

**DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM AÇOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA NO FORNO DE GRAFITE**

Adilson José Curtius

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 4/3/97; aceito em 10/9/97

**DETERMINATION OF PHOSPHORUS IN STEEL SAMPLES BY GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY.** A method for the determination of phosphorus in steel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, using the Zeeman effect background correction and the STPF conditions is proposed. The effect of iron (III) on the phosphorus signal was studied. It was verified, through the pyrolysis temperature curves, that iron (III) is an efficient chemical modifier, thermally stabilizing phosphorus up to 1400°C. The phosphorus signal increases with the iron (III) concentration, but in the range, which corresponds to the usual concentrations of iron in the sample solutions, the increase is small. Phosphorus was determined in three standard reference materials, after its dissolution in a mixture of hydrochloric and perchloric acids in a PTFE bomb. The agreement with the certified concentration values was excellent. Iron (III) was added to the reference analytical solutions prepared in the blank of the dissolution, while the sample solutions were measured directly, since they already contained the modifier. The detection limit ( $k = 2$ ) was 0.0042% of phosphorus in the steel sample.

**Keywords:** graphite furnace atomic absorption spectrometry; steel; phosphorus.

## 1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de absorção atômica no forno de grafite (GFAAS) é pouco utilizada na determinação de fósforo. Apenas quatro referências foram encontradas na literatura<sup>1-4</sup>, sobre a determinação de fósforo em aços e ligas, após dissolução ácida das amostras. Uma das razões, é que as linhas de ressonância para este elemento estão na região entre 167,2 e 178,8 nm, não utilizável em instrumentos convencionais, por causa da necessidade de vácuo ou purga com um gás inerte. L'vov e Khartsyvov<sup>5</sup> propuseram o uso do dublete a 213,5 e 213,6 nm, originário dos termos  $^2D^0_{3/2}$  e  $^2D^0_{5/2}$ , respectivamente. Como estes níveis excitados estão apenas a 1,4 eV acima do termo  $^4S^0_{3/2}$ , pode-se esperar uma população razoável a 2650°C. Ainda assim, neste dublete, a sensibilidade é cerca de 100 vezes menor do que nas linhas de ressonância<sup>6</sup>. Além disso, Persson e Frech<sup>7</sup> observaram, através de cálculos teóricos e dados experimentais, perdas de fósforo antes da atomização, na forma de sub-óxidos e/ou moléculas do dímero de modo que para obter resultados reprodutíveis, recomendaram controle da temperatura final do forno e também da atmosfera dentro do tubo de grafite. Para diminuir as perdas e aumentar a sensibilidade, é importante a formação de uma fase termicamente estável. O grafite eletrolítico, mais ativo do que o pirolítico, e principalmente ativado com gás oxigênio, é capaz de estabilizar o fósforo, conforme verificado por este autor e colaboradores<sup>8</sup>. No entanto, ainda assim, grandes quantidades de fósforo são perdidas antes da atomização, de modo que uma determinação sem um modificador químico não tem importância prática. Ediger<sup>9</sup> propôs o uso de lantânio como modificador para fósforo, que foi usado em algumas aplicações analíticas<sup>4,10-12</sup>. Níquel também foi usado como modificador<sup>3,13</sup>, já que havia se mostrado eficiente na determinação do análogo arsênio<sup>14,15</sup>. Saeed e Thomassen<sup>16</sup> listaram 21 elementos que melhoram a sensibilidade do fósforo, mas os dados foram baseados em altura de pico, não refletindo, portanto, a eficiência da atomização. A modificação da superfície do tubo de grafite com zircônio também foi proposta por alguns autores<sup>2,17,18</sup> como alternativa à adição de um modificador.

Este autor e colaboradores<sup>19</sup> investigaram o efeito de 9 metais sobre o sinal de fósforo, incluindo paládio e ferro em tubos de diferentes materiais: grafite eletrolítico, grafite eletrolítico recoberto com uma camada de grafite pirolítico com plataforma pirolítica e grafite recoberto, por deposição física de vapor, com carbetto de tântalo (*TaC*). As massas características (massa característica é a massa que produz uma absorvância de 0,0044s) não diferiram por mais do que um fator de 2, usando-se diferentes tubos para um mesmo modificador. O recobrimento com carbetto de tântalo não trouxe nenhuma vantagem real, já que a sensibilidade diminui muito com o número de queimas. Entre os modificadores, lantânio, ítrio e uma mistura de paládio com cálcio produziram o melhor valor de massa característica, 5,5 ng/0,0044 s, no tubo recoberto com uma camada pirolítica no qual foi inserida uma plataforma de grafite pirolítico. A sensibilidade, no entanto, varia com a massa do modificador aumentando com a mesma.

Lantânio tem um efeito bastante prejudicial à vida do tubo de grafite<sup>19,20,21</sup> sendo bastante corrosivo, assim como o ferro (III)<sup>20</sup>. Paládio mostrou-se superior ao lantânio e ao níquel, neste aspecto, permitindo mais de 440 queimas com um mesmo tubo sem prejuízo da sensibilidade e com desvio-padrão relativo inferior a 5%<sup>19</sup>. Este modificador misturado com cálcio foi usado com sucesso na determinação de fósforo em materiais biológicos por este autor e colaboradores<sup>22</sup>. Uma mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio tem se revelado um modificador adequado para cerca de 20 elementos<sup>23</sup>.

Whiteside e Price<sup>1</sup> determinaram fósforo em solução ácida de aço, por GFAAS, usando o método de adição-padrão na calibração. Havezov et al.<sup>2</sup> também propuseram a determinação de fósforo em solução ácida de aço, usando tubos de grafite recobertos com carbetto de zircônio (*ZrC*). De acordo com os autores, a melhor sensibilidade obtida nestes tubos, eliminou a necessidade da adição de lantânio. A calibração também foi realizada pelo método da adição-padrão. Russeva et al.<sup>3</sup> determinaram fósforo e arsênio em ligas de cobre-níquel. Após a dissolução ácida, estes elementos foram separados por extração por solvente para evitar a interferência espectral da matriz, já que utilizaram um corretor contínuo com lâmpada de arco

de deutério. Fósforo foi determinado no extrato orgânico ou, preferencialmente, após re-extração em solução clorídrica aquosa, usando níquel como modificador. Welz et al.<sup>4</sup> determinaram fósforo em soluções ácidas de aços, usando lantânio como modificador e corretor baseado no efeito Zeeman. Estes autores enfatizaram a necessidade deste corretor, já que a matriz de ferro provoca supercompensação, quando o corretor contínuo é utilizado. Ainda verificaram que em matriz contendo 2% de ferro, o efeito do lantânio na sensibilidade é quase desprezível. Mesmo assim recomendaram o uso deste modificador que foi adicionado às soluções das amostras e às soluções analíticas.

Neste trabalho, pretende-se investigar mais detalhadamente o efeito do ferro (III) no sinal de fósforo por GFAAS e procurar uma metodologia analítica que evite o uso do lantânio como modificador na determinação de fósforo em aços.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Instrumentação

Foram usados um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, Modelo Zeeman 3030 com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman, um forno de grafite HGA-600, lâmpada de descarga sem eletrodo operando a 8 W, amostrador automático AS-60 e uma impressora PR-100, todos da Perkin Elmer. O comprimento de onda selecionado foi 213,6 nm e os parâmetros instrumentais foram os recomendados pelo fabricante (24). O programa de temperatura é mostrado na tabela 1. Os volumes injetados no forno foram 10 µL de solução da amostra ou da solução analítica e 10 µL do modificador.

**Tabela 1.** Programa de temperatura recomendado para a determinação de fósforo.

Etapa Nº	Temperatura de Forno, °C	Tempo, s		Fluxo de Gás Interno, mLmin <sup>-1</sup>
		Ramp*	Hold**	
1	90	1	10	300
2	120	15	10	300
3	1350	1	30	300
4***	2650	0	5	0
5	2700	1	4	300
6	20	1	8	300

(\*) "Ramp": Tempo de aquecimento entre a etapa anterior e a presente;

(\*\*) "Hold": Tempo de permanência na temperatura selecionada;

(\*\*\*) Leitura nesta etapa.

Tubos de grafite recobertos com grafite pirolítico (Perkin Elmer nº B0109322) com plataformas de L'vov confeccionados com grafite pirolítico (Perkin Elmer nº B0109324) foram usados. Sinais em área de pico (absorvância integrada) foram usados nos cálculos. As condições do conceito STPF (forno-plataforma de temperatura estabilizada) foram obedecidas<sup>25</sup>.

### 2.2. Reagentes e Soluções

- *Solução-estoque de fósforo*, 5000 µg mL<sup>-1</sup>, a partir do fosfato de di-amônio, PA (Merck nº 1207) por diluição em ácido nítrico 0,25, v/v.
- *Solução-estoque de lantânio*, 5%, µ/v, a partir do nitrato de lantânio hexa-hidratado, PA (Merck nº 5326), por diluição com ácido nítrico 0,2%, v/v.
- *Solução-estoque de níquel*, 1%, µ/v, a partir do nitrato de níquel (II), PA (Merck nº 672) por diluição com ácido nítrico 0,2%, v/v.

- *Solução-estoque de ferro*, 5%, m/v, a partir do nitrato de ferro (III), PA (Merck nº 3883) por diluição com ácido nítrico 0,2%, v/v.
- *Solução-estoque de paládio*, 1%, m/v, a partir do paládio metálico (Merck nº 12486) por dissolução com ácido nítrico concentrado e aquecimento, e diluição com ácido nítrico 0,2%, v/v.

Os seguintes ácidos foram usados: ácido nítrico, mínimo de 65%, m/v, PA (Merck nº 452), ácido clorídrico, 32%, m/v, PA (Merck nº 319), ácido perclórico, mínimo de 70%, m/v, Suprapur (Merck nº 517), ácido fluorídrico, mínimo de 40%, m/v, Suprapur (Merck nº 335).

A água usada foi destilada e desionizada. Todas as diluições a partir das soluções-estoque foram realizadas com ácido nítrico, 0,2%, v/v.

### 2.3. Amostras e Dissolução

Três amostras certificadas de aço do BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, Alemanha) foram analisadas: *CrNiMnTiMo2*, *2-CrNiMo* e *1-CrAl1a*. Quatro alíquotas de aproximadamente 0,5000 g de cada amostra foram colocadas em bomba de PTFE (Autoclave 3 da Perkin Elmer) e foram adicionados 7,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 1,0 mL de ácido perclórico concentrado. A bomba foi mantida a 150°C, sobre uma chapa aquecida, por 30 min. Após esfriar, a solução foi transferida para um balão volumétrico e o volume completado com água para 50 mL. O mesmo procedimento com metade do volume de ácidos também foi usado.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Efeito de Ácidos e Metais

Conforme dados deste autor e colaboradores<sup>19</sup>, ferro, paládio e lantânio, entre outros metais, são eficientes modificadores químicos para o fósforo em meio de ácido nítrico 0,2%. Neste trabalho, ferro foi investigado por ser um constituinte majoritário de aços, e por exercer uma influência sobre o sinal de fósforo<sup>4,16,19</sup> embora não tivesse sido usado anteriormente como modificador. Lantânio foi estudado por ter sido usado em várias aplicações<sup>4,10-12</sup> e paládio, pelas suas excelentes propriedades como modificador para vários elementos incluindo o fósforo<sup>19,22,23</sup>. O efeito destes metais na sensibilidade do fósforo em diferentes meios ácidos (ácido nítrico 0,2%, v/v, ácido fluorídrico 20%, v/v, e em uma mistura de ácido clorídrico, 14%, v/v, e ácido perclórico 2%, v/v, resultante do procedimento de dissolução do aço) pode ser visto na Tabela 2. O meio de ácido fluorídrico, prejudica a ação do ferro, reduzindo a sensibilidade para menos da metade (Tubo A), de modo que este meio não foi estudado para os outros metais. Este efeito poderia ser ocasionado pelas propriedades físicas dos halogenetos de ferro: Enquanto que, a maioria dos nitratos e cloretos se decompõem em temperaturas relativamente baixas, o fluoreto de ferro (III) é estável com ponto de fusão acima de 1000°C<sup>26</sup>.

Na presença de ferro (III), a sensibilidade é aproximadamente a mesma nos meios de ácido nítrico e da mistura de ácidos clorídrico e perclórico (Tubo B). A adição de paládio, 2% m/v, não modifica significativamente a sensibilidade na presença de 2%, m/v, de ferro, no meio de ácido nítrico, mas a reduz a cerca de 50% no meio de ácidos clorídrico e perclórico. Na ausência do ferro (III) o paládio é bem mais eficiente na mistura de ácidos clorídrico e perclórico do que em ácido nítrico 0,2%, v/v. Evidências relatadas na literatura<sup>27,28</sup> indicam que o paládio deve atuar, pelo menos para alguns elementos, na forma reduzida, ligando-se ao elemento a ser determinado também na forma reduzida. O composto formado entre fósforo e paládio na fase condensada, que poderia explicar a estabilização térmica do primeiro pelo segundo, no entanto, não é conhecido<sup>19</sup>.

**Tabela 2.** Parâmetros das curvas analíticas de fósforo em diferentes meios.

Concentrações de fósforo: 0, 4, 8, 12, 16 e 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Volumes pipetados: 10  $\mu\text{L}$  de solução analítica + 10  $\mu\text{L}$  modificador A + 10  $\mu\text{L}$  modificador B, quando usado. Modificadores em ácido nítrico 0,2%. Concentrações dos ácidos em  $v/v$  e dos modificadores em  $m/v$ .  $n = 2$ .

Tubo	Solvente	Modificador	Inclinação da Curva, $\text{s.mL} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ( $\times 10^4$ )	Coefficiente Linear s ( $\times 10^3$ )	R
A	$\text{HNO}_3$ , 0,2%	Fe 2%	73	2	0,9986
	HF 20%	Fe 2%	32	2	0,9962
B	$\text{HNO}_3$ 0,2%	Fe 2%	84	-2	0,9995
	$\text{HNO}_3$ 0,2%	Pd 0,2%	44	2	0,9986
	HCl 14%, $\text{HClO}_4$ 2%	Pd 0,2%	69	1	0,9978
	HCl 14%, $\text{HClO}_4$ 2%	Fe 2%	90	4	0,9974
	$\text{HNO}_3$ 0,2%	Fe 2% + Pd 0,2%	80	0	0,9996
	HCl 14%, $\text{HClO}_4$ 2%	Fe 2% + Pd 0,2%	41	5	0,9889
C	$\text{HNO}_3$ 0,2%	Fe 2%	89	3	0,9843
	$\text{HNO}_3$ 0,2%	La 0,1%	48	7	0,9906
	HCl 14%, $\text{HClO}_4$ 2%	La 0,1%	31	5	0,9869
	HCl 14%, $\text{HClO}_4$ 2%	Fe 2%	77	3	0,9995
	$\text{HNO}_3$ 0,2%	Fe 2% + La 0,1%	28	5	0,9823
	HCl 14%, $\text{HClO}_4$ 2%	Fe 2% + La 0,1%	8	-1	0,9613

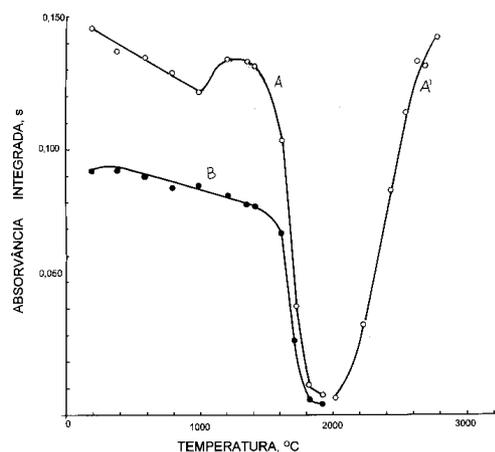
Altas concentrações de lantânio são especialmente danosas à vida do tubo de grafite, conforme relatado por este autor e colaboradores<sup>20,21</sup>, destruindo ou modificando a morfologia da camada pirolítica. Por isto, neste estudo, foi utilizada uma concentração relativamente baixa deste modificador, 0,1%,  $m/v$ . O lantânio não trouxe benefício para a sensibilidade, além de provocar uma queda de 68% na mesma após 60 queimas (Tubo C, Tabela 2), possivelmente indicando mudanças irreversíveis na morfologia do grafite, mesmo em baixas concentrações. Para efeito de comparação, no tubo B, onde atuaram ferro e paládio, a queda na sensibilidade é de apenas 5%, após o mesmo número de ciclos de temperatura. Certamente o lantânio é muito mais agressivo ao tubo do que o paládio e o ferro (III). As alterações provocadas na superfície, de certa maneira, prejudicam uma interpretação definitiva dos dados da tabela 2, especialmente os produzidos no tubo C. A ordem das medidas é a listada na referida tabela, de cima para baixo.

Conclui-se que o ferro, presente no aço, atua como eficiente modificador para o fósforo, tanto em meio de ácido nítrico como no meio de ácidos clorídrico e perclórico, não havendo a necessidade da adição de um outro modificador. A composição da fase, termicamente estável, envolvendo fósforo e ferro não é conhecida e não foi investigada neste trabalho.

### 3.2. Curvas de Temperatura de Pirólise e de Atomização

A Figura 1 mostra as curvas de temperatura de pirólise e de atomização para uma solução contendo 20  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de fósforo (0,2  $\mu\text{g}$  pipetado no tubo) com a adição de uma solução de 0,2%,  $m/v$ , de ferro (III), isto é, 20  $\mu\text{g}$  pipetados no forno. A curva de temperatura de pirólise, Curva A, confirma ser o ferro (III) um eficiente modificador, estabilizando termicamente o fósforo até 1400°C. A sensibilidade obtida também é comparável às sensibilidades com outros modificadores (lantânio, paládio, níquel, etc), com uma massa característica de 6,7 ng/0,0044 s, para uma temperatura de pirólise de 1350°C, que foi a temperatura selecionada para as medidas. A curva de temperatura de pirólise mostra um decréscimo linear nos sinais de absorvância integrada até cerca de 1000°C, quando então os sinais voltam a crescer atingindo um máximo em torno de 1200°C. Um comportamento semelhante foi verificado para lantânio, enquanto que paládio e níquel não apresentam um máximo nesta curva, conforme constatado por este autor e colaboradores<sup>19</sup>. Um pequeno decréscimo no fundo, até temperatura

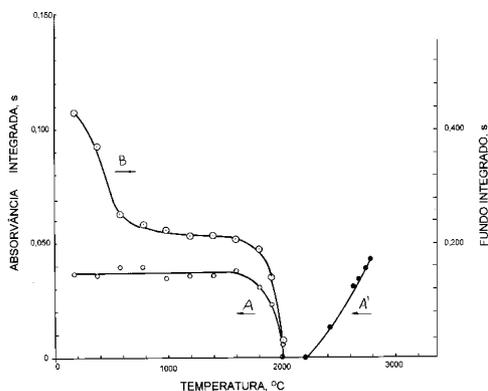
de pirólise de 1400°C pode ser verificado na figura 1, Curva B. A curva de temperatura de atomização, Curva A', não atinge um patamar, o que também foi verificado para outros modificadores<sup>19</sup>, isto é, o sinal aumenta pelo menos até 2750°C (a temperatura máxima recomendada para o tubo-plataforma utilizado é 2650°C). No comprimento de onda utilizado, a linha é não ressonante, isto é, os átomos de fósforo devem ser primeiramente excitados para depois absorverem a radiação, o que requer altas temperaturas na etapa de atomização. Ainda assim, a linha escolhida é persistente do espectro de emissão do fósforo, indicando que a mesma é observada para baixas concentrações deste elemento.



**Figura 1.** Curvas de temperatura de pirólise (A,B) e de atomização (A') para 0,2  $\mu\text{g}$  de fósforo, usando 20  $\mu\text{g}$  de ferro como modificador. A, A': sinal corrigido; B: sinal de fundo. ( $n=2$ ).

A figura 2 mostra as curvas de temperatura para a amostra de aço CrNiMnTiMo2, após a dissolução na mistura de ácidos clorídrico e perclórico. Um patamar na curva de temperatura de pirólise até 1600°C mostra um comportamento diferente da curva obtida nas condições da figura 1, indicando o efeito de constituintes do aço e/ou do meio ácido. A massa de ferro na solução da amostra de aço pipetada no forno, 67,1  $\mu\text{g}$ , é bem maior do que a usada na experiência da figura 1. Os outros constituintes maiores deste aço (cromo, 18,5  $\pm$  0,066%;

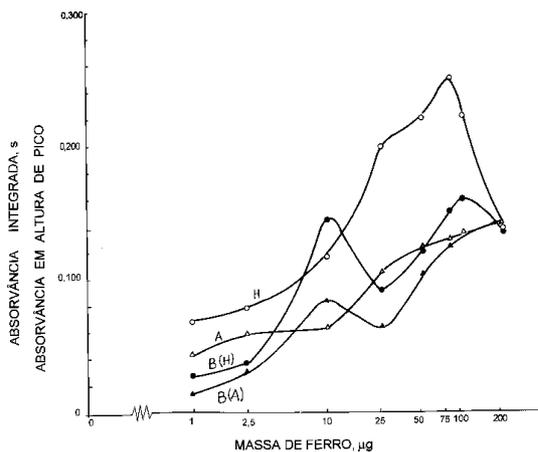
níquel,  $10,63 \pm 0,094\%$ ; manganês,  $1,433 \pm 0,0029\%$ ; titânio,  $0,629 \pm 0,018\%$ ; cobre,  $0,519 \pm 0,028\%$  e molibdênio,  $0,464 \pm 0,011\%$ ) ou mesmo constituintes menores, ou ainda o diferente meio ácido, podem ser responsáveis por este comportamento. Levando-se em conta o valor da concentração certificada de fósforo na amostra, a massa característica para uma temperatura de pirólise de  $1350^\circ\text{C}$  é  $4,4 \text{ ng}/0,0044 \text{ s}$ , mostrando que nestas condições o fósforo é mais eficientemente estabilizado do que nas condições da figura 1. Esta melhor estabilização deve ser atribuída à maior massa de ferro, conforme será discutido no próximo item. O fundo, Curva B, como esperado pela complexidade da solução da amostra, é alto e supera o sinal corrigido, decrescendo acentuadamente para temperaturas de pirólise entre  $200$  e  $600^\circ\text{C}$ . A curva de temperatura de atomização, também mostra sinais crescentes com a temperatura pelo menos até  $2750^\circ\text{C}$ , fato este já previamente discutido.



**Figura 2.** Curvas de temperatura de pirólise (A,B) e de atomização (A') para a solução do aço de referência BAM CrNiMnTiMo<sub>2</sub>. A e A': sinal corrigido, B: sinal do fundo. Volume pipetado:  $10 \mu\text{L}$  ( $n=2$ ).

### 3.3. Massa de Ferro (III)

A influência da massa de ferro (III) no sinal de fósforo pode ser observada na figura 3, para uma solução analítica de fósforo de  $20 \mu\text{g mL}^{-1}$  ( $0,2 \mu\text{g}$  pipetado no tubo) em ácido nítrico  $0,2\%$ , v/v.



**Figura 3.** Influência da massa de ferro no sinal de  $0,2 \mu\text{g}$  de fósforo. A=sinal corrigido em absorvância integrada, H= sinal corrigido em altura de pico, B(A)=fundo em absorvância integrada, B(H)=fundo em altura de pico. Volumes pipetados:  $10 \mu\text{L}$  da solução de fósforo e  $10 \mu\text{L}$  da solução de ferro. ( $n=3$ ).

Um pequeno aumento na absorvância integrada de fósforo ocorre de  $1$  a  $10 \mu\text{g}$  de ferro (III) pipetados no tubo (Curva A). O sinal aumenta mais pronunciadamente até  $50 \mu\text{g}$ . De  $50$  a  $200 \mu\text{g}$ , novamente o aumento é pequeno. O aumento é de apenas  $8\%$  no intervalo de  $50$  a  $100 \mu\text{g}$  de ferro (III). Neste intervalo situam-se os conteúdos de ferro da maioria das soluções das amostras de aço submetidas ao procedimento de dissolução usado neste trabalho. Isto significa que na calibração, usando-se curva analítica, a concentração de ferro (III) adicionada às soluções analíticas de referência não precisa concordar exatamente com a concentração de ferro na solução da amostra, tornando a determinação mais fácil, principalmente se a concentração de ferro no aço é desconhecida.

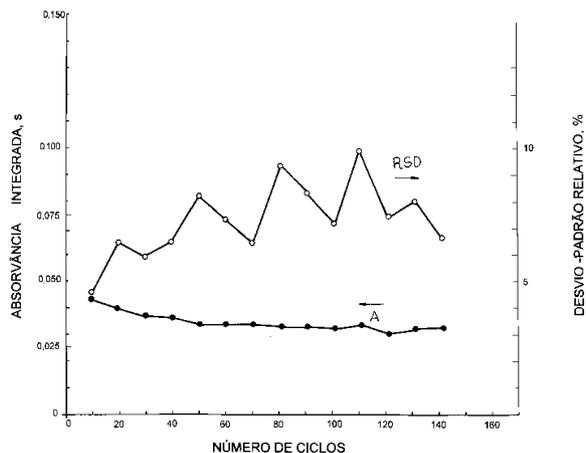
Nas curvas de sinais do fundo, observa-se um máximo no fundo em área de pico, Curva B(A) e dois máximos em altura de pico, Curva B(H). Em torno do máximo em área de pico, ocorre para  $10 \mu\text{g}$  de ferro (III), o sinal do fundo se torna superior ao sinal corrigido. Observa-se ainda que a dependência do sinal de absorvância corrigida varia mais pronunciadamente com a massa de ferro (III) em altura, Curva H, do que em área de pico, aumentando até  $75 \mu\text{g}$  e depois diminuindo para massas maiores de ferro (III). Para massas superiores a  $75 \mu\text{g}$ , é evidente o efeito cinético do ferro (III) na atomização do fósforo, isto é, massas altas de ferro (III) devem ocluir o fósforo, atrasando a sua atomização. Este efeito cinético não é observado no sinal em absorvância integrada, justificando-se assim as medidas em área de pico, mesmo com prejuízo na sensibilidade.

### 3.4. Durabilidade do Tubo de Grafite

Os sinais médios de fósforo ao longo da vida de um tubo para a amostra CrNiMnTiMo<sub>2</sub>, após a dissolução são mostrados na figura 4, Curva A, juntamente com os desvios-padrão relativos (RSD's) de cada 10 medidas. O tubo quebrou após 140 ciclos de temperatura. Há uma queda de  $23\%$  no sinal, comparando-se as últimas leituras com as primeiras, sendo que os desvios-padrão relativo permaneceram abaixo de  $10\%$ . A vida útil de um tubo é considerada como sendo o número de queimas até que a sensibilidade se reduza, em geral, a  $70\%$  do valor inicial<sup>21</sup>. Frequentemente, o desvio-padrão relativo aumenta à medida que a sensibilidade diminui até atingir um valor intolerável, o que também pode determinar o fim da vida útil do tubo. Uma curva semelhante, não mostrada na figura, foi obtida para o mesmo aço dissolvido na metade dos volumes dos ácidos clorídrico e perclórico citados em "Materiais e Métodos". O tubo não quebrou até 170 ciclos, mas após 130 ciclos, a precisão se tornou muito pobre (RSD >  $10\%$ ). Ortner et al.<sup>21</sup> determinaram a vida de um tubo de grafite recoberto com uma camada pirolítica, sem plataforma, usando uma solução analítica de molibdênio ( $0,5 \mu\text{g}$  pipetado no tubo) em  $1\%$  m/v, de ácido nítrico. O tubo quebrou após mais de 400 queimas com uma vida útil de 300 ciclos (temperatura de pirólise:  $1800^\circ\text{C}$  e temperatura de atomização:  $2650^\circ\text{C}$ ). Nestas mesmas condições, mas na presença de  $150 \mu\text{g}$  de ferro (III) como cloreto, a vida do tubo se reduziu a 180 queimas. Micrografias eletrônicas de varredura deste tubo obtidas pelos autores, mostraram que a cobertura pirolítica em torno do furo de injeção da amostra desapareceu completamente e a estrutura laminar da camada pirolítica restante mudou radicalmente, tendo a mesma se tornado mais espessa. É formado um composto de intercalação que aumenta o volume do grafite. O meio ácido usado no presente trabalho, mesmo com uma massa menor de ferro (III), deve ter contribuído para reduzir ainda mais a vida do tubo, neste caso, com plataforma.

### 3.5. Dissolução das Amostras

Diferentes procedimentos para a dissolução de amostras de aço, tendo em vista a determinação de fósforo por GFAAS, são



**Figura 4.** Teste de durabilidade do tubo para 10  $\mu\text{L}$  da solução de aço de referência BAM CrNiMnTiMo. A: média dos sinais de 10 medidas em absorvância integrada. RSD: desvio padrão relativo para cada 10 medidas. O tubo quebrou-se após 140 ciclos de temperatura.

sugeridas na literatura. Whiteside e Price<sup>1</sup> e Havezov et al.<sup>2</sup> recomendaram a adição de ácido clorídrico e ácido nítrico seguidos da adição de ácido perclórico. Welz et al.<sup>4</sup> iniciaram a dissolução com ácido clorídrico e aquecimento e depois adicionaram, gota a gota, ácidos perclórico e nítrico, sucessivamente.

No presente trabalho, foi também testado um outro procedimento, além do descrito em “Materiais e Métodos”. Usando-se a amostra de aço CrNiMnTiMo2, a mistura de ácidos clorídrico e perclórico foi substituída por 5 mL de água, 5 mL de ácido fluorídrico concentrado e 1 mL de ácido nítrico concentrado e o volume foi completado a 25 mL após o tratamento na bomba de PTFE. Este procedimento produziu uma dissolução completa, resultando uma solução transparente, mas foi abandonado por causa do efeito do ácido fluorídrico na sensibilidade do fósforo, conforme já discutido e pelo possível ataque do ácido às janelas de quartzo do forno.

O procedimento finalmente adotado, com a mistura de ácidos clorídrico e perclórico, resultou em uma solução transparente com um pequeno precipitado branco que permanecia no fundo do balão volumétrico, dispensando a filtração. O precipitado não foi investigado, mas deve ter sido provocado pelo silício contido no aço. De qualquer modo, os resultados obtidos, e discutidos no próximo item, mostram que o precipitado não influencia a determinação. A amostra de aço CrNiMnTiMo2 foi dissolvida pelo procedimento descrito, constatando-se posteriormente que a dissolução também era conseguida com metade dos volumes dos ácidos. Para as duas outras amostras certificadas usou-se a metade dos volumes de ácidos clorídrico e perclórico. A utilização de forno de microondas poderia reduzir significativamente o tempo necessário para a dissolução.

### 3.6. Resultados Analíticos

As soluções analíticas usadas na calibração foram preparadas na solução-branco da dissolução. Ferro (III) foi adicionado

sobre a solução analítica no tubo de grafite, em quantidade equivalente à existente na solução da amostra, sobre a qual não se adicionou ferro (III). Para as amostras CrNiMnTiMo2 e 2-CrNiMo, a solução do modificador pipetada no tubo continha 65  $\mu\text{g}$  de ferro (III) (cerca de 67,1 e 66,0% de ferro nas amostras dos aços, respectivamente). Para a amostra 1-CrAl1a (com cerca de 96,3% de ferro), a solução do modificador pipetada no tubo continha 100  $\mu\text{g}$  de ferro (III). As soluções analíticas foram lidas em duplicata antes e após a leitura das soluções da amostra, também em duplicata. As leituras dos brancos foram consideradas nos cálculos. O branco da curva analítica continha a mesma quantidade adicionada de ferro (III). O branco das amostras continha apenas a mistura ácida resultante do procedimento de dissolução. A absorvância do branco com ferro (III) ficou no intervalo de 0,005 a 0,008 s acima do branco das amostras, sem ferro (III), indicando uma pequena contaminação de fósforo na solução de ferro (III). O sinal do branco da amostra praticamente confundiu-se com o ruído, 0,003 a 0,005 s. Uma curva analítica típica (0, 2, 4 e 8  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de fósforo), usando 100  $\mu\text{g}$  de ferro (III) como modificador, foi  $y = 0,0081x + 0,0006$  com coeficiente de correlação  $R = 99,997$  sendo “y” a absorvância integrada em s e “x” a concentração de fósforo em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Os resultados das determinações para as três amostras de aço são mostradas na tabela 3. A concordância com os valores certificados foi excelente, demonstrando a exatidão do método proposto e a eficiência do corretor baseado no efeito Zeeman, usado neste trabalho. Os desvios-padrão, que também constam na referida tabela, mostram uma precisão razoável, tendo em vista as relativamente baixas concentrações de fósforo nas amostras.

O limite de detecção ( $k = 2$ ,  $n = 20$ ) na solução de leitura foi 0,42  $\mu\text{g mL}^{-1}$  ou 4,2 ng de fósforo para injeções de 10  $\mu\text{L}$  de solução. Usando-se o procedimento de dissolução, o limite de detecção é de 0,0042% de fósforo no aço.

Este estudo permite ainda interpretar os resultados obtidos por procedimentos propostos por outros autores para a determinação de fósforo em aços por GFAAS. Price e Whiteside<sup>1</sup> e Havezov et al.<sup>2</sup> ao usarem na calibração o método da adição-padrão, realizaram as medidas na presença do ferro contido nas amostras, que atuou como modificador para fósforo. É provável que o bom desempenho atribuído ao tubo recoberto com carbeto de zircônio<sup>2</sup> seja causado pela presença de ferro nas soluções. Welz et al.<sup>4</sup> não conseguiram reproduzir os resultados dos dois últimos trabalhos citados<sup>1,2</sup> e propuseram o uso do lantânio como modificador, adicionando-o tanto nas soluções das amostras quanto nas soluções analíticas. Possivelmente o efeito do lantânio nas soluções analíticas compensou o efeito do ferro nas soluções das amostras, explicando-se assim os resultados obtidos. Os próprios autores verificaram que o efeito do lantânio na matriz de ferro é quase desprezível. No referido trabalho não são feitas considerações sobre o efeito agressivo do lantânio ao tubo de grafite, e a conseqüente variação na sensibilidade do fósforo com o número de ciclos, o que foi posteriormente constatado e investigado em detalhes pelo presente autor e colaboradores<sup>19-22</sup> e também confirmado neste trabalho, conforme já discutido.

**Tabela 3.** Concentrações de fósforo, %, m/m, em aços-padrão de referência (BAM) usando o método proposto por GFAAS,  $n = 2$ .

Alíquota	CrNiMnTiMo2	1-CrAl1a	2-CrNiMo
1	0,0350	0,0079	0,0238
2	0,0347	0,0089	0,0169
3	0,0339	0,0065	0,0195
4	0,0395	0,0055	0,0181
Média	0,0358 $\pm$ 0,0012	0,0070 $\pm$ 0,0012	0,0196 $\pm$ 0,0030
Valor Certificado	0,0352 $\pm$ 0,0020	0,0075 $\pm$ 0,0010	0,0191 $\pm$ 0,0015

## CONCLUSÕES

Fósforo pode ser fácil e acuradamente determinado em amostras de aço por GFAAS, usando-se na dissolução uma mistura de ácidos clorídrico e perclórico em bomba de PTFE. Aproveitando-se o fato de que o ferro é eficiente modificador para fósforo, as soluções das amostras são lidas diretamente sem qualquer adição. A calibração é realizada adicionando-se ferro (III) como modificador, às soluções analíticas preparadas no branco da dissolução. Este método substitui com vantagens os que utilizam lantânio como modificador e/ou a calibração pelo método da adição-padrão, que além de demorado só pode ser aplicado no intervalo linear da curva analítica.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Dr. B. Welz e ao Dr. G. Schlemmer pelas valiosas discussões sobre o trabalho e ao CNPq, CAPES e FINEP pelos auxílios financeiros.

## REFERÊNCIAS

- Whiteside, P.J.; Price, W.J.; *Analyst* **1977**, *102*, 618.
- Havezov, I.; Russeva, E.; Jordanov, N.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1979**, *296*, 125.
- Russeva, E.; Havezov, I.; Spirakov, B. Ya.; Shkinev, V.M.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1983**, *315*, 499.
- Welz, B.; Voelkopf, U.; Grobanski, Z.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *136*, 201.
- L'vov, B.V.; Khartsyzov, A.D.; *Zh. Prikl. Spektrosk.* **1969**, *11*, 9.
- L'vov, B. V. In *Atomic Absorption Spectrometry*; Dagnall, R. M.; Kirkbright, G.F., Ed. A Butterworths; London, 1970, p 28.
- Person, J.A.; Frech, W.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *119*, 75.
- Curtius, A. J.; Schlemmer, G.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, *1*, 421.
- Ediger, R.D.; *At. Absorpt. Newsl.* **1976**, *15*, 145.
- Prévôt, A.; Gente-Janniaux, M. *At. Absorpt. Newsl.* **1978**, *17*, 1.
- Slikkerveer, F.J.; Braad, A.A.; Hendrikse, P.W.; *At. Spectrosc.* **1980**, *1*, 30.
- Langmyhr, F.J.; Dahl, I.M.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *131*, 303.
- Hogen, M.L.; *Cereal Chem.* **1983**, *60*, 403.
- Ediger, R.D.; *At. Absorpt. Newsl.* **1975**, *14*, 127.
- Korecková, J.; Frech, W.; Lundberg, E.; Persson, J. A.; Cedergren, A.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *130*, 267.
- Saeed, K.; Thomassen, Y.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *130*, 281.
- Lin, S. W.; Julshama, K.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *158*, 199.
- Kubota, T.; Ueda, T.; Okutani, T.; *Bunseki Kagaku* **1984**, *33*, 633.
- Curtius, A.J.; Schlemmer, G.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 115.
- Welz, B.; Curtius, A.J.; Schlemmer, G.; Ortner, H.M.; Birzer, W.; *Spectrochim. Acta*, **1986**, *41B*, 1175.
- Ortner, H. M.; Birzer, W.; Welz, B.; Schlemmer, G.; Curtius, A. J.; Wegscheider, W.; Sychra, V.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1986**, *323*, 681.
- Curtius, A. J.; Schlemmer, G.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 311.
- Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi, J.R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1257.
- Techniques in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*, Part No. 6993-8150, Perkin Elmer, Ridgefield, 1985, p 25.
- Slavin, W.; Manning, D.C.; Carnrick, G.R.; *At. Spectrosc.* **1981**, *2*, 137.
- In *Handbook of Chemistry and Physics*; Weast, R.C. Ed. 49<sup>a</sup> edição, The Chemical Rubler Co., Cleveland, 1968-1969.
- Shan, X. -q.; Wang, D. -x.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *173*, 315.
- Yang, P. -y.; Ni, Z. -m.; Zhuang, Z. -x.; Xu, F. -c.; Jiang, A. -b.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 515.