deve ser adicionada para absorção dos analitos e, em alguns casos, uma substância (por ex. parafina) para auxiliar a combustão é necessária. Após fechado, o sistema é pressurizado com oxigênio entre 25 e 30 atm e a ignição da amostra é iniciada pela passagem de corrente elétrica pelo fio de platina. Após a combustão ser completada e o sistema ser resfriado, o recipiente é aberto e a solução coletora é removida para posterior determinação dos analitos.⁶⁵

Como principal característica desta técnica pode-se destacar a vantagem da decomposição ocorrer em sistema fechado (evita perdas de analitos) e a possibilidade de usar massas de amostras maiores do que 0,5 g. A execução da técnica pode ser completada em menos de uma hora, porém apenas uma amostra por vez é decomposta. O uso da bomba de combustão é restrito a decomposição de matrizes de constituição orgânica e em alguns casos, perdas de analitos podem ocorrer por adsorção nas paredes do recipiente.⁷⁶

A bomba de combustão tem sido bastante explorada como técnica de decomposição de matrizes orgânicas com a finalidade da determinação de halogênios. Como exemplos, podem-se destacar a decomposição de amostras de carvão na determinação de F^{84,85} e Cl e Br em polímeros usados na indústria automotiva⁸⁶ e mais recentemente na determinação de iodo em amostras de leite em pó⁸⁷.

2.2.5 Combustão iniciada por microondas

A combustão iniciada por microondas (MIC) consiste na adaptação de um forno de microondas comercial usado na decomposição por via úmida em sistema fechado (Anton Paar GmbH, Graz, Áustria, mod. Multiwave 3000). Nessa técnica os frascos de quartzo e o sistema de controle de pressão que acompanham o equipamento são usados sem nenhuma modificação. Conforme é mostrado na Fig. 8⁷⁸, no frasco de decomposição, é inserida uma peça de quartzo que serve como suporte para a amostra e como protetor da tampa do frasco, que é feita de politetrafluoretileno (PTFE). A mesma válvula usada para despressurização do frasco de decomposição após digestão por via úmida convencional é usada para pressurizar o sistema com oxigênio entre 15 e 25 atm. Os gases da combustão e oxigênio residual são posteriormente removidos usando essa mesma válvula.⁸⁸

Uma solução absorvedora adequada para os analitos é colocada no frasco de decomposição e a amostra é acondicionada no suporte apropriado na forma de um comprimido sobre um pedaço de papel-filtro de baixo teor de cinzas. O papel-filtro é então umedecido com uma solução de um iniciador de ignição (solução de nitrato de amônio) e o sistema é fechado e pressurizado com oxigênio. Os frascos são colocados no interior do forno de microondas e num período entre 3 e 10 s após a irradiação do sistema com radiação de microondas a 1400 W, a combustão é iniciada a qual dura entre 10 e 20 s. Entretanto, é necessário um tempo para resfriamento do sistema e absorção dos vapores, que pode levar até 20 min.⁷⁶

Uma das principais vantagens do sistema MIC, quando comparado com os sistemas de bomba de combustão e com o frasco de combustão de Schöniger, é a possibilidade de aplicação de uma etapa de refluxo após o processo de combustão. Para isto, é necessário, apenas, que o programa de irradiação de microondas seja continuado após a ignição. Esta etapa permite que seja feita uma lavagem do suporte da amostra e das paredes do frasco de decomposição e pode consumir de 5 a 10 min.

Flores *et al.*⁸⁹ aplicaram a MIC para a decomposição de carvão mineral e posterior determinação de F, Cl, Br e I. Em outro trabalho do mesmo autor⁹⁰, foi

reportada a decomposição de amostras de coque de petróleo empregando MIC para posterior determinação de Cl por cromatografia de íons. Nos dois trabalhos o tempo de combustão foi inferior a 1 min e foi utilizada solução de NH_4NO_3 como iniciador da ignição.

2.3 Espectrometria de absorção molecular de espécies diatômicas em fase de vapor

No espectro eletromagnético, a faixa de 190 a 1000 nm corresponde à região em que átomos e moléculas absorvem fótons com energias correspondentes a esses comprimentos de onda. No caso de moléculas, sempre que ocorre uma transição eletrônica, ela é acompanhada da excitação de vibrações na molécula. Em uma transição eletrônica, quando ocorre uma excitação eletrônica na molécula, os núcleos atômicos são submetidos a diferentes forças dos elétrons a sua volta. A molécula pode responder a alteração das forças modificando as suas vibrações. Como consequência, parte da energia utilizada para redistribuir um elétron acaba por estimular as vibrações das moléculas correspondentes. Então, em vez de ser observada uma linha espectral de absorção singular, precisa e puramente eletrônica, o espectro de absorção consiste em uma série de linhas finas muito próximas.⁹¹

Na MAS um espectro consiste normalmente de muito mais linhas que um espectro de absorção atômica. Em moléculas diatômicas covalentes mononucleares e heteronucleares, a ligação covalente deve-se a formação de orbitais moleculares com energias definidas a partir da combinação dos orbitais atômicos originais de cada átomo. A diferença de energia entre dois orbitais moleculares é comparável às diferenças de energias entre dois orbitais atômicos. Todavia, os espectros de transições eletrônicas moleculares ocorrem nas mesmas regiões espectrais que as transições atômicas. A energia interna (E_{int}) quantizada de uma molécula em um determinado estado eletrônico, ou fundamental ou excitado, pode ser aproximado com precisão suficiente pela seguinte expressão:

$$E_{int} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (1)$$

onde E_{el} , E_{vib} e E_{rot} são as energias eletrônicas, vibracionais e rotacionais, respectivamente, com valores de energia na seguinte ordem : $E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$. Essas transições estão ilustrados na Fig. 1.⁹²

Quanto às energias envolvidas, as bandas de absorção formadas, todavia, derivam da diferença de energia envolvida nas transições dos vários níveis rotacionais e vibracionais entre dois estados eletrônicos com valores energéticos bem definidos.

As transições eletrônicas moleculares podem ser caracterizadas em função de certos atributos que incluem principalmente: (i) a ordem energética do estado eletrônico; (ii) o spin total dos elétrons; (iii) o momento molecular dos elétrons e (iv) as propriedades de simetria da função de onda, a qual descreve a distribuição da densidade eletrônica na molécula.⁹¹

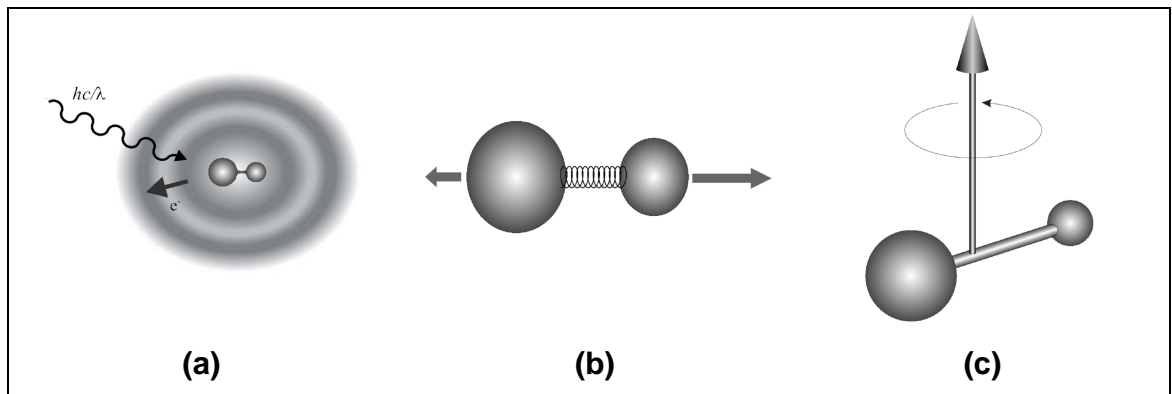


Figura 1. Transições em moléculas diatômicas. a) transição eletrônica; b) transição vibracional e c) transição rotacional. Adaptado de Welz *et al.*⁹²

A ocorrência de moléculas diatômicas em fase de vapor em espectrometria de absorção atômica com chama e/ou forno de grafite é um fenômeno normal inerente a essas técnicas, podendo-se destacar as mais frequentes: CN, CO, CS, H₂, O₂, N₂, NH, OH, NO, PO, SH, SO, SiO, haletos metálicos e outras. A formação dessas moléculas pode ser originária da própria matriz da amostra, dos reagentes

empregados, do tipo de atomizador e dos gases combustíveis (no caso da chama).⁹³

Muitas interferências espectrais observadas em espectrometria de absorção atômica têm sido atribuídas à absorção molecular dessas espécies. Esse efeito ocorre basicamente de duas formas: (i) como um espectro contínuo fracamente estruturado, se a molécula absorve um fóton com energia maior que sua energia de dissociação, o que resulta em espectros de absorção de fundo com bandas muito intensas e (ii) como um espectro fortemente estruturado com linhas de absorção finas (da ordem de 10 a 50 pm), com larguras comparadas as linhas atômicas, originadas de transições vibracionais e rotacionais. Em muitos casos, esses dois tipos de interferências espectrais podem tornar a correção do sinal de absorção de fundo difícil ou impossível com corretores de absorção de fundo convencionais.⁹²

Entretanto, a partir de outro ponto de vista, os espectros de moléculas diatômicas com estruturas finas podem ser aproveitados para fins analíticos, ou seja, a absorção molecular dessas espécies pode ser isolada e medida para a quantificação de certos elementos.⁹⁴

Cabe citar os estudos de Herzberg, os quais estão reunidos no livro *Molecular spectra and molecular structure. I. Diatomic molecules*⁹⁵, publicado em 1939. Nesta publicação, Herzberg disponibilizou uma série de informações sobre o comportamento das moléculas diatômicas quanto às transições moleculares. Outra publicação, o livro *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules*,⁹⁶ também do mesmo autor, contém informações complementares. Outras informações sobre espectros de moléculas diatômicas também estão disponíveis em duas publicações de Gaydon⁹⁷ e Pearce e Gaydon⁹⁸.

Para exemplificação, na Fig. 2 é mostrada uma pequena região do UV do espectro de absorção molecular da molécula de PO, onde podem ser observadas algumas linhas de absorção finas.⁹³ Utilizando um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) e atomizador por

chama ar/acetileno, Huang *et al.*⁹⁹ determinaram fósforo por absorção molecular a 324,62 nm em diversas amostras digeridas, obtendo um limite de detecção de 1,3 mg L⁻¹ e uma faixa de trabalho de três ordens de magnitude.

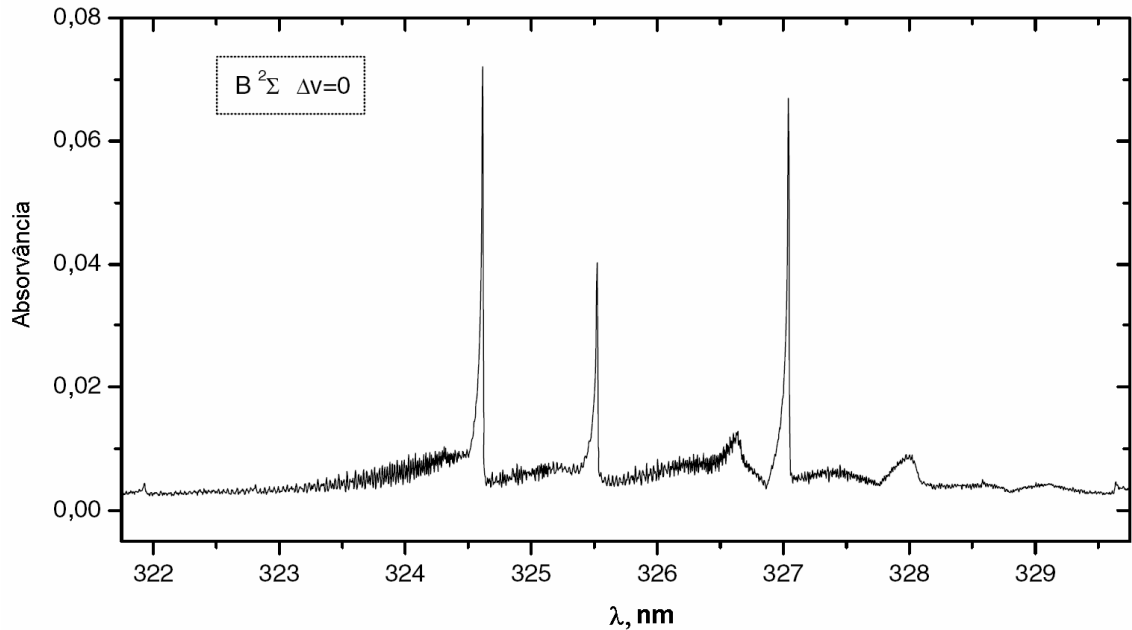


Figura 2. Detalhe do espectro da molécula de PO em chama ar/acetileno (amostra: solução de H₃PO₄ a 5% v/v; referência: água deionizada). Adaptado de Welz et al.⁹²

2.4 Espectros de moléculas diatômicas de haletos metálicos em fase de vapor

A formação das moléculas diatômicas de haletos em fase de vapor com sistemas de vaporização de espectrômetros de absorção atômica pode ocorrer de forma inerente ou ser provocada intencionalmente. No caso onde a formação das moléculas é intencional, para quantificar determinado halogênio presente na amostra, adiciona-se um íon metálico que viabilize a formação da molécula diatômica do haleto de interesse. Os elementos do grupo 13 da tabela periódica (Al, Ga, In e Tl) formam com facilidade moléculas diatômicas com os halogênios,

as quais apresentam alta estabilidade em fase de vapor, podendo, dessa forma, gerar espectros de absorção molecular de interesse analítico.⁹⁴

Os espectros envolvendo transições de moléculas diatômicas de haletos em fase gasosa têm sido caracterizados por diversas técnicas, incluindo espectrografia de emissão molecular e espectrometria de emissão, fluorescência e absorção molecular. Nos estudos iniciais que envolvem este tema, em função da baixa resolução espectral dos equipamentos utilizados, são disponibilizados espectros pouco precisos ou com pouca qualidade gráfica.^{95,96,97,98}

A caracterização de espectros de absorção molecular de moléculas diatômicas de haletos normalmente tem sido feita pela varredura do espectro com leitura de absorbâncias com espectrômetro de alta resolução. Entretanto, mais recentemente, o desenvolvimento de espectrômetros com sistema detecção com arranjo de diodos contribuiu para a obtenção de espectros com mais pontos de leitura em pequenos intervalos de tempo de integração, resultando em melhor resolução dos sinais.^{100,101}

Dessa forma, os trabalhos têm sido distribuídos em duas categorias. Uma categoria envolvendo estudos usando faixas espectrais relativamente largas e com baixa resolução, referindo-se a espectrômetros de absorção atômica convencionais.¹⁰² A outra categoria baseia-se no uso de faixas espectrais bastante estreitas e com alta resolução espectral, com a utilização de espectrômetros de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução.¹⁰³

Atualmente, com o uso de espectrômetros de alta resolução os espectros disponíveis na literatura tiveram uma melhora significativa em precisão e qualidade, o que facilita sua avaliação. Além disso, os estudos experimentais sobre o comportamento térmico das moléculas diatômicas puderam ser mais aprofundados em razão de melhores sistemas de vaporização, como vaporizadores mais isotérmicos e com controles de aquecimento mais dinâmicos e precisos.¹⁰⁴

Recentemente, Daminelli *et al.*^{100,101} e Katskov *et al.*^{102,103,104} publicaram uma série de trabalhos caracterizando o comportamento de uma série de

moléculas diatômicas de haletos em fase de vapor. Em todos os trabalhos foi utilizado um vaporizador eletrotérmico (Perkin-Elmer mod. HGA 500) com tubo de grafite com cobertura pirolítica. Para detecção de absorção atômica e molecular, foi utilizado um espectrômetro com fibra ótica (Ocean Optics, USA), mod. SD1000. Este sistema inclui uma fonte com lâmpada de deutério e um policromador equipado com uma fenda de entrada de 50 μm e uma rede de difração holográfica com 1200 linhas/mm. A detecção foi feita com um detector multicanal com arranjo de diodos de 1024 elementos e uma resolução nominal de 0,3 nm. Assim, foi possível obter espectros de absorção atômica e molecular com elevada precisão o que facilitou a caracterização dos espectros em diversas temperaturas.

Utilizando a aquisição de sinais resultantes da variação do tempo e da temperatura foram obtidas as seguintes informações: (i) espectro resolvido no tempo e em comprimento onda; (ii) identificação de estruturas hiperfinas e bandas resultantes de dissociação contínua e (iii) o comportamento térmico das moléculas, como temperatura de aparecimento e temperatura de pico. Destacou-se também a caracterização dos haletos alcalinos, principalmente haletos de Na e K, que entre outros, apresentam bandas moleculares resultantes de dissociação contínua, as quais apresentam intensa absorção molecular normalmente abaixo de 300 nm.¹⁰⁰

A espectrometria de absorção molecular envolvendo haletos metálicos em fase de vapor para determinação de halogênios tem sido descrita em publicações abrangendo principalmente a utilização de espectrômetros de absorção atômica com chama e com forno de grafite. Na Fig. 3, 4 e 5 estão mostrados os espectros de absorção molecular das moléculas de AlF, AlCl e AlBr, respectivamente.

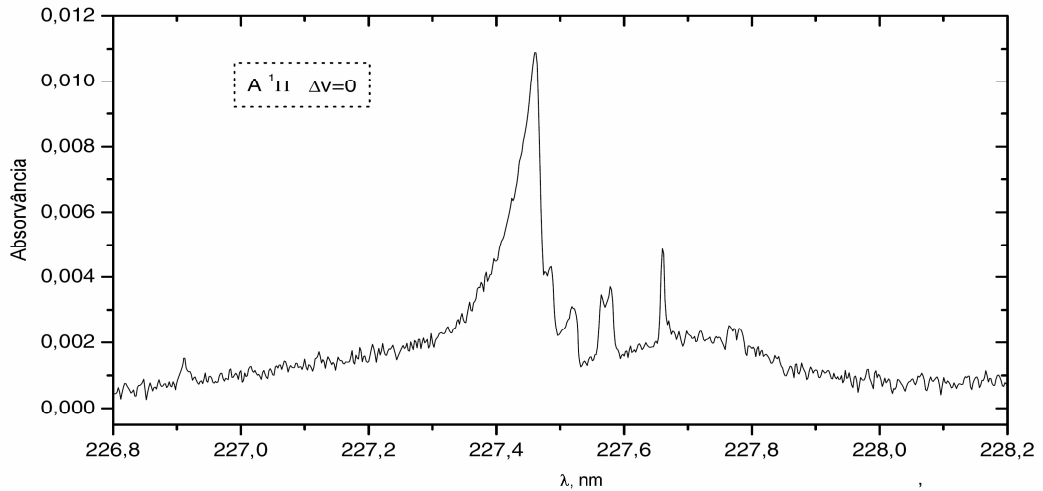


Figura 3. Espectro de absorção molecular da molécula AlF. Espectro obtido com equipamento HR-CS AAS equipado com atomizador por chama ar/acetileno; amostra: solução de Al a $0,1 \text{ g L}^{-1}$ (a partir de AlCl_3) dissolvido em HNO_3 1% m/v + HF 2% m/v; referência: água deionizada. Adaptado de Welz *et al.*⁹²

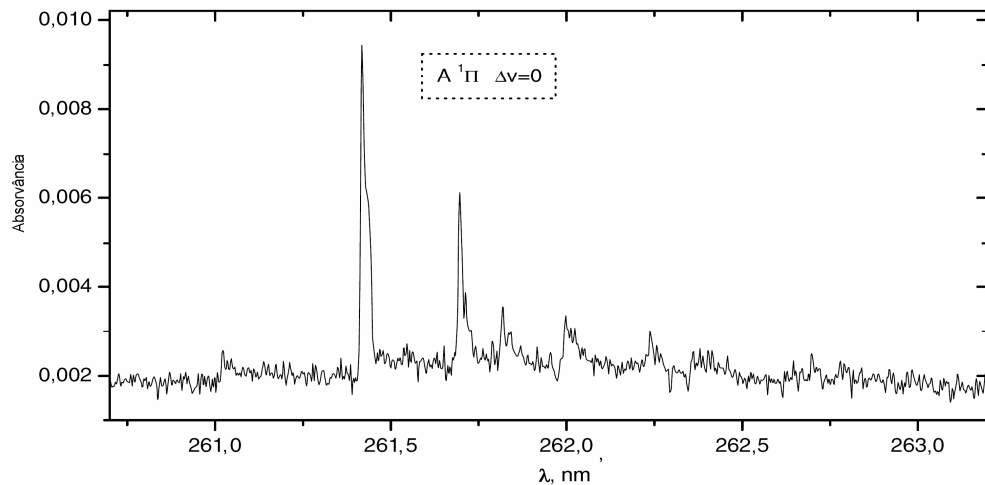


Figura 4. Espectro de absorção molecular da molécula AlCl. Espectro obtido com equipamento HR-CS AAS equipado com atomizador por chama ar/acetileno; amostra: solução de Al a 5 g L^{-1} (a partir de AlCl_3) dissolvido em HNO_3 a 1% m/v; referência: água deionizada. Adaptado de Welz *et al.*⁹²

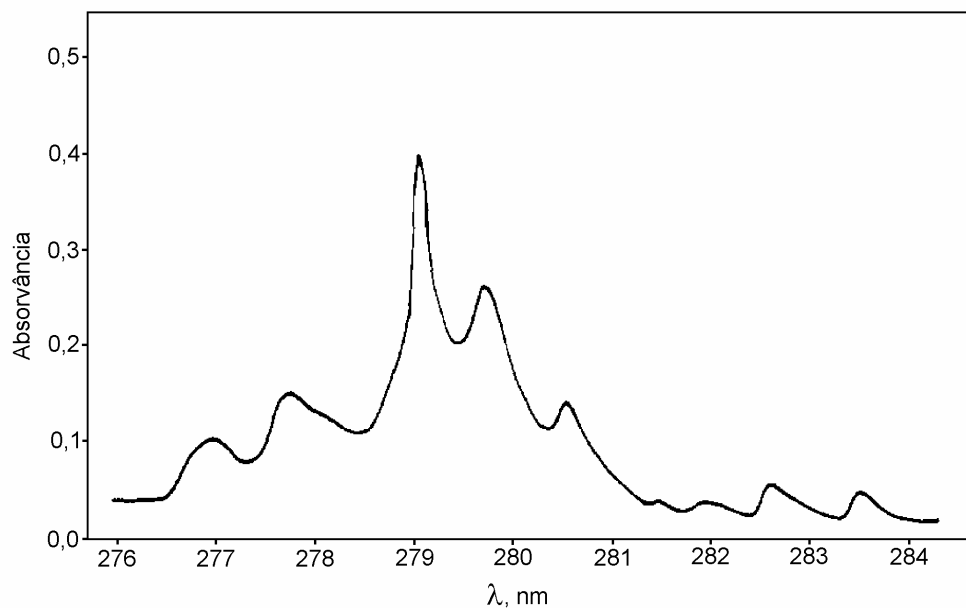


Figura 5. Espectro de absorção molecular da molécula AlBr. Espectro obtido com equipamento espectrômetro de absorção atômica de duplo-feixe, equipado com atomizador *carbon rod furnace* (temperatura de vaporização: 2200 °C); amostra: 5 μL de solução de Br a 100 pg mL^{-1} (a partir de NaBr) + 10 μL de solução de Al a 0,01 mol L^{-1} (a partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Adaptado de Fuwa *et al.*¹⁰⁵

2.5 Mecanismos de formação de moléculas diatômicas em fase de vapor

Apesar de haver várias publicações sobre o assunto referente a estudos de interferências em AAS e aplicações analíticas para determinação de halogênios, poucos estudos discutem sobre a formação dessas moléculas em fase de vapor. A partir das poucas referências disponíveis, a seguir, serão expostos os mecanismos postulados para a formação de moléculas diatômicas de haletos metálicos em chama e forno de grafite, sendo dada uma maior ênfase para o segundo tipo de vaporizador.

2.5.1 Formação de moléculas diatômicas em fase de vapor na chama

Em espectrometria de absorção atômica com o uso espectrômetros equipados com nebulizador/queimador convencionais e chamas ar/acetileno e/ou acetileno/óxido nitroso, os principais fenômenos envolvidos são dessolvatação, fusão, vaporização, dissociação, ionização, atomização e a recombinação de espécies.⁹³

Entretanto, para a formação de moléculas diatômicas em fase de vapor, os dois primeiros fenômenos são menos importantes. Isso ficou evidenciado em um trabalho de Huang *et al.*¹⁰⁶, onde propuseram que a formação de uma determinada molécula estável MX , resultante da combinação entre um elemento metálico M e um halogênio X , ocorre através de colisões de seus átomos em fase de vapor. Então, o seguinte equilíbrio químico descrito em (2) pode ser considerado em uma chama.



Em razão da simplicidade deste modelo, considera-se que outras reações paralelas sejam negligenciadas, como por exemplo, a formação de óxidos do metal. Entretanto, em condições em que há um excesso do metal e sua concentração é considerada como constante, esse equilíbrio químico prevalece, já que mesmo que ocorram reações paralelas, elas não afetam significativamente este equilíbrio químico.

Pelo fato da molécula MX ser formada em fase de vapor, a constante de equilíbrio envolvida na reação pode ser expressa pelas pressões parciais individuais, de acordo com a seguinte expressão

$$k = \frac{p_{MX}}{(p_M \cdot p_X)} \quad (3)$$

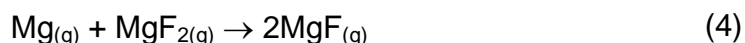
Neste caso, com a concentração do halogênio X permanecendo constante, a sua absorção molecular aumenta proporcionalmente à concentração do metal adicionado até que o halogênio X seja todo convertido na formação da molécula MX , resultando em um máximo de absorção. Deste modo, em todas as reações de

formação de moléculas diatômicas MX, se requer um excesso do metal M para viabilizar a reação.

2.5.2 Formação de moléculas diatômicas em fase de vapor no forno de grafite

Quanto ao uso de espectrômetros com vaporização por forno de grafite, ainda não há um consenso claro sobre mecanismos de formação de moléculas diatômicas de haletos metálicos. Também, os estudos sobre o assunto são pouco sistemáticos e escassos.^{107,108} Entretanto, serão elencados aqui alguns estudos sobre a formação da molécula de fluoreto de magnésio (MgF) em fase de vapor e sua detecção por MAS e por espectrometria de fluorescência molecular excitada por laser (LEMFS), os quais foram considerados mais relevantes pela maior consistência e riqueza nos resultados.^{108,109}

Dittrich *et al.*¹¹⁰ descrevem o comportamento e a viabilidade da vaporização de moléculas diatômicas por forno de grafite para a determinação de halogênios por MAS e por LEMFS¹⁰⁹. Com relação à molécula de MgF, foi demonstrado que é necessária a adição de um excesso de Mg em relação ao F e que a combinação de Mg e F ocorre na fase vapor, resultando na molécula MgF. Yuzefovsky e Michel¹¹¹ também consideraram a possibilidade de ocorrência de MgF₂ em fase de vapor, competindo com a formação de MgF. Porém, a presença de um excesso de Mg na fase de vapor, condicionaria deslocamento do equilíbrio químico, resultando na conversão total do F em MgF, somente, o que pode ser demonstrado pela reação (4)



O efeito do pH sobre a formação de moléculas diatômicas também foi estudado por Dittrich *et al.*¹¹², ficando demonstrado que o condicionamento de um meio alcalino no forno de grafite foi mais adequado para a formação das moléculas diatômicas. Esse efeito foi atribuído ao caráter supressor do meio alcalino contra possíveis reações de hidrólise dos sais hidratados durante a etapa de secagem do programa de aquecimento do forno de grafite. No mesmo trabalho,

também foi revelado outro aspecto importante sobre o mecanismo de formação de uma determinada molécula MX, com a adição de um sal metálico ao meio reacional. Neste caso, o cátion metálico adicional atua como modificador químico, formando um sal insolúvel com o haleto, assegurando uma simultaneidade da evaporação do haleto e do metal formador da molécula diatômica MX.

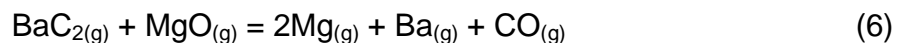
Inicialmente, Ba(OH)_2 e Sr(OH)_2 foram utilizados como modificadores com o objetivo de suprimir a hidrólise e garantir uma evaporação simultânea de Mg e F.¹¹³ Posteriormente, os autores preferiram utilizar $\text{Ba(NO}_3)_2$ e $\text{Sr(NO}_3)_2$, devido à instabilidade química dos hidróxidos de Ba e Sr (precipitação como carbonatos) e ao fato que massas superiores a 10 μg de OH^- suprimem o sinal do MgF, pelo efeito de competição do OH^- com o F pelo Mg. Após testar o desempenho de $\text{Ba(NO}_3)_2$ e $\text{Sr(NO}_3)_2$ como modificadores, o $\text{Ba(NO}_3)_2$ foi escolhido por resultar em melhor sensibilidade. A causa do aumento da sensibilidade devido ao $\text{Ba(NO}_3)_2$ não foi investigada experimentalmente, mas aparentemente, esse efeito poderia ser atribuído à formação preferencial do precipitado de BaF_2 em relação ao MgF_2 e que isso garantiria uma volatilização simultânea de BaF_2 e Mg, resultando na formação de MgF. Entretanto, essa proposição falha quando se considera a solubilidade dos precipitados, onde o BaF_2 (solubilidade: 1,2 g L^{-1}) tem uma solubilidade significativamente superior a do MgF_2 (solubilidade: 0,076 g L^{-1}).¹¹³

Outro aspecto considerado no efeito causado pela adição de $\text{Ba(NO}_3)_2$ como modificador está relacionado ao mecanismo de atomização de cada metal individualmente e/ou o efeito sinérgico entre Mg e Ba. Apesar do Mg ser um metal relativamente volátil com ponto de ebulição (PE) de 1090 °C, a temperatura de atomização recomendada é 2400 °C, pois o MgNO_3 é convertido em MgO (PE = 3600 °C) em fase sólida antes da etapa de vaporização. Nesse sentido, a melhor sensibilidade com o uso de $\text{Ba(NO}_3)_2$ é atribuído a conversão do MgO (pouco volátil) em Mg^0 (mais volátil), levando a condição de volatilização simultânea de Mg e F. Essa conversão pode ser explicada considerando o trabalho de Frech *et al.*¹¹⁴, que na determinação de Ba por GF AAS, observaram a ocorrência de picos “arrastados” causada pela formação de carbeto de bário. Essa observação

fundamenta-se na proposição feita por Styris¹¹³, com o seguinte mecanismo mencionado nas reações (5) e (6):



Apesar de não ser comprovado experimentalmente, esse mecanismo remete a uma possível participação do BaC_2 na conversão do MgO a Mg^0 , segundo a reação:



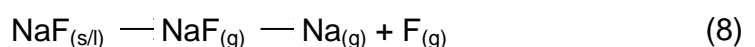
Esta conversão do MgO em Mg^0 , levaria, portanto a uma migração simultânea de Mg e F para a fase de vapor, resultando na maior formação de MgF .

Yuzefovsky e Michel¹¹¹, fizeram estudos mais sistemáticos com LEMOFS abordando os mecanismos de formação de MgF em fase de vapor. Eles estudaram dois mecanismos distintos, os quais podem ser considerados: (i) formação de MgF a partir de NaF e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ somente e (ii) formação de MgF a partir de NaF e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ com a adição de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Na Fig. 6¹¹¹, está ilustrado o perfil de vaporização do Na a partir de NaF sólido, com um aparecimento de átomos de Na a partir de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, cerca de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ abaixo do ponto de ebulição do NaF ($\text{PE} = 1695 \text{ }^\circ\text{C}$), ocorrendo seu completo desaparecimento em $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Neste mecanismo, os autores demonstraram inicialmente que a volatilização e/ou decomposição do NaF no forno de grafite a uma temperatura mais baixa, pode estar relacionada com reações de redução pelo carbono da plataforma do forno de grafite de forma simplificada, a vaporização/decomposição do NaF pode ser caracterizada pelas reações (7) e (8):



ou



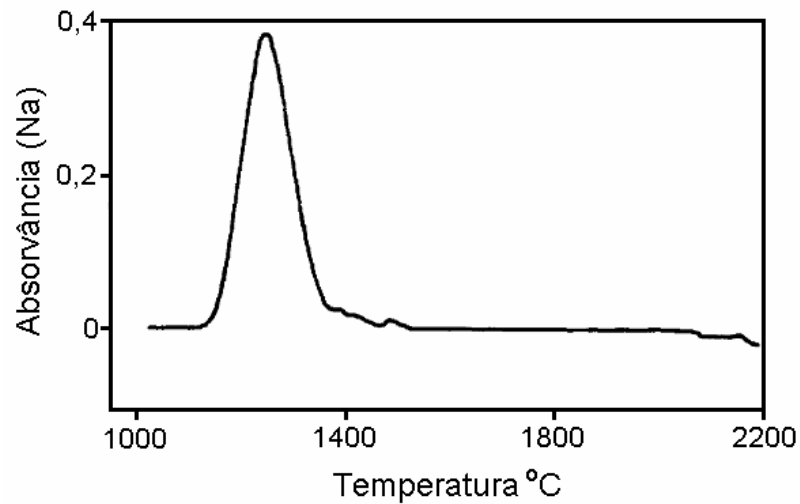
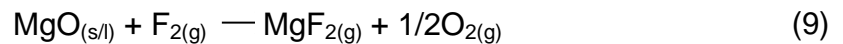


Figura 6. Perfil de vaporização do NaF sólido (100 μg) a partir de plataforma de grafite. Adaptado de Yuzefovsky & Michel.¹¹¹

Entretanto, quando os autores vaporizaram NaF em presença de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, foi proposto que $\text{F}_{(\text{g})}$ ou $\text{F}_{2(\text{g})}$ reage com MgO (formado a partir da decomposição de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ no estado sólido ou líquido, resultando na formação de MgF_2 de acordo com a reação (9).



O perfil da vaporização de Mg a partir do MgF_2 , pela medida do sinal de absorção atômica do Mg está ilustrado na Fig. 7(a) e na Fig. 7(b) está mostrada a vaporização do Mg a partir de uma mistura dos sais MgO e NaF. Na Fig 7(c) está mostrada a vaporização da mistura de uma solução de NaF e do sal sólido $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

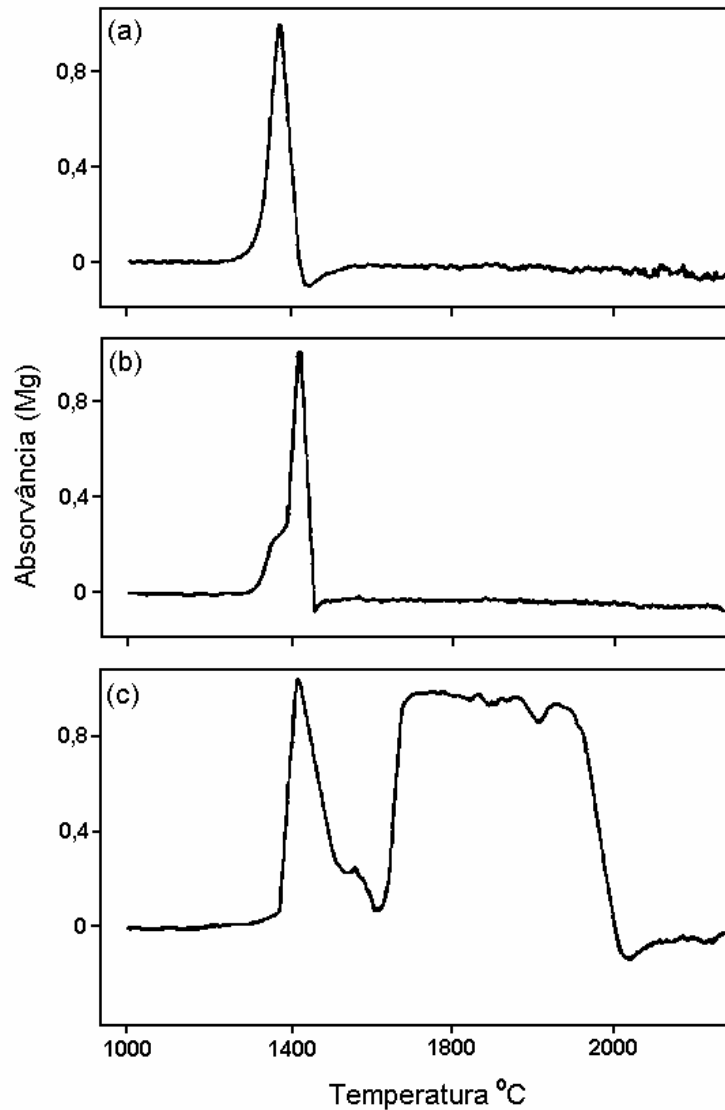
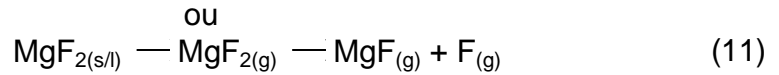
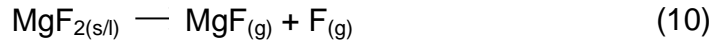


Figura 7. Perfis de vaporização do Mg a partir da plataforma de grafite: (a) MgF_2 sólido ($300 \mu\text{g}$); (b) mistura de NaF sólido ($100 \mu\text{g}$) e $5 \mu\text{L}$ de solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$; (c) mistura de NaF sólido e $20 \mu\text{L}$ de solução de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$. Yuzefovsky & Michel.¹¹¹

Comparando-se a Fig. 7(a) com a Fig 7(b), fica evidenciado que a temperatura de início da decomposição térmica em ambos os casos é aproximadamente a mesma ($\sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Nessas condições, os autores

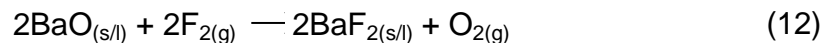
propuseram que as duas curvas resultam da decomposição da mesma molécula, MgF_2 , que pode ocorrer conforme descrito em (10) e (11).



Entretanto, quando a concentração de MgO foi aumentada e a concentração de NaF permaneceu constante, dois picos foram observados (Fig. 7(c)). O primeiro pico é referente a decomposição do MgF_2 , porém, o aparecimento do segundo pico é resultado da decomposição do MgO , mostrando que em temperaturas entre 2000 e 2700 °C, a sensibilidade cai progressivamente, pois ocorre uma maior difusão de MgO para a fase gasosa, o que ocorre após a volatilização tanto de MgF , como de MgF_2 . Além disso, o tempo de interação entre $\text{Mg}_{(g)}$ e $\text{MgF}_{2(g)}$ para produzir $\text{MgF}_{(g)}$ diminui significativamente.

No segundo mecanismo, onde foi investigada a influência da adição de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ sobre a formação de MgF a partir de NaF e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Yuzefovsky e Michel¹¹¹ observaram que a adição de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ causou um aumento da sensibilidade do MgF em um fator de 100.

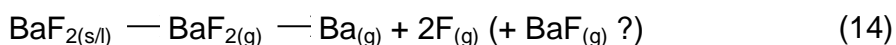
Foi proposto que duas reações concorrentes (9) e (12) podem ocorrer durante a decomposição do NaF como resultado da presença de BaO .



A partir de cálculos das energias livres de Gibbs, a reação (12), ocorre preferencialmente em relação à reação (9) por uma diferença de aproximadamente 83,7 kJ mol^{-1} a 1200 °C. Com o aumento de temperatura, as reações (13) e (14) passam a ocorrer:



ou



Considerando as reações (10), (13) e (14), átomos livres de $\text{F}_{(g)}$ sempre são formados após a dissociação de seus correspondentes haletos. A temperatura do BaF_2 é superior a de outros haletos, mas sua dissociação em $\text{Ba}_{(g)}$ e $\text{F}_{(g)}$, começa a ocorrer coincidentemente com a formação de $\text{Mg}_{(g)}$ (a partir da decomposição de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) em 1700 °C, confirmando o mecanismo de formação de $\text{MgF}_{(g)}$ a partir da colisão de átomos livres de $\text{Mg}_{(g)}$ e $\text{F}_{(g)}$.

2.5.3. Estabilidade térmica das moléculas diatômicas de haletos metálicos¹¹⁵

Baseando-se na correlação entre cálculos termodinâmicos e dados experimentais, L'vov propôs um modelo sobre a estabilidade térmica de moléculas diatômicas de haletos metálicos. Para uma determinada molécula diatômica MX (onde M é um metal e X um haleto) formada em fase vapor no forno de grafite, L'vov propôs que é possível prever a estabilidade da molécula considerando os valores tabelados de energias de dissociação das moléculas diatômicas a uma dada temperatura.

De acordo com a relação $T = f(D_0)$, a temperatura (T) em que determinada molécula MX pode existir em fase de vapor é função da sua energia de dissociação (D_0) e depende da razão entre as concentrações molares iniciais de M e X , representada por $[M]/[MX]$. Dessa forma, para uma molécula MX , com um valor definido de energia de dissociação D_0 , a faixa de temperatura em que uma molécula MX ocorre com estabilidade térmica é prevista no diagrama mostrado na Fig 8.

A partir das linhas de tendência da Fig. 8, pode-se prever que a estabilidade térmica de determinada molécula MX diminui com o aumento da temperatura e com baixas razões $[M]/[MX]$. Por exemplo, pode-se considerar uma molécula de CuCl ($D_0 = 90 \text{ kcal mol}^{-1}$), onde os valores das razões $[\text{Cu}]/[\text{CuCl}]$ de 0,1, 1,0 e 10 remetem a condições estáveis em temperaturas de até 1740, 2160 e 2890 K, respectivamente.

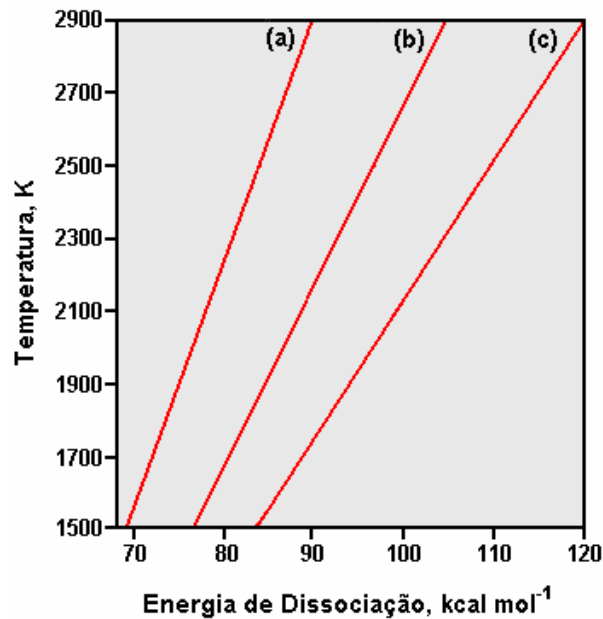


Figura 8. Relação $T = f(D_0)$ para várias razões $[M]/[MCl]$. a) 10; b) 1; c) 0,1. Adaptado de L'vov.¹¹⁵

2.6. Espectrometria de Absorção Molecular com Chama e Forno de Grafite

Apesar da espectrometria de absorção atômica (AAS) ser uma técnica bem estabelecida para determinação de metais e alguns não-metais, sua aplicação para determinação de halogênios não é comum. Isso ocorre porque as principais linhas de absorção estão localizadas em comprimentos de onda menores que 190 nm, ou seja, fora da faixa de trabalho de um espectrômetro de absorção atômica convencional.⁹³

Todavia, algumas moléculas diatômicas de halogênios, como AIF apresentam um espectro complexo de absorção molecular com estrutura rotacional fina, principalmente na faixa de 200 a 400 nm. Essas linhas têm largura na faixa de poucos pm e não podem ser separadas com monocromadores de baixa resolução, como os usados em espectrômetros de absorção atômica convencionais.⁹² Como consequência, quando essas moléculas são geradas em fase de vapor usando vaporizadores como chama ou forno de grafite, observa-se bandas de absorção molecular finas, que podem ser integradas e medidas

adequadamente com espectrômetros de absorção atômica.^{117,118} Como fontes de excitação dessas bandas, fontes de radiação contínuas¹¹⁹ ou lâmpadas de cátodo oco (HCL, do inglês *hollow cathode lamp*)¹²⁰ de certos elementos metálicos com linhas de emissão específicas têm sido usadas para esse propósito.

Na Tabela 3, estão mostradas algumas fontes de radiação usadas para excitação das moléculas diatômicas de halogênios.

Tabela 3. Fontes de radiação usadas para excitação de moléculas diatômicas na determinação de halogênios por MAS.

Fonte	λ (nm)	Molécula diatômica absorvedora	Referência
D ₂	180-400	Várias	120
Xe	200 – 900	Várias	120
Pt (HCL)	227,5	AlF	118
Pb (HCL)	261,4	AlCl	118
As (HCL)	279,0	AlBr	120
Cr (HCL)	284,3	InBr	120
Au (HCL)	202,0	TII	116

Dentre as fontes usadas, as lâmpadas de arco de D₂ e Xe, por serem de fonte contínua, permitem seu uso em toda a faixa que compreende a região UV, de forma que podem ser aplicadas como fonte de excitação a todas as moléculas listadas na Tabela 3. As HCL, por terem um espectro de emissão de linhas discretas, podem ser usadas para excitação de apenas algumas moléculas diatômicas, conforme listado na Tabela 3. Neste caso, as HCL dos elementos Pt, Pb, As, Cr, e Au emitem radiação em linhas discretas em comprimentos de onda (λ) que coincidem com os λ de absorção molecular das moléculas AlF, AlCl, AlBr, InBr e TII, respectivamente.

Os estudos iniciais envolvendo MAS foram feitos por Fuwa *et al.*¹¹⁷ e Dittrich¹²¹, empregando espectrômetros de absorção atômica com feixe duplo e HCL de D₂. Entretanto, pelo fato dos espectros de emissão de radiação dessas

lâmpadas ser contínuo e os monocromadores de média resolução, a correção do sinal de BG era feita pela medida de absorvância em um λ não específico próximo ao λ de absorção molecular específico da molécula diatômica do halogênio de interesse. Portanto, esse tipo de correção de BG era bastante suscetível a erros.

No final da década de 90, Shepard *et al.*¹²² publicaram um trabalho usando como fonte de excitação uma lâmpada de arco de Xe e um monocromador de alta resolução, obtendo espectros absorção molecular bem resolvidos das moléculas InF, InCl, AlF e AlCl, com vaporização com forno de grafite. Os mesmos autores¹²³ também publicaram um trabalho com a primeira aplicação envolvendo a determinação de Cl pela absorção molecular de AlCl usando um espectrômetro de absorção atômica equipado com lâmpada de arco de Xe e um monocromador de alta resolução, com vaporização por chama.

Somente bem recentemente, com o advento da instrumentação HR-CS AAS, a fonte de arco de Xe e espectrômetro de alta resolução vieram novamente a serem empregadas para determinação de halogênios (F, Cl e Br) por MAS, em uma série de trabalhos publicados por Heitmann *et al.*^{124,125} e Okruss *et al.*¹²⁶

Apesar da aplicabilidade das lâmpadas e arco de Xe e HCL de D₂, o uso das HCL de outros elementos específicos também tem sido freqüente, pois como pode ser observado na Tabela 5, algumas linhas de emissão específicas podem ser aproveitadas para quantificação dos halogênios por MAS. Essas lâmpadas podem ser utilizadas em espectrômetros de absorção atômica convencionais de feixe simples, com monocromadores com média resolução, já que a largura da linha específica de absorção molecular, da ordem de 0,001 nm (1 pm) é comparável a uma linha de absorção atômica. Além disso, a correção do BG pode ser feita com lâmpada de arco de D₂.¹¹⁸

A aplicabilidade das lâmpadas HCL específicas foi demonstrada inicialmente por Fuwa *et al.*¹²⁷, os quais investigaram o uso de HCL de Pt para medições de absorção molecular da molécula de AlF a 227,45 nm em um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite. Neste estudo, o uso da lâmpada de HCL de Pt apresentou melhor desempenho quando comparada a

HCL de D₂, já que a largura da fenda espectral não tem efeito muito significativo sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF, como ocorre com a lâmpada de HCL de D₂. Além disso, foi também demonstrada a aplicabilidade da correção de fundo simultânea com lâmpada de arco de D₂.

No Japão, em 1977, Fuwa *et al.*¹¹⁷ publicaram um artigo envolvendo a determinação de F por MAS usando vaporização por chama e forno do tipo *carbon rod*. A determinação de F foi feita usando um espectrômetro de absorção atômica convencional de feixe duplo, equipado com lâmpada HCL de D₂, como fonte e correção do BG com medida da absorbância a 228,1 nm. Neste estudo, a performance das chamas ar/acetileno e ar/óxido nitroso na geração de AIF foi comparada e também foram feitos estudos para *carbon rod furnace* (curvas de pirólise e vaporização). Os autores também investigaram o efeito da quantidade de Al³⁺ adicionado (como solução de Al(NO₃)₃), o efeito da largura da fenda espectral, efeito da adição de outros íons metálicos no incremento do sinal do AIF e o efeito supressor no sinal do AIF na presença de ácidos. A maior sensibilidade, a qual foi expressa pela massa característica (m_0), foi para a vaporização com chama ar/óxido nitroso ($m_0 = 24 \mu\text{g L}^{-1}$) em comparação com as chamas ar/hidrogênio e ar/acetileno, ambas com $m_0 = 400 \mu\text{g L}^{-1}$ de F. Já para a vaporização do AIF no *carbon rod furnace*, as melhores temperaturas foram de 1000 °C para pirólise e de 2400 °C para vaporização, com um limite de quantificação de 0,021 ng de F. O efeito da fenda espectral foi evidenciado pelo decréscimo da absorbância com fendas espectrais superiores a 0,03 nm. Quanto a adição de outros íons, os autores observaram um incremento do sinal do AIF com a adição de Ni e Sr, o qual foi acompanhado do decréscimo do sinal do BG.

Posteriormente, Fuwa *et al.*¹²⁸ também desenvolveram métodos para determinação de Cl e Br por MAS, medindo a absorção molecular das moléculas AlCl e AlBr, respectivamente. Com a mesma instrumentação usada no trabalho anterior, os autores estudaram a influência dos mesmos parâmetros investigados previamente. As massas características obtidas foram de 0,21 ng para Cl e 1,1 ng para Br. Os métodos desenvolvidos foram aplicados para a determinação de Cl e

Br em material botânico em soluções (após decomposição por via seca) de alguns compostos orgânicos.

Paralelamente, Dittrich *et al.*¹³⁵⁻¹⁴³ publicaram uma série de artigos abordando a aplicabilidade da determinação de halogênios por MAS para uma série de moléculas diatômicas de haletos de Al, Ga e In, principalmente. Os estudos foram feitos usando espectrômetro de absorção atômica com feixe-duplo com vaporização por forno de grafite e lâmpada HCL de D₂ como fonte de radiação.

Os estudos de Dittrich *et al.*¹²⁹⁻¹³⁷ envolveram principalmente a obtenção e a caracterização de espectros de absorção molecular das moléculas diatômicas de haletos. Os mesmos autores também estudaram os principais aspectos envolvidos na formação das moléculas diatômicas, como as proporções molares entre o metal e o haleto e as temperaturas de pirólise e vaporização ideais, além da influência da presença de outros íons sobre o sinal de absorção molecular. Entretanto, nessas publicações iniciais, a técnica não foi explorada para determinação de halogênios em amostras reais.

Com base em seus trabalhos anteriores, Dittrich *et al.*¹³⁷ publicaram em 1984 um artigo reportando resultados e condições definitivas para aplicações analíticas envolvendo MAS. Nessa publicação, foram reportadas as condições necessárias para melhorar a sensibilidade e minimizar as interferências das matrizes, para a determinação dos halogênios baseada na formação de moléculas diatômicas mais viáveis para cada caso. Dentre os principais aspectos considerados pelos autores, pode-se destacar:

- (i) O limite de detecção alcançado para cada halogênio depende peculiarmente do tipo de transição eletrônica envolvida e do coeficiente de adsorção da molécula MX (M: metal; X: halogênio) em fase de vapor associado à magnitude do sinal de BG e suas flutuações;
- (ii) Paralelamente, a concentração da molécula MX em fase de vapor a uma determinada temperatura também é determinante da sensibilidade e no limite de detecção da técnica;

- (iii) A concentração da molécula MX em fase de vapor depende da energia de dissociação da molécula, da composição da matriz e do programa de aquecimento do forno de grafite;
- (iv) A intensidade do sinal de BG e suas flutuações afetam a precisão da técnica, a qual pode ser melhorada com alterações no programa de aquecimento do forno de grafite e com uma etapa preliminar de separação do analito da matriz.
- (v) Certas características da matriz, como soluções com valores de pH baixos (devido à presença de ácidos) podem resultar em perdas dos halogênios por volatilização na forma de seus respectivos ácidos enquanto que valores de pH elevados (presença de bases fortes) resultam em depressão da intensidade do sinal do analito;
- (vi) Durante a etapa de pirólise, a presença de água de hidratação no sólido pode resultar na hidrólise térmica, levando a perda do halogênio na forma de seu respectivo ácido.
- (vii) A hidrólise térmica acidental pode ser evitada pela adição prévia de um cátion auxiliar, normalmente de um elemento alcalino terroso, como Ba ou Sr, o qual atua como modificador químico, estabilizando termicamente o analito;
- (viii) Na etapa de vaporização deve haver um excesso do metal formador da molécula diatômica e sua vaporização deve coincidir com a vaporização do respectivo haleto;
- (ix) O desempenho da técnica depende da molécula absorvedora, devendo-se resguardar a formação de molécula em fase de vapor que apresente energia de dissociação elevada, de maneira geral maior do que 4 eV.

Cabe ressaltar que os trabalhos posteriores aos de Fuwa *et al.*^{117,127} e Dittrich *et al.*^{121,135-143} seguiram em grande parte as mesmas premissas da técnica desenvolvida inicialmente. Dessa forma, certos aspectos, como o tipo de molécula gerada, comprimentos de onda, programa de temperatura, modificador, foram

praticamente os mesmos nos trabalhos mais recentes.

2.6.1 Determinação de F por MAS

Fuwa *et al.*¹¹⁷ determinaram F por MAS em material botânico (*Orchard Leaves*, SRM 1571) e em compostos orgânicos fluorados, após etapa prévia de decomposição, onde obtiveram boas recuperações. A vaporização por chama e *carbon rod furnace* foram comparadas. A determinação de F foi baseada na absorção molecular de AlF a 227,5 nm com correção de BG a 228,1 nm. O uso de chama óxido nitroso/acetileno resultou em uma sensibilidade vinte vezes superior (concentração característica de 24 mg L⁻¹) em relação à vaporização com chamas ar/acetileno e ar/hidrogênio (concentração característica de 400 mg L⁻¹). Entretanto, foi necessário o uso de solução contendo Al a 0,8 mol L⁻¹ preparada a partir de uma solução de Al(NO₃)₃. Já para vaporização em *carbon rod furnace*, obtiveram uma sensibilidade bastante superior a vaporização por chama, com massa característica de 0,021 ng. As temperaturas de pirólise e atomização ajustadas foram 600 e 2400 °C, respectivamente, usando 10 µL de solução de Al a 0,01 mol L⁻¹ e Sr e Ni como modificadores (10 µL de cada solução a 0,05 mol L⁻¹). A faixa de trabalho situou-se entre 0,05 e 0,12 mg L⁻¹.

Em outra publicação, os mesmos autores¹³⁸ determinaram F em urina (*Freeze-Dried Urine*, SRM 2671) e soro sanguíneo, após etapa de decomposição. Apesar de usarem um espectrômetro com correção simultânea de BG com lâmpada de arco de D₂ e lâmpada HCL de Pt como fonte, as temperaturas de pirólise e atomização e as características do método permaneceram praticamente os mesmos.

Chiba *et al.*¹³⁹ determinaram F por MAS com vaporização por forno de grafite em leite bovino com introdução direta da amostra, sem nenhuma etapa prévia de decomposição da matriz, obtendo boa recuperação com teste de adição de analito. Neste trabalho os autores observaram a influência da adição de Sr como modificador para estabilização do haleto, bem como a necessidade de uma etapa de secagem das soluções de Al e de Sr, previamente a adição da amostra.

Entretanto, os autores usaram praticamente as mesmas condições em relação ao método desenvolvido por Fuwa *et al.*¹²⁸

Venkateswarlu¹⁴⁰, usando praticamente as mesmas condições que Fuwa *et al.*¹²⁸, desenvolveu um método para determinação de F em osso por MAS com vaporização em forno de grafite. Mesmo com uma etapa prévia de calcinação, a matriz da amostra, continuou rica em fosfato de cálcio, cuja presença tem efeito supressor sobre o sinal do AIF. Dessa forma, foi necessário adicionar fosfato de cálcio as soluções de referência de F usadas na curva de calibração e as amostras. O método foi validado comparando as determinações de F por MAS com a técnica ISE-F⁻. Em outra publicação, Venkateswarlu *et al.*¹⁴¹ também utilizaram a adsorção com fosfato de cálcio para extração de F (ou F⁻) após etapa de clivagem da ligação C-F (F orgânico) com difenila sódica em extratos aquosos de soro sanguíneo e posterior determinação de F por MAS e vaporização em forno de grafite.

Corvillo *et al.*¹⁴² determinaram F como AIF por MAS em água do mar a 227,5 nm e vaporização em forno de grafite, usando soluções de Al e Sr a 0,01 mol L⁻¹ (cada solução). Para minimizar as interferências causadas por cátions presentes na matriz, foram testados três procedimentos: (i) diluição por um fator de 20 vezes; (ii) diluição por um fator de 10 vezes e adição de NH₄NO₃, para remoção do Cl durante a pirólise e (iii) diluição por um fator de 5 vezes e passagem da amostra por uma coluna de troca iônica para remoção da matriz. Segundo os autores, os três procedimentos foram adequados para determinação de F em água do mar. O LOD obtido foi da ordem de 8 a 10 µg L⁻¹ e a faixa de trabalho foi de 20 a 150 µg L⁻¹.

O uso da MAS com vaporização por chama foi reportado para a determinação de F em creme dental por Camara *et al.*¹⁴³ A preparação da amostra consistiu na dissolução da amostra em água a quente e sonicação com banho de ultra-som e posterior centrifugação. A molécula diatômica AIF foi gerada em uma chama óxido-nitroso/acetileno com a aspiração da amostra misturada previamente com uma solução de Al(NO₃)₃ a 0,4 mol L⁻¹ acidificada a pH 1. Não

foram observadas interferências significativas devido a presença de outros íons. O LOD obtido com o método proposto foi de 60 mg L^{-1} e uma faixa de trabalho de 200 a 1900 mg L^{-1} .

Butcher¹²⁰ determinou F como AIF por MAS e vaporização com forno de grafite em creme dental e tecido de ostra (CRM Oyster Tissue, NIST 1566a). Como modificador, para estabilização do haleto durante a pirólise, o autor optou pela adição de solução contendo íons Ba ($55 \text{ } \mu\text{g Ba}$, a partir de solução de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), obtendo um LD de 160 pg e uma faixa de trabalho com duas ordens de magnitude. No mesmo trabalho, o autor determinou F em alguns compostos orgânicos fluorados, como ácido trifluoracético, para os quais reportou recuperações inferiores a 40%, atribuídas devido a perdas por volatilização durante a etapa de pirólise.

Recentemente, Heitmann *et al.*¹²⁴ determinaram F como GaF por MAS a $211,248 \text{ nm}$, usando HR-CS AAS com vaporização com chama ar/acetileno. O método desenvolvido foi aplicado à determinação de F em fertilizante fosfático (CRM *Super-phosphate*, BCR 33), após etapa prévia de decomposição da amostra. A solução obtida após a decomposição foi misturada com uma solução de contendo Ga a 10 g L^{-1} e introduzida no espectrômetro por aspiração com sistema de nebulização pneumática convencional. O LOD obtido foi de 1 mg L^{-1} com uma faixa linear de até $4,5 \text{ g L}^{-1}$, considerada bastante extensa. Este trabalho apresentou um caráter inovador devido, principalmente a dois aspectos: (i) o uso de um espectrômetro de alta resolução, o que resultou em melhor medição da região de absorção molecular da molécula de interesse, bem como excelente resolução e caracterização do sinal de BG e (ii) a integração da absorbância em duas dimensões, tanto no tempo, como em função do λ selecionado e suas vizinhanças, possibilitando o monitoramento de possíveis interferências.

Em outro trabalho, Heitmann *et al.*¹²⁵ usaram a técnica HR-CS AAS com vaporização em forno de grafite para a determinação de F como GaF, por MAS. A determinação de F foi feita em minério de zinco (CRM *Zinc Ore*, BCR 109) e proteína (CRM *Single Cell Protein*, BCR 274), após etapa prévia de decomposição

por via úmida com HNO_3 e extração com água a quente, respectivamente. A absorção molecular da molécula de GaF foi medida a 211,248 nm, usando Zr como modificador químico permanente, através de recobrimento do tubo de grafite, para estabilização do haleto durante a pirólise. As temperaturas de pirólise e vaporização foram de 500 e 2400 °C, respectivamente. Com essas condições, os autores reportaram uma massa característica de 13 pg e um LOD de 9 pg, com um limite superior de linearidade de 5000 pg. Neste trabalho, pode-se destacar o uso de modificador permanente para estabilização do analito, o uso de forno de grafite com aquecimento transversal (diferentemente dos trabalhos anteriores) e a operação do programa de aquecimento com baseado no conceito STPF.

O trabalho mais recente envolvendo a determinação de F por MAS foi reportado por Flores *et al.*¹⁴⁴, que diferentemente dos trabalhos anteriores, empregaram a análise direta de sólidos por forno de grafite para a determinação de F em carvão mineral e alumina. Este método é parte do trabalho abordado pela presente tese de doutorado e será discutida com mais detalhamento no Item 4.

2.6.2. Determinação de Cl por MAS

A primeira aplicação da MAS para determinação de Cl foi reportada por Fuwa *et al.*¹²⁷, com a geração da molécula AlCl e a medição da absorção molecular a 261,4 nm usando correção do sinal de BG em 260,1 nm. A instrumentação usada foi a mesma citada em um trabalho anterior dos mesmos autores, porém para determinação de F. A determinação de Cl foi aplicada para material botânico (CRM *Orchard Leaves*, SRM 1571) e alguns compostos organoclorados, com boas recuperações para essas amostras. Para a determinação de Cl com vaporização por chama óxido-nitroso/acetileno, a solução da amostra previamente misturada com uma solução contendo Al a 1 mol L^{-1} , foi aspirada usando um sistema de aspiração convencional. Entretanto, os autores não citaram informações mais detalhadas da técnica de vaporização por chama. No mesmo trabalho, Cl também foi determinado nas mesmas amostras citadas acima usando MAS com vaporização em *carbon rod furnace*, onde as amostras

foram introduzidas juntamente com soluções contendo Al e modificadores químicos Sr/Fe ou Sr/Co. Neste caso, o Sr tem a função de estabilizar termicamente o Cl durante a pirólise e o Fe e Co atuam reduzindo a intensidade do sinal do BG. Para esta técnica, os autores reportaram o uso de temperaturas de pirólise de até 1300 °C e de 2200 °C para vaporização obtendo uma massa característica de 0,12 ng de Cl.

Seguindo praticamente as mesmas condições operacionais de Fuwa *et al.*¹²⁷, Butcher¹²⁰ usou a técnica MAS para determinação de Cl como AlCl usando chama óxido-nitroso/acetileno para vaporização e uma lâmpada HCL de chumbo como fonte de radiação. O limite de detecção obtido foi de 180 mg L⁻¹. Segundo o autor, foi possível a determinação de Cl em compostos orgânicos com boa exatidão, mas com baixa precisão. A determinação de Cl não foi possível para leite em pó e enxaguante bucal, devido a interferências causadas pela presença de íons concomitantes. No caso de enxaguante bucal, a interferência foi atribuída a presença de etanol, que neste caso tem um efeito supressor sobre o sinal de absorção molecular do AlCl, conforme demonstrado pelo autor.

A determinação de Cl como AlCl, por MAS usando HR-CS AAS foi reportada por Heitmann *et al.*¹¹⁹ recentemente, onde os autores utilizaram a mesma instrumentação citada em trabalhos anteriores. A molécula de AlCl foi gerada com a adição de 10 µL de solução contendo Al a 1 g L⁻¹, e 10 µL de solução contendo Sr como modificador, com leitura da absorbância a 261,42 nm. Nessas condições foi possível aplicar uma temperatura de pirólise de até 500 °C, sem perdas de analito, e a vaporização a 2200 °C. Como esperado, os autores reportaram uma sensibilidade superior ao sistema de vaporização por chama, o que foi demonstrado pelo baixo limite de detecção (70 pg) e massa característica (300 pg). A aplicabilidade do método foi demonstrada com a determinação de Cl em farinha de centeio (CRM *Rye Flour*, IAEA V-8). A partir de alguns trabalhos anteriores, em que a adição de Co juntamente com Al e Sr era usada para melhorar a sensibilidade do sinal de absorbância do AlCl, Heitmann *et al.* investigaram adição de Co para tentar elucidar seu efeito sobre o sinal do AlCl.

Surpreendentemente, os autores concluíram que a adição de Co não é necessária, pois não foi verificado nenhum efeito positivo da adição de Co na intensidade do sinal do AlCl, sendo observado apenas um sinal de absorção atômica do Co no mesmo λ de absorção do AlCl.

Subsequentemente, Heitmann *et al.*¹²⁵ desenvolveram um método para determinação de Cl como InCl por MAS, usando HR-CS AAS, com vaporização por chama ar/acetileno, com leitura da absorbância a 267,24 nm e aspiração da amostra misturada a uma solução contendo 10 mg L⁻¹ de In. Com esse método, foi reportada a determinação de Cl em amostras de sedimento marinho (CRM *Marine Sediment*, HISS-1 e PACS-2; e CRM *Milk Powder*, BCR 151), após etapa de extração (sedimento marinho) e decomposição (leite em pó) com HNO₃. O efeito de alguns metais de transição e de ácidos foi estudado pelos autores, sendo observado que entre os vários metais testados, apenas Cu e Ga têm efeito mais significativo por formarem moléculas diatômicas (CuCl e GaCl) estáveis com o Cl na chama. Quanto à interferência causada por ácidos, foi verificada a necessidade de adição de solução de Ca(NO₃)₂ a 1% m/v de Ca. Com este método, o LD obtido foi de 3 mg L⁻¹, com uma faixa linear de três ordens de magnitude. O uso da chama ar/acetileno foi destacado como uma vantagem em relação à determinação de Cl como AlCl, que requer o uso de chama óxido nitroso/acetileno.

2.6.3 Determinação de Br por MAS

Fuwa *et al.*¹²⁸ demonstraram inicialmente a aplicabilidade da determinação de Br como AlBr por MAS com vaporização em *carbon rod furnace*, com leitura da absorbância a 279,0 nm e correção de fundo a 281,5 nm, com fenda spectral de 0,16 nm. Neste trabalho, os autores reportaram que o LD é de 1,1 ng. A determinação de Br foi aplicada para compostos organobromados e KBr.

Butcher¹²⁰ também reportou a determinação de Br como AlBr (a 279,0 nm, HCL As) e como InBr (a 284,3 nm, HCL Cr) com vaporização por chama óxido-

nitroso acetileno. Entretanto os limites de detecção obtidos, de 25 g L⁻¹ para AlBr e 500 mgL⁻¹ para InBr, foram considerados bastante elevados.

Recentemente, Okruss *et al.*¹²⁶ usaram HR-CS AAS para determinação de Br por MAS, como AlBr (a 278,914 nm) e CaBr (a 625, 315 nm), com vaporização em forno de grafite. As temperaturas de pirólise e vaporização foram de 900/2100 °C para AlBr e 1400/1800 °C para CaBr. Para a formação de AlBr, foi necessária a adição prévia de Ba como modificador para estabilizar o analito durante a etapa de pirólise. Os autores demonstraram a viabilidade do uso tanto de AlBr como de CaBr para determinação de Br por MAS. Foram observadas interferências da presença dos íons Cl⁻, Al³⁺, K⁺ e Na⁺ para CaBr, mas não para AlBr. Entretanto, a presença de ácidos inorgânicos (HNO₃, H₃PO₄ e H₂SO₄) interferiram na determinação de Br como AlBr. Os métodos foram aplicados a determinação de Br em NaCl e Bromazepam, com um LD de 2 ng e uma faixa linear de até 250 ng de Br.

2.6.4 Determinação de I por MAS

Com relação ao uso de MAS para determinação de I, observa-se que a técnica tem sido explorada minimamente, reduzindo-se a apenas duas publicações em periódicos, sobre o assunto. Conforme demonstrado por Dittrich e Schneider¹³³, dentre algumas moléculas diatômicas de I (AgI, All, Pbl e TII), somente TII tem potencial para sua utilização em MAS para determinação de I. Dittrich e Schneider investigaram a potencialidade da determinação de TII por MAS com vaporização por forno de grafite, com leitura da absorbância a 380,4 nm. Foi possível aplicar temperatura de pirólise de até 500 °C, sem perda de I, e vaporização a 2400 °C. Apesar do LD obtido (160 ng) ser relativamente baixo, Dittrich e Schneider reportaram a ocorrência de sinais intensos de BG, os quais afetam a precisão das medidas.

Posteriormente, Zhi-he e Hui-ming¹¹⁶ reportaram a determinação de I em águas naturais e material botânico após etapa de decomposição. O I foi

determinado como TII por MAS e vaporização por forno de grafite a 202 nm, com lâmpada HCL de ouro como fonte e com correção por lâmpada de arco de D₂. Segundo os autores, a determinação de I foi possível com o uso de uma temperatura de pirólise a 500 °C, com a adição de Ca como modificador, e a temperatura de vaporização de 2000 °C.

Em 2009 Welz *et al.*¹⁴⁵ publicaram uma excelente revisão bibliográfica sobre a determinação de enxofre, fósforo e halogênio por MAS com vaporização por chama e forno. Nesta revisão, são discutidos os principais aspectos sobre os métodos que envolvem MAS e os principais parâmetros analíticos e interferências. Os métodos de detecção e correção de BG também são abordados quanto a sua aplicabilidade.

2.7. Análise direta de sólidos por forno de grafite

Em AAS, a maioria dos métodos convencionais de análise requer que a introdução da amostra a ser introduzida esteja em solução, embora formas alternativas de introdução de amostras, como as formas de vapor e sólida (direta e como suspensão) sejam possíveis.^{146,147} A técnica de introdução de amostras sólidas, aqui denominada de amostragem de sólidos (DSS, do inglês, *direct solid sampling*) tem sido estudada e implementada desde o desenvolvimento dos primeiros equipamentos de GF AAS.¹⁴⁸

A retomada recente da técnica DSS-GF AAS foi possível, portanto, devido às melhorias instrumentais desenvolvidas nos trabalhos reportados por Slavin na década de 1980.^{149,150} Entre os principais aspectos, pode-se destacar: (i) implementação de plataformas de L'vov (recobrimento com grafite pirolítico); (ii) alta taxa de aquecimento; (iii) interrupção do fluxo de argônio durante a etapa de vaporização, integração do sinal analítico com tempo de retardo de apenas milissegundos durante a vaporização; (iv) adição de modificador químico e (v) corretor de fundo por efeito Zeeman. Desse conjunto de melhorias implementadas na instrumentação de GF AAS, é derivado o conceito STPF (do inglês, *stabilized temperature platform furnace*).

A operacionalidade da técnica de DSS em equipamentos de GF AAS é considerada bastante simples, pois requer apenas a instalação de um acessório mecânico para introdução da amostra no forno de grafite e como modificação da configuração original do equipamento é necessária apenas a remoção de uma das janelas laterais de quartzo do tubo de grafite para introdução da plataforma contendo a amostra.¹⁵¹

Na Fig. 9, está mostrado o acessório para amostragem de sólidos desenvolvido por Nowka *et al.*¹⁵² Atualmente, apenas um modelo de equipamento com acessório para DSS-GF AAS é disponível comercialmente. Esta técnica envolve operações relativamente simples por parte do operador, que consistem em pesagem preliminar da amostra diretamente em uma plataforma de grafite e a introdução desta plataforma no interior do forno de grafite. Esta introdução pode ser manual, com auxílio de uma pinça, ou por meio de forma automatizada.¹⁵¹

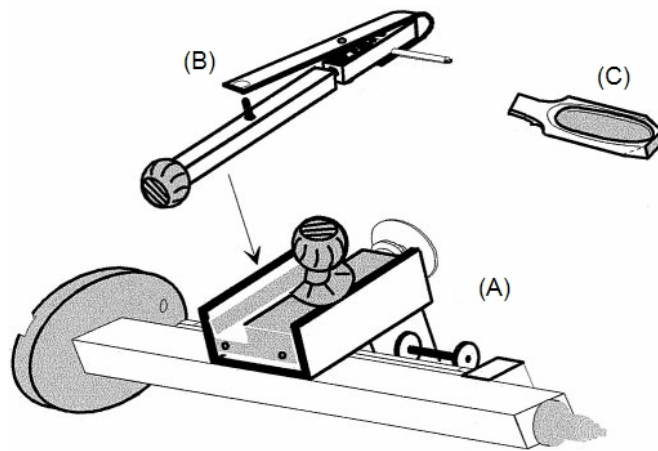


Figura 9. Acessório comercial (Analytik Jena) para introdução de amostras sólidas no forno de grafite: (A) dispositivo principal, fixado no compartimento do forno de grafite, (B) pinça metálica conectada no dispositivo principal usada para transporte introdução da plataforma de grafite no vaporizador e (C) plataforma de grafite. Adaptado Nowka *et al.*¹⁵²

Pelo fato da amostra sólida ser introduzida em batelada no forno de grafite os problemas de transporte são minimizados em relação aos sistemas convencionais de introdução de amostra líquida ou de suspensão. Porém, outros aspectos, como massa de amostra, homogeneização da matriz, concentração de analito e calibração são importantes para o funcionamento adequado da técnica DSS.¹⁵³

Apesar da possibilidade de introdução de pedaços inteiros de peças sólidas no método DSS-GF AAS¹⁵⁴, a maioria das matrizes devem ser submetidas previamente a uma etapa de cominuição, onde o principal objetivo é garantir a homogeneidade da amostra, o que de maneira geral pode ser obtidos com tamanho de partículas inferior a 10 μm .¹⁵⁵

A massa de amostra também deve estar em uma faixa de compromisso, de modo que não influencie sobre a taxa de vaporização do analito a partir da matriz durante a etapa de vaporização. Aumentando excessivamente a massa de amostra problemas de subestimação de resultados podem ocorrer, conforme já reportado na literatura.¹⁵⁶ Além disso, o excesso de gases gerados a partir de componentes da matriz durante a etapa de vaporização pode causar em erros durante correção do sinal de BG, como por exemplo, a ocorrência do efeito de *overcorrection*.¹⁵⁷

A calibração do método para DSS-GF AAS pode ser feita basicamente de quatro formas: (i) com adição de massas crescentes de um mesmo CRM de composição e tamanho de partícula mais próximas possível da matriz a ser analisada; (ii) com CRM's de diferentes com concentrações de analito; (iii) pelo método de adição padrão de analito sobre a matriz a partir de soluções de referência e (iv) com calibração linear a partir de soluções de referência aquosas.^{158,159}

Quanto a calibração com CRM's, comercialmente são pouco disponíveis os CRM's com valores de concentração certificados para a maioria das matrizes, além de casos em que a certificação do CRM é válida apenas para massas normalmente superiores as usadas em DSS-GF AAS.^{155,157}

Preferencialmente a calibração linear com soluções de referência aquosas tem sido bastante reportada, pois esta apresenta algumas vantagens, como a facilidade de manipulação, o baixo custo e ausência de problemas de homogeneidade e tamanho de partícula. Entretanto, é necessário que o mecanismo de vaporização do analito a partir da matriz da amostra seja similar ao da solução de referência. Como requisito, a temperatura de vaporização para a matriz sólida e solução deve ser a mesma e os valores de absorvância em área de pico devem resultar em massas características sem diferença significativa.^{158,159}

Atualmente, os estudos envolvendo DSS-GF MAS são limitados apenas a determinação de metais em diversas matrizes, o que pode ser constatado em quase que na totalidade dos trabalhos reportados.^{153,159} Isoladamente, Flores et al. reportaram dois trabalhos inéditos usando DSS-GF MAS, envolvendo a determinação de F em alumina e coque de petróleo e Cl em coque de petróleo, respectivamente. Nos dois trabalhos, foi usado o sistema comercial para DSS-GF AAS e foi possível a calibração linear com soluções de referência aquosas.^{144,160} No entanto, é previsível que a determinação de outros halogênios e aplicações em outras matrizes seja foco de novos estudos envolvendo DSS-GF MAS.

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 arco de deutério e um acessório para introdução manual de amostras sólidas modelo SSA 5 (Analytik Jena).

Todas as medições foram feitas em um forno de grafite com aquecimento transversal, usando tubos de grafite com tratamento pirolítico próprios para análise direta de sólidos (Analytik Jena, Art. n° 07-8130325). As amostragens foram feitas com a pesagem direta das amostras sólidas sobre plataformas de grafite com tratamento pirolítico (Analytik Jena, Art. n° 407-A81.312) .

Conforme mostrado na Tabela 4, foram empregadas fontes de radiação do tipo HCL (lâmpada de cátodo oco) e condições específicas para cada λ usado para as medições de absorbância das moléculas diatômicas dos halogênios determinados.

Tabela 4. Parâmetros usados para determinação de F, e Cl por GF MAS.

Elemento	Molécula diatômica	λ (nm)	Fenda espectral (nm)	Fonte (HCL)	Corrente da HCL (mA)
F	AIF	227,5	0,8	Pt	12,5
Cl	AICl	261,4	0,8	Pb	5,0

A pesagem das amostras foi feita em uma microbalança modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) com resolução de 0,001 mg. A calibração do equipamento foi feita com soluções aquosas para os halogênios determinados empregando pipetagem manual de volumes crescentes de soluções de referência

aquosas diretamente na plataforma. A balança e as micropipetas foram periodicamente aferidas, empregando-se pesos para comparação entre o volume e o peso de água, respectivamente. Os tubos de grafite foram, inicialmente, condicionados termicamente usando o programa de formatação próprio do espectrômetro de absorção atômica.

3.2 Curvas de pirólise e vaporização

Inicialmente, foram estabelecidas as curvas de pirólise e vaporização para cada halogênio investigado, para as amostras sólidas e soluções de referência aquosas, cujas temperaturas mais adequadas foram posteriormente aplicadas nos programas de temperatura/tempo usados para cada halogênio. Os valores das absorbâncias integradas para os analitos nas amostras sólidas foram normalizados para identificação das temperaturas de pirólise e vaporização mais adequadas.

3.3 Programas de aquecimento

Os programas de aquecimento e outras condições usadas para a determinação de cada halogênio estão mostrados na Tabela 5. De modo geral, para todos os halogênios, os procedimentos consistiram na introdução com micropipetas da solução do metal formador da molécula diatômica com o halogênio de interesse e da solução contendo o modificador químico para estabilização do analito durante a etapa de pirólise. Em seguida, foi aplicada a etapa de “secagem 1” (Tabela 5), para remoção da água de solvatação e uma segunda etapa, a uma temperatura mais elevada, denominada “secagem 2” (Tabela 5) para remoção da água de hidratação. Após o resfriamento do sistema de vaporização a temperatura ambiente, a amostra foi pesada ou a solução de referência foi pipetada sobre a plataforma. Então, novamente, o programa de temperatura foi executado com as etapas de pirólise e vaporização em temperaturas previamente ajustadas. Após a integração dos sinais de absorbância, uma etapa complementar de limpeza foi aplicada.

Tabela 5. Programas de aquecimento usados para a determinação de F, e Cl por GF MAS.

Etapa	Elemento	
	F	Cl
Adição de reagente (10 μ L) + modificador (10 μ L)	Al/Ba	Al/Sr
<u>Secagem 1</u>		
Temperatura, $^{\circ}$ C	120	120
Rampa, $^{\circ}$ C s $^{-1}$	20	20
Tempo, s	30	30
Vazão de Ar, L min $^{-1}$	2,0	2,0
<u>Secagem 2</u>		
Temperatura, $^{\circ}$ C	600	600
Rampa, $^{\circ}$ C s $^{-1}$	50	50
Tempo, s	30	30
Vazão de Ar, L min $^{-1}$	2,0	2,0
<u>Resfriamento (25 $^{\circ}$C)</u>		
<u>Pesagem da amostra ou pipetagem da solução de referência</u>		
<u>Pirólise</u>		
Temperatura, $^{\circ}$ C	800	700
Rampa, $^{\circ}$ C s $^{-1}$	60	60
Tempo, s	60	60
Vazão de Ar, L min $^{-1}$	0,5	0,5
<u>Vaporização</u>		
Temperatura, $^{\circ}$ C	2300	2100
Rampa, $^{\circ}$ C s $^{-1}$	3000	3000
Tempo de integração, s	5	7
Vazão de Ar, L min $^{-1}$	0,0; 0,5	0,0; 0,5
<u>Limpeza</u>		
Temperatura, $^{\circ}$ C	2500	2500
Rampa, $^{\circ}$ C s $^{-1}$	3000	3000
Tempo, s	4	4
Vazão de Ar, L min $^{-1}$	2,0	2,0

3.4 Curvas de calibração para F e Cl

As curvas de calibração, para os elementos investigados, foram construídas a partir de pipetagem manual de volumes crescentes de soluções de referência aquosas diretamente na plataforma, variando entre 5 e 20 μL . Foram obtidas curvas de calibração em duas faixas de concentração, variando-se apenas a vazão de argônio na etapa de vaporização. Na faixa inferior, não se aplicou fluxo de argônio durante a vaporização. Já para a faixa de concentração superior, durante a vaporização, aplicou-se um fluxo de argônio com vazão de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ (*mini-flow*), resultando em diminuição da sensibilidade.

Após a obtenção das curvas de calibração e usando as condições previamente estabelecidas, cada halogênio foi determinado por amostragem direta de sólidos, com cinco replicatas de cada amostra. Foram introduzidas massas de amostras variáveis, porém dentro de uma determinada faixa de massa permissível, previamente determinada.

3.5 Tratamento dos resultados

Os métodos desenvolvidos para cada halogênio foram validados pela determinação paralela de cada halogênio em CRM's ou por comparação com resultados obtidos com outros métodos de determinação. Para comparação de médias, usou-se o teste *t-Student*, considerando um nível de confiança de 95%.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) para cada elemento foram calculados a partir da máxima quantidade de amostra que poderia ser introduzida dentro da faixa linear usada para cada elemento, considerando-se também a recomendação da IUPAC ($B + 3\sigma$ e $B + 10\sigma$, sendo σ o desvio padrão de 10 leituras consecutivas do branco e B o valor do branco).

3.6 Reagentes e amostras

A água usada neste trabalho foi destilada, desionizada e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q (Millipore Corp., Bedford, EUA), com resistividade mínima de 18,2 M Ω cm.

Para a descontaminação dos diversos materiais utilizados foi empregada imersão em solução de HNO₃ a 10% m/v, diluído a partir do ácido concentrado P.A. (65%, Art. n° 1.00456.1000, Merck, Alemanha) por 24 h e posterior lavagem com água.

As soluções de referência aquosas de F, Cl, Br e I foram feitas a partir de diluição de soluções estoque de 1000 mg L⁻¹ em água, preparadas a partir de seus sais, respectivamente: KF (Art. n° 1.04994.1000, Merck), NaCl (Art. n° 1.06404.1000, Merck) e NaBr (Art. n° 1.06360.1000, Merck).

Também foram empregadas soluções preparadas a partir dos seguintes sais: Al(NO₃)₃·9H₂O (Art. n° ALFAA14579.36, Merck), Ba(NO₃)₂ (Art. n° 1.01729.0500, Merck) e Sr(NO₃)₂ (Art. n° 1.07872.0250, Merck).

Conforme mostrado abaixo, os halogênios foram determinados em CRM's e amostras com concentrações conhecidas dos halogênios de interesse.

- NIST 1632b e NIST 1635 (do National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, EUA);
- BCR 40 (do Community Bureau of Reference), Bruxelas, Bélgica;
- SARM 19 (do South Africa Reference Material), Randbourg, África do Sul;
- Alumina Sigma-Aldrich (Al₂O₃), grau cromatográfico (pureza 99.7% e tamanho médio de partícula menor que 10 μ m). A determinação de F nesta amostra foi feita por ISE-F⁻, após etapa prévia de decomposição por piroidrólise⁷².
- Amostras de coque, fornecidas pela Gerência de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos (TPAP) do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).

Todas as amostras de CRM's foram secas conforme os procedimentos indicados nos respectivos certificados. As amostras de alumina e coque foram

secas em estufa a 105 e 80 °C, respectivamente. As amostras de coque foram cominuídas em gral de ágata até atingirem um tamanho de partícula inferior a 100 μm . Para a amostra de alumina, não foi necessária a etapa de cominuição, uma vez que a granulometria era inferior a 100 μm .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação de Flúor por MAS

4.1.1 Investigações iniciais sobre a formação de AIF

Investigou-se de forma preliminar a formação da molécula AIF com introdução de soluções aquosas no forno de grafite a partir de algumas condições experimentais reportadas em publicações anteriores.¹¹⁸ Um programa de aquecimento similar ao mostrado na Tabela 6 foi usado para esses testes. O λ foi monitorado em $\lambda = 227,5$ nm. Como fonte de radiação, usou-se uma lâmpada HCL de Pt, com corrente de 12,0 mA, com fenda espectral de 0,8 nm.

Inicialmente, duas formas de adição das soluções contendo Al e F foram testadas: (i) a introdução simultânea de soluções contendo Al e F e (ii) a adição individual de cada solução, sendo a solução contendo Al adicionada previamente, seguida de uma etapa de secagem e a subsequente adição da solução contendo F. Os efeitos da adição de Sr e Ba sobre a formação de AIF e sobre a intensidade do sinal de BG também foram investigados.

4.1.2 Influência da largura da fenda espectral sobre o sinal de absorção molecular do AIF

A influência da largura da fenda espectral sobre o sinal de absorção molecular do AIF foi estudada variando-se as fendas espectrais disponíveis no equipamento AAS 5 EA (0,2; 0,5; 0,8 e 1,2 nm). Cabe ressaltar, que para cada largura de fenda testada, foram necessários ajustes nas correntes das fontes de HCL de Pt e da lâmpada de arco de D₂ com relação a diferença de potencial aplicado na fotomultiplicadora do equipamento. Com esse estudo, foi possível verificar se a largura da fenda espectral selecionada exerce algum efeito sobre a altura ou a área do sinal de absorbâncias do AIF e do BG. Conforme mostrado na Fig. 10, quando a largura da fenda foi variada de 0,2 a 1,2 nm, não foi observada

nenhuma distorção significativa sobre a intensidade do sinal de absorbâncias do AIF em relação a área e a altura.

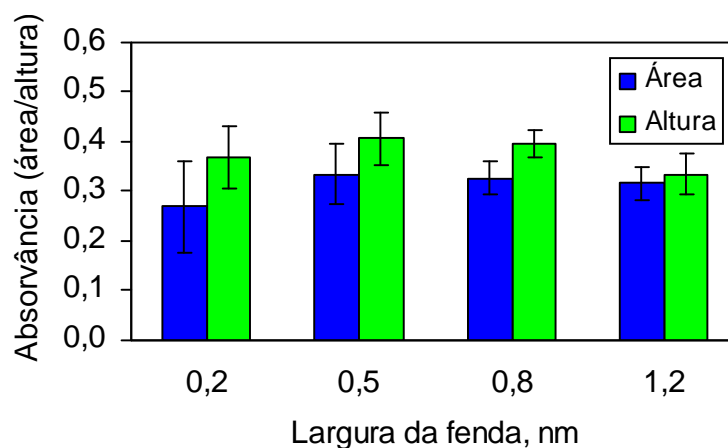


Figura 10. Influência da largura da fenda espectral sobre a intensidade do sinal de absorvância do AIF (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F (20 μl de solução contendo F a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$); massa de Ba: 10 μg ; temperaturas de pirólise e vaporização de 800 $^{\circ}\text{C}$ e 2300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de SD.

O mesmo comportamento da intensidade do sinal de absorbâncias do AIF em relação a largura da fenda espectral também foi reportado em trabalhos anteriores, os quais também usaram HCL de Pt como fonte de radiação. Os efeitos da largura da fenda espectral são mais pronunciados quando se usa uma fonte do tipo contínua, a qual requer larguras de fenda espectral inferiores a 0,1 nm.¹²⁷ Com relação à fonte HCL de Pt, deve-se evitar o uso de larguras de fenda espectral superiores a 1,2 nm, pois o Al tem uma linha de absorção atômica bastante intensa a 226,9 nm, resultando em interferência espectral sobre o sinal de absorção molecular do AIF (227,5 nm).

Outro aspecto que está mostrado na Fig. 10 refere-se às diferenças de desvios-padrão para as diferentes larguras de fenda espectral testadas. Quando se usou larguras de fenda espectral inferiores a 0,8 nm, observou-se uma

diminuição na precisão das medidas. Pelo fato do $\lambda = 227,5$ nm ser referente a uma linha de emissão pouco intensa da fonte HCL de Pt, para fenda espectral com larguras menores que 0,8 nm, foi necessário aplicar correntes bastante elevadas a fonte HCL de Pt, porém mesmo assim a diferença de potencial aplicado na fotomultiplicadora ainda foi elevado. Essas condições causam maior ruído no sistema de detecção do equipamento, o que resultou em uma maior variação dos resultados. Dessa forma, o uso de fenda espectral com largura de 0,8 nm foi selecionado para os estudos subseqüentes.

4.1.3 Influência da adição de Al e Ba sobre a absorção molecular do AIF

Como mostrado na Fig. 11, a adição prévia de Al no forno de grafite é essencial para a formação da molécula de AIF. De forma a ajustar a quantidade adequada de Al para a formação de AIF, investigou-se o efeito da presença de Al com a adição prévia de 10 μ L de soluções contendo massas variáveis de 0 a 10 μ g de Al. A adição de incrementos crescentes de Al tem um efeito positivo, sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF, aumentando a sensibilidade. Além disso, ficou demonstrada a dependência da presença de um excesso de Al em relação ao F no meio reacional. Praticamente, não houve diferenças significativas sobre a intensidade do sinal do AIF quando usou-se massas de 1 e 2,5 μ g de Al. Porém, como houve o intuito de trabalhar com faixas de analito superiores a 5 ng, optou-se pela adição de 2,5 μ g de Al para os testes subseqüentes.

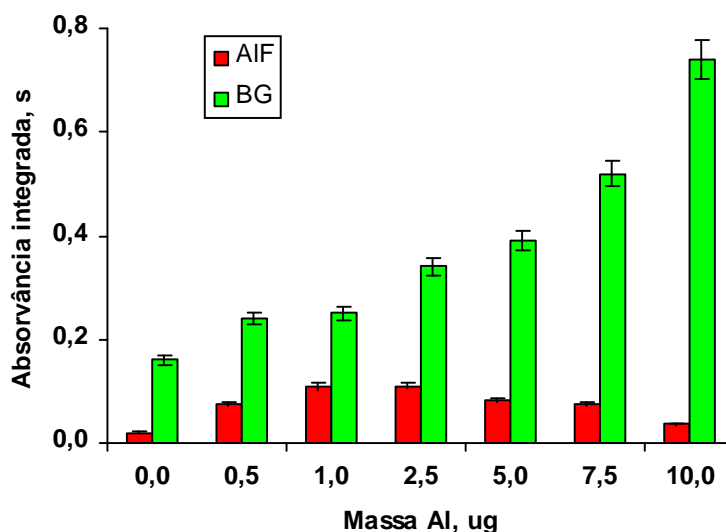


Figura 11. Influência da massa de Al sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 5 ng F ($5 \mu\text{l}$ de solução contendo F a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$); massa de Ba: $10 \mu\text{g}$; temperaturas de pirólise e vaporização de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD.

Outro aspecto observado foi o aumento significativo da altura do sinal do BG, com a adição de massas superiores a $2,5 \mu\text{g}$ de Al, o que resultou em diminuição do sinal de absorvâncias do AIF. Apesar de não mostrado na Fig 11, esse efeito pode ser explicado pela ocorrência de erro na correção do BG quando este apresenta valores em altura com magnitude significativamente maior que o sinal do analito. Este efeito é conhecido também como *overcorrection*¹²², e deve-se, em algumas situações, a incapacidade de correção do sinal de BG usando sistema de correção com lâmpada de arco de D_2 , resultante de condições onde há um BG muito intenso e, às vezes, quando o meio responsável por gerar o BG aparece de forma muito intensa e rápida dentro do vaporizador. Como o *overcorrection* foi observado inclusive com soluções aquosas de Al e F, pode-se atribuir esse efeito a presença de uma Al gasoso com absorção a $226,92$ ou

espécies de Al, como por exemplo, AlO e Al₂O, que apresentam espectros de absorção molecular contínuos com temperaturas de aparecimento entre 2100 e 2450 °C. Todavia, no presente trabalho, não a causa exata do fenômeno de *overcorrection* não foi identificada, mas foi possível a prevenção deste efeito, com a limitação da massa de Al adicionada.

A partir do estudo do efeito do Al para a formação de AIF em fase gasosa, passou-se a investigar a estabilização térmica do F durante a etapa de pirólise com o uso de modificador químico. Com base em trabalhos anteriores, testou-se inicialmente a adição de estrôncio (Sr), a partir de soluções de Sr(NO₃)₂ e comparou-se com a adição de Ba¹¹⁸. Apesar de não mostrado aqui, o Ba levou a obtenção de sinais mais intensos de absorção molecular e medidas de absorbâncias com RSD menores. Além disso, segundo Itai *et al.*¹⁶¹, o Sr possui uma linha de absorção atômica em 227,5 nm, o que resulta em erros de exatidão nas medidas de absorção molecular do AIF. Então, optou-se pelo uso do Ba como modificador químico.

O efeito do Ba como modificador químico para estabilização térmica do F está mostrado na Fig. 12, onde se pode observar a variação da intensidade dos sinais de absorção molecular do AIF (área) e do sinal de BG (altura), com incrementos de massas de Ba 0 a 30 µg.

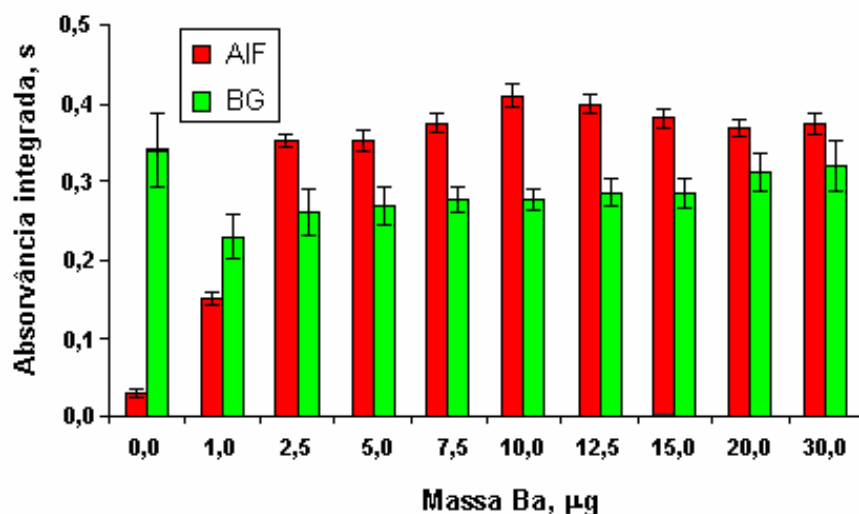


Figura 12. Influência da massa de Ba sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AIF (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F (20 µl de solução contendo F a 1000 µg L⁻¹); massa de Al: 2,5 µg; temperaturas de pirólise e vaporização de 800 °C e 2300 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD.

A adição de massas a partir de 2,5 µg de Ba resultou na estabilização térmica do F durante a etapa de pirólise, evitando sua perda por volatilização e, conseqüentemente, aumentou a sensibilidade do método. Todavia, a adição de massas de Ba superiores a 10 µg não resultou em um aumento significativo da intensidade do sinal de absorção molecular do AIF, mesmo quando foram adicionados 30 µg. Com relação ao sinal de BG, ao contrário do Al, a presença de Ba mesmo em massas relativamente altas não contribuiu para o aumento do sinal do BG. Como as intensidades dos sinais de BG mostrados na Fig. 12, permaneceram relativamente constantes em relação à massa de Ba, o fenômeno de *overcorrection* citado anteriormente tem origem atribuída exclusivamente devido a presença de Al.

4.1.4 Curvas de pirólise e vaporização

Nos testes preliminares foi mostrado que a presença de Al e Ba em quantidades ajustadas é necessária para geração do AIF em fase gasosa e a obtenção absorvância com boa exatidão e precisão. Entretanto outro aspecto importante é o ajuste das melhores condições do programa de aquecimento do forno de grafite, as quais são determinadas geralmente pelas curvas de pirólise e vaporização do analito. Assim, é possível estabelecer um perfil do comportamento térmico do analito e dos componentes da matriz da amostra. Além disso, com o ajuste das temperaturas de pirólise e de vaporização determinadas levam a condição de obtenção de sinais analíticos com a maior massa característica e a eliminação de possíveis interferentes da matriz da amostra.

Inicialmente, estabeleceram-se as temperaturas de pirólise e vaporização para a solução de referência aquosa contendo 10 ng de F. Posteriormente, as curvas de pirólise e vaporização também foram estabelecidas para as amostras sólidas de interesse (carvão mineral e alumina), as quais foram introduzidas diretamente no forno de grafite após a pesagem em plataforma. Nas Fig. 13 e 14, estão mostradas as curvas de pirólise e vaporização para solução aquosa, carvão mineral e alumina.

Com relação às amostras sólidas, devido à dificuldade de pesagem de massas exatamente iguais de amostra na plataforma entre uma leitura outra, os valores de absorvâncias obtidos foram normalizados para 0,3 mg de amostra. Pesou-se massas de carvão mineral e alumina entre 0,25 e 0,35 mg para as temperaturas de pirólise e vaporização testadas.

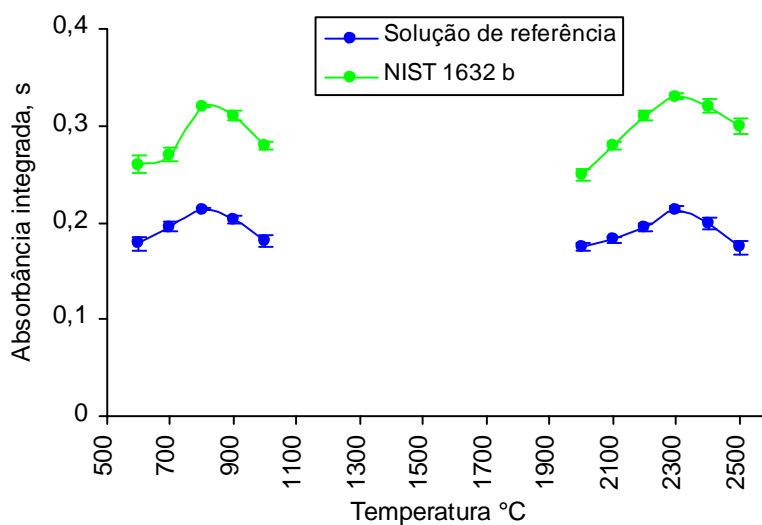


Figura 13. Curvas de pirólise e vaporização para F em solução de referência aquosa (10 μL de solução a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de F, equivalente a 10 ng de F) e carvão mineral - CRM NIST 1632b (valores de absorbâncias normalizados para 0,3 mg). Para a curva de pirólise a temperatura de vaporização foi $2300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e para a curva de vaporização, a temperatura de pirólise foi $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cada ponto representa a média de cinco medidas; barras verticais representam o desvio padrão.

As curvas obtidas de pirólise e vaporização para a solução de referência aquosa contendo F têm um comportamento térmico do F bastante similar aos reportados em trabalhos anteriores¹²⁰ com adição de Al e Ba, mesmo sendo a instrumentação diferente da utilizada no presente trabalho. As pequenas diferenças para as temperaturas de pirólise e vaporização podem ser atribuídas devido ao tipo de sistemas de aquecimento do tubo de grafite ou as características dos materiais dos tubos e plataformas.

Apesar da possibilidade do F formar compostos relativamente voláteis durante o aquecimento, seja por combinação com elementos como Si, ou sofrer hidrólise formando HF, a temperatura de pirólise de $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ foi relativamente alta. Contudo essa condição só foi possível com a adição prévia de Ba como

modificador químico, que durante a pirólise se combina com o F, formando um sal muito estável, BaF_2 (ponto de ebulição = 2260 °C).

Conforme mostrado na Fig. 13, a temperatura de vaporização mais adequada para AIF foi de 2300 °C. Essa condição foi similar à estabelecida em estudos anteriores, já que a formação de AIF em fase de vapor requer temperaturas de vaporização relativamente elevadas em razão do Al ser também um elemento refratário e se combinar com o F apenas em fase de vapor.

Em temperaturas superiores a 2300 °C, além de ocorrer diminuição do sinal de absorção molecular do AIF, a intensidade do sinal de BG também aumentou significativamente. Além disso, foi observado um maior desgaste da plataforma, diminuindo o número de ciclos de aquecimento possíveis com a mesma plataforma. Assim, o uso da plataforma foi de cerca de 100 ciclos com vaporização de 2400 °C, reduzindo ainda mais, cerca de 70 ciclos com vaporização a 2500 °C.

As amostras de carvão mineral (NIST 1632 b) e solução de referência aquosa tiveram um comportamento térmico similar para as curvas de pirólise e vaporização. Apesar da matriz da amostra carvão mineral ser constituída em sua grande parte por carbono ($78,11 \pm 0,37$ % m/m) e também conter elevada concentração de alumínio ($0,855 \pm 0,019$ % m/m).

Outro aspecto importante é que pelo fato da matriz ser sólida, esta é bem mais dependente da temperatura tanto de pirólise como de vaporização. No caso de temperaturas de vaporização abaixo de 2200 °C necessita-se de tempos maiores de integração. Para temperaturas de pirólise inferiores a 800 °C o sinal diminui significativamente, principalmente pela matriz não ser eliminada durante a pirólise, o que resulta em sinais de BG mais intensos, podendo ocorrer *overcorrection*. Pelo fato da matriz da amostra de carvão mineral ser de constituição bastante complexa, não foi possível relacionar quais as possíveis espécies presentes na fase de vapor seriam causadoras do sinal de BG.

Contudo, a partir dos perfis das temperaturas de pirólise e vaporização mostrados na Fig. 13, a quantificação de F por amostragem direta de sólidos foi

aplicada a outras amostras de carvão mineral com a calibração feita a partir de soluções de referência aquosas.

Na Fig. 14 estão mostradas as curvas de pirólise e vaporização para a alumina, onde as melhores temperaturas de pirólise e vaporização foram 800 e 2300 °C respectivamente.

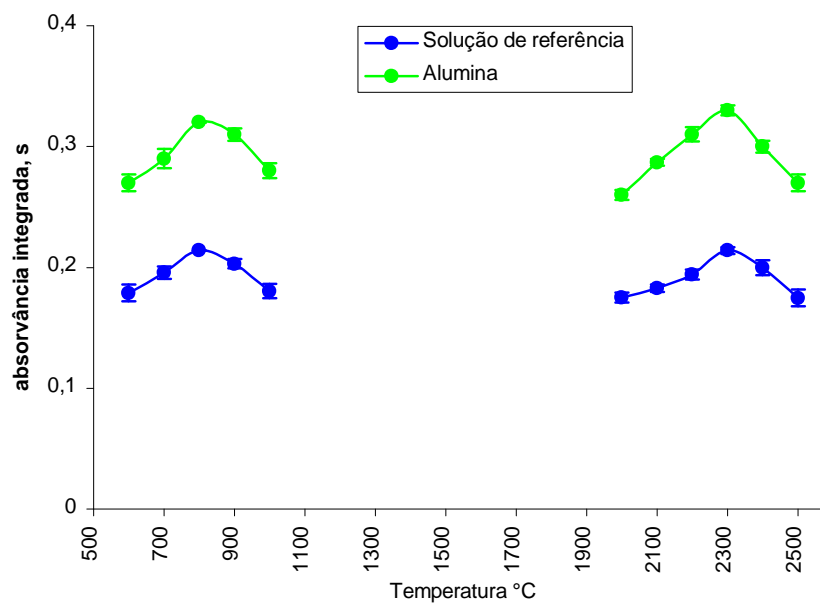


Figura 14. Curvas de pirólise e vaporização para F em solução de referência aquosa (10 µL de solução a 1000 µg L⁻¹ de F, equivalente a 10 ng de F) e alumina (valores de absorvâncias normalizados para 0,3 mg). Para a curva de pirólise a temperatura de vaporização foi 2300 °C e para a curva de vaporização, a temperatura de pirólise foi 800 °C. Cada ponto representa a média de cinco medidas; barras verticais representam o desvio padrão.

Pelo fato da alumina ser constituída praticamente por Al₂O₃ (Al₂O₃ > 99%), seria esperado que não fosse necessária a adição de Al para a formação de AlF. Entretanto, como mostrado na Fig. 14, a intensidade do sinal de absorção

molecular do AIF diminui cerca de 35% quando não se adiciona Al previamente e as medidas passam a ter uma baixa repetitividade, com RSD superior a 40%. Possivelmente, neste caso, o Al que compõem a estrutura da alumina não está em uma forma adequada e/ou livre para reagir com o F e conseqüentemente formar AIF em fase gasosa. Devido a matriz ter uma composição relativamente simples, também se pode inferir sobre os intensos sinais de BG quando essa matriz é vaporizada, já que além de Al gasoso, também são formados óxidos de Al, os quais contribuem para a ocorrência do sinal de BG. Nesse tipo de matriz, a ocorrência de *overcorrection* pode inviabilizar a quantificação de F, se for usada uma massa superior ao limite da faixa de massa para este tipo de matriz.

4.1.5 Sinais obtidos na determinação de F por MAS

Na Fig. 15 são mostrados alguns sinais de absorção molecular típicos obtidos com o sistema DSS-GF MAS e com o programa de aquecimento descrito no Item 3.3 para solução aquosa contendo F, os carvões CRM NIST 1632 e CRM NIST 1635 e alumina básica. Os sinais mostrados na Fig. 15 apresentam perfis bastante similares, apesar das diferenças de matriz. Nas condições ajustadas para adição de massas de Al e Ba pode-se observar que o tempo de surgimento dos sinais e os perfis dos sinais de BG são semelhantes.

Outro aspecto importante é o caso da intensidade do sinal de BG em altura, que para as amostras de carvão, aumenta com aumento da massa de matriz. Dessa forma, o sinal mais intenso de BG para o carvão NIST 1635 deve-se a volatilização de componentes da matriz simultaneamente a vaporização do AIF. Neste caso, observou-se o aparecimento de *overcorrection*, o qual se deve a possível incapacidade do corretor de BG com lâmpada de arco de D₂ corrigi-lo adequadamente.

No sinal da alumina básica também ocorre o aparecimento do fenômeno de *overcorrection*. Conforme reportado por Castro e Aller¹⁶², essa matriz é composta predominantemente por Al₂O₃, o qual é bastante estável termicamente. Porém, em temperaturas mais elevadas, acima de 2000 °C, esse óxido se decompõe

liberando AlO e Al₂O gasosos, com sua vaporização coincidindo com a vaporização do AIF, o que resulta na ocorrência de *overcorrection* durante a integração do sinal de absorvância.

No sinal da alumina básica também ocorre o aparecimento do fenômeno de *overcorrection*. Conforme reportado por Castro e Aller¹⁶², essa matriz é composta predominantemente por Al₂O₃, o qual é bastante estável termicamente. Porém, em temperaturas mais elevadas, acima de 2000 °C, esse óxido se decompõe liberando AlO e Al₂O gasosos, com sua vaporização coincidindo com a vaporização do AIF, o que resulta na ocorrência de *overcorrection* durante a integração do sinal de absorvância.

Todavia, a ocorrência de *overcorrection* não representa uma fonte de erro que afete consideravelmente a exatidão dos resultados. Entretanto, pode-se prevenir ou minimizar o efeito do *overcorrection* usando massas menores de amostra e/ou reduzindo o tempo de integração do sinal até o tempo de surgimento do *overcorrection*.

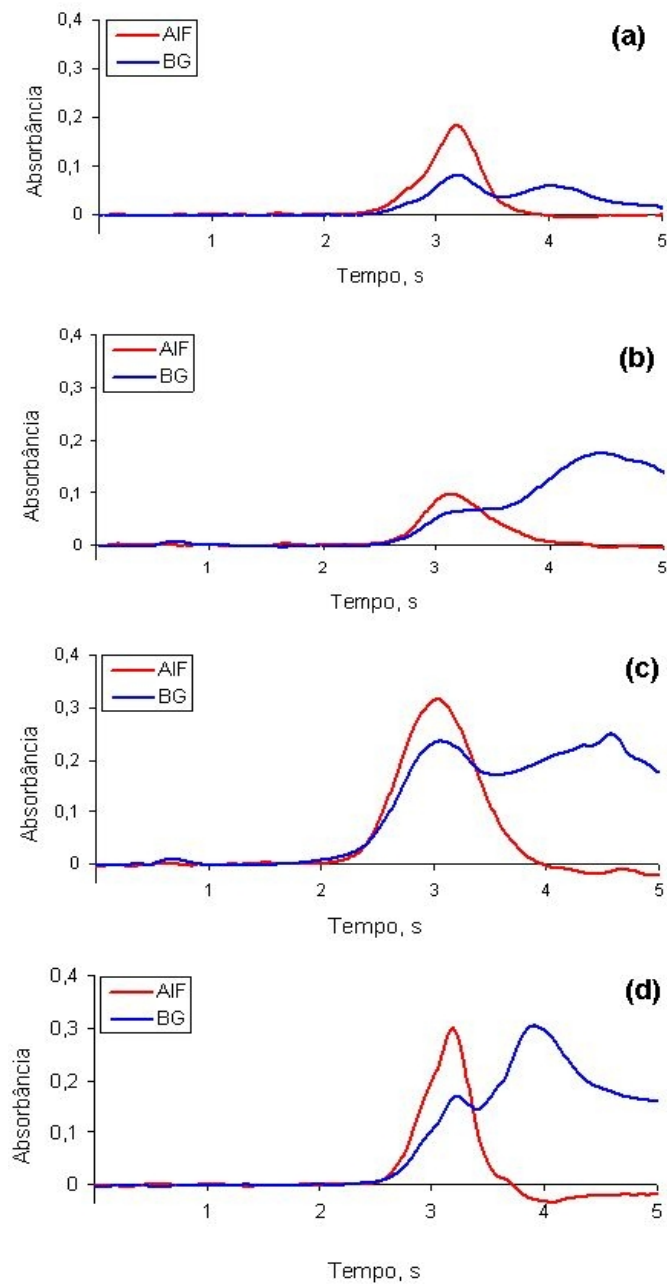


Figura 15. Sinais de absorção molecular obtidos com o sistema DSS-GF AAS: (a) 10 μL de solução aquosa de F a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$; (b) 0,1 mg de carvão NIST 1632; (c) 0,6 mg de carvão NIST 1635 e (d) 0,3 mg de alumina; massa de Al: 2,5 μg ; massa de Ba: 10 μg ; Temperatura de pirólise: 800 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura de vaporização: 2300 $^{\circ}\text{C}$.

4.1.6 Estudo da influência de outros íons sobre o sinal de absorção molecular do AIF em solução aquosa

Pelas curvas de vaporização das amostras sólidas das Fig. 13 e 14, os constituintes da matriz parecem não influenciar significativamente sobre a liberação do F em fase vapor, já que os sinais têm perfil similar à solução de referência aquosa. Entretanto, também se investigou o efeito de outros íons sobre o sinal de absorção molecular do AIF, quando misturados a solução de referência aquosa. Volumes de 10 μL de soluções contendo massas de 2,5 a 10 μg de cada espécie interferente testado foram adicionados a solução de referência aquosa contendo 10 ng de F.

De maneira geral, para as espécies adicionadas cujos efeitos sobre a absorção molecular do AIF estão mostrados na Fig. 16, pode-se considerar que Ca, Na, K e HO^- levam a efeitos mais significativos. A presença de Ca e HO^- tem influência diretamente na formação da molécula de AIF. O Ca compete com o Ba (modificador químico), formando CaF_2 , interferindo na liberação do F na etapa de vaporização. Já os íons hidroxila combinam-se com o Al, formando $\text{Al}(\text{OH})_3$ na etapa de pirólise interferindo sobre a liberação do Al na etapa de vaporização para formação de AIF. Entretanto, a interferência é mais severa devido à presença de íons HO^- , já que a presença de Ca tem um efeito maior apenas sobre a altura do sinal de absorbância.

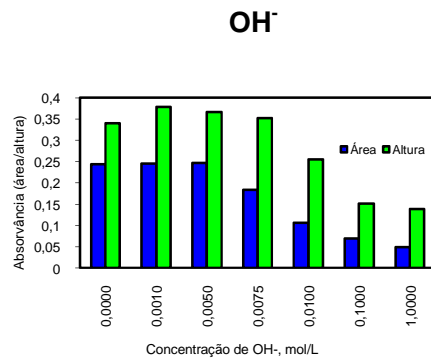
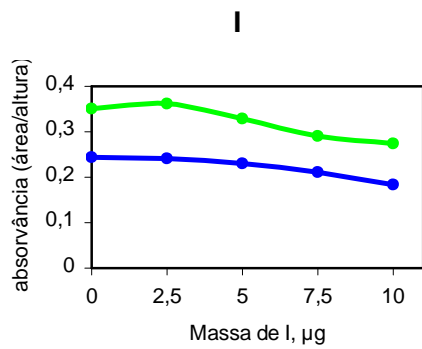
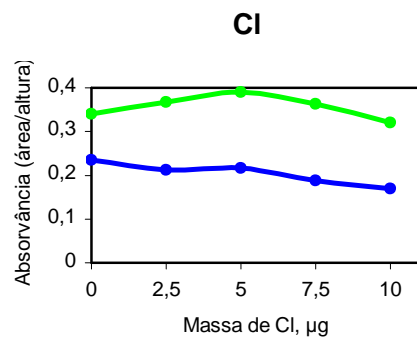
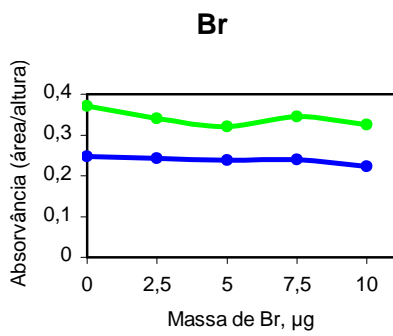
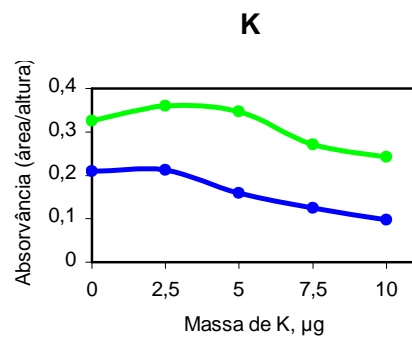
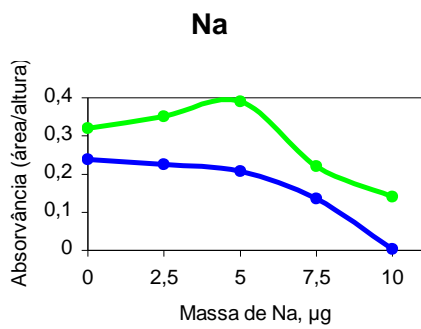
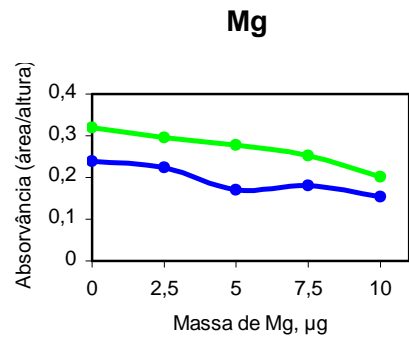
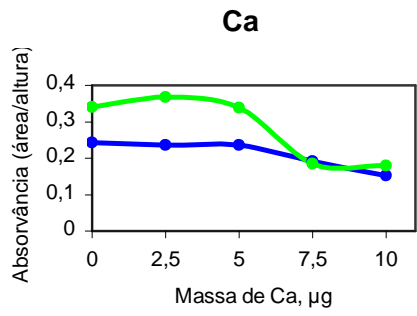


Figura 16. Influência de outros íons sobre o sinal de absorção molecular do AIF em solução aquosa. Amostra: solução contendo 10 ng F; () absorbâncias em área e () absorbâncias em altura.

De acordo com Fig. 16, apesar de que o Na e K interferem sobre a absorção molecular do AIF, esses elementos não interferem quimicamente sobre formação de AIF. O decréscimo dos sinais de absorbâncias do AIF devem-se ao fato que a presença de Na e K resulta em elevados sinais de BG em altura na forma de uma “sinal contínuo” durante a etapa de vaporização, o que leva a ocorrência de *overcorrection*. Quanto a presença concomitante de outros halogênios, não foi observada nenhuma interferência significativa sobre a formação de AIF, provavelmente devido ao fato de que o AIF tenha o valor mais elevado de energia de dissociação, quando comparado a AlCl, AlBr e AlI.

Outro aspecto relevante deve-se as diferentes formas de interação entre o Al, F e outras espécies químicas durante a pirólise e a vaporização quando em solução aquosa ou em amostragem direta de sólidos. No caso de certas matrizes sólidas, como carvão mineral, por exemplo, alguns dos elementos testados também estão em elevadas concentrações, porém parecem interagir quimicamente de forma menos intensa com o Al e o F. Já no caso de soluções aquosas, pelo fato dos íons estarem possivelmente em uma forma diferente do que na amostra, as influências sobre a formação de AIF são mais significativas.

4.1.7 Calibração para determinação de F por DSS-GF MAS

Em DSS-GF os métodos normalmente são desenvolvidos idealizando a possibilidade do uso da calibração com soluções de referência aquosas, principalmente em razão de sua simplicidade. A partir da comparação entre as curvas de vaporização da solução de referência aquosa e da amostra sólida, pode-se observar que a melhor temperatura de vaporização (2300 °C) é coincidente para ambas. Este é o primeiro aspecto a ser considerado, pois se

pode inferir que o comportamento térmico do analito e a ação do modificador químico são similares tanto para solução aquosa com para a amostra sólida.

Além disso, outro aspecto é a comparação entre as massas características da solução aquosa e da amostra sólida, as quais também fornecem bases para comparar se a migração do analito para a fase de vapor durante a vaporização ocorre de forma idêntica entre a solução aquosa e a amostra sólida. Isso se deve ao fato que em alguns casos, determinados constituintes da matriz da amostra sólida podem interferir na taxa de vaporização do analito, resultando em sinais de absorvância dos analitos e massas características diferentes dos obtidos com solução de referência aquosa. Dessa forma, conforme, mostrado na Tabela 6, comparou-se os valores de massas características entre a solução de referência aquosa.

Tabela 6. Comparação das massas características entre a solução de referência aquosa e as amostras sólidas de carvão e alumina. Os valores das massas características são as médias de 5 medidas (os desvios-padrão não estão mostrados).

Amostra	Solução de referência aquosa (10 μ L) ^a	NIST 1632b	BCR 40	Alumina
Concentração, μ g g ⁻¹	-	41,7 \pm 3,2	111,4 \pm 8,5	53,1 \pm 4,2
Massa característica, pg	204 \pm 6	209 \pm 15	206 \pm 12	211 \pm 18

^a Os valores das massas características representam as médias de 5 medidas (os desvios-padrão não estão mostrados);

^b Alíquota de 10 μ L de solução de referência contendo 10 ng F.

Os valores das médias das massas características para F mostrados na Tabela 6 não apresentaram diferenças significativas entre si a um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), de forma que a calibração com soluções de referência aquosas tornou-se viável. Na Fig. 17 estão mostradas a curva de calibração para F com soluções de referência aquosas e a respectiva equação da reta, obtida pelo método dos mínimos quadrados.

A curva de calibração absorção molecular do AIF foi obtida pelos valores das medidas de absorbâncias do AIF a partir da solução de referência com incrementos crescentes das massas de F. A partir desta curva de calibração, foi estabelecida a linearidade de resposta da massa de F em relação a absorbâncias integrada. Neste caso, usou-se o teste estatístico ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer) e considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Após a exclusão de valores fora da faixa linear pelo teste ANOVA, foi possível estabelecer uma linearidade de 1,0 a 20 ng de F.

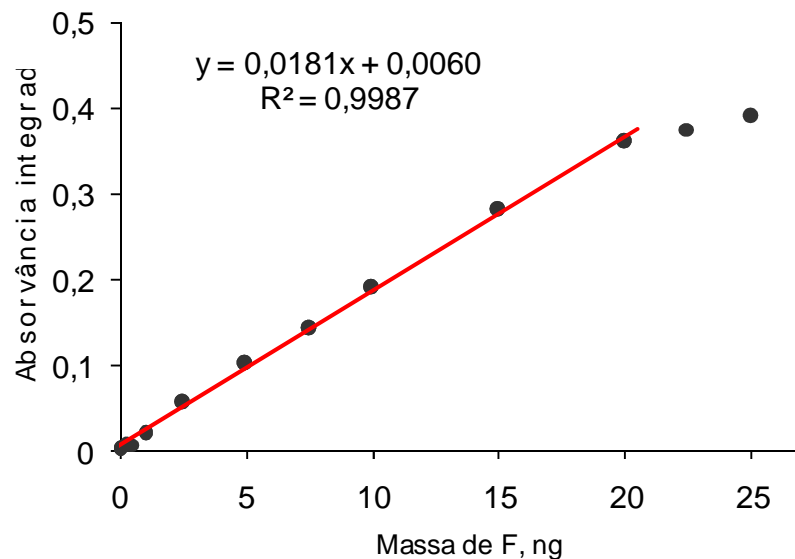


Figura 17. Curva de calibração para F em solução de referência aquosa. Curva de calibração para F em solução de referência aquosa. Valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de F.

A ordem de magnitude da faixa linear mostrada na Fig. 17 foi obtida de acordo com o programa de aquecimento relacionado no item 3.3. Entretanto, em um estudo subsequente da faixa de linearidade para F, a aplicação de *mini-flow* durante a etapa de vaporização foi avaliada, mantendo-se as outras condições do programa de aquecimento do item 3.3 inalteradas.

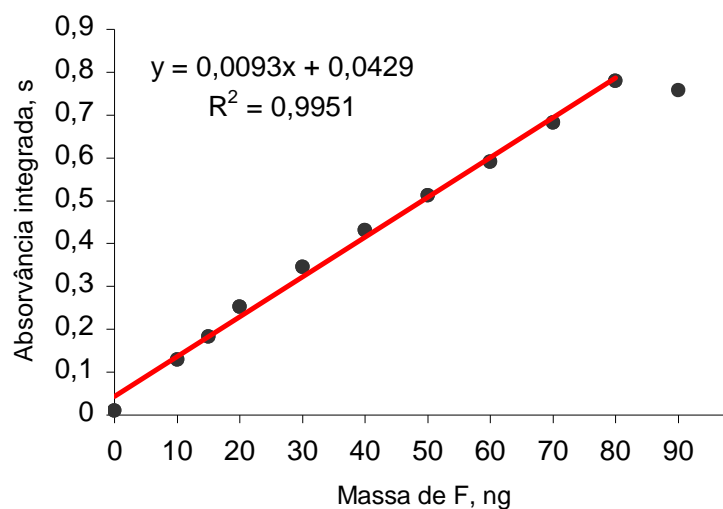


Figura 18. Curva de calibração para F em solução de referência aquosa usando *mini-flow* na etapa de vaporização. Valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de F.

Como mostrado na Fig 17, com o emprego de *mini-flow* foi possível estender a faixa de linearidade para F para até 80 ng, considerado vantajoso, pela possibilidade de pesagem de massas maiores de amostra, o que minimiza erros de pesagem e/ou pela falta de homogeneidade da amostra. De modo a verificar a exatidão do método nessa condição, o F foi determinado no CRM BCR 40, usando *mini-flow* na etapa de vaporização, para o qual se obteve valor concordante com o valor certificado para este CRM, o que confirmou a exatidão do método na condição de uso de *mini-flow*.

4.1.8 Efeito da massa de amostra

Apesar da técnica de DSS permitir a simplificação do procedimento analítico, pois requer apenas as etapas de cominuição e pesagem para preparação da amostra, ela é sujeita a erros quando massas muito pequenas ou muito grandes são introduzidas no equipamento. Esses erros normalmente são originados devido à falta de homogeneidade da amostra (massas pequenas) ou dificuldades de liberação do analito ou sinais de BG muito intensos (massas

elevadas). Dessa forma, foi necessário um estudo da faixa de massa de amostra em que a determinação exata de F é possível. Esse estudo foi feito para as amostras de carvão e alumina, onde se determinou F em cada uma das duas amostras, variando-se aleatoriamente as massas pesadas para ambas as amostras.

Conforme pode ser observado na Fig. 19, os valores determinados foram agrupados em quatro faixas de massas e subsequentemente foram avaliados através da ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer). Considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Para a amostra de carvão, as massas mínima e máxima, foram 0,200 e 0,600 mg, respectivamente. O mesmo teste de faixa de massa foi aplicado à amostra de alumina e o intervalo adequado para quantificação de F na alumina ficou entre 0,150 e 0,600 mg de amostra.

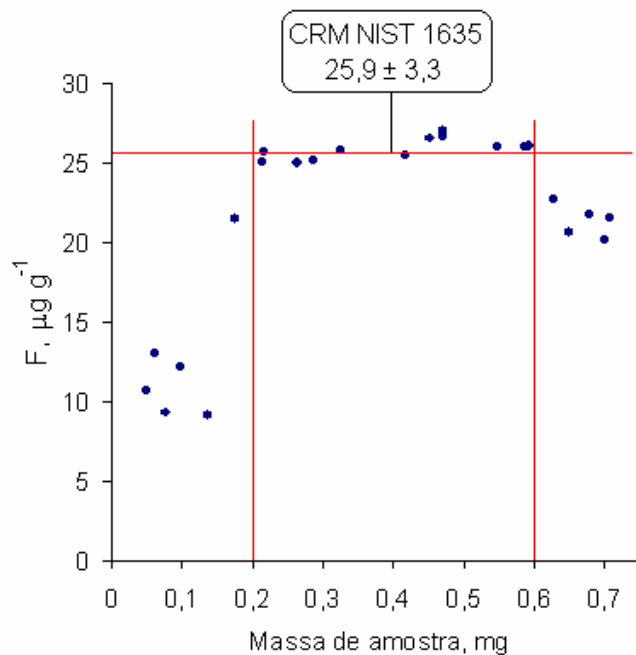


Figura 19. Influência da massa de amostra (NIST 1635) introduzida no vaporizador para F. • representa uma medida da amostra sólida. A linha vermelha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas vermelhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzido no vaporizador.

4.1.9 Determinação de F em amostras de carvão e alumina e parâmetros de mérito do método SS-GF MAS

A determinação de F em outras amostras de carvão e alumina foi feita com o objetivo de mostrar a aplicabilidade do método e para validação do mesmo. Conforme está mostrado na Tabela 7, os valores determinados de F não apresentaram diferença significativa dos valores certificados para os CRM's. Para as amostras SARM 19 e de alumina, os valores foram validados pela comparação com outro método, sendo que os valores determinados pelo método DSS-GF MAS também apresentaram boa concordância com os valores de referência. Além disso, o coeficiente de variação para as determinações de F com o método proposto também foi considerado pequeno.

Tabela 7. Determinação de F por DSS-GF MAS em carvão e alumina (n = 5, as incertezas correspondem aos desvios-padrão).

Amostra	Valor determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)
NIST 1632b (carvão)	44,0 \pm 3,7	41,7 \pm 3,2
NIST 1635 (carvão)	24,5 \pm 2,1	25,9 \pm 3,3
BCR 40 (carvão)	105,9 \pm 6,4	111,4 \pm 8,5
SARM 19 (carvão)	96,1 \pm 6,0	93,5 \pm 5,9 ^a
Alumina	49,3 \pm 2,5	53,1 \pm 4,2 ^a

^a Para as amostras SARM 19 e alumina, o F foi determinado por ISE-F⁻ após etapa de decomposição por piroidrólise.⁷²

Na Tabela 8, está mostrado um resumo das características do método proposto para determinação de F. Como as concentrações de F nas amostras de carvão foram bastante variáveis, optou-se por trabalhar em duas faixas lineares, ambas com boa correlação. A primeira faixa linear (1 - 20 ng F) foi usada para baixas concentrações de F e a segunda faixa linear (20 - 80) para concentrações mais elevadas de F, o que permite certa versatilidade do método, além da possibilidade de se evitar o uso de massas muito pequenas de amostra. Além

disso, os outros parâmetros obtidos, como a massa característica e LOD foram suficientes e adequados para a determinação de F, mesmo em amostras com concentrações bastante baixas do analito.

Tabela 8. Parâmetros de mérito do método SS-GF AAS para determinação de F.

Parâmetro	Condição
Frequência de análise, h ⁻¹	24
Massa característica, pg	205
Faixa linear, ng F	1 – 20 ^a , 20 – 80 ^b
Limite de detecção, µg g ⁻¹	0,17
Desvio-padrão relativo (n = 5), %	< 8,5

^a Fluxo de argônio interrompido na etapa de vaporização.

^b uso de *mini-flow* na etapa de vaporização.

^c y: absorvância integrada, s; x: massa de F (ng).

^d Valor para as duas faixas lineares de trabalho.

Na Tabela 9, o método proposto para determinação de F foi comparado quanto a alguns parâmetros analíticos com outros métodos reportados.

Tabela 9. Comparação dos principais parâmetros analíticos entre diferentes métodos para determinação de F por GF MAS.

Referência	LOD (pg)	m ₀ (pg)	Faixa linear
Método proposto	100	205	2,0
Tsunoda <i>et al.</i> ^{117, a}	-	21	1,5
Tsunoda <i>et al.</i> ^{127, b}	-	42	1,7
Corvillo <i>et al.</i> ^{142, a}	80	-	2,1
Butcher e Fender ^{118, a}	200	370	1,6
Butcher ^{120, a}	160	-	2,0
Heitmann <i>et al.</i> ^{124, c}	9	13	~2,0

^a Fonte HCL de Pt, correção do sinal de BG com lâmpada de arco de D₂.

^b Fonte contínua – HCL D₂, correção do sinal de BG por medida em linhas vizinhas.

^c Fonte contínua – lâmpada de arco de Xe.

4.2 Determinação de Cloro por MAS

4.2.1 Investigações iniciais sobre a formação de AlCl

Alguns autores reportaram a determinação de Cl por MAS (como AlCl) por espectrometria molecular com forno de grafite e chama. De maneira geral, os procedimentos e condições experimentais empregadas para geração das moléculas diatômicas de AlCl em fase de vapor não apresentaram grandes diferenças. Todavia, não se encontrou nenhuma proposição com respeito a mecanismos envolvidos na formação de AlCl em fase de vapor.

Neste trabalho, para os estudos iniciais, foram empregadas as condições experimentais reportadas por Butcher e Fender¹¹⁸ para a determinação de Cl por GF MAS. A ocorrência da molécula AlCl foi investigada a partir da introdução de soluções aquosas no forno de grafite.

O procedimento geral empregado foi bastante similar à determinação de F, de modo que não foi necessária nenhuma alteração no sistema DSS-GF MAS. Entretanto, as medidas dos sinais de absorção molecular do AlCl foram feitas em $\lambda = 261,4$ nm. Como fonte de radiação, usou-se uma lâmpada HCL de Pb, com corrente de 5,0 mA e fenda espectral de 0,8 nm. O programa de aquecimento e tempo usado foi semelhante ao descrito no item 3.3.

Considerando-se as condições experimentais para formação de moléculas diatômicas de AlCl em fase de vapor, foi observado que da mesma forma que na formação de AlF, a formação de AlCl requer a adição de Al em excesso com relação a massa de Cl e durante a etapa de pirólise também foi necessária a adição de um modificador químico para estabilizar termicamente o Cl. O programa de aquecimento também foi bastante similar ao do F, com pequenas diferenças nas temperaturas máximas de pirólise e vaporização.

Nos primeiros estudos, previu-se que os mecanismos envolvidos na formação da molécula de AlCl em fase vapor, podem ser explicados de forma análoga aos mecanismos descritos no item 3.3, pois as condições estabelecidas para a determinação de Cl tiveram uma certa correlação com aquelas obtidas na determinação de F por GF MAS.

4.2.2 Influência da largura da fenda espectral sobre o sinal de absorção molecular do AICI

A influência da largura da fenda espectral sobre o sinal de absorção molecular do AICI foi investigada Da mesma forma que para o AIF, variando-se as fendas espectrais disponíveis no equipamento AAS 5 EA (0,2; 0,5; 0,8 e 1,2 nm). A intensidade da emissão da HCL de Pb para o $\lambda = 261,4$ nm foi bastante superior em relação à HCL de Pt (para o AIF), ocorrendo uma maior oscilação para a fenda espectral de 0,2 nm, onde foi necessário aumentar a corrente aplicada na HCL. Esta variação está mostrada na Fig. 20. A fenda selecionada para os testes subseqüentes foi a de 0,8 nm com uma 5 mA, a qual apresentou menor variação nas medidas e não exigiu a aplicação de correntes elevadas.

A variação da fenda espectral praticamente não influenciou na sensibilidade das medidas de absorção molecular para o AICI, pois tanto os sinais de absorbâncias do AICI como os do BG não variaram significativamente para as fendas testadas. Somente foi observada uma maior variação na precisão dos valores para as fendas inferiores a 0,8 nm.

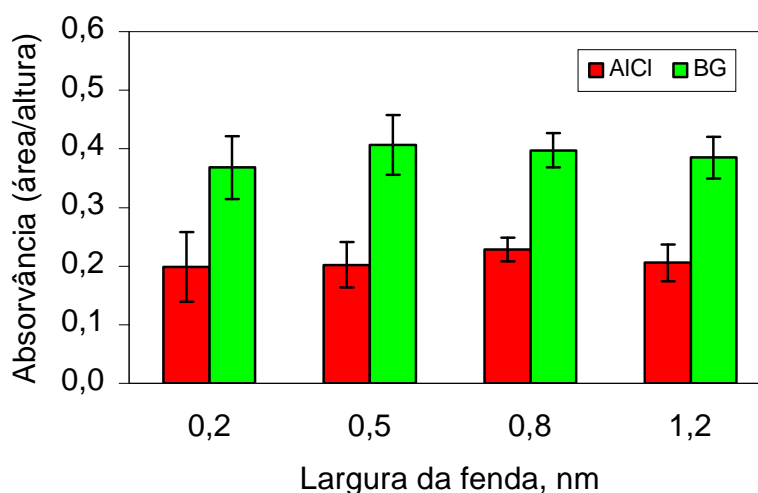


Figura 20. Influência da largura da fenda espectral sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AICI (área) e do BG (altura de pico). Amostra:

solução contendo 20 ng F (20 μl de solução contendo Cl a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$); massa de Al: 2,0 μg ; massa de Sr: 20 μg ; temperaturas de pirólise e vaporização de 700 $^{\circ}\text{C}$ e 2100 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de SD.

4.2.3 Influência da adição de Al e Sr sobre a absorção molecular do AlCl

Para formação de AlCl em fase gasosa também é necessário um excesso de Al em relação ao Cl, de forma a converter, por deslocamento de equilíbrio, todo o Cl em AlCl. Conforme os resultados mostrados na Fig. 21, a quantidade adequada de Al para a formação de AlCl foi ajustada com a adição de 10 μL de soluções contendo massas variáveis de 0 a 10 μg de Al, mantendo fixa a massa de Cl.

Considerando a energia de dissociação da molécula de AlCl, de 5,29 eV e comparando-se com a do AlF de 6,87 eV, devia-se prever que seria necessária uma massa superior a 2,5 μg de Al para formação adequada da molécula de AlCl em fase de vapor. Nesse aspecto, o aumento da intensidade do sinal de AlCl em área com aumento da massa de Al ocorreu de forma previsível, porém somente até 2,0 μg de Al, pois acima deste valor, o excesso de Al começa a contribuir para o surgimento de *overcorrection*. Devido a esses limites (energia de dissociação e *overcorrection*) a sensibilidade máxima obtida para o AlCl foi aproximadamente a metade da do AlF. Entretanto, o Cl geralmente está presente em quantidades relativamente elevadas na maioria das matrizes sendo que a sensibilidade obtida é suficiente para a determinação desse elemento com boa exatidão e precisão.

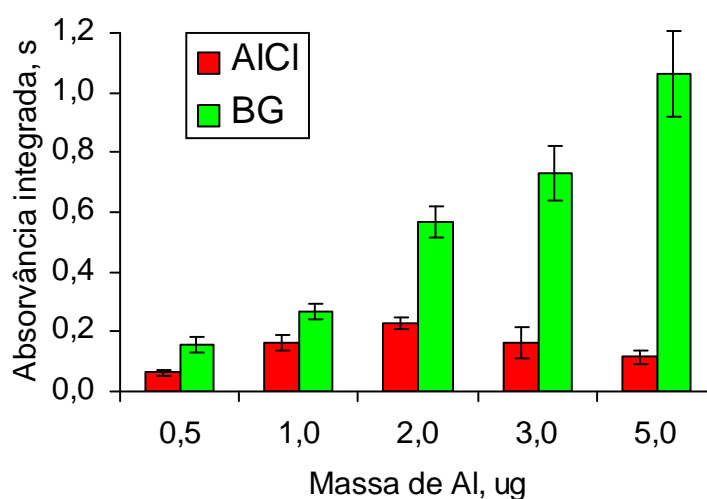


Figura 21. Influência da massa de Al sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AICI (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng F ($20 \mu\text{L}$ de solução contendo F a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$); massa de Sr: $20 \mu\text{g}$; temperaturas de pirólise e vaporização de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2100 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de RSD.

Para a estabilização térmica do Cl durante a etapa de pirólise, optou-se pela adição previa de Sr, pois a formação de SrCl_2 previne a formação de HCl e a conseqüente perda de Cl durante a etapa de pirólise. O efeito da adição de Sr sobre a intensidade do sinal do AICI foi investigado pela adição de massas variáveis de 0 a $40 \mu\text{g}$ de Sr, conforme a Fig. 22.

A adição de Sr resultou em um efeito positivo sobre a intensidade do sinal do AICI e apesar da adição de massas elevadas de Sr, não houve incremento significativo no sinal do BG. A condição mais adequada para estabilizar o Cl, confirmada pela maior intensidade do sinal de AICI e melhor precisão, foi com a adição de $20 \mu\text{g}$ de Sr. A adição de massas superiores a $20 \mu\text{g}$ de Sr resultou em um pequeno decréscimo da intensidade do sinal do AICI, provavelmente causado

pela fixação excessiva do elemento na plataforma, dificultando a volatilização adequada do Cl.

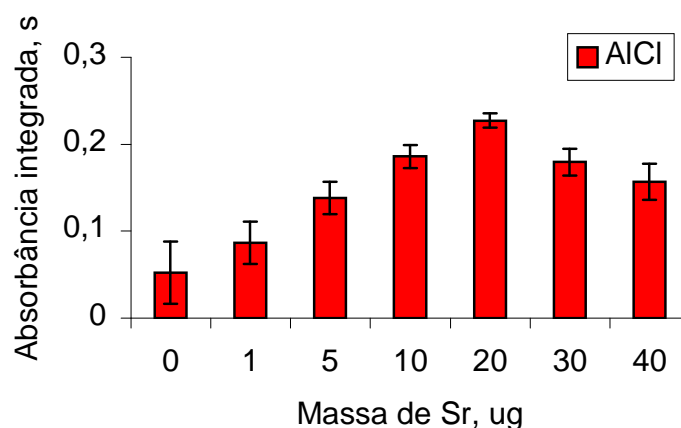


Figura 22. Influência da massa de Sr sobre a intensidade do sinal de absorção molecular do AlCl (área) e do BG (altura de pico). Amostra: solução contendo 20 ng Cl (20 μ l de solução contendo Cl a 1000 μ g L⁻¹); massa de Al: 2,0 μ g; temperaturas de pirólise e vaporização de 700 °C e 2100 °C, respectivamente. Cada coluna representa a média de três valores e as respectivas barras de erros são os valores de SD.

4.2.4 Curvas de pirólise e vaporização

As curvas de pirólise e vaporização para a solução de referência aquosa contendo 20 ng de Cl e para o coque foram estabelecidas variando-se a temperatura de 400 a 900 °C para pirólise e de 1900 a 2400 °C para vaporização. A introdução das amostras no forno de grafite foi feita da mesma forma com feito para o F. Na Fig. 23 estão mostradas as curvas de pirólise e vaporização para solução aquosa e coque.

Com relação às amostras sólidas, devido à dificuldade de pesagem de massas exatamente iguais de amostra na plataforma entre uma leitura outra,

optou-se pela pesagem de valores massas de amostra o mais próximos possível, sendo que os valores de absorbâncias obtidos foram normalizados para 0,50 mg de amostra. Pesou-se massas de carvão mineral e alumina entre 0,35 e 0,50 mg para as temperaturas de pirólise e vaporização testadas.

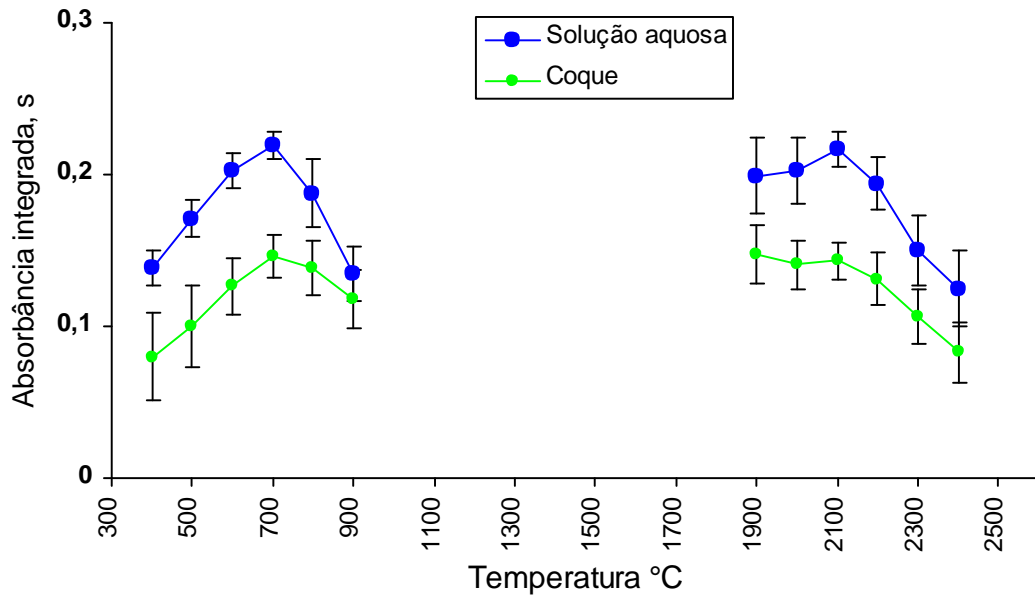


Figura 23. Curvas de pirólise e vaporização para Cl em solução de referência aquosa (20 μL de solução a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cl, equivalente a 20 ng de Cl) e coque (valores de absorbâncias normalizados para 0,5 mg). Para a curva de pirólise a temperatura de vaporização foi 2100 $^{\circ}\text{C}$ e para a curva de vaporização, a temperatura de pirólise foi 700 $^{\circ}\text{C}$. Cada ponto representa a média de cinco medidas; barras verticais representam o SD.

Os trabalhos envolvendo a determinação de Cl por GF MAS são pouco numerosos e todos voltados para a introdução de soluções aquosas. O Sr foi o modificador mais usado na estabilização térmica do Cl durante a pirólise. Entretanto, as temperaturas de pirólise citadas nesses trabalhos são bastante divergentes. Enquanto Fuwa *et al.*¹²⁷ usaram temperaturas de até 1300 $^{\circ}\text{C}$ para

pirólise usando Sr/Co e Sr/Fe como modificadores, Heitmann *et al.*¹¹⁹ usaram 500 °C. No presente trabalho, com a adição de 20 µg de Sr como modificador, a temperatura de pirólise mais adequada foi em 700 °C, tanto para solução aquosa como para o coque. As diferenças de temperatura de pirólise usadas nos trabalhos reportados na literatura devem-se provavelmente ao tipo de material constituinte da plataforma de grafite e ao tipo de aquecimento do forno (transversal ou longitudinal).

Para a temperatura de vaporização, os trabalhos reportados têm certo consenso, pois de maneira geral, estabeleceram temperatura de 2200 °C, apesar da instrumentação e dos fornos de grafite serem diferentes. No presente trabalho, a temperatura de vaporização foi fixada em 2100 °C, pois acima deste valor, houve um decréscimo da intensidade do sinal, provavelmente devido ao menor tempo de residência da molécula do forno durante a fase de vapor e/ou a dissociação da própria molécula pela elevada temperatura.

Na Fig. 24, estão representados sinais típicos do AlCl em solução de referência aquosa e coque, após o estabelecimento das temperaturas de pirólise e vaporização ideais.

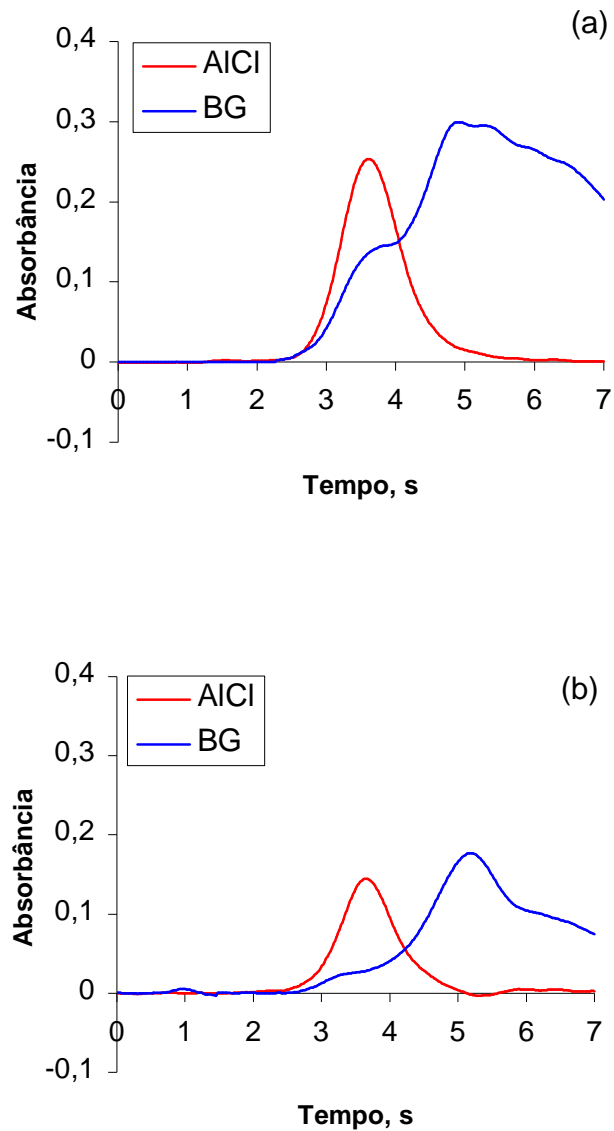


Figura 24. Sinais de absorção molecular do AlCl₃ obtidos com o sistema DSS-GF AAS: (a) 20 μL de solução aquosa de F a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$; (b) amostra de coque, 0,520 mg; massa de Al: $2,0 \mu\text{g}$; massa de Ba: $20 \mu\text{g}$; Temperatura de pirólise: $700 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de vaporização: $2100 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.5 Calibração para determinação de Cl por DSS GF

Observando-se que as curvas de pirólise e vaporização, tanto a solução aquosa como a sólida (coque) apresentaram massas características similares e temperaturas de pirólise e vaporização coincidentes, possibilitando a determinação de Cl em amostras sólidas a partir da calibração com soluções de referência aquosa. Para a comparação, na Tabela 10 estão mostrados os valores de massas características para solução de referência aquosa e coque.

Tabela 10. Comparação das massas características entre a solução de referência aquosa e as amostra sólida de coque. Os valores das massas características representam as médias de 5 medidas (os desvios-padrão não estão mostrados)

Amostra	Solução de referência aquosa (10 μL) ^a	Coque
Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$	-	21,2 \pm 0,9
Massa característica, pg	419 \pm 22	425 \pm 26

^a Alíquota de 10 μL de solução de referência contendo 20 ng Cl.

Os valores das médias das massas características para F mostrados na Tabela 10 não apresentaram diferenças significativas entre si a um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$), de forma que a calibração com soluções de referência aquosas foi possível. Na Fig. 25 está representada a curva de calibração para Cl com soluções de referência aquosas e a respectiva equação da reta, obtida pelo método dos mínimos quadrados.

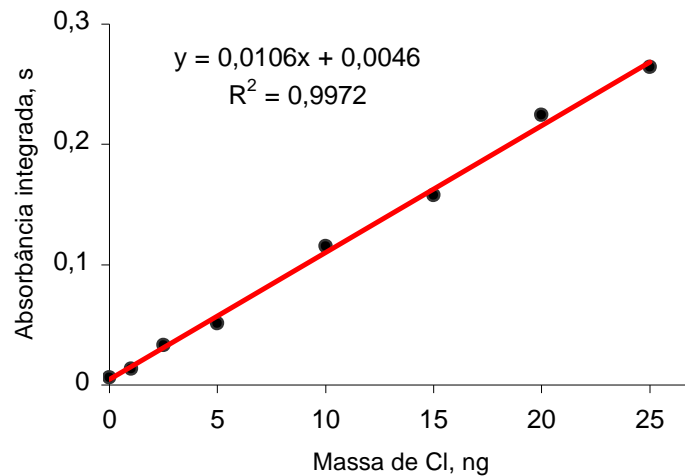


Figura 25. Curva de calibração para Cl em solução de referência aquosa; • medidas dos valores da solução de referência utilizando alíquotas com massas crescentes de Cl; () reta obtida através das medidas da solução de referência utilizando o método dos mínimos quadrados.

4.2.6 Efeito da massa de amostra

Duas amostras de coque foram submetidas a um teste de correlação entre a massa de amostra e a massa característica obtido com a determinação de Cl nessas amostras. Para esse fim, 30 alíquotas com massas variáveis entre 0,050 e 0,7 mg foram pesadas e a concentração de Cl determinada em cada uma delas. Os valores determinados foram agrupados em quatro faixas de massas. Os valores obtidos foram avaliados para essas duas amostras através da ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer). Considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$).

Conforme pode ser observado na Fig. 26, os valores determinados foram agrupados em quatro faixas de massas e subsequentemente foram avaliados através da ANOVA (teste de comparação múltipla Tukey-Kramer). Considerou-se um intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Para a amostra de coque, as massas mínima e máxima, foram 0,150 e 0,650 mg, respectivamente.

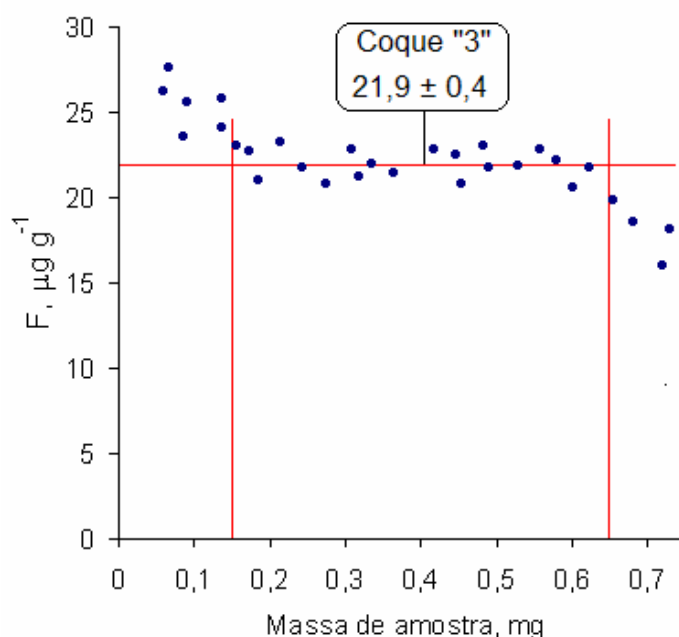


Figura 26. Influência da massa de amostra (Coque “3”) introduzida no vaporizador para Cl. • representa uma medida da amostra sólida. A linha vermelha horizontal é a média da concentração da amostra e as linhas vermelhas verticais indicam o intervalo adequado de massa de amostra introduzido no vaporizador.

4.2.7 Estudo da influência de halogênios sobre o sinal de absorção molecular do AlCl em solução aquosa.

Poucos estudos sobre interferências na determinação de Cl por MAS são reportados na literatura. Entretanto, assim como no caso do F, as interferências mais severas são aquelas causadas pela presença de ácidos, os quais levam a perda do analito durante a etapa de pirólise. Outra possível fonte de interferência é a presença de outros halogênios, tais como F, Br e I. neste caso, a interferência deve-se a competição entre o Cl e os outros halogênios na reação em fase de vapor com o Al. Entretanto, o principal halogênio presente no coque é o próprio Cl, de modo que os outros halogênios estão presentes nas amostras de coque em

concentrações muito baixas, não causando interferências na determinação de Cl por GF MAS.

Porém, conforme mostrado na Fig. 27, foi investigada a possível influência do F, Br e I sobre a intensidade do sinal de absorvância do Cl. Fixou-se uma massa de 20 ng de Cl, adicionada a partir de uma solução de referência aquosa e variou-se a adição de cada halogênio separadamente com massas de 2,5 a 10 μg de F, Br e I, também a partir de soluções de referência aquosas.

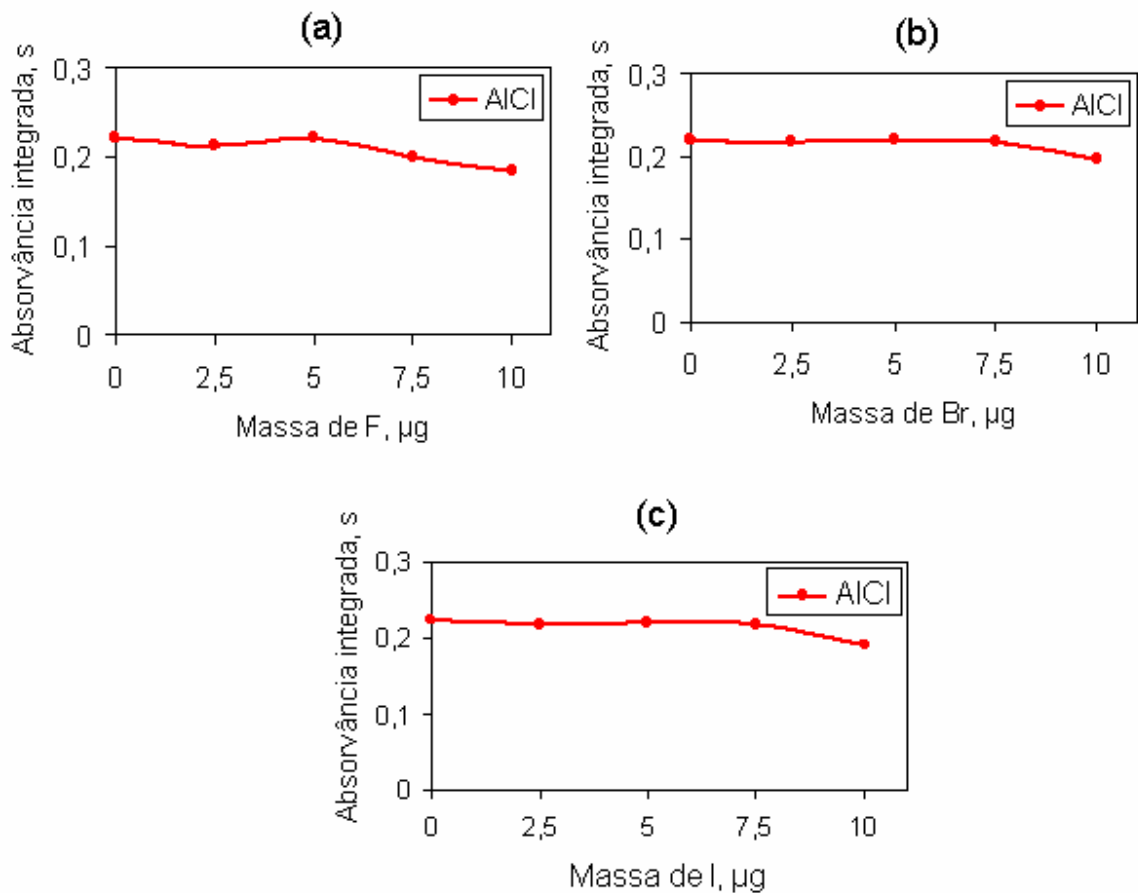


Figura 26. Influência de outros halogênios sobre o sinal de absorção molecular do AlCl em solução aquosa. Amostra: solução contendo 20 ng Cl; () absorbâncias em área.

Pode-se observar que a presença dos outros halogênios somente mostrou influência no decréscimo da intensidade do sinal do Cl quando em concentração cerca de 500 vezes superior a de Cl. Esse comportamento ocorreu também para o F, apesar de sua energia de ligação na molécula de AlF ser maior entre os halogênios, sendo portanto mais estável que o AlCl. Portanto, esse aspecto pode ser explicado pelas taxas de vaporização de cada halogênio. O Cl (AlCl) tem uma temperatura de vaporização ótima a 2100 °C, enquanto o F (AlF) a 2300 °C. Esse fato mostra que as temperaturas de vaporização dos halogênios não são totalmente coincidentes, evitando, portanto, efeitos de competição pela reação com o Al em fase de vapor. Finalmente, o Br e o I apresentam uma energia de ligação com o Al inferior a do Cl, de modo que moléculas diatômicas AlBr e AlI são bem menos estáveis em fase de vapor.

4.2.8 Determinação de Cl em amostras de coque e parâmetros de mérito da DSS-GF MAS

Foram selecionadas 5 amostras de coque previamente cominuídas e secas (seco à 80 °C, tamanho partícula 103 µm) para aplicação do método DSS-GF MAS, proposto para determinação de Cl. Para cada amostra, 5 alíquotas foram pesadas e rapidamente introduzidas no forno de grafite para execução do programa de aquecimento do forno. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 12 e foram confrontados aos obtidos previamente pela cromatografia de íons após decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC/IC). Este último foi considerado como método de referência para a validação do método proposto.

Tabela 11. Determinação Cl em coque pelo método DSS-GF MAS proposto e comparação de métodos.

Amostra ^a	Cl ($\mu\text{g g}^{-1}$) ^b	
	DSS-GF MAS ^c	MIC / IC ^d
1	22,8 \pm 1,3	21,9 \pm 0,6
2	23,7 \pm 1,5	22,7 \pm 0,6
3	21,2 \pm 0,9	21,9 \pm 0,4
4	21,5 \pm 1,2	22,0 \pm 0,8
5	14,0 \pm 0,5	13,2 \pm 0,6

^a Coque de petróleo (seco à 80 °C, tamanho partícula 103 μm).

^b Média e desvio padrão para n = 5.

^c Espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite (DSS GF MAS) usando amostragem direta de sólidos.

^d Cromatografia de íons (IC) após decomposição por combustão iniciada por microondas (MIC).

Os resultados da determinação de Cl pelo método proposto foram confrontados com o método MIC/IC para cada uma das amostras de coque como forma de verificar a validação do método DSS-FG MAS. Com essa finalidade, foi aplicado o teste estatístico de comparação de médias *t-Student*, considerando um nível de confiança de 95%.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 12 e as inferências estatísticas, não houve diferença significativa entre o método proposto e o método de referência MIC, confirmando a boa exatidão da determinação de Cl em coque pelo método DSS-GF MAS. A precisão para as amostras determinadas tem grande relação com a homogeneidade das amostras. Provavelmente em razão desse aspecto, a precisão foi considerada elevada, a qual variou em torno de 5%, já que outros métodos empregando a técnica DSS-GF para determinação de metais são caracterizados por uma precisão pior, normalmente acima de 10%.

Outros parâmetros que caracterizam o método proposto são mostrados na Tabela 12. Apesar de ser monoelementar, o método proposto apresenta uma boa frequência de análise, em função de ser um método de análise direta, não necessitando de procedimentos prévios para decomposição da amostra. De modo

geral, os únicos procedimentos necessários antes da etapa de determinação são a cominuição, secagem e pesagem da alíquota da amostra.

A massa característica apesar de mais elevada que para o F, é suficientemente adequada para determinação de Cl a baixas concentrações e não variou consideravelmente entre as várias amostras testadas. Quanto a faixa linear, o método DSS-GF MAS apresenta boa versatilidade, pois é possível a determinação de Cl em uma ampla faixa de concentração combinando a faixa linear de calibração com a faixa de massa.

Tabela 12. Parâmetros de mérito do método SS-GF AAS para determinação de Cl.

Parâmetro	Condição
Frequência de análise, h ⁻¹	20
Massa característica, pg	400 - 450
Faixa linear, ng Cl	1 - 25
Faixa de massa, ng Cl	150 - 650
Limite de detecção, pg	200
Desvio padrão relativo (n = 5), %	< 6

a Fluxo de argônio interrompido na etapa de vaporização;

b uso de mini-flow na etapa de vaporização;

c y: absorbâncias integrada, s; x: massa de Cl (ng).

Na Tabela 13 consta a comparação de alguns parâmetros analíticos do método proposto para determinação de Cl com outros métodos reportados anteriormente.

Tabela 13. Comparação dos principais parâmetros analíticos entre diferentes métodos para determinação de Cl por GF MAS.

Referência	LOD (pg)	m _o (pg)	Faixa linear
Método proposto	200	400 - 450	2,0
Fender e Butcher ¹¹⁸	-	600	1,5
Parvinen ¹⁶³	-	600	2,0
Heitmann <i>et al.</i> ¹²⁴	70	300	até 25 ng

CONCLUSÕES

O uso de MAS com vaporização por forno de grafite mostrou-se adequada como técnica para a terminação direta em amostras sólidas, sendo possível o emprego de um espectrômetro de absorção atômica e um dispositivo para amostragem direta de amostras sólidas no forno comerciais, sem nenhuma modificação dos mesmos.

O uso da amostragem direta de sólidos contribuiu para tornar a técnica ainda mais simples e rápida, suprimindo a necessidade de procedimentos de decomposição de matriz, evitando possíveis problemas de contaminação, perdas e recuperações incompletas frequentemente reportados quanto a técnicas de decomposição de amostras.

Apesar da ocorrência do fenômeno de *overcorrection* para a determinação de F em algumas matrizes, este problema pode ser contornado pela amostragem de quantidades menores de matriz, já que o método proposto apresenta boa sensibilidade.

O comportamento térmico do AIF e AICI nas soluções de referência e das amostras sólidas foi muito similar e as massas características não apresentaram diferenças significativas o que possibilitou o uso de calibração externa com a partir de soluções aquosas, com boa linearidade.

Os LOD's e os LOQ's obtidos foram suficientemente baixos, de modo que o método DSS-GF MAS pode ser considerado entre os mais sensíveis para determinação de F e Cl com relação aos métodos existentes.

Finalmente, o método proposto pode abranger uma série de aplicações, como determinação de F e Cl em materiais de alta pureza, em amostras de interesse ambiental e petroquímico. Cabe ressaltar ainda, a aplicabilidade potencial para a determinação de Br e I empregando o método proposto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; Chemistry of the elements, 2^a ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, Inglaterra, 1997.
2. Montney, C. B.; Chemical compounds. 1^a ed., Thomson Gale, 2006, 981 p.
3. IPC, White Paper and Technical Report on Halogen-Free Materials Used for Printed Circuit Boards and Assemblies (IPC-WP/TR-584), 2003. Disponível em www.ipc.org, acesso em 02/2009.
4. World Health Organization, Environmental Health Criteria 36. Fluorine and Fluoride, Geneva (1984) 136 pp..
5. Salkinoja-Salonen, M.; Uotila, J.; Jokela, J.; Laine, M.; Sasaki, E.; Organic halogens in the environment: studies of environmental biodegradability and human exposure, *Environ. Health Perspect.*, 103 (1995) 63-69.
6. Platt, U.; Hönninger, G.; The role of halogen species in the troposphere, *Chemosp.* 52 (2003) 325-338.
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Fluorine, Hydrogen Fluoride, and Fluorides, Estados Unidos, 2003.
8. Wen M. I.; Shi N. H.; Qin Y.; Wang C. Y.; Developments in the analysis of fluoride 1995-1997, *Fluoride* 31 (1998) 74-78.
9. Kruger, P., Principles of Activation Analysis. Wiley Interscience, New York, 1971.
10. Ehmann, W. D.; Vance, D. E. Radiochemistry and Nuclear Methods of Analysis. John Wiley and Sons, New York, 1991.
11. Alfassi, Z. B.; Instrumental Multi-Element Chemical Analysis, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1998.
12. 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.
13. Bode, P.; Lindstrom, R. M.; Advanced detector systems: What do they have to offer for activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 167 (1993) 187-195.

14. Parry, S.; *Activation Spectrometry in Chemical Analysis*, Wiley, New York, 1991.
15. Lindstrom, R. M.; Reference material certification by prompt-gamma activation analysis, *Fresenius J Anal Chem.* 360 (1998) 322-324.
16. Zaichick, V; Zaichick, S.; INAA applied to halogen (Br and I) stability in long-term storage of lyophilized biological materials, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 244 (2000) 279-281.
17. Papaefthymiou, H.; Symeopoulos, B. D.; Soupioni, M; Neutron activation analysis and natural radioactivity measurements of lignite and ashes from Megalopolis basin, Greece, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 274 (2007) 123-130.
18. Ozaki, H.; Ebihara, M.; Determination of trace halogens in rock samples by radiochemical neutron activation analysis coupled with the k_0 -standardization method, *Anal. Chim. Acta* 583 (2007) 384-391
19. Nakamoto, T.; Oura, Y.; Ebihara, M.; Comparative Study of Activation Analyses for the Determination of Trace Halogens in Geological and Cosmochemical Samples, *Anal. Sci.* 23 (2007) 1113-1119.
20. Parry, S. J.; Bennett, B. A.; Benzing, R.; Lally, A. E.; Radiochemical methods in nuclear waste management, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219 (1997) 191-196.
21. Morf, W. E.; *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier, New York, 1981.
22. Frant, M. S.; Ross Jr, J. W.; Electrode for Sensing Fluoride Ion Activity in Solution, **Science** 154 (1966) 1553-1555.
23. Kubota, L. T.; Fernandes, J. C. B.; Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos, *Quim. Nova* 24 (2001) 120-130.
24. Hach; Fluoride Electrode Model 51928 Instruction Manual. Disponível em www.hach.com, acesso em 04/2009.
25. Moritz, W.; Muller, L.; Mechanistic study of fluoride ion sensors, *Analyst*, 116 (1991) 589-593.
26. Wang, J. *Analytical Electrochemistry*, 2^a ed., John Wiley & Sons, new York, 2000.
27. Weiss, J.; *Handbook of Ion Chromatography*, vol. 1, 3^a ed. John Wiley & Sons, 894 p.

28. Ettrie, L. S.; Chapters In The Evolution Of Chromatography, Imperial College Press, 2008, 492 p.
29. Meyer, V.; Practical High-performance Liquid Chromatography, 4^a ed., John Wiley and Sons, 2004.
30. Boss, C. B.; Fredeen, K. J.; Concept, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 2^a ed., Perkin-Elmer, Norwalk, 1997.
31. Meyers, R. A.; Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, 2008.
32. OCLS. Oil Check Laboratory Services Ltd; Disponível em http://www.oil-analysis.org/icp_aes.html, acessado em 06/2009.
33. Houk, R. S.; LaFreniere, B. R.; Fassel, V. A.; Direct Detection of Vacuum Ultraviolet Radiation through an Optical Sampling Orifice: Analytical Figures of Merit for the Nonmetals, Metalloids, and Selected Metals by Inductively *Anal. Chem.* 59 (1987) 2276-2282.
34. Uehiro, T.; Morita, M.; Fuwa, K.; Vacuum Ultraviolet Ionic Emission Lines of Typical Group 13-1 5 Elements for Inductively Coupled Argon Plasma Emission Spectrometry, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1709-1713
35. Schulz, O; Heitland, P.; Application of prominent spectral lines in the 125–180 nm range for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* (2001) 371 :1070–1075
36. Heitland, P.; Wieberneit, N.; Applications of ICP-OES with a New Argon-Filled CCD Spectrometer Using Spectral Lines in the Vacuum Ultraviolet Spectral Range, *Appl. Spectrosc.* 55 (2001) 598-603
37. Spencer, B. M.; Raghani, A. R.; Winefordner, J. D.; Investigation of Halogen Determination in a Helium Capacitively Coupled Microwave Plasma Atomic Emission Spectrometer, *Appl. Spectrosc.* Volume 48, Number 5, 1994 643-646
38. Heitland, P.; Kregel-Rothensee, K.; Low-level determination of non-metals (Cl, Br, I, S, P) in waste oils by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using prominent spectral lines in the 130-190 nm range, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 699-702.
39. Veiga, M. A. M. S.; Naozuka, J.; Oliveira, P. V.; Oliveira, E.; Determination of chlorine, bromine and iodine in milk samples by ICP-OES *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 917–921

40. Potgieter, S. S.; Marjanovic, L.; A further method for chloride analysis of cement and cementitious materials - ICP-OES, *Cem. Concr. Res.* 37 (2007) 1172-1175.
41. Thomas, R.; Practical Guide to ICP-MS, Marcel Dekker, Inc., 2004, 309 p.
42. Nelms, S. M.; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook, Blackwell Publishing Ltd., 2005, 485 p.
43. EVISA; European Virtual Institute for Speciation Analysis, disponível em www.speciation.net/Public/Document/2007/06/21/2914.html, acessado em 07/2009.
44. Jarvis, K. E.; Gray, A. L. Houk, R.S.; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, New York, USA, 1992, 380 p.
45. Larsen, E. H.; Ludwigsen, M. B.; Determination of Iodine in Food-related Certified Reference Materials Using Wet Ashing and Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 435-439.
46. Barnes, R. M.; Ge'linas, Y.; Krushevskaa, A.; Determination of Total Iodine in Nutritional and Biological Samples by ICP-MS Following Their Combustion within an Oxygen Stream *Anal. Chem.* 70 (1998) 1021-1025.
47. Gao, Y. C.; Gao, Q. F.; Sun, M. X.; Zhu, Z. X.; Chen, Z. H.; Simultaneous Measurements of Arsenic, Bromine, and Iodine in Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.
48. Divjak, B.; Novic, M.; Goessler, W.; Determination of bromide, bromate and other anions with ion chromatography and an inductively coupled plasma mass spectrometer as element-specific detector, *J. Chromatogr. A* 862 (1999) 39-47.
49. Boulyga, S. F.; Heumann, K. G.; Direct determination of halogens in powdered geological and environmental samples using isotope dilution laser ablation ICP-MS, *Int. J. Mass Spectrom.* 242 (2005) 291-296.
50. Al-Ammar, A.; Reitznerová, E.; Barnes, R. M.; Thorium and iodine memory effects in inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 479-482.
51. Smith, F. G.; Houk, R. S.; Alleviation of polyatomic ion interferences for determination of chlorine isotopes ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 1 (1990) 284-287.

52. Liu, S.; Beauchemin, D.; Effect of methanol and sodium dodecylsulfate on radial profiles of ion abundance in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 319-325.
53. Sun, M. X.; Gao, Y. C.; Gao, Q. F.; Zhu, Z. X.; Chen, Z. H.; Simultaneous Measurements of Arsenic, Bromine, and Iodine in Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, *Chin. J. Anal. Chem.* 35 (2007) 1175-1178.
54. Tanner, S. D.; Baranov; V. I.; Bandura, D. R.; Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 1361-1452.
55. Sulcek, Z.; Povondra, P.; Methods of decomposition in inorganic analysis, CRC Press: Florida, 1989, 325 p.
56. Mester, Z; Sturgeon, R. E.; Sample Preparation for Trace Element Analysis, Elsevier, Amsterdam, 2003. 1286 p.
57. Mitra, S.; Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Wiley-Interscience, 2003, 488 p.
58. Bock, R.; *Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, International Textbook Co., Glasgow, 1979
59. Gaines, P.; Reliable Measurements: A Guidebook for Trace Analysts , disponível em: www.ivstandards.com/tech/reliability/part13.asp, acessado em 05/2009.
60. Devey, P. J.; Potentiometric determination of fluoride in coal ores and slags after direct fusion, *Anal. Chim. Acta* 219 (1989) 335-338.
61. Hofstetter, A.; Troll, G.; Determination of Trace Amounts of Fluorine, Boron and Chlorine From a Single Sodium Carbonate Fusion of Small Geological Sample Masses, *Analyst* 116 (1991) 65-67.
62. Anazawa, K.; Tomiyasu, T.; Sakamoto Simultaneous determination of fluorine and chlorine in rocks by ion chromatography in combination with alkali fusion and cation-exchange pretreatment, *Anal. Sci.* 17 (2001) 217-219.
63. Blackwell, P. A.; Malik, S. A.; Cave, M. R.; Davis, A. E., Determination of chlorine and bromine in rocks by alkaline fusion with ion chromatography detection, *Journal of Chromatography A* 770 (1997) 93-98.
64. Riley, K. W.; Wood, R. A.; Dale, L. S.; A borate fusion method for the determination of fluorine in coal, *Fuel* 82 (2003) 1587-1590.

65. Krug, F. J.; Métodos de Preparo de Amostras - Fundamentos Sobre Preparo de Amostras Orgânicas e Inorgânicas para Análise Elementar, 1a. edição, Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP: Piracicaba, SP, 2008, 169-183.
66. WARF, J. C.; CLINE, W. D.; TEVEBAUGH, R. D.; Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halides. *Anal. Chem.*; Washington, 26 (1954) 342-346.
67. Schnetger, B.; Muramatsu, Y.; Determination of halogens, with special reference to, iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement, *Analyst* 121 (1996) 1627-1631.
68. Jeyakumar, S.; Raut, V. V.; Ramakumar, K. L.; Simultaneous determination of trace amounts of borate, chloride and fluoride in nuclear fuels employing ion chromatography (IC) after their extraction by pyrohydrolysis, *Talanta* 76 (2008) 1246-1251.
69. Standards Australia, AS-1038.10.4, Determination of fluorine content - Pyrohydrolysis method (2001).
70. American Society of Testing and Materials, ASTM D5987-96 (2007): Standard Test Method for Total Fluorine in Coal and Coke by Pyrohydrolytic Extraction and Ion Selective Electrode or Ion Chromatograph Methods, USA, 2007.
71. Rice, T. D., Determination of fluorine and chlorine in geological materials by induction furnace pyrohydrolysis and standard-addition ion-selective electrode measurement, *Talanta* 35 (1988) 173-178.
72. Dressler, V. L.; Pozebon, D.; Flores, E. L. M.; Paniz, J. N. G.; Flores, E. M. M., Potentiometric determination of fluoride in geological and biological samples following pyrohydrolysis decomposition, *Anal. Chim. Acta* 466 (2002) 117-123.
73. Itoh, M.; Watanabe, K.; Hatakeyama, M.; Determination of Cl-36 in biological shield concrete using pyrohydrolysis and liquid scintillation counting, *Analyst* 127 (2002) 964-966.
74. Flores, E. M. M.; Antes, F. G.; Duarte, F. A.; Paniz, J. N. G.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Dressler, V. L.; Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and drc-icp-ms, *Atom. Spectrosc.* 29 (2008) 157-164.
75. Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Mesko, M. F. Knapp, G.; Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels - A brief overview and recent applications, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 1051-1064.

76. Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Knapp, G.; in: Arruda, M. A. Z. (Ed.); Trends in sample preparation; Nova Science Publishers: Hauppauge, 2006, pp. 73-114.
77. Hempel, W.; *Z. Angew. Chem.* 13 (1892) p. 393-394.
78. Schöniger, W.; Eine mikroanalytische Schnellbestimmung von Halogen in organischen Substanzen, *Mikrochim. Acta* 43 (1955) 123-129.
79. MacDonald, A. M. G.; The oxygen flask method, advances in analytical chemistry and instrumentation, John Willey and Sons: New York, 1965, p. 75-116.
80. Gawargious, Y. A.; Besada, A.; Faltaoos, B. N.; Indirect polarographic microdetermination of fluorine in fluoroorganic compounds after oxygen-flask combustion, *Anal. Chem.* 47 (1975) 502-505.
81. Ohki, A.; Geng, W.; Nakajima, T.; Takanashi, H.; Determination of total fluorine in coal by use of oxygen flask combustion method with catalyst *Fuel* 86 (2007) 715-721.
82. Osborne, B. G.; Willis, K. H.; Determination of low-levels of chlorine in adipose-tissue by means of the oxygen-flask combustion technique and gas-liquid chromatography, *Analyst* 110 (1985) 1037-1038.
83. Yang, S.; Gu, S.; Wang, M.; Determination of trace iodine in food and biological samples by cathodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.*, 1991, 63 (24), 2970-2973.
84. Doolan, K.J., A pyrohydrolytic method for the determination of low fluorine concentrations in coal and minerals, *Anal. Chim. Acta* 202 (1987) 61-73.
85. Nadkarni, R. A.; Pond, D. M., Applications of ion chromatography for determination of selected elements in coal and oil shale, *Anal. Chim. Acta* 146 (1983) 261-266.
86. Cortés-Pena, M. A.; Pérez-Arribas, L. V.; Leon-González, M. E.; Díez-Polo, L. M., Determination of chlorine and bromine in automotive shredder residues by oxygen bomb and ion chromatography, *Waste Manag. Res.* 20 (2002) 302-307.
87. Souza, G. B.; Carrilho, E. N. V. M.; Oliveira, C. V.; Nogueira, A. R. A.; Nóbrega, J. A.; Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2195-2201.

88. Flores, E. M. M.; Barin, J. S.; Paniz, J. N. G.; Medeiros, J. A.; Knapp, G.; Microwave assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3526-3529.
89. Flores, E. M. M.; Mesko, M.F.; Moraes, D. P.; Pereira, J. S. F.; Mello, P. A.; Barin, J. S.; Knapp, G.; Determination of halogens in coal after digestion using microwave-induced combustion technique, *Anal. Chem.* 80 (2008) 1865-1870.
90. Pereira, J. S. F.; Diehl, L. O.; Duarte, F. A.; Santos, M. F. P.; Guimarães, R. C. L.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; Chloride Determination by Ion Chromatography in Petroleum Coke After Digestion by Microwave-Induced Combustion. *J. Chromatogr.* 1213 (2008) 249-252.
91. Atkins, P.; Friedman, Molecular Quantum Mechanics, 4^a ed. Oxford press, 2005, 588 p.
92. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; High-Resolution Continuum Source AAS, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
93. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1999.
94. Dittrich K.; Hanisch, B.; Stark, H. J.; Molecule formation in electrothermal atomizers - interferences and analytical possibilities by absorption, emission and fluorescence processes, *Fresenius J. Anal. Chem.* 324 (1986) 497-506.
95. Herzberg, G.; Molecular spectra and molecular structure. I. Diatomic molecules, Prentice-Hall: New York, 1939, 592 p.
96. Huber, K. P.; Herzberg, G.; Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold: New York, 1979, 716 p.
97. Gaydon, A. G.; Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, 3rd ed. Chapman and Hall: London, 1968.
98. Pearce, R. W.; Gaydon, A. G.; The Identification of Molecular Spectra, 3rd ed. Chapman and Hall: London, 1976.
99. Huang M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Okruss, M.; Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 338-345.

100. Katskov, D. A.; Daminelli, G.; Mofolo, R. M.; Tittarelli, P.; Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1. Alkali halides, *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 669-682.
101. Katskov, D. A.; Daminelli, G.; Mofolo, R. M.; Kantor, T.; Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: Magnesium chloride. *Spectrochim. Acta, Part B* 54 (1999) 683-697.
102. Katskov, D. A.; Mofolo, R. M.; Tittarelli, P.; Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 3: Alkaline earth fluorides. *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 1577-1590
103. Katskov, D. A.; Mofolo, R. M.; Tittarelli, P.; Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 4: Alkaline earth chlorides. *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 57-67
104. Mofolo, R. M., Canario, C. M.; Katskov, D. A.; Tittarelli, P. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in a graphite furnace. Part 5: gallium, indium and thallium nitrates and chlorides, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 423-438.
105. Fuwa, K.; Tsunoda, K.; Fujiwara, K.; Determination of chlorine and bromine by molecular absorption of aluminum monohalides at high temperature *Anal. Chem.*, 50 (1978) 861-865.
106. Heitmann, U.; Huang, M.D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Okruss, M.; Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: Part I. Fluorine, *Spectrochim. Acta Part. B* 61 (2006) 572-578.
107. Tsunoda, K.; Haraguchi, H.; Fuwa, K.; Studies on the occurrence of atoms and molecules of aluminium, gallium, indium and their monohalides in an electrothermal carbon furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 35 (1980) 715-729.
108. Tsunoda, K.; Haraguchi, H.; Fuwa, K.; halide interferences in an electrothermal graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with group-iii elements as studied by atomic and molecular absorption signal profiles, *Spectrochim. Acta Part B* 40 (1985) 10-12.
109. Dittrich, K.; Stärk, H.; Laser-excited molecular fluorescence spectrometry for the determination of traces of non-metals: Part 1. determination of traces of fluoride, chloride and bromide based on diatomic molecules in a graphite furnace, *Anal. Chim. Acta* 200 (1987) 581-591.

110. Dittrich, K.; Vorberg, B.; Funk, J.; Beyer, V.; Determination of some nonmetals by using diatomic molecular absorbance in a hot graphite-furnace, *Spectrochim. Acta Part B* (39) (1984) 349-363.
111. Yuzefovsky, A. I.; Michel, R. G.; Role of barium chemical modifier in the determination of fluoride by laser-excited molecular fluorescence of magnesium fluoride in a graphite tube furnace, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 1203-1207.
112. Dittrich, K.; Vorberg, B.; Molecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube .7. A study of molecular absorption of alkaline-earth halides and determination of traces of fluoride and chloride based on molecular absorption of MgF and MgCl molecules, *Anal. Chim. Acta* (140) (1982) 237-248.
113. Styris, D. L.; Atomization mechanisms for barium in furnace atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 56 (1984) 1070-1076.
114. Frech, W.; Lundberg, E.; Cedergren, A.; Investigations of some methods used to reduce interference effects in graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 8 (1985) 257-370.
115. Lvov, B. V.; Electrothermal atomization - way toward absolute methods of atomic-absorption analysis, *Spectrochim. Acta Part B* 33 (1978) 153-193.
116. Zhi-he, Y.; Hui-Ming, H.; Determination of iodine by molecular absorption spectrometry of thallium iodide in the graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 44 (1989) 617-623.
117. Fuwa, K.; Tsunoda, K. I.; Fujiwara, K.; Subnanogram fluorine determination by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 49 (1977) 2035-2039.
118. Fender, M. A.; Butcher, D. J.; Comparison of deuterium arc and Smith-Hieftje background correction for graphite furnace molecular absorption spectrometry of fluoride and chloride, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 167-176.
119. HEITMANN, U.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HUANG, M. D.; OKRUSS M.; Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, *J. Anal. At. Spectrom.* 21 (2006) 1314-1320.
120. Butcher, D. J.; Determination of Fluorine, Chlorine, and Bromine by Molecular Absorption Spectrometry, *Microchem. J.* 48 (1993) 303-317.

121. Dittrich, K.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette, I. Grundlagen der Methode und Untersuchung über die Molekülabsorption von Ga- und In-Halogeniden, *Anal. Chim. Acta* 97 (1978) 59-68.
122. Shepard, R. M.; Jones, B. T.; Butcher, D. J.; High-resolution, time-resolved spectra of indium and aluminum atoms, fluorides, chlorides, and oxides in a graphite tube furnace, *Appl. Spectrosc.* 52 (1998) 430-437.
123. Shepard, R. M.; Butcher, D. J.; Determination of chloride by flame molecular absorption spectrometry with continuum source and self-reversal background correction, *Spectrosc. Lett.* 30 (1997) 1405–1416.
124. Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Okruss, M.; Determination of halogens via molecules in the air–acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry: part I. Fluorine, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 572-578.
125. Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Okruss, M.; Determination of halogens via molecules in the air–acetylene flame using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, Part II: Chlorine, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 959-964
126. Okruss, M.; Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine, *Spectrochim. Acta Part B* 63 (2008) 566-570.
127. Fuwa, K.; Tsunoda, K. I.; Chiba, K.; Haraguchi, H.; Platinum atomic lines for determination of ultratrace fluoride by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 51 (1979) 2059-2061.
128. Fuwa, K.; Tsunoda, K. I.; Fujiwara, K.; Determination of chlorine and bromine by molecular absorption of aluminum mono-halides at high-temperature, *Anal. Chem.* 50 (1978) 861–865
129. Dittrich, K.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer Verdampfung in einer Graphitrohrküvette, I. Grundlagen der Methode und Untersuchung über die Molekülabsorption von Ga- und In-Halogeniden, *Anal. Chim. Acta* 97 (1978) 59-68.
130. Dittrich, K.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette : II. Bestimmung von fluoridspuren in mikrovolumina durch die molekülabsorption von GaF-molekülen, *Anal. Chim. Acta* 97 (1978) 69-80.

131. Dittrich, K.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektro-thermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette: Teil 3. Möglichkeiten der Bestimmung von Fluoridspuren durch die Molekülabsorption von AlF, GaF, InF und TlF MolekülenMolecular absorption with electrothermal volatilization in a graphite tube. Part 3. A study of the determination of fluoride traces by AlF, GaF, InF and TlF molecular absorption. *Anal. Chim. Acta* 111 (1979) 123-135.
132. Dittrich, K.; Schneider, S.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektro-thermischer verdampfung in einer graphitrohrküvetteMolecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube.: Part 4. Determination of bromide traces by molecular absorption of InBr and TlBr Bestimmung von bromidspuren durch inbr- und tlbr-molekülabsorption, *Anal. Chim. Acta* 115 (1980) 189-200.
133. Dittrich, K.; Schneider, S.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette : V. Bestimmung von jodidspuren durch tlj-molekülabsorption, *Anal. Chim. Acta* 115 (1980) 201-209.
134. Dittrich, K.; Meiter, P.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette: Teil 6. bestimmung von chloridspuren durch die molekülabsorption von AlCl, GaCl und InCl molekülenMolecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube Part 6. Determination of traces of chloride by molecular absorption of AlCl, GaCl and InCl molecules, *Anal. Chim. Acta* 121 (1980) 205-217.
135. Dittrich, K.; Vorberg, B.; Molekülabsorptionsspektrometrie bei elektrothermischer verdampfung in einer graphitrohrküvette: Teil 7. Untersuchung der erdalkali-halogen-molekülabsorptionen, bestimmung von Fluorid- und Chloridspuren durch die molekülabsorption von MgF und MgClmolekülenMolecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube.: Part 7. A study of molecular absorption of alkaline earth halides and determination of traces of fluoride and chloride based on molecular absorption of MgF and MgCl molecules, *Anal. Chim. Acta* 140 (1982) 237-248.
136. Dittrich, k.; Spivakov, B. Ya.; Shkinev, V. M. Vorob'eva, G. A.; Molecular absorption spectrometry (MAS) by electrothermal evaporation in a graphite furnace - IX: Determination of traces of bromide by mas of AlBr after liquid-

- liquid extraction of bromide with triphenyltin hydroxide, *Talanta* 31 (1984) 39-44.
137. Dittrich, K.; Molecular absorption spectrometry by electrothermal evaporation in the graphite furnace-X: determination of chloride traces by AlCl₃ MA in graphite furnace cuvettes after liquid-liquid extraction of chloride with triphenyltin hydroxide, *Talanta* 31 (1984) 341345
 138. Fuwa, K.; Chiba, K.; Tsunoda, K. I.; Haraguchi, K.; Determination of fluorine in urine and blood serum by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry and with a fluoride ion-selective electrode, *Anal. Chem.* 52 (1980) 1582-1585.
 139. Chiba, K.; Takatsu, A.; Ozaki, M.; Fuwa, K.; Haraguchi, H.; Direct determination of trace fluorine in milk by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry utilizing an electrothermal graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 39 (1984) 2-3.
 140. Venkateswarlu, P.; Determination of fluoride in bone by aluminum monofluoride molecular absorption spectrometry, *Anal Chim. Acta* 262 (1992) 33-40.
 141. Venkateswarlu, P.; LacCroix, M. A. and Kirsch, G. W.; Determination of organic (covalent) fluorine in blood serum by furnace molecular absorption spectrometry, *Microchem. J.* 48 (1993) 78–85.
 142. Corvillo, M. A. P.; Gomez Gomez, M.; Rica, C. C.; Determination of fluoride in sea-water by molecular absorption spectrometry of aluminium monofluoride after removal cation and anion interferences, *Talanta* 37 (1990) 719-724.
 143. Corvillo, M. A. P.; Gomez Gomez, M.; Rica, C. C.; Determination of Fluoride by AlF-MAS in N₂O-C₂H₂ Flame: Application to Toothpaste, *Microchem. J.* 47 (1993) 399-403.
 144. Flores, E. L. M.; Barin, J. S.; Flores, E. M. M.; Dressler, V. L.; A new approach for fluorine determination by solid sampling graphite furnace molecular absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part. B* 62 (2007) 918-923.
 145. Welz, B.; Lepri, F. G.; Araujo, R. G. O.; Ferreira, S. L. C. Huang, M. D.; Okruss, M.; Becker-Ross, H.; Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - A review, *Anal. Chim. Acta* 647 (2009) 137-148.

146. Bendicho, C.; de Loos-Vollebregt, M. T. C., A solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers - a review, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 6 (1991) 353-374.
147. Cal-Prieto, M.J.; Felipe-Sotelo M.; Carlosena, A.; Andrade, J.M.; López-Mahía, P.; Muniategui, S.; Prada, D., Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta*, 56 (2002) 1-51.
148. Langmyhr, F.J. Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrophotometry - review, *Analyst*, 104 (1979) 993-1016.
149. Slavin, W., Manning, D. C., Carnrick, G., Pruszkowska, E., Properties of cadmium determination with the platform furnace and Zeeman background correction, *Spectrochim. Acta Part B*, 38 (1983) 1150-1170.
150. Slavin, W., Manning, D. C., The graphite probe constant temperature furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, 37 (1982) 955-964.
151. http://www.solid-aa.com/en/Feststoff-AAS__4394/; acessado em 12/2009.
152. Nowka, R.; Marr, I. L.; Ansari, T. M.; Muller, H.; Direct analysis of solid samples by GFAAS - determination of trace heavy metals in barites, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364 (1999) 533-540.
153. Kurfürst U.; *Solid Sample Analysis*, 1st Ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, pp 26-31.
154. Krivan, V.; Dong, H.M.; Direct Analysis of pieces of materials by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry demonstrated using high purity titanium, *Anal. Chem.*, 70 (1998) 5312-5321.
155. Zeisler, R.; Reference materials for small-sample analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360 (1998) 376-379.
156. Belarra, M.A.; Crespo, C.; Martinez-Garbayo, M.P.; Castillo, J.R.; Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does samples mass influence the analytical results?, *Spectrochim. Acta Part B*, 52 (1997) 1855-1860.
157. Rossbach, M; Ostapczuk, P.; Emons, H.; Microhomogeneity of candidate reference solid sampling Zeeman-AAS with INAA, *Fresenius J. Anal. Chem*, 360 (1998) 380-383.

158. Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.*, 21 (2002) 828-839.
159. Nomura, C. S.; Silva, C.S; Oliveira, P.V., Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: Uma revisão, *Química Nova*, 31 (2008) 102-113.
160. Flores, E. L. M.; Medeiros, M. C.; Dressler, V. L.; Flores, E. M. M.; Espectrometria de absorção molecular com vaporização em forno de grafite: determinação direta de Cl em coque de petróleo, In: *15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de Química Analítica*, 2009, Salvador, Bahia. Disponível em CD-ROM.
161. Itai, K.; Tsunoda, H.; Ikeda, M.; Effect of matrix modifier and furnace material on the determination of traces of fluoride by electrothermal molecular absorption spectrometry of aluminum monofluoride, *Anal. Chim. Acta* 171 (1985) 293–301.
162. Castro, A.; Aller, A. J.; Mechanistic study of the aluminum interference in the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 58 (2003) 901.
163. Parvinen, P.; Lajunen, L. H. J.; Determination of chlorine by aluminium monochloride molecular absorption spectrometry using Lead atomic lines, *Spectrosc. Lett.* 22 (1989), 533-540.