



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA



LOQ 4001 - Análise Instrumental

Espectroscopia de absorção e emissão atômica

Profa. Talita M. Lacerda (Sala 8 – DEBIQ)
talitalacerda@usp.br

02.05.2016

TÉCNICAS DE ANÁLISE

Classificação das Técnicas de Análise

Métodos Eletroanalíticos

Potenciometria

Condutimetria

Métodos Espectrométricos

UV-Visível

Infravermelho
e
RMN

Absorção Atômica
e
Emissão Atômica

Espectroscopia Molecular

Espectroscopia Atômica

Métodos Cromatográficos

Cromatografia
Gasosa

Cromatografia
Líquida

INTRODUÇÃO

Espectroscopia: estudo da interação de sistemas físicos com a radiação eletromagnética

Espectroscopia atômica: Baseada em medidas da luz absorvida ou emitida pelos elementos de uma amostra



Determina os elementos que estão presentes e a respectiva concentração

INTRODUÇÃO

ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

Espectroscopia de
Absorção Atômica
(AAS)

Espectroscopia de
Emissão Atômica
(AES ou OES)

Nos dois métodos há necessidade de **atomização** da amostra.

Esta é uma etapa de grande importância para a qualidade do método.

INTRODUÇÃO

Técnica que tem como objetivo a determinação da **composição elementar** de um analito

Exemplo:

Teor médio de elementos minerais em água de coco natural por **ICP OES**

Article

Determination of Metals in Brazilian Coconut Water Using an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer

*Rafael A. de Sousa, Nivaldo Bacchan and Solange Cadore**

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13084-971 Campinas - SP, Brazil

*ICP OES: Espectrometria de emissão ótica com plasma

INTRODUÇÃO

APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

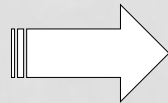
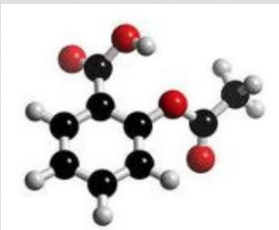
Determinação de elementos inorgânicos em diversos tipos de amostras (análises qualitativas e quantitativas):

- **Análises clínicas:** sangue, urina, cabelo
- **Análises forenses:** Pb (projéteis), elementos tóxicos (envenenamentos)
- **Amostras ambientais:** águas, solos, rochas, sedimentos, ar atmosféricos (chaminés)
- **Materiais metalúrgicos:** ligas (pureza ou presença de contaminantes)
- **Alimentos naturais e/ou processados**
- **Aditivos** para alimentos, medicamentos, cosméticos...

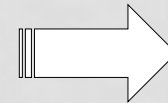
INTRODUÇÃO

- Espectroscopia atômica: substância que está sendo analisada é decomposta em átomos por meio de uma **chama**, um **forno** ou um **plasma**
- **Quantidade de cada elemento:** determinada pela *absorção ou emissão de radiação visível ou ultravioleta (UV-Vis)* pelos átomos no estado gasoso

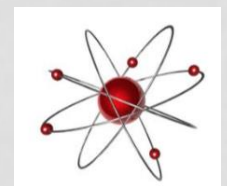
AMOSTRA



2000–8000 K



ÁTOMOS



**Alta temperatura:
VAPORIZAÇÃO/DECOMPOSIÇÃO**

INTRODUÇÃO

- **Concentração dos átomos no vapor:** determinadas pela medida da **absorção** ou da **emissão** de radiação em determinados **comprimentos de onda**

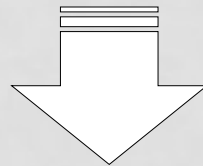
VANTAGENS

- Alta **sensibilidade**
- Capacidade de **distinguir** um elemento de outro em amostras complexas
- Análise **simultânea** de vários elementos
- Várias amostras podem ser analisadas **automaticamente**
- Íons na fase vapor podem ser analisados por **espectroscopia de massas**

INTRODUÇÃO

- Concentrações determinadas em partes por milhão (**ppm, $\mu\text{g/g}$**) a partes por trilhão (**ppt, pg/g**)
- **Analito deve ser diluído a concentrações em ppm**

Técnica de **ICP OES** (Espectrometria de emissão ótica com plasma): pode apresentar exatidão e precisão na ordem de **0,1%**

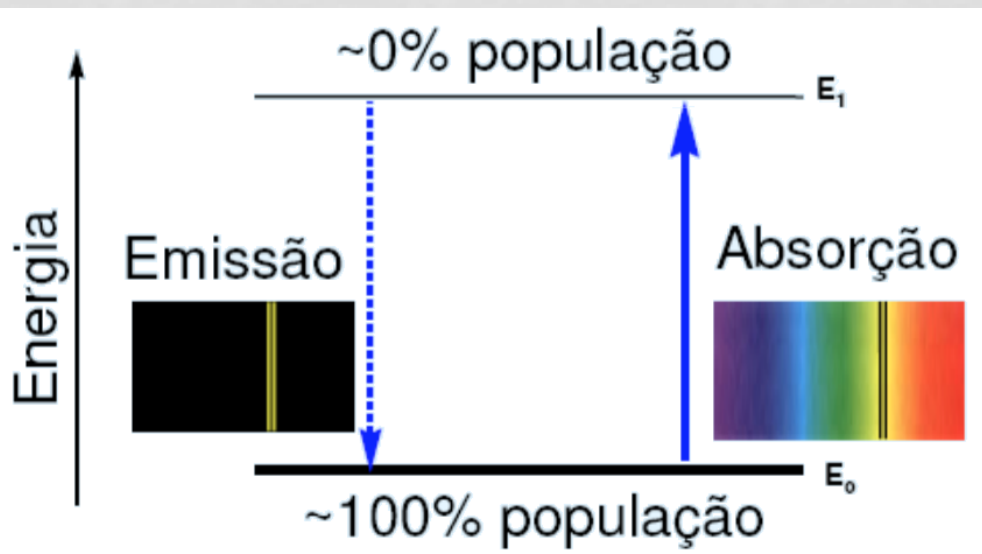


Aplicação de análise de DNA com base no teor de fósforo presente

INTRODUÇÃO

O processo de absorção de luz pelos átomos:

- **Átomos gasosos** no **estado fundamental** absorvem **energia radiante** em comprimentos de onda específicos e que são capazes de promover a **excitação eletrônica** de elétrons da camada de valência



$$\Delta E = E_1 - E_0 = hc/\lambda$$

h = constante de Plank

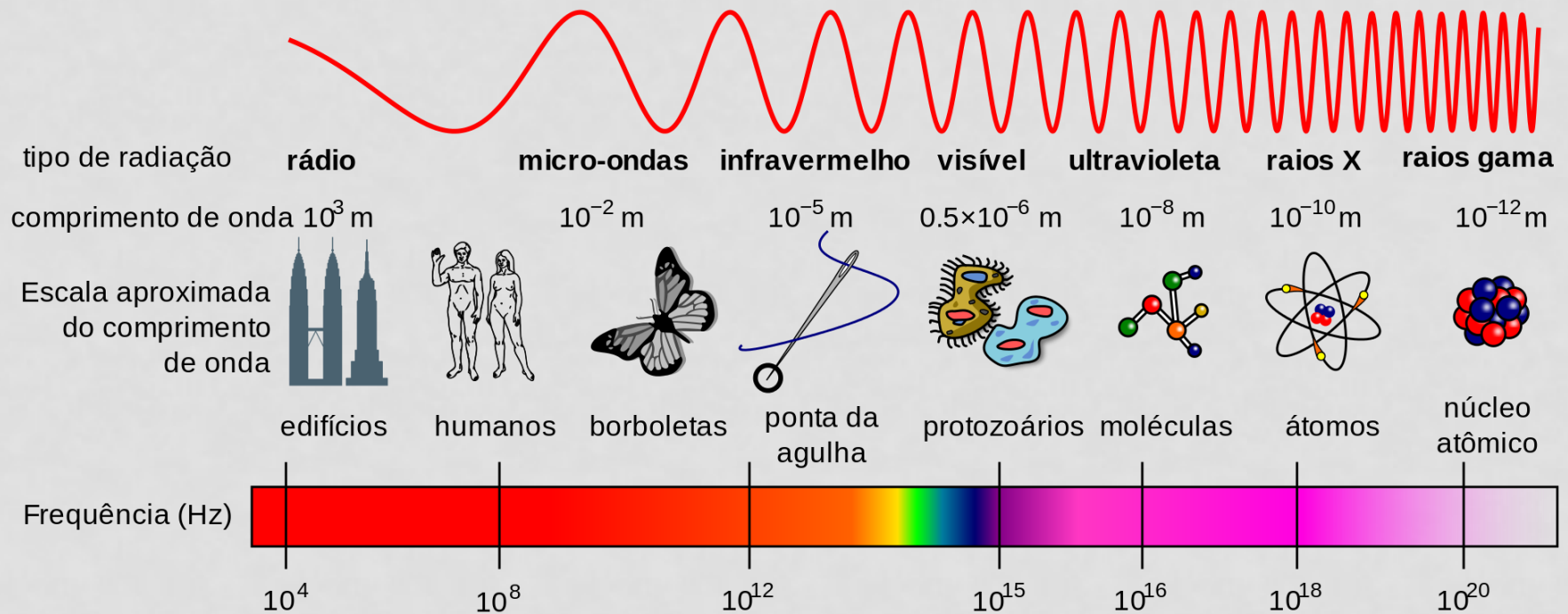
c = velocidade da luz no vácuo

λ = comprimento de onda
(característico dos elementos)

ΔE é inversamente
proporcional ao λ

INTRODUÇÃO

- **Espectro eletromagnético:**



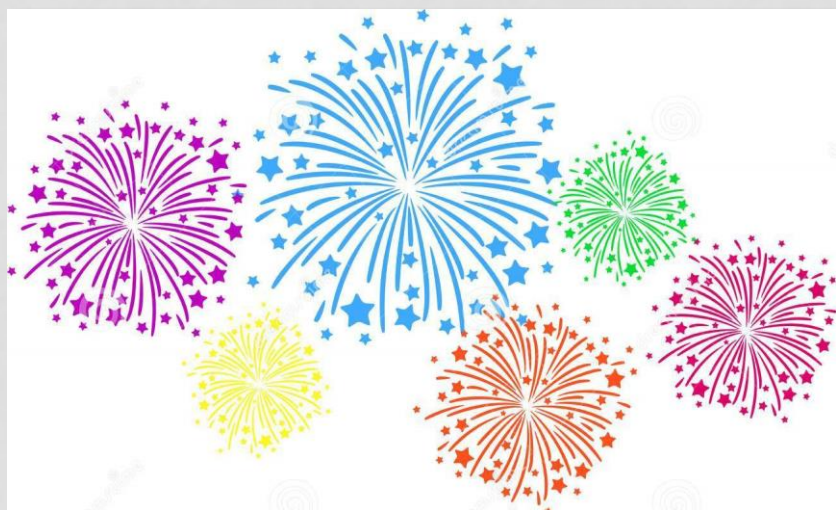
- **Luz visível + outras frequências:** formas de energia
- **UV-VIS (180 – 800 nm):** importante para a espectroscopia atômica

INTRODUÇÃO

Teste de
chama



FLAME TEST COLOURS

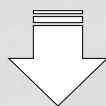


Pavio – Combustão – Energia para excitação eletrônica

- Retorno ao estado fundamental com emissão de energia radiante (fóton) de comprimento de onda específico

INTRODUÇÃO

Cada elemento químico possui órbitas de energia com valores diferenciados



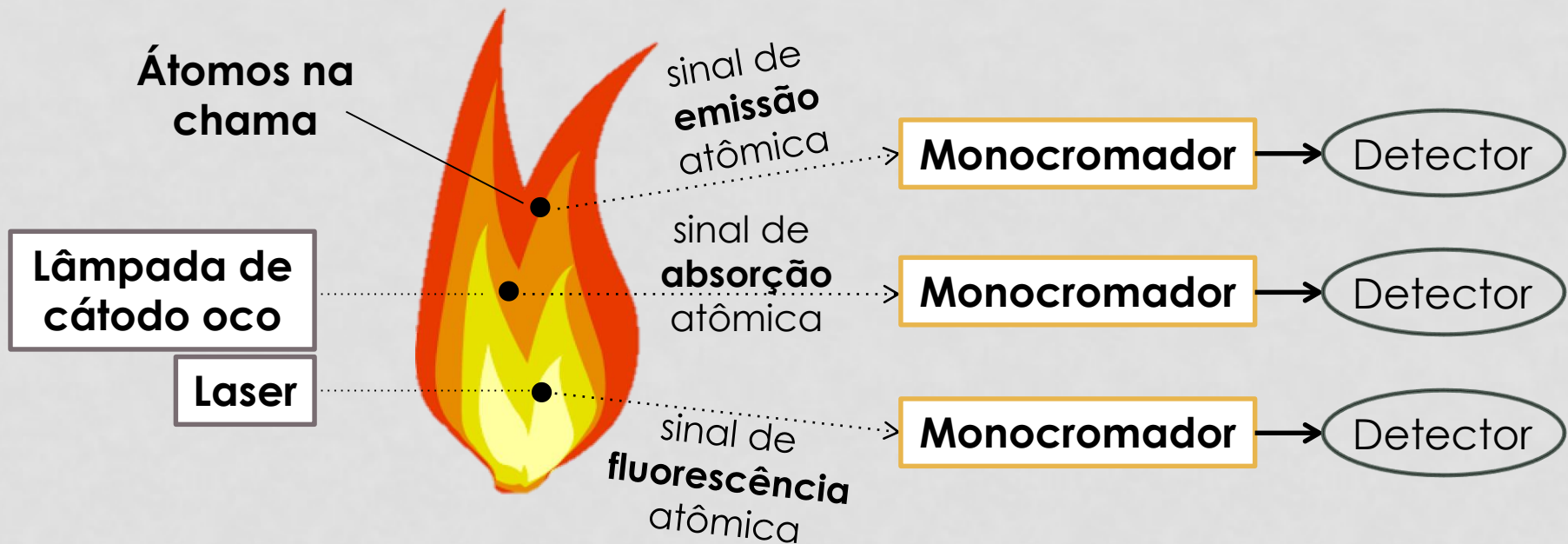
FÓTON DE ENERGIA EMITIDO SERÁ
DIFERENTE PARA CADA UM

Exemplos.

- Oxalato de estrôncio (SrC_2O_4) ou nitrato de estrôncio ($(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$): íons $\text{Sr}^{2+} \rightarrow$ cor **vermelha**;
- Cloreto ou nitrato de cobre (CuCl_2 e $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$), íons $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$ cor **verde** ou **azul**.



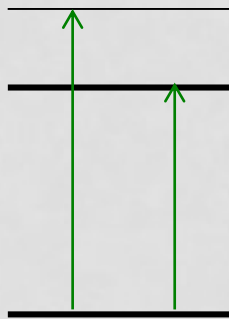
VISÃO GERAL DA TÉCNICA



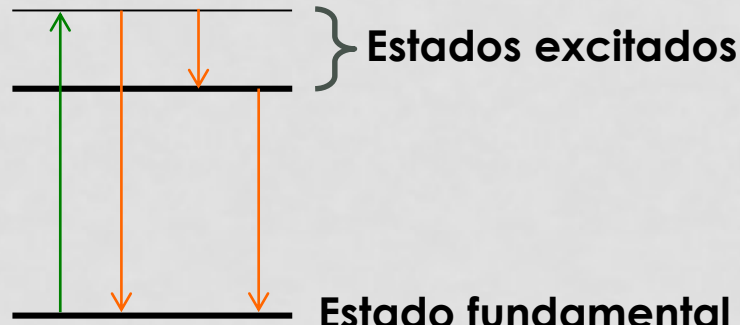
Emissão



Absorção



Fluorescência



VISÃO GERAL DA TÉCNICA

- **Três formas** de espectroscopia atômica:

ABSORÇÃO ATÔMICA

- Amostra líquida aspirada para dentro de uma chama a **2000-3000 K**
- Líquido **evapora** e **sólido é atomizado** na chama

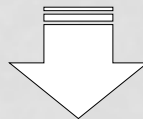


Lâmpada de cátodo oco

- **Cátodo** (p. ex., Fe) **bombardeado** com **íons Ne^+** ou de **Ar^+** de energia elevada;
- **Átomos** de Fe excitados se **vaporizam** e **emitem luz** com a mesma frequência absorvida pelos átomos de Fe do analito;
- **Detector** mede a quantidade de **luz** que passa **através da chama**.

VISÃO GERAL DA TÉCNICA

Absorção atômica vs. Absorção molecular



Largura da banda de radiação que é absorvida/emitada

**Espectros de absorção ótica
de líquidos e sólidos**

10 – 100 nm

**Espectros de átomos
no estado gasoso**

~ 0,001 nm

VANTAGEM

Via de regra: ausência de superposições entre os espectros de elementos diferentes em uma mesma amostra

VISÃO GERAL DA TÉCNICA

- **Três formas** de espectroscopia atômica:

ABSORÇÃO ATÔMICA

- Amostra líquida aspirada para dentro de uma chama a **2000-3000 K**
- Líquido **evapora** e **sólido é atomizado** na chama

FLUORESCÊNCIA ATÔMICA

Átomos da chama são irradiados com um **laser**, são promovidos a um **estado excitado** e podem **fluorescer** ao retornar ao estado fundamental

EMISSÃO ATÔMICA

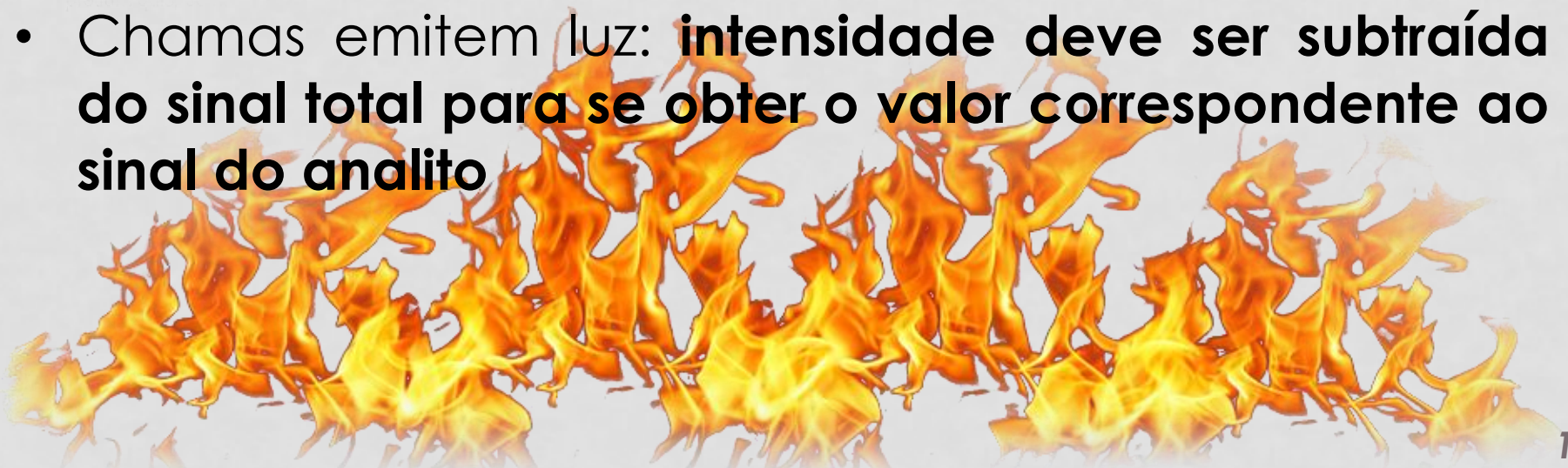
Colisões no plasma promovem átomos a estados eletrônicos excitados (emissão ao retornar ao estado fundamental)

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

Analito é *atomizado* 

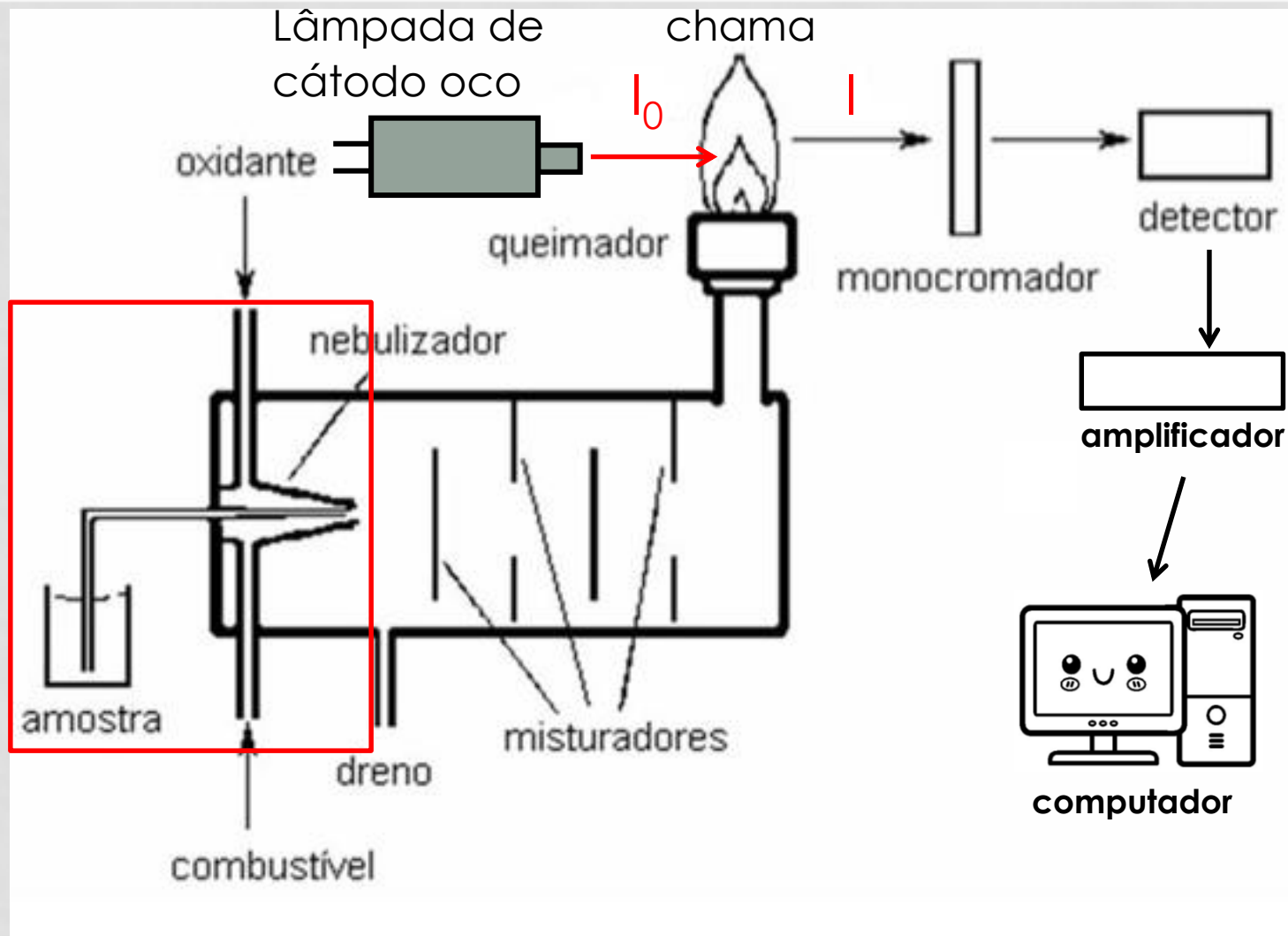
- CHAMA
- FORNO AQUECIDO ELETRICAMENTE
- PLASMA

- **Atomizador de chamas:** comum em equipamentos mais antigos
- Chamas emitem luz: **intensidade deve ser subtraída do sinal total para se obter o valor correspondente ao sinal do analito**

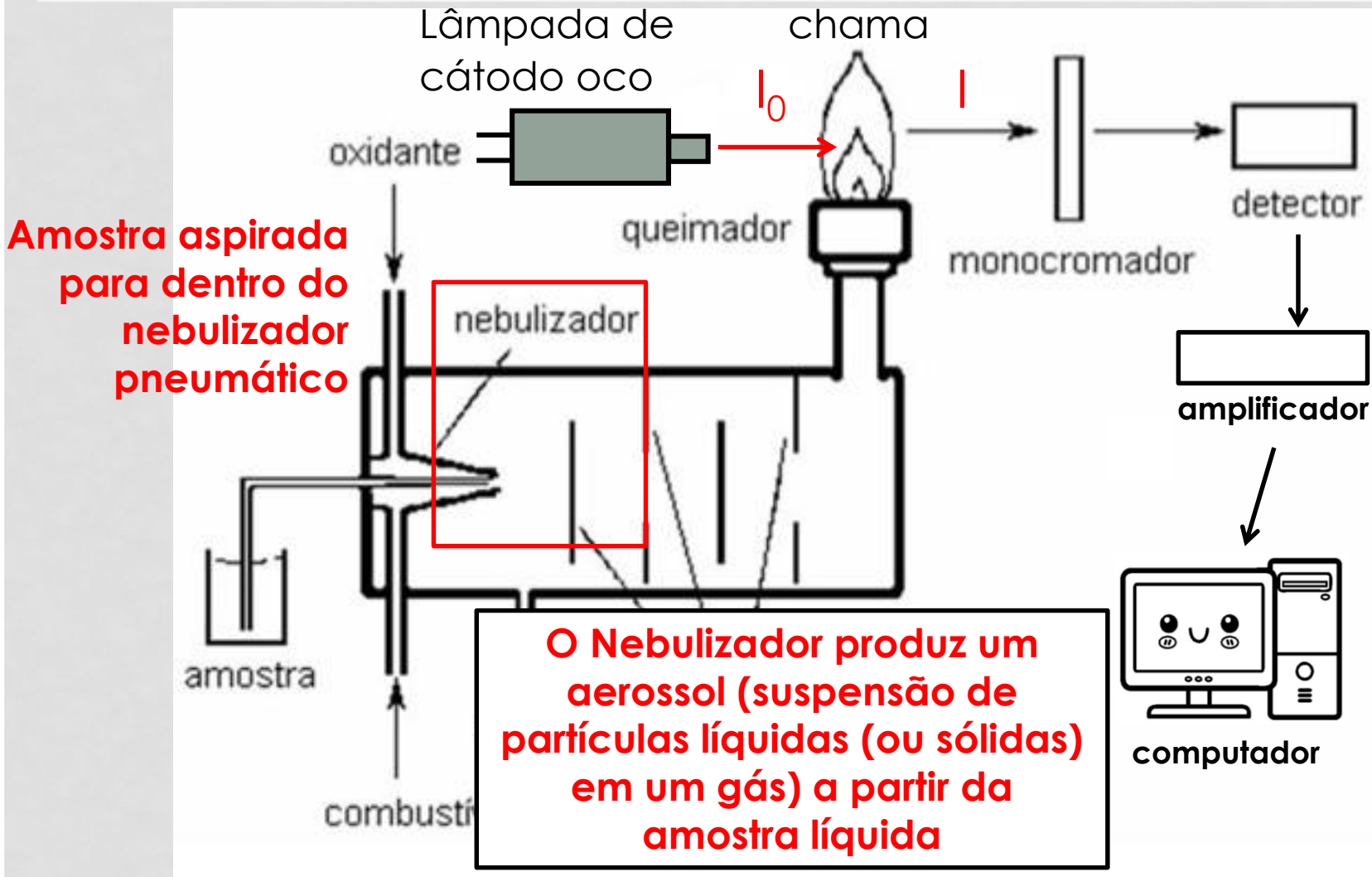


CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

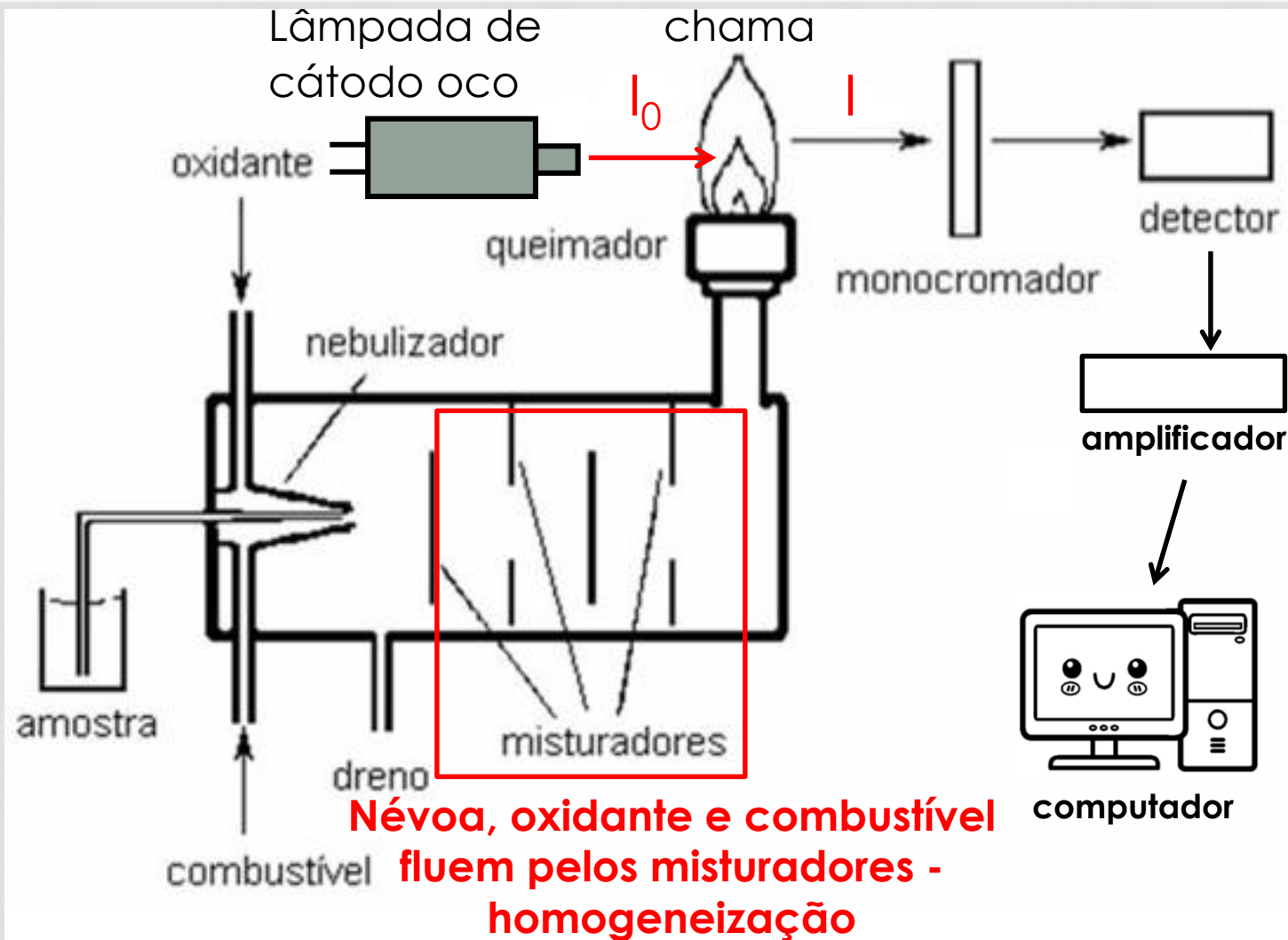
Queimador por mistura prévia



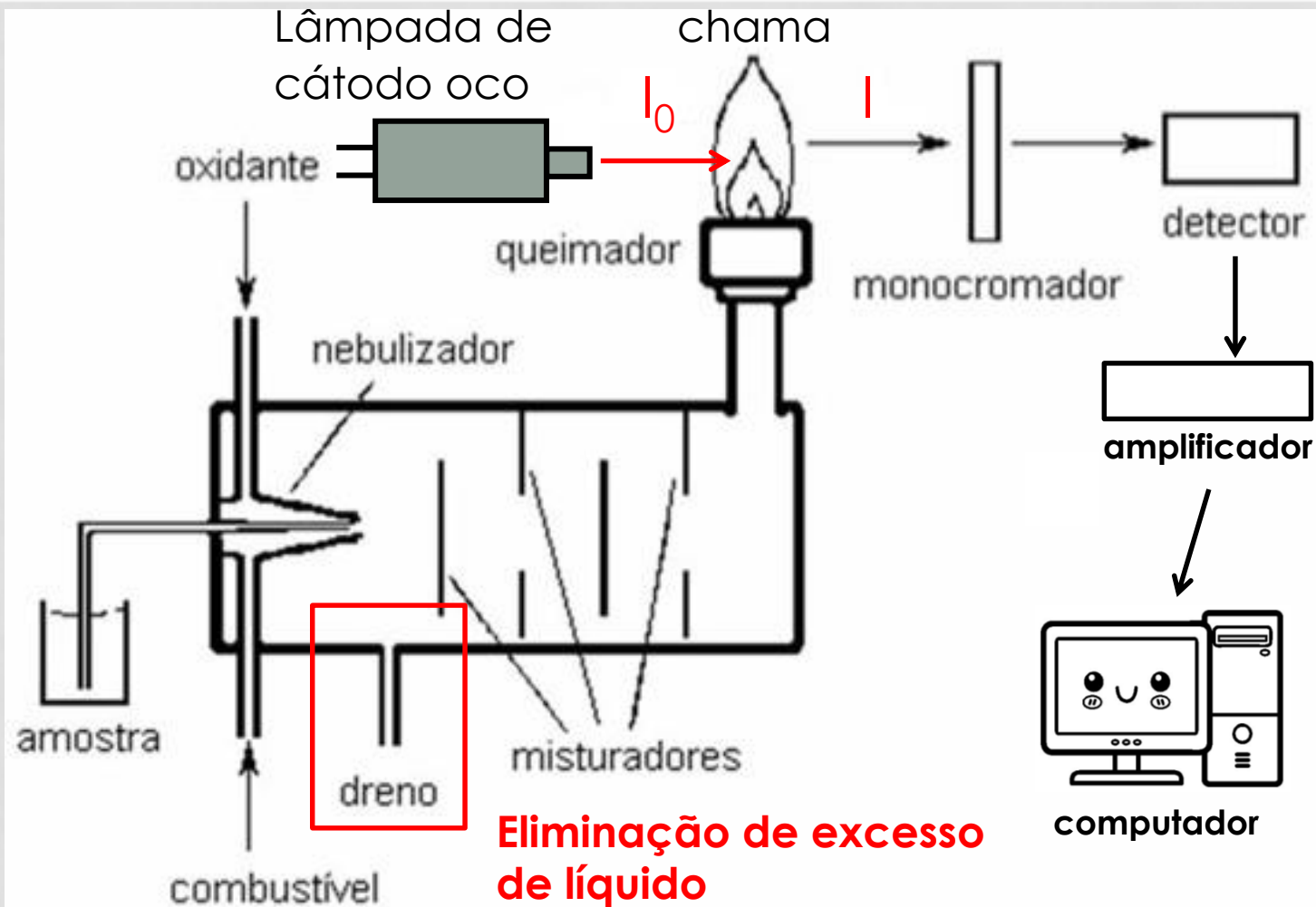
CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



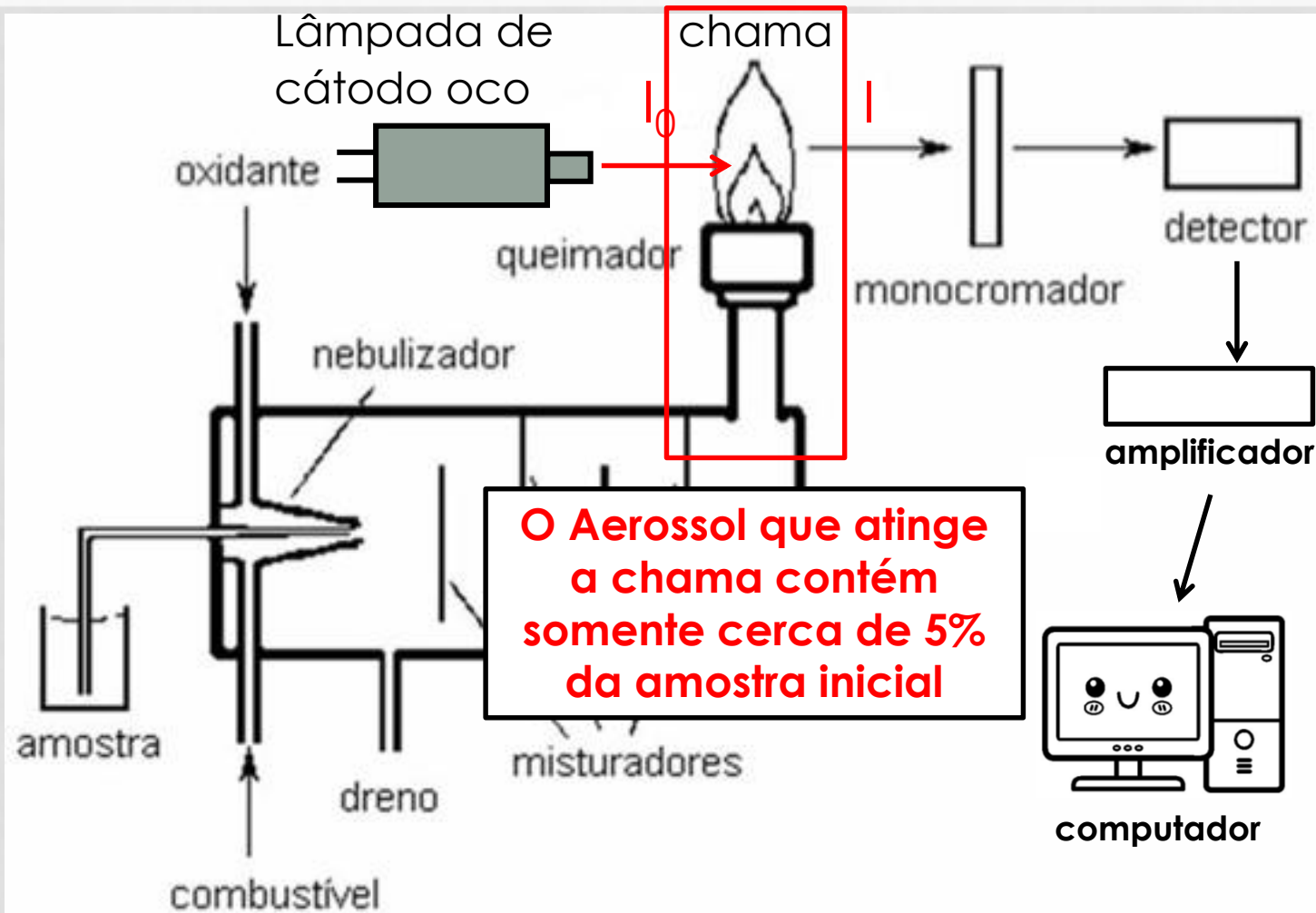
CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



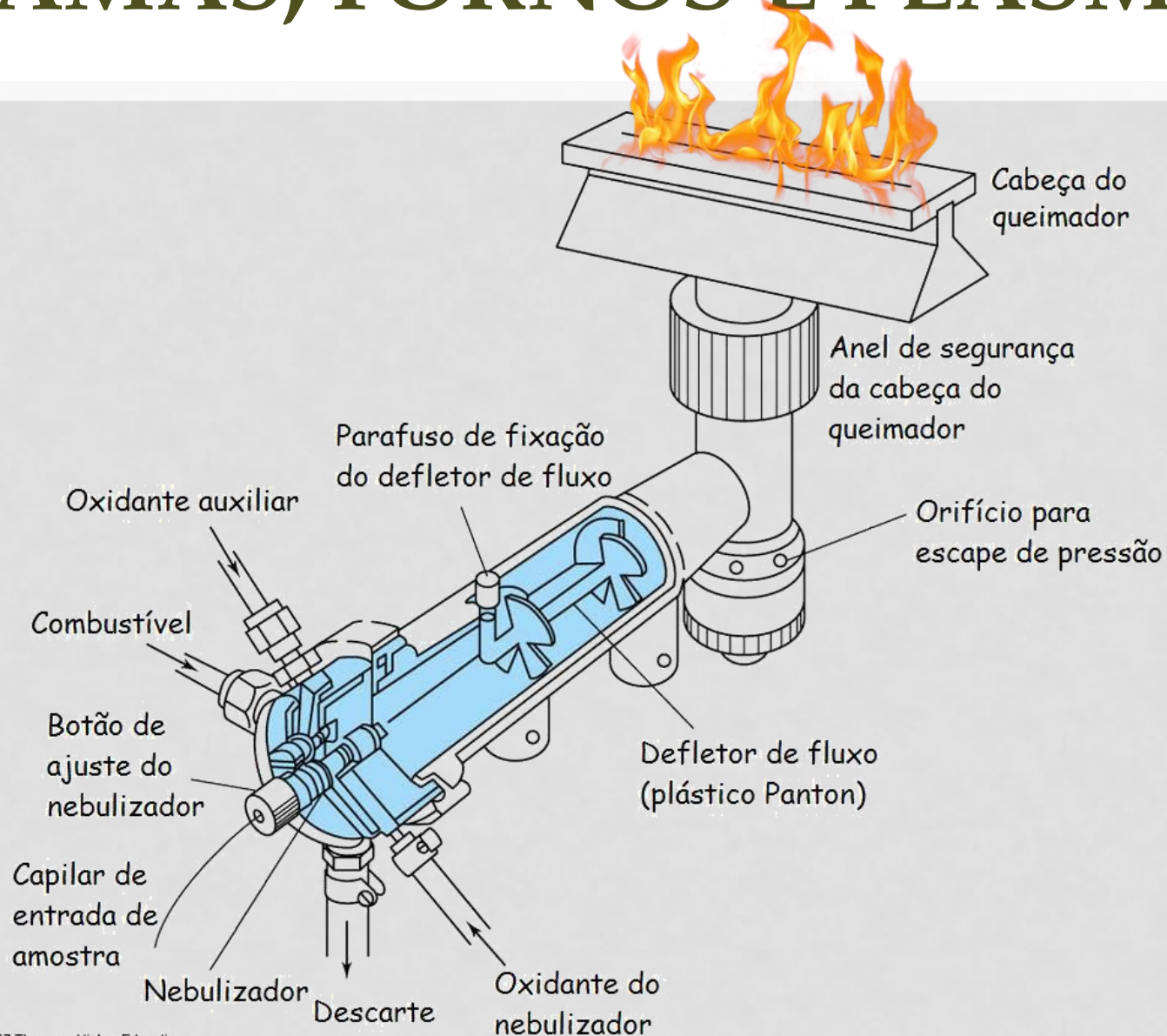
CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



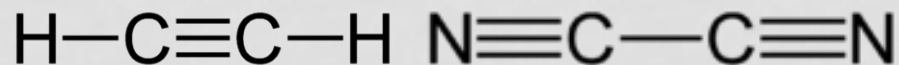
CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

- **Combinação mais comum combustível/oxidante:**
acetileno e ar ($T_{\text{chama}} = 2400 - 2700 \text{ K}$)

Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno	Ar	2400 - 2700
Acetileno	Óxido nitroso (N_2O)	2900 - 3100*
Acetileno	Oxigênio	3300 - 3400
Hidrogênio	Ar	2300 - 2400
Hidrogênio	Oxigênio	2800 - 3000
Cianogênio	Oxigênio	4800



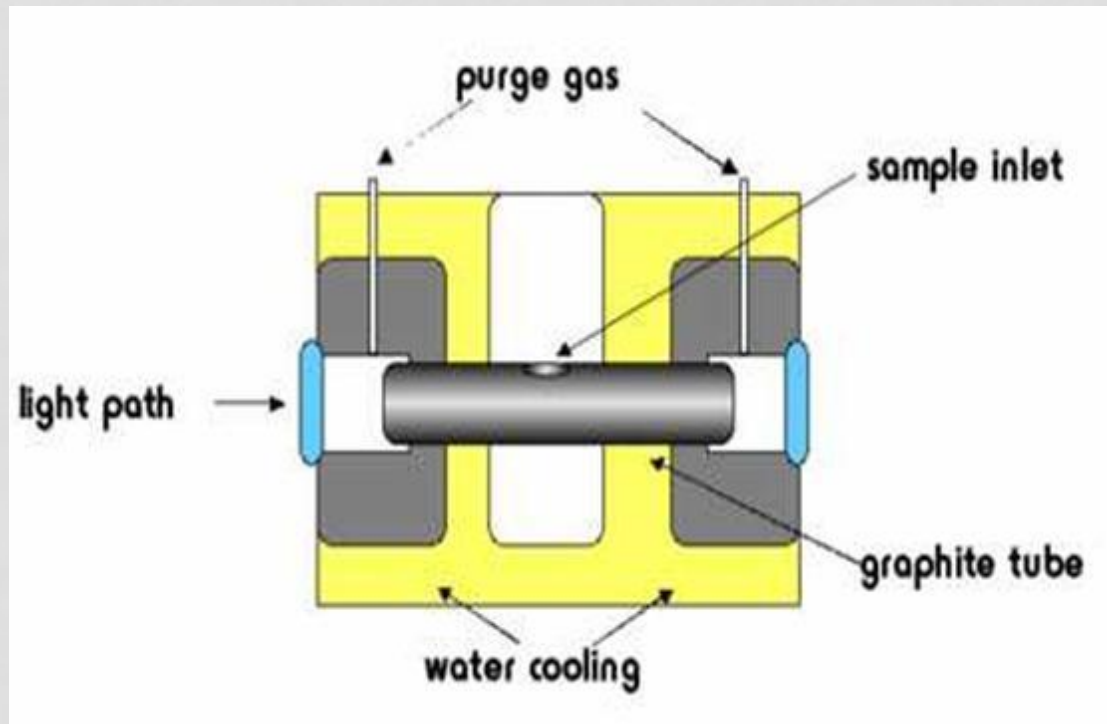
* para atomização de elementos com alto ponto de ebulição (elementos refratários)

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

- **Gotículas** que conseguem entrar na chama **evaporam: sólido residual vaporiza** e se decompõe em **átomos**
- **Chamas “ricas”**: contém maiores proporções de **combustível** em relação ao oxidante. Excesso de carbono reduz óxidos e hidróxidos metálicos, o que resulta em uma **maior sensibilidade**
- **Chamas “pobres”**: contém maiores proporções de **oxidante** em relação ao combustível. **Temperaturas maiores** são atingidas

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

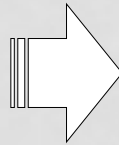
- **Forno de grafite:** oferece **maior sensibilidade** e requer **menos amostra**



Corrente de **argônio**; $T_{max} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (7s)

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

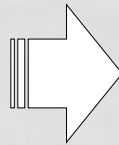
Espectroscopia de chama



- Tempo de residência do analito no caminho ótico **< 1 s**;
- Volume de injeção: **1-2 mL**

VS.

Forno de grafite



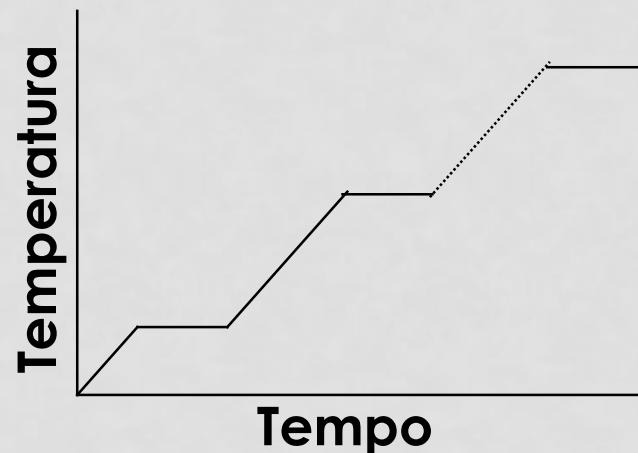
- Tempo de residência do analito no caminho ótico: **vários segundos** (maior sensibilidade);
- Volume de injeção: **1 µL** (injeção manual: precisão de 5-10%; **injeção automática: precisão de ~1%**)

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

Programa de temperatura do forno:

- **Secagem (50 - 200 °C):** Eliminação do solvente
- **Calcinação (200 - 800 °C):** Eliminação da matriz (mineralização)
- **Atomização (2000 - 3000 °C):** Produção de vapor atômico

Forno é aquecido em etapas para atomizar corretamente a amostra



CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

Exemplo.

Teor de ferro em uma proteína:

- **10 μL** de amostra contendo 0,1 ppm de Fe (forno a 90 °C)

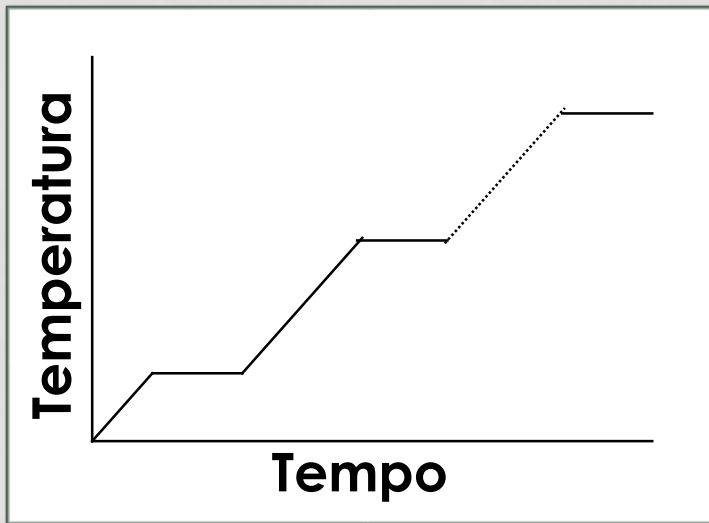
- **Secagem** a 125 °C por 20 s

- **Queima** a 1400 °C por 60 s

(destruição da matéria orgânica = pirólise)

- **Atomização*** a 2100 °C por 10 s
(absorbância atinge valor máximo e diminui com a evaporação do Fe)

- **Eliminação de resíduos** a 2500 °C por 3 s



* Momento em que é medido o sinal analítico
(absorbância integrada no tempo)

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

Utilização de gases de purga (argônio ou nitrogênio)

- Ocorre em todas as etapas, exceto na atomização
- Remove gases produzidos na secagem e calcinação
- Reduz a oxidação do tubo
- Evita a produção de gases tóxicos durante a atomização

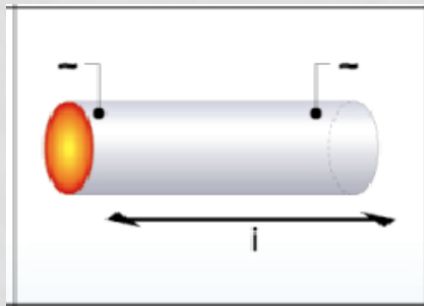
IMPORTANTE.

No desenvolvimento de um novo método para um novo tipo de amostra: **registro do sinal em função do tempo**

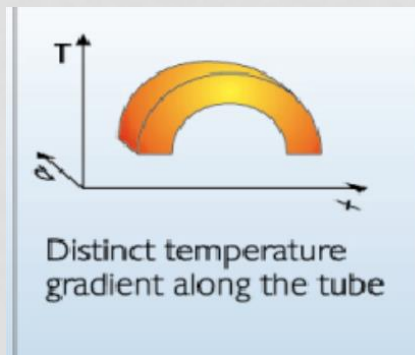
Interferentes: fumaça durante a queima, brilho avermelhado do forno quente...

CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

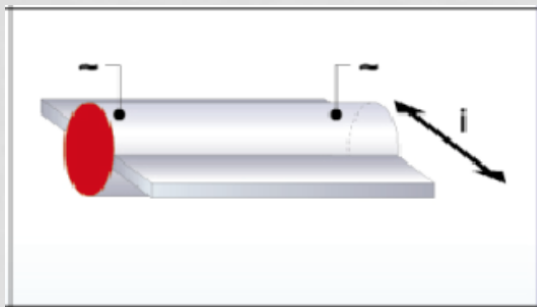
*Forno de aquecimento transversal vs.
Forno de aquecimento longitudinal*



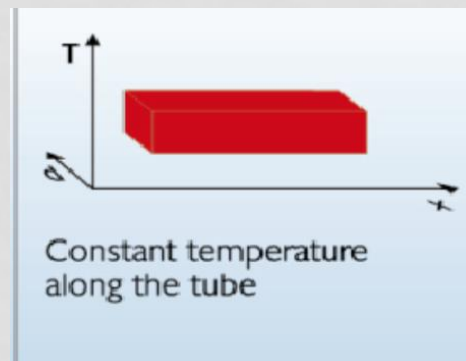
Longitudinal



Centro do forno é mais quente que as extremidades
“EFEITO DE MEMÓRIA”



Transversal



Temperatura quase uniforme em todo o forno

Menor “EFEITO DE MEMÓRIA”

ANÁLISE DE SÓLIDOS

- **Amostragem direta de sólidos:** análise de sólido sem prévia manipulação

Amostra sólida pesada em uma plataforma de grafite



Parte inferior do forno

Exemplo.

Análise de traços de tungstênio* em componentes industriais

- 0,1 a 100 mg de amostra – Forno aquecido a 2600 °C (atomização APENAS de impurezas)
- Após várias corridas, análise do material residual (tungstênio)

* p.f. = 3410 °C

MODIFICADORES DE MATRIZ

- **MATRIZ:** Tudo que está presente em uma amostra mas que não corresponde ao analito
- **IDEALMENTE:** Matriz deve ser decomposta e evaporada durante a etapa de queima

**MODIFICADOR DE
MATRIZ**

*Matriz mais volátil
Analito menos volátil*

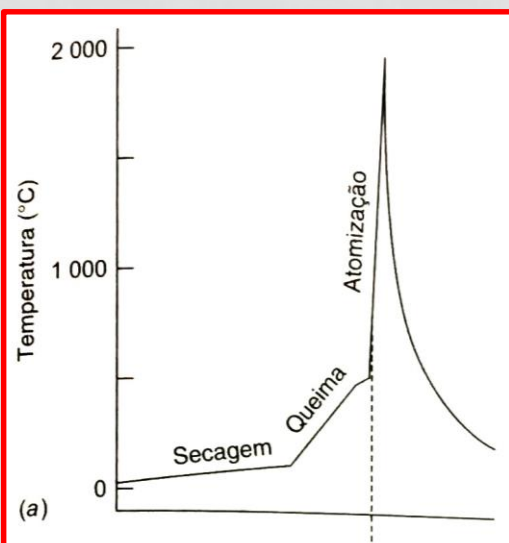
**Perdas de
analito na
queima**

Exemplo 1.

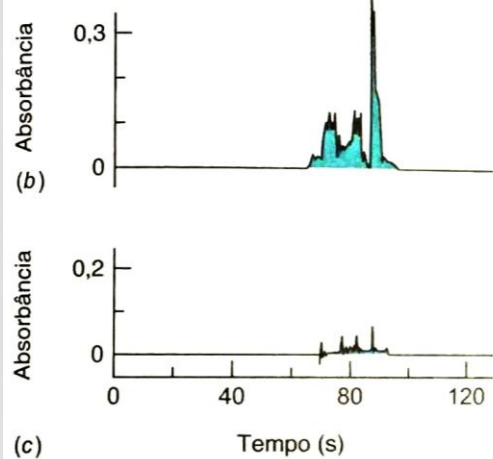
- NH_4NO_3 (nitrato de amônio) é um modificador de matriz que pode ser adicionado à água do mar para reduzir a interferência do NaCl

MODIFICADORES DE MATRIZ

Determinação de manganês (Mn) em água do mar

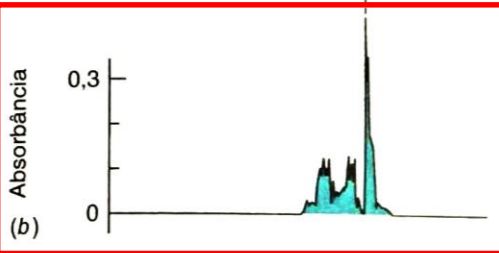
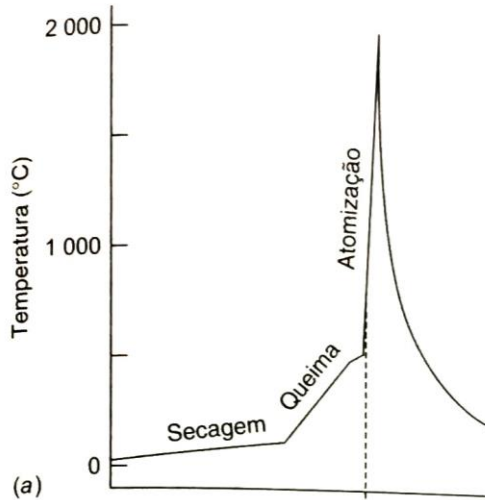


Perfil de temperatura da análise

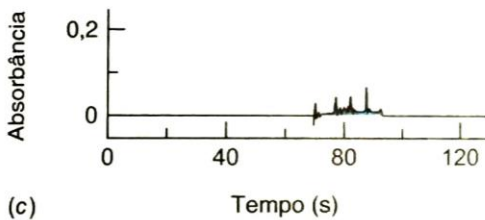


MODIFICADORES DE MATRIZ

Determinação de manganês (Mn) em água do mar



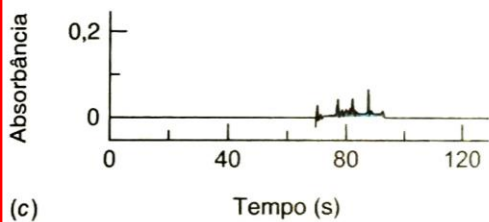
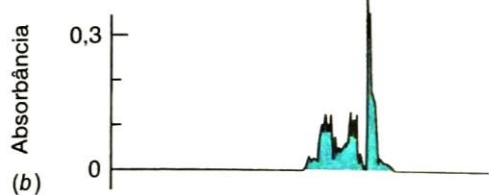
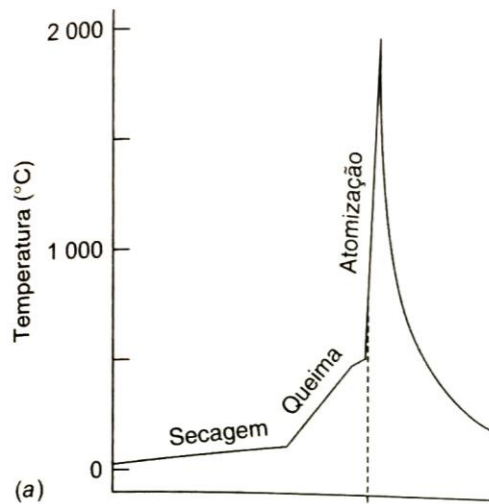
Amostra sem a adição de nitrato de amônio



Absorção aparente majoritariamente devido à **dispersão da luz** causada pela **fumaça** produzida durante o aquecimento do **NaCl**

MODIFICADORES DE MATRIZ

Determinação de manganês (Mn) em água do mar



NH_4NO_3 reage com NaCl para formar **cloreto de amônio** (NH_4Cl) e **nitrito de sódio** (NaNO_2) → **EVAPORAM DE MANEIRA LIMPA, SEM PRODUZIR FUMAÇA**

Adição de NH_4NO_3

MODIFICADORES DE MATRIZ

Exemplo 2.

- **$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$** (nitrato de paládio) é um modificador de matriz que pode ser **adicionado à água do mar** para **diminuir a volatilidade do antimônio** (Sb);
- Sem o nitrato de paládio, **~90% do antimônio é perdido** durante o aquecimento a **1250 °C**;
- Na presença do modificador, a água do mar pode ser evaporada a **1400 °C sem perda de antimônio**.

MODIFICADORES DE MATRIZ

Exemplo 3.

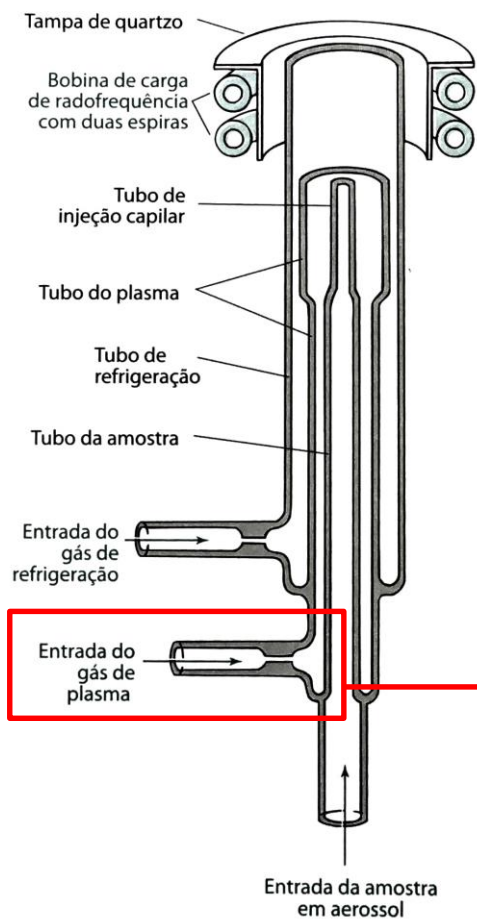
- **Mg(NO₃)₂** (nitrato de magnésio) aumenta a **temperatura de atomização do alumínio** (Al);
- Em altas temperaturas, **Mg(NO₃)₂** **se decompõe** formando o **MgO_(g)**, que converte o **Al** presente no analito a **Al₂O₃** durante o aquecimento;



- Em temperaturas suficientemente altas, o **Al₂O₃** **se decompõe** em Al e O, e o **Al evapora**;
- Evaporação do Al retardada pela presença do MgO
- **Modificador de matriz que aumenta o p.e. do analito**

PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP)

DUAS VEZES MAIS QUENTE QUE A CHAMA DE COMBUSTÃO



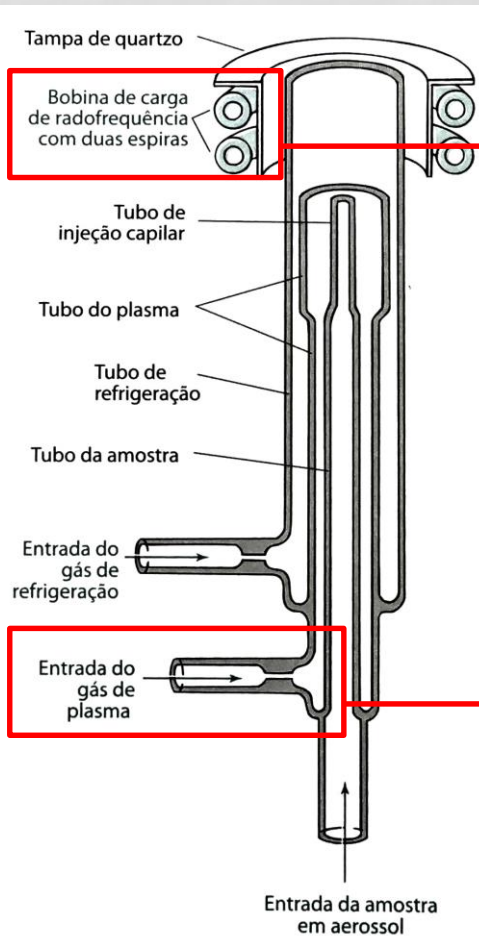
Temperatura mais elevada, **estabilidade** e ambiente quimicamente **inerte** da atmosfera de argônio:

eliminam a maioria das interferências presentes nas análises de chama

Argônio de alta pureza alimentado pela entrada de gás de plasma

PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP)

DUAS VEZES MAIS QUENTE QUE A CHAMA DE COMBUSTÃO



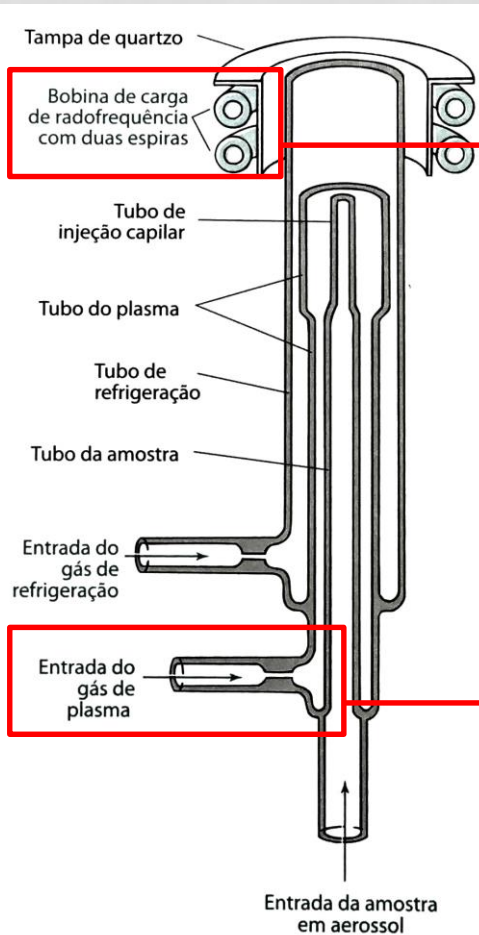
Bobina de Tesla emite uma faísca

Gás Ar se **ioniza**, elétrons livres são **acelerados** e **colidem** com átomos, **transferindo energia** para todo o gás

Argônio de alta pureza alimentado pela entrada de gás de plasma

PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP)

DUAS VEZES MAIS QUENTE QUE A CHAMA DE COMBUSTÃO



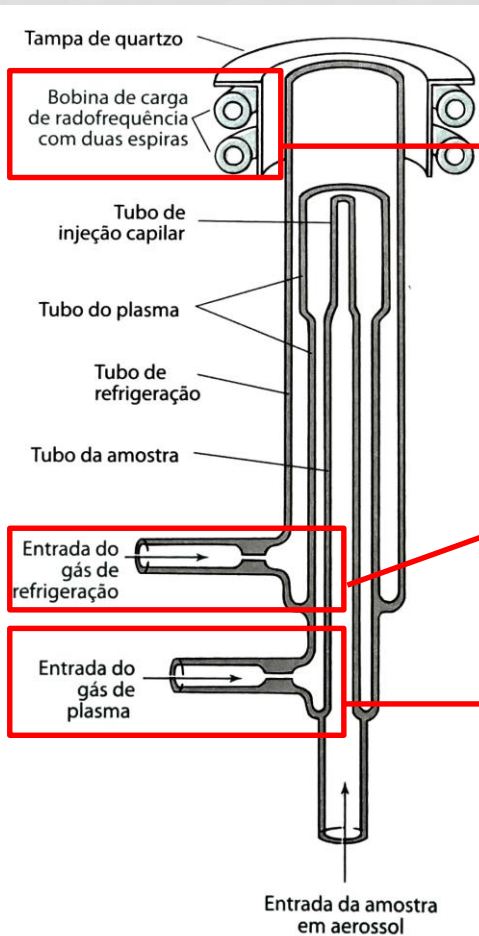
Bobina de Tesla emite uma faísca

Elétrons absorvem energia suficiente da bobina para manter a temperatura no plasma entre **6000 e 10000 K**

Gás Ar de alta pureza alimentado pela entrada de gás de plasma

PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP)

DUAS VEZES MAIS QUENTE QUE A CHAMA DE COMBUSTÃO



Bobina de Tesla emite uma faísca

Gás de refrigeração (argônio) protege o sistema contra *superaquecimento*

Gás Ar de alta pureza alimentado pela entrada de gás de plasma

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

TEMPERATURA →

Determina o grau com que uma **amostra se decompõe em átomos** e a probabilidade de um determinado **átomo** (ou **fração de átomos**) estar no estado **fundamenta, excitado ou ionizado**

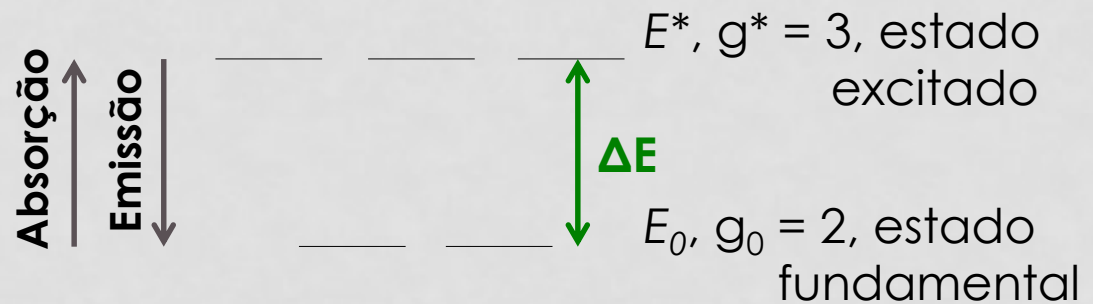
Distribuição de Boltzmann:

- Relaciona a **temperatura** com a **fração de átomos** em diferentes estados de energia;
- Permite calcular a **função distribuição** para um número fracionário de partículas (N^*/N_0) ocupando um conjunto de estados de diferente energia

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Átomo com níveis de energia E_0 e E^* separados pela diferença de energia ΔE



- Átomo (ou molécula): pode ter **mais de um estado disponível (g)** em um determinado nível de energia
- Número de estados em cada nível de energia: **degeneração ou degenerescência** ($g_0 = 2$ e $g^* = 3$)

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

- *Exprime as populações relativas de estados diferentes em equilíbrio térmico*
- No equilíbrio, a população relativa de dois estados quaisquer é:

Distribuição de Boltzmann

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

Onde T é a temperatura (K) e k é a constante de Boltzmann
(= $1,381 \times 10^{-23}$ J/K)

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA POPULAÇÃO DO ESTADO EXCITADO

Aplicação da Distribuição de Boltzmann

O estado excitado de mais baixa energia de um átomo de sódio se situa $3,371 \times 10^{-19}$ J/átomo acima do estado fundamental. A degeneração do estado excitado é 2, enquanto a do estado fundamental é 1.

Qual a fração de átomos de sódio no estado excitado em uma chama de ar-acetileno a 2600K?

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA POPULAÇÃO DO ESTADO EXCITADO

Aplicação da Distribuição de Boltzmann

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{2}{1} e^{-(3,371 \times 10^{-19} \text{ J}) / [(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2600 \text{ K})]} = 1,67 \times 10^{-4}$$

Menos de 0,02% dos átomos estão no estado excitado

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA POPULAÇÃO DO ESTADO EXCITADO

Aplicação da Distribuição de Boltzmann

Se a temperatura é aumentada em 10 K

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\Delta E/kT}$$

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{2}{1} e^{-(3,371 \times 10^{-19} \text{ J}) / [(1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2610 \text{ K})]} = 1,74 \times 10^{-4}$$

Ainda, menos de 0,02% dos átomos estão no estado excitado

Mas: aumento de 4% população do estado excitado

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO E NA EMISSÃO

- No exemplo anterior: a 2600 K, mais de **99,98%** dos átomos de sódio estão no **estado fundamental**
- **Variação da temperatura em 10 K**: praticamente **não afeta** a **população** do estado fundamental e **não modifica** visivelmente o **sinal** em um experimento de **ABSORÇÃO ATÔMICA**

Mas...

Como a intensidade de **EMISSÃO** seria afetada por um aumento de 10 K na temperatura?

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO E NA EMISSÃO

Absorção

Ocorre a partir de átomos no **estado fundamental**

Emissão

Ocorre a partir de átomos no **estado excitado**

- Intensidade de emissão: proporcional à população do estado excitado
- *Como a população do estado excitado aumenta em 4% quando a temperatura aumenta 10 K, a intensidade da emissão aumenta em 4%*

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO E NA EMISSÃO

Absorção

Estabilidade da temperatura é importante, mas **não fundamental**

- **Medidas de emissão atômica:** majoritariamente executadas em um **plasma acoplado indutivamente** (temperatura mais estável que de uma chama, p. ex.)

Emissão

Fundamental que temperatura seja muito estável

Temperatura muito alta: população significativa de átomos no estado excitado

EFEITO DA TEMPERATURA NA ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

O EFEITO DA TEMPERATURA NA ABSORÇÃO E NA EMISSÃO

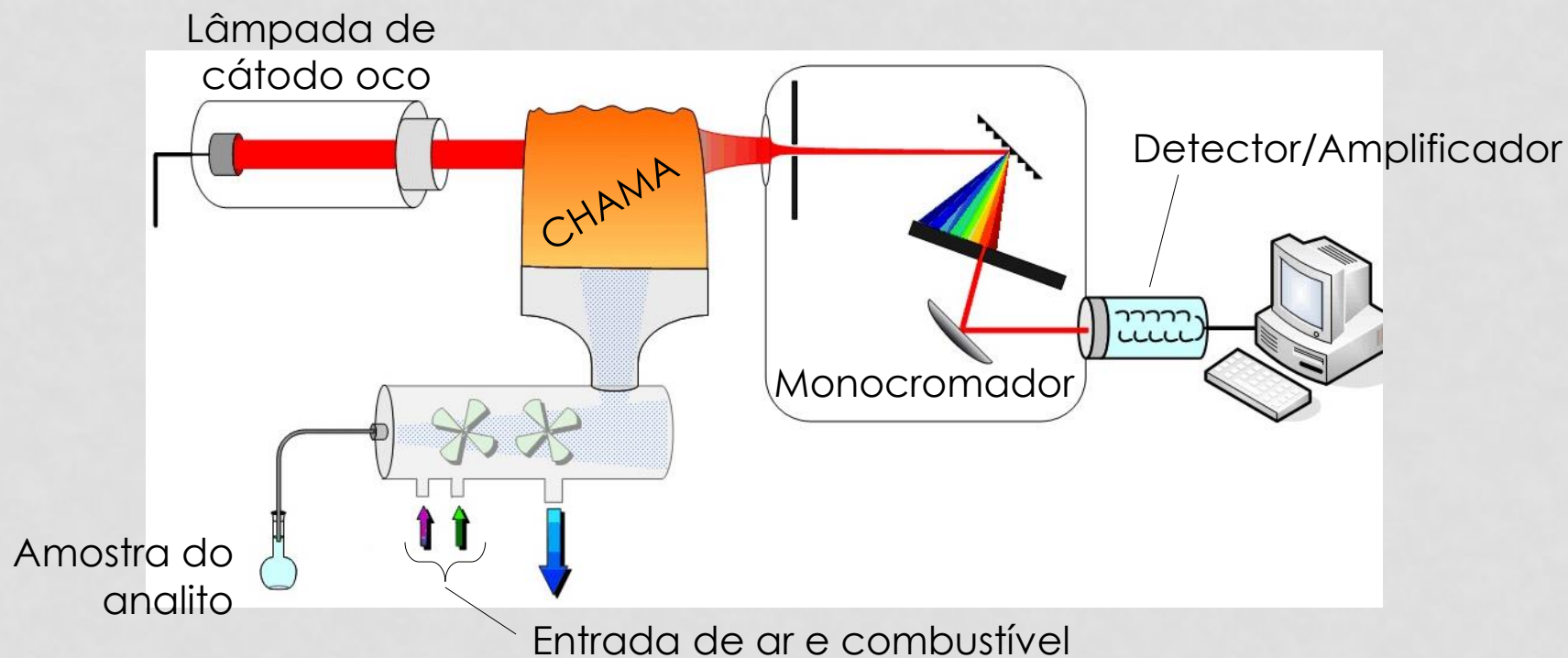
Chama a 2500 K vs. Plasma a 6000 K

Diferença do comprimento de onda entre estados (nm)	Diferença de energia entre estados (J/átomo)	Fração de estados excitados (N^*/N_0)	
		2500 K	6000K
250	$7,95 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$6,8 \times 10^{-5}$
500	$3,97 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-3}$
750	$2,65 \times 10^{-19}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$4,1 \times 10^{-2}$

Razão (N^*/N_0) obtida da distribuição de Boltzmann, sendo $g^* = g_0 = 1$

INSTRUMENTAÇÃO

- Requisitos fundamentais para um experimento de absorção atômica:



INSTRUMENTAÇÃO

Espectroscopia atômica vs. Espectroscopia molecular



- **Fonte de luz** (ou falta de fonte de luz na espectroscopia atômica de emissão)
 - **Recipiente da amostra** (chama, forno ou plasma)
- Necessidade de se **subtrair a emissão de fundo** do sinal observado

Largura das linhas

Lâmpadas de cátodo oco

Detecção simultânea de elementos em um plasma acoplado indutivamente (ICP)

Correção da radiação de fundo

Limites de detecção

LARGURA DAS LINHAS

Para que a **absorbância** medida seja **proporcional** à **concentração** do analito (Lei de Beer):

Largura de linha da fonte de radiação



Largura de linha da absorção pela amostra

Linhas de absorção atômica:
largura de $\sim 10^{-4}$ nm



Largura das linhas:
Princípio da incerteza de Heisenberg (1927)

Restrições quanto à precisão com que se podem efetuar medidas simultâneas de uma classe de pares de observáveis em nível subatômico



LARGURA DAS LINHAS



**Largura das linhas:
Princípio da incerteza de Heisenberg (1927)**

“Quanto menor a vida média do estado excitado, maior será a incerteza em sua energia”

$$\delta E \delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

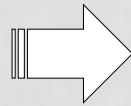
δE : incerteza na diferença de energia entre os estados fundamental e excitado

δt : tempo de vida do estado excitado antes de decair para o estado fundamental

h : constante de Planck (= $6,62 \times 10^{-34}$ J.s)

LARGURA DAS LINHAS

$$\delta E \delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$



“A incerteza na diferença de energia entre os dois estados multiplicada pelo tempo de vida do estado excitado é **pelo menos** tão grande quanto $h/4\pi$ ”

Se δt diminui, então δE aumenta

Exercício.

O tempo de vida de um estado excitado de um átomo gasoso isolado é $\sim 10^{-9}$ s. Calcule a incerteza em sua energia.

LARGURA DAS LINHAS

Exercício.

O tempo de vida de um estado excitado de um átomo gasoso isolado é $\sim 10^{-9}$ s. Calcule a incerteza em sua energia.

$$\delta E \geq \frac{h}{4\pi\delta t} = \frac{6,6 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}}{4\pi(10^{-9} \text{ s})} \cong 10^{-25} \text{ J}$$

LARGURA DAS LINHAS

- Supondo que a diferença de energia (ΔE) entre os estados excitado e fundamental de um átomo corresponde à luz visível com um comprimento de onda $\lambda = 500 \text{ nm}$:

$$\text{Diferença de energia} = \Delta E = hc^*/\lambda = 4,0 \times 10^{-19} \text{ J}$$

**Incerteza relativa na
diferença de energia**

$$\frac{\delta E}{\Delta E} = \frac{10^{-25} \text{ J}}{4,0 \times 10^{-19} \text{ J}} = 2 \times 10^{-7}$$

* c = velocidade da luz

LARGURA DAS LINHAS

O QUE ISSO TUDO TEM A VER COM A LARGURA DAS LINHAS ESPECTRAIS???

A incerteza relativa no comprimento de onda ($\delta\lambda/\lambda$) é igual à incerteza relativa na energia!!

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{\delta E}{\Delta E} \geq 2 \times 10^{-7} \Rightarrow \delta\lambda \geq 2 \times 10^{-7} \times 500 \text{ nm} = \boxed{10^{-4} \text{ nm}}$$

Largura da linha inerente de um sinal de absorção ou de emissão atômica

Mas... são possíveis mecanismos de alargamento ☹

LARGURA DAS LINHAS

MECANISMOS DE ALARGAMENTO (10^{-3} a 10^{-2} nm) DAS LINHAS ESPECTRAIS

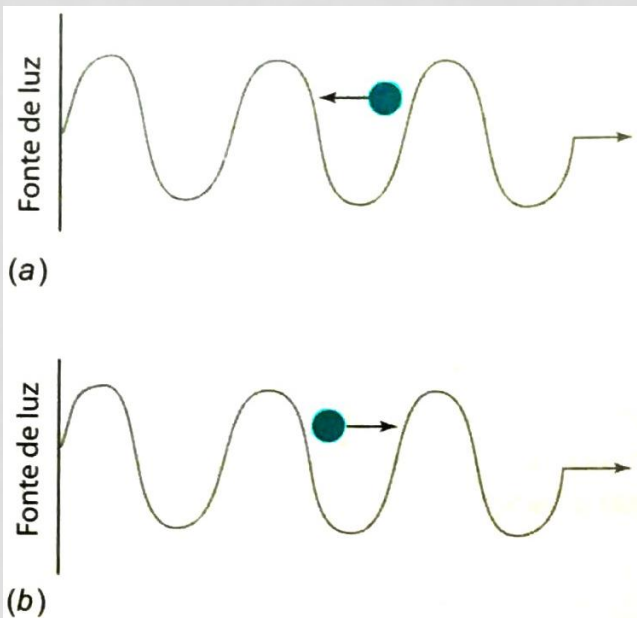
Efeito Doppler

“Um átomo que se move **na direção** da fonte de radiação (a) sente a onda eletromagnética com uma **frequência maior** do que um átomo que esteja se afastando da fonte (b)”

Largura de linha ($\delta\lambda$) devida ao efeito Doppler

$$\delta\lambda \approx \lambda (7 \times 10^{-7}) (T/M)^{1/2}$$

T = temperatura (K) e M = massa do átomo
(unidades de massa atômica)



LARGURA DAS LINHAS

MECANISMOS DE ALARGAMENTO (10^{-3} a 10^{-2} nm) DAS LINHAS ESPECTRAIS

Efeito Doppler

$$\delta\lambda \approx \lambda (7 \times 10^{-7}) (T/M)^{1/2}$$

Exemplo.

Calcule a largura de linha Doppler para a linha de emissão do Fe ($M = 56$ unidades de massa atômica), próxima a $\lambda = 200$ nm, a 2500 K

$$\begin{aligned}\delta\lambda &\approx 200 (7 \times 10^{-7}) (2500/56)^{1/2} = \\ &0,0014 = \mathbf{1,4 \times 10^{-3} \text{ nm}}\end{aligned}$$

Uma ordem de grandeza maior do que a largura de linha normal

LARGURA DAS LINHAS

MECANISMOS DE ALARGAMENTO (10^{-3} a 10^{-2} nm) DAS LINHAS ESPECTRAIS

Efeito Doppler

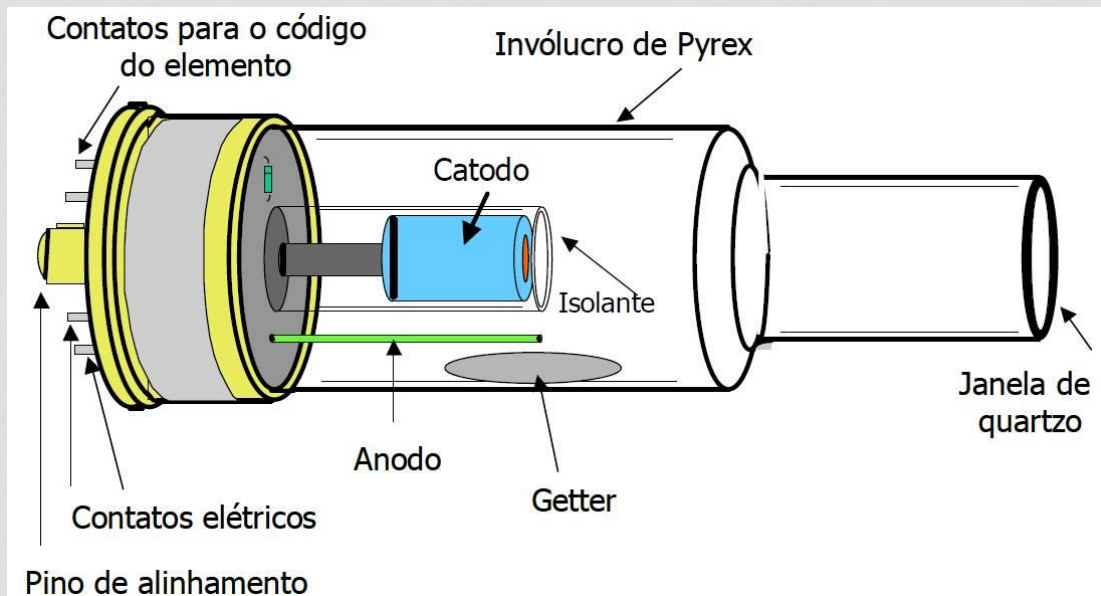
“Um átomo que se move **na direção** da fonte de radiação (a) sente a onda eletromagnética com uma **frequência maior** do que um átomo que esteja se afastando da fonte (b)”

Alargamento devido à pressão

Se origina das **colisões** entre os átomos, que diminuem o tempo de vida do estado excitado

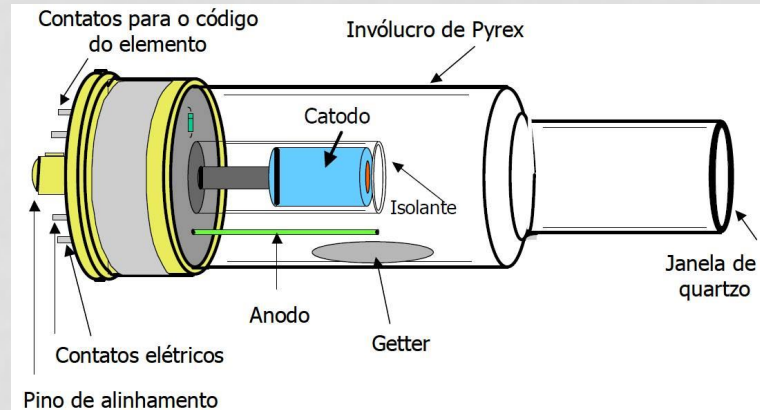
LÂMPADAS DE CÁTODO OCO

- Monocromadores: geralmente não conseguem isolar linhas mais estreitas que $10^{-3} - 10^{-2}$ nm
- **Lâmpada de cátodo oco**: produz linhas estreitas e com a frequência correta



Contém gases **Ne**
ou Ar, em uma
pressão de
~130 – 700 Pa
(1 – 5 Torr)

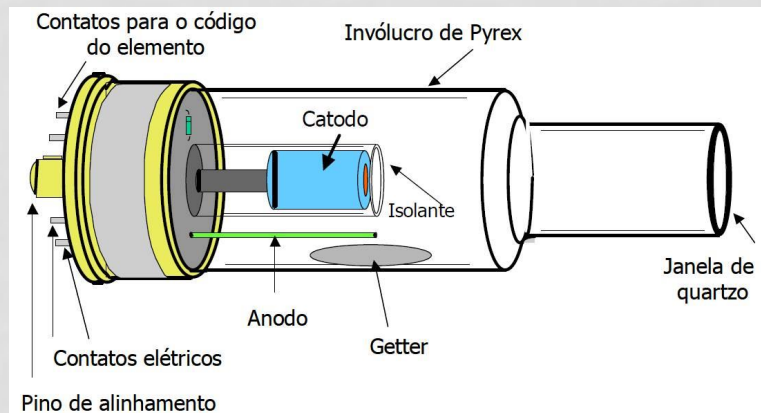
LÂMPADAS DE CÁTODO OCO



Contém gases **Ne** ou **Ar**, em uma pressão de $\sim 130 - 700$ Pa (1 - 5 Torr)

- **Cátodo:** feito do elemento cujas linhas de emissão são desejadas
- ~ 500 V aplicados entre o ânodo e o cátodo: **gás é ionizado** e **íons positivos** são acelerados na **direção do cátodo**
- Cátions atingem o cátodo **expelindo átomos metálicos** do cátodo **para a fase gasosa**

LÂMPADAS DE CÁTODO OCO



Contém gases **Ne** ou **Ar**, em uma pressão de $\sim 130 - 700$ Pa (1 - 5 Torr)

- **Átomos na fase gasosa:** são excitados por meio de colisões com elétrons de alta energia



Fótons emitidos tem a mesma frequência que a absorvida pelos átomos do analito em uma chama ou em um forno!!

LÂMPADAS DE CÁTODO OCO

- **Átomos na fase gasosa:** são excitados por meio de colisões com elétrons de alta energia



Fótons emitidos tem a mesma frequência que a absorvida pelos átomos do analito em uma chama ou em um forno!!

Átomos na lâmpada:

Mais frios que átomos em uma chama

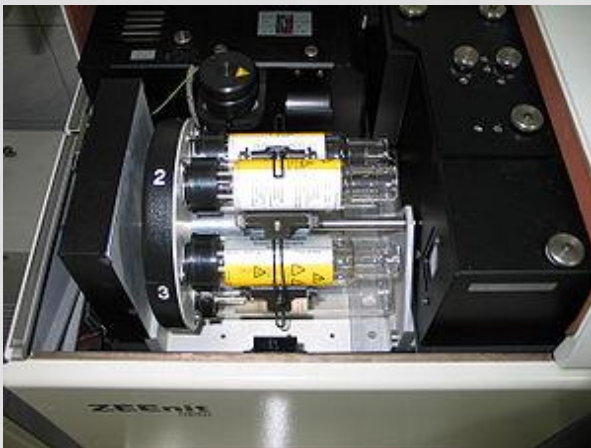


Linha de emissão da lâmpada mais estreita que linha dos átomos na chama ≈ MONOCROMÁTICA

LÂMPADAS DE CÁTODO OCO

ENTÃO... QUAL A NECESSIDADE DE **MONOCROMADOR** EM UM SISTEMA DE ESPECTROSCOPIA ATÔMICA???

- **Selecionar** uma linha emitida pela lâmpada de cátodo oco
- **Rejeitar** as emissões provenientes do forno ou da chama

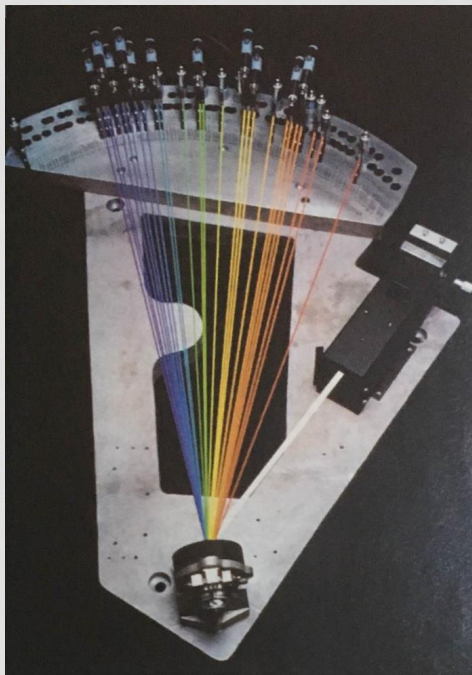


DETECÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS EM UM ICP*

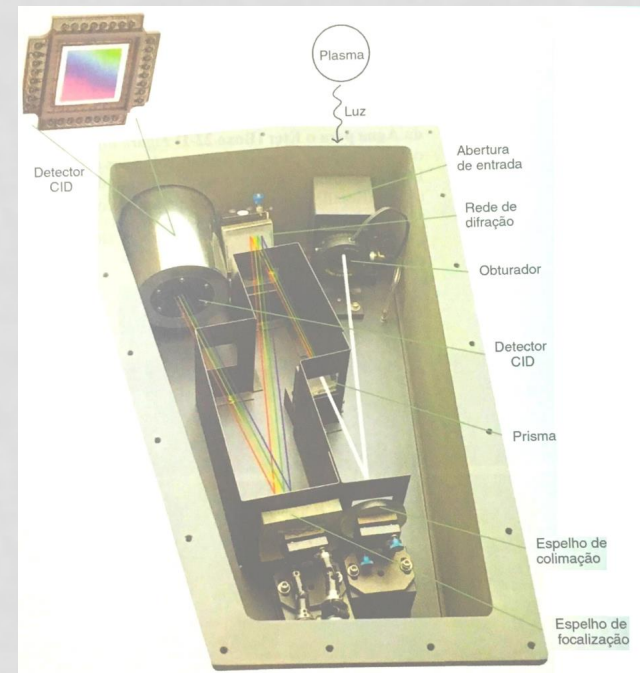
Espectrômetro de emissão com ICP:

Não necessita de lâmpada e permite a detecção simultânea de até **70 elementos**

**UM DETECTOR PARA
CADA ELEMENTO**



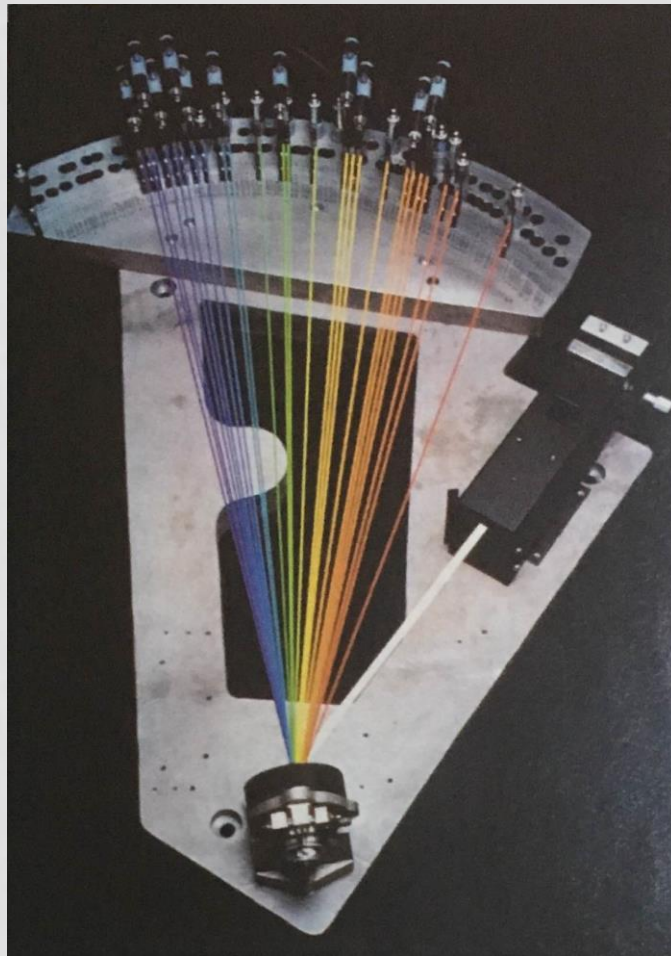
**UM DETECTOR PARA
TODOS OS ELEMENTOS**



* *Inductively Coupled Plasma* (Plasma Acoplado Indutivamente)

DETECÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS EM UM ICP

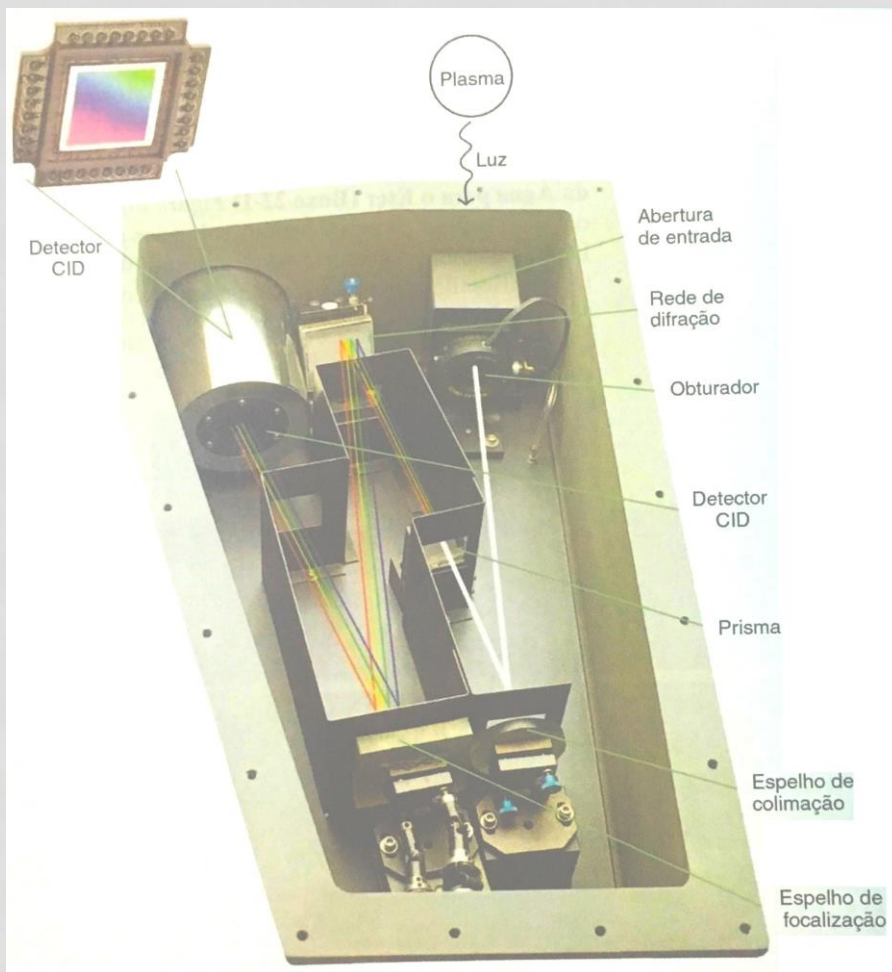
UM DETECTOR PARA CADA ELEMENTO



- A **luz emitida** por uma amostra no plasma **entra no policromador** e é **dispersada** por uma rede de difração;
- Cada **comprimento de onda de emissão diferente** é difratado em um **ângulo diferente** e atinge um **detector específico**, que vê somente um elemento pré-selecionado

DETECÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS EM UM ICP

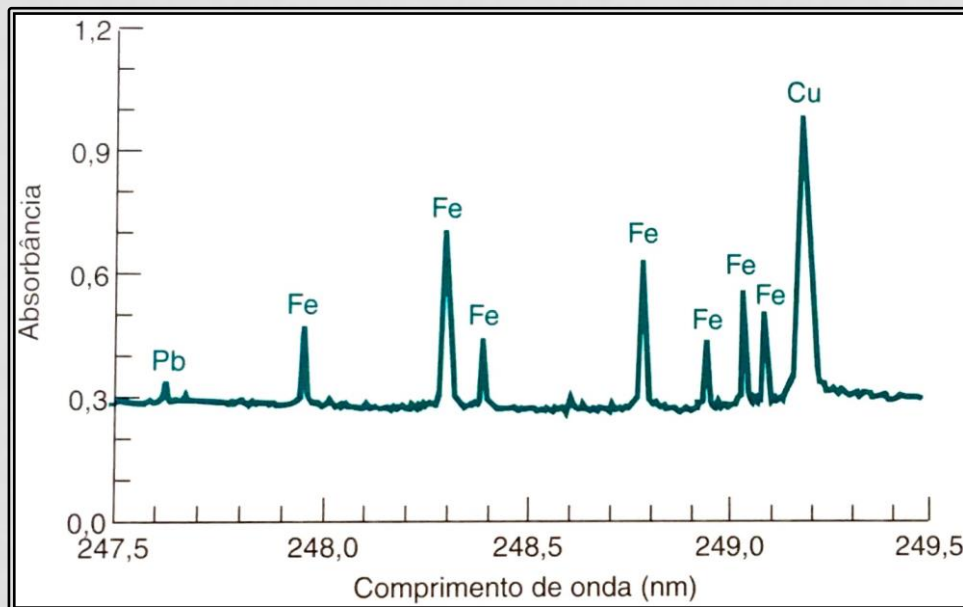
- A **luz emitida** por uma amostra no plasma **entra no policromador** e é **dispersada** por um prisma e por uma rede de difração;
- A **detecção** dos sinais (165 a 1000 nm) é feita por um **único dispositivo**.



UM DETECTOR PARA TODOS OS ELEMENTOS

CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

Objetivo: distinguir o **signal do analito** do signal da absorção, da emissão e do espalhamento ótico da **matriz da amostra**, da **chama**, do **plasma** ou de um **forno de grafite**

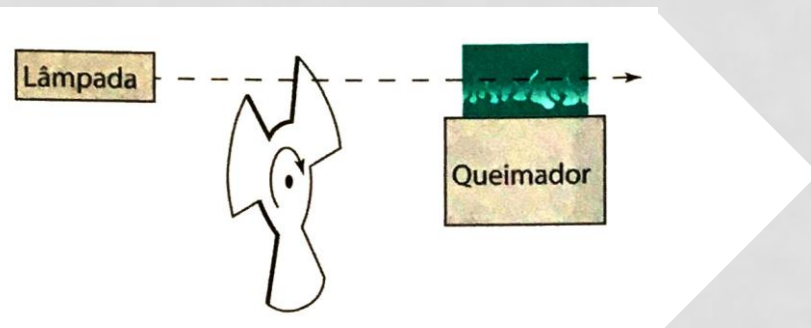


- Sinais atômicos **superpostos** a radiação de fundo com **absorvância de 0,3**
- Correção é mais importante em fornos de grafite (**fumaça da queima**)

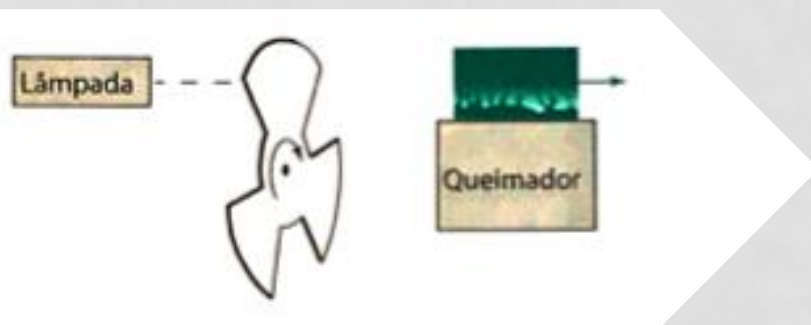
CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

Interruptor rotatório de feixe luminoso.

- Atua na distinção entre o sinal da chama e o sinal proveniente da linha espectral atômica que se deseja analisar



A emissão da lâmpada e da chama atingem o detector simultaneamente

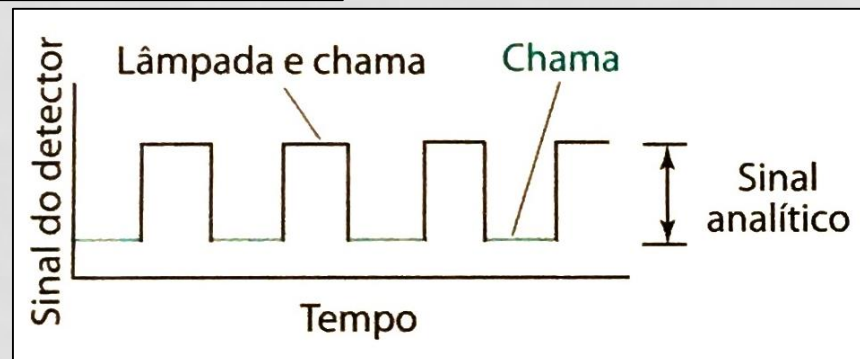
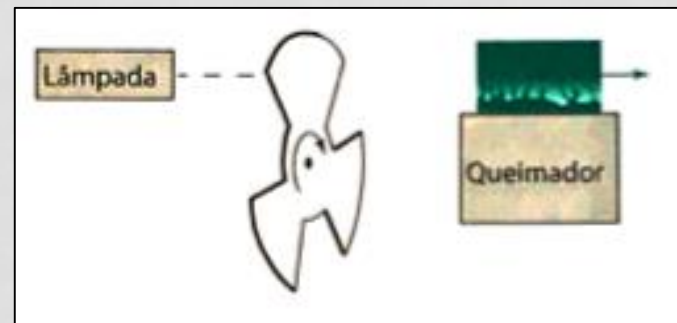
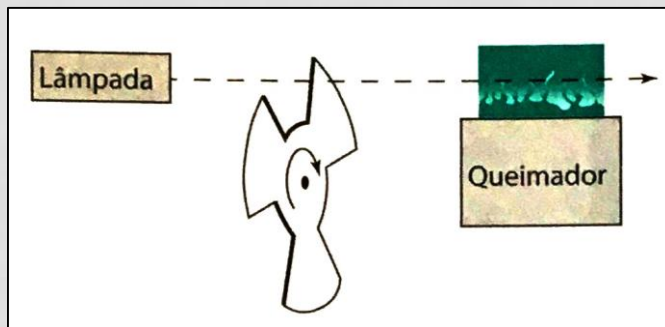


Somente a emissão da chama atinge o detector

CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

Interruptor rotatório de feixe luminoso.

- Atua na distinção entre o sinal da chama e o sinal proveniente da linha espectral atômica que se deseja analisar



CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

Interruptor rotatório de feixe luminoso.

- Compensa a emissão da chama mas **não** o espalhamento luminoso e a absorção proveniente da radiação de fundo

Lâmpada de Deutério

- Luz da lâmpada de D_2 é absorvida e espalhada **SOMENTE** pela radiação de fundo;
- **Diferença** entre a absorbância medida com a **lâmpada de cátodo oco** e a absorbância medida com a **lâmpada de D_2** é oriunda apenas do **analito**.

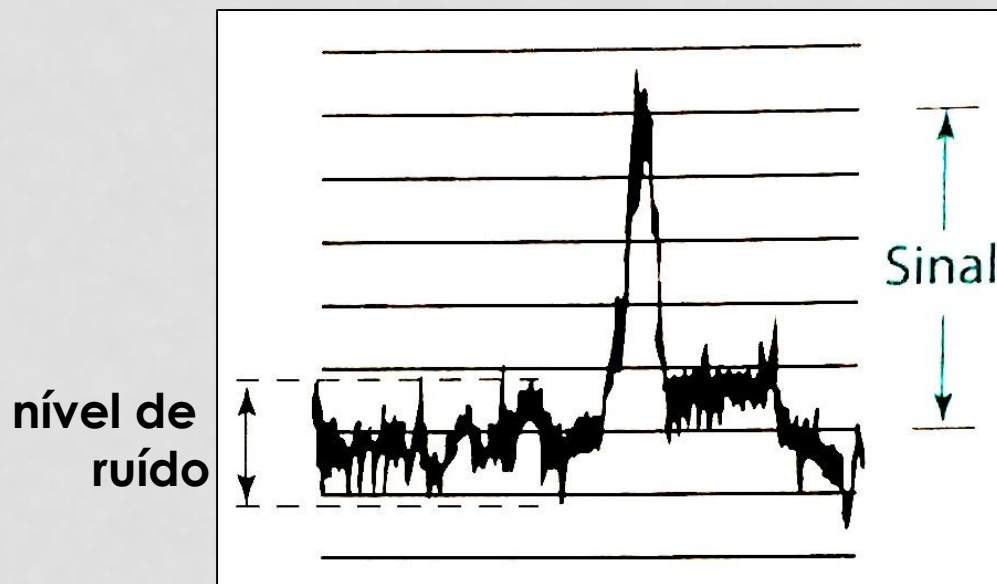
Efeito Zeeman

- **Campo magnético** intenso é ligado e desligado alternadamente:
 - A **amostra e a radiação de fundo** são observadas quando o **campo está desligado**, e **apenas a radiação de fundo** é observada quando o **campo está ligado**.

LIMITES DE DETECCÃO

DEFINIÇÃO:

“Concentração de um elemento que produz um sinal cuja intensidade é **duas vezes maior** que o nível de ruído da linha-base”



IMPORTANTE

Nível de ruído da linha-base deve ser medido usando-se um **branco**

LIMITES DE DETECÇÃO

Comparação dos limites de detecção em análises de chama, forno e ICP*

Elementos	Limites de detecção (ng/g)		
	Chama	Forno	ICP
Sódio (Na)	0,2	0,005	3
Bário (Ba)	10	0,04	0,6
Alumínio (Al)	30	0,01	2
Rutênio (Ru)	60	1	10
Ferro (Fe)	5	0,02	0,7
Fósforo (P)	40000	30	7

* Inductively Coupled Plasma (Plasma Acoplado Indutivamente)

INTERFERÊNCIA

- Qualquer efeito que **modifica o sinal** enquanto a **concentração** do analito permanece **constante**
- Pode ser **eliminada** pela **remoção da fonte de interferência** ou preparando-se **padrões** que apresentem a **mesma interferência**

Tipos de interferência

Méritos do plasma acoplado indutivamente (ICP)

Amostragem por ablação a laser

TIPOS DE INTERFERÊNCIA

Interferência **espectral**

Interferência **química**

Interferência de **ionização**

Diminuição da concentração do analito pela **ionização parcial** dos átomos

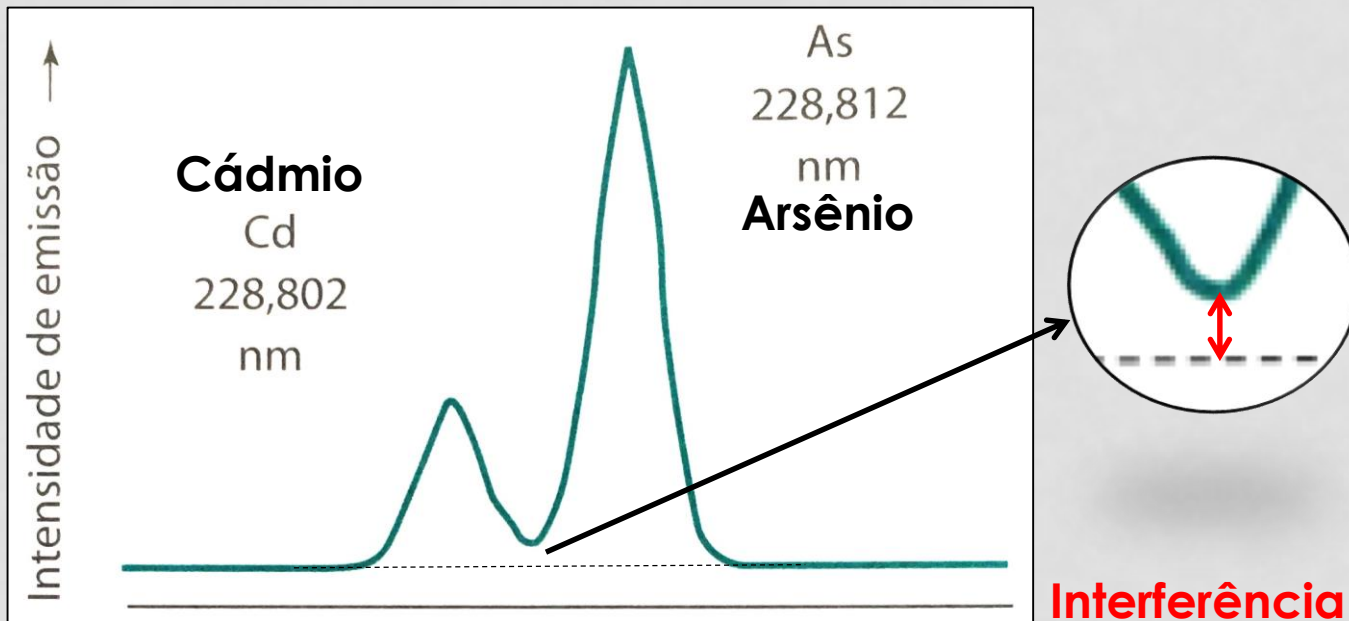
Diminuição da concentração do analito pela ocorrência de **reações químicas**

Sinais indesejados se **sobrepõem** ao sinal do analito

TIPOS DE INTERFERÊNCIA

Interferência **espectral**

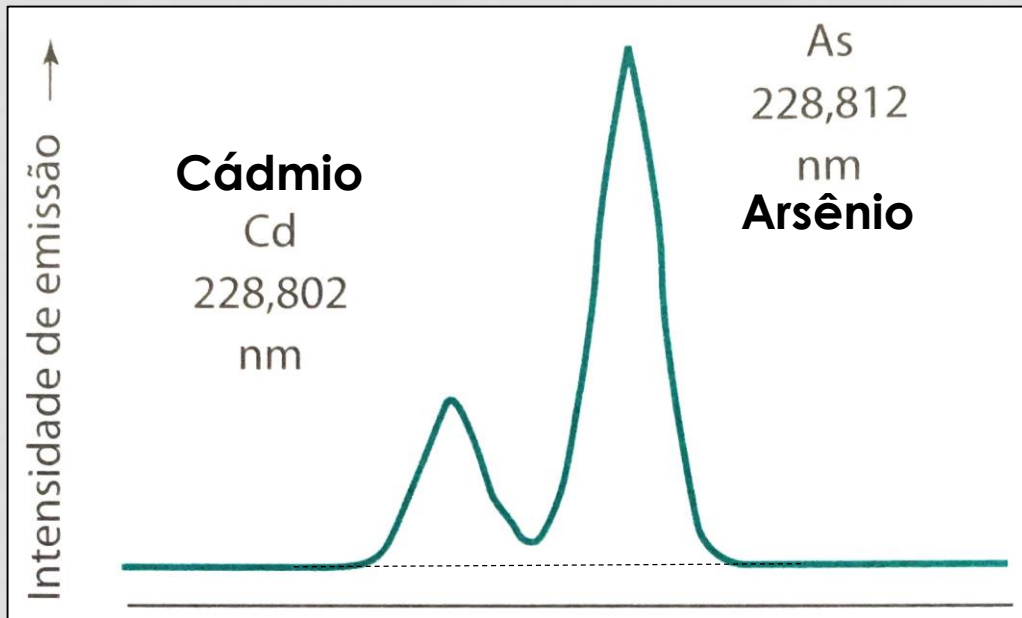
- **Superposição** do sinal do analito aos sinais devidos a outros elementos presentes na amostra



TIPOS DE INTERFERÊNCIA

Interferência **espectral**

- **Superposição** do sinal do analito aos sinais devidos a outros elementos presentes na amostra



- Interferência de sinais de Cd e As é bastante comum;
- Equipamentos que oferecem **alta resolução** são capazes de separar os picos com eficiência.

TIPOS DE INTERFERÊNCIA

Interferência **química**

- Causada por qualquer constituinte da amostra que **diminua a extensão de atomização** do analito

Ex. SO_4^{2-} e PO_4^{3-} dificultam a atomização do Ca^{2+} (formação de sais não-voláteis)

- Adição de **agentes de liberação** minimiza este efeito

Ex. EDTA e 8-hidroxiquinolina protegem o Ca^{2+} dos efeitos de interferência dos íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} ;

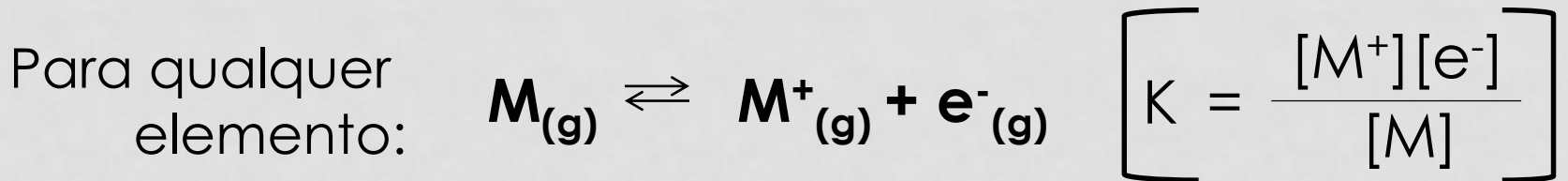
La^{3+*}, que reage com o PO_4^{3+} , liberando o Ca^{2+}

* Lantânio

TIPOS DE INTERFERÊNCIA

Interferência de ionização

- Comum na análise de **metais alcalinos** em **temperaturas relativamente baixas**



- METAIS ALCALINOS: mais facilmente ionizáveis

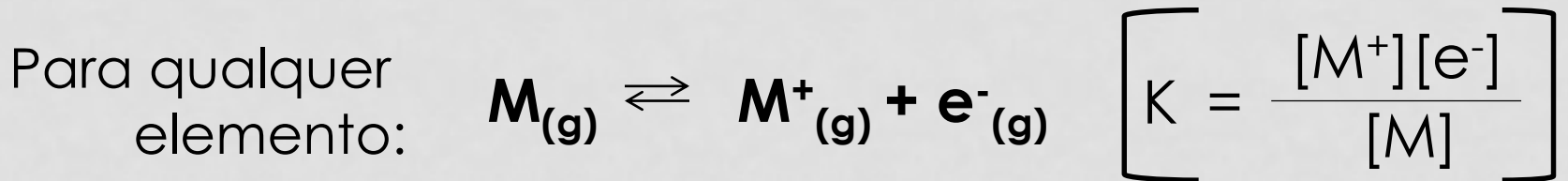
Ex. 2450 K, 0,1 Pa: Na é 5% ionizado e K é 33% ionizado

Sinais dos íons são diferentes dos sinais dos átomos neutros, **e devem ser considerados de acordo com a extensão da ionização**

TIPOS DE INTERFERÊNCIA

Interferência de ionização

- Comum na análise de **metais alcalinos** em **temperaturas relativamente baixas**



SUPRESSORES DE IONIZAÇÃO

- Diminuem a extensão de ionização do analito

Ex. Adição de 1000 ppm de CsCl para análises de potássio – ionização do cézio suprime a ionização do potássio

VANTAGENS DO ICP*

- Interferências são minimizadas
- Maior temperatura e tempo de residência: atomização é mais completa e sinal é maior
- Plasma é livre de radiação de fundo
- Temperaturas mais uniformes e autoabsorção pode ser desprezada
- Curvas de calibração são lineares em cinco ordens de grandeza

* *Inductively Coupled Plasma* (Plasma Acoplado Indutivamente)

ICP/ESPECTROMETRIA DE MASSA (ICP-MS)

“ESPECTROMETRIA DE MASSA POR PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE”

- Envolve a **ionização da amostra** com plasma acoplado indutivamente e a utilização de um espectrômetro de massa para separar e quantificar esses íons
- **Espectrômetro de massa: separa e mede íons presentes pela razão massa/carga**
- Plasma de argônio: **elementos** presentes no **analito** podem ser **ionizados** devido à **colisões com o Ar⁺**
- Plasma direcionado a um espectrômetro de massa: **maior precisão e mais informações sobre o analito**

RESUMO

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE

	Absorção de chama	Absorção em forno	Emissão de plasma	ICP-MS
Limites de detecção (ng/g)	10 – 1000	0,01 – 1	0,1 – 10	0,00001 – 0,0001
Interferência química	Muito poucas	Muito poucas	Muitas	Poucas
Interferência espectral	Muitas	MUITAS	Muito poucas	Algumas
Interferência de ionização	Não há	Não há	Não há	Muitas
Tempo por amostra	10 – 15 s por elemento	3 – 4 min por elemento	6 – 60 elementos por minuto	Todos os elementos em 2 – 5 min
Volume de amostra	Grande	Muito pequeno	Médio	Médio

RESUMO

- Absorção atômica: medida da **absorção**, **emissão** ou **fluorescência** de átomos no estado gasoso
- Atomização por **chama**, **forno** ou **plasma**
- Chama: **2300 – 3400 K** (varia com o par combustível/oxidante)
- Forno de grafite: aquecido eletricamente, possui **limite de detecção menor**
- Plasma: 6000 – 10000K – é observada a **emissão** de átomos e íons
- ICP-MS: **alta sensibilidade** e possibilidade de análises mais **exatas**