

Bibliotéca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

Oscar Bergström Lourenço (PQ3)

Provizimento de cátedra

Da espectrografia de emissão na análise química quantitativa

Tese de concurso à cadeira de
"Química Analítica (1.^a e 2.^a
partes)" da Escola Politécnica
da Universidade de S. Paulo.

OFFERTA, 19 *42*

12

São Paulo Editora Ltda., imprimiu.

1941

545.8
535.33

L934e
ft'e.1

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

*".... le spectrographe y est aussi
indispensable que l'est la balance
dans tous les laboratoires." — P. JOB*

Índice

INTRODUÇÃO

	PAG.
Do conceito da análise e de suas relações com o progresso da química e da técnica	1
Da aplicação de métodos físicos em análise	3
Da utilização da análise espectral na química analítica	4
Da análise espectral no domínio da ciência pura e no das aplicações	6
Da análise espectral e, particularmente, da espectrografia de emissão, na química analítica mineral	8
Da importância crescente das aplicações da espectrografia em análise química mineral.	9
Das possibilidades da análise espectrográfica	10
Da justificação do assunto desta tese	11
Do plano da tese	12

CAPÍTULO I

Análise espectrográfica. Resumo histórico

Dispersão da luz.	13
Espectro solar.	14
Observações sobre as raias brilhantes da chama	14
Método quantitativo de J. N. Lockyer	15
Trabalhos de Gramont, Betim e outros	16
A espectrografia no Brasil	16

CAPÍTULO II

Princípios do método de análise espectrográfica de emissão.
Registro fotográfico e medidas. Processos quantitativos.

Princípios do método de análise espectrográfica de emissão . . .	18
Esquema geral da marcha da análise espectrográfica	19
A excitação	20
Excitação com a chama	21
Excitação com o arco elétrico	24
Excitação com a centelha elétrica	26
Dispersão e registro fotográfico das radiações	30
Registro fotográfico do espectro	32
O enegrecimento da camada sensível sob a influência das radiações. Lei de Schwarzschild	33
Chapas fotográficas indicadas para o uso espectroográfico em análises correntes	37
Identificação das linhas do espectrograma	38
Fotometria das linhas do espectrograma	39
Medida indireta do enegrecimento com emprêgo do setor logarítmico	41
Processos de análise espectrográfica quantitativa	42
Classificação dos processos quantitativos	43
Processo baseado na observação das raias últimas	44
Processo dos eletrodos de comparação	45
Processo dos pares de raias homólogas	46
Limitação de pares por deficiência de raias do espectro	49
Processo misto	49
Variante do processo misto	52
Processo cinemático	52

CAPÍTULO III

A reprodutibilidade dos resultados do método espectrográ-
fico e fatores que a podem modificar. Desvios dos resultados
da análise espectrográfica. Causas de desacôrdo entre resultados
da análise espectrográfica e da análise química.

Precisão do método de análise espectrográfica	54
Reprodutibilidade	55
Influência das características do aparelho de dispersão	56

Influência da heterogeneidade do feixe de radiações que incide sobre a fenda do espectrógrafo	57
Influência das variações de excitação durante a impressão do es- pectrograma.	58
Excitação com a chama. Excitação com o arco.	58
Excitação com a centelha.	60
Alteração dos eletrodos durante a produção da centelha.	62
A escorva de eletrodos de zinco.	65
Influência de elementos estranhos.	67
Registro fotográfico das radiações.	69
Efeito do veio	71
Resumo das considerações feitas a proposito dos fatores que podem introduzir erros nos resultados da análise espectrográfica. . .	73
Desacórdos entre resultados da análise química e da análise espec- trográfica	73
Limites de concentração em que é applicavel a análise espectrográfica	79
CONCLUSÕES.	81
NOTAS	84
BIBLIOGRAFIA	86
ÍNDICE DE AUTORES	91

Introdução

Do conceito da análise e de suas relações com o progresso da química e da técnica — O problema geral da química analítica consiste na caracterização da substância pela natureza, o arranjo e a proporção dos elementos que a compõem.

Das conquistas para a solução desse problema depende o progresso da ciência química. E' o que se pode concluir quando se acompanha, passo a passo, a história da química em relação com os progressos da análise. Enquanto os dados fornecidos por esta eram de natureza *qualitativa*, a química permaneceu estacionária ou não apresentou grandes marcos de progresso.

Depois que Lavoisier estabeleceu os fundamentos positivos da análise *quantitativa*, uma nova era se iniciou : descobriram-se em rápida sucessão as leis básicas que viriam fornecer à química o seu arcabouço [49]. Com os trabalhos daquele, de Richter, Wenzel, Proust, Dalton e outros, vemos, de fato, formar-se a estrutura sólida em que se apoiariam os químicos para a organização duma ciência, que de melhor modo conduzisse ao conhecimento da matéria, refletindo-se benéficamente noutros ramos do saber, e impulsionando vigorosamente a técnica industrial.

O conhecimento cada vez mais extenso e exáto da estrutura da molécula vem imprimindo, por sua vez, rumos mais

seguros às pesquisas. Disto temos significativo exemplo no impressionante desenvolvimento da química dos compostos do carbono, que é, em verdade, uma química de estrutura.

Os recursos de que lançam mão os químicos, para a solução do problema geral da análise, não são só os que lhes advêm da própria química. Outras ciências, como por exemplo a física, fornecem-lhes contingente precioso. E' o que até certo ponto explica não haver um círculo vicioso entre o progresso da química e o da análise. Esta tem sempre recursos novos, capazes de proporcionar meios para fazer caminhar os conhecimentos gerais da química. O progresso realizado reflete-se na análise. Com o apoio dos novos elementos que a análise, cada vez mais apurada nos métodos e mais geral nas aplicações, põe à sua disposição, a química tende a elevar-se em progresso ininterrupto, pelo qual o homem chegará a dominar de modo mais seguro a natureza [30].

Ao progresso da química, como ciência, corresponde paralelamente o progresso industrial, onde a contribuição da química analítica não é menor. Facilmente se percebe, em qualquer ramo da indústria, que o fator principal de racionalização, para produção mais econômica e de melhor qualidade, consiste em mais generalizado emprêgo da *medida*. Entre as medidas devem ser situadas, neste caso, as que são obtidas por meio da análise química, medidas essas que fornecem à indústria os valores característicos da matéria que elabora e dos produtos finais da fabricação.

Sob êsses dois aspéto, um de ordem científica e mesmo filosófica, e outro, de caráter utilitário ou técnico, a química analítica se apresenta como indispensável instrumento para a ação humana eficiente. Vai ela perdendo aquele caráter antigo de receituário confuso e desordenado, libertando-se cada vez mais da sua posição de "serva humilde" contra a qual, já nos fins do século passado, Ostwald se insurgia [53].

Ela agora se constitúe sobre bases racionais, aparecendo como um corpo de conhecimentos perfeitamente definidos, dia a dia mais claramente sistematizados.

Da aplicação de métodos físicos em análise química.

— Fóra do domínio próprio da química, é na física que os analistas encontram as fontes de mais fartos recursos para a solução dos problemas que se lhes deparam. As exigências crescentes das pesquisas químicas e dos progressos da técnica, no sentido de maior precisão, e, sobretudo, maior rapidez na obtenção de resultados, teem levado o analista a procurar utilizar-se cada vez mais de métodos físicos.

Os métodos físicos apresentam a vantagem de ser mais sensíveis e agudos nos resultados, embora limitados nas aplicações. Nas pesquisas e nos laboratórios técnicos de controle, onde mais frequentemente prevalecem análises em séries numerosas, que se reduzem a poucos tipos, os métodos físicos se mostram francamente satisfatórios. De execução geralmente mais rápida, constituídos de operações bem definidas e de fácil verificação, exigem apenas o necessário cuidado na fixação de condições particulares para cada tipo de análise, as quais se aplicam depois a toda uma série.

Aliás, a maior ou menor extensão de aplicação dêsses métodos a maior número de substâncias, e num mais largo campo de variação das grandezas a medir, está intimamente ligada ao progresso geral da ciência e da técnica da construção de instrumentos, como se pode inferir da observação. Nos fins do século passado, por exemplo, a análise eletrolítica era aplicada apenas à dosagem isolada de alguns catiões, sendo visíveis as dificuldades sentidas pelos químicos relativamente às fontes de corrente elétrica. Constituía uma quasi curiosidade de laboratório, cuja maior vantagem consistia em a análise desenvolver-se por si, sem nenhuma vigilância, duran-

te a noite, pouco se sabendo de positivo quanto às condições reais da operação [19]. Com o avançar dos conhecimentos relativos aos fenômenos secundários da eletrólise, dos potenciais de deposição, da temperatura e da reação do eletrólito, da formação de complexos, e com os progressos da produção de fontes de corrente mais práticas e mais acessíveis, de aparelhagem mais sensível e adequada para a medida das grandezas que interveem no fenômeno, o processo vem-se tornando mais geral, permitindo a deposição fracionada de metais, com aplicação prática efetiva a vários tipos de ligas.

Em consequência ganhou extraordinariamente em velocidade de operação [43], que constitúe agora uma de suas principais vantagens.

Da utilização da análise espectral na química analítica — A análise espectral, como método físico que é, não poderia fugir à regra. Empregada pela primeira vez, no laboratório de análise química, por Bunsen e Kirchhoff [33], demonstrou imediatamente as suas possibilidades como método sensível de análise qualitativa, com o qual seus autores enriqueceram, desde logo, a tabela dos elementos conhecidos, com dois termos novos, o *césio* e o *rubídio*. A possibilidade de utilizar os dados espectroscópicos como termos quantitativos, embora vislumbrada e, mesmo verificada *grosso modo*, para alguns casos, teve de ser adiada, por deficiência de recursos técnicos e de conhecimentos mais gerais sobre o assunto. Essa possibilidade, pelo menos no que diz respeito às aplicações práticas, foi posta em dúvida [26] e chegou mesmo a ser negada (*) enquanto não se tornou mais acessível e mais fácil

(*) Na introdução do trabalho de William F. Meggers e Bourdon F. Scribner, *Index to the literature on Spectrochemical Analysis* (1920-1937), publicado pela American Society for Testing Materials, relembram esses autores uma afirmação de H. Kayser:

"In 1910, H. Kayser wrote in his monumental 'Handbuch der Spektroskopie': 'Under these circumstances there is little prospect that in the future qualitative analysis will apply spectroscopic methods to a large extent, and, summarising all the mentioned investigations, I come to the conclusion that quantitative spectroscopic analysis has shown itself as impractical'."

a observação das regiões invisíveis do espectro, graças aos progressos da aparelhagem de excitação e dispersão, do registro fotográfico e da fotometria.

Aqui, como em outros setores da ciência, o progresso advem de uma elaboração longa, em que ha influência recíproca entre a evolução própria do método e da que ele acaba por exercer nas pesquisas, nos estudos teóricos, na melhoria da técnica. Cabem, pois, para a evolução da análise espectral aplicada à química as considerações de Cintra do Prado [21] relativas ao progresso científico em geral : "O desenvolvimento da Ciência, na parte em que trata da *matéria*, não se processa de modo uniforme : dum lado, o aperfeiçoamento da técnica experimental desvenda fatos ignorados e permite a pesquisa de novos pormenores em torno de fatos conhecidos ; de outro lado, as teorias propostas para interpretar as observações conduzem naturalmente à previsão de outros fatos e outros pormenores. O cabedal da Ciência cresce, por isso, por multiplicação, não por simples adição, e a riqueza de novos conhecimentos é realçada sempre pelo imprevisto de certas conclusões".

Gramont foi dos primeiros a admitir e provar a possibilidade de se proceder a determinações quantitativas, por meio do exame das raias espectrais, introduzindo varias modificações na técnica experimental, e criando, em 1907, um processo de aplicação geral [11]. Mas a ausência de certos conhecimentos teóricos necessários, de meios práticos e precisos na medida da intensidade das raias, e, principalmente, o ceticismo reinante entre os químicos a respeito do método na análise quantitativa, detiveram ainda por algum tempo o seu desenvolvimento e mais larga aplicação. Só em 1924 foi que F. Löwe, chamando a atenção dos cientistas para "um método olvidado de análise espectral quantitativa" [48], conseguiu atrair de novo o interesse pelo assunto, que já encontrava ambiente mais propício e instrumental mais adequado

para o seu estudo. As pesquisas foram retomadas, então, com êxito crescente, e determinaram nova fase na evolução da análise espectroquímica.

Da análise espectral no domínio da ciência pura e no das aplicações — Para bem fixar o assunto, é oportuna uma referência à análise espectral em geral. Tomando em consideração a variedade de suas formas e aplicações, pode-se dizer que a análise espectral vem trazer um contingente novo ao domínio do conhecimento da matéria. E, de tal modo, que ha autores que já a tenham proposto como objeto de uma “verdadeira ciência” [3,20]. De fato ela se apresenta como instrumento de observação agudo e preciso de fenômenos que se realizam no interior da molécula e do átomo. Seu campo de ação teria de estender-se, como realmente se estende, a vários ramos da ciência pura e aplicada. (V. nota A, pg. 84).

Na física, tem ela sido um dos meios preferidos, por mais eficiente, na pesquisa de dados que venham trazer a confirmação de hipóteses formuladas a respeito da constituição, configuração e estado energético do átomo. Tem resultado daí uma série de aquisições úteis na orientação de várias e importantes investigações [20, 54].

No estudo dos corpos celestes, a análise espectral é o meio utilizado para a pesquisa da composição química elementar dos astros, para a revelação da existência e natureza das moléculas nas estrelas [34], conduzindo os astrofísicos a concluir pela unidade da composição do Universo. Nesse mesmo campo, tem facultado determinações de temperatura [41] e da velocidade real de translação e rotação das estrelas [20].

Em química orgânica, a análise espectral tornou viável a aquisição de inúmeros conhecimentos relativos à disposição dos átomos, às funções, radicais, à estrutura, enfim, da molécula, informando também quanto à sua polaridade e estado

cinético, através dos espectros de absorção e fluorescência [28, 29]. Com a descoberta recente do espectro Raman, os estudos tem-se aprofundado, levando a aquisições mais precisas da configuração da molécula nos compostos de carbono [27].

Estas aquisições, na prática, tem tornado mais fáceis certas determinações quantitativas de compostos orgânicos [27], assim como a análise de complexos biológicos, de grande utilidade em fisiologia e farmacologia [40, 42]. Laboratórios de pesquisas e de controle de produtos do petróleo tem-se aproveitado por sua vez desses recursos [1].

Nas pesquisas da química mineral, a contribuição da análise espectral é igualmente valiosíssima. Deu causa, logo no início de suas aplicações, à descoberta sucessiva de seis elementos [33], permitindo depois discriminar mais dez, do grupo das terras raras [63]. O estudo dos vapores metálicos pelo espectro tem demonstrado a existência de moléculas poliatômicas, que a só determinação de densidade não permitiria. Pela análise espectral tem sido feitas, ainda, medidas do calor de reação e observações do desenvolvimento das reações entre gases [26].

A análise espectral tem realizado importantes progressos no que se refere às frequências das radiações de que se utiliza. Partindo da região visível, as observações foram-se estendendo nas regiões ultra-violeta e infra-vermelha, compreendendo agora uma faixa de comprimentos de onda de 90 angstroms a 400 microns [16]. Os estudos se estenderam também aos raios X, de comprimentos de onda da ordem de uma unidade angstrom, permitindo neste campo a realização de pesquisas de resultados valiosos para a ciência, dentre os quais sobressae a descoberta do *hafnio*, por Hevesy e Coster, em 1925 [32].

Da análise espectral e, particularmente, da espectrografia de emissão, na química analítica mineral — O valor teórico e prático, já assinalado da análise espectral, pode agora ser demonstrado no domínio estrito da química analítica mineral. Neste domínio, emprega-se com grandes vantagens a *espectrografia*, isto é, o processo que permite efetuar medidas sobre o registro fotográfico do espectro. Dentre as várias formas de produção dos espectros, a mais utilizável na química analítica mineral é a dos espectros de *emissão*, e, ainda nesta, a dos espectros de *raias*.

A análise espectrográfica dêste tipo tem-se revelado duma sensibilidade muito grande, oferecendo base para a solução de certos problemas, ou para ela contribuindo de modo eficaz, nos casos em que os métodos comuns se tem mostrado insuficientes. Dentre os problemas que se oferecem ao analista, a espectrografia está em condições de resolver vantajosamente os seguintes :

- a) obtenção rápida de resultados ;
- b) realização de análises sem destruição da peça analisada ;
- c) realização de análises locais ;
- d) possibilidade de operar com quantidades diminutas de amostra ;
- e) revelação de traços de impurezas ou adições.

Alem de atender a êstes problemas, a análise espectrográfica comporta a execução de certos trabalhos de caráter prático, auxiliares do analista, e que redundam em economia de tempo das análises por via húmida, ou na convicção de maior certeza dos resultados obtidos.

A rapidez na obtenção dos resultados é, por assim dizer, virtude peculiar da análise espectrográfica. E' bastante lembrar que uma análise qualitativa completa dos elementos metálicos e alguns metalóides de uma liga, resíduo ou minério,

pode ser realizada em menos de meia hora, com os processos atuais de interpretação do espectrograma [8].

As análises quantitativas são igualmente rápidas. A dosagem de silício, manganês e cromo em aços, pode ser feita em cerca de quarenta minutos, reduzindo-se esse tempo a alguns minutos nas grandes séries [4, 62]. H. B. Vincent e R. A. Sawyer chegam a referir-se a análises de aços isoladas, com a determinação de sete elementos, realizadas em seis minutos, dando um total de trezentas análises em 16 horas de trabalho diário, segundo se pratica nos laboratórios da fundição de River Rouge, da Companhia Ford [65].

A conservação do material analisado e, até mesmo o respeito pela integridade das peças, é também uma qualidade da análise espectrográfica que não pode ser desprezada, em certos casos, como da análise de moedas raras ou de produtos industriais acabados [6, 55].

A necessidade de análises locais apresenta-se frequentemente quando se trata de examinar revestimentos metálicos e segregações, prestando-se a pesquisas de heterogeneidade de peças [4]. A possibilidade de operar com quantidades diminutas de material, (alguns miligramas), e a revelação de traços de impurezas é de enorme vantagem em muitos casos. Resíduos de evaporação de águas, [7], de solventes, de óleos, e concreções [46], são facilmente analisados pela espectrografia. As dificuldades de dosagens de impurezas em metais industriais, em que estas raramente atingem 0,1% são, resolvidas com o emprego da análise espectrográfica [18, 35, 47].

Da importância crescente das aplicações da espectrografia em análise química mineral — As vantagens da espectrografia, como processo de análise, veem sendo cada vez mais compreendidas e utilizadas pelos pesquisadores e laboratórios de controle industrial. Daí tem resultado a sua difusão crescente e maior amplitude de seu campo de ação, ao

lado de aperfeiçoamentos da técnica operatória e da aquisição de novos conhecimentos sobre o método, cada vez mais seguro e idôneo. Ha hoje muito mais casos em que se tem aplicado a análise espectrográfica, que ha cinco anos, afirmava Twyman já em fins de 1938, "e para eles pode dizer-se que o método de análise espectrográfica é melhor que o método químico" [62].

A importância crescente do método reflete-se em diversos setores da ciência e da indústria e pode ser avaliada indiretamente através de várias manifestações. Diversas tentativas veem sendo feitas, ultimamente, para a padronização de métodos de análises industriais e ligas por espectrografia [12, 24, 48] e alguns estabelecimentos de ensino técnico da Inglaterra e dos Estados Unidos veem ministrando cursos regulares de ensino de análise espectrográfica [14, 15].

O número de cultores do método, por sua vez, eleva-se extraordinariamente, segundo se pode observar pela quantidade de trabalhos publicados (V. nota B, pg. 85).

Das possibilidades da análise espectrográfica. — Apesar-de todo o progresso referido, deve-se convir em que a análise espectrográfica não dá, ainda, à química analítica, todo o auxilio que dela será lícito esperar um dia. E' forçoso dizer que as bases sobre que repousa o método são ainda de ordem empírica. Embora mais ou menos bem coordenadas, e apoiadas em considerações de ordem teórica, resultantes de estudos relativos ao átomo e à molécula, não se pode afirmar que elas resultem de uma teoria definitivamente elaborada.

Essa insuficiência de fundamentos, que caracteriza o estado atual da espectrografia aplicada á análise química, não lhe retira, porém, o valor prático, nem mesmo diminue a fecundidade das hipóteses de trabalho que permite.

Aliás, o mesmo tem ocorrido quanto a outras concepções científicas. Antes de se poder formular princípios gerais, haverá necessidade de acumular fatos, dados da experiência, que pacientemente se registrem e cuidadosamente sejam controlados.

Tudo conduz a admitir que os ensinamentos teóricos, ligados inteligentemente ao material empírico que se vem acumulando sem cessar, tenderão a dilatar cada vez mais os domínios de aplicação da análise espectrográfica de emissão. E as probabilidades dessas ligações são muito maiores daqui para o futuro porque, se é certo que ha pouco mais de trinta anos, apenas alguns entusiastas, como Hartley e Gramont, enfrentaram o desencorajamento e o ridículo, persistindo em provar a utilidade do emprêgo dos espectros em análise quantitativa [48], a hostilidade já hoje não existe e o número de pesquisadores na especialidade pode ser contado às centenas.

Da justificação do assunto desta tese. — O que fica exposto justifica amplamente a escolha do assunto desta tese. Entre os capítulos da química analítica talvez nenhum seja mais vivo, mais interessante e mais oportuno do que este, especialmente quando se considera a natureza mesma da disciplina.

Aquilo a que se propõe a química analítica é fornecer aos estudiosos do assunto os recursos com os quais possam, do modo mais preciso, mas também mais rápido e econômico, caracterizar as substâncias, para os fins teóricos ou práticos que tenham em vista.

Ora, à vista das qualidades que já reúne, a espectrografia se apresenta como um método que não pode ser omitido entre os demais que veem servindo à análise. De um modo geral, nenhum atende, como elle, às condições de rapidez e economia. Quanto à precisão que permite, é ela comparável à dos demais processos; e dentro de uma faixa de valores mínimos, de sensibilidade quasi insuperavel.

A análise espectrográfica apresenta ainda uma característica que a distingue de outros métodos físicos. Consiste na propriedade de fornecer indicações específicas, inconfundíveis, relativas aos elementos. É o que dá ao método a faculdade de caracterizar, por si só, os elementos, tornando a análise, em grande número de casos, rápida e segura nos resultados.

Como qualquer método de análise, não pode deixar de ter certas limitações de emprego, sendo forçoso reconhecer que jamais poderá eliminar métodos clássicos da química analítica.

Constitui, no entanto, um auxiliar precioso do analista. Está em condições de substituir com vantagens, em muitos casos, aqueles métodos e atuar em campos novos, criados pelas exigências da vida moderna, nos quais os métodos clássicos ou são morosos ou são deficientes.

Do plano da tese. — A matéria, que adeante vem desenvolvida, esclarecerá o ponto de vista do Autor. Depois de um resumo histórico do assunto, são apresentados os princípios gerais do método espectroográfico, a descrição de suas operações e os vários processos utilizados na análise quantitativa. Em seguida, indicam-se as causas de erros na interpretação dos resultados, assinalando-se a contribuição própria do Autor. Apontam-se igualmente, as causas de aparente desacôrdo entre os resultados de análises químicas e espectrográficas, em determinados casos.

Deu-se preferência, em todo o trabalho, ao tratamento da matéria do ponto de vista de sua utilidade no laboratório, porque entendeu o Autor que assim atenderia de modo mais conveniente aos objetivos da disciplina. Como o título indica, a espectrografia é considerada aqui, na análise química quantitativa, com o emprego de espectros de raias, obtidos por emissão.

CAPÍTULO I

**Análise espectrográfica. Resumo
histórico.**

No fenômeno da dispersão da luz, descoberto em 1666 por Isaac Newton, reside a base do método de análise espectrográfica. Essa descoberta, assim como a explicação dada pelo seu autor de que a luz branca era composta, despertaram a atenção dos físicos. Observando a luz do sol coada por uma fenda, através dum prisma, Wollaston notou, em 1802, a existência de raias escuras [22]. Em 1817, Fraunhofer, sem conhecer os trabalhos de Wollaston, observou o mesmo fenômeno e chegou a tabelar cerca de 700 raias; dessas, tomou 8 principais, distribuídas por todo o espectro observado, como raias de referência, as quais designou pelas letras do alfabeto. Fraunhofer foi quem, mostrando a importância das raias escuras do espectro solar, "lançou a pedra fundamental da ciência da espectroscopia" [3].

Fraunhofer aperfeiçoou os aparelhos de observação do espectro solar e reconheceu a fixidez da posição das raias desse espectro; foi esse físico quem fez as primeiras medidas de comprimento de onda, utilizando retículos de difração, método este ainda hoje seguido nessa operação. Em 1868, A. J. Angström fez um estudo mais completo do espectro solar, obtendo medidas precisas e exprimindo os resultados não mais com unidades arbitrárias, como fez Fraunhofer, mas em unidade de comprimento igual à de 10^{-6} mm [3].

A interpretação física das raia escuras do espectro solar foi dada por J. Herschel que, em 1822, notou a coincidência de posição de raia escuras com raia amarelas da chama do álcool, ao qual havia adicionado sal comum. A explicação do fenômeno da inversão das raia no espectro solar só foi dada, entretanto, por Kirchhoff, em 1859, se bem que Foucault, em 1848, já tivesse notado o fenômeno ao observar a luz do arco elétrico, filtrada pela chama amarela do sódio [33]. No entanto anunciou o fenômeno apenas para o caso observado, sem generalizar. Talbot, em 1826, fez várias observações sobre os espectros de raia brilhantes de chamas, onde eram queimados sais de sódio e estrôncio.

Wheatstone, em 1835, publicou o resultado de suas observações sobre espectros de arco, produzido entre pontas de diversos metais, como zinco, cobalto, estanho, bismuto e chumbo, fazendo notar que cada um desses metais produzia um espectro de raia características [33]. Entretanto, Talbot, que já em 1820 dizia que "as experiências de ótica viriam projetar nova luz sobre a química", havia enunciado, um ano antes das observações de Wheatstone, o seguinte princípio, que marca o ponto inicial da análise química pela interpretação dos espectros: "Quando, no espectro duma chama, aparecem certas raia determinadas, estas raia são as características do metal contido na chama" [28]. Mas o espectroscópio só entrou definitivamente nos laboratórios de química pelas mãos de Bunsen e Kirchhoff, em 1860, quando proclamaram eles o princípio da independência e invariabilidade das raia espectrais: "A presença de substâncias estranhas, a natureza da combinação em que se acha ligado o metal, a diversidade de reações e temperaturas produzidas em cada chama, não exercem influência alguma sobre a posição das raia correspondentes a cada metal" [63].

Essa afirmação inspirou aos químicos certa confiança na análise espectral, que começou a generalizar-se nos laborató-

rios de análises. Mas o método ficou, por alguns anos, limitado apenas a exames qualitativos.

No campo das determinações quantitativas, as primeiras tentativas se devem a Janssen, em 1870. Três anos depois, J. N. Lockyer, projetando uma centelha produzida entre pontas metálicas sobre a fenda do espectroscópio, por meio duma lente, observou variações de comprimento das raiais do espectro em relação com o teor do elemento correspondente, fundando o "método quantitativo das raiais curtas e longas" [52, 63].

Diversos pesquisadores tentaram efetuar dosagens espectroscópicas, limitando-se a um elemento, o lítio : P. Truchot (1874), H. Ballmann (1875) e H. C. Jones (1876); C. D. Liveing e J. Dewar realizaram algumas pesquisas sobre análise espectroscópica quantitativa, em 1879 [52]. Só em 1884, porém, é que um trabalho mais extenso foi realizado por W. N. Hartley, que estudou dosagens entre 1 e 0,001%, publicando tabelas relativas a quinze metais usuais. Hartley utilizou-se de soluções, produzindo a descarga elétrica entre um eletrodo de platina e outro de grafite, crivado de pequenos orifícios, por onde fazia chegar o líquido [61].

A análise espectral quantitativa estava ainda, nessa época, numa fase de tentativas, em que os pesquisadores se debatiam em meio de dificuldades relativas à deficiência de aparelhagem adequada e, principalmente, relativas à falta de conhecimentos mais minuciosos sobre a influência dos processos de excitação. Um grande passo nesse assunto foi dado por A. Schuster e G. A. Hemsalech, em 1896, com suas pesquisas sistemáticas sobre os fenômenos relativos à excitação de centelha [52, 63.]

Contudo, os progressos da análise quantitativa foram pouco sensíveis até 1907, quando J. H. Pollock e A. G. Leonard retomaram as experiências de Hartley sobre soluções e, A. de Gramont, operando com metais e substâncias sólidas

fundidas, criou um processo quantitativo de aplicação geral, o das raias últimas.

Os trabalhos de Gramont não tiveram a repercussão merecida. Na Europa, a disseminação do processo foi pequena, tendo seus trabalhos despertado maior interesse na América do Norte, onde foram estudados e aplicados no Bureau of Standards [48].

Em 1918, no Rio de Janeiro, A. Betim Paes Leme imaginou um processo quantitativo baseado na medida da energia desprendida pela vaporização total da substância no arco, ao qual denominou "processo cinemático de análise espectral quantitativa", cuja teoria e descrição completa foram publicadas em 1933 [10].

Até 1928, os progressos realizados em análise espectrográfica quantitativa não foram acentuados. Nêsse ano W. Gerlach deu a conhecer o seu processo de "pares de raias homólogas" [26], e G. Scheibe e A. Neuhäusser indicaram um processo fotométrico pelo emprêgo do "setor logarítmico". Em 1929 H. Lundegardh aperfeiçoava o processo de excitação pela chama, para a análise quantitativa e, em 1931, G. Scheibe e O. Schnettler associavam ao processo dos electrodos de comparação o de pares de raias homologas, simplificando a técnica e melhorando consideravelmente a precisão dos resultados [48]. Morris Slavin, em 1938, anunciou um processo de "análise quantitativa baseada na energia espectral", cujos fundamentos pode-se dizer que são os mesmos do processo cinemático de Betim [58].

Os métodos quantitativos começaram a ser utilizados em maior escala e de modo efetivo nos laboratórios e na indústria depois de 1930.

No Brasil, como já se viu, os trabalhos sôbre análise espectrográfica quantitativa começaram com A. Betim Paes Leme, em 1918 (10). No antigo Laboratorio do Serviço Geologico, foram realizadas mais tarde algumas aplicações á de-

terminação quantitativa de elementos em rochas. J. Bruno Lobo, de Junho de 1930 a 1936 tirou, com a instalação de Fery, 498 espectrogramas, compreendendo cerca de mil análises qualitativas e algumas quantitativas [17]. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo possui, desde 1935, uma instalação completa para análises qualitativas e quantitativas [9]. Nela foram realizadas, até o presente, cerca de 10000 análises espectrográficas, de uma e outra espécie. Dentre as instalações atuais, em laboratórios de pesquisas e controle industrial no Paiz, que atingem a quasi uma vintena, podemos citar: Laboratorio Central de Produção Mineral, Instituto de Química Agrícola, Instituto de Tecnologia, Casa da Moeda, Escola Técnica do Exército, Fábrica do Andaraí, do Exército Nacional, Faculdade Nacional de Filosofia, Instituto Osvaldo Cruz, Gabinete de Pesquisas da Polícia, e Museu Nacional, no Rio de Janeiro; Instituto de Pesquisas Tecnológicas, Instituto Geográfico e Geológico, e Instituto de Higiene, em São Paulo; Fábrica de Armas Portáteis do Exército Nacional, em Itajubá, Serviço Geológico Federal, em Belo Horizonte, Minas Gerais; e Instituto de Pesquisas Agronômicas, em Recife, Pernambuco.

Salientamos aqui especialmente a evolução dos processos espectrográficos de emissão. Nêles, como se viu, o método encontrou realmente suas maiores possibilidades e aplicações em análise química mineral.

CAPÍTULO II

Princípios do método de análise espectrográfica de emissão. Registro fotográfico e medidas. Processos quantitativos.

O método de análise química baseado no exame dos espectros de raias, obtidos na emissão de radiações da substância a analisar, é o resultado de um longo trabalho experimental, o que vale dizer, é um método empírico. Contudo, grande parte das observações feitas já tem recebido alguma coordenação, o que permite fixar, em primeira aproximação, alguns princípios fundamentais; esses princípios são geralmente aceitos pelos cultores do método e sofrem algumas restrições derivadas de dificuldades práticas, inerentes à aparelhagem, que, num laboratório, convem seja a menos custosa, menos complicada e de grande elasticidade na aplicabilidade e nas condições operatórias. Alguns fenômenos, inerentes ao próprio método, restringem também suas aplicações. Essas restrições porém, não chegam, a diminuir-lhe o valor.

Os princípios fundamentais da análise espectral por emissão podem ser assim resumidos:

1 — É sempre possível excitar os elementos contidos em qualquer mistura ou combinação, de modo a produzir uma emissão de radiações de frequências descontínuas, características dos elementos que entram na composição da mistura ou combinação;

2 — As intensidades das radiações emitidas pelos diferentes elementos, quando excitados de maneira idêntica, apre-

sentam entre si uma relação que só depende da relação quantitativa existente entre tais elementos.

O primeiro princípio constitúe, por si só, a base da análise qualitativa. O outro completa o fundamento em que repousam os processos da análise quantitativa, principal objeto desta tese.

As restrições que sofrem êstes princípios, na sua aplicação, resultam de considerações práticas. Quanto ao primeiro princípio, deve-se observar que a análise espectrográfica fica restrita aos metais e a alguns metalóides, justamente áqueles cujos espectros apresentam raias sensíveis entre 2000 a 10000 angstroms, região acessível aos espectrógrafos comuns de quartzo, que operam ao ar. A maior parte dos metalóides, porém, apresenta linhas sensíveis na região de comprimentos de onda inferiores a 1850 angstroms, segundo observação de G. R. Harrison, citada por Twyman [62].

A observação desta região exige um aparelhamento custoso e uma técnica por demais acurada, para que possa ser utilizada com vantagem nas condições atuais dos laboratórios de química analítica.

Esquema geral da marcha da análise espectrográfica. — Uma aparelhagem espectrográfica, para fins analíticos, deve preencher certas condições que visem simplificar as operações, tornando-as rápidas e facilmente reprodutíveis.

Em síntese, a aparelhagem do laboratório de espectroanálise consta de

- aparelhagem para excitação de chama, arco e centelha ;
- aparelho de dispersão e fotografia (espectrógrafo) ;
- aparelhos de medidas : comparadores ou projectores de espectros, e microfotômetro.

O conjunto ótico, constituído pelo espectrógrafo, é geralmente fixo, não necessitando de ser regulado senão logo após a montagem.

A aparelhagem de excitação, pelo contrário, é dotada de certa amplitude de variação nas suas características, pois das condições de excitação escolhidas depende em grande parte o êxito das análises.

Quanto aos aparelhos de medidas, sua construção obedece a certos preceitos que conduzem a medidas rápidas, dentro duma precisão adequada ao trabalho.

As operações realizadas para a execução duma análise quantitativa espectrográfica podem ser resumidas no seguinte :

- a) excitação dos elementos que compõem a substância para produção de radiações ;
- b) dispersão e registro fotográfico das radiações ;
- c) manipulação da chapa fotográfica ;
- d) identificação e fotometria das raias.

A excitação. — Para obter a emissão de radiações é necessário submeter os elementos que compõem a substância à ação de uma forma de energia apropriada e de intensidade suficiente. Esta operação é denominada, na técnica espectrográfica, excitação.

A excitação é produzida comumente pela chama, o arco elétrico e a centelha elétrica.

A experiência mostra que os espectros obtidos por estes diversos processos não são idênticos. O número de raias do mesmo elemento, numa dada região do espectro, é maior para o espectro de arco que para o de chama. Da mesma forma as raias do espectro de centelha são mais numerosas que do espectro de arco, observando-se entretanto que, embora haja raias comuns aos três espectros, certas raias do espectro de arco perdem em intensidade ou chegam mesmo a desaparecer no espectro de centelha. Essas diferenças, já notadas em 1879 por Lockyer, são atribuídas a diferentes estados do átomo excitado.

Nos espectros de chama e de arco prevalece a excitação térmica. Nos espectros de centelha, além da temperatura elevada, influe também o campo elétrico, que, tornando mais intensa a ionização, dá lugar ao aparecimento de maior número de raias [16].

Além das raias observam-se, nos espectros, bandas, em consequência da excitação de moléculas dos gases do ar, que envolve os eletrodos, ou do óxido de carbono formado na combustão, quando se empregam eletrodos suportes de carvão ou grafite (bandas de Swan). Nos espectros de chama e de arco, as bandas são inevitáveis, e reduzem o aproveitamento integral dos espectros nas análises quantitativas.

Na excitação pela centelha, entretanto, é possível eliminá-las completamente, escolhendo-se um período de oscilação conveniente para a descarga.

O processo de excitação deve possibilitar a emissão de radiações dum modo constante e fácil de reproduzir-se, sem o que a análise quantitativa se tornará impossível. Uma constância absoluta e uma reproductibilidade perfeita não foram ainda conseguidas. Mas os resultados obtidos quanto estas características são satisfatórios, pois as influências das variações de excitação, quando se opera com o necessario cuidado, chegam a ser inapreciáveis.

Excitação com a chama. — O emprêgo da chama em análise espectroquímica se deve a Bunsen e Kirchhoff, que produziam a excitação no combustor de Bunsen, introduzindo a substância na chama com um fio de platina [33].

Compreende-se que, para determinações quantitativas, o processo teria de receber modificações radicais, quer no sentido de se obter temperaturas mais elevadas, quer no intuito de regularizar o fluxo de substância.

Temperatura de chama mais elevada é obtida pelo emprêgo de gases combustíveis de alto poder calorífico, tais como o acetilênio, tendo como comburente o ar ou o oxigênio.

A regularização do fluxo é conseguida por uma pulverização, em grau elevado, e seu arrastamento sob débito constante se dá pela corrente do gás comburente.

Hemsalech e Watteville [63] imaginaram um processo de aplicação geral, para sólidos condutores, que consiste em produzir faísca entre as pontas de dois eletrodos, constituídos pelo metal a analisar, contidos no interior dum recipiente. A faísca produz pulverização constante, duma finura incomparável e, a poeira resultante da descarga elétrica, é arrastada por uma corrente de ar que, de mistura com o gás combustível, é dirigida a um combustor formado de inúmeros bicos, de dimensões reduzidas, colocados em linha paralela ao eixo do colimador (fig. 1).

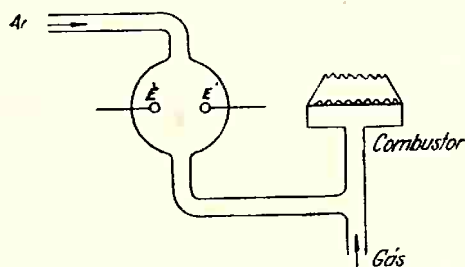


Fig. 1 — Esquema do aparelho de Hemsalech e Watteville para excitação com a chama de elementos que entram na composição de sólidos condutores.

Para substâncias dissolvidas, Lundegardh [44] imaginou aparelho, semelhante em princípio, que constitui um aperfeiçoamento do de Gouy [63]. A dispersão é produzida com um nebulizador, alimentado pelo ar que deverá servir na combustão (fig. 2). O nebulizador, que é de prata ou platina, constituído dum tubo com um orifício de saída de 0,3 a 0,4 mm. é envolvido por uma bainha anular, do mesmo metal, dotada de pequeno tubo lateral que mergulha no líquido. A corrente de ar, que passa pelo orifício, produz uma depressão

no interior da bainha, dando lugar á ascensão do líquido, que vem a dispersar-se ao atingir o orifício. O nebulizador funciona no interior dum tubo de vidro neutro, de grande diâmetro, em forma de L, inclinado, de modo que as partículas grosseiras, que caem durante o seu percurso, se reúnem novamente ao líquido na parte inferior. Esta disposição permite operar com apenas alguns centímetros cúbicos de líquido.

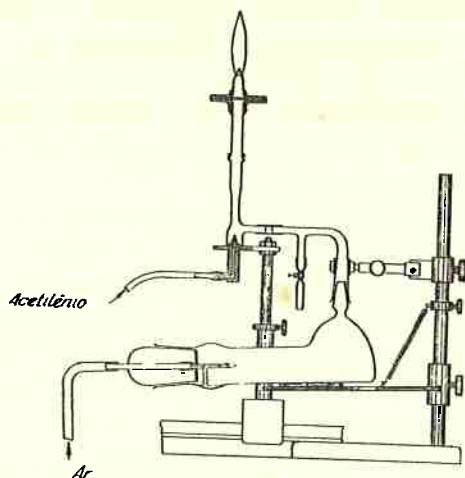


Fig. 2 — Esquema do aparelho de Lundegardh para análises de soluções na excitação com a chama.

A boca dos tubos em L, onde vai aplicada a peça que suporta o nebulizador, é esmerilhada, de tipo universal, para permitir rápida substituição.

O ar é injetado sob uma pressão de 2 a 3 atmosferas e arrasta a névoa até o combustor, de tipo semelhante ao de Bunsen, alimentado por acetilénio.

Este aparelho permite a determinação de inúmeros elementos metálicos, tendo o A. conseguido excelentes resultados na determinação quantitativa do potássio e do sódio.

Del Negro e Vettori, do Instituto de Química Agrícola do Rio de Janeiro, utilizam-se deste aparelho na determinação dos elementos permutáveis do sólo e em análises de sucos vegetais [23].

Excitação com o arco elétrico. — O arco elétrico, descoberto por Davy em 1801, e aplicado em espectroanálise, pela primeira vez, por Lockyer, em 1874 [52], caracteriza-se por uma descarga elétrica de grande débito de corrente, sob fracas diferenças de potencial.

A excitação pelo arco é usualmente obtida com um gerador de corrente contínua de 110 a 220 volts, sendo utilizada uma corrente de 4 a 10 ampéres, ajustada por um reostato intercalado no circuito.

O arco é produzido entre as pontas de dois eletrodos da substância a analisar, quando esta é condutora (metais, ligas) ou entre dois eletrodos de carvão ou grafite, de máxima pureza. Neste caso a substância não condutora, pulverizada, é colocada numa pequena cavidade produzida no eletrodo inferior. Este último processo é também utilizado para metais ou ligas de baixo ponto de fusão.

A obtenção dum arco estável, necessário às análises quantitativas, é às vezes difícil, em virtude da formação de camadas de óxidos ou fusão parcial dos eletrodos. Visando maior regularidade na intensidade dos espectros de arco, alguns autores tem imaginado diversos dispositivos. Lundengardh [44] utiliza o arco intermitente, especialmente para o caso de soluções, obtido por um engenhoso dispositivo mecânico, com sucessivas imersões do eletrodo inferior no líquido em exame. Um arco interrompido é utilizado também por Gerlach, para eletrodos metálicos, com o fito de reduzir o aquecimento excessivo e a oxidação dos eletrodos [62].

Outro dispositivo para melhorar a estabilidade do arco consiste em manter o eletrodo inferior em rotação. Este pro-

cesso é dos mais utilizados em análise quantitativa, especialmente quando se empregam soluções evaporadas na cavidade do carvão. Jaycox e Ruehle dão preferência a este processo, obtendo resultados satisfatórios quanto à constância e reprodutibilidade dos resultados [35]. Vincent e Sawyer empregam igualmente este processo na análise de controle do ferro fundido, usando eletrodos desse material [65].

O emprêgo de eletrodos de pequeno diâmetro e bem apontados, permitem igualmente a regularidade a desejar-se em trabalhos quantitativos. E' o que tem o A. observado, especialmente em análises de soluções previamente evaporadas na cavidade dos eletrodos.

A excitação pelo arco geralmente produz espectrogramas com fundo escuro, em virtude da luz emitida pelas pontas incandescentes dos eletrodos ou pela incandescência de partículas que se projetam e são arrastadas pelos vapores produzidos.

A existência dum fundo contínuo no espectrograma, que pode não aparentar inconveniente, conduz a erros grosseiros, especialmente quando as linhas medidas se achem muito afastadas uma da outra. Além disso, a formação de fundo, pelas partículas incandescentes, é absolutamente incontrollável e pode variar dum eletrodo para outro. O fundo produzido pela incandescência das pontas dos eletrodos é facilmente eliminado por uma montagem ótica adequada, com diafragma, instalada na frente da fenda do colimador.

O espectro de arco apresenta ainda o inconveniente da produção de bandas, originárias dos gases do ar e do óxido de carbono. Essas bandas impedem a utilização da região do espectro compreendida entre 3500 e 4200 angstroms.

Um fenômeno que se observa na produção do arco, e que pode falsear completamente os resultados quantitativos, consiste na destilação fracionada da substância, que pode ser muito acentuada em certas ligas ou metais impuros, cujos

componentes possuam tensão de vapor muito diversa. Gerlach [26] refere-se ao caso da dosagem de chumbo no ouro em que os resultados são completamente destituídos de valor, como exemplo típico. Betim [10] considera importante o fenômeno, do ponto de vista quantitativo, demonstrando entretanto que, no processo de sua autoria, êle não tem influência alguma.

Em muitos casos, o A. tem observado êsse fenômeno, ao qual atribue grande importância, mesmo em análises qualitativas. E' possível, dentro do curto tempo de exposição, geralmente empregado para os espectros de arco, que a vaporização de certos elementos não se estabeleça em quantidade suficiente para dar à impressão fotográfica o valor que lhe caberia. O inconveniente, neste caso, é obviado pela exposição sucessiva a curtos intervalos.

Alguns autores, entretanto, não lhe tem atribuído maior importância, pelo menos no que diz respeito à análise de certos metais. Breckpott [12] em análises de blenda, zinco comercial, aços, cobre e chumbo, não notou influência sobre a reprodutibilidade dos resultados, embora se utilize do mesmo fenômeno como recurso para enriquecer algumas substâncias e tornar possível a revelação de traços de certos elementos.

Excitação com a centelha elétrica. — A centelha é uma descarga elétrica produzida ao ar, à pressão ordinária, entre as pontas de dois condutores, e se caracteriza por um baixo débito de corrente, sob elevadas diferenças de potencial.

Êste processo de excitação, de emprêgo muito generalizado em espectroanálise quantitativa, é obtido pela descarga de um condensador alimentado por uma bobina de Ruhmkorff, ou, como se usa mais frequentemente nas instalações atuais, por um transformador de alta tensão, ligado à rede de corrente alternada.

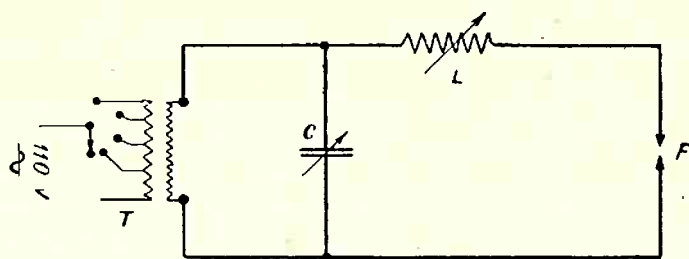


Fig. 3 — Esquema do circuito elétrico utilizado na produção da centelha.
T, transformador; C, condensador; L, self-indução, F, eletrodos.

O circuito geralmente utilizado, representado em esquema na figura 3, compreende um transformador T para elevar a tensão, um condensador C de capacidade variável e uma self-indução L , também variável.

Os caracteres da centelha se modificam sensivelmente em relação com os valores dados à capacidade C e à self-indução L , acarretando, em consequência, modificações no espectro do elemento que constitui o eletrodo.

Quando se elimina completamente a self-indução L , a carga e a descarga do condensador se produz certo número de vezes, durante cada semi-período [52] como está representado na figura 4.

Os espectros obtidos com as descargas parciais de cada semi-período não são idênticos. O espectro da primeira descarga, cujo brilho é maior que o das seguintes, é o dos elementos do ar atmosférico ao passo que os das descargas seguintes é o dos elementos que constituem o eletrodo.

Introduzindo no circuito a self-indução, e elevando gradativamente o seu valor L , o brilho da primeira descarga vai-se reduzindo a ponto de desaparecerem quasi completamente as raias dos elementos do ar, ao passo que as intensidades das raias dos elementos dos eletrodos se modificam, umas em relação às outras. Certas raias de muito brilho no espectro de fiação, obtida sem self-indução, enfraquecem e chegam a de-

saparecer, enquanto outras, que naquele espectro eram fracas, se intensificam.

Estas últimas, chamadas na técnica espectroscópica de "raias de baixo potencial", para diferenciá-las das primeiras, chamadas "raias de alto potencial" são as que aparecem também nos espectros de arco e de chama. Ao mesmo tempo, o número de oscilações aumenta em cada semi-período, tomando a descarga uma feição nitidamente oscilante, cuja frequência pode ser calculada aproximadamente em função dos valores de L e de C .

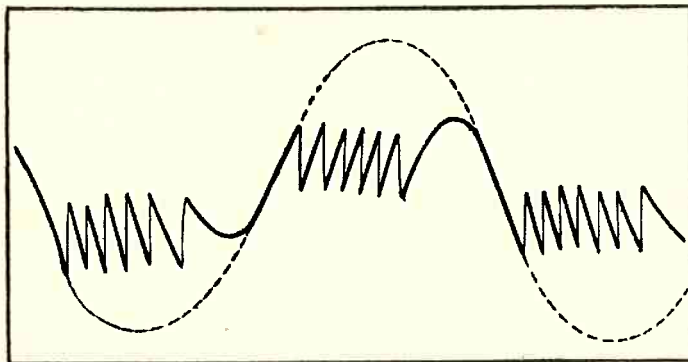


Fig. 4 — Representação gráfica das descargas parciais durante cada semi-período da corrente alternada que alimenta o condensador. (Reprod. de Negresco, op. cit.).

Por outro lado, observa-se que o potencial de descarga varia segundo a natureza do metal que constitui os eletrodos.

As consequências destas observações, feitas por Schuster e Hemsalech e depois por Neculcea [63] e Negresco [52], são de grande importância para a análise espectroquímica, pelo fato de orientar na construção do circuito e na maneira mais apropriada de operar com a faísca.

A primeira indicação útil é a necessidade de se empregar a self-indução como um meio de simplificar o espectro, elimi-

nando o espectro parasita do ar e reduzindo mesmo o número de raias do espectro em estudo. A eliminação do espectro do ar torna-se completa, reduzindo-se a distância entre as pontas dos eletrodos e utilizando uma tensão elevada.

Um circuito dêste tipo, quando regulado convenientemente, presta-se à execução de análises quantitativas [62]. Vários autores, entretanto, tem introduzido modificações nêsse circuito no sentido de eliminar oscilações de alta frequência parasitas e manter bem determinada a tensão sob a qual se produzem as descargas parciais. Feussner introduziu no circuito oscilante um interruptor síncrono com a corrente do transformador, de modo que a descarga só se produz em cada semi-período no instante em que a tensão atinge o valor máximo. Fica dêste modo bem determinada a tensão de descarga, ao mesmo tempo que se eliminam quasi completamente as oscilações de alta frequência parasitas [66]. Feussner aconselha ainda o emprêgo dum circuito oscilante, acoplado ao circuito de faísca, sintonizado convenientemente afim de absorver completamente os resíduos de oscilações de alta frequência. Vincent e Sawyer empregam com a mesma finalidade uma resistência variável no circuito secundário [64]. A regularidade da faísca é ainda melhorada pela ionização do ar na região da descarga, o que se consegue com a projeção de um feixe de raios ultra-violetas, provenientes duma lâmpada de vapor de mercúrio, em tubo de quartzo.

O circuito que o A. tem utilizado, com resultados plenamente satisfatórios, é o de Feussner, com emprêgo da lâmpada de mercúrio (fig. 5).

Apesar de todos êstes recursos, nem sempre é possível manter condições de descarga absolutamente constantes. As variações observadas prendem-se à natureza dos eletrodos e, principalmente, a fenômenos de oxidação e fusão parcial das pontas em que se produz a faísca, que modificam sensivelmente as condições de descarga. A experiência tem mostrado

que, na maioria dos casos, êsses fenômenos levam a um equilíbrio na relação das intensidades de determinadas radiações, que permanece durante muito tempo. Em outros, o equilíbrio é atingido mais ou menos rapidamente, mantendo-se porem, por pouco tempo. Outros fatores influem ainda, de modo bastante sensível, no regime de descarga, tais como a forma e dimensões do eletrodo, e a distância que os separa. Todos êstes

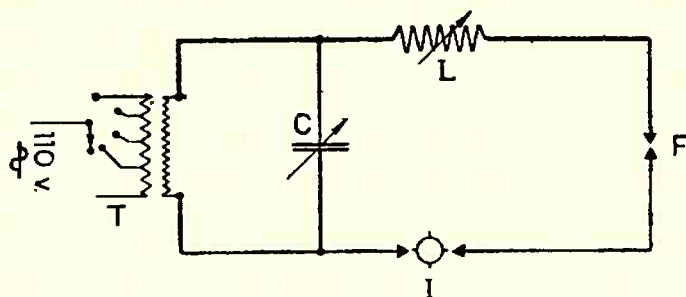


Fig. 5 — Esquema do circuito de centelha da instalação espectrográfica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo, utilizado pelo A. I, interruptor síncrono.

fatores terão de ser levados em conta nas análises quantitativas e devem ser estudados cuidadosamente para cada caso particular, nas pesquisas para fixação do processo quantitativo com relação a um determinado elemento, num dado eletrodo.

Dispersão e registro fotográfico das radiações. — A dispersão das radiações, para obtenção do espectro, é realizada ordinariamente, para fins analíticos, no espectrógrafo de quartzo ; o espectro é fotografado nêsse aparelho, sendo as medidas de comprimento de onda e de intensidade da radiação feitas sôbre a fotografia obtida.

O emprêgo generalizado dêste aparelho nos laboratórios de química analítica se justifica pela utilização, que permite, da região ultra-violeta próxima e da região visível, onde ficam

situadas as raías mais características e mais sensíveis de todos os elementos metálicos e de alguns metalóides.

O aparelho de que o A. tem feito uso, pertencente à instalação espectrográfica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo, é um tipo especial para químicos, de fabricação da Casa Zeiss, com prisma de quartzo tipo Cornu, que exclue os fenômenos de polarização rotatória. As lentes do colimador e da câmara fotográfica são compostas de quartzo e fluorita, e corrigidas de modo a eliminar quasi por completo a diacústica; permitem assim o emprêgo de chapas fotográficas comuns, sem a necessidade de produzir-lhes nenhuma curvatura. A fenda do colimador permite uma regulagem muito precisa, desde 0,01 mm. Junto à fenda podem ser colocados diafragmas divisores, de Hartman, que facultam a impressão de vários espectros em perfeita coincidência. O porta-chassis da câmara fotográfica é móvel, em direção paralela à aresta do prisma, o que facilita a impressão de várias séries de espectros na mesma chapa. Por um dispositivo existente nessa peça, imprime-se em cada série de espectros uma escala de comprimentos de onda.

Nos trabalhos de análise quantitativa tem o A. empregado no trajeto das radiações, anterior ao colimador, uma montagem de três lentes convergentes de quartzo, convenientemente dispostas, que estabelece a homogeneização do feixe em toda a extensão da fenda.

O espectro produzido com este aparelho abrange as radiações de comprimento de onda de 2000 a 7000 angstroms, alcançando portanto a raia *D* do sódio.

A dispersão é satisfatória para os trabalhos comuns de análise qualitativa e quantitativa, permitindo distinguir-se com facilidade 0,2 angstrom na região de 2200 angstroms, 1 unidade na região de 3000 angstroms e 2 unidades no início da região visível.

Registro fotográfico do espectro, — As chapas fotográficas comuns são bastante sensíveis às radiações ultra-violetas até 2000 angstrons. Para comprimentos de onda inferiores, torna-se necessário utilizar chapas especiais, muito ricas em brometo de prata, para evitar a absorção da gelatina. Melhora-se a sensibilidade das chapas usuais para essa região, pelo processo indicado por Duclaux e Jeantet [52], que consiste em untar a superfície sensível com vaselina líquida. Este processo apresenta vantagens em casos especiais.

Para fotografia de toda região visível, torna-se necessário o emprêgo de chapas pancromáticas, das quais tem o A. feito uso em trabalhos quantitativos de metais alcalinos e alcalino-terrosos com o espectro de chama. Nos trabalhos comuns, ha vantagens práticas no emprêgo de chapas extra-rápidas ou ortocromáticas, por exigirem menores cuidados na manipulação.

O espectrograma obtido por fotografia constitúe um registro das radiações produzidas pelos elementos excitados, sobre o qual podem ser executadas as medidas de comprimento de onda e de intensidade da radiação. Para que seja utilizável, deverá ser, portanto, um registro fiel, capaz de fornecer elementos para medidas dentro de certos limites de êrro, compatíveis com a natureza do trabalho.

A produção da imagem na camada sensível é explicada pela redução, no revelador, dos grãos de halogenêto de prata, disseminados na gelatina, que receberam a ação das radiações. A quantidade de grãos reduzidos, que se traduz por maior ou menor enegrecimento da camada sensível, sob a ação constante dum revelador, é uma função da quantidade de energia radiante que provocou a ação fotoquímica. E' evidente a impossibilidade de se obter imagens de dimensões menores do que a de um grão de halogenêto reduzido. A experiência mostra, mesmo, que o limite mínimo da dimensão

da imagem obtida é muitas vezes superior à de um único grão (da ordem de 30 microns, nas chapas ordinárias) em virtude de fenômenos de irradiação sobre os grãos vizinhos e do fenômeno de reflexão total na face dorsal do suporte, fenômeno este conhecido na técnica fotográfica por "halo" [25]. O halo é inapreciável nas camadas sensíveis que têm como suporte uma fina película de celulóide e pode ser evitado pela interposição duma camada absorvente entre a superfície sensível e o suporte. Este processo é utilizado nas chapas fotográficas vendidas no comércio com a designação "anti-halo" [57].

Os fenômenos acima descritos, que limitam o poder resolvente da emulsão sensível, impedem a definição de duas raia muito vizinhas do espectro, nos espectrógrafos de pequena dispersão. São de grande importância nas análises qualitativas e devem ser levados em consideração nos trabalhos quantitativos, ao escolher as linhas que venham a servir nas medidas.

O enegrecimento da camada sensível sob influência das radiações. Lei de Schwarzschild. — Em análises quantitativas, como interessa medir a quantidade de energia irradiada na excitação, que penetra na fenda do espectrógrafo, torna-se necessário conhecer a relação existente entre essa energia e o enegrecimento da linha produzida pela impressão da raia no espectrograma.

O enegrecimento da chapa fotográfica é definido pelo logaritmo da relação entre a luz incidente sobre a região, J_0 , e a luz emergente, J :

$$S = \log \frac{J_0}{J}$$

A curva de enegrecimento, construída em relação com a quantidade de energia radiante que fere a camada sensível, medida pelo produto It (intensidade da radiação pelo tempo de exposição) é da forma representada na figura 6.

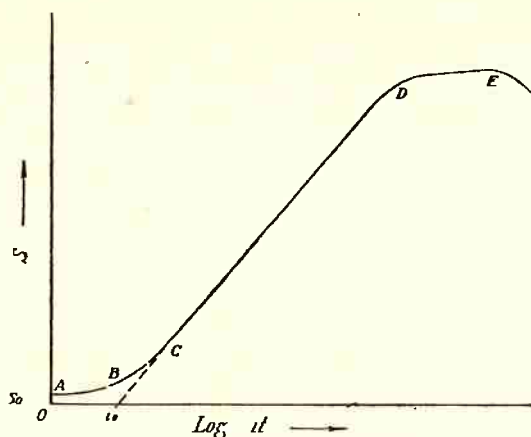


Fig. 6 — Curva do enegrecimento da chapa fotográfica.

Nesta curva nota-se um trecho AB assintótico com o eixo das abcissas, em que o acréscimo do enegrecimento é muito pequeno relativamente ao incremento do logaritmo de It . Um trecho sensivelmente retílineo, CD , em que o enegrecimento cresce proporcionalmente com o $\log It$ e a seguir, um trecho de curva DE onde o acréscimo de enegrecimento é quasi insensível, terminando por uma inflexão, que indica um decréscimo de enegrecimento para acréscimos de $\log It$.

O trecho CD , em que o enegrecimento é proporcional ao $\log It$, é o unico utilizável na fotometria. Os pontos C e D indicam os limites entre os quais se deve operar, para obter enegrecimentos que permitam medidas aceitáveis.

A abcissa i_0 , determinada pelo prolongamento da reta CD é, por convenção, a "inércia" da camada sensível. Marca a quantidade de energia radiante mínima, capaz dum efeito fotográfico. A partir do ponto D o enegrecimento cresce muito pouco e tende depois a decrescer, indicando o fenómeno conhecido por "solarização". A inclinação da reta CD determina o

fator de contraste γ da emulsão, sobre o qual influem o modo de preparar a emulsão e a revelação [57].

O enegrecimento para um valor nulo de It não é nulo, como se observa pelo trecho S_0 do eixo das ordenadas. Esse valor corresponde não só à absorção do suporte da camada sensível e da gelatina, mas, principalmente, a um enegrecimento parcial da camada sensível ao qual se chama "veo". Um valor acentuado do veo pode influir apreciavelmente na fotometria das linhas do espectrograma.

A parte da curva característica utilizável em fotometria de raias espectrais é representada pela seguinte equação:

$$S = \gamma \log It - a$$

em que S é o enegrecimento, I a intensidade da radiação, t o tempo, a uma constante e γ o fator de contraste.

A curva característica da chapa fotográfica não é a mesma para todas as radiações. A sensibilidade e o fator de contraste variam com o comprimento de onda das radiações. Essa diferença de comportamento da camada sensível se deve especialmente à absorção das radiações pela camada de gelatina em que se acham incrustados os grãos de halogeneto sensível. Na figura 7, reproduzida da obra de Lundegardh [44] observa-se claramente a modificação de sensibilidade e do fator de contraste de uma chapa "Agfa-Cromosorapid".

A diferença de sensibilidade da emulsão fotográfica, para os diferentes comprimentos de onda do espectro, impede que se utilizem nos trabalhos quantitativos, raias de comprimentos de onda muito diversos. As raias que se comparam devem ser espectralmente vizinhas, para que se eliminem as influências devidas a essa diferença de sensibilidade, que aliás difere de emulsão para emulsão.

O fator de contraste se modifica ainda por outras causas como sejam: tempo de revelação, composição e temperatura

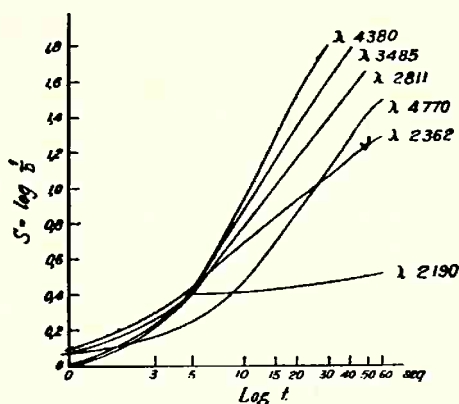


Fig. 7 — Curvas de enegrecimento obtidas com radiações de diversos comprimentos de onda. Chapa "Agfa-Cromoisorapid". (Reprod. de Lundegardh, op. cit.).

do revelador. Estes fatores devem ser mantidos constantes, para os trabalhos de comparação com espectrogramas diferentes, e se eliminam automaticamente nas análises em que os espectros de comparação são registrados na mesma chapa, portanto, sujeitos ao mesmo tratamento.

Observa-se porém que o fator de contraste se modifica também quando se parte de intensidades de radiação iniciais diferentes, o que vem a significar que o andamento da curva de enegrecimento não depende só dos valores dos produtos It mas é também função de I . É o fenômeno ao qual se chama "deficiência de reciprocidade" e que indica que não se pode, indiferentemente, tomar variações de I ou de t como equivalentes [51, 60].

Schwarzschild introduziu uma correção na equação da curva característica utilizável em fotometria, que consiste em atribuir ao expoente de t um valor que pode ser diferente da unidade, p :

$$S = \gamma \log It^p - a$$

em que p , a "constante de Shwarzschild" tem geralmente um

valor compreendido entre 0,8 e 1, a ser determinado para cada tipo de emulsão.

Além dos fenômenos acima apontados, que nos parecem de importância para os trabalhos quantitativos, a emulsão fotográfica apresenta outro, oriundo de fenômenos físico-químicos da revelação. É o efeito de Eberardh [60], cuja explicação se prende a fenômenos de difusão e modificação de concentração do revelador, na vizinhança das imagens de grande enegrecimento, produzidas num campo de enegrecimento nulo, como é o caso das imagens de raia espectrais. Este efeito se traduz, na imagem de uma raia alargada, por um maior escurecimento nos bordos, e na imagem de uma raia fina por maior enegrecimento no centro.

Chapas fotográficas indicadas para o uso espectrográfico em análises correntes. — O conhecimento das características da emulsão sensível assim como os fenômenos de irradiação, halo, diferença de sensibilidade e de fator de contraste para as diversas radiações, efeito Eberardh, etc. instruem quanto ao modo de operar com eficiência relativamente ao processo fotográfico.

No material fotográfico comum, posto à venda no comércio, os efeitos de halo são pouco pronunciados nas chamadas chapas "anti-halo" e a esse respeito elas podem ser utilizadas em trabalhos espectroanalíticos.

A irradiação, que determina o poder resolvente da emulsão, está ligada diretamente ao tamanho dos grãos de halogeneto da camada sensível, sendo menos pronunciados para grãos de pequenas dimensões. Contudo, a redução excessiva do tamanho do grão de halogeneto, que aliás importa em uma sensibilidade menor da emulsão, não melhora na mesma proporção o poder resolvente. Tem sido observado que à medida que o tamanho dos grãos diminui o fenômeno se complica com efeitos de difração [51].

As emulsões sensíveis mais indicadas para a análise espectrográfica seriam, pois, as que no comércio são consideradas pouco rápidas, visando maior poder resolvente e maior regularidade das medidas fotométricas. O A. tem observado, aliás, que a sensibilidade para os trabalhos espectrográficos não tem o mesmo significado que a sensibilidade geral da chapa fotográfica, destinada a trabalhos comuns de fotografia. O aumento de sensibilidade das chapas do comércio é obtido, não só por um prolongamento da maturação da emulsão, limitado apenas pelo acréscimo excessivo dos grãos, como pela adjução de sensibilizadores óticos, com os quais a sensibilidade para a região ultra-violeta não é melhorada. As chapas que recebem este tratamento tem a sua utilidade em espectrografia quando se trata de análises quantitativas de certos elementos.

A maneira de conduzir a revelação, assim como a composição dos reveladores, também influe na granulação da imagem e no fator de contraste. São fatores principais de influência para um dado banho, a temperatura do banho, e o tempo de revelação. Estes fatores devem ser considerados quando se utilizam curvas de aferição permanentes, tendo importância apenas para manter o fator de contraste dentro de certos limites, quando as curvas são levantadas com eletrodos padrões impressos na mesma chapa.

Identificação das linhas do espectrograma. — As medidas de comprimento de onda proporcionam indicações para a identificação dos elementos presentes no espectro da substância. Constituem a última operação da análise qualitativa. São feitas num microscópio comparador, tomando-se por base um espectro de referência. É usual o emprego do espectro do ferro, que proporciona linhas de comprimentos de onda bem determinados em toda a extensão do espectro.

A medida da linha desconhecida é feita por interpolação, com base em duas linhas próximas do espectro de comparação. O emprêgo duma fórmula de interpolação do primeiro grau é suficiente, na maioria dos casos que se apresentam em análise qualitativa.

Entretanto, raramente se efetuam essas medidas, operando-se mais comodamente e com maior certeza dos resultados mediante comparação com espectros de elementos possivelmente existentes na amostra. Em geral, as medidas são substituídas por uma *interpretação* do espectrograma em que o operador se utiliza de espectros de referência, levando em consideração o agrupamento e a intensidade das linhas. Nêstes casos, é mais cômodo o uso dum projetor de espectrogramas, em que a imagem se projete sôbre um anteparo, com ampliação conveniente.

O projetor de espectros é o que o A. tem empregado habitualmente, alcançando uma rapidez muito grande na interpretação dos espectrogramas, pela projeção da imagem sôbre espectros de padrões, fotografados sôbre cartões, com a mesma ampliação dada pelo projector. Nos cartões vai impresso um espectro de referência, para ajustamento da imagem.

Êste processo, que o A. deu a conhecer em recente publicação [7], permite aumentar apreciavelmente a velocidade das análises qualitativas, não só porque torna mais rápida a interpretação do espectrograma, como porque dispensa a impressão de espectros de elementos padrões, toda vez que se tenha de realizar uma análise.

Fotometria das linhas do espectrograma. — A medida do enegrecimento das linhas do espectrograma é feita mediante comparação visual ou por meio de instrumentos.

Na comparação visual é utilizado o processo clássico da fotometria, em que se efetuam comparações sôbre superfí-

cies próximas, igualmente aclaradas. O aclaramento é feito por transparência e os termos de comparação são tomados no próprio espectrograma, constantes de linhas do mesmo comprimento de onda, de espectros de eletrodos padrões, ou de linhas do mesmo espectro, pertencentes a elementos diferentes, cuja proporção se procura. As comparações podem ser feitas, ainda, à vista de uma escala de enegrecimentos crescentes, aplicada nas proximidades da linha. Essas comparações são realizadas ordinariamente no microscópio, ou no projetor de espectros.

O instrumento utilizado nas medidas de enegrecimento das linhas do espectrograma é o microfotômetro, cujas indicações se traduzem por números proporcionais à opacidade.

O microfotômetro é constituído, em suas partes essenciais, de um microscópio projetor e de um elemento sensível à luz, que pode ser uma pilha termo-elétrica ou uma célula foto-elétrica, ligados a um galvanômetro de espelho. A medida se realiza pela projeção da imagem ampliada da linha, sobre uma fenda anteposta ao elemento sensível à luz, de modo que se utilize apenas a região mediana da linha, para afastar o efeito da degradação dos bordos. As deflexões do espelho do galvanômetro são lidas sobre uma escala, pela reflexão dum raio luminoso, e as suas indicações são proporcionais ao efeito luminoso sobre o elemento sensível.

A pilha termo-elétrica, menos empregada atualmente, é constituída por uma série de pares termo-elétricos, de dimensões reduzidas, cujas soldas são enegrecidas e dispostas em linha, exatamente atrás da fenda. O conjunto é montado no interior dum bolbo de vidro, em atmosfera rarefeita.

As células foto-elétricas mais comumente utilizadas são as do tipo conhecido como célula de "barreira". A preferência por este tipo de célula é justificada pela simplicidade de instalação, que dispensa fonte de corrente auxiliar, ao lado

de características de sensibilidade suficiente para os trabalhos a que se destina.

A fonte de luz que ilumina o espectrograma deve ser constante. Emprega-se uma lâmpada incandescente para baixa tensão, alimentada por um acumulador de grande capacidade de carga.

Medida indireta do enegrecimento com emprêgo do setor logarítmico. — O valor do enegrecimento relativo das linhas do espectrograma pode ser obtido pela medida do comprimento dessas linhas, quando se utilize o processo do “setor logarítmico” devido a G. Scheibe e A. Neuhäusser [56]. Consiste êsse processo em estabelecer uma degradação, em relação conhecida, do feixe de radiações uniforme que atinge a fenda do espectrógrafo, durante a impressão do espectrograma. Dêste modo, as linhas impressas no espectrograma terão comprimentos que variam em função da intensidade da radiação que as produz. Escolhe-se para a degradação uma relação logarítmica, afim de tornar os comprimentos das linhas proporcionais às intensidades da radiação.

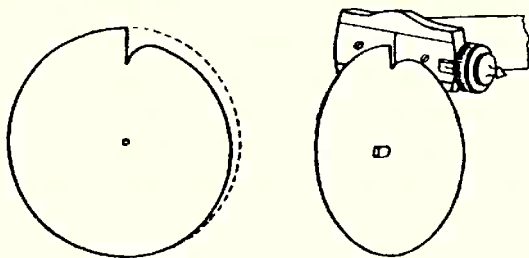


Fig. 8 — Setor logarítmico.

Praticamente êste objetivo é realizado fazendo girar na frente da fenda do espectrógrafo, durante a impressão do espectrograma, um disco opaco, cuja borda seja recortada segundo uma curva logarítmica (fig. 8).

Este processo de fotometria das radiações é muito simples, mas não permite a mesma precisão alcançada com o microfotômetro. De fato, há certa dificuldade em delimitar exatamente a linha, o que acarreta uma incerteza na medida de seu comprimento. Por outro lado, o emprêgo do setor exige perfeita reciprocidade de efeito fotográfico entre a intensidade da radiação e o tempo de exposição, o que não se verifica para qualquer tipo de emulsão.

Em substituição ao setor, alguns autores empregam um filtro de opacidade crescente, obtido por deposição de alumínio ou platina na superfície de uma placa de quartzo [62].

Processos de análise espectrográfica quantitativa

— Os processos de determinação quantitativa de elementos pelo espectrógrafo se fundam na observação que o enegrecimento produzido pelas raias dum determinado elemento, na emulsão fotográfica, está ligado à proporção desse elemento na substância excitada. Partem, pois, do pressuposto que a intensidade da radiação, da qual depende o enegrecimento, é uma função do número de átomos excitados e que essa quantidade de átomos é, por sua vez, proporcional ao número total de átomos da mesma espécie, presentes na substância.

O problema da fixação dum processo quantitativo de análise espectrográfica compreende, portanto, a determinação do modo como varia o enegrecimento produzido pelas radiações, relativamente à proporção dos elementos que as produzem.

Como veremos em outro capítulo, há uma serie de fatores que podem alterar completamente as variações de enegrecimento em relação com as concentrações dos elementos; dentre esses fatores, alguns estão ligados à natureza da substância e à evolução da composição dos vapores luminescentes, emitidos pela substância durante a excitação.

O desejo de evitar estes inconvenientes e de tornar mais generalizada a análise quantitativa espectrográfica, levou alguns autores ao estudo de um processo quantitativo, baseado na medida da energia integral das radiações emitidas, que deverá fornecer, dentro de limitações impostas apenas por dificuldades técnicas, bases legítimas para a medida da concentração de cada espécie de átomo na substância.

Classificação dos processos quantitativos. — À vista das considerações acima, os processos quantitativos, utilizados em espectrografia podem ser classificados em dois grupos :

- a) processos em que as concentrações são determinadas pelas radiações dos átomos excitados, num pequeno intervalo de tempo. Nêstes processos pressupõe-se a existência de uma relação constante entre a proporção dos elementos excitados e a proporção dêsses mesmos elementos contidos na substância ;
- b) processos em que as concentrações são determinadas pela radiação total dos elementos, medida na vaporização completa duma pequena quantidade de substância.

Os processos do grupo a, de aplicação corrente em análise espectrográfica, podem ainda ser caracterizados pelo modo com que a medida da radiação entra no cálculo das concentrações a verificar. Uns baseam-se em valores determinados da função $I = f(c)$, que liga a intensidade da radiação com a concentração do elemento ; são conhecidos por processos absolutos. Outros tomam por base a comparação de valores dessa função, para duas raías de mesmo comprimento de onda, I/I' , em espectros diferentes, ou de raías de elementos diferentes I_A/I_B , no mesmo espectro. São processos chamados relativos.

Os processos absolutos exigem uma fixação perfeita de condições operatórias, para que a variação do enegrecimento da linha escolhida para a medida possa ser atribuída unicamente às variações da concentração do elemento em exame.

Os outros são menos exigentes a este respeito, uma vez que os enegrecimentos registrados na chapa fotográfica pelas raias dos elementos *A* e *B* resultam das mesmas condições de operação, e as raias, para formação dos pares destinados à medida, são escolhidas entre as que menor influência sofrem com as variações operatórias.

Processo baseado na observação das “raias últimas”.

— A descoberta das raias últimas, por Gramont, em 1907, [11], resultou do desejo de simplificar a interpretação dos espectros em análises qualitativas, no sentido de fixar a atenção apenas para as raias de maior sensibilidade. Gramont estudou, para inúmeros elementos, as raias que permaneciam no espectro à medida que a concentração fosse diminuindo. Em suas pesquisas, verificou que os espectros vão-se simplificando, à medida que a concentração do elemento correspondente diminui; fixou a sua atenção sobre as últimas raias a desaparecer do espectro, quando a concentração tende para zero, chamando-as de “raias últimas”.

Inversamente, fazendo-se crescer as concentrações, as raias últimas poderão ser apreciadas, para determinados valores. Gramont designou essas raias pelos símbolos u_1 , u_2 , u_3 ... na ordem de seu aparecimento. As raias últimas constituem, pois, indicações quantitativas dos elementos a que pertencem. Com essa base, elaborou Gramont tabelas para vários elementos, onde se encontram os valores das concentrações relacionados com as raias últimas.

Como se depreende do exposto, o processo quantitativo baseado nas raias últimas apresenta um grave inconveniente, qual seja o de fornecer indicações numa série discreta.

Os intervalos entre os valores da série nem sequer poderiam ser escolhidos de antemão, pois cada elemento determina esses intervalos de forma própria.

O emprêgo das raias últimas, como processo quantitativo, se bem que apresente vantagens quando se deseje obter rapidamente uma informação da ordem de grandeza da concentração, de um ou de vários elementos, pode conduzir a falsas interpretações. De fato, o processo está baseado na observação de um valor para c que na função $I = f(c)$ torna $I = 0$. Ora, o enegrecimento produzido na emulsão fotográfica, à vista do qual se tiram conclusões sobre a intensidade da raia, não depende só da concentração, para condições de excitação constantes, mas da luminosidade do espectrógrafo, das características da emulsão fotográfica utilizada e do tratamento a que é submetida. O processo exigiria, portanto, a elaboração de tabelas para cada instalação espectrográfica e para cada tipo de emulsão fotográfica. Tornam mais incertas as determinações por este processo, ainda, a influência recíproca de uns elementos sobre outros, coexistentes na substância, na intensidade das radiações emitidas individualmente, os fenômenos de destilação fracionada durante a excitação e a inversão por absorção, a que geralmente estão sujeitas as raias últimas.

Processo dos eletrodos de comparação. — O processo dos eletrodos de comparação, atribuído a Gramont [17], baseia-se na pesquisa de igualdade de valores da função $I = f(c)$ das raias do elemento em estudo com as do mesmo elemento existente, em concentrações conhecidas, em eletrodos padrões.

A técnica deste processo consiste em registrar na mesma chapa fotográfica, uma série de espectros de comparação, obtidos com eletrodos que contenham concentrações conhecidas do elemento a determinar, intercalando entre cada espectro o da substância que se analisa.

Pela comparação do enegrecimento produzido pelas raias do elemento contido na substância e o produzido pelas raias de mesmo comprimento de onda, do mesmo elemento, dos eletrodos padrões, determinam-se os limites entre os quais está compreendida a concentração procurada.

O processo exige que se conservem constantes as condições de excitação, sendo mais precisos os resultados quando se opere com eletrodos de composição muito semelhante à da substância em exame. Obtem-se assim indicações por grãos, que permitem apenas afirmar que a concentração do elemento está compreendida entre dois limites. Estes limites podem ser reduzidos, numa segunda operação, pelo emprêgo de uma nova série de eletrodos, ou pela medida do enegrecimento das linhas e o traçado de uma curva, que permitirá maior aproximação do valor verdadeiro, por interpolação.

O processo dos eletrodos de comparação permite aplicação muito generalizada, apresentando vantagens, especialmente quanto ao máximo de precisão e rapidez, nos casos em que se procurem valores comparativos. Tais são as análises em que se quer concluir pela identidade de composição de uma liga metálica, mediante comparação com uma liga típica, ou as em que se façam determinações de quantidades especificadas entre limites, como por exemplo na determinação do grau de pureza dum metal industrial.

Processo dos pares de raias homólogas. — Este processo, de autoria de W. Gerlach [26] é também conhecido por processo do “padrão interno”, porque estabelece dados comparativos, para a avaliação da intensidade das raias do espectro do elemento procurado, dentro do próprio espectro da substância, dispensando portanto eletrodos padrões. Basêa-se na medida de intensidade de duas raias, uma do elemento que entra em menor porcentagem, o elemento adicional ou impureza *A* e outra do elemento que entra em maior porcen-

tagem, o elemento básico B , em relação ao qual se determina a concentração do primeiro.

O que importa salientar desde logo, neste processo, é que a fotometria se reduz à comparação de enegrecimentos iguais de pares de raias do espectrograma, isto é, fica limitada aos pares formados por uma raia do elemento A e por outra do elemento B , cuja intensidade relativa I_A/I_B seja igual à unidade, para determinadas concentrações. A esses pares Gerlach chamou de "pares de raias homólogas" e às concentrações correspondentes a cada par, para $I_A/I_B = 1$, chamou de "pontos fixos". Tal como no processo baseado na observação das raias últimas, os valores de concentração que se temem à disposição, e que correspondem aos pontos fixos, não podem ser predeterminados. Estão na dependência dos elementos que entram na formação dos pares.

A possibilidade da existência dos pares de raias homólogas decorre da diversidade de intensidade das diferentes raias do espectro, em cada elemento, e da variação dessa intensidade em função da concentração. Excitando dois elementos conjuntamente, à medida que se for aumentando a quantidade de um deles e reduzindo a do outro, a variação das intensidades das raias tem o mesmo sentido que a variação de quantidade dos elementos, de tal modo que é possível encontrar pares de raias pertencentes a um e a outro elemento que apresentem a mesma intensidade; essa igualdade de intensidade corresponde a valores determinados das quantidades relativas desses elementos.

O número de pares de raias homólogas, para cada par de elementos, é limitado pelas razões seguintes:

- a) o número de raias do espectro de cada elemento, utilizável em análise, é restrito; esse número fixa o limite superior dos pares de possível utilização;
- b) as raias devem ser escolhidas entre as que oferecem maior sensibilidade para as variações de concentra-

ção, para que esta possa ser bem determinada ; esta escolha restringe, por sua vez, o número de pares utilizáveis ;

- c) a intensidade relativa das raias que formam o par homólogo deve ser, o mais possível, independente das condições operatórias, das características do aparelho e da emulsão fotográfica, o que limita ainda mais a fixação dos padrões internos.

Nas inúmeras tabelas que tem elaborado, Gerlach tem escolhido, para a formação dos pares de raias homólogas, raias produzidas por um mesmo estado atômico, estudando em cada caso a influência das condições de excitação. Para fugir à influência da diversidade de absorção de cada aparelho, para as diferentes radiações, assim como para evitar a diferença de sensibilidade da emulsão fotográfica para cada radiação, tem procurado formar pares com raias espectralmente vizinhas. Recomenda, ainda, o emprêgo de condições normais de excitação, verificadas por intermédio de um par de raias do espectro da substância básica chamado "par de raias de fixação". Esse par é geralmente composto de raias originadas por estados atômicos diversos (por exemplo, uma raia de excitação de arco e outra de excitação de faísca) de tal modo que a igualdade de intensidade das raias desse par só se verifica em condições de excitação bem determinadas.

Nas experiências para a elaboração deste processo, Gerlach verificou que a igualdade de intensidade das raias dos pares, escolhidos segundo este critério, são também independentes da pressão do vapor dos elementos excitados ao mesmo tempo, assim como da atmosfera em que se acham os eletrodos na ocasião da descarga, embora os valores absolutos da intensidade de cada raia variem por influência dessas condições. Verificou também que os pares, aplicados em análises de soluções, mantem igualdade de intensidade, independen-

temente da concentração da solução, da natureza do radical halogênico, de ácido em excesso ou de sais adicionais.

Esta observação é de grande alcance porque permite, por exemplo, o estudo de pares com soluções, para sua aplicação a análises de ligas ou de minerais. Permite, também, a verificação e o estudo de concentrações muito baixas, cuja verificação direta pela análise química nem sempre é realizável.

Limitação de pares por deficiência de raias no espectro. — Casos há em que os espectros de certos elementos apresentam, na região utilizada, um número muito reduzido de raias, de tal modo que a fixação de pares é impossível ou se reduz a pequeno número. Gerlach estudou este problema, achando possível a solução, em muitos casos, com um artifício que consiste em aumentar o número de termos de comparação pelo emprêgo de um espectro auxiliar, ligado ao da substância básica de modo bem determinado, por um par de raias de fixação. As raias deste espectro auxiliar suprem, para efeito de comparação, a deficiência de raias do espectro do elemento básico.

Processo misto. — Este processo, estudado por G. Scheibe e O. Schnettler [56], resulta da combinação de dois processos anteriormente descritos : o dos eletrodos de comparação e o dos pares de raias homólogas.

No processo misto empregam-se valores quaisquer da intensidade relativa I_{λ}/I_{μ} das raias de um par homólogo, com o que se obtêm valores contínuos de concentração, uma vez que esses valores não sejam muito afastados do ponto fixo.

Como se percebe imediatamente, a combinação dos métodos tira-lhes um inconveniente comum, que é o de fornecer indicações quantitativas numa série discreta, aumentando a precisão do processo dos eletrodos de comparação por-

que determina as raías sobre as quais devem ser feitas as medidas, as que constituem os pares homólogos, cuja intensidade relativa pouco varia com as condições de excitação.

Este processo parte do pressuposto que a intensidade relativa das raías do par homólogo está ligada à concentração pela relação :

$$\log C = m + n \log \frac{I_A}{I_B} \quad (1)$$

Partindo da equação de Schwarzschild, que exprime o enegrecimento da chapa fotográfica, no trecho utilizável para as medidas, temos :

$$S = \gamma \log I t^p - a$$

em que a , γ e p são constantes para uma determinada emulsão e seu tratamento.

Aplicando esta equação às duas raías do par homólogo I_A e I_B , respectivamente dos elementos A e B , vem :

$$\begin{aligned} S_A &= \gamma \log I_A t^p - a \\ e \quad S_B &= \gamma \log I_B t^p - a \\ \text{Donde} \quad S_A - S_B &= \gamma \log \frac{I_A}{I_B} \end{aligned} \quad (2)$$

A diferença de enegrecimentos é, pois, independente do tempo de exposição t e do coeficiente de Schwarzschild, p .

Por outro lado, a fotometria das linhas impressas no espectrograma, respectivamente pelas raías I_A e I_B dá :

$$\begin{aligned} S_A &= \log \frac{J_0}{J_A} \\ e \quad S_B &= \log \frac{J_0}{J_B} \end{aligned}$$

Substituindo em (2) temos :

$$\log \frac{J_B}{J_A} = \gamma \log \frac{I_A}{I_B} \quad (3)$$

Substituindo em (1), vem :

$$\log C = m + \frac{n}{\gamma} \log \frac{J_B}{J_A} \quad (4)$$

por onde se vê que o logaritmo da concentração é proporcional ao logaritmo da relação das frações de luz que, no fotômetro, atravessam as duas linhas do espectrograma, produzidas pelas raias I_A e I_B .

Essas frações de luz produzem no galvanômetro do microfotômetro deflexões que lhes são proporcionais $d = K J_0/J$, lidas na escala, sempre que a origem de contagem dos desvios coincida com um valor $J = 0$.

Substituindo em (4) teremos :

$$\log C = m + \frac{n}{\gamma} \log \frac{d_A}{d_B} \quad (5)$$

isto é, os logaritmos das concentrações são proporcionais aos logaritmos das deflexões relativas, calculadas mediante as leituras feitas na escala do microfotômetro.

A prática dêste processo consiste em : a) imprimir os espectros de dois ou mais eletrodos padrões e do eletrodo da substância a analisar na mesma chapa fotográfica, sob as mesmas condições de excitação ; b) construir um gráfico, com os valores dos logaritmos das concentrações dos padrões e dos logaritmos das deflexões relativas, obtidas com o microfotômetro ; c) determinar, mediante o gráfico obtido e que constitue a *curva de aferição*, a concentração procurada, por interpolação.

O gráfico obtido é uma reta, como se depreende da equação (5), a qual poderia ser determinada com dois eletrodos padrões apenas. O emprego de maior número de padrões é acons-

selhável, como recurso para julgar da regularidade das condições operatórias e das medidas obtidas.

O traçado da curva de aferição pode ser executado também com os valores correspondentes a apenas um eletrodo padrão, no qual a concentração do elemento em estudo seja de valor afastado do ponto fixo. O outro ponto é obtido com o ponto fixo do par de raias utilizado na medida, cuja deflexão relativa, por definição, é igual à unidade.

Esta técnica, que abrevia a análise, por exigir o registro fotográfico de apenas um eletrodo padrão, foi indicada pelo A. em 1937 [4], para análises de silício e manganês nos aços, e justificada com observações experimentais que concluem pela independência dos pontos fixos utilizados naqueles casos, relativamente às condições operatórias.

Variante do processo misto. — Scheibe e Schnettler estudaram um processo, conhecido geralmente como o “processo das três linhas” [56], que constitui uma variante do processo acima, cuja curva de aferição é traçada sem eletrodos padrões. Baseia-se ele na utilização de dois pares de raias homólogas de pontos fixos c e c' , formados por duas raias do elemento básico B em comum com uma só raia do elemento adicional A , cuja concentração se procura determinar. As linhas do elemento B , que formam os pares, produzem na chapa fotográfica, os enegrecimentos S_b e S'_b iguais aos que produziria a raia de A se o elemento estivesse com as concentrações c ou c' . Teem-se dêste modo dois valores S_b e S'_b correspondentes às concentrações c e c' , com os quais se pode traçar a curva de aferição. O enegrecimento S_a da linha do elemento A permite determinar a concentração x procurada.

Este processo se reduz, pois, à medida de três linhas do espectrograma, sobre um único espectro.

Processo cinemático. — O primeiro processo de análise espectrográfica quantitativa baseado na radiação total

do elemento foi imaginado por A. Betim Paes Leme, em 1918. Betim publicou em 1933 a teoria completa do processo, ilustrada com várias aplicações [10], denominando-o "processo cinemático de análise espectral quantitativa".

Por êle, efetua-se a medida da massa do elemento excitado, fazendo vaporizar uma quantidade determinada de substância (alguns centgíramos) no arco elétrico. O espectro é registrado numa chapa fotográfica que se desloca paralelamente à aresta do prisma, em movimento uniforme, atrás duma fenda estreita, transversal ao movimento.

O registro fotográfico apresenta a imagem dum espectro constituído de linhas degradadas, de comprimentos diferentes; os comprimentos das linhas medem o tempo em que esteve presente o elemento, durante toda a vaporização da substância. A gradação de enegrecimento representa a intensidade variável da radiação desse elemento, durante esse tempo, a qual, por sua vez, é função da massa do elemento presente nos vapores luminescentes em cada instante. O conhecimento da quantidade total de energia que feriu a emulsão fotográfica, durante toda a vaporização, mediante a medida do enegrecimento em vários pontos das linhas registradas e da área destas, fornece dados para o cálculo da massa do elemento vaporizado.

Este processo, que seu autor apresenta com alguns exemplos de aplicação, comparando resultados obtidos com os da análise química, é suscetível de grande generalização e deverá prestar-se às determinações de concentrações elevadas, para as quais os processos anteriormente descritos são deficientes.

Em 1938, Morris Slavin [58] publicou um processo igualmente baseado na energia integral da radiação, emitida na vaporização total da substância no arco elétrico. Nos fundamentos deste processo, expostos por Slavin, não encontra o A. diferenças essenciais dos que são descritos no processo cinemático de Betim.

CAPÍTULO III

A reprodutibilidade dos resultados do método espectrográfico e fatores que a podem modificar. Desvios dos resultados da análise espectrográfica. Causas de desacôrdo entre resultados da análise espectrográfica e da análise química.

A análise espectrográfica tem como base a medida da intensidade de radiações, mediante o enegrecimento das linhas produzidas por essas radiações na emulsão fotográfica. Se a intensidade da radiação dependesse apenas da concentração do elemento presente na substância, e o enegrecimento, por sua vez, variasse apenas com a intensidade da radiação, a precisão do método espectrográfico estaria relacionada unicamente com a precisão de aferição dos eletrodos padrões e com a das medidas de enegrecimento das linhas do espectrograma.

De inúmeros estudos e observações a respeito da fotometria das linhas do espectrograma, quando se empregam microfotômetros de célula termo-elétrica ou foto-elétrica, vários autores tem concluído que o erro que se pode atribuir a esta espécie de medidas está compreendido entre 1% e 2% sobre o valor da concentração determinada [37, 45, 62, 65].

A prática corrente do método mostra, entretanto, que os erros da análise espectrográfica são geralmente superiores ao erro da fotometria, contando-se em pequeno número os ca-

sos em que são da mesma ordem de grandeza. Esta observação conduz, naturalmente, a admitir uma influência acentuada das condições operatórias do método sobre a precisão dos resultados. Scheibe, Linström e Schnettler fizeram pesquisas sobre causas de erro em análise espectrográfica, na determinação de chumbo no estanho, conseguindo distinguir três fontes principais. Twyman [62], com base nesses trabalhos e nos de outros autores, estabelece as ordens de grandeza desses erros, de modo formal, para fins de comparação :

- a) erros na fotometria : maior diferença da média, 1,5% ;
- b) erros por variações de condições de excitação, maior desvio da média, 3% ;
- c) erros por heterogeneidade da amostra, maior desvio da média, 10%.

A pesquisa dos erros, em análise espectrográfica, não é problema dos mais simples. Excetuado o da fotometria, que pode ser bem conhecido, por advir de operações efetuadas em condições bem determinadas, os outros tem que ser pesquisados em cada caso particular, a partir de análises comparativas, seja com referência a valores encontrados em análises químicas, seja por meio de soluções padrões elaboradas com cuidado, às quais se apliquem o mesmo processo de análise espectrográfica.

Não é difícil, entretanto, conhecer os fatores principais que podem influir na maior ou menor precisão dos resultados, ou na maior ou menor concordância destes com os resultados da análise química.

O conhecimento destes fatores, sem dúvida necessário, conduz o operador a resultados mais seguros, pelas precauções que sugere na elaboração e execução dos processos de análise.

Reprodutibilidade. — A primeira exigência a formular em relação a um método analítico é a reprodutibilidade, no

sentido de que a repetição da análise da mesma substância, por esse método, conduza sempre a resultados coincidentes, dentro dos mesmos limites de erro, compatíveis com a natureza do trabalho.

Esta qualidade primordial, que aliás caracteriza todos os métodos aceitáveis de medida, nem sempre é conseguida em todos os métodos analíticos, mesmo nos que são baseados em fenômenos estritamente químicos.

A deficiência resulta da complexidade dos fenômenos que se processam no decorrer da análise, cujo domínio completo pode escapar ao operador. Em casos como estes a reprodutibilidade é conseguida artificialmente, por uma fixação rígida de condições operatórias, originando métodos convencionais.

A análise espectrográfica, compreendendo em sua execução uma série variada e extensa de fenômenos físicos e químicos, está naturalmente exposta a quebras de reprodutibilidade, segundo os processos utilizados e o maior ou menor domínio sobre as condições operatórias. A esses fenômenos pode ser atribuída a maior parte dos erros mais acentuados e das discordâncias com os resultados da análise química comum.

A reprodutibilidade dos resultados do método de análise espectrográfica, excluídos os erros próprios da fotometria, que como já vimos podem ser bem determinados, está intimamente ligada a características próprias da aparelhagem de dispersão e excitação, de fenômenos que se produzem durante a excitação, da qualidade e do tratamento do material fotográfico. Relaciona-se igualmente com a natureza do processo utilizado, especialmente no que concerne à escolha das raiais utilizadas nas medidas.

Influência das características do aparelho de dispersão. — As características do aparelho de dispersão, tais como a absorção e luminosidade, têm uma influência apre-

ciável nos processos absolutos, como por exemplo o processo das raias últimas de Gramont. De fato, embora se reproduzam perfeitamente as condições de excitação utilizadas por Gramont, na feitura de suas tabelas, é impossível proceder da mesma forma quanto à luminosidade e absorção do sistema ótico. E o processo só poderá ser utilizado com reservas ou com o emprêgo de tabelas organizadas com dados do próprio aparelho. Quanto ao poder separador, sua influência se relaciona com a superposição de linhas no espectrograma. Este fato pode afastar a possibilidade de emprêgo, quando se use um determinado aparelho, de processos estudados em aparelhos de maior poder separador.

Influência da heterogeneidade do feixe de radiações que incide sobre a fenda do espectrógrafo. — Em análise quantitativa, qualquer que seja o processo empregado, a fenda deverá receber um feixe perfeitamente centrado e homogêneo das radiações emitidas pelos elementos excitados. A homogeneização do feixe, que pode ser realizada por meio de lentes condensadoras e diafrágmata, interpostos convenientemente entre a fonte de radiações e a fenda, evita a produção de linhas de enegrecimento irregular, ao mesmo tempo que permite utilizar uma fração constante das radiações emitidas [61]. Em análises comparativas, com o emprêgo de diafrágmata divisores, a homogeneização é absolutamente necessária.

Alguns autores não dão maior importância ao fato, utilizando simplesmente uma lente plano convexa para concentrar o feixe de radiações sobre a fenda [47] ou mesmo recebendo simplesmente as radiações sobre a fenda sem nenhum artifício. No processo da chama de Lundegardh não se adota nenhum sistema ótico anterior à fenda, o que se justifica pelo fato de empregar-se uma fonte luminosa de grande superfície de irradiação, colocada a pequena distância da fenda.

Influência das variações de excitação durante a impressão do espectrograma. — As variações do processo de excitação podem ser consideradas sob dois aspectos: variações devidas a modificações das características do circuito ou do sistema de produção da chama, ou variações irregulares, que se verificam durante o processo da análise, mesmo que se mantenham constantes as características do sistema produtor da excitação.

As primeiras estão sob o domínio do operador e a sua influência se limita aos processos absolutos, quando por qualquer circunstância não se reproduzam as condições exatas com que foram obtidos os dados das tabelas.

As variações irregulares são as que maior influência podem exercer na reprodutibilidade dos resultados, uma vez que são de mais difícil controle.

Excitação com a chama. — A excitação com a chama nos processos quantitativos é geralmente obtida pelo aparelho de Lundegardh, que é suscetível de uma regulação perfeita, mediante o controle da pressão dos gases necessários à combustão. As variações observadas durante a execução da análise são imperceptíveis. Segundo o autor d'êste processo, os erros não ultrapassam 5% sobre o valor da concentração determinada [41].

Excitação com o arco. — A excitação com o arco elétrico apresenta vários inconvenientes nas análises quantitativas, um dos quais é a formação de bandas intensas que tornam inutilizável uma apreciável região do espectro. Costuma produzir também um veio geral no espectrograma, que não deixa de ter influência nas medidas fotométricas.

A produção dum arco estável é, por outro lado, uma das dificuldades encontradas no emprêgo d'êste tipo de excitação, em análises quantitativas. A instabilidade do arco, quando produzido com eletrodos metálicos, é devida à fusão parcial

das pontas em que se produz a descarga ou à formação de camadas de óxidos. Gerlach introduziu a técnica do arco interrompido, conseguindo evitar o veio produzido na chapa fotográfica pela incandescência das partículas de óxidos arrastados pelos vapores, em análises de certos metais, como por exemplo o alumínio [62].

Relativa estabilidade do arco é também conseguida pelo emprêgo de eletrodos rotativos [65].

Em análises de soluções dessecadas no próprio carvão suporte, de pequeno diâmetro, o A. tem observado uma constância aceitavel para análises quantitativas.

Certos fenômenos próprios do arco elétrico não podem ser afastados convenientemente e introduzem irregularidades nas análises quantitativas, que podem tornar inutilizáveis os resultados. Um deles consiste na vaporização fracionada, em virtude da qual a composição dos vapores excitados não se conserva constante durante a exposição da chapa fotográfica. Este fenômeno limita o emprêgo do arco a certas ligas, cujos metais componentes não apresentem pressão de vapor muito diversa. Em análises de soluções dessecadas em eletrodos de carvão ou grafite este fenômeno não tem influência, em virtude de se produzir completa vaporização do material, durante a feitura do espectrograma. A mesma observação pode fazer-se em relação aos processos quantitativos baseados na energia integral das radiações, uma vez que é condição obrigatória a vaporização total da substância.

Outro fenômeno, cuja importância deverá ser apreciada devidamente, consiste na inversão de raias. Produzindo-se, no arco elétrico, uma vaporização muito intensa, parte das radiações atravessam uma camada de vapores incandescentes que, pelo fenômeno de ressonância, podem reduzir-lhes apreciavelmente a intensidade. A influência deste fenômeno, nos resultados quantitativos, pode ser eliminada por uma escolha

judiciosa das raias utilizadas nas medidas. O processo das raias últimas está sujeito a essa influência, pelo fato de serem essas raias justamente as mais sensíveis ao fenômeno da inversão [26].

Excitação com a centelha. — A centelha é dos processos de excitação mais empregados em análise quantitativa. A preferência se justifica pela possibilidade de permitir a produção de espectros ricos em raias, e livres das bandas e raias do ar.

Os estudos de Schuster e Hemsalech, revelando a complexidade da descarga elétrica e a composição dos vapores produzidos nas diferentes fases da descarga, permitiram a construção mais racional dos circuitos de excitação, tendentes a tornar mais constantes as condições de descarga.

Um grande passo nêsse sentido consiste na fixação do potencial de descarga, realizado pela introdução no circuito do interruptor síncrono, e pela absorção das correntes oscilatórias parasitas por meio dum circuito ressonante, sugeridas por Feussner. A centelha torna-se ainda mais regular pela irradiação dos eletrodos, durante a excitação, com um feixe de raios ultra-violetas, obtido com uma lâmpada de vapor de mercúrio em ampola de quartzo.

As características do circuito de centelha exercem uma influência apreciável na intensidade das radiações, que se traduzem por variações do enegrecimento da linha correspondente no espectrograma.

Essa influência não se verifica apenas para o valor da intensidade absoluta de cada raia, o que interessaria especialmente aos métodos absolutos. Ela se faz sentir também na intensidade relativa das linhas dos pares de raias homólogas de Gerlach, quando a concentração do elemento se afasta do ponto fixo. Esta observação interessa pelo fato de mostrar que as características do circuito não são indiferen-

tes na aplicação do método misto, com o qual se procura tirar, da medida de enegrecimento das linhas dos pares homólogos, conclusões relativas a concentrações que não coincidam com o ponto fixo.

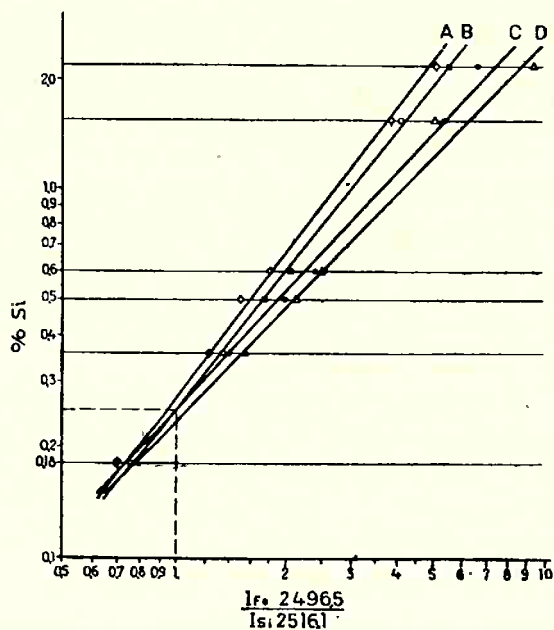


Fig. 9 — Curvas de aferição para dosagem de Si no aço. Cada curva corresponde a características diferentes do circuito de excitação quanto aos valores da capacidade, da self-indução e da tensão aplicada.

Na figura 9 vemos um gráfico demonstrativo da influência das variações de excitação pela faísca, no processo misto aplicado à dosagem de silício em aços, para o par homólogo Si 2516, 1-Fe 2496,5. Os dados para a construção das curvas foram obtidos pelo A. de espectros impressos sobre a mesma chapa, portanto, nas mesmas condições de revelação.

As variações produzidas no circuito para a execução dessas curvas foram propositalmente muito grandes. As flutua-

ções naturais, devidas unicamente às características do circuito, produzidas durante a impressão do espectrograma, são incomparavelmente menores e sua influência é inapreciável.

O exame do gráfico revela que as linhas de aferição apresentam, para cada grau de excitação, uma inclinação própria, passando todas por um ponto comum, correspondente ao ponto fixo do par utilizado. A importância desta observação consiste em mostrar a impropriedade do emprêgo de uma curva de aferição única, fixada de uma vez por todas, para ser utilizada posteriormente, em outras análises. Alguns autores servem-se dêste processo, empregando apenas um eletrodo padrão, para verificar as condições operatórias, servindo-se do ponto determinado pelas leituras correspondentes ao espectro dêsse eletrodo para fixar a posição de uma nova reta, *paralela* à primeira.

A ter de efetuar uma correção da curva de aferição única, essa correção consistiria numa rotação em torno do ponto fixo, como se pode concluir da observação acima, e não num deslocamento paralelo. E o emprêgo de um padrão único seria possível, com a utilização simultânea do ponto fixo, conforme sugestão feita pelo A. [4].

Alterações dos eletrodos durante a produção da centelha. — A produção da centelha em eletrodos metálicos dá origem a fenômenos de oxidação, podendo mesmo em alguns casos provocar uma fusão parcial das pontas. A intensidade dêstes fenômenos, dependendo embora das características do circuito e da tensão aplicada, está ligada sobretudo à natureza dos eletrodos. Certos metais como o estanho, zinco e alumínio recobrem-se de uma camada de óxido que, sendo menos condutora da corrente, dificulta a descarga, tornando-a pouco regular. Metais como o ferro, o cobre, o níquel também se oxidam, observando-se nêstes casos menor influência sôbre a regularidade da descarga.

Os espectrogramas produzidos a pequenos intervalos, durante a ação da descarga elétrica, demonstram uma composição quantitativa variável dos vapores luminescentes da centelha. Verifica-se por esse meio que a descarga elétrica é um fenômeno em evolução, de modo que a composição dos vapores metálicos luminescentes pode não representar, num instante qualquer, a composição dos eletrodos que os origina.

A observação deste fenômeno não tem escapado aos analistas que, por varios modos, teem tentado torná-lo sem influência nos resultados quantitativos.

Smith sugere a execução de análises quantitativas a partir de eletrodos recém-cortados, afim de eliminar a influência das modificações da superfície por oxidação [59]. Como a oxidação advem justamente pela produção da centelha, este processo não resolve o problema a não ser para casos muito particulares.

H. Kaiser [38, 39] tem feito extensas observações sobre este fenômeno, concluindo pela inexistência de uma solução geral para o problema. Cada tipo de substância deverá ser tratado de modo particular, com base em experiências prévias. Refere-se ainda à importância da forma dos eletrodos, achando indispensável um tratamento prévio dos mesmos, uma preexcitação ou *escorva*, para que a ponta do electrodo adquira uma formação adequada à análise quantitativa.

Em pesquisas realizadas para a verificação do processo misto, aplicado à dosagem de silício e manganês dos aços, no sentido de estabelecer limites de aplicação do processo e fatores que pudessem influir nos resultados, o A. estudou o efeito das descargas sucessivas sobre a constância de enegrecimento relativo das linhas dos pares homólogos utilizados.

A evolução do fenômeno pode ser observada no gráfico (fig. 10) que representa os valores de enegrecimentos relativos das linhas do par homólogo, medidos em espectros registrados sucessivamente de minuto em minuto. Nesse grá-

fico observa-se que o enegrecimento relativo se modifica a partir do primeiro minuto, mantendo um valor aproximadamente constante por longo tempo, depois de oito a dez minu-

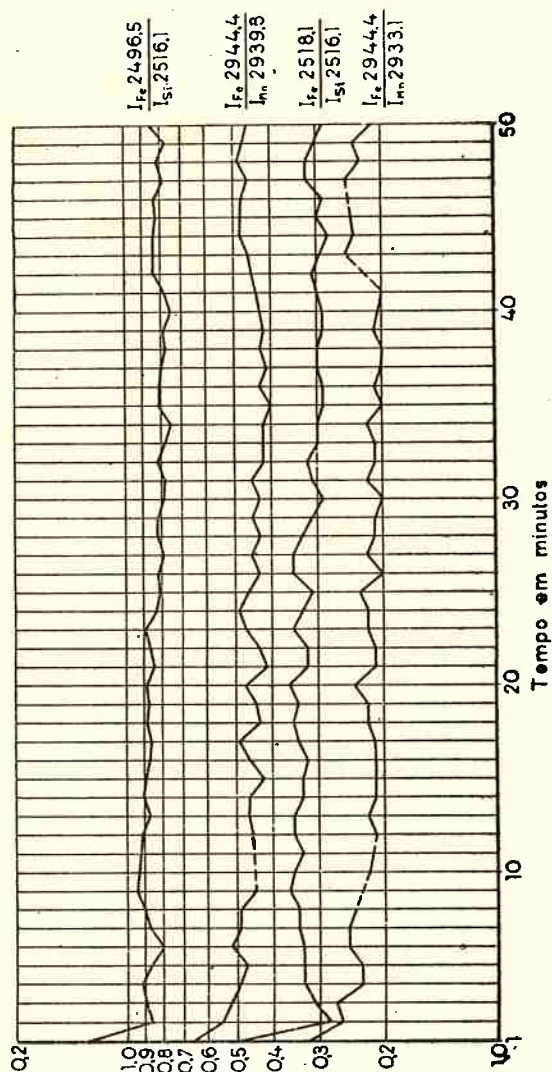


Fig. 10 — Gráfico dos valores de enegrecimento relativo de pares de raías utilizadas na dosagem de Si e Mn nos aços, obtidos com espectros registrados de minuto em minuto, para determinação do tempo de escorva.

tos de excitação. Observa-se também uma constância maior do enegrecimento relativo, à medida que o valor dêste tende para a unidade, o que vem confirmar para os pares estudados as observações de Gerlach relativos à independência dos pontos fixos.

Os valores dos logarítmos das relações dos enegrecimentos após oito minutos de escorva são justamente os que, tomados em função dos logarítmos da concentração, determinam uma reta num sistema de eixos coordenados. Estabelece-se, pois, em consequência da escorva, uma produção de vapores luminescentes cuja composição representa legítimamente a composição dos eletrodos.

Em experiências realizadas para a fixação do tempo de duração da escorva dos eletrodos de aço, para a dosagem de silício e manganês, observou o A. que êsse tempo sofria influência das condições de excitação: a escorva produzia-se mais rapidamente para excitações mais intensas. Esta observação levou o A. a estudar uma *escorva rápida* para os eletrodos de aço, visando abreviar o tempo das análises dêsse material, nas dosagens de silício e manganês.

A supressão do interruptor síncrono e da self-indução do circuito de excitação e o emprêgo de uma tensão mais elevada (12000 V.) e de um condensador de grande capacidade (9000 cm), reduziu o tempo de escorva dos eletrodos de aço a dois minutos, como se pode observar do gráfico (fig. 11).

A escorva rápida, de que o A. foi o primeiro a utilizar-se, conforme reconhece H. Kaiser [39], foi aplicada por êste à análise de outras ligas. Kaiser observou que a escorva rápida é perfeitamente aplicável em análises de bronzes de berílio.

A escorva de eletrodos de zinco. — O gráfico (fig. 10) mostra que a constância da composição dos vapores luminescentes da centelha se mantém durante muito tempo, para os eletrodos de aço.

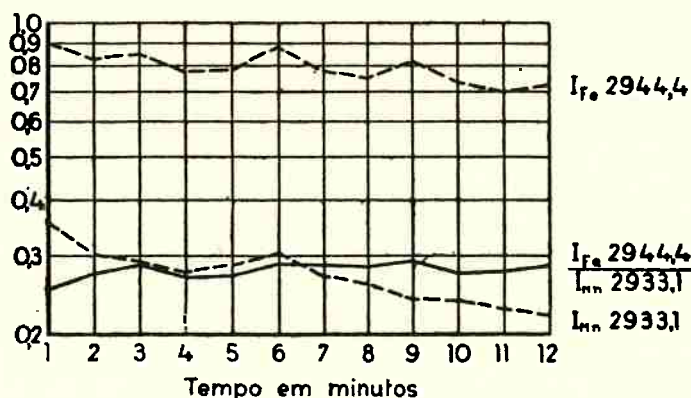


Fig. 11 — Gráfico dos valores de enegrecimento das raia de um par homólogo utilizado na dosagem do Mn no aço, assinalando a "escorva rápida" pelo emprego de excitação intensa.

Essa constância não se verifica, necessariamente, para outros metais.

No estudo para a fixação das condições operatórias de análise do zinco comercial, visando a dosagem do chumbo [5], o A. verificou um comportamento diverso dos eletrodos desse metal em relação ao aço. De fato o estado de equilíbrio é atingido em tempo menor, quatro minutos, mas se mantém apenas durante pouco tempo (fig. 12). Os valores de enegrecimento relativo das linhas dos pares utilizados no período em que se mantêm constantes, permitem a construção de curvas de aferição que satisfazem a equação em que se baseia o processo misto. Nesse período a composição dos vapores da centelha representa a composição do eletrodo, no que diz respeito à quantidade de chumbo presente.

Os fenômenos enumerados, relativamente à variação da composição apresentada pelos vapores luminescentes da centelha, mostram a importância dos fenômenos provocados pela descarga elétrica em análise quantitativa. Tal como na excitação com arco, a composição dos vapores luminescentes

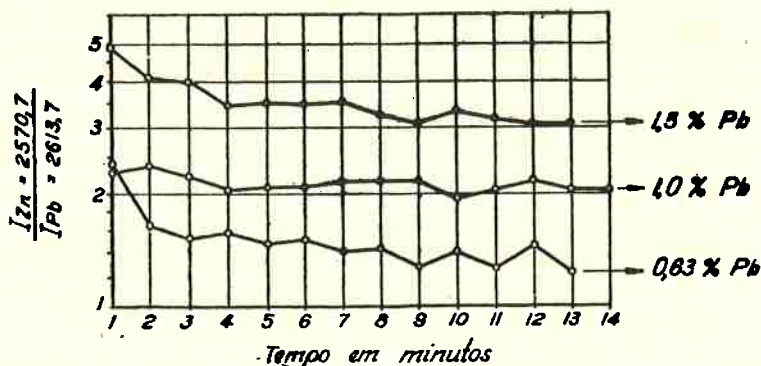


Fig. 12 — Gráfico dos valores de enegrecimento relativo de um par de raias utilizado na dosagem de Pb no zinco, determinados em espectros registrados de minuto em minuto, para fixação do tempo de escorva. Observa-se que os valores do enegrecimento se mantêm constantes, durante alguns minutos apenas, a partir do 4.º minuto.

da centelha não é estática, resulta dum processo evolutivo, e sua marcha deve ser conhecida para a fixação do momento oportuno em que deva ser feito o registro fotográfico do espectro, afim de que os resultados sejam fidedignos.

Influência de elementos estranhos. — Uma das vantagens do método espectrográfico consiste em permitir a análise simultânea de vários elementos sem a necessidade de separações. Daí surgir uma questão, que se apresenta também em outros métodos de análise, e que consiste em saber até que ponto poderá interferir nos resultados da dosagem dum elemento a presença de outros, coexistentes na substância.

A variação de intensidade das raias dum elemento, por influência de outros, coexistentes na substância, tem sido objeto de observações e pesquisas por parte dos que se dedicam a este gênero de análises. Gramont, no processo de eletrodos de comparação, aconselha a preparação de padrões de composição tanto quanto possível idêntica ao da substância em exame. Jaycox e Ruhelle fazem idêntica observação, relativamente a análises de soluções dessecadas em carvão [35].

Brode e Appleton estudaram o efeito da influência de vários elementos em dosagens de magnésio no chumbo, encontrando diferenças nos resultados segundo a natureza do elemento adicionado. Não chegaram contudo a nenhuma conexão nos resultados, que permitisse uma generalização [13].

Operando com soluções dessecadas em eletrodos de grafite, Hess, Owens e Reinhardt [31] verificaram influência nos resultados, variável com a natureza e a concentração dos elementos estranhos à dosagem. Descobriram, no correr das pesquisas, um fato interessante, que consiste em atenuar e até mesmo eliminar a influência de tais elementos, pela adjunção de outros, de baixo potencial de excitação, como, por exemplo, os metais alcalinos.

Ao estudar a dosagem de silício e manganês nos aços, pelo processo misto, o A. procurou verificar se o mesmo processo se aplicava ao ferro fundido, não tendo encontrado discrepâncias notáveis que autorizassem a desaconselhar o processo [4]. Prosseguindo, entretanto, nas observações a respeito, o A. tem encontrado desvios inaceitáveis, em análises de alguns espécimens, cuja origem não foi ainda estabelecida com clareza, mas que poderá ser atribuída em parte à presença de quantidades elevadas de certos elementos, como fósforo e enxôfre.

Gerlach [26] não encontrou influência alguma dos elementos coexistentes nos pares de raias homólogas, a não ser quando o metal básico tenha uma pressão de vapor muito elevada, caso em que a diferença notada é bastante pequena, sendo atribuída à absorção parcial da radiação do elemento adicional.

Nos processos comparativos a influência dos elementos coexistentes pode ser eliminada pelo emprêgo de padrões de composição semelhante à da amostra a analisar. Nos processos absolutos, entretanto, essa influência é apreciável e conduzirá fatalmente a êrros grosseiros.

Registro fotográfico das radiações. — O registro fotográfico das radiações, mediante o qual se fazem comparações ou medidas de enegrecimento, deverá traduzir fielmente as indicações relativas à intensidade das radiações. E' necessário, portanto, que as operações com a emulsão fotográfica sejam realizadas com justo critério no que diz respeito à sensibilidade para as diversas radiações, assim como no que se refere aos limites de enegrecimento impostos pela curva característica da emulsão.

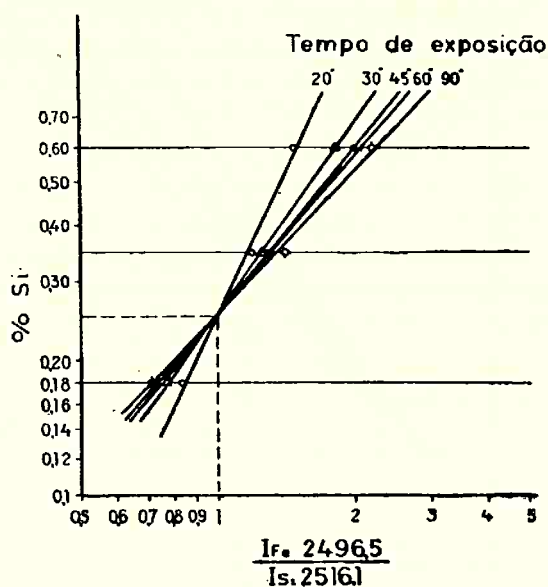


Fig. 13 — Curvas de aferição obtidas com um par de raios Si-Fe para diferentes tempos de exposição da chapa fotográfica.

No que se refere à sensibilidade, para as diversas radiações do espectro, seu efeito se faz sentir especialmente nos processos absolutos. No processo de Gerlach, as perturbações pela sensibilidade variável são afastadas pela escolha de raios vizinhas.

O tempo de exposição e a revelação da chapa fotográfica influem igualmente nos resultados dos processos absolutos, pelo fato de determinarem maior ou menor enegrecimento das linhas do espectrograma. Podem influir também nos resultados de processos baseados no enegrecimento relativo das linhas, uma vez que determinam, dentro de certos limites fixados pela características da emulsão, o fator de contraste.

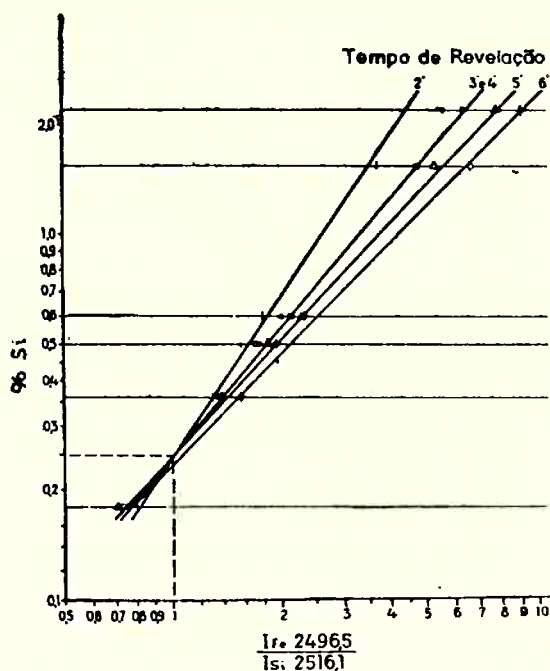


Fig. 14 — Curvas de aferição obtidas com um par de raios Si-Fe, para diferentes tempos de revelação da chapa fotográfica.

Em observações feitas a respeito, sobre o processo misto, o A. verificou uma rotação da curva de aferição em torno do ponto correspondente ao ponto fixo dos pares de raios utilizados, conforme se observa nos gráficos [4] (fig. 13 e 14). Estas

observações sugerem uma fixação prévia dos tempos de exposição e de revelação, no sentido de se obter curvas de aferição com uma inclinação conveniente. Mostram, igualmente, a impropriedade do emprêgo de uma curva de aferição única, tal como já foi observado nas considerações feitas em relação às condições de excitação.

A deficiência de reciprocidade, observada para os valores de intensidade da radiação e o tempo de exposição, intervem nos resultados dos processos quantitativos, especialmente quando se procura suprir a falta de eletrodos padrões pela variação do tempo de exposição. Breckpott [12] utiliza-se desta técnica fazendo variar o tempo de exposição por meio dum dispositivo semelhante ao setor logarítmico, técnica seguida aliás por outros autores.

Em experiências realizadas com esta técnica, empregando chapas fotográficas comuns, o A. não conseguiu obter curvas de aferição superponíveis às obtidas diretamente com eletrodos padrões, notando desvios inadmissíveis, nas determinações feitas em pontos da curva muito distantes do ponto determinado pelo valor real da concentração do eletrodo utilizado. O emprêgo duma chapa fotográfica de características convenientes, com uma constante de Schwarzschild igual á unidade, dá resultados satisfatórios com esta técnica.

Efeito do veo. — Na produção de espectros para análises aparece frequentemente um espectro contínuo, de intensidade ás vezes apreciável, que se superpõe ao espectro de raias. Este espectro, que se traduz no registro fotográfico por um fundo contínuo, o veo, é bastante acentuado para a excitação produzida com arco. Na excitação pela faísca o veo pode ser praticamente eliminado, pela escôlha conveniente das características do circuito. Pode ser produzido, tambem, por aci-

dentes na manipulação da chapa fotográfica ou por excesso de tempo de revelação.

Na fotometria das linhas do espectrograma importa considerar a influência do veo, uma vez que a leitura feita no microfotômetro dá o resultado correspondente ao enegrecimento da linha, adicionado ao do veo.

A influência do veo nas medidas pode ser apreciada pela seguinte análise, dada por Twyman [62].

Sejam i_1 e i_2 as intensidades de emissão que originaram o veo, adicionadas às intensidades I_1 e I_2 das raia escolhidas para a medida. Segundo a equação (2) pag. 50, teremos :

$$S_1 - S_2 = \gamma \log \frac{(I_1 + i_1)}{(I_2 + i_2)}$$

ou

$$S_1 - S_2 = \gamma \log \frac{I_1 \left(1 + \frac{i_1}{I_1} \right)}{I_2 \left(1 + \frac{i_2}{I_2} \right)}$$

que, desprezando as potencias superiores de i/I , dá :

$$S_1 - S_2 = \gamma \log \frac{I_1}{I_2} \left(1 + \frac{i_1}{I_1} - \frac{i_2}{I_2} \right)$$

Por êsse resultado se vê que a forma da curva de aferição é modificada pelo veo. As leituras feitas no microfotômetro deixarão de representar, por sua vez, a intensidade real das raia, se as variações de intensidade da emissão que produz o veo se verificarem independentemente da variação de intensidade das raia.

A intensidade do espectro contínuo que produz o veo modifica-se com a abertura da fenda ; uma regulação perfeita da fenda é então necessária, e a abertura desta é uma condição que deve ser bem fixada em cada caso.

Nos espectros de faísca, o veio é inapreciável e não tem, geralmente, influência sobre os resultados. Contudo, uma correção pode ser feita, quando necessária, mediante medidas feitas nas vizinhanças das raías, que darão os valores de i .

Resumo das considerações feitas a propósito dos fatores que podem introduzir erros nos resultados da análise espectrográfica. — Das considerações feitas sobre os fatores que podem introduzir erros nos resultados das análises espectrográficas, verifica-se que a maior parte desses fatores exercem grande influência nos processos absolutos baseados no enegrecimento produzido pelas raías na emulsão fotográfica. Esses processos não podem, pois, de modo prático, fornecer senão valores indicativos, pelo excessivo rigor com que teriam de ser controladas as condições operatórias. E' o que leva o A. a concluir com Gerlach [26], pela impossibilidade de realizar uma análise quantitativa exata, com base apenas na medida de intensidade absoluta das raías.

Nos processos baseados no enegrecimento relativo das linhas, a maioria desses fatores perde a sua importância, uma vez que a facilidade de controle decorre dos princípios em que estão baseados esses processos. Alguns fatores, entretanto, tais como os que derivam de alterações verificadas na composição dos vapores luminescentes durante a excitação, ou da influência de elementos coexistentes na substância, merecem a maior atenção do operador e exigem um trabalho prévio e cuidadoso para a verificação de sua importância.

Desacórdos entre resultados da análise química e da análise espectrográfica — As considerações até aqui feitas, sobre os desvios observados nos resultados de análises espectrográficas, tem envolvido fatores relativos à aparelhagem, ao registro fotográfico, aos processos de análise e a

fenômenos que se verificam na excitação. A marcha criteriosa de uma análise, em que o operador não perca de vista estes fatores, conduz sem dificuldades a resultados de precisão suficiente, comparável à dos resultados da análise química.

A reprodutibilidade pode ser avaliada mediante comparação de resultados próprios do método, sobre uma grande série de análises, realizadas com a mesma amostra, como tem feito alguns autores [37, 62, 65]. Contudo, a comparação dos resultados da análise espectrográfica com os da análise química revela, para certos casos, desvios muito acentuados. Tais desvios podem ser atribuídos a fatores estranhos ao método.

Quando se confrontam os resultados do método espectrográfico com os do método químico, pressupõe-se que os resultados deste último sejam exatos e que decorram de identidade perfeita das amostras analisadas por um e outro método. A suposição de que o resultado da análise química seja exato constitui uma hipótese que nem sempre corresponde à verdade, pelo menos quando estejam em jogo concentrações baixas, inferiores a 0,01%, em que mais aplicável é o método espectrográfico. São conhecidas, nêstes casos, as dificuldades em conseguir resultados suficientemente precisos por análise química. Utilizando o processo gravimétrico, o operador se vê obrigado a manipular uma quantidade muito grande de material, sendo numerosos os fatores que interveem no decorrer da análise, para agravar os êrros, dentre os quais avulta o fenômeno de adsorção dos precipitados. A análise colorimétrica, indicada também para baixas concentrações, não está livre de críticas e, muitas vezes, fica limitada a valores indicativos da ordem de grandeza da concentração.

E', pois, nas incertezas do método de análise química que se deve procurar a causa dos desacôrdos entre os resul-

tados desta e os da análise espectrográfica, sempre que êsses desacórdos não possam ser atribuídos à heterogeneidade da amostra. A verificação para êstes casos é possível, dentro de recursos do método espectrográfico, pelo emprêgo de soluções padrões cuidadosamente preparadas e de processos que pouca ou nenhuma influência sofram das condições operatórias, tal como o processo dos pares de raias homólogas de Gerlach.

Em análises de ligas metálicas, entretanto, é frequente o desacôrdo entre os resultados dos dois métodos, sem que êle possa ser atribuído a incertezas do método químico. A causa dêsses desacórdos deve ser procurada, então, na diversidade de amostra, posto que é muito frequente, nas ligas, a heterogeneidade de constituição. De fato, sendo a análise espectrográfica realizada sôbre uma pequena superfície do metal, sendo, pois, uma análise local, a heterogeneidade pode fazer-se sentir por diferenças apreciáveis nos resultados.

Nas verificações feitas sôbre o processo misto, aplicado à dosagem de silício e manganês nos aços, o A. realizou uma série de análises espectrográficas de aços, cujos resultados para o manganês foram comparados com os da análise química [4]. Os resultados obtidos estão reproduzidos na tabela I.

Nessa tabela estão expressos os resultados da análise química, os da análise espectrográfica e os desvios observados. Na última coluna estão indicados êsses desvios em porcentagem, calculada sôbre o resultado da análise química, para que possam ser comparados. A mediana desta série cae sôbre um desvio de 3,6%. Dispondo a série em 16 classes, com o intervalo de uma unidade (Tabela II), verifica-se que a classe mais frequente é a dos desvios compreendidos entre 2,0 e 2,9%, entrando esta classe com uma frequência relativa de 20%. As classes não muito afastadas dessa, compreendendo desvios de 0 a 5,9%, aparecem com uma frequência de 74% do total.

TABELA I

N.º	Análise química	Análise espectrográfica	Desvio da análise espectrográfica	Desvio calculado em % sobre o resultado da análise química
1	0,71	0,71	0,00	0,0
2	0,679	0,68	+0,001	0,15
3	0,502	0,51	+0,008	0,16
4	0,610	0,60	-0,010	0,17
5	0,94	0,95	+0,010	1,1
6	0,79	0,80	+0,01	1,3
7	0,776	0,765	-0,011	1,4
8	0,502	0,51	-0,008	1,6
9	0,52	0,53	+0,01	1,9
10	0,439	0,43	-0,009	2,0
11	0,48	0,47	-0,01	2,1
12	0,695	0,68	-0,015	2,2
13	0,544	0,53	-0,014	2,6
14	0,565	0,55	-0,015	2,7
15	0,612	0,595	-0,017	2,8
16	0,35	0,34	-0,01	2,9
17	0,607	0,585	-0,022	3,6
18	0,965	1,00	+0,035	3,6
19	0,655	0,68	+0,025	3,8
20	0,424	0,44	+0,016	3,8
21	0,64	0,615	-0,025	3,9
22	0,26	0,25	-0,01	3,9
23	1,89	1,80	-0,09	4,8
24	0,81	0,77	-0,04	5,0
25	1,15	1,21	+0,06	5,2
26	0,655	0,62	-0,035	5,3
27	0,606	0,56	-0,046	7,0
28	0,327	0,30	-0,027	8,2
29	0,599	0,55	-0,049	8,2
30	0,575	0,63	+0,055	9,6
31	0,595	0,592	-0,07	11,8
32	0,662	0,57	-0,092	13,9
33	0,417	0,48	+0,063	15,1
34	0,416	0,48	+0,064	15,3
35	0,534	0,45	-0,084	15,7

TABELA II

Classes	n.º de valores	% frequência
0 - 0,9	4	11,4
1 - 1,9	5	14,3
2 - 2,9	7	20,0
3 - 3,9	6	17,1
4 - 4,9	1	2,9
5 - 5,9	3	8,6
6 - 6,9	0	0
7 - 7,9	1	2,9
8 - 8,9	2	5,7
9 - 9,9	1	2,9
10 - 10,9	0	0
11 - 11,9	1	2,9
12 - 12,9	0	0
13 - 13,9	1	2,9
14 - 14,9	0	0
15 - 15,9	3	8,6

Embora esta série de resultados não comporte um número suficientemente grande de valores, que autorize a tirar conclusões definitivas, seu exame é bastante ilustrativo no que diz respeito à distribuição e à frequência dos desvios verificados entre as análises químicas e espectrográficas. Observa-se, por exemplo, que desvios superiores a 6% são pouco frequentes. Entre estes últimos se nota, por outro lado, uma distribuição irregular, com maior frequência de desvios na classe de 15 a 15,9%.

Não ha dúvida em que a explicação desta anomalia só poderia ser dada pela heterogeneidade da amostra.

Os resultados que deram origem aos valores da tabela I, proveem, na sua maioria, de análises de aço laminado (trilhos). Para comprovar a suposição feita, quanto à distribuição do manganês, empreendeu o A. algumas pesquisas, que permitissem explicar de algum modo os desvios excessivos obser-

vados, realizando análises em diferentes pontos de seções transversais de trilhos.

Na figura 15 vemos representada uma macrografia de um corte transversal de um dos espécimens em que foi observada acentuada segregação.

Os eletrodos foram cortados nessa peça de modo a ficarem as extremidades sobre os pontos assinalados na figura. Os resultados espectrográficos sobre o teor de manganês acham-se expostos na tabela III.

TABELA III

Ponto marcado na figura	% Mn
1	0,62
1 A	0,68
1 B	0,66
2	0,76
3	0,60
4	0,60

Como se pode observar, o valor para o ponto 2, onde se verifica a segregação, é o mais alto, 0,76% ; apresenta em relação ao ponto 3, que lhe fica próximo, uma diferença de 0,16%, o que corresponde a um desvio de mais de 20%, se for relacionado com a média desses dois valores.

O resultado destas observações é bastante ilustrativo quanto à influência da heterogeneidade das peças metálicas nos resultados da análise espectrográfica, e que motiva divergência entre os resultados desta e os da análise química. Essa divergência não pode ser considerada como defeito do método espectrográfico. Constitui, pelo contrário, uma de

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

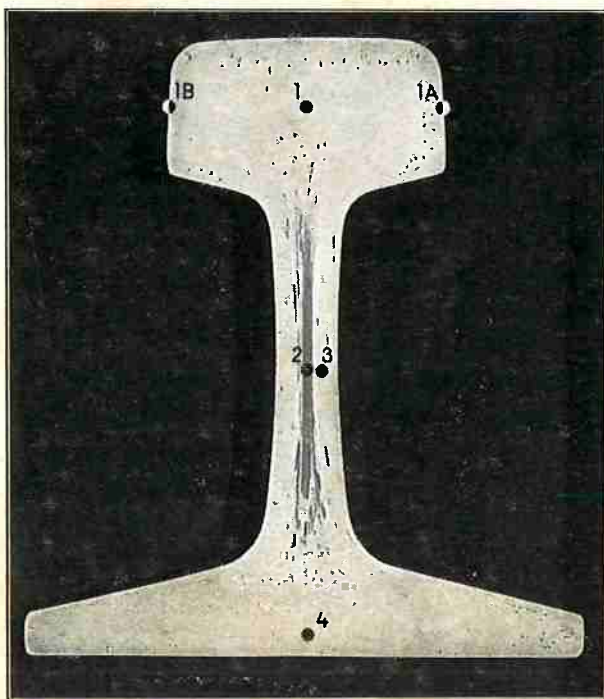


Fig. 15 — Macrografia da secção transversal dum trilho, indicando a localização das pontas dos eletrodos empregados na determinação do Mn.



THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY

suas vantagens qual seja a de revelar falhas de homogeneidade, que dificilmente seriam postas em evidência por análise química. Quando ha interesse, em casos como éste, em obter resultados perfeitamente comparáveis com os da análise química, convém seja feita a análise espectrográfica sobre soluções da mesma amostra média do material que seria utilizada na análise química.

Limites de concentração em que é aplicável a análise espectrográfica. — Os processos quantitativos do método espectroográfico, de uso mais generalizado atualmente, permitem determinar concentrações dentro de uma faixa de valores que se pode fixar, de modo formal, entre 0,001 e 10% [66]. As observações sobre éste método tem conduzido a admitir uma incerteza nas determinações da ordem de 5%, sobre a concentração determinada [31, 37, 62, 65], o que significa que o método se torna mais sensível às variações de concentração, à medida que estas se tornam menores. Para o método químico verifica-se que a sensibilidade diminue nessas concentrações, e a esse respeito os dois métodos se completam, o que, se outras razões não houvesse, justificaria por si só o pensamento de P. Job [36] quando afirma que, nos laboratórios de análise, o espectrógrafo é tão indispensável quanto a balança.

Com efeito, a extensa aplicação do método, como procuramos demonstrar, e as suas condições de reprodutibilidade e de fidedignidade, amplamente sancionadas pelos laboratórios de controle e de pesquisas, evidenciam que a análise espectrográfica se apresenta hoje como recurso que não pode mais ser omitido.

Mas, não é apenas pelo aspecto prático que o método deve ser considerado. "Se seguirmos o esforço realizado pelos investigadores, diz G. Bachelard, de pronto nos convencemos de que o problema da medida implica, numa larga extensão,

a história inteira da Ciência. O problema mais importante que se apresenta ao investigador, em qualquer ramo da Ciência, é a avaliação numérica dos dados proporcionados pela observação e a experimentação. Toda a história da Ciência se traduz, realmente, em uma constante indagação dos meios práticos para reduzir a qualidade à quantidade" [2].

CONCLUSÕES

1 — A espectrografia de emissão, como método de análise qualitativa e quantitativa, baseado em medidas de comprimento de onda e de intensidade de radiações, mediante registro fotográfico, apresenta-se hoje como indispensável nos laboratórios de pesquisa e de controle industrial.

2 — A evolução do método de análise espectral operou-se do qualitativo para o quantitativo, passando da observação visual para a do registro fotográfico ; os progressos realizados na construção da aparelhagem, e um melhor conhecimento de certos fenômenos que se verificam na excitação aliaram à sensibilidade própria do método grande rapidez de execução das análises, e uma precisão e reprodutibilidade que, dentro duma faixa de valores mínimos, são comparáveis às dos métodos químicos usuais.

3 — A espectrografia de emissão oferece base para a solução de vários problemas da química analítica, tais como :

- a) obtenção rápida de resultados ;
- b) realização de análises sem destruição das peças analisadas ;
- c) realização de análises locais ;
- d) possibilidade de operar com quantidades diminutas de amostra ;
- e) determinação quantitativa de traços de impurezas e adições.

4 — Os processos de análise espectrográfica quantitativa, geralmente em uso, baséam-se, ou na medida de intensidade de determinadas raias do espectro, mediante o enegrecimento por elas produzido na chapa fotográfica, durante um pequeno intervalo de tempo ; ou na medida da energia integral de determinadas radiações, mediante o enegrecimento da chapa fotográfica, durante todo o tempo de vaporização de uma quantidade determinada de substância.

O emprêgo dos processos quantitativos compreende alguns artifícios e variações de técnica de excitação e de fotometria, justificados pela necessidade de operar, nos casos que se tenham em vista, com maior precisão ou com maior rapidez.

5 — A espectrografia de emissão oferece à análise química quantitativa uma contribuição inestimável, decorrente das características de sensibilidade e de fidedignidade de indicações, que a tornam insubstituível em inúmeras aplicações.

6 — A espectrografia de emissão permite obter, na maioria dos casos, resultados quantitativos de precisão comparável aos da análise química ; os desacôrdos observados entre resultados de um e outro método não podem ser atribuídos a defeitos do método espectrográfico. A origem dos desacôrdos deve ser procurada em heterogeneidade da amostra ou em incertezas que podem provir do processo utilizado nas análises químicas.

7 — A contribuição pessoal do A. no campo da espectrografia aplicada à análise química consiste :

- a) no estudo de uma técnica de interpretação rápida de espectrogramas, em análise qualitativa (pg. 39);
- b) no estudo de alguns fatores de influência decisiva na reprodutibilidade e na precisão de resultados da análise quantitativa (pgs. 61, e seguintes);
- c) na simplificação do processo quantitativo misto, de Scheibe e Schnettler, pela eliminação de

um dos padrões e utilização do ponto fixo (pg. 52);

- d) na redução do tempo de escorva dos eletrodos de aço, cuja prioridade de emprêgo pelo A. foi anunciada por H. Kaiser, que a aplicou a eletrodos de outras substâncias (pg. 65);
- e) no estudo das condições operatórias do processo misto, aplicado à dosagem de chumbo no zinco comercial (pg. 65);

8 — A experiência pessoal do A. permite dizer que a espectrografia de emissão se acha num estagio adiantado de conhecimentos e consequentes aplicações práticas, mas ainda não fornece à análise química todo contingente que dela será lícito esperar um dia, posto que os estudos teóricos muito poderão influir ainda para maior generalização do método e mais perfeito domínio dos êrros nos resultados.

NOTA A

Não se encontra, em geral, nos autores, uma perfeita delimitação do conceito das expressões análise espectral, análise espectroscópica, análise espectrográfica, análise espectroquímica e espectroanálise.

Entende o A., entretanto, que essa delimitação se torna necessária, e nesta tese as expressões acima foram empregadas nas seguintes acepções :

Análise espectral ou espectroanálise — Designa, de modo geral, qualquer determinação física ou química que se faça mediante exame do espectro de radiações de qualquer comprimento de onda, qualquer que seja o aparelho utilizado, espectroscópio ou espectrógrafo, de prisma ou de retículo.

Análise espectroscópica — Quando as determinações sejam efetuadas por meio do espectroscópio.

Análise espectrográfica — Quando as determinações sejam efetuadas por meio do espectrógrafo.

Análise espectroquímica — Quando, utilizando qualquer dos aparelhos acima, tenha-se em vista a obtenção de dados para realização de análises químicas.

NOTA B

O número de cultores do método de análise espectroquímica, assim como o de trabalhos publicados, no período de 1920 a 1937, podem ser avaliados pela tabela abaixo, organizada com os dados do "Index to the literature on spectrochemical analysis" de W. F. Meggers e B. F. Scribner, publicado pela American Society for Testing Materials, em 1939 :

Ano	n.º de autores	n.º de trabalhos
1920	2	5
1921	7	12
1922	6	9
1923	15	18
1924	8	9
1925	10	10
1926	21	23
1927	25	29
1928	23	30
1929	32	41
1930	33	45
1931	50	63
1932	51	61
1933	65	90
1934	78	111
1935	99	127
1936	113	120
1937	100	111

Bibliografia.

- 1 — ANDANT, A. — *Application de la Spectrographie Raman a l'Analyse des Essences Minérales*. — Laboratoire des Recherches Physiques a la Sorbonne, ed. G. Villars — Paris, 1936.
- 2 — BACHELARD, G. — *Essai sur la connaissance approchée*, Paris, 1928.
- 3 — BAILY, E. C. C. — *Spectroscopy*, Vol. I, 3.^a ed., Longmans, Green & Co. — Londres, 1927.
- 4 — BERGSTRÖM LOURENÇO, Oscar — *A dosagem de silício e manganês nos aços*. Boletim n.º 17 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas — S. Paulo, Julho, 1937.
- 5 — BERGSTRÖM LOURENÇO, Oscar — *Determinação do chumbo no zinco comercial ("Spelter")*. Boletim n.º 17 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas — S. Paulo, 1937.
- 6 — BERGSTRÖM LOURENÇO, Oscar — *A espectralanálise em Numismática* in *Rev. Bras. de Química* — S. Paulo, Fevereiro 1938.
- 7 — BERGSTRÖM LOURENÇO, Oscar — *Análise espectral de águas minerais*. Boletim n.º 26 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo — Outubro, 1940.
- 8 — BERGSTRÖM LOURENÇO, Oscar — *A interpretação rápida dos espectrogramas em análise qualitativa*, in *Rev. Bras. de Química* — S. Paulo, Março, 1941.
- 9 — BERGSTRÖM LOURENÇO, Oscar — *Espectroanalyse de Emissão*, in *Bol. do Inst. de Engenharia de S. Paulo*, Junho, 1936.
- 10 — BETIM PAES LEME, A. — *Processo Cinemático de Analyse espectral quantitativa*. Boletim do Museu Nacional, vol. IX n.º 3-4, Rio de Janeiro, 1933.
- 11 — BOISBAUDRAN, L. e GRAMONT, A. — *Analyse Spectrale appliquée aux Recherches de Chimie Minérale*, ed. Hermann — Paris, 1923.
- 12 — BRECKPOTT, R. — *L'Analyse Spectrale Quantitative*, C. R. 15.º Congrès de Chimie Industrielle, ed. Chimie et Industrie — Paris, 1935.

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

- 13 — BRODE, W. R. and APPLETON, J. L. — *The Influence of Extraneous Elements Upon the Intensity Ratio of Line Pairs Used in Quantitative Analysis*, in Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its Applications, J. Wiley, — N. York, 1940.
- 14 — BRODE, W. R. — *Chemical Spectroscopy*, ed. John Wiley & Sons, N. York, 1939.
- 15 — BROWNSDON, H. W. — *The Spectrograph in an Industrial Laboratory*, in "Spectrographic Analysis in Great Britain", A. C. Candler, ed. 1939 — Londres.
- 16 — BRUHAT, G. — *Cours d'Optique*, 2.^a ed. Masson & Cia. — Paris, 1935.
- 17 — BRUNO LOBO, J. — *Espectrografia*, ed. A. Coelho Branco, Rio de Janeiro, 1936.
- 18 — CAREY, E. S. e BORWICK, G. L. — *Lead and Solder*, in Spectrographic Analysis in Great Britain, ed. Hilger — Londres, 1939.
- 19 — CARNOT, A. — *Traité d'Analyse des Substances Minérales*, ed. Dunod — Paris, 1898.
- 20 — CASTELFRANCHI, Gaetano — *Physique Moderne*, trad., Blanchard — Paris, 1930.
- 21 — CINTRA DO PRADO, LUIS — *A Synthese dos Phenomenos Physicos*, in Rev. Politécnica — S. Paulo, 1939.
- 22 — DAGUIN, A. — *Traité de Physique*, vol. IV, ed. Lagrange & Cia., — Paris, 1868.
- 23 — DEL NEGRO, C. e VETTORI, L. — *Análise Espectrográfica Quantitativa pelo Método da Chama*, in III Cong. Sul Americano de Química, vol. IV — Rio de Janeiro, 1937.
- 24 — FULLER, M. L. e STANDEN, G. W. — *The Validity of Spectrochemical Analysis Conducted According to the Tentative Method E 26 — 35T*, in ASTM Bulletin, n.º 109, Março 1941.
- 25 — FRIESE, H. — *Le Pouvoir Résolvent des Couches Photographiques*, IX.º Congrès International de Photographie, ed. Revue d'Optique Paris, 1936.
- 26 — GERLACH, Walther und GERLACH, Werner — *Die Chemische Emissionen Spektralanalyse*, L. Voss, Leipzig, 1933.
- 27 — GRIGNARD, V. — *Traité de Chimie Organique*, tome II, Masson, — Paris, 1936.
- 28 — HENRI, V. — *Structure des molécules*, Hermann — Paris, 1925.
- 29 — HENRICH, F. — *Les theories de La Chimie Organique*, Payot — Paris, 1925.
- 30 — HERZ, W. — *Les Bases Physico-Chimiques de la Chimie Analytique*, ed. Gauthier Villars — Paris, 1909.

- 31 — HESS, T. M., OWENS, J. R. and REINHARDT, L. G. — *Analysis of Organic Materials for Traces of Metallic Impurities*, in Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its Applications, J. Wiley N. York, 1940.
- 32 — HEVEST, Georg von — *Chemical Analysis by X-Rays and its Applications*, ed. McGraw-Hill — N. York, 1932.
- 33 — HOPPE, Edmond — *Histoire de la Physique*, trad. franc. ed. Payot — Paris, 1928.
- 34 — HOWELL, H. G. — *The Detection and estimation of molecules in the stars*, in Proceedings of the Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its Applications, ed. J. Wiley & Sons — N. York, 1940.
- 35 — JAYCOX, E. K. e RUEHLE, A. E. — *Quantitative Spectrochemical Analysis of Alloys, Solutions and Powders*, in Proc. of The Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its Applications, ed. J. Wiley e Sons — N. York, 1940.
- 36 — JOB, P. — *Les Méthodes Physiques Appliquées à la Chimie*, Ed. G. Doin, — Paris, 1926.
- 37 — KAISER, H. — *Die Genauigkeit bei Quantitativen Spektralanalyse*, in *Zeitschrift für technische Physik*, vol. 17, n.° 7, 1936.
- 38 — KAISER, H. — *Beiträge zur quantitative Spektralanalyse insbesondere von Leichtmetallen* in *Metal Wirtschaft*, XVI, n.° 43, 1937.
- 39 — KAISER, H. — *Beobachtungen über Abfunktorgänge bei der Spektralanalyse von Aluminiumlegierungen*, in *Spectrochimica Acta*, vol., I n.° 1, 1939.
- 40 — KAPP, E. M. — *Spectrographic observations on urinary porphyrins*, in Proceed. Seventh Conference of Spectroscopy, J. Wiley & Sons, — N. York, 1940.
- 41 — KUIPER, G. P. — *Stellar Temperatures*, in "Temperature its Measurement and Control in Science and Industry", Am. Soc. of Physics Reinhold Publishing Corp., — N. York, 1941.
- 42 — LANGSTROOTH, G. O. — *Spectrochemical Studies of Certain of the male Hormones*, in Proc. of Seventh Conf. of Spectroscopy J. Wiley & Sons, — N. York, 1940.
- 43 — LASSIEUR, Arnold — *Électroanalyse Rapide*, ed. Les Presses Universitaires de France — Paris, 1927.
- 44 — LUNDEGARDH, H. — *Die Quantitative Spektralanalyse Der Elemente* ed. G. Fisher — Iena, 1929.
- 45 — MCCLELLAND, J. A. C. and WHALLEY, H. K. — *The Quantitative Spectrographic Analysis of Solder, Spelter, Magnesium and Aluminium Alloys*, in *Spectrochimica Acta*, vol. I, n.° 1, 1939.

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

- 46 — MAFFEI, FRANCISCO J., e BERGSTRÖM LOURENÇO, OSCAR — *A corrosão dos hidrômetros*. Bol. n.º 23 do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de S. Paulo, 1939.
- 47 — MANKOWICH, A. — *Spectrographic Analysis at the U. S. Naval Torpedo Station* — in Proc. of the Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its applications, ed. J. Wiley e Sons — N. York, 1940.
- 48 — MEGGERS, W. F. and SCRIBNER, B. F. — *Index to the Literature on Spectrochemical Analysis, 1920-1937*, ed. A. S. T. M., Filadelfia, 1939.
- 49 — MOLINARI, H. — *Química General y Aplicada a la Industria*, trad. esp. ed. Gili — Barcelona, 1920.
- 50 — MORTON, R. A. — *The Application of Absorption Spectra to the Study of Vitamins and Hormones*, ed. Hilger — Londres.
- 51 — NAMIAS, R. — *Chimica Fotografica*, vol. I, ed. "Il Progresso Fotografico" — Milão, 1924.
- 52 — NEGRESCO, TRAJAN — *Recherches Experimentales D'Analyse Quantitative sur les Alliages Metalliques*, ed. Les Presses Universitaires — Paris, 1927.
- 53 — OSTWALD, W. — *Les Principes Scientifiques de la Chimie Analytique* trad. franc. ed. Gauthier — Paris, 1903.
- 54 — PAULING, L. and GOUDSMIT, S. — *The Structure of Line Spectra*, McGraw-Hill — N. York, 1930.
- 55 — SALLES OLIVEIRA, A. DE — *Uma interessante pericia Numismatica sobre os 960 réis de 1827 R.* in *Revista Numismatica*, ano V, n.º 1-2, — S. Paulo, 1937.
- 56 — SCHEIBE, G., MARK, H., EHRENBURG, R. — *Spektroskopische und Radiometrische Analyse*, vol. I de *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, org. por W. Böttger — ed. Akad. Verlagsgesellschaft — Leipzig, 1933.
- 57 — SEYEWETZ, A. — *Le négatif en Photographie*, ed. G. Doin — Paris, 1923.
- 58 — SLAVIN, MORRIS — *Quantitative Analysis Based on Spectral Energy*, in *Industrial an Engineering Chemistry*, an ed., vol. 10, n.º 8, Agosto, 1938.
- 59 — SMITH, D. M. — *Metalurgical Analysis by the Spectrograph*, ed. British Non-Ferrous Metals Research Association — Londres, 1933.
- 60 — STROCK, L. W. — *Fundamental Features of the Photographic Process and their Special Manifestations* in *Quantitative Spectrochemical Methods*, in *Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its Applications*, ed. J. Wiley — N. York, 1940.

- 61 — TWYMAN, F. e SMITH, D. M. — *Wavelength Tables for Spectrum Analysis*, 2.^a ed. A. Hilger Ltd. — Londres, 1931.
- 62 — TWYMAN, F. — *Analyse Spectrochimique en 1938*, trad. f. Dannatt — Paris, 1939.
- 63 — URBAIN, G. — *Introduction a l'Etude de la Spectrochimie*. Hermann — Paris, 1911.
- 64 — VINCENT, H. B. and SAWYER, R. A. — *The Spectograph in the Iron Foundry*, in *Journal of Applied Physics*, vol. 8, n.º 3, Março 1937.
- 65 — VINCENT, H. A. e SAWYER, R. A. — *The spectrographic Installation at the Ford Motor Company*, Seventh Summer Conference on Spectroscopy and its Applications, ed. J. Wiley & Sons — N. York, 1940.
- 66 — WERNER, O. und RUDOLPH, W. — *Erörterung einiger Fehlerquellen der quantitativen Spektralanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Bleilegierungen* — in *Angewandte Chemie* Dez., 1938.
-

Biblioteca da Escola Politécnica
SÃO PAULO

Indice de Autores

- Angström, A. J., 13.
Appleton, J. L., 68.
Bachelard, G., 79.
Ballmann, H., 15.
Betim P. Leme, A., 16, 26, 53.
Breckpott, R., 26, 71.
Brode, W. R., 68.
Bruno Lobo, J., 17.
Bunsen, R. W., 4, 14, 21.
Cintra do Prado, L., 5.
Coster, 7.
Dalton, 1.
Davy, H., 24.
Del Negro, C., 24.
Dewar, J., 15.
Duclaux, J., 32.
Eberardh, 37.
Feussner, 29, 60.
Foucault, 14.
Fraunhofer, J., 13.
Gerlach, W., 16, 24, 26, 46, 48,
49, 59, 60, 65, 68, 69, 73, 75.
Gouy, 22.
Gramont, A., 5, 11, 15, 16, 44,
45, 57, 67.
Harrison, G. R., 19.
Hartley, W. N., 11, 15.
Hemsalech, G. A. 15, 22, 28, 60.
Herschel, J., 14.
Hess, T. M., 68.
Hevesy, G., 7.
Janssen, J., 15.
Jaycox, E. K., 25, 67.
Jeantet, P., 32.
Job, P., 79.
Jones, H. C., 15.
Kaiser, H., 63, 65, 83.
Kirchhoff, G., 4, 14, 21.
Lavoisier, A. L., 1.
Leonard, A. G., 15.
Linström, 55.
Liveing, C. D., 15.
Lockyer, J. N., 15, 20, 24.
Lowe, F., 5.
Lundegardh, H., 16, 22, 24, 35,
57; 58.
Neculcea, A., 28.
Negresco, T., 28.
Neuhäusser, A., 16, 41.
Newton, I., 13.

Ostwald, W., 2.
Owens, J. S., 68.

Pollock, J. H., 15.
Proust, 1.

Reinhardt, L. G., 68.
Richter, 1.
Ruehle, A. E., 25, 67.

Sawyer, R. A., 9, 25, 29.
Scheibe, G., 16, 41, 49, 52, 55.
Schnettler, O., 16, 49, 52, 55.
Schuster, A., 15, 28, 60.

Schwarzschild, 36, 37.
Slavin, M., 16, 53.

Talbot, 14.
Truchot, P., 15.
Twyman, F., 10, 19, 55, 72.

Vettori, L., 24.
Vincent, H. B., 9, 25, 29.

Watteville, Ch., 22.
Wenzel, 1.
Wheatstone, 14.
Wollaston, 13.