

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE MENORES CONSTITUINTES
EM AÇO INOXIDÁVEL**

Susy Frey Sabato

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para obtenção do
Grau de "Mestre - Área Reactores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear".**

Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello

**São Paulo
1982**

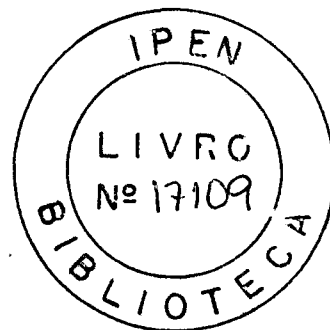
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE
MENORES CONSTITUINTES EM AÇO INOXIDÁVEL**

SUSY FREY SABATO

Dissertação apresentada ao
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
como parte dos requisitos para obtenção do
grau de "Mestre - Área Reatores Nucleares
de Potência e Tecnologia do Combustível
Nuclear".

Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello



SÃO PAULO
1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

Ao

JOSÉ AUGUSTO,

com carinho

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu superintendente Eng^o HERNANI AUGUSTO LOPES DE AMORIM e na pessoa do DR. CLAUDIO RODRIGUES, gerente da Área de Processos Especiais, pela oportunidade de realizar este trabalho,

Ao DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO, pela orientação no desenvolvimento desta dissertação e pela dedicação em sua correção,

Aos meus pais, pelo carinho com que incentivaram meus estudos desde o início,

À Srta. TÂNIA GRIGOLETTO, pela amizade, apoio e colaboração,

Aos meus amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho,

meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

"Determinação espectrográfica de menores constituintes em aço inoxidável".

Susy Frey Sabato

Apresenta-se um método espectrográfico para de terminação de menores constituintes (Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V) em aços inoxidáveis, empregando-se técnicas por solução. Foram avaliadas duas técnicas: "Eletrodo Poroso" e "Eletrodo a Vácuo".

Estudou-se a aplicação dos elementos ferro e cobalto como padrão interno. A precisão oscilou entre 4% e 11% para ambas as técnicas, empregando-se o cobalto como padrão interno.

A exatidão foi avaliada pela análise de padrões metálicos do National Bureau of Standards e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas. A melhor exatidão foi alcançada com a técnica do Eletrodo a Vácuo.

ABSTRACT

"Spectrographic determination of minor constituents in stainless steel".

Susy Frey Sabato

Two spectrographic solution techniques, "Porous Cup" and "Vacuum Cup", were investigated in order to determine the minor constituents (Cr, Ni, Mo, Mn, Cu and V) of stainless steels.

Iron and cobalt were experimented as internal standards. The precision varied from 4 to 11% for both the spectrographic techniques, where cobalt was used as internal standard.

Certified standards from National Bureau of Standards and Instituto de Pesquisas Tecnológicas were analysed to verify the accuracy of both the techniques. The best accuracy was obtained with the Vacuum Cup technique.

ÍNDICE

<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO	1
I.1 Generalidades	1
I.2 Objetivo	3
I.3 Revisão bibliográfica	3
I.4 Técnica adotada	6
<u>CAPÍTULO II</u> - ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA	7
II.1 Análise quantitativa	7
II.1.1 - Aspectos gerais	7
II.1.2 - Princípio da análise quantitativa	9
II.1.3 - Padrão interno	10
II.2 Centelha condensada de alta tensão	11
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	16
III.1 Equipamentos	16
III.2 Material utilizado	17
III.3 Preparação de padrões	18
III.4 Ensaio preliminares	20
III.5 Técnica da placa móvel	24
III.6 Condições experimentais	25
III.7 Técnicas de excitação empregadas	26
III.7.1 - Técnica do eletrodo poroso	26
III.7.2 - Técnica do eletrodo a vácuo	28

III.8	Linhas espectrais utilizadas	30
III.9	Curvas analíticas	31
III.10	Precisão	40
III.11	Exatidão	41
III.12	Efeito matriz	41
 <u>CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>		44
IV.1	Observações gerais	44
IV.2	Precisão	45
IV.3	Exatidão	49
IV.4	Efeito matriz	56
IV.5	Aplicação do método	58
IV.6	Considerações finais	58
IV.7	Descrição geral do método	59
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		60

CAPÍTULO I

I - INTRODUÇÃO

I.1 - GENERALIDADES

O aço inoxidável é um material de grande importância em diversos campos tecnológicos, por apresentar boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão.

Uma das suas aplicações em energia nuclear é como material estrutural na construção de reatores. Apesar de seu desempenho geralmente satisfatório, a escolha de um aço inoxidável austenítico deve ser feita somente após uma completa investigação das dificuldades que podem aparecer em decorrência de seu uso⁽¹⁰⁾:

(1) susceptibilidade, em certos meios, à corrosão inter-granular após tratamentos térmicos.

(2) quebra por corrosão.

(3) formação de uma fase o fraca em depósitos de ferrite usados em soldas para impedir sua quebra.

(4) corrosão por sulcos.

(5) tensão térmica alta devida à baixa condutividade ao calor.

(6) corrosão local acelerada devido à passagem de soluções altamente corrosivas que removem a película protetora.

A tabela 1 apresenta as composições aproximadas de diversos tipos de aços inoxidáveis austeníticos que podem ter aplicação em reatores nucleares.

TABELA 1 - Aços inoxidáveis para aplicação em reatores nucleares.

Tipo	Carbono (%) (máximo)	Cr (%)	Ni (%)	Outros elementos
304	0,08	18,0 a 20,0	8,0 a 11,0	-
304 L	0,03	18,0 a 20,0	8,0 a 11,0	-
309 S Nb	0,08	22,0 a 26,0	12,0 a 15,0	Nb (min. 8 x C)
316	0,10	16,0 a 18,0	10,0 a 14,0	Mo (2,0 a 3,0%)
316 L	0,03	16,0 a 18,0	10,0 a 14,0	Mo (1,75 a 2,5%)
347	0,08	17,0 a 19,0	9,0 a 12,0	Nb (min. 10 x C)

Ainda, dentro do campo nuclear, o aço inoxidável é utilizado como material de encamizamento ("cladding material"). Em reatores resfriados a sódio, o aço inoxidável parece ser a única possibilidade razoável por permitir temperaturas elevadas (650°C) em sua superfície, além de ser resis-

tente ao ataque do líquido. Embora sua seção de choque de absorção de neutrons térmicos é maior que a do zircônio, o aço inoxidável é muito mais econômico e, por isso, tem sido sugerido como material de encamizamento alternativo para reatores resfriados a água.

I.2 - OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo o estudo e o estabelecimento de um método para determinação espectrográfica de menores constituintes (Cr, Ni, Mo, Mn, Cu, V) em aços inoxidáveis.

A fim de atingir a meta proposta, o presente trabalho envolve um estudo comparativo da aplicação de duas técnicas espectrográficas por solução.

I.3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos campos de grande utilização da análise espectrográfica é a determinação de menores constituintes em ligas e metais. A técnica espectrográfica mais simples para a análise de metais é aquela em que a amostra é excitada diretamente no seu estado original, isto é, quando a própria amostra é empregada como eletrodo. A excitação pode ocorrer entre duas barras metálicas, constituindo a técnica "ponto a ponto" ou, então, entre uma barra e um plano (amostra com uma face plana) denominada técnica "ponto a plano". Diversos auto

res empregam essas duas técnicas na caracterização de aço inoxidável^(2,6,25).

Para a aplicação dessas técnicas é necessário que se disponha de padrões metálicos de aço inoxidável. Na falta destes pode-se usar, como alternativa, técnicas por solução.

Nas técnicas por solução a amostra é mais homogênea do que nas técnicas de excitação direta. Outra vantagem é a amostra poder ter tamanho e formatos diversos (pequenos pedaços, fios, aparas, etc.).

As técnicas por solução diferem entre si pelas diferentes maneiras de introdução da solução na zona de descarga.

Malmstadt e Scholz⁽¹⁵⁾ estudaram uma técnica simples e reprodutível para determinação de vanádio e ferro em soluções de tetracloreto de titânio. A técnica ("spark-in-spray technique") se baseia na utilização de um vaporizador para introduzir a solução entre dois eletrodos de grafita posicionados horizontalmente. Os bons resultados obtidos sugerem a possível aplicação dessa técnica para análise espectrográfica de vários tipos de amostras em solução. Embora Schalge e Russel⁽²⁶⁾ apresentem um meio comercialmente viável de posicionar os eletrodos horizontalmente, esta continua sendo a maior dificuldade no emprego dessa técnica.

Outra técnica para análise de soluções é a do disco rotatório, sugerida por Pierucci e Barbanti-Silva⁽²³⁾. O anodo é constituído por um disco de grafita que, em seu movimento rotatório, imerge parcialmente na solução da amostra que

está contida num pequeno recipiente em forma de barco; pequenas porções da amostra que aderem em sua superfície são introduzidas continuamente na zona de descarga. A velocidade de rotação é escolhida de acordo com a viscosidade da amostra. Pagliassoti e Porsche⁽²¹⁾ enfatizam a rapidez e a simplicidade na determinação de fósforo em óleos lubrificantes por essa técnica. Embora sua maior aplicação seja em materiais viscosos⁽²⁾, essa técnica tem sido utilizada na análise de diversas ligas, tais como liga de cobre-berílio, de alumínio, de titânio, em titânio (esponja)⁽²⁾; na caracterização de aço inoxidável⁽²⁸⁾; na determinação de elementos menos comuns em ligas de ferro e de níquel⁽¹⁶⁾.

Uma das principais técnicas por solução é a do eletrodo poroso (III-6-1). Foi desenvolvida por Feldman⁽⁸⁾ e tem sido aplicada a diversos tipos de ligas (ligas de índio, de titânio, em titânio metálico, em bronze⁽²⁾). Waggoner⁽²⁸⁾ emprega essa técnica na caracterização de aço inoxidável e compara os resultados com os obtidos por meio do disco rotatório.

Outra técnica importante é a do eletrodo à vácuo (III-6-2) que foi introduzida por Zink⁽²⁹⁾. Ela é rápida e resulta em boa sensibilidade. Garza⁽⁹⁾ determina crômio, níquel, molibdênio e manganês em aços inoxidáveis com precisão entre 5 e 25%. Leao e colab.⁽¹⁴⁾ empregam essa técnica na caracterização de diversas ligas refratárias, por dispensar padronização especial para cada tipo de liga. Peck⁽²²⁾ a utiliza na determinação de háfnio em tungstênio. Bass e Soulati⁽³⁾ discute a reutilização de um mesmo eletrodo para diver-

sas queimas consecutivas.

Bui⁽⁴⁾ desenvolveu um outro tipo de eletrodo capilar para a análise espectrográfica de soluções. A sensibilidade encontrada é comparável à de um eletrodo poroso.

Outro método para análise espectrográfica de aços de baixa-liga foi estudado por Muir e Ambrose⁽¹⁹⁾. Consiste na impregnação de um eletrodo de grafita com a solução amostra. Antes da impregnação o eletrodo deve ser aquecido em uma mufla a fim de produzir porosidade máxima. O eletrodo é, então, submetido a uma centelha condensada de alta tensão. Após esse tratamento, a solução é adicionada e o espectro registrado.

1.4 - TÉCNICA ADOTADA

Como não se dispusesse de um conjunto adequado de padrões metálicos, optou-se pelas técnicas de análise de soluções: "Eletrodo Poroso" e "Eletrodo à Vácuo". Essas técnicas são de fácil manipulação e não necessitam de modificação do equipamento.

CAPÍTULO II

II - ASPECTOS TEÓRICOS DA ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA

Este capítulo apresenta, resumidamente, alguns aspectos teóricos da análise espectroquímica. Para um estudo mais aprofundado sugerem-se os seguintes autores: Ahrens e Taylor⁽¹⁾, Grove⁽¹¹⁾, Mika e Török⁽¹⁸⁾, Nachtrieb⁽²⁰⁾, Török e colab.⁽²⁷⁾.

II.1 - ANÁLISE QUANTITATIVA

II.1.1 - Aspectos gerais

Em espectroscopia de emissão, o espectro da radiação emitida por átomos e íons excitados é usado para detectar a presença de elementos e determinar suas concentrações. Em alguns casos, os espectros de banda, referentes a moléculas, também servem para esse propósito. Para se obter um espectro de raias ou de bandas, as amostras sólidas ou líquidas

são convertidas em vapor pela fonte de excitação. A energia proveniente dessa fonte provoca, também, a excitação de átomos, moléculas e íons.

O espectro referente a um dado elemento é influenciado tanto por sua concentração como por processos físico-químicos que ocorrem na zona de descarga durante a excitação. Esses processos exercem um papel importante na volatilização da amostra e excitação dos vapores formados, assim como nos limites de detecção e na precisão e exatidão dos resultados analíticos. Todos os fatores determinantes desses processos são denominados, coletivamente, de condições de excitação.

As condições de excitação podem ser classificadas em dois grupos:

1. Parâmetros da fonte de excitação que podem ser governados externamente, por exemplo, parâmetros elétricos de excitação, geometria dos eletrodos, espaçamento entre os eletrodos, etc.

2. Condições físicas e químicas prevalentes no plasma, por exemplo, temperatura, densidade de partícula, concentração iônica e eletrônica, etc.

Na prática, somente os parâmetros do grupo 1 devem ser considerados na determinação das condições de excitação.

II.1.2 - Princípio da análise quantitativa

A correlação existente entre a concentração do elemento presente na amostra e a intensidade das linhas espectrais correspondentes é uma relação empírica, que pode ser expressa pela equação de Scheibe-Lomakin

$$I = k \cdot C^m$$

ou

$$\log I = \log k + m \log C \quad (\text{eq. II.1})$$

onde I é a intensidade da linha espectral e C a concentração do elemento estudado, enquanto que k e m são constantes.

Utilizando-se padrões de concentrações conhecidas, pode-se variar a concentração e medir a intensidade correspondente.

Na prática, utiliza-se um microfotômetro para medir a densidade do enegrecimento ou a transmitância da linha espectral de interesse. A transformação desse tipo de resposta espectral em intensidade relativa é feita por interpolação em curvas de calibração da emulsão fotográfica previamente construídas.

Se os logaritmos das variáveis, intensidade e concentração, forem relacionados graficamente, o resultado é a chamada curva analítica que deve ser uma reta com inclinação unitária. A falta de linearidade da reta é um desvio associado à impureza residual nos padrões e ao fundo espectral; um coeficiente angular diferente da unidade está associado à au-

to-absorção.

11.1.3 - Padrão interno

O padrão interno tem um papel de grande importância na análise espectrográfica quantitativa. Esse princípio se baseia na medida de uma razão de intensidades de linhas espectrais entre o elemento analisado e o padrão interno estabelecido. O uso dessa relação de intensidades, ao invés da simples medida de intensidade de uma raia, compensa certos erros devidos às flutuações na sensibilidade da emulsão, no processamento fotográfico e, principalmente, nas condições de excitação.

O padrão interno pode ser o maior constituinte da própria amostra ou um elemento adicionado, cuja concentração deve ser constante. A escolha do padrão interno deve obedecer, a princípio, a uma série de requisitos: velocidade de volatilização do padrão interno e do elemento estudado semelhantes; potenciais de excitação das linhas espectrais do padrão interno e do elemento estudado semelhantes; raia espectral do padrão interno livre de auto-absorção; linhas espectrais escolhidas para o padrão interno e para o elemento estudado com comprimentos de onda próximos; potencial de ionização do padrão interno semelhante ao do elemento estudado; no caso do padrão interno ser adicionado, o elemento escolhido não deve ser um componente da amostra.

Considerando-se $I_{p,i}$ e I , as intensidades re-

ferentes às raias do padrão interno e da amostra, respectivamente, e C a concentração da amostra, lembrando que a concentração do padrão interno ($C_{P.I.}$) deve ser constante, a equação pode ser reescrita:

$$\log \frac{I}{I_{P.I.}} = \log k + m \log C \quad (\text{eq. II.2})$$

II.2 - CENTELHA CONDENSADA DE ALTA TENSÃO

A maneira usual pela qual os átomos adquirem energia suficiente para emitir suas radiações características é por intermédio de colisões anelásticas com outros átomos, moléculas ou íons. A função de uma fonte de excitação é tanto fornecer energia suficiente para a vaporização da amostra como promover o movimento das partículas vaporizadas.

Existem, fundamentalmente, três tipos de fontes de excitação: chama, arco e centelha.

A análise de soluções é, geralmente, feita por centelha condensada de alta tensão pois evita que a solução ferva e respingue fora do eletrodo.

O fenômeno chamado centelha é uma descarga elétrica rápida entre dois corpos condutores de eletricidade (no caso, os eletrodos), provida de uma diferença de potencial capaz de exceder o valor da voltagem de irrupção. A descarga por centelha é produzida por partículas carregadas presentes no espaçamento dos eletrodos. Essas partículas são aceleradas pelo campo elétrico, de forma a ionizar os átomos com os quais

elas colidem. Como o processo de ionização se desencadeia prontamente, o número de partículas carregadas e a frequência de colisões aumentam rapidamente. Assim, a região entre os eletrodos se torna, de repente, condutora e a centelha propriamente dita é produzida.

Em análise espectroquímica, o único tipo de descarga elétrica que pode ser adequadamente chamado de centelha é aquela que é produzida quando um condensador se descarrega. O circuito é do tipo RLC (figura 1).

Após a primeira descarga, os pratos do condensador mudam de carga. O condensador é novamente descarregado e a polaridade dos pratos se inverte até que a tensão do condensador é tão reduzida que o potencial não é suficiente para romper a distância entre os eletrodos. Depois que o condensador se descarrega totalmente, ele é recarregado com a alta tensão proveniente do transformador (15000 a 40000 V) e uma nova descarga oscilatória começa.

Durante a descarga oscilante, a amostra penetra no plasma como resultado do bombardeio do eletrodo pelo feixe de elétrons. Este fato distingue a centelha do arco, no qual a vaporização por efeito da temperatura é o maior responsável pela entrada de material na coluna do plasma.

Comumente, uma centelha condensada pode apresentar de 10 a 20 descargas por meio ciclo da corrente primária; a duração de cada descarga depende da constante de tempo do circuito e é, em geral, da ordem de 10^{-5} a 10^{-4} segundos. O número de descargas por meio ciclo depende do formato dos eletrodos, da separação entre eles, da constante de tem

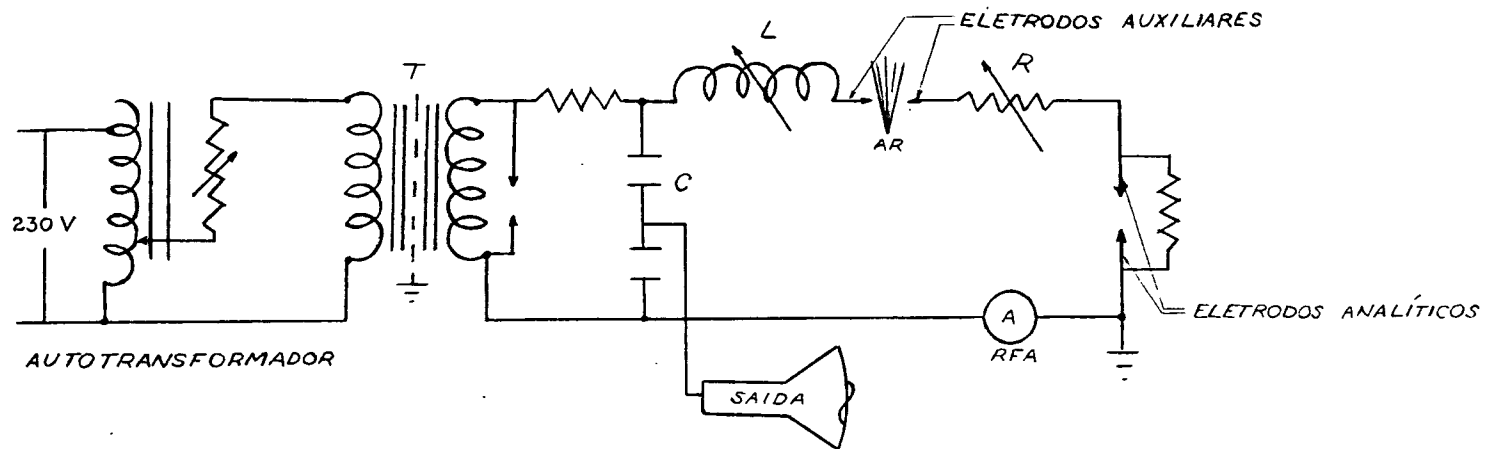


FIGURA 1 - CIRCUITO ELÉTRICO DE CENTELHA CONDENSADA DE ALTA TENSÃO DO APARELHO UTILIZADO.

po do circuito (valores de R, L, C) e de fatores que determinam a concentração do íon na região de descarga.

Como regra geral, o número de descargas por meio ciclo varia erráticamente e a velocidade de dissipação da energia do condensador em centelha é variável. Este comportamento errático é minimizado pelas modificações que se pode introduzir nos eletrodos auxiliares; pode-se empregar eletrodos auxiliares rotatórios, ou ainda, um jato de ar através dos eletrodos auxiliares fixos. O equipamento utilizado neste trabalho faz uso de eletrodos auxiliares com jato de ar através deles, iluminados por uma lâmpada ultravioleta, o que proporciona uma excepcional estabilidade.

O espectro de centelha apresenta linhas de emissão de átomos ionizados, além dos de átomos neutros, característicos do espectro de arco. Na centelha, a temperatura pode atingir 40000°C no máximo do primeiro pulso, o que faz com que as raias dos íons apresentem intensidade comparável com as dos átomos neutros. Nos pulsos seguintes, a temperatura decresce rapidamente à medida que os picos diminuem; as raias iônicas perdem intensidade, ao passo que as dos átomos neutros ficam mais intensas.

A centelha condensada de alta tensão produz uma excitação muito estável, é facilmente controlada e apresenta uma alta reprodutibilidade. A centelha, ao contrário do arco, ocorre sobre toda a superfície do eletrodo sem se localizar, o que se traduz em um aumento de precisão.

Com o aumento de tensão, diminuição da capacitância ou diminuição do espaçamento entre os eletrodos, o nú-

mero de descargas por meio ciclo aumenta. A precisão de uma análise é otimizada com o uso de um elevado número de descargas por meio ciclo. Entretanto, isso só é válido se o número de descargas por meio ciclo se mantiver constante, o que pode ser observado por intermédio do osciloscópio.

CAPÍTULO III

III - PARTE EXPERIMENTALIII.1 - EQUIPAMENTOSEspectrôgrafo de Emissão

Espectrôgrafo da Jarrell-Ash Co., montagem "Ebert" de 3,4 m, equipado com um retículo de difração de 15000 linhas por polegada, produzindo uma dispersão linear recíproca em torno de 0,247 nm/mm, no espectro de segunda ordem.

Fonte de Excitação

Modelo Jarrell-Ash Standard Varisource.

Microfotômetro

Microfotômetro digital comparador da Jarrell-Ash, sem registrador.

Fotoprocessador

Modelo da Jarrell-Ash, com controle termostático de temperatura.

Setor Logarítmico

Modelo da Jarrell-Ash, construído para uma relação de intensidades I_0/I igual a dois, com sete degraus e velocidade máxima de 260 revoluções por minuto.

Apontador de Eletrodos

Jarrell-Ash Electrode Shaper.

III.2 - MATERIAL UTILIZADOPlacas fotográficas

Placas fotográficas "Spectrum Analysis n° 1" (SA-1) da Kodak com 10 cm de largura por 25 cm de comprimento.

Eletrodos

Eletrodos de grafita procedentes da National Carbon Company.

Eletrodo Poroso ("Porous Cup"):

Inferior: AGKS-L 4309

Superior: AGKSP-L 3928

Eletrodo à Vácuo ("Vacuum Cup"):

Inferior: SPK-L 3789

L 3791 (cápsula de Teflon)

Superior: AGKS-L 4309

As figuras 2 e 3 (Ítem III.7) apresentam a geometria e as dimensões dos eletrodos citados.

Padrões e Reagentes

Os padrões utilizados são de pureza espectrográfica, procedentes da Johnson Matthey Chemical Ltd.

Os reagentes analíticos são de procedência Merck (HNO_3) e J.T. Baker (HCl e NH_4OH).

III.3 - PREPARAÇÃO DE PADRÕES

As técnicas espectrográficas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho (III.7) requerem que os padrões ou amostras estejam em solução, não importando seu formato original (aparas, fios, barras, pedaços). Empregou-se, portanto, padrões sintetizados pela combinação de alíquotas de soluções contendo os diferentes elementos estudados.

Tais soluções são preparadas pela dissolução dos óxidos NiO , Mn_3O_4 , V_2O_5 , CuO e dos metais Cr , Co e Fe com ácido clorídrico (1:1). O MoO_3 é dissolvido com hidróxido de amônio e o meio acidulado com ácido clorídrico a pH 5.

Misturam-se alíquotas dessas soluções e, em se-

guida, evapora-se ao menor volume possível. Transfere-se para um balão volumétrico e completa-se o volume com água régia diluída (1:3); a solução resultante deve apresentar uma concentração de 20 mg de aço por mililitro.

As composições dos padrões (% em massa) são apresentadas na tabela 2.

TABELA 2 - Composição (% em massa) dos padrões de aço inoxidável em soluções de concentração 20 mg/ml.

Elemento	Composição do padrão (%)						
	nº 1	nº 2	nº 3	nº 4	nº 5	nº 6	nº 7
Cr	0,1	1	0,3	7	30	15	3
Ni	5	2,5	0,1	0,3	1	10	20
Mo	2	0,1	5	0,2	0,5	1	-
Mn	0,1	5	1	0,2	0,5	-	2
V	0,2	0,1	1	0,5	-	-	-
Cu	0,2	1	0,1	0,5	-	-	-
Fe	92,4	90,3	92,5	91,3	68,0	74,0	75,0

A adição do padrão interno (cobalto) é feita separadamente, após a preparação das soluções padrões. A porcentagem em massa do padrão interno no aço é de 1,67%. A concentração final da solução passa a ser 17 mg/ml.

III.4 - ENSAIOS PRELIMINARES

As técnicas aplicadas neste trabalho fazem uso da centelha condensada de alta tensão. Para o estabelecimento das condições de operação foram realizados ensaios preliminares envolvendo os seguintes parâmetros do circuito de alta tensão: indutância (L), capacitância (C), distância entre eletrodos analíticos (G) e entre eletrodos auxiliares (AG).

A meta desses ensaios foi a obtenção de um maior número de descargas por meio ciclo. Utilizou-se eletrodos de grafita da National Carbon - Company, tipo AGKS-L 4309, sem registro do espectro.

A tabela 3 apresenta o número de descargas por meio ciclo com a variação da capacitância.

Deve-se ressaltar que se fixou em 80% o valor do auto-transformador (P) do circuito primário. Entretanto, se ocorrer alguma modificação, como por exemplo oxidação dos eletrodos auxiliares, que acarrete variação no número de descargas, o auto-transformador pode ser alterado de maneira que o número de descargas por meio ciclo permaneça constante.

TABELA 3 - Número de descargas por meio ciclo em decorrência da variação da capacitância (C). (L = 40 μ H, G = 3 mm, AG = 4 mm).

C (μ F)	Número de descargas por meio ciclo
0,0025	7
0,0050	3
0,0075	2
0,010	1

Pela tabela 3, constata-se que o número de descargas por meio ciclo é maior para a capacitância menor (0,0025 μ F).

Nesse ensaio a indutância foi fixada em 40 μ H. Para verificar sua influência no espectro, avaliou-se a melhor relação linha-fundo em função da variação da indutância. Realizou-se esse estudo com a solução padrão nº 2 e apenas pela técnica do eletrodo poroso, pois as variações ocorrem no mesmo sentido, para ambas as técnicas. A tabela 4 apresenta esses resultados para duas linhas espectrais referentes a diferentes regiões de comprimento de onda.

TABELA 4 - Variação da relação linha-fundo (I_L/I_F) com a indutância, para diferentes regiões de comprimento de onda. Técnica do eletrodo poroso; padrão nº 2. (C = 0,0025 μ F, AG = 4 mm, G = 3 mm).

L (μ H)	I_L/I_F	
	Ni 301,20 nm	Mn 255,86 nm
residual	14,8	10,0
40	19,5	13,2
310	10,1	14,2

Pela observação dos espectros (relativos à tabela 4), verifica-se que, à medida que se aumenta a indutância, os espectros se tornam mais claros. Isso justifica a melhor relação linha-fundo para L = 310 μ H em região de muito fundo espectral (255,86 nm). Entretanto, para altas indutâncias, a sensibilidade de detecção em região de pouco fundo espectral (301,20 nm) é prejudicada. Fixou-se, portanto, a indutância em 40 μ H que concilia os melhores valores da relação linha-fundo para as duas regiões.

O ensaio seguinte envolveu a variação da distância entre os eletrodos analíticos e entre os auxiliares. A tabela 5 apresenta o número de descargas por meio ciclo em decorrência dessas variações.

TABELA 5 - Número de descargas por meio ciclo em função da variação das distâncias entre os eletrodos analíticos (G) e entre os eletrodos auxiliares (AG). ($L = 40 \mu\text{H}$, $C = 0,0025 \mu\text{F}$).

Distância entre eletrodos	Número de descargas por meio ciclo
AG = 6 mm G = 5 mm	4
AG = 4 mm G = 3 mm	7
AG = 3 mm G = 2 mm	10

Efetuuou-se, também, o registro dos espectros variando as distâncias entre eletrodos para estudar as relações linha-fundo. Esses resultados são apresentados na tabela 6.

TABELA 6 - Variação da relação linha-fundo (I_L/I_F) em função das distâncias entre os eletrodos analíticos (G) e entre os auxiliares (AG), para regiões espectrais distintas. Técnica do eletrodo poroso; padrão nº 2. ($C = 0,0025 \mu\text{F}$, $L = 40 \mu\text{H}$).

Distância entre eletrodos	I_L/I_F	
	Ni 301,20 nm	Mn 255,86 nm
AG = 4 mm G = 3 mm	5,9	7,0
AG = 3 mm G = 2 mm	3,6	7,1

Embora o conjunto das distâncias entre os eletrodos analíticos, 3 mm, e entre os eletrodos auxiliares, 4 mm, não tenha resultado em um número de descargas por meio ciclo tão elevado (tabela 5), apresentou a melhor relação linha-fundo (tabela 6).

Os valores assim estabelecidos ($C = 0,0025 \mu\text{F}$, $L = 4,0 \mu\text{H}$, $AG = 4 \text{ mm}$, $G = 3 \text{ mm}$) proporcionam 7 descargas por meio ciclo e uma boa relação linha-fundo.

III.5 - TÉCNICA DA PLACA MÓVEL

A técnica da placa móvel consiste em registrar o espectro correspondente a uma amostra, em intervalos de tempos iguais e consecutivos, sem interrupção da excitação. Para isto, movimenta-se a placa fotográfica de 1 ou 2 mm após cada intervalo de tempo pré-determinado, neste caso, 10 segundos. Em uma análise por espectrografia de emissão, o tempo total de queima é limitado, entre outras razões, pelo fundo espectral excessivo acarretado por exposições muito longas. Quando se aplica um arco de corrente contínua, o tempo de exposição, em geral, não ultrapassa 60-80 segundos. Com o uso de uma centelha condensada de alta tensão, todavia, esse tempo pode chegar a 120 segundos. Para este estudo de placa móvel, fixou-se o tempo de queima em 2 minutos.

Essa técnica permite avaliar as intensidades relativas dos espectros correspondentes aos elementos de interesse, em cada um dos intervalos de tempo considerados. Ela

é de importância fundamental quando se emprega a técnica da destilação fracionada, pois permite estudar a volatilização de cada elemento. Na análise de soluções, esta técnica é empregada com as seguintes finalidades:

(1) precisar o momento em que a solução começa a fluir em regime constante, estabelecendo-se, assim, o tempo de pré-exposição.

(2) verificar o término de solução na região de descarga, fixando-se o tempo de exposição.

A constatação visual dos espectrogramas resultantes da aplicação das duas técnicas estudadas permitiu fixar o tempo de pré-exposição em 10 segundos e o tempo de exposição em 90 segundos.

III.6 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Rede de difração: 15000 linhas por polegada, com máscara de abertura posicionada sobre toda extensão da rede de difração.

Ângulo da rede de difração: 1000 abrangendo uma faixa de comprimento de onda de 228 a 348 nm.

Fenda do espectrôgrafo: 10 μ de largura e 2 mm de altura.

Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrôgrafo: 47 cm, com lente condensadora.

Tempo de pré-exposição: 10 segundos.

Tempo de exposição: 90 segundos.

Auto-transformador: 80%.

Indutância: 40 μ H.

Capacitância: 0,0025 μ F.

Distância entre os eletrodos analíticos: 3 mm.

Distância entre os eletrodos auxiliares: 4 mm.

Número de descargas por meio ciclo: 7.

Placas fotográficas: 2 SA-1.

Revelação: 3 min., 18°C, revelador D-19 da
"Eastman Kodak Company".

Fenda do microfotômetro: 5 μ de largura e 0,7
mm de altura.

III.7 - TÉCNICAS DE EXCITAÇÃO EMPREGADAS

As duas técnicas selecionadas, eletrodo poroso e eletrodo à vácuo, diferem entre si na maneira de introdução da solução na zona de descarga. Verificou-se a influência deste fato nos resultados analíticos pela comparação das técnicas em termos das precisões obtidas.

III.7.1 - Técnica do Eletrodo Poroso

Esta técnica utiliza o Eletrodo Poroso ("Porous Cup") que está esquematizado na figura 2.

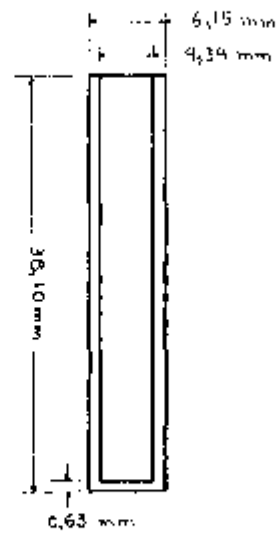


FIGURA 2 - GEOMETRIA DO ELETRODO POROSO.

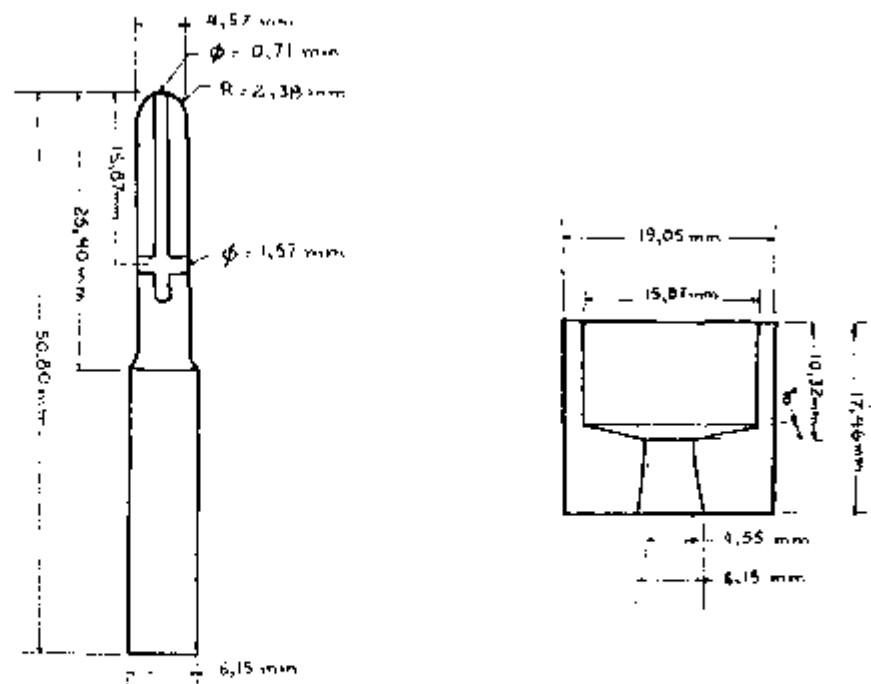


FIGURA 3 - GEOMETRIA DO ELETRODO À VÁCUO.

O eletrodo poroso, desenvolvido por Feldman⁽⁸⁾, consiste de um eletrodo de grafita com fundo poroso. A solução a ser analisada é introduzida em seu interior por meio de um conta-gotas longo. No início, a ponta do conta-gotas deve tocar o fundo do eletrodo e, à medida que a solução expelida vai preenchendo o eletrodo, o conta-gotas é retirado gradativamente. Este cuidado evita a formação de bolhas no interior do eletrodo que durante a descarga poderiam causar o extravasamento da solução.

Como contra-eletrodo utilizam-se eletrodos de grafita com aproximadamente 3,5 cm de comprimento e extremidades planas. Esse contra-eletrodo é cortado a partir de barras de grafita, de diâmetro 0,615 cm (AGKS-L 4309).

Durante a excitação, a solução flui através do fundo poroso do eletrodo. A porosidade da grafita deve ser uniforme pois afeta significativamente a velocidade de escoamento da solução. O tempo de pré-exposição fixado (10 s) é suficiente para que se estabeleça um regime constante.

III.7.2 - Técnica do Eletrodo à Vácuo

Esta técnica faz uso do Eletrodo à Vácuo ("Vacuum Cup"), desenvolvido por Zink⁽²⁹⁾. Ele se baseou na sugestão de Eichhoff e Picard⁽⁷⁾ em utilizar um eletrodo capilar para levar a solução até a zona de descarga.

O modelo proposto por Zink (figura 3) consiste de um eletrodo especial montado num pequeno recipiente de

Teflon. Durante a excitação, cada pulso da descarga cria uma pressão reduzida na região entre os eletrodos e a solução contida no recipiente de Teflon é aspirada através do canal axial do eletrodo e introduzida na zona de descarga.

Coloca-se aproximadamente 1,4 ml de amostra no recipiente de Teflon, volume suficiente para manter solução entre os eletrodos durante o tempo de excitação (100 s).

O contra-eletrodo é preparado a partir de barras de grafita idênticas às utilizadas na técnica do eletrodo poroso, com comprimento de aproximadamente 4 cm. Seu formato foi escolhido pelo estudo envolvendo quatro tipos de extremidade: chata, arredondada, cônica 60° e cônica 120° .

Para cada tipo de extremidade, registraram-se quatro espectros com a solução padrão nº 2. Utilizou-se a linha Ni 301,20 nm para a leitura densitométrica. Selecionou-se o contra-eletrodo de extremidade cônica 60° pois apresentou o menor coeficiente de variação (tabela 8).

TABELA 8 - Coeficientes de variação relativos à média de quatro medidas de intensidade para cada tipo de contra-eletrodo.

Tipo de extremidade de contra-eletrodo	C (%)
chata	6,0
arredondada	9,5
cônica 60°	5,3
cônica 120°	7,9

III.8 - LINHAS ESPECTRAIS UTILIZADAS

As linhas espectrais foram identificadas com auxílio de tabelas de comprimento de onda do National Bureau of Standards⁽¹⁷⁾.

Para cada elemento foram selecionadas uma ou mais linhas espectrais, de maneira a abranger toda a faixa útil de concentração (tabela 9).

TABELA 9 - Linhas espectrais referentes aos elementos estudados.

Elemento	Linha analítica (nm)	Faixa útil de concentração (%)
Crômio	Cr(II) 313,21	0,1 - 3,0
	Cr(I) 299,66	3,0 - 30
Níquel	Ni(I) 301,20	0,1 - 5,0
	Ni(I) 305,43	2,5 - 20
Molibdênio	Mo(II) 281,62	0,1 - 1,0
	Mo(II) 264,65	0,5 - 5,0
Manganes	Mn(II) 293,31	0,1 - 1,0
	Mn(II) 255,86	0,5 - 5,0
Cobre	Cu(I) 327,40	0,1 - 1,0
Vanádio	V(II) 310,23	0,1 - 1,0

Neste trabalho, empregou-se, inicialmente, o ferro como padrão interno, que é o maior constituinte. Entretanto, como sua composição nos padrões (e mesmo em amostras) varia entre 68% e 92,5% (tabela 2), utilizou-se outro elemento (cobalto) como padrão interno para comparação.

As raias escolhidas para o padrão interno são:

Ferro (I)	280,45 nm
Ferro (I)	309,16 nm
Cobalto (I)	304,40 nm

Foram escolhidas raias do tipo atômica (I) por não haver raia iônica (II) adequada. O fato das raias espectrais do elemento e do padrão interno serem de tipos diferentes é pouco relevante quando se utiliza centelha condensada de alta tensão⁽¹⁾.

III.9 - CURVAS ANALÍTICAS

A curva analítica relaciona a razão entre as intensidades da linha analítica e do padrão interno com a concentração do elemento. As figuras 4, 5, 6 e 7 ilustram as curvas analíticas referentes aos elementos estudados, utilizando ferro como padrão interno, pelas técnicas do eletrodo poroso e do eletrodo à vácuo; as figuras 8, 9, 10 e 11 ilustram essas curvas com o emprego do cobalto como padrão interno.

Para a construção dessas curvas, queimaram-se

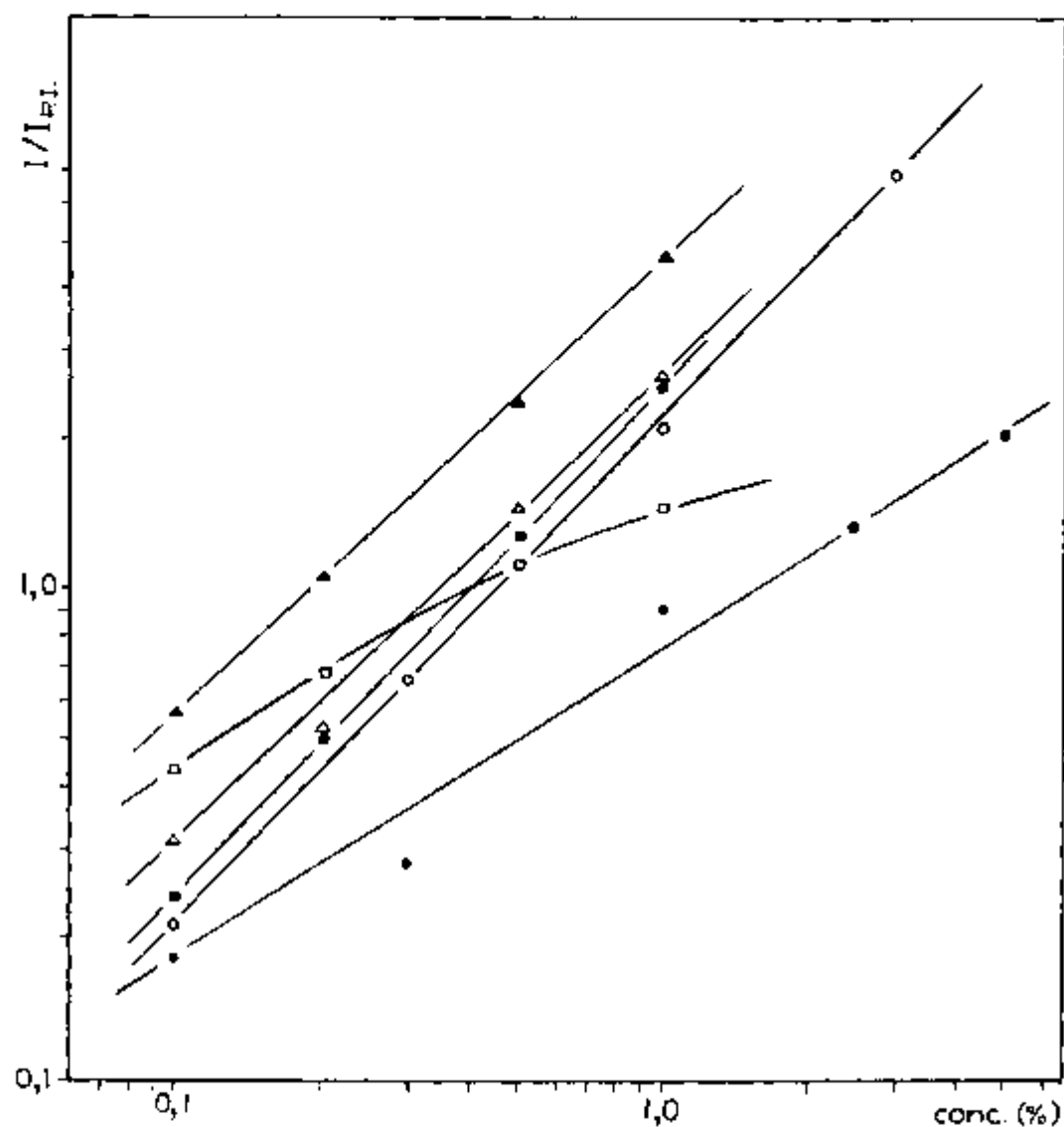


FIGURA 4 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V. TÉCNICA DO ELETRODO POROSO.

- Cr 313,21nm / Fe 309,16nm
- Ni 301,20nm / Fe 309,16nm
- △ Mo 281,62nm / Fe 280,45nm
- Mn 293,31nm / Fe 280,45nm
- Cu 327,40nm / Fe 309,16nm
- ▲ V 310,23nm / Fe 309,16nm

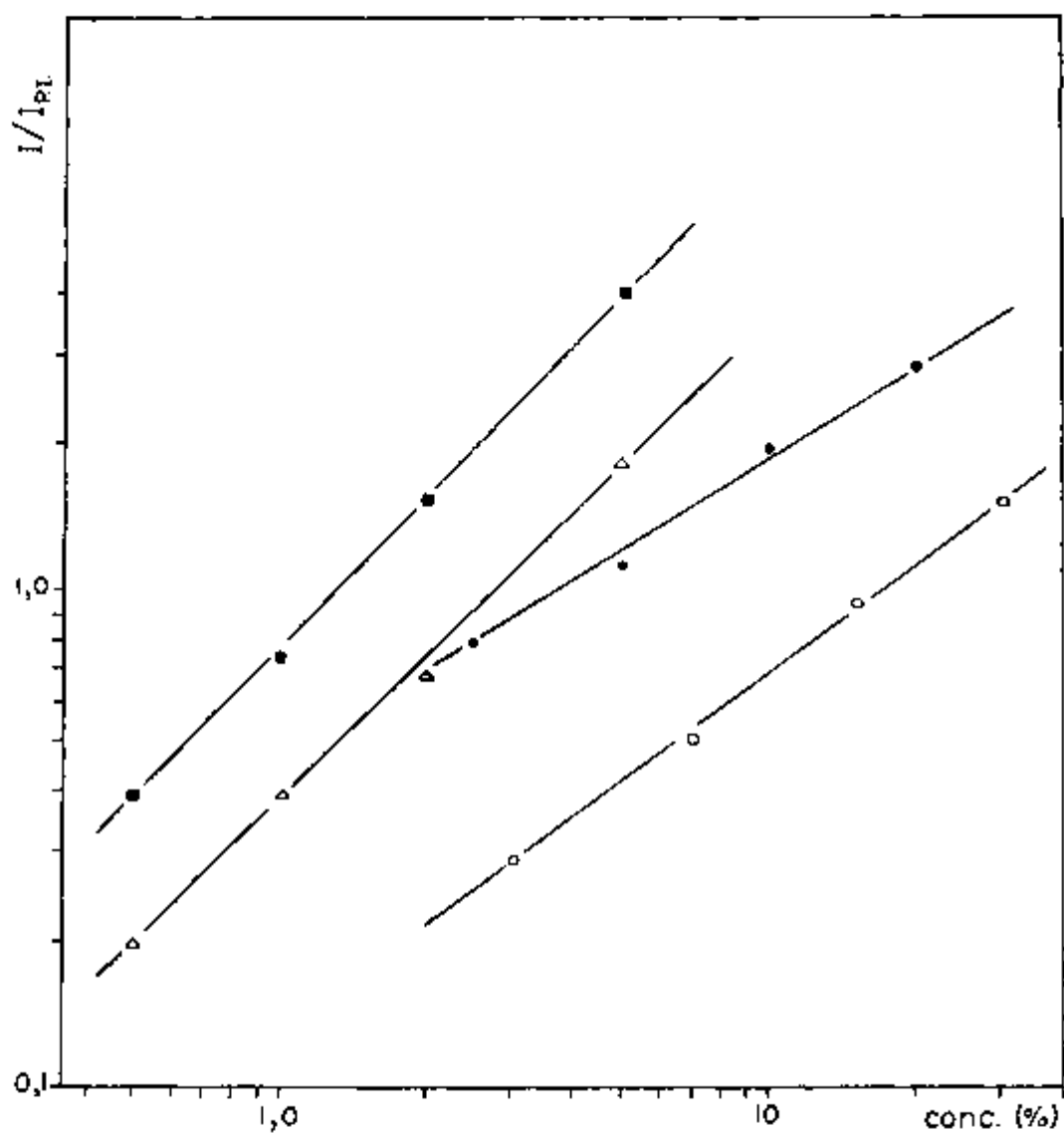


FIGURA 5 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo e Mn. TÉCNICA DO ELETRODO POROSO.

- Cr 299,66nm / Fe 280,45nm
- Ni 305,43nm / Fe 309,16nm
- ▲ Mo 264,65nm / Fe 280,45nm
- Mn 255,86nm / Fe 280,45nm

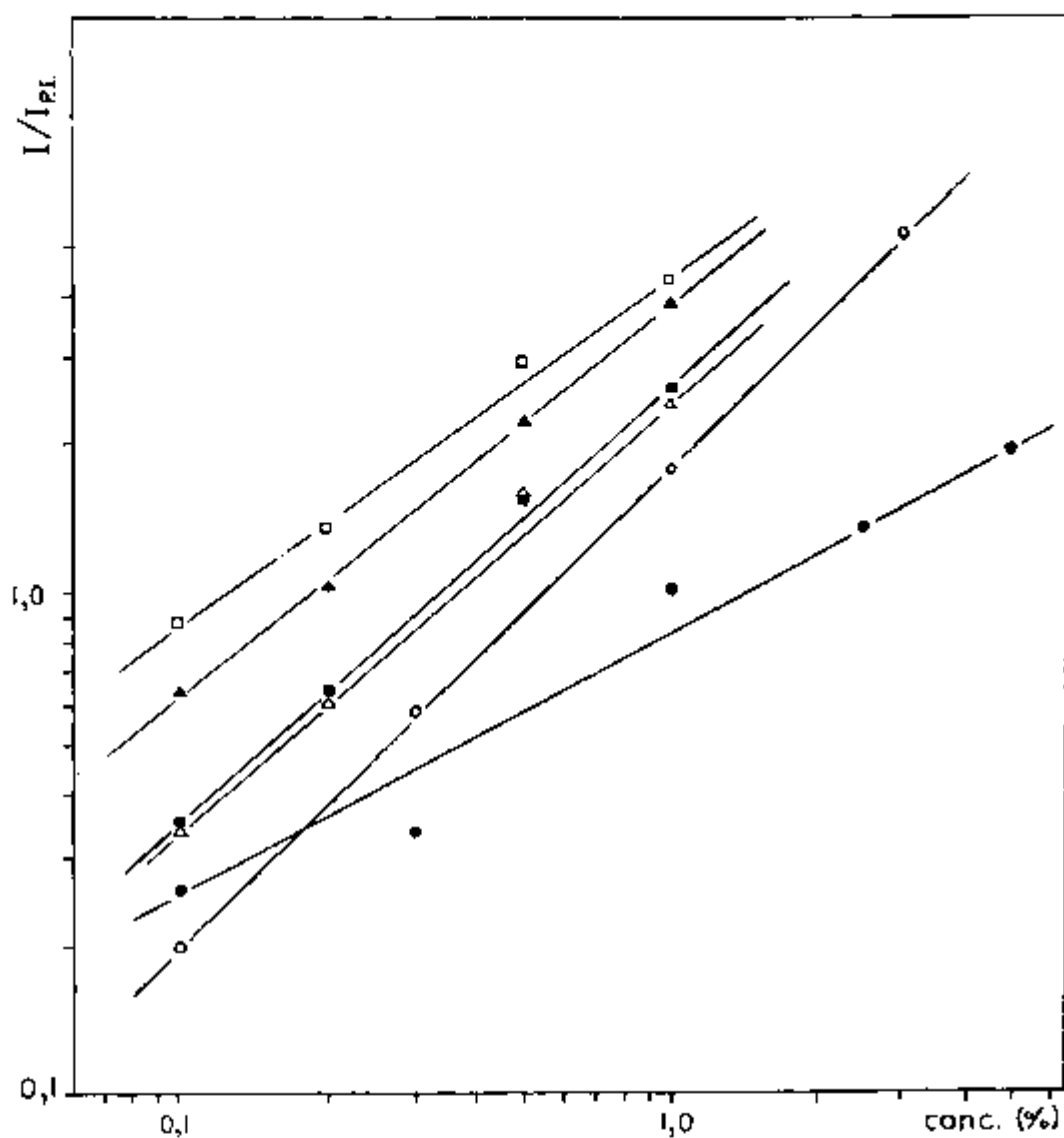


FIGURA 6 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V. TÉCNICA DO ELETRODO À VÁCUO.

- Cr 313,21nm / Fe 309,16nm
- Ni 301,20nm / Fe 309,16nm
- ▲ Mo 281,62nm / Fe 280,45nm
- Mn 293,31nm / Fe 280,45nm
- ◻ Cu 327,40nm / Fe 309,16nm
- ◆ V 310,23nm / Fe 309,16nm

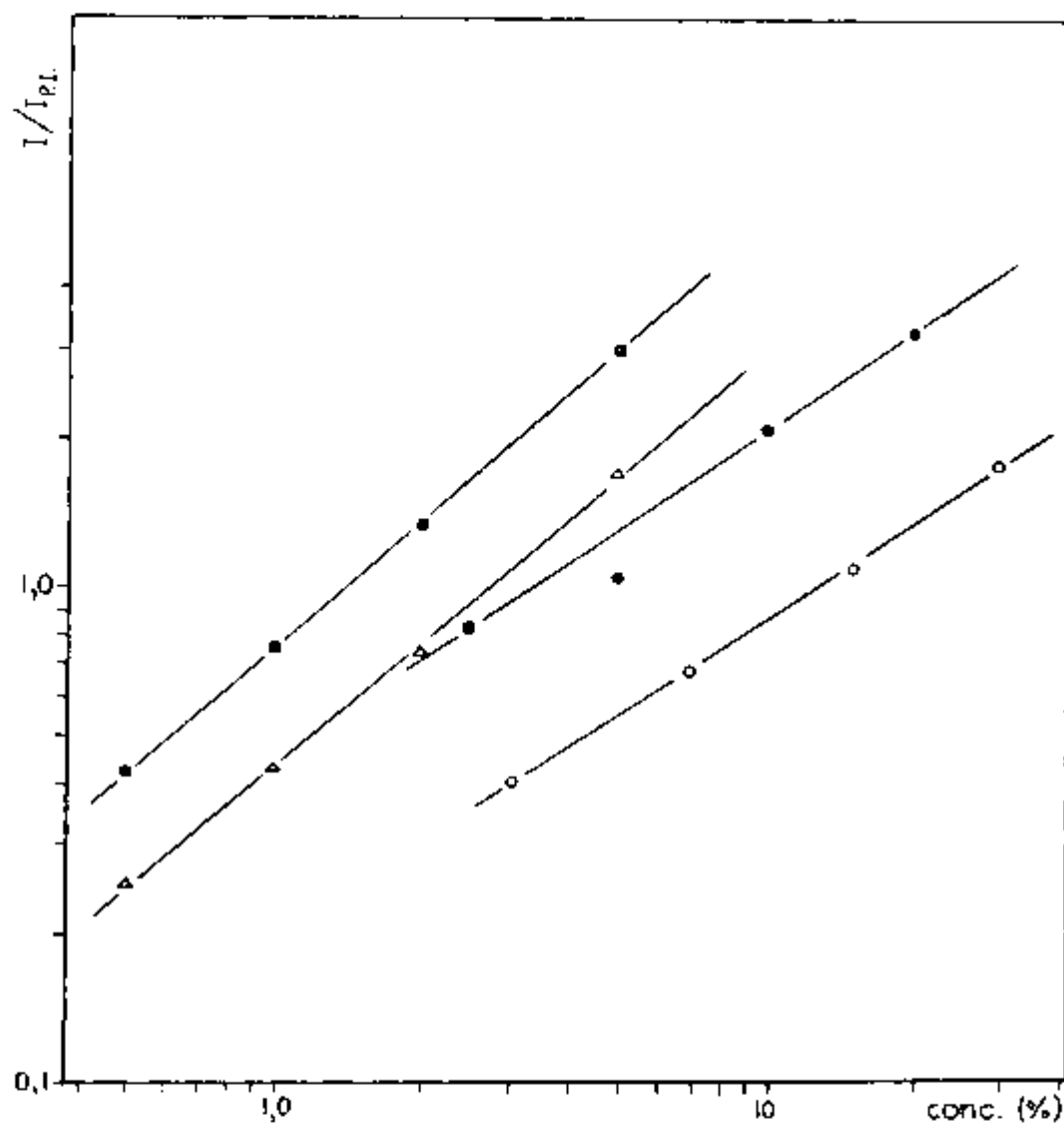


FIGURA 7 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo e Mn. TÉCNICA DO ELETRODO À VÁCUO.

- Cr 299,66nm / Fe 280,45nm
- Ni 305,43nm / Fe 309,16nm
- ▲ Mo 264,65nm / Fe 280,45nm
- Mn 255,86nm / Fe 280,45nm

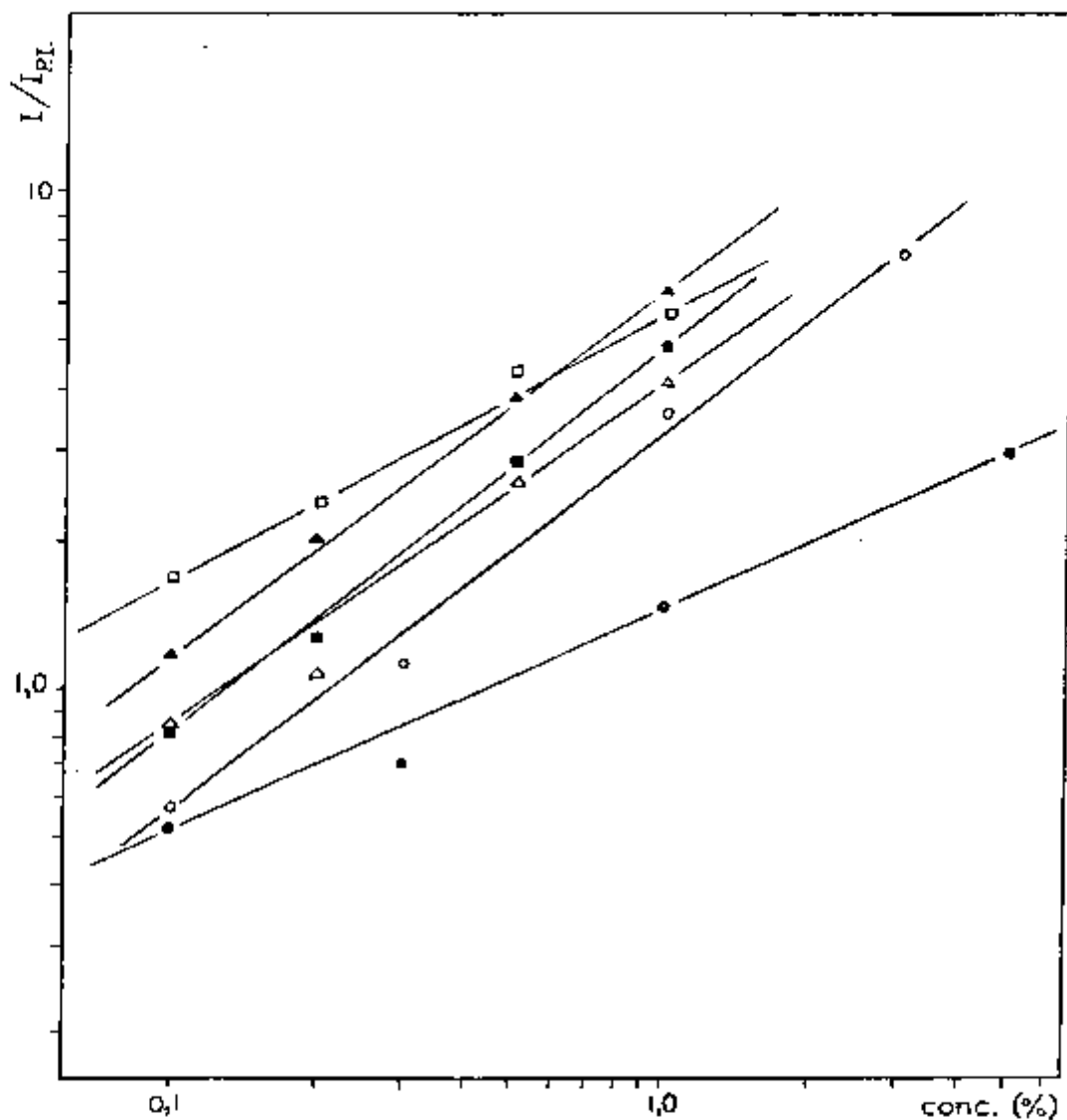


FIGURA 8 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELETRODOS Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V. TÉCNICA DO ELETRODO POROSO.

- Cr 313,21nm / Co 304,40nm
- Ni 301,20nm / Co 304,40nm
- △ Mo 281,62nm / Co 304,40nm
- Mn 293,31nm / Co 304,40nm
- Cu 327,40nm / Co 304,40nm
- ▲ V 310,23nm / Co 304,40nm

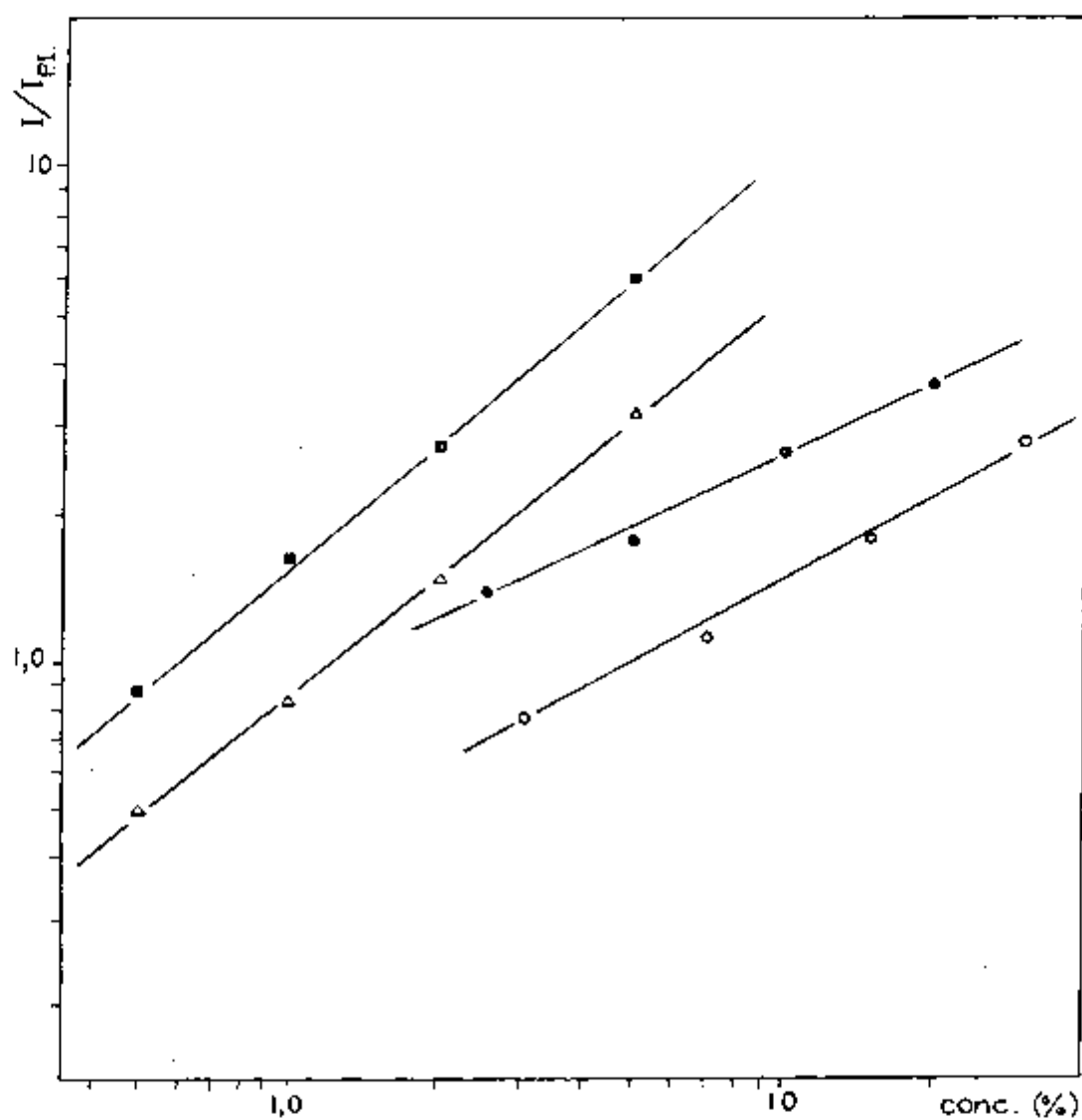


FIGURA 9 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo e Mn. TÉCNICA DO ELETRODO POROSO.

- Cr 299,66nm / Co 304,40nm
- Ni 305,43nm / Co 304,40nm
- △ Mo 264,65nm / Co 304,40nm
- Mn 255,86nm / Co 304,40nm

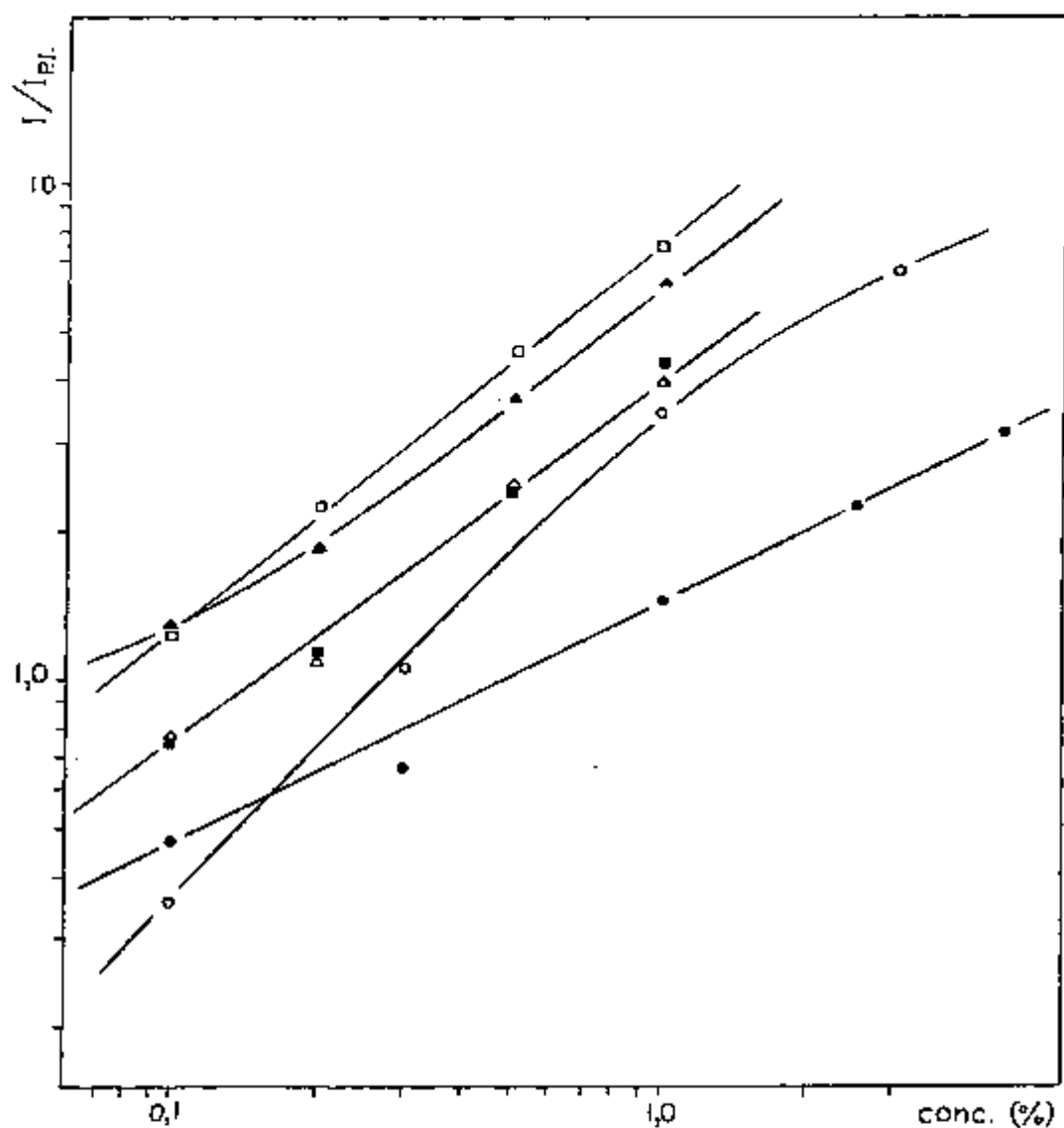


FIGURA 10 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V. TÉCNICA DO ELETRODO À VÁCUO.

- Cr 313,21nm / Co 304,40nm
- Ni 301,20nm / Co 304,40nm
- ▲ Mo 281,62nm / Co 304,40nm
- Mn 293,31nm / Co 304,40nm
- Cu 327,40nm / Co 304,40nm
- ▲ V 310,23nm / Co 304,40nm

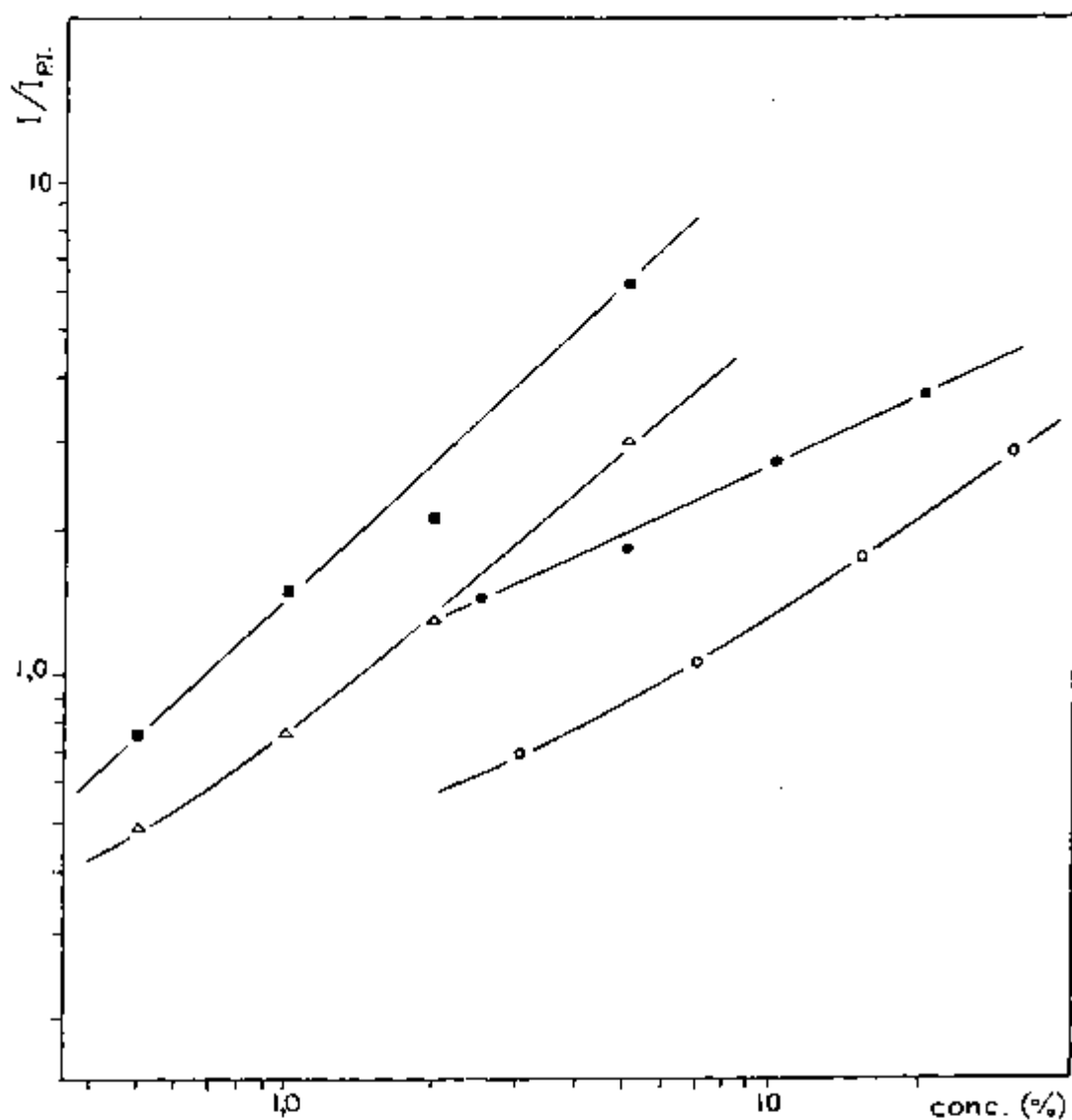


FIGURA 11 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS Cr, Ni, Mo e Mn. TÉCNICA DO ELETRODO À VÁCUO.

- Cr 299,66nm / Co 304,40nm
- Ni 305,43nm / Co 304,40nm
- △ Mo 264,65nm / Co 304,40nm
- Mn 255,86nm / Co 304,40nm

cinco séries completas de padrões (tabela 2).

Ao invés dos valores de transmitância (T), obtidos por meio do microfotômetro comparador, utilizou-se como medida da resposta fotográfica a função Seidel ($100/T - 1$).

Fez-se a correção do fundo espectral, quando necessária, pela diferença entre os valores da intensidade da linha espectral e do fundo, medida nas suas proximidades.

III.10 - PRECISÃO

No estudo de precisão dos métodos, os coeficientes de variação foram calculados com 20 determinações, relativas a um ponto intermediário de cada curva analítica. A tabela 10 apresenta esses cálculos sem e com padrão interno (Fe e Co).

Para a técnica do eletrodo à vácuo realizou-se um estudo complementar. Cada eletrodo foi utilizado em 6 queimas consecutivas, e foram registradas quatro dessas séries (4 eletrodos, totalizando 24 determinações). Os cálculos de precisão foram refeitos considerando e desprezando a primeira queima de cada série de seis, isto é, com 24 e 20 determinações respectivamente, para verificar a existência do efeito de absorção pela grafita observado por Bass e Soulati⁽³⁾. Esses cálculos estão na tabela 11.

Esse estudo envolveu seis queimas consecutivas, com o mesmo eletrodo. A amostra, no entanto, é queimada, em geral, em triplicata. Considerou-se, assim, apenas as três

primeiras queimas das quatro séries de seis. Os cálculos de precisão foram refeitos com 12 e 8 valores, isto é, considerando e omitindo, respectivamente, a primeira queima desses novos conjuntos de três queimas. Esses cálculos são apresentados na tabela 12.

III.11 - EXATIDÃO

Para avaliar a exatidão, fez-se a análise, pelas duas técnicas estudadas, de padrões procedentes do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (nºs 22, 24 e 26) e do National Bureau of Standards (SRM 346, SRM 348).

Calculou-se o erro relativo entre a média das medidas (triplicata) e o valor nominal apresentado pelo certificado do padrão.

As tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos pelas duas técnicas, utilizando o ferro como padrão interno. As tabelas 15 e 16 apresentam esses resultados quando do emprego do cobalto como padrão interno.

Para melhor visualização dos resultados, as tabelas 17 e 18 reúnem os erros relativos decorrentes do uso do padrão interno (Fe ou Co) e os decorrentes de sua exclusão.

III.12 - EFEITO MATRIZ

A fim de se verificar um possível efeito en-

tre elementos, foram elaborados dois novos padrões (tabela 19), conforme o procedimento de preparação dos outros padrões.

TABELA 19 - Composição (% em massa) de padrões de aço inoxidável.

Elemento	Composição do padrão (%)	
	nº 8	nº 9
Cr	30	30
Ni	20	10
Mo	0,2	5
Mn	0,2	5
Cu	0,2	0,5
V	0,2	0,5
Fe	49,2	49,0

Esses padrões possuem composição bem diferente dos anteriores: os teores de Ni e Cr (num mesmo padrão) são elevados, em detrimento do teor de ferro, possibilitando o estudo de interferências desses elementos sobre os demais.

Registraram-se os espectros (em triplicata) referentes à série de padrões 1 a 7 (tabela 2) e os referentes aos padrões 8 e 9 (tabela 19), pela técnica do eletrodo à vácuo.

Comparou-se a intensidade da raia correspondente a um elemento, presente numa mesma concentração e em padrões diferentes (padrão nº 8/nº 9) e série padrão nº 1 a

nº 7); as razões de intensidades (I/I_{Fe}) também foram comparadas e os resultados estão nas tabelas 20 e 21.

CAPÍTULO IV

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃOIV.1 - OBSERVAÇÕES GERAIS

As técnicas por solução estudadas encontram grande aplicação na análise espectrográfica de diferentes tipos de aços, pois nem sempre se dispõe de padrões metálicos com composição muito diversificada.

As técnicas são rápidas e simples. Entretanto, alguns cuidados devem ser tomados a fim de evitar a corrosão das garras de fixação dos eletrodos, da lente condensadora e da câmara de excitação. Durante este trabalho, as peças mencionadas foram lavadas no final de cada análise. Sugere-se, entretanto, alguns cuidados adicionais como impermeabilização das laterais do eletrodo poroso, maior responsável pelo ataque das garras de fixação; as paredes da câmara de excitação podem ser revestidas com placas de acrílico.

A reutilização de eletrodos é um aspecto im-

portante pois se traduz em economia de material. O contra-eletrodo usado na técnica do eletrodo poroso possui ambas as extremidades planas, podendo ser utilizado dos dois lados. A literatura sugere que o contra-eletrodo na técnica do eletrodo à vácuo seja reapontado. Neste trabalho isso não foi feito pois o seu comprimento não permitiu a sua introdução no apontador. O eletrodo à vácuo foi reutilizado em diversas queimas (III.10 e IV.2).

IV.2 - PRECISÃO

O grande responsável pela boa precisão obtida para ambas as técnicas foi o padrão interno (Fe ou Co). A tabela 10 mostra que os coeficientes de variação com uso do padrão interno são, pelo menos, duas vezes melhores que sem padrão interno, para ambas as técnicas.

TABELA 10 - Coeficientes de variação (%) calculados a partir de 20 determinações, com padrão interno (Fe ou Co) e sem padrão interno (sem P.I.).

Elemento	Coeficientes de Variação (%)					
	Técnica do eletrodo poroso			Técnica do eletrodo à vácuo		
	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co
Cr	18,3	5,5	11,2	14,4	4,4	7,1
Ni	21,7	4,6	4,2	26,8	5,2	4,8
Mo	11,9	5,2	4,2	19,4	4,3	7,2
Mn	19,1	9,2	7,3	19,8	3,7	9,1
Cu	32,3	14,6	10,3	26,2	4,3	11,2
V	16,4	7,0	5,3	18,8	3,2	6,2

Mesmo com a exclusão do padrão interno, era de se esperar uma boa precisão, já que a fonte de excitação empregada foi a centelha condensada de alta tensão, que é constituída por milhares de faíscas, o que reduz estatisticamente as flutuações da descarga. Entretanto, isso não ocorreu e a precisão sem padrão interno ultrapassa a tolerância considerada razoavelmente boa em espectrografia de emissão (15%-20%)⁽¹⁾.

Pode-se afirmar que ambas as técnicas possuem precisões comparáveis. Quando se utiliza o ferro como padrão interno, a técnica do eletrodo à vácuo apresenta uma pequena vantagem sobre a do eletrodo poroso. A situação se inverte com o uso do cobalto como padrão interno.

Pela tabela 11 observa-se que os coeficientes

de variação, relativos a 24 e 20 determinações (considerando e omitindo, respectivamente, a primeira queima de cada grupo de seis, na técnica do eletrodo à vácuo (III.10)), apresentam diferenças pouco significativas. Portanto, neste caso, o efeito de absorção da solução pela grafita, mencionado por Bass e Soulati⁽³⁾ é desprezível.

TABELA 11 - Coeficientes de variação (%) para a técnica do eletrodo à vácuo, relativos a 24 determinações (C_1) e a 20 determinações (C_2) (respectivamente, considerando e omitindo a primeira queima de cada grupo de seis).

Elemento	Coeficientes de variação (%)	
	C_1	C_2
Cr	4,2	4,4
Ni	4,8	5,2
Mo	4,5	4,3
Mn	4,1	3,7
Cu	4,7	4,3
V	3,2	3,2

Os coeficientes de variação mostrados na tabela 12, relativos a 12 e 8 determinações (considerando e omitindo, respectivamente, a primeira queima de cada grupo de três, na técnica do eletrodo à vácuo (III.10)), apresentam diferenças pouco significativas quando comparados entre si e

quando comparados com os valores da tabela 11. Isso assegura que a precisão da medida da amostra não é afetada pelo efeito de absorção pela grafita.

TABELA 12 - Coeficientes de variação (%) para a técnica do eletrodo à vácuo, relativos a 12 determinações (C_3) e a 8 determinações (C_4) (respectivamente, considerando e omitindo a primeira queima de cada grupo de três).

Elemento	Coeficientes de variação (%)	
	C_3	C_4
Cr	4,2	4,8
Ni	4,3	4,1
Mo	3,8	3,7
Mn	4,5	4,5
Cu	4,1	3,6
V	3,3	3,5

Uma explicação para a ausência desse fenômeno seria o longo tempo de exposição (90", mais 10" de pré-queima) quando comparado com o tempo utilizado por Bass (60", mais 15" de pré-queima). Além disso, ele utilizou o eletrodo da United Carbon Co. Nº 6010 cuja grafita pode apresentar características diferentes das do eletrodo empregado neste trabalho.

IV.3 - EXATIDÃO

Os erros relativos para a técnica do eletrodo poroso, usando ferro como padrão interno, variam entre 4,5% e 95% (tabela 13), enquanto que para a técnica do eletrodo à vácuo, oscilam entre 0,05% e 49% (tabela 14). A ocorrência de erros relativos tão elevados quando se emprega o ferro como padrão interno, são explicados no item IV.4.

Os erros relativos para a técnica do eletrodo poroso, empregando cobalto como padrão interno, variam entre 1,3% e 50% (tabela 15), enquanto que para a técnica do eletrodo à vácuo, oscilam entre 0% e 29% (tabela 16). Embora para ambas as técnicas, a maior parte dos resultados apresentem um erro inferior a 20%, essa incidência é ainda mais acentuada para a técnica do eletrodo à vácuo (94% dos erros relativos estão abaixo de 20%).

As tabelas 17 e 18 mostram que os erros relativos tendem a ser menores quando do uso do cobalto como padrão interno. Em alguns casos, torna-se indiferente o uso ou não do padrão interno. Deve-se lembrar, todavia, que a precisão das medidas sem padrão interno piora muito (IV.2).

Garza⁽⁹⁾ em seu estudo de exatidão encontrou erros relativos da mesma ordem de grandeza que os deste trabalho. Ele atribuiu os erros relativos mais elevados a interferências de raias espectrais. Entretanto, as raias espectrais utilizadas neste trabalho parecem ser satisfatórias.

De maneira geral, a exatidão é da ordem de grandeza da precisão ou pior. Como em espectrografia de emis-

TABELA 13 - Análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo poroso, usando ferro como padrão interno. Média (X), valor nominal (μ) e erro relativo (E).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,7	15,5	17,81	21,4	20,2	13,69	12,1	11,6	21,61	24,5	13,4	21,61	24,9	71,3
Ni	0,143	<0,1	-	9,93	10,8	8,8	0,413	0,295	28,6	3,94	7,7	95,4	3,94	>20	-
Mo	-	-	-	2,54	2,71	6,7	0,070	<0,1	-	-	0,109	-	-	1,3	27,7
Mn	0,804	0,84	4,5	1,50	1,96	30,7	0,713	0,82	15,0	9,15	>5	-	9,15	2,29	54,7
Cu	0,050	<0,1	-	0,039	<0,1	-	0,029	<0,1	-	-	0,227	-	-	0,22	85,5
V	-	<0,1	-	-	<0,1	-	-	<0,1	-	0,058	<0,1	-	0,058	0,25	36,0

TABELA 14 - Análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo à vácuo, usando ferro como padrão interno. Média (X), valor nominal (μ) e erro relativo (E).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,6	16,1	17,81	17,2	3,4	13,69	10,4	24,0	21,61	21,6	0,05	14,54	21,7	49,2
Ni	0,143	0,081	43,4	9,93	11,2	12,8	0,413	0,254	38,5	3,94	5,37	36,3	25,8	>20	-
Mo	-	-	-	2,54	3,08	21,3	0,070	<0,1	-	-	0,178	-	1,3	1,08	16,9
Mn	0,804	0,88	9,5	1,50	1,82	21,3	0,713	0,78	9,4	9,15	>5	-	1,48	2,04	37,8
Qu	0,050	<0,1	-	0,039	<0,1	-	0,029	<0,1	-	-	0,155	-	0,22	0,325	47,7
V	-	<0,1	-	-	<0,1	-	-	<0,1	-	0,058	<0,1	-	0,25	0,328	31,2

TABELA 15 - Análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo poroso, usando cobalto como padrão interno. Média (X), valor nominal (μ) e erro relativo (E).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,0	19,8	17,81	16,5	7,4	13,69	10,1	26,2	21,61	19,8	8,4	14,54	12,4	14,7
Ni	0,143	-	-	9,93	9,8	1,3	0,413	0,208	49,6	3,94	4,8	21,8	25,8	19,6	24,0
Mo	-	-	-	2,54	2,30	9,4	0,070	-	-	-	0,098	-	1,3	0,852	34,5
Mn	0,804	0,82	2,0	1,50	1,75	16,7	0,713	0,67	6	9,15	>5	-	1,48	1,36	8,1
Cu	0,050	<0,1	-	0,039	<0,1	-	0,029	<0,1	-	-	0,091	-	0,22	0,134	39,1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,058	<0,1	-	0,25	0,193	22,8

TABELA 16 - Análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo à vácuo, usando cobalto como padrão interno. Média (X), valor nominal (μ) e erro relativo (E).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)	μ (%)	X(%)	E(%)
Cr	16,21	13,5	16,7	17,81	19,9	11,7	13,69	12,5	8,7	21,61	22,9	6,0	14,54	15,4	5,9
Ni	0,143	<0,1	-	9,93	11,3	13,8	0,413	0,292	29,3	3,94	4,55	15,5	25,8	>20	-
Mo	-	-	-	2,54	2,68	5,5	0,070	<0,1	-	-	0,114	-	1,3	1,29	0,8
Mn	0,804	0,73	9,2	1,50	1,66	10,7	0,713	0,71	0,42	9,15	>5	-	1,48	1,62	9,5
Cu	0,050	<0,1	-	0,039	<0,1	-	0,029	<0,1	-	-	0,128	-	0,22	0,223	1,4
V	-	-	-	-	<0,1	-	-	<0,1	-	0,058	<0,1	-	0,25	0,250	0

TABELA 17 - Erros relativos (%) da análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo poroso, com padrão interno (Fe ou Co) e sem padrão interno (sem P.I.).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co
Cr	26,6	15,5	19,8	3,4	20,2	7,4	27,0	11,6	26,2	22,3	13,4	8,4	41,5	71,3	14,7
Ni	-	-	-	5,7	8,8	1,3	35,8	28,6	49,6	21,8	95,4	21,8	44,6	-	24,0
Mo	-	-	-	13,8	6,7	9,4	-	-	-	-	-	-	49,2	27,7	34,5
Mn	5,5	4,5	2,0	16,7	30,7	16,7	20,6	15,0	6	-	-	-	22,3	54,7	8,1
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,9	85,5	39,1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,0	36,0	22,8

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
 I. P. E. N.

TABELA 17 - Erros relativos (%) da análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo poroso, com padrão interno (Fe ou Co) e sem padrão interno (sem P.I.).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co
Cr	26,6	15,5	19,8	3,4	20,2	7,4	27,0	11,6	26,2	22,3	13,4	8,4	41,5	71,3	14,7
Ni	-	-	-	5,7	8,8	1,3	35,8	28,6	49,6	21,8	95,4	21,8	44,6	-	24,0
Mo	-	-	-	13,8	6,7	9,4	-	-	-	-	-	-	49,2	27,7	34,5
Mn	5,5	4,5	2,0	16,7	30,7	16,7	20,6	15,0	6	-	-	-	22,3	54,7	8,1
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40,9	85,5	39,1
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,0	36,0	22,8

TABELA 18 - Erros relativos (%) da análise dos padrões do National Bureau of Standards (NBS) e do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), pela técnica do eletrodo à vácuo, com padrão interno (Fe ou Co) e sem padrão interno (sem P.I.).

ELEMENTO	IPT-22			IPT-24			IPT-26			NBS-346			NBS-348		
	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co	sem P.I.	Fe	Co
Cr	12,4	16,1	16,7	22,5	3,4	11,7	14,5	24,0	8,7	6,5	0,05	6,0	13,3	49,2	5,9
Ni	11,2	43,4	-	31,5	12,8	13,8	14,8	38,5	29,5	18,0	36,3	15,5	-	-	-
Mo	-	-	-	14,2	21,3	5,5	-	-	-	-	-	-	22,3	16,9	0,8
Mn	6,7	9,5	9,2	6,7	21,3	10,7	3,8	9,4	0,4	-	-	-	12,2	37,8	9,5
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	37,3	47,7	1,4
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33,2	31,2	0

são, a tolerância para a precisão é de 15-20%, pode-se verificar que os erros relativos encontrados para a técnica do eletrodo à vácuo, utilizando o cobalto como padrão interno, estão dentro das expectativas. Ainda que alguns erros relativos sejam mais elevados, essa técnica se presta para a caracterização de aço inoxidável, pois, em geral, as especificações são dadas em faixas de concentração (tabela 1).

IV.4 - EFEITO MATRIZ

Pelas tabelas 20 e 21, pode-se afirmar que não houve mudança significativa nos valores das intensidades (I) quando se varia a composição do padrão, provando não existir efeito de interferência entre elementos. A razão das intensidades (I/I_{Fe}) varia, quando deveria permanecer constante. Essa variação é sempre para um valor mais alto quando a concentração de ferro é menor (padrão 8/9). Isso mostra que o uso do ferro como padrão interno acarreta um erro de exatidão maior. Faz-se, então, necessário correções. A literatura^(5,12,13,24) apresenta métodos matemáticos para calcular fatores de correção no caso de se utilizar como padrão interno o maior constituinte, cuja concentração varia tanto nos padrões como nas amostras. Essas correções são feitas, preferencialmente, em análises diretas de amostras metálicas. No caso de análises por solução, a adição de um outro elemento (neste trabalho, cobalto) funcionando como padrão interno, é simples e facilita os cálculos.

TABELA 20 - Valores de intensidade (I) e da razão de intensidades (I/I_{Fe}) do espectro referente ao elemento, presente numa mesma concentração no padrão 8 e em um dos padrões da série 1 a 7. Os resultados são médias de 3 valores. Técnica do eletrodo à vácuo.

Concentração do Elemento	Série Padrão: 1 a 7		Padrão 8	
	I	I/I_{Fe}	I	I/I_{Fe}
30% Cr	6,3	1,7	6,2	2,1
20% Ni	11,3	3,3	10,4	4,2
0,2% Mo	2,5	0,6	2,5	0,8
0,2% Mn	2,6	0,6	2,5	0,8
0,2% Cu	5,5	1,4	5,5	2,2
0,2% V	4,2	1,0	4,2	1,7

TABELA 21 - Valores de intensidade (I) e da razão das intensidades (I/I_{Fe}) do espectro referente ao elemento, presente numa mesma concentração no padrão 9 e em um dos padrões da série 1 a 7. Os resultados são médias de 3 valores. Técnica do eletrodo à vácuo.

Concentração do Elemento	Série Padrão: 1 a 7		Padrão 9	
	I	I/I_{Fe}	I	I/I_{Fe}
30% Cr	6,3	1,7	5,6	2,1
10% Ni	6,8	2,1	6,3	2,9
5% Mo	7,6	1,7	6,0	2,2
5% Mn	13,5	2,9	11,4	4,3
0,5% Cu	10,2	2,8	9,0	4,1
0,5% V	9,4	2,6	7,8	3,6

IV.5 - APLICAÇÃO DO MÉTODO

As técnicas descritas tem sido aplicadas na determinação dos elementos Cr, Ni, Mo, Mn, Cu e V em diversas amostras de aço inoxidável (VC-150, VT-15, V-316L, V-316, V-347, VC-140, AISI-304) procedentes do Centro de Aplicações de Radioisótopos e Radiações na Engenharia e na Indústria (CARREI-IPEN) e do "Projeto Puro" da Área de Processos Especiais (APE-IPEN).

Essas técnicas podem também ser adaptadas à análise de outros tipos de aço desde que os padrões sejam preparados de modo similar e as amostras dissolvidas convenientemente. Assim, foram analisadas seis amostras de aço-nióbio provenientes do CARREI-IPEN.

IV.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

As técnicas estudadas apresentaram precisões comparáveis. Entretanto, a técnica do eletrodo à vácuo é preferível à do eletrodo poroso pois apresentou erros relativos inferiores.

O método estudado é bastante versátil, podendo ser estendido a outros tipos de ligas, tais como, bronze, latão, ligas de cobre, de chumbo, de estanho, etc.

Um estudo interessante para complementação deste trabalho deveria envolver uma série adequada de padrões na forma metálica, seguindo o mesmo procedimento analítico ado-

tado, para fins de comparação com os padrões aqui descritos.

IV.7 - DESCRIÇÃO GERAL DO MÉTODO

Dissolve-se 2 g de aço inoxidável em aproximadamente 30 ml de água rãgia diluída (1:2) a quente. Após a dissolução completa da amostra, transfere-se para um balão volumétrico de 100 ml e completa-se com água rãgia diluída (1:3). Retira-se uma alíquota de 10 ml dessa solução, à qual se adiciona 2 ml de uma solução de cobalto de concentração de 2 mg/ml.

O espectro referente à amostra é registrado em triplicata, pela técnica do eletrodo à vácuo, segundo as condições experimentais descritas no ítem III.6. Utiliza-se um mesmo eletrodo para três queimas consecutivas, apenas adicionando-se mais solução quando necessário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. Reading, Mass., Addison Wesley, 1961.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, Philadelphia. Methods for emission spectrochemical analysis. 3 ed. 1960.
3. BASS, S.T. & SOULATI, J. The effect of graphite absorption using vacuum cup electrodes by spark techniques. Appl. spectroscopy, 17 (1): 14-7, 1963.
4. BUI LONG BIEN. A new electrode used in emission spectrographic analysis of solutions. Tap San Hoa Hoc, 17 (4): 20-3, 1979 apud Chemical Abstracts, 93: 18429b.
5. COULIETTE, J.H. Spectrographic determination of nickel and chromium in stainless steel. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15: 732-4, 1943.
6. EECKHOUT, J.; CRUSE, J.; GILLIS, J. Étude sur l'analyse spectrale des aciers fortement alliés. Rev. Universelle mines, 7: 440-7, 1951.
7. EICHHOFF, H.S. & PICARD, K. Eine Kapillarelektrode aus Metall zur direkten spektrochemischen Untersuchung von Lösungen. Spectrochim. Acta, 7: 396-7, 1955/6.
8. FELDMAN, C. Direct spectrochemical analysis of solutions. Anal. Chem., 21: 1041-5, 1949.

9. GARZA, R.G. Standardization of a spectrographic method for the determination of constituents in low-alloy steels. Livermore, USA, California Univ., Lawrence Livermore Lab., Aug, 1974. (UCID-16627).
10. GLASSTONE, S. Principles of nuclear reactor engineering. New Jersey, Van Nostrand, 1955.
11. GROVE, E.L. Analytical emission spectroscopy. New York, Marcel Dekker, 1972. Vol. 1, pte II.
12. HASLER, M.F. & HARVEY, C.E. Quantitative spectrographic analysis of stainless steels. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15: 102-7, 1943.
13. HURWITZ, J.K. & CONVEY, J. Analysis of the excitation characteristics of spectra emitted by ferrous alloys. J. Opt. Soc. Am., 42 (1): 24-30, 1952.
14. LEAD, E.C.; HOBART, E.W.; FORNWALT, D.E. General method for analysing refractory metal alloys using the vacuum-cup electrode. Appl. Spectroscopy, 20: 400-3, 1966.
15. MALMSTADT, H.V. & SCHOLZ, R.G. Emission spectrochemical analysis of V and Fe in titanium tetrachloride. Spark-in-spray excitation method. Anal. Chem., 27: 881-3, 1955.
16. MCKAVENEY, J.P. & VASSILAROS, G.L. Spectrographic solution procedures for the determination of some less familiar elements in iron and nickel base alloys. Anal. Chem., 34: 384-8, 1962.

17. MEGGERS, W.F.; CORLISS, C.H.; SCRIBNER, B.F. Tables of spectral-line intensities. Washington, National Bureau of Standards, 1961.
18. MIKA, J. & TÖRÖK, T. Analytical emission spectroscopy. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1973.
19. MUIR, S. & AMBROSE, A.D. A solution method of spectrographic analysis. J. Iron Steel Inst. (London), 177: 400-5, 1954.
20. NACHTRIEB, N.H. Principles and practice spectrochemical analysis. New York, McGraw-Hill, 1950.
21. PAGLIASOTTI, J.P. & PORSCHE, F.W. Spectrographic determination of P in lubricating oil by solution excitation. Anal. Chem., 23: 198-200, 1951.
22. PECK, E.S. Quantitative spectrographic determination of Hf in tungsten by a vacuum cup solution method. Anal. Chem., 40: 324-7, 1968.
23. PIERUCCI, M. & BARBANTI-SILVA, L. Nuovo Cimento, 17:275-9, 1940 apud PAGLIASOTTI, J.P. & PORSCHE, F.W. Spectrographic determination of P in lubricating oil by solution excitation. Anal. Chem., 23: 198-200, 1951.
24. POST, C.B.; SCHOFFSTALL, D.G.; HURLEY, G. Dilution factor in spectrochemical analysis. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 17: 412-6, 1945.
25. ROZSA, J.T. Spectrograph technique on the charging floor. Iron Age, 157 (13): 42-6, 1946.

26. SCHALGE, A.L. & RUSSEL, J. Spectroscopic tricks. A spark-in-spray attachment for commercially available arc-spark stands. Appl. Spectroscopy, 17: 168-9, 1963/64.
27. TÖRÖK, T.; MIKA, J.; GEGUS, B. Emission spectrochemical analysis. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.
28. WAGGONER, C.A. Determination of major constituents in alloy steels by spectrographic solution methods. Appl. Spectroscopy, 13: 31-3, 1959.
29. ZINK, T.H. A "vacuum-cup" electrode for the spectrochemical analysis of solutions. Appl. Spectroscopy, 13 (4): 94-7, 1959.