



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

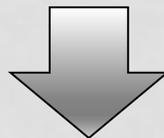
Cromatografia  
Gasosa

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

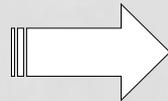
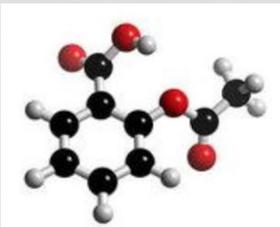
**Determinação de elementos inorgânicos em diversos tipos de amostras (análises qualitativas e quantitativas):**

- **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...

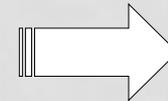
# INTRODUÇÃO

- 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

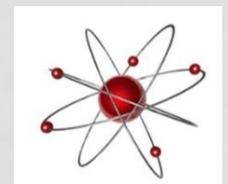
**AMOSTRA**



**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**

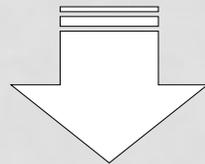
## VANTAGENS

- 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,  $\text{pg/g}$** )
- **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%**

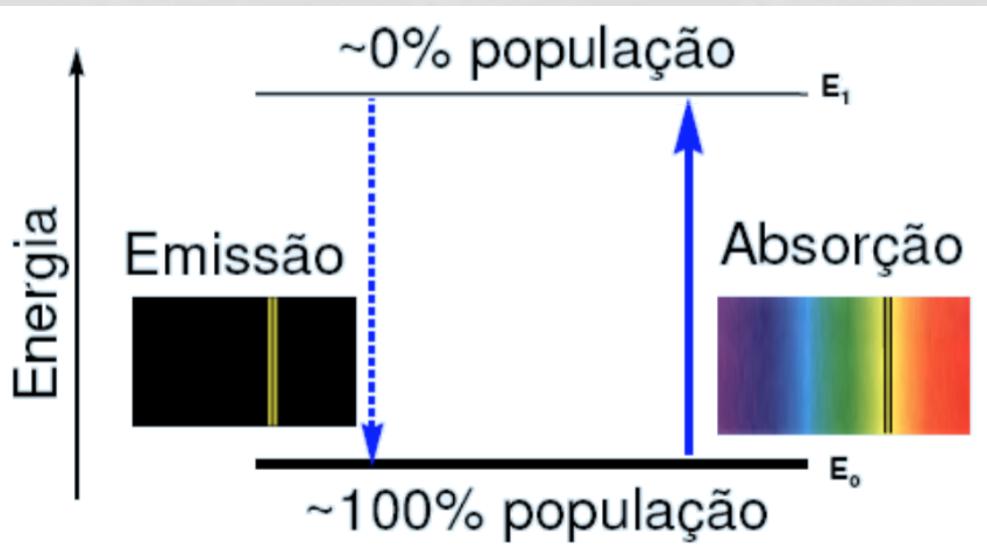


***Aplicação de análise de DNA com base no teor de fósforo presente***

# 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

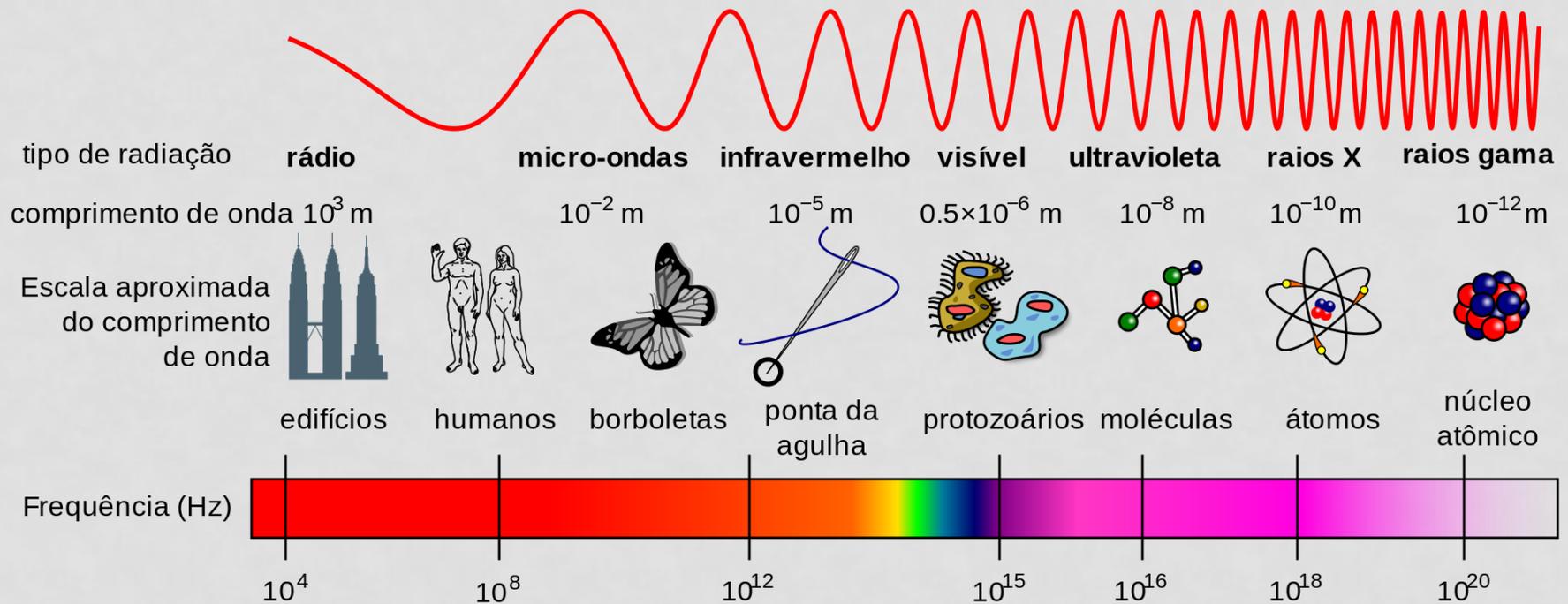
$c$  = velocidade da luz no vácuo

$\lambda$  = comprimento de onda  
(característico dos elementos)

$\Delta E$  é inversamente  
proporcional ao  $\lambda$

# INTRODUÇÃO

- **Espectro eletromagnético:**



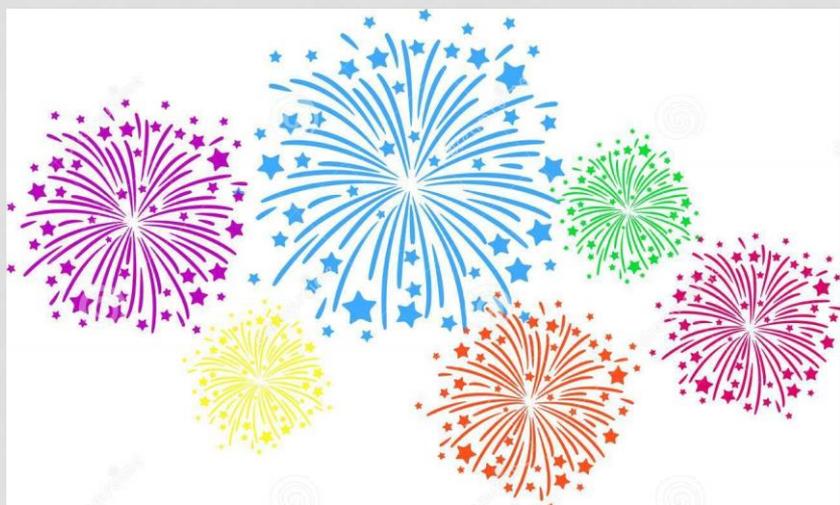
- **Luz visível + outras frequências:** formas de energia
- **UV-VIS (180 – 800 nm):** importante para a espectroscopia atômica

# INTRODUÇÃO

Teste de  
chama



FLAME TEST COLOURS

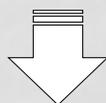


**Pavio – Combustão – Energia para excitação eletrônica**

- 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



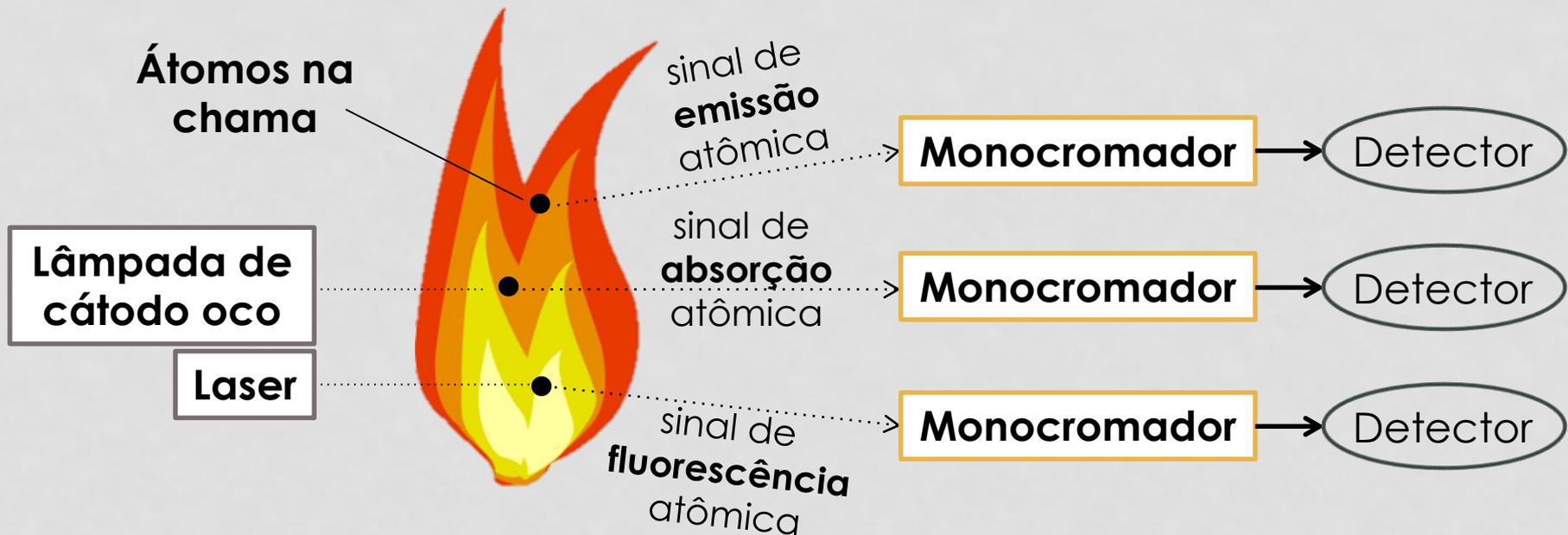
FÓTON DE ENERGIA EMITIDO SERÁ  
DIFERENTE PARA CADA UM

## Exemplos.

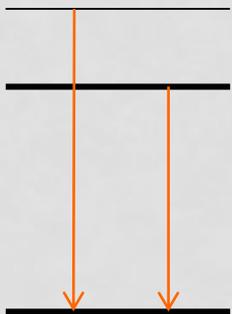
- Oxalato de estrôncio ( $\text{SrC}_2\text{O}_4$ ) ou nitrato de estrôncio ( $(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2)$ ): íons  $\text{Sr}^{2+} \rightarrow$  cor **vermelha**;
- Cloreto ou nitrato de cobre ( $\text{CuCl}_2$  e  $\text{NH}_4\text{Cu}(\text{NO}_3)_3$ ), íons  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow$  cor **verde**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



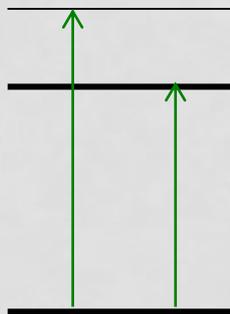
# VISÃO GERAL DA TÉCNICA



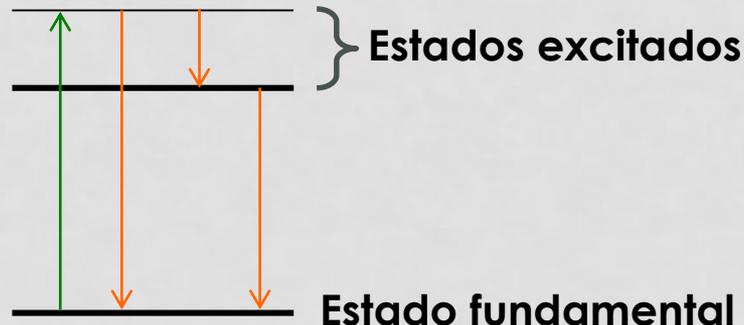
Emissão



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

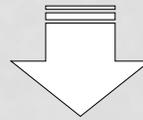


Lâmpada de cátodo oco

- **Cátodo** (p. ex., Fe) **bombardeado** com **íons  $\text{Ne}^+$**  ou de  **$\text{Ar}^+$**  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

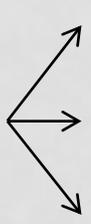
## FLUORESCÊNCIA ATÔMICA

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

## EMISSÃO ATÔMICA

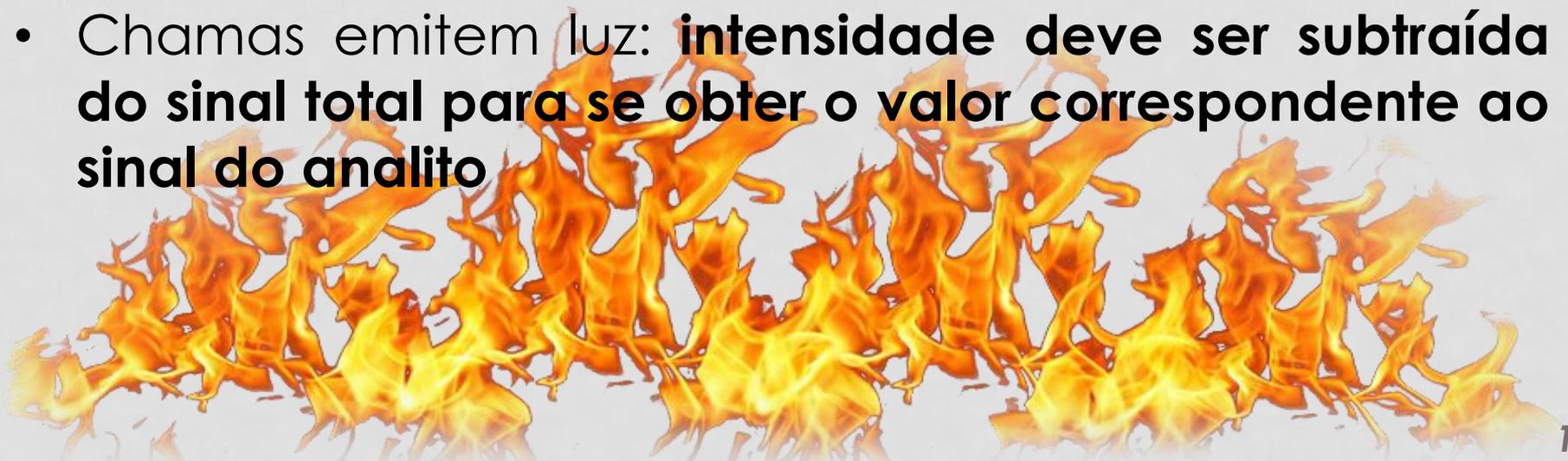
Colisões no plasma promovem átomos a estados eletrônicos excitados (emissão ao retornar ao estado fundamental)

# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

Analito é *atomizado* 

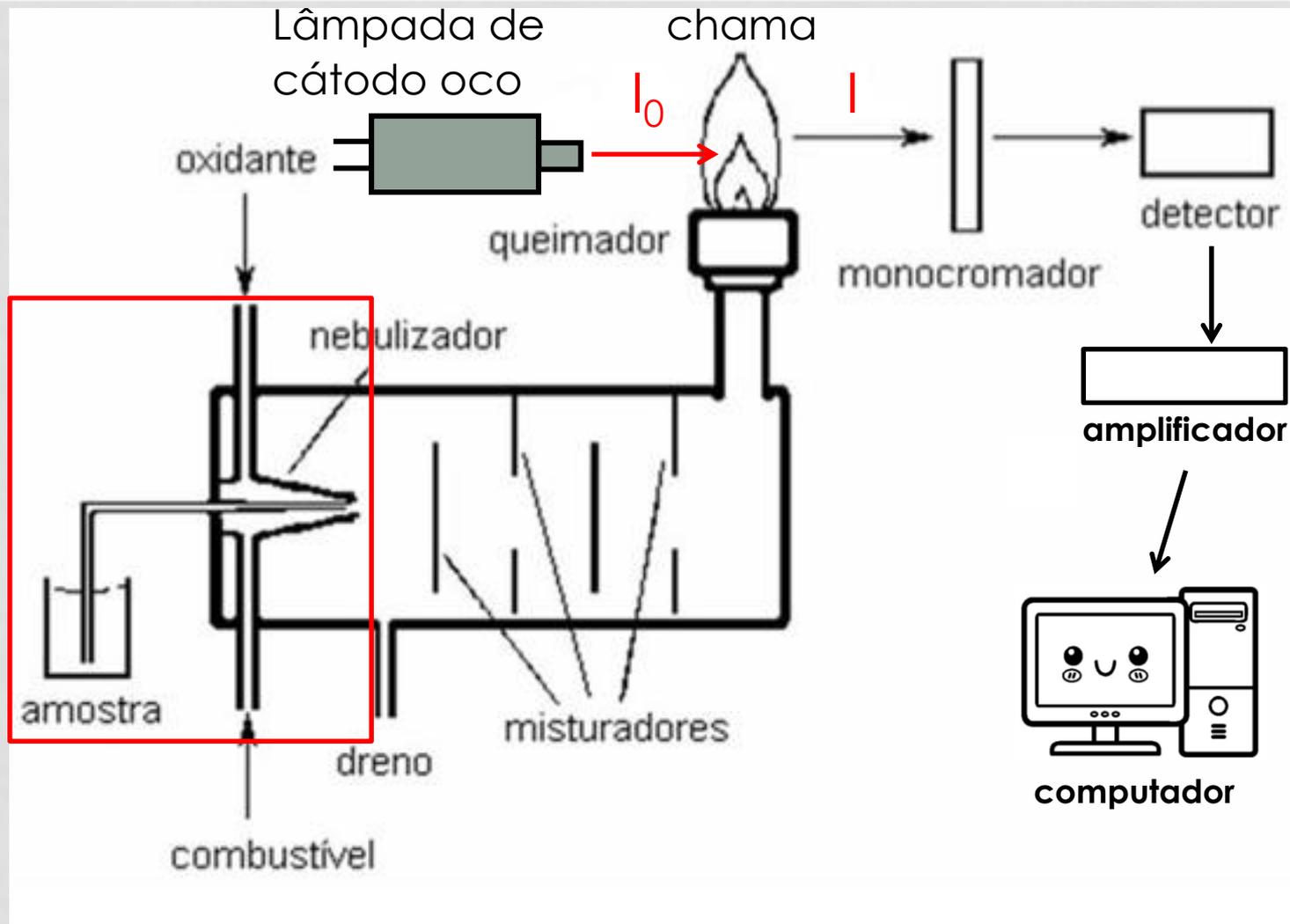
- CHAMA
- FORNO AQUECIDO ELETRICAMENTE
- PLASMA

- **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**

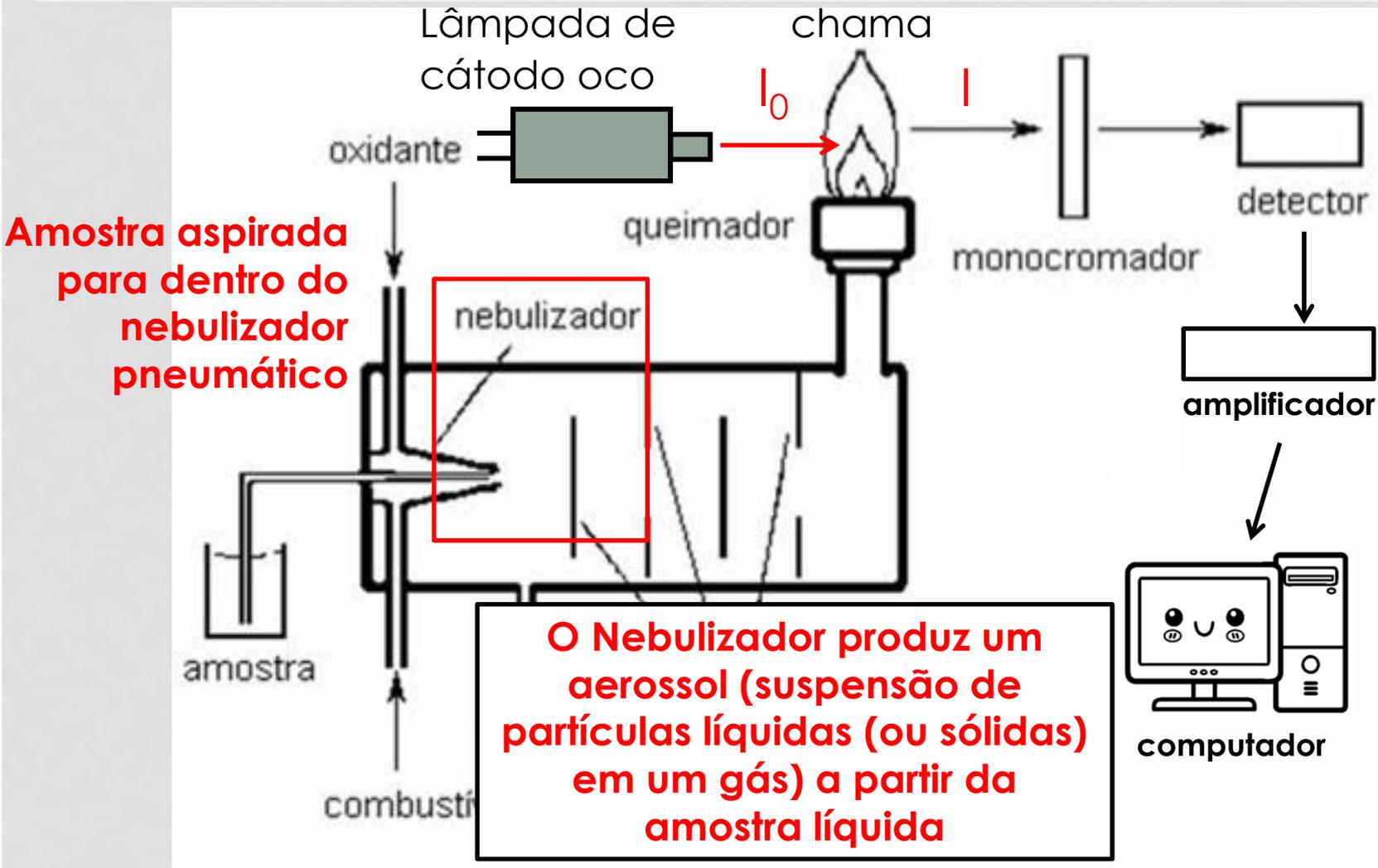


# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

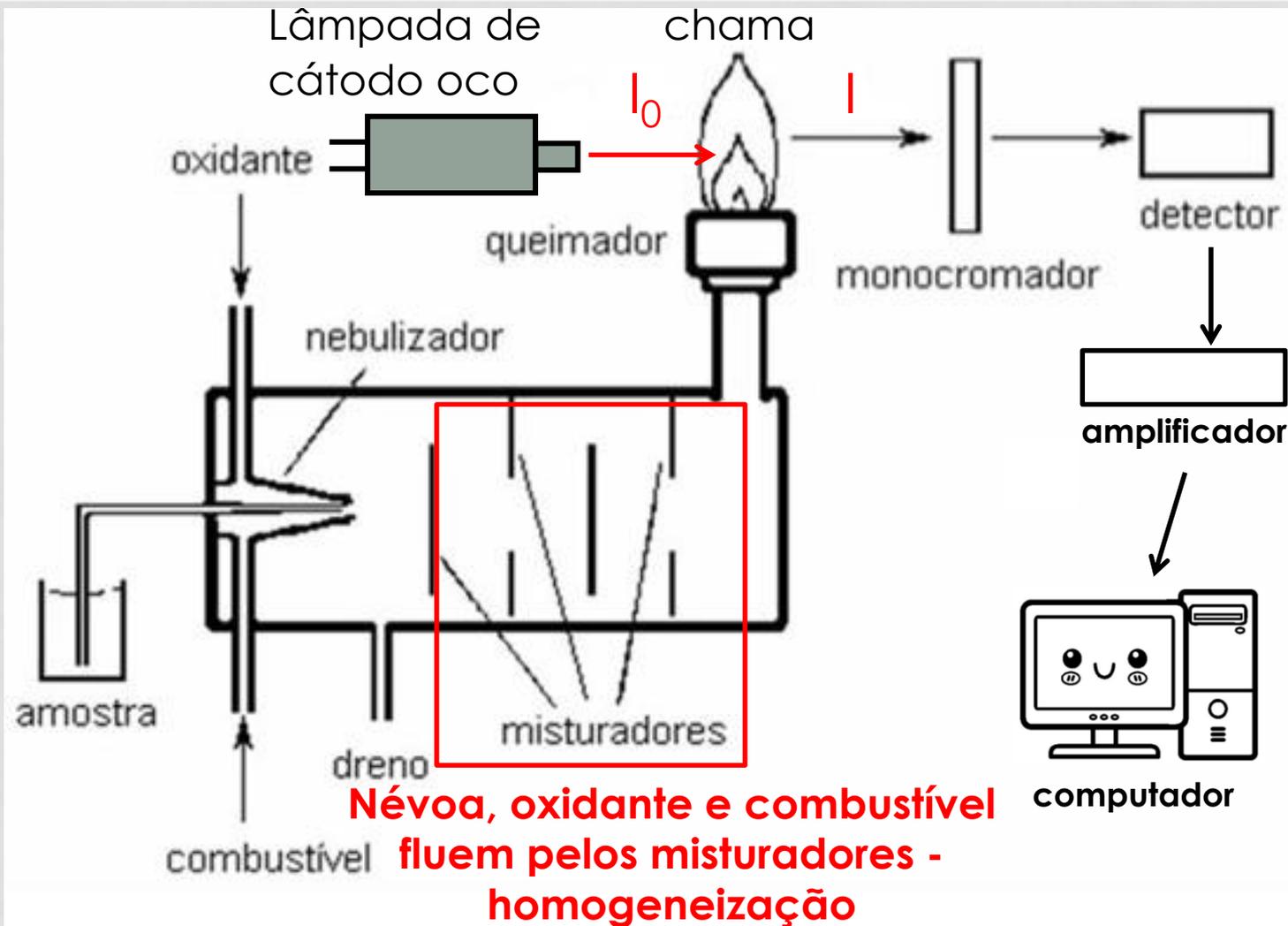
Queimador por mistura prévia



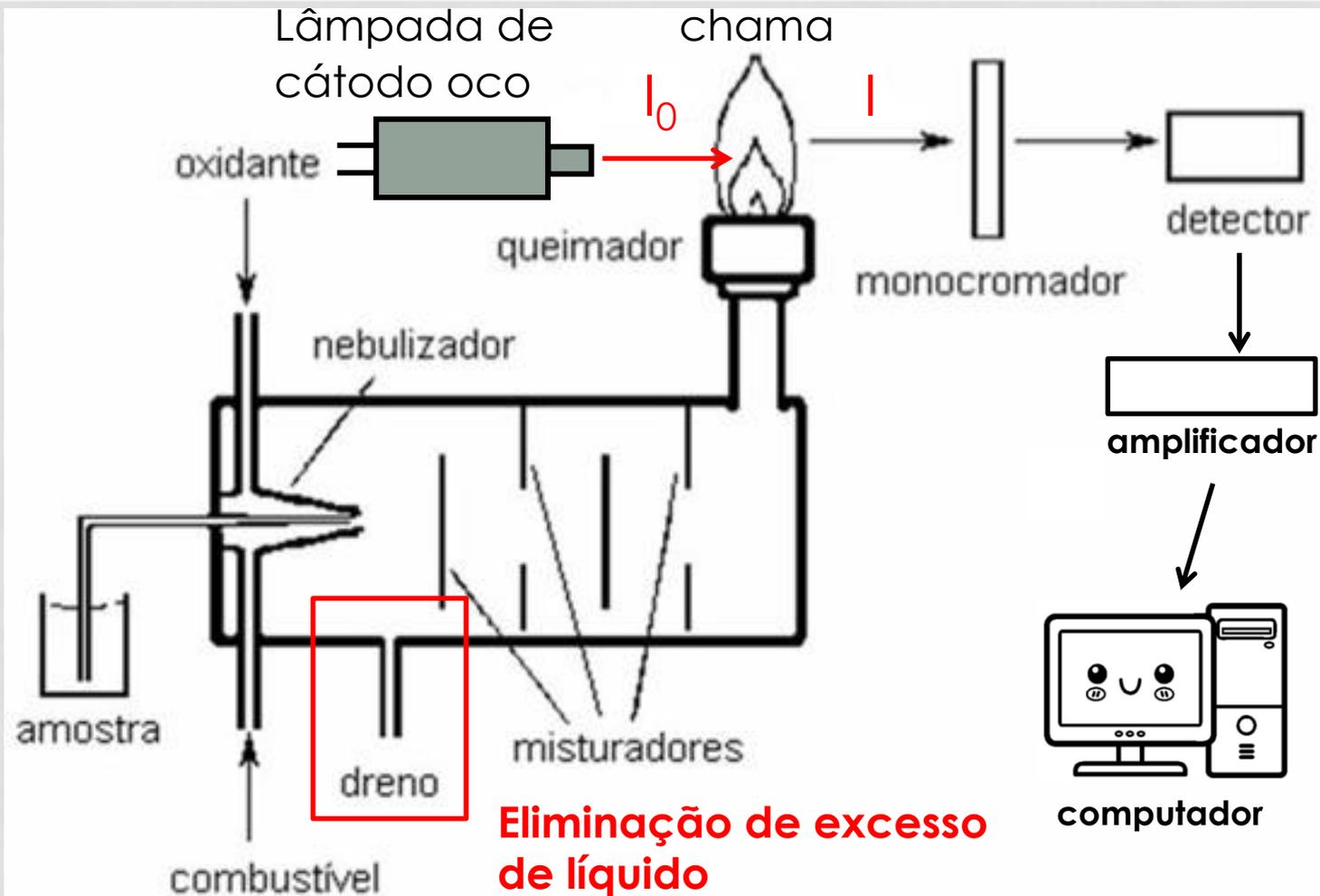
# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



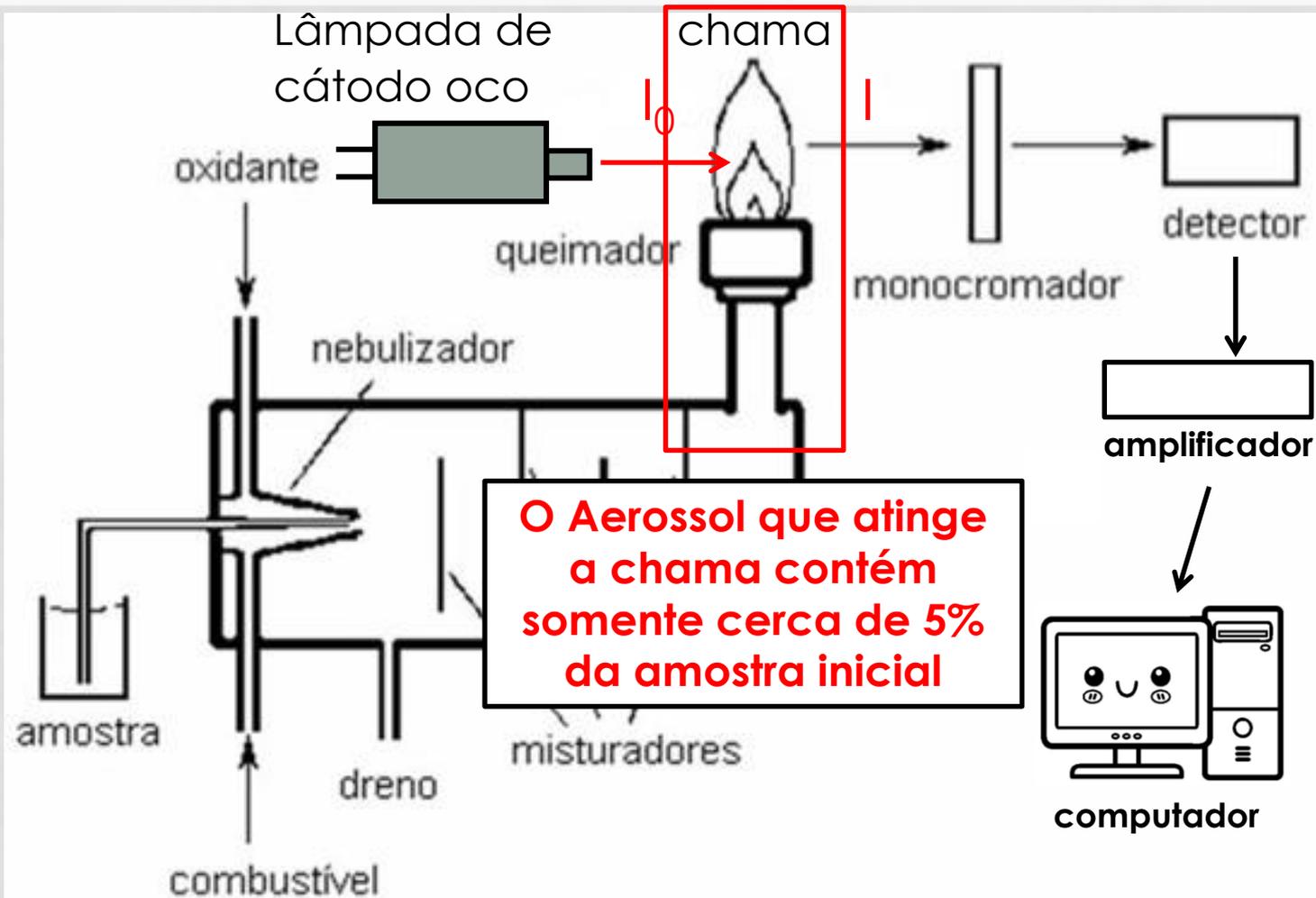
# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



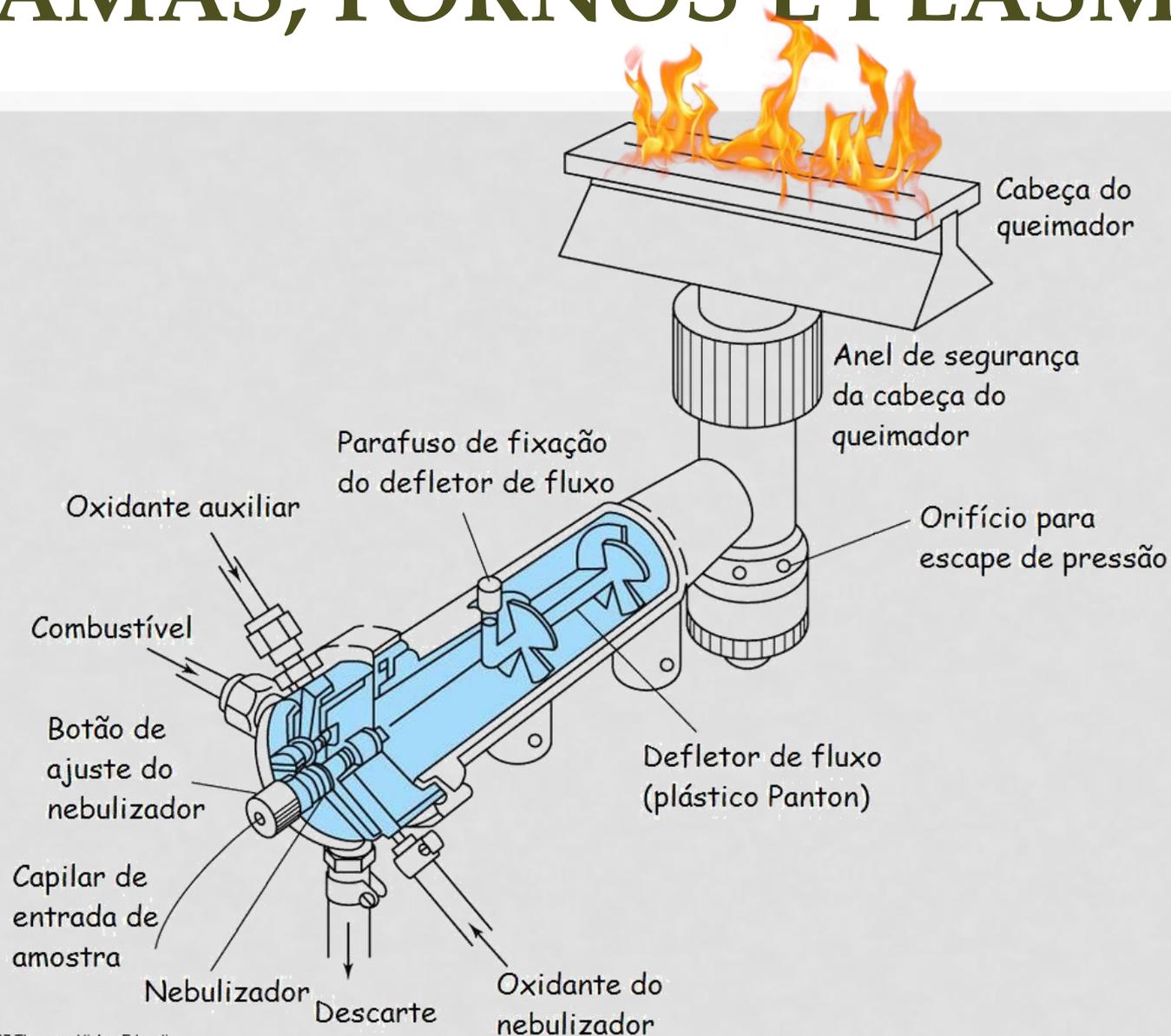
# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS



# 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 ( $\text{N}_2\text{O}$ )	2900 - 3100*
Acetileno	Oxigênio	3300 - 3400
Hidrogênio	Ar	2300 - 2400
Hidrogênio	Oxigênio	2800 - 3000
Cianogênio	Oxigênio	4800



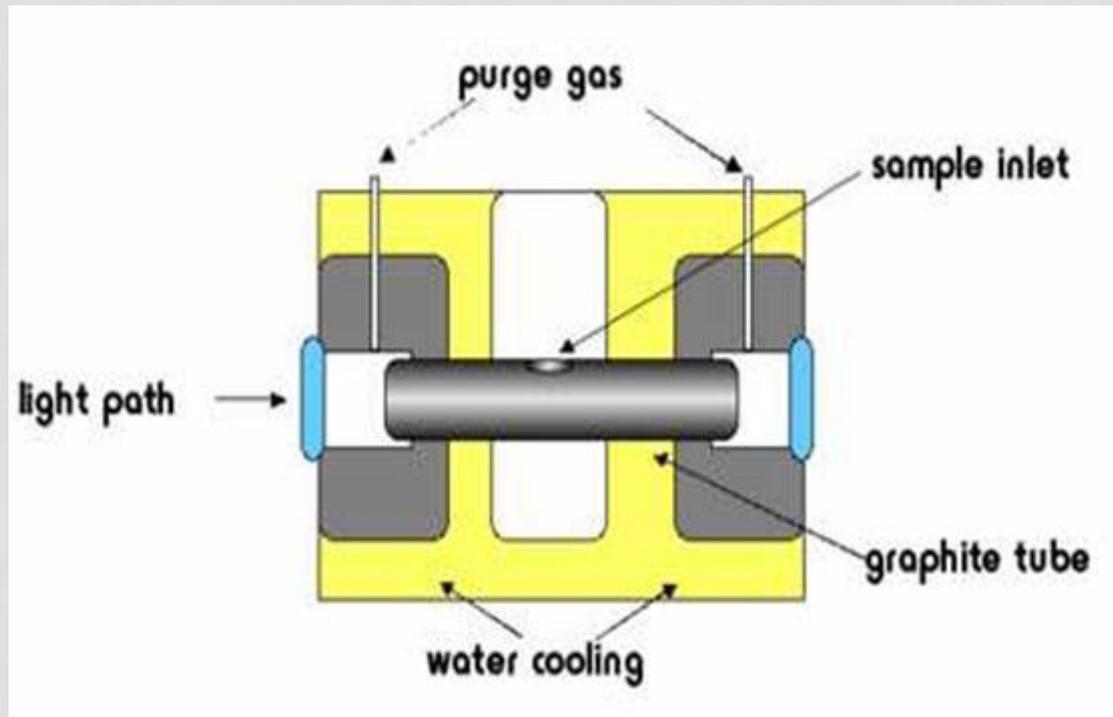
\* para atomização de elementos com alto ponto de ebulição (elementos refratários)

# 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

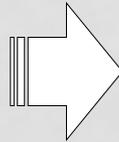
- **Forno de grafite:** oferece **maior sensibilidade** e requer **menos amostra**



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

# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

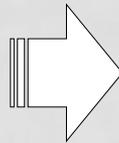
**Espectroscopia de chama**



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

VS.

**Forno de grafite**



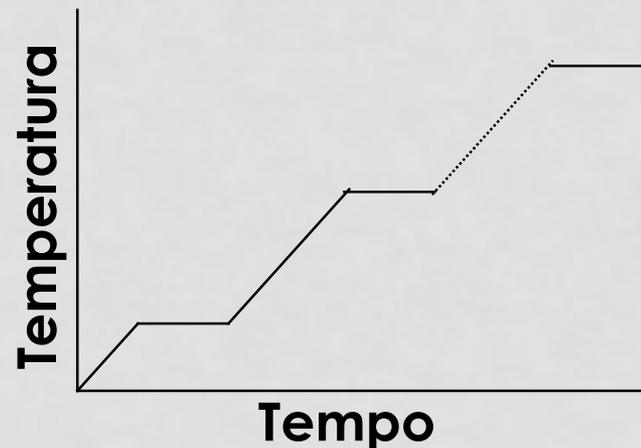
- Tempo de residência do analito no caminho ótico: **vários segundos** (maior sensibilidade);
- Volume de injeção: **1 µL** (injeção manual: precisão de 5-10%; **injeção automática: precisão de ~1%**)

# 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  $\mu\text{L}$**  de amostra contendo 0,1 ppm de Fe (forno a 90 °C)

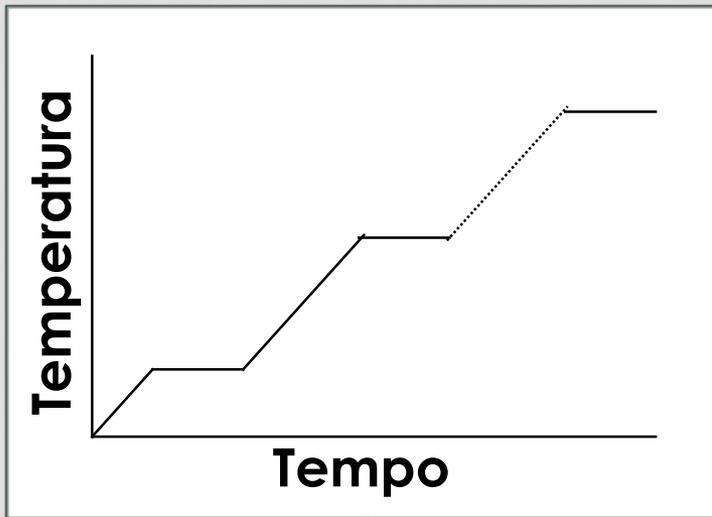
- **Secagem** a 125 °C por 20 s

- **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

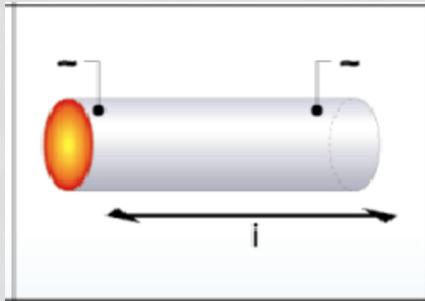
### IMPORTANTE.

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

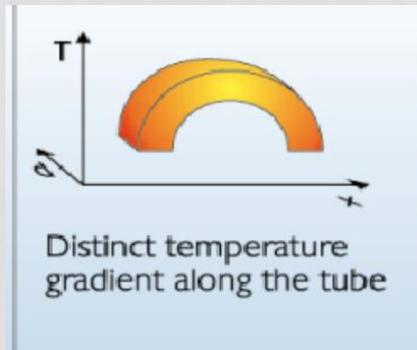
**Interferentes**: fumaça durante a queima, brilho avermelhado do forno quente...

# CHAMAS, FORNOS E PLASMAS

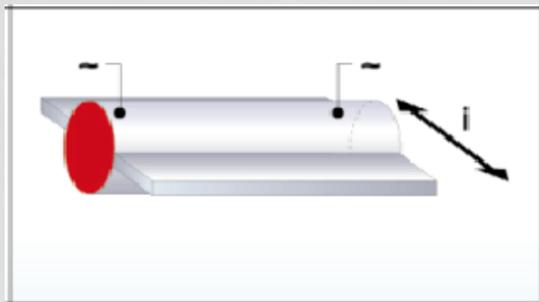
*Forno de aquecimento transversal vs.  
Forno de aquecimento longitudinal*



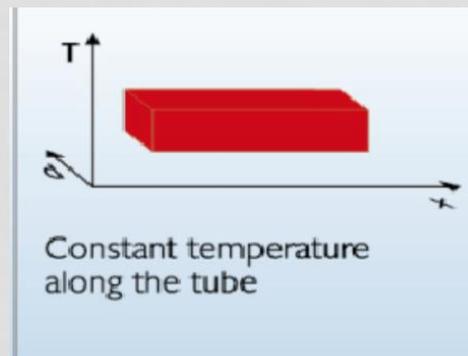
**Longitudinal**



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*

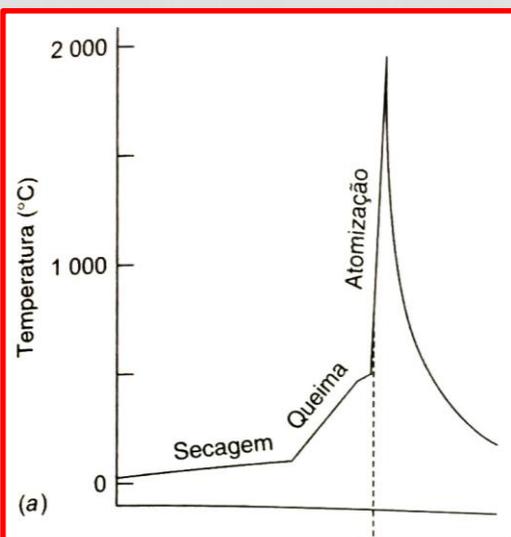
**Perdas de  
analito na  
queima**

## Exemplo 1.

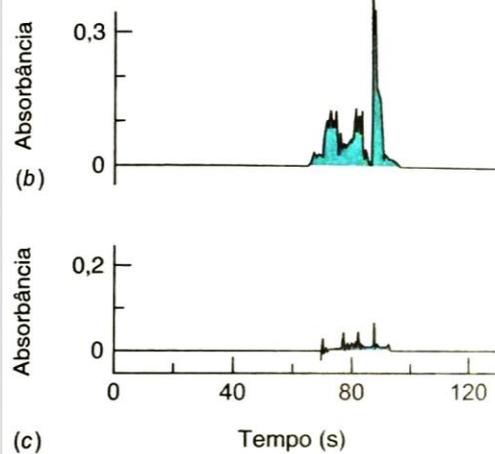
-  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (nitrato de amônio) é um modificador de matriz que pode ser adicionado à água do mar para reduzir a interferência do NaCl

# MODIFICADORES DE MATRIZ

Determinação de manganês (Mn) em  
água do mar

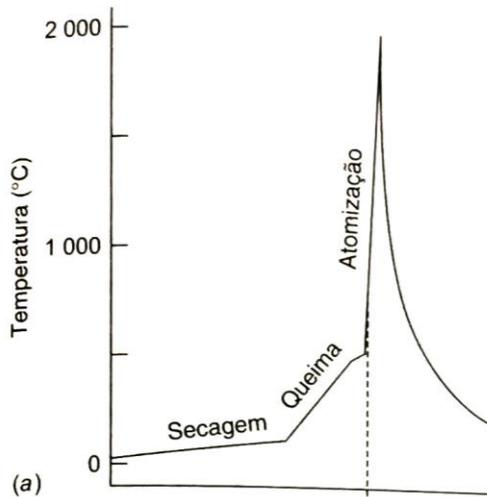


Perfil de temperatura da análise

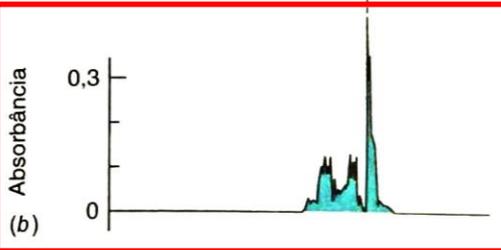


# MODIFICADORES DE MATRIZ

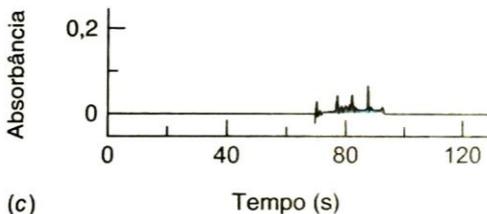
## Determinação de manganês (Mn) em água do mar



**Amostra sem a adição de nitrato de amônio**

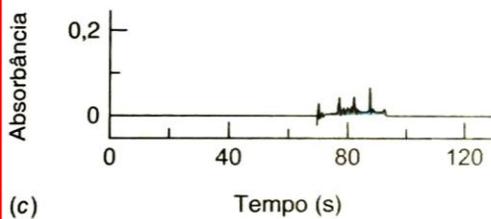
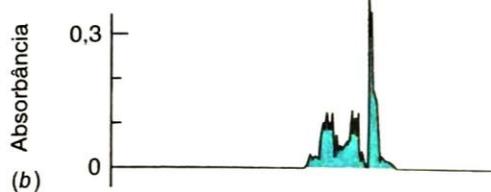
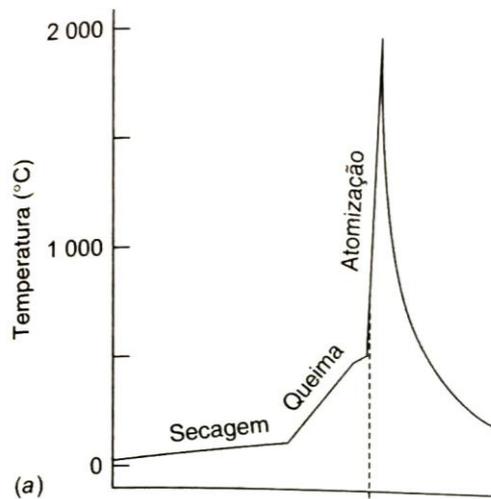


Absorção aparente majoritariamente devido à **dispersão da luz** causada pela **fumaça** produzida durante o aquecimento do **NaCl**



# MODIFICADORES DE MATRIZ

## Determinação de manganês (Mn) em água do mar



$\text{NH}_4\text{NO}_3$  reage com  $\text{NaCl}$  para formar **cloreto de amônio** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e **nitrato de sódio** ( $\text{NaNO}_3$ ) → **EVAPORAM DE MANEIRA LIMPA, SEM PRODUZIR FUMAÇA**

**Adição de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

# 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.

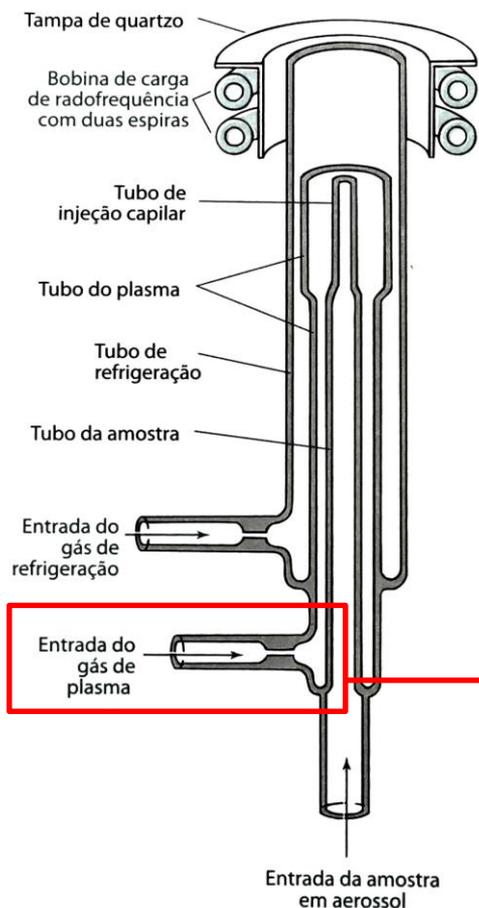
- **Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** (nitrato de magnésio) aumenta a **temperatura de atomização do alumínio** (Al);
- Em altas temperaturas, **Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** **se decompõe** formando o **MgO<sub>(g)</sub>**, que converte o **Al** presente no analito a **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** durante o aquecimento;



- Em temperaturas suficientemente altas, o **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** **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**



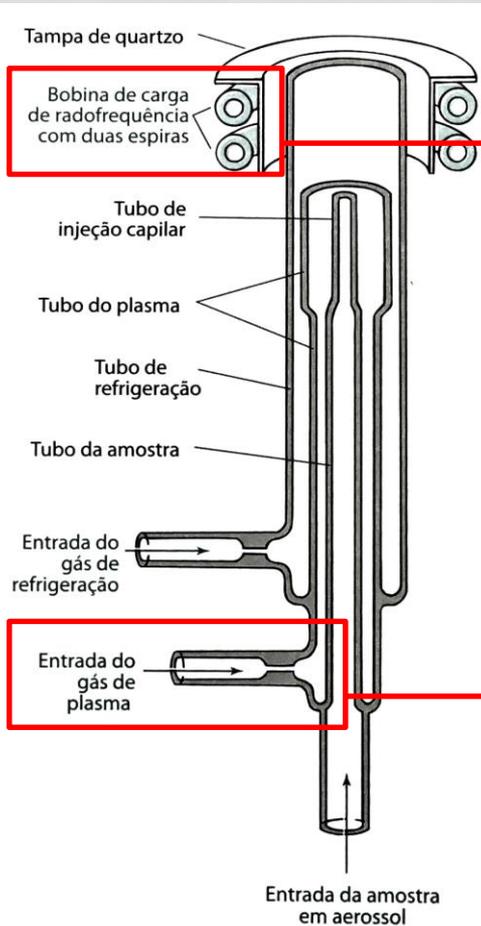
**Temperatura** mais elevada, **estabilidade** e ambiente quimicamente **inerte** da atmosfera de argônio:

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**



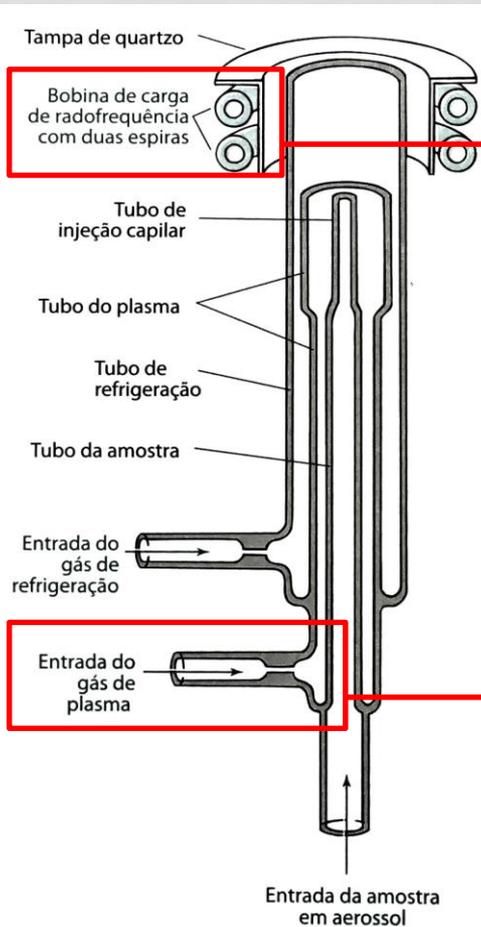
Bobina de Tesla emite uma faísca

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**



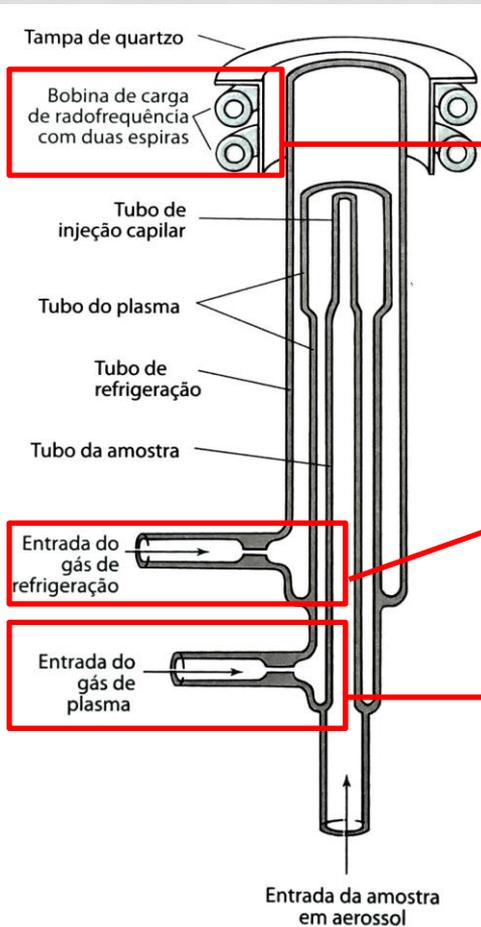
Bobina de Tesla emite uma faísca

**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**

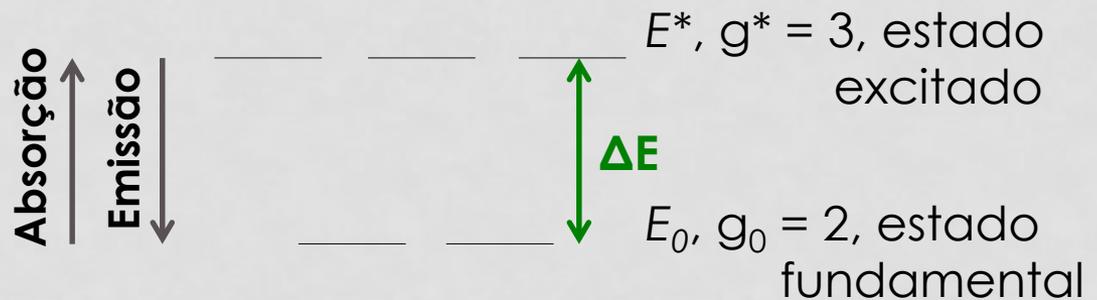
## Distribuição de Boltzmann:

- 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  $\Delta E$



- 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

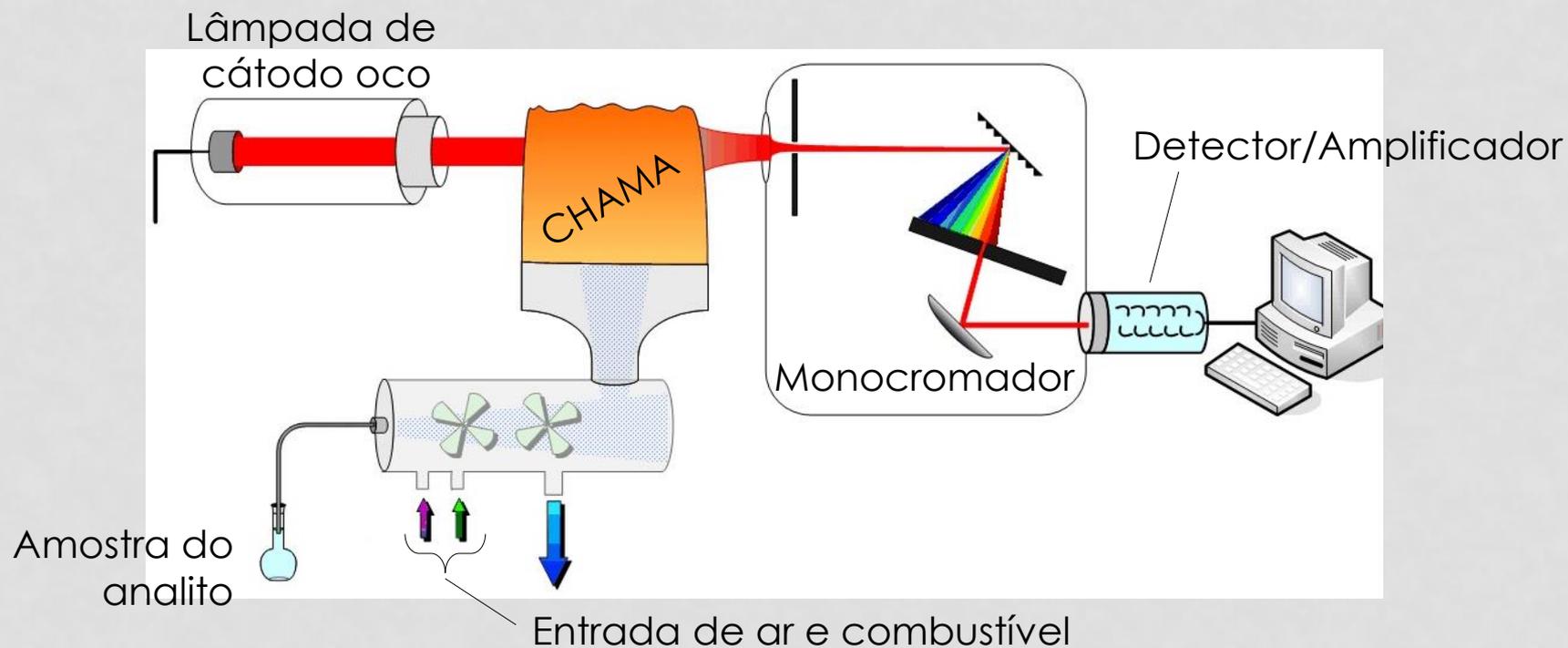
Chama a 2500 K vs. Plasma a 6000 K

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  $g^* = g_0 = 1$

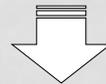
# INSTRUMENTAÇÃO

- 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”*

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

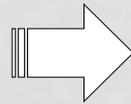
**$\delta E$ :** incerteza na diferença de energia entre os estados fundamental e excitado

**$\delta t$ :** 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  $\delta t$  diminui, então  $\delta E$  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 ( $\Delta E$ ) 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!!

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

Mas... são possíveis  
**mecanismos de  
alargamento** ☹

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

# LARGURA DAS LINHAS

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

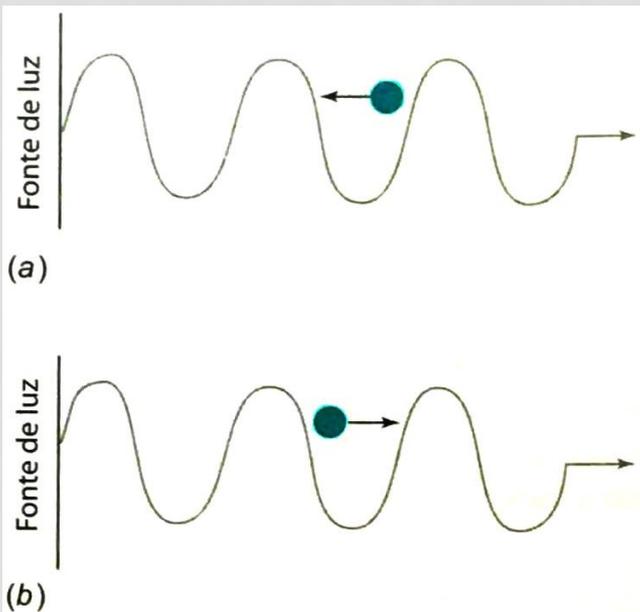
### Efeito Doppler

“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

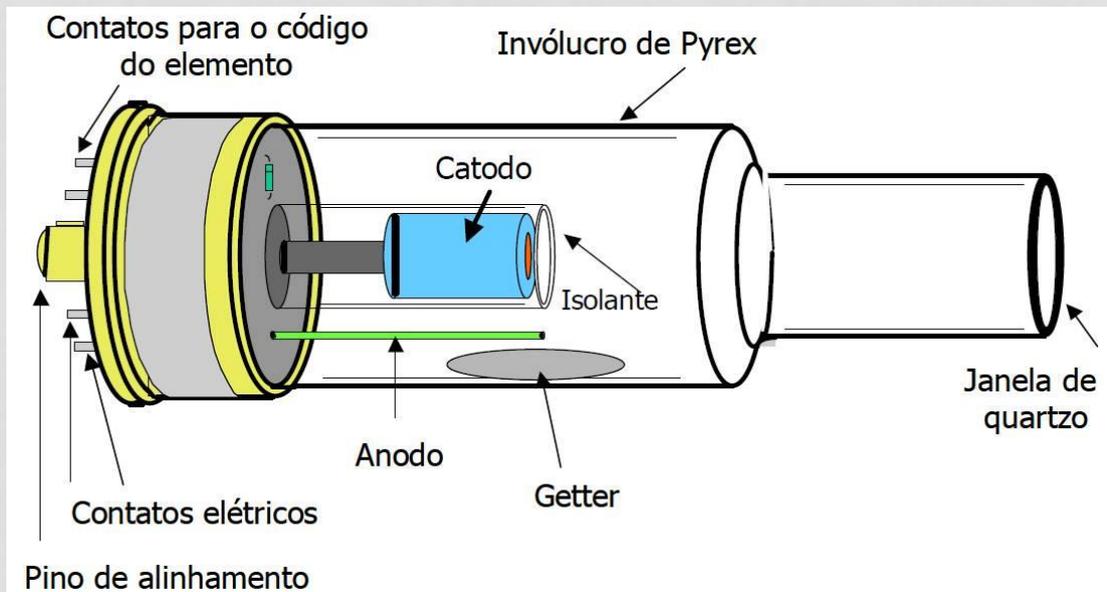
“Um átomo que se move **na direção** da fonte de radiação (a) sente a onda eletromagnética com uma **frequência maior** do que um átomo que esteja se afastando da fonte (b)”

### Alargamento devido à pressão

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

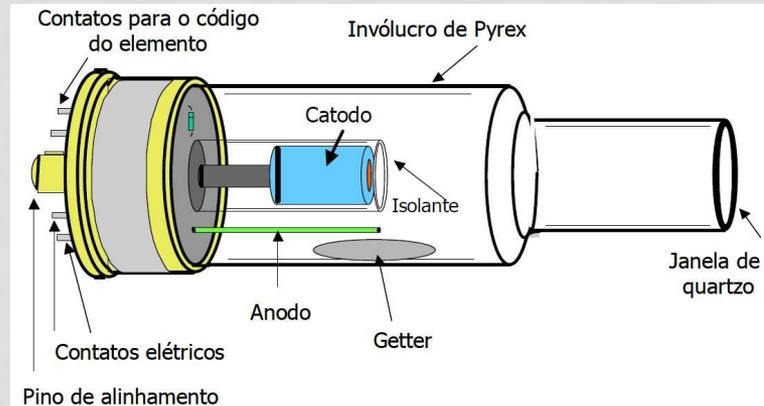
# LÂMPADAS DE CÁTODO OCO

- 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)

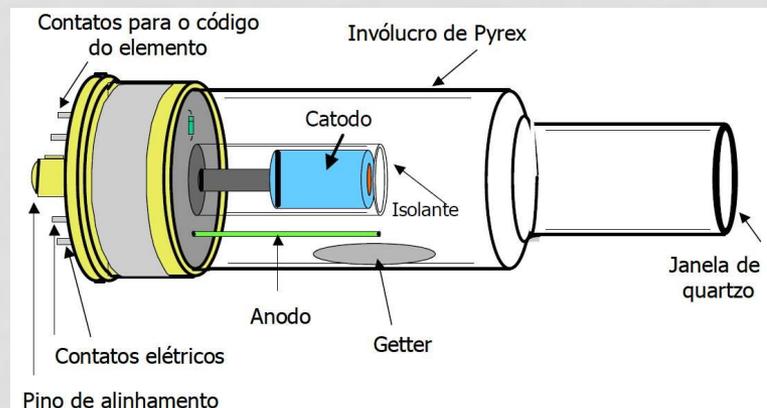
# LÂMPADAS DE CÁTODO OCO



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
- $\sim 500$  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

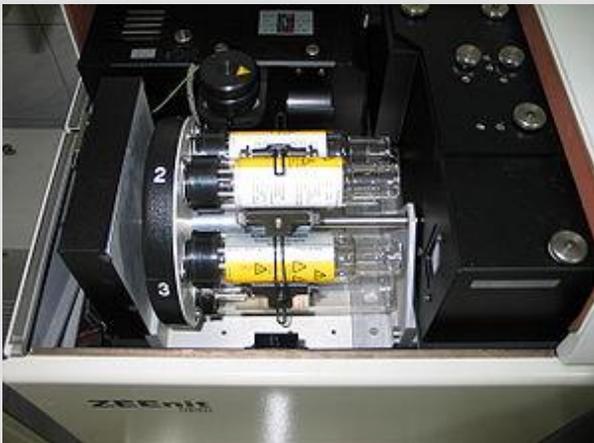


***Linha de emissão da lâmpada mais estreita que linha dos átomos na chama ≈ MONOCROMÁTICA***

# 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

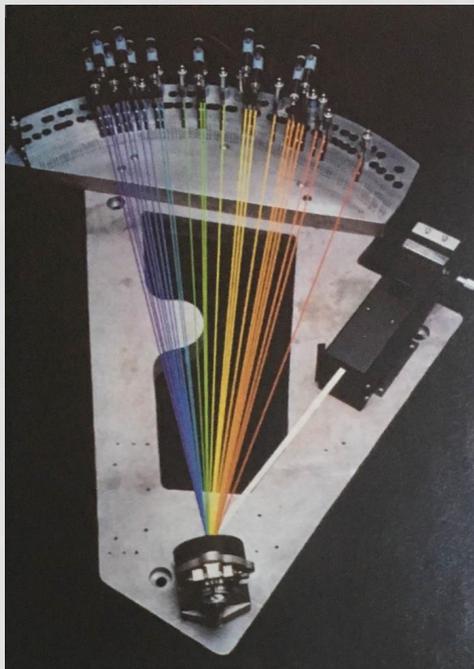


# DETECÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS EM UM ICP\*

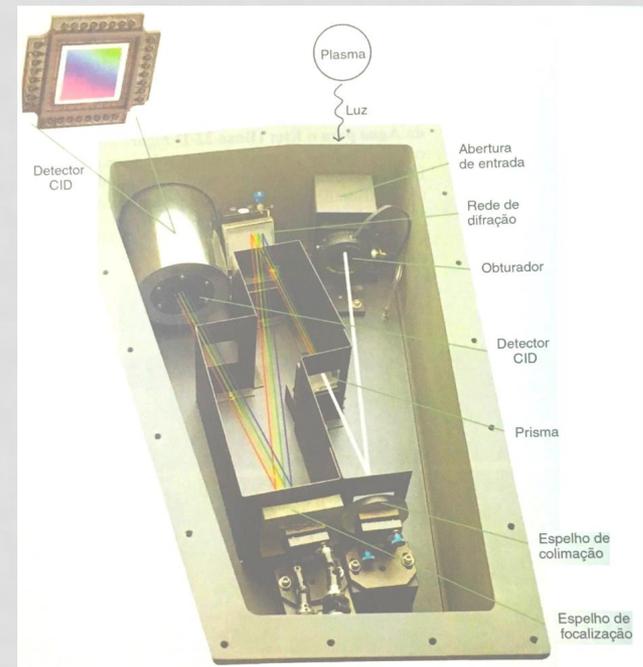
Espectrômetro de emissão com ICP:

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

UM DETECTOR PARA  
CADA ELEMENTO



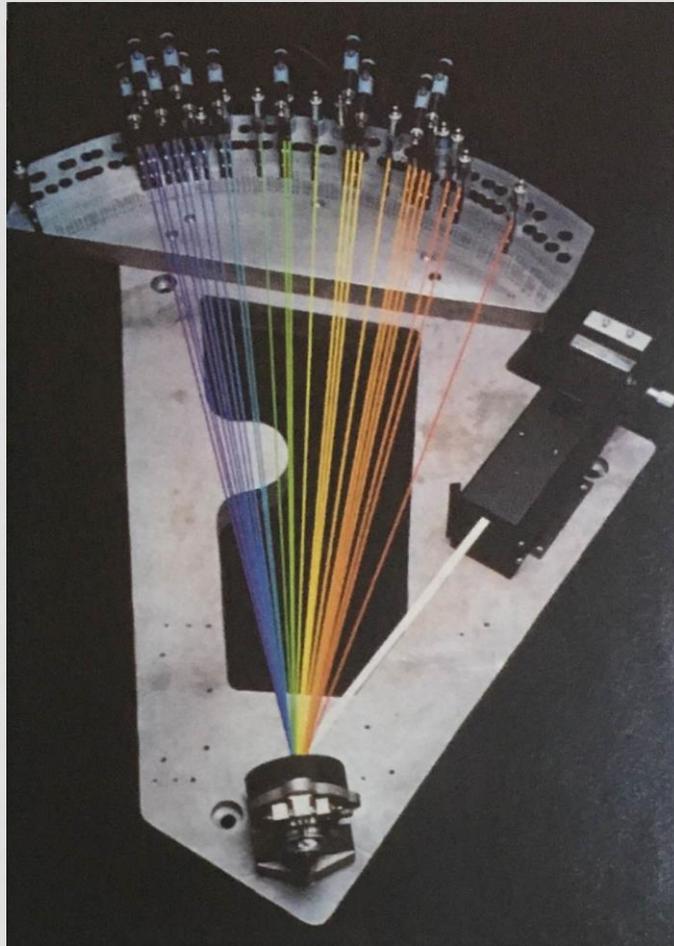
UM DETECTOR PARA  
TODOS OS ELEMENTOS



\* *Inductively Coupled Plasma* (Plasma Acoplado Indutivamente)

# DETECÇÃO SIMULTÂNEA DE ELEMENTOS EM UM ICP

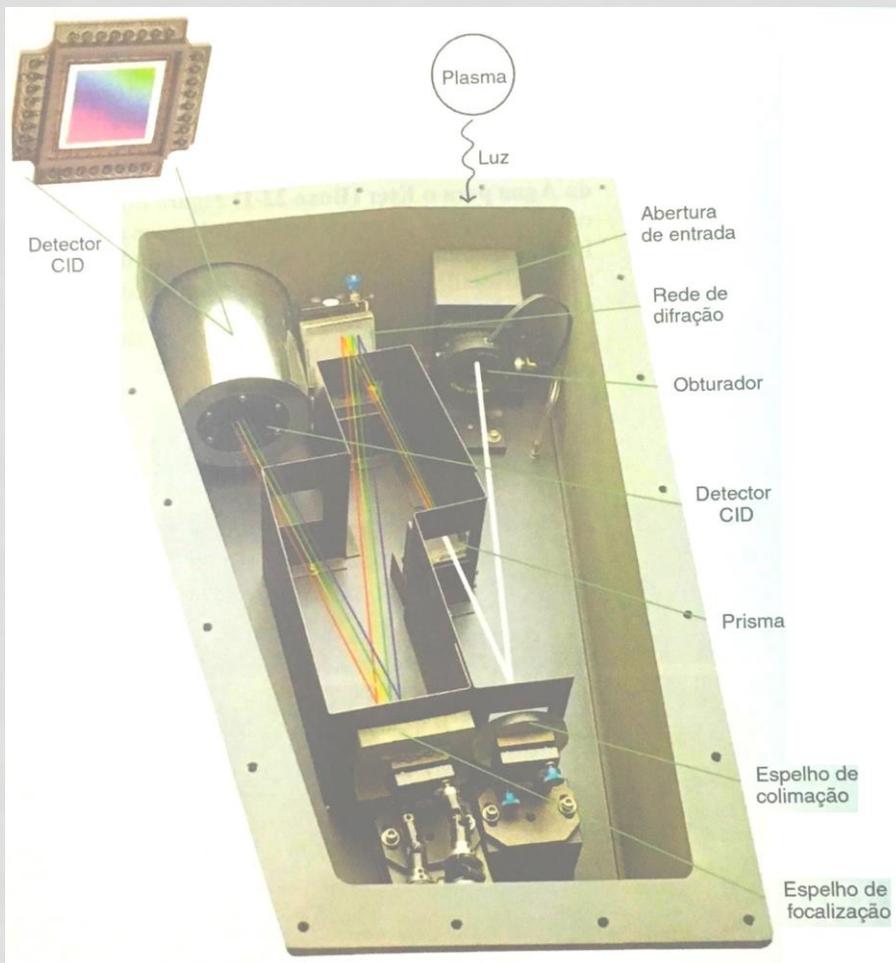
UM DETECTOR PARA CADA ELEMENTO



- 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

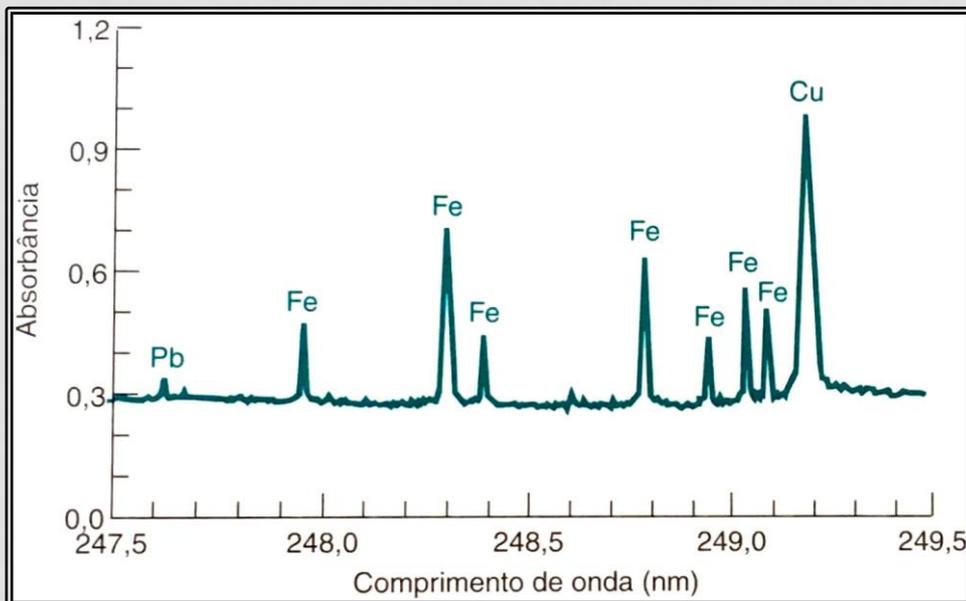
- A **luz emitida** por uma amostra no plasma **entra no policromador** e é **dispersada** por um prisma e por uma rede de difração;
- A **detecção** dos sinais (165 a 1000 nm) é feita por um **único dispositivo**.



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**

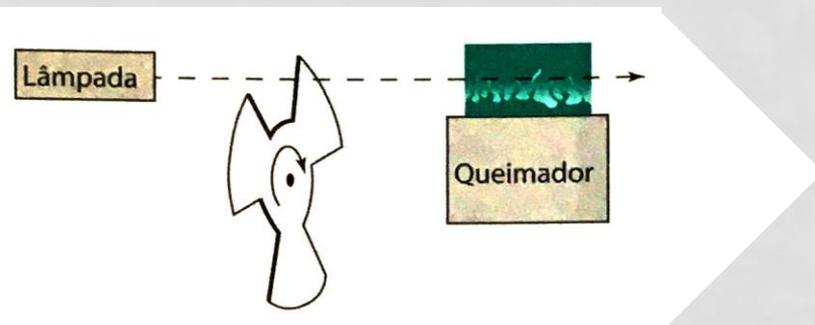


- Sinais atômicos **superpostos** a radiação de fundo com **absorbância de 0,3**
- Correção é mais importante em fornos de grafite (**fumaça da queima**)

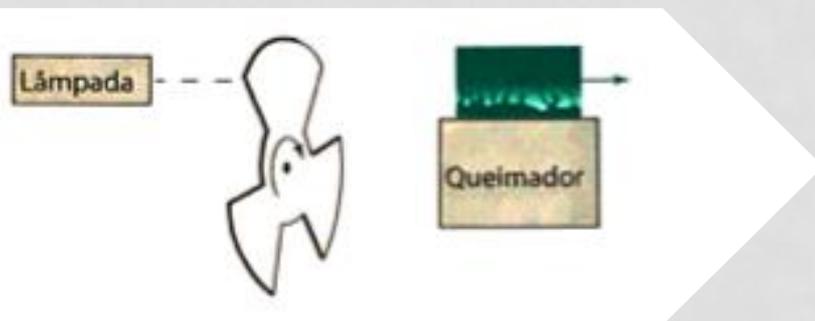
# CORREÇÃO DA RADIAÇÃO DE FUNDO

## 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**

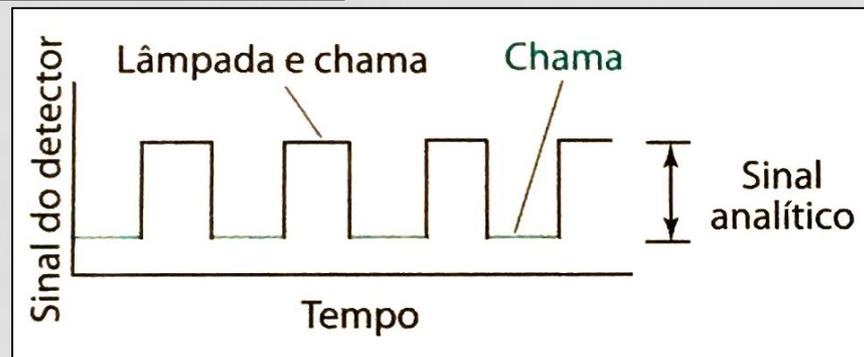
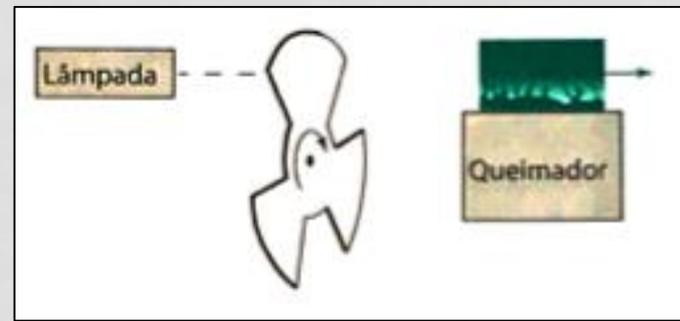
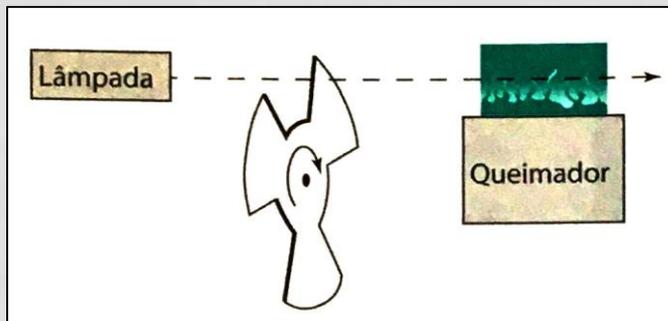


**Somente a emissão da chama atinge o detector**

# 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**.

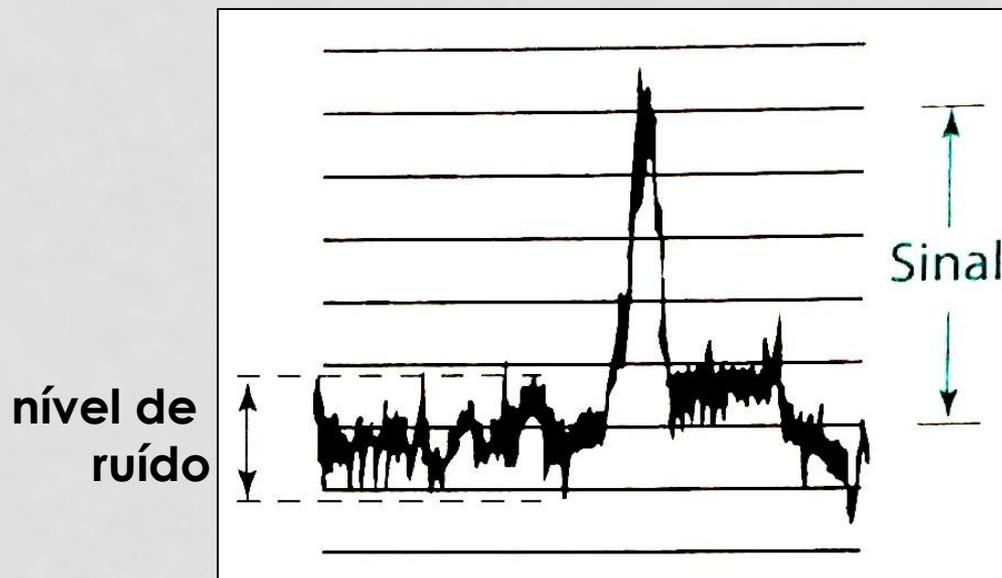
### Efeito Zeeman

- **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

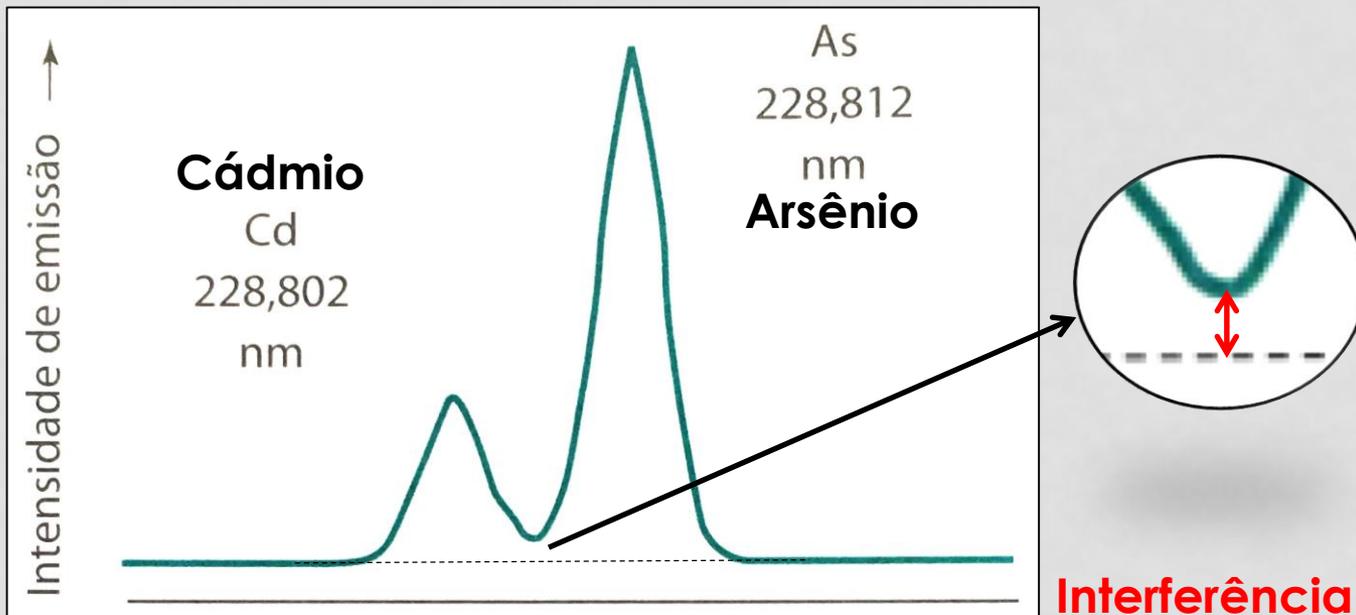
Diminuição da concentração do analito pela ocorrência de **reações químicas**

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

# TIPOS DE INTERFERÊNCIA

## Interferência **espectral**

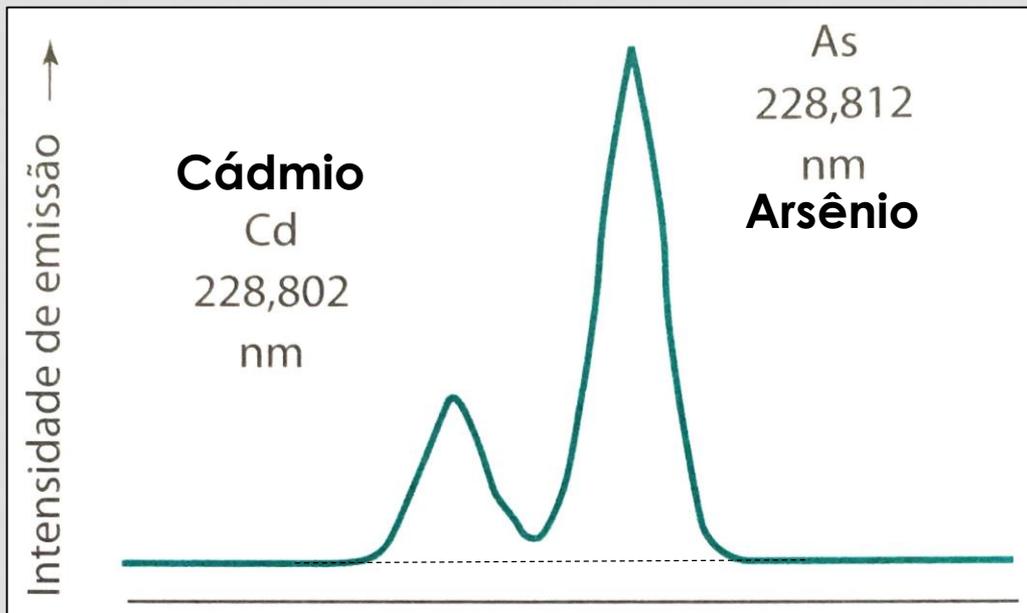
- **Superposição** do sinal do analito aos sinais devidos a outros elementos presentes na amostra



# 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.**  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  dificultam a atomização do  $\text{Ca}^{2+}$  (formação de sais não-voláteis)

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

**Ex. EDTA e 8-hidroxiquinolina** protegem o  $\text{Ca}^{2+}$  dos efeitos de interferência dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ;

**La<sup>3+\*</sup>**, que reage com o  $\text{PO}_4^{3+}$ , liberando o  $\text{Ca}^{2+}$

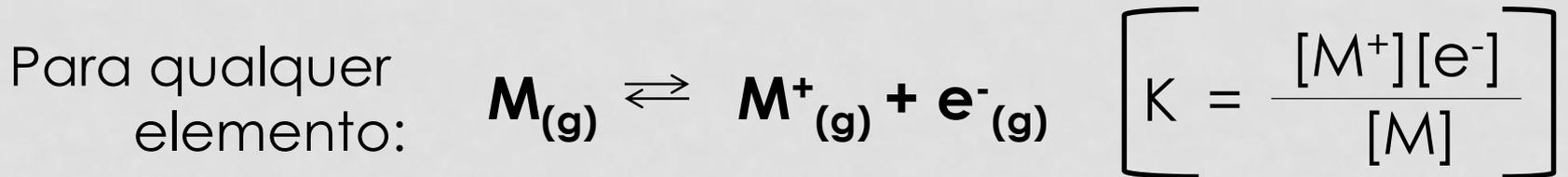
---

\* Lantânio

# TIPOS DE INTERFERÊNCIA

## Interferência de ionização

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



- METAIS ALCALINOS: mais facilmente ionizáveis

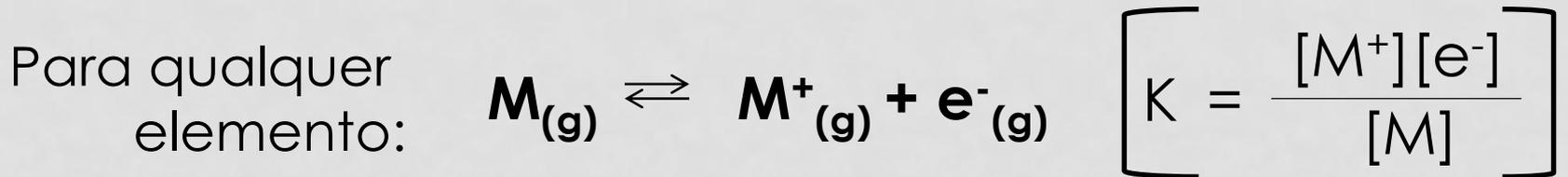
**Ex. 2450 K, 0,1 Pa: Na é 5% ionizado e K é 33% ionizado**

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<sup>+</sup>**
- 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
<b>Limites de detecção (ng/g)</b>	10 – 1000	0,01 – 1	0,1 – 10	0,00001 – 0,0001
<b>Interferência química</b>	Muito poucas	Muito poucas	Muitas	Poucas
<b>Interferência espectral</b>	Muitas	MUITAS	Muito poucas	Algumas
<b>Interferência de ionização</b>	Não há	Não há	Não há	Muitas
<b>Tempo por amostra</b>	10 – 15 s por elemento	3 – 4 min por elemento	6 – 60 elementos por minuto	Todos os elementos em 2 – 5 min
<b>Volume de amostra</b>	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**