

# Análise de Alimentos II

---

## Espectroscopia Atômica

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosemary Aparecida de Carvalho



Pirassununga/SP  
2018

# Introdução

- ✓ Técnica descoberta simultaneamente e independentemente por Walsh, Alkemade e Melatz na década de 1950.
- ✓ Métodos espectroscópicos atômicos: empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos.
- ✓ A determinação de espécies atômicas somente é feita em meio gasoso no qual os átomos individuais ou os íons elementares ( $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ,  $\text{Al}^+$ , outros.) se encontram muito bem separados uns dos outros.

# Introdução

- ✓ Primeira etapa de todos os procedimentos de espectroscopia atômica é a atomização
- ✓ **ATOMIZAÇÃO:** processo no qual a amostra é volatilizada e decomposta de forma que produza uma fase gasosa de átomos e íons.
- ✓ Eficiência e reprodutibilidade da etapa de atomização pode influenciar na sensibilidade , precisão e exatidão do método.

# Introdução

## ✓ Introdução da amostra:

- Objetiva transferir uma porção reprodutível e representativa de uma amostra com alta eficiência e sem efeitos adversos de interferência.

Ex.: Métodos para Introdução de amostras na espectrometria atômica.

Método	Tipo de Amostra
Nebulização pneumática	Sólida ou pasta fluída
Nebulização ultra-sônica	Solução
Vaporização eletrotérmica	Sólida, líquida, solução
Geração de hidretos	Solução de certos elementos
Inserção direta	Sólida, pó
Ablação por laser	Sólida, metal
Ablação por centelha ou arco	Sólida condutora
Lançamento de partículas por descarga de emissão	Sólida condutora


# Classificação dos métodos espectroscópicos atômicos

Métodos de Atomização	Temperatura Típica de Atomização, °C	Tipos de Espectroscopia	Nome Comum e Abreviações
Plasma acoplado indutivamente	6.000–8.000	Emissão	Espectroscopia de emissão em plasma acoplado indutivamente, ICPAES
		Massa	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente, ICP-MS
Chama	1.700–3.150	Absorção	Espectroscopia de absorção atômica, EA
		Emissão	Espectroscopia de emissão atômica, EEA
		Fluorescência	Espectroscopia de fluorescência atômica, EFA
Eletrotérmica	1.200–3.000	Absorção	EAA eletrotérmica
		Fluorescência	EFA eletrotérmica
Plasma de corrente contínua	5.000–10.000	Emissão	Espectroscopia de plasma CC, DCP
Arco elétrico	3.000–8.000	Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de arco
Centelha elétrica	Varia com o tempo e posição	Emissão	Espectroscopia de emissão com fonte de centelha
		Massa	Espectroscopia de massas com fonte de centelha

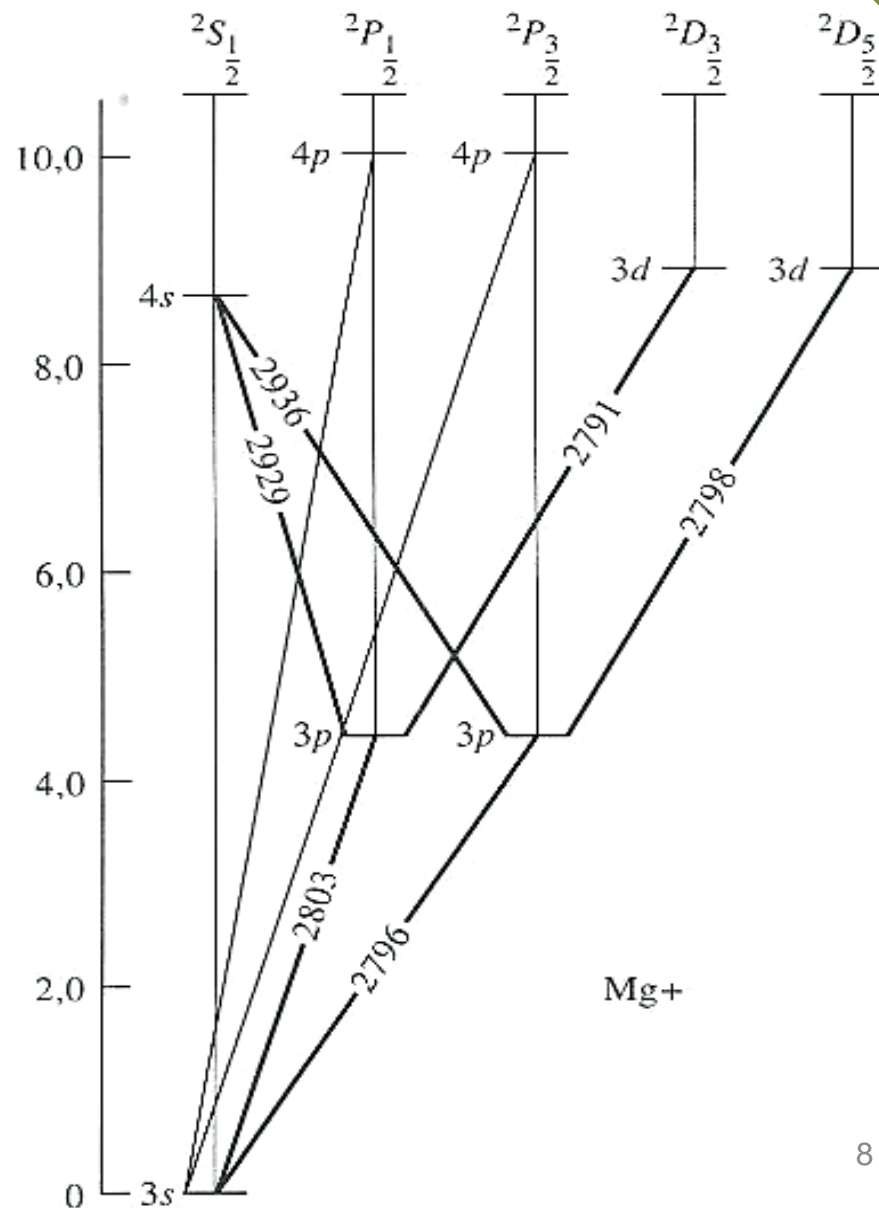
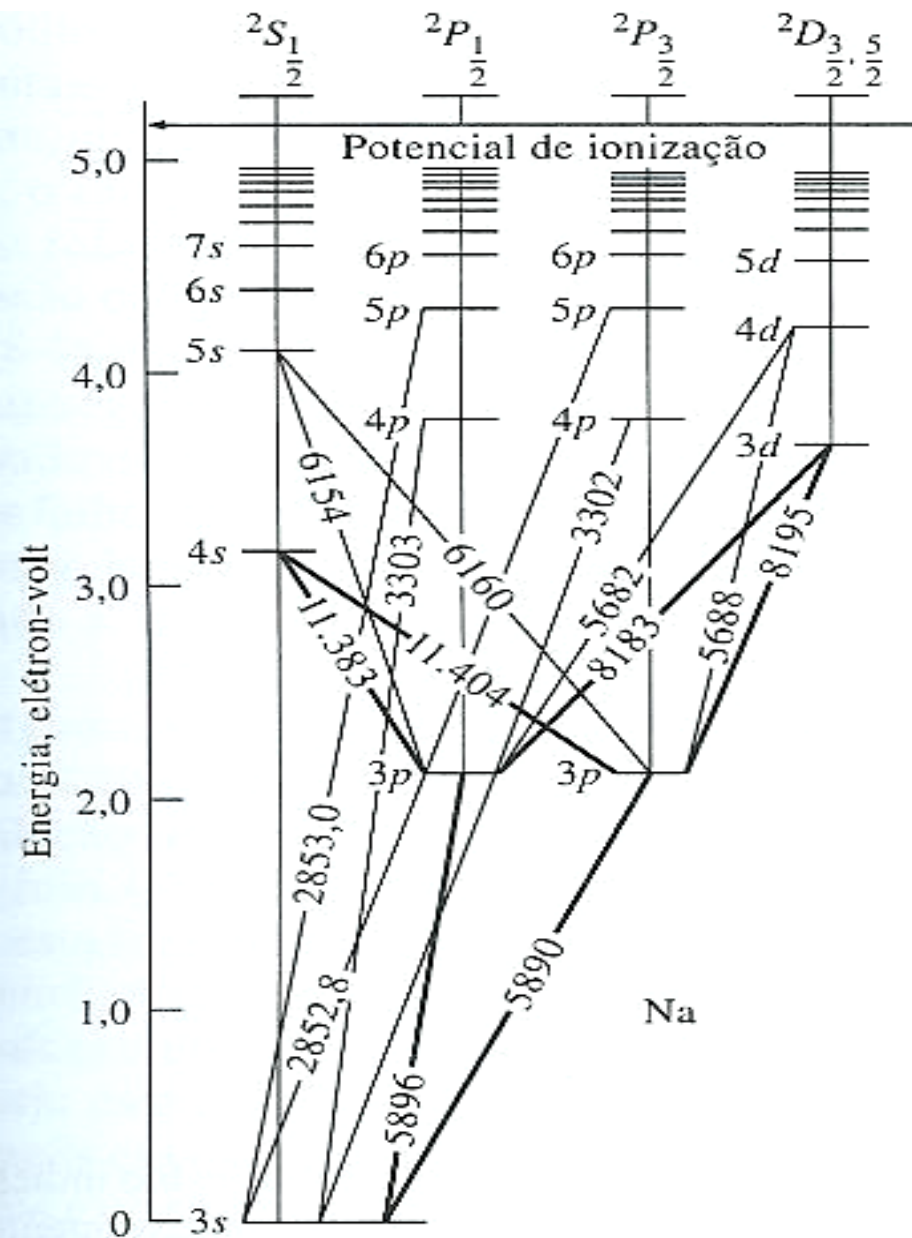
# Aspectos gerais

## 1. Espectros atômicos

- ✓ Uma vez que a amostra tenha sido convertida em átomos e íons elementares gasosos, diversos tipos de espectroscopias podem ser realizados (espectrometria atômica óptica e espectrometria de massas atômicas).
- ✓ Átomos e íons na fase gasosa: somente transições eletrônicas ocorrem, portanto os espectros de emissão e absorção são constituídos por um número restrito de linha espectrais.

- 
- ✓ Diagramas de energia: para elétrons mais externos de um elemento é um método conveniente para descrição dos processos nos quais estão baseados os métodos de espectroscopia atômica.
  
  - ✓ Exemplo típico: diagrama de energia para o sódio.
    - Desdobramento dos níveis mais altos de energia dos orbitais p, d e f: característica de espécies que contém um único elétron externo.

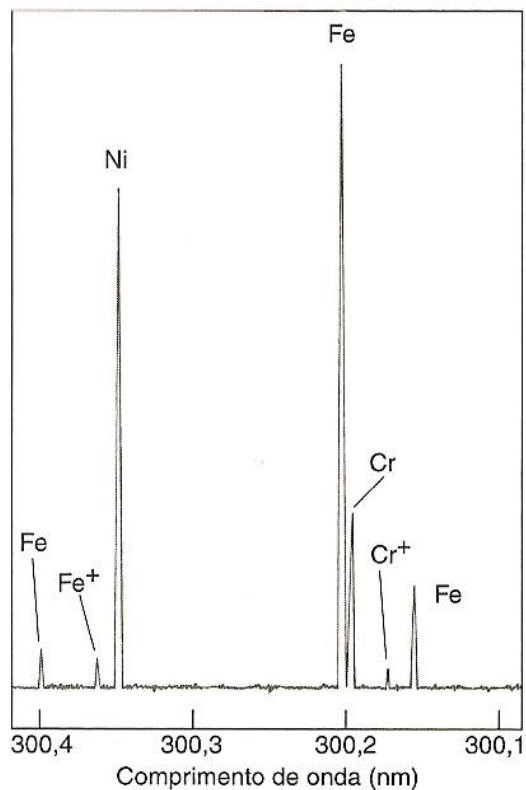
# Diagrama de níveis de energia



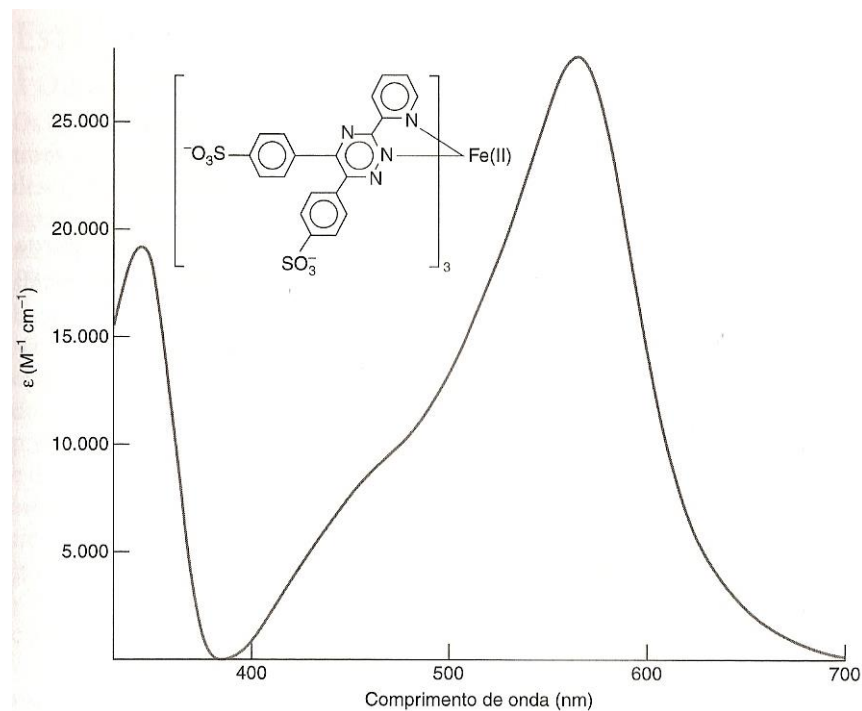


# Espectroscopia atômica x molecular

## Espectroscopia atômica

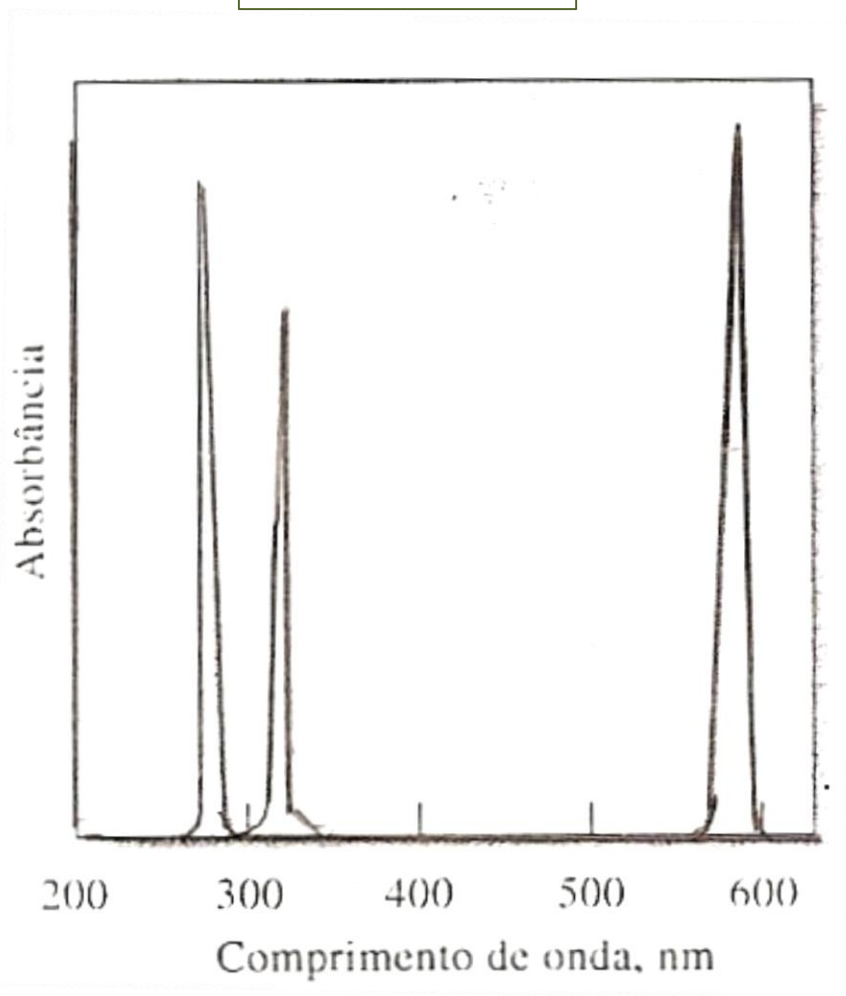


## Espectroscopia molecular

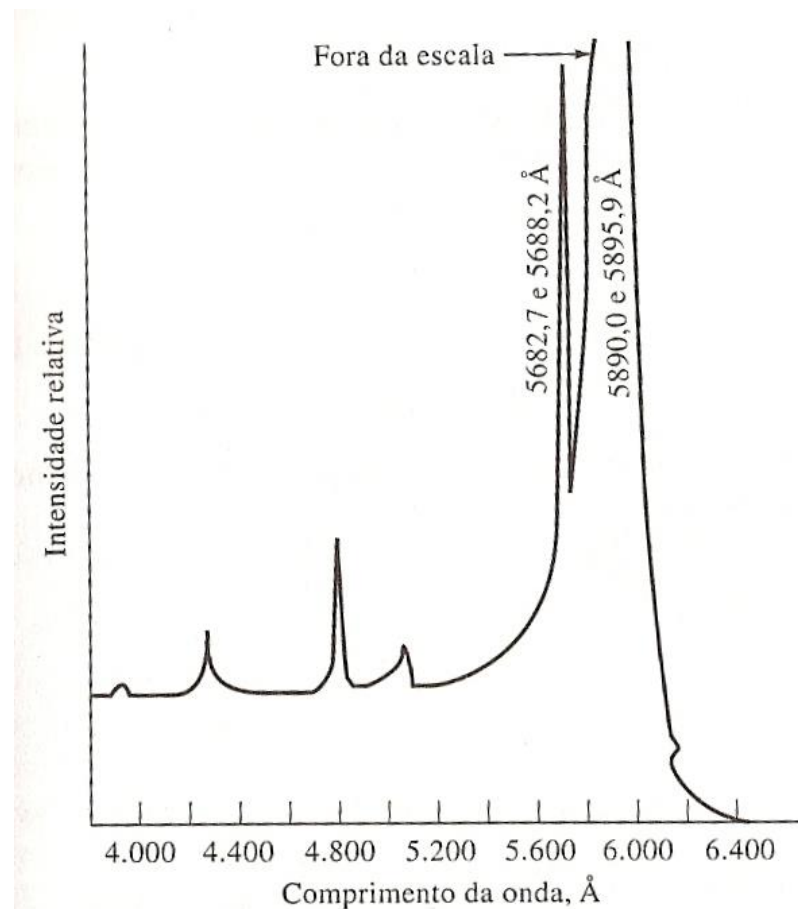


# Espectro de absorção x Espectro de emissão

## Absorção

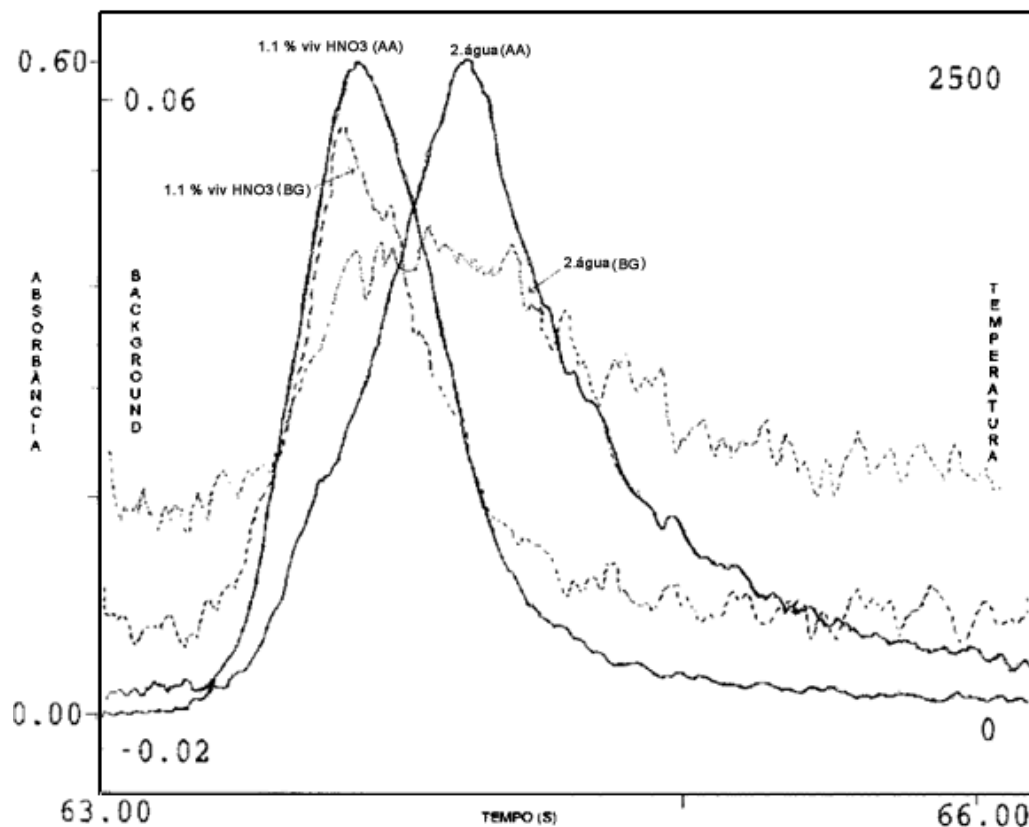


## Emissão



# Exemplo: Espectro de absorção

Determinação direta de crômio em açúcar e leite por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite



**Figura 1.** Sinais de absorção atômica e de fundo para Cr em açúcar em diferentes meios 1) em meio 1 % v/v HNO<sub>3</sub>, temperatura de pirólise: 1500°C e 2) em água, temperatura de pirólise: 1600°C. Temperatura de atomização: 2400°C.

# Exemplo: Espectro de emissão

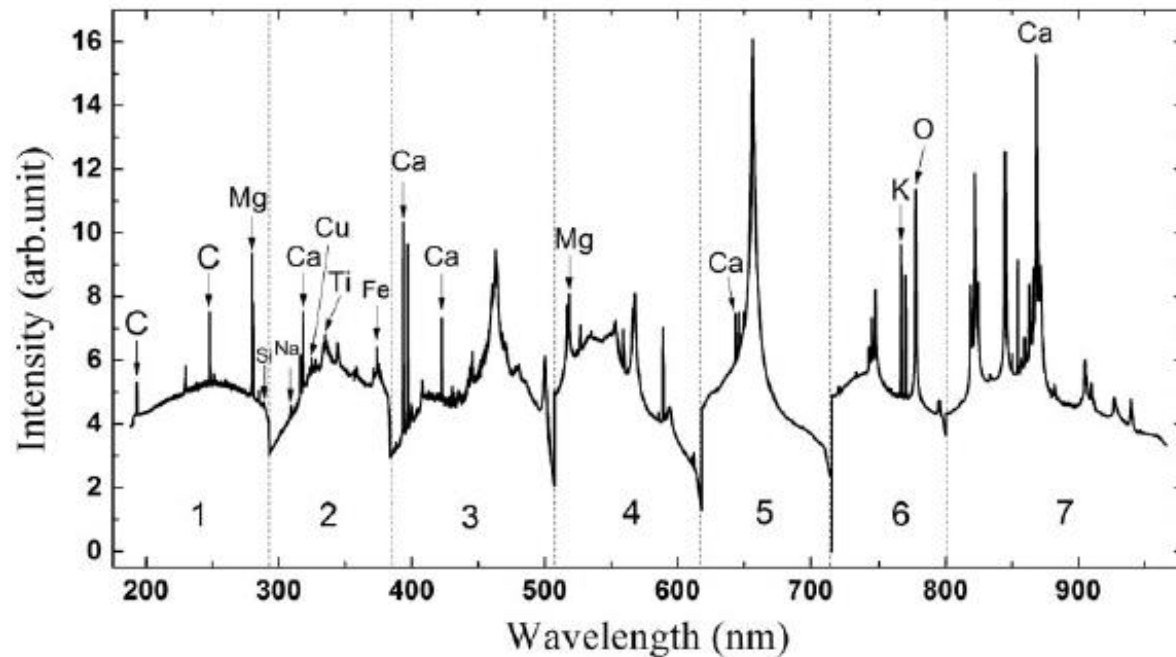
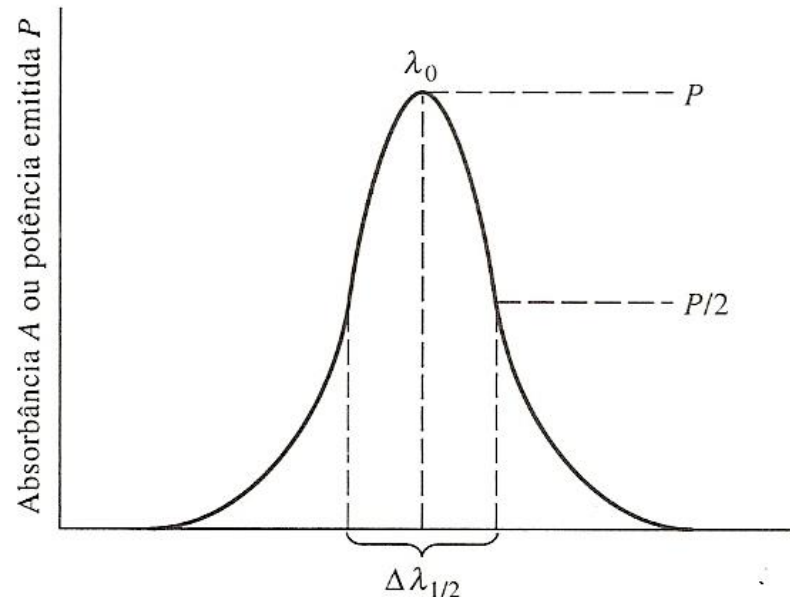



Figure 1. LIBS2500 typical spectrum of a healthy citrus leaf with some emission lines identified. Vertical dashed lines separate the range of the spectrometers.

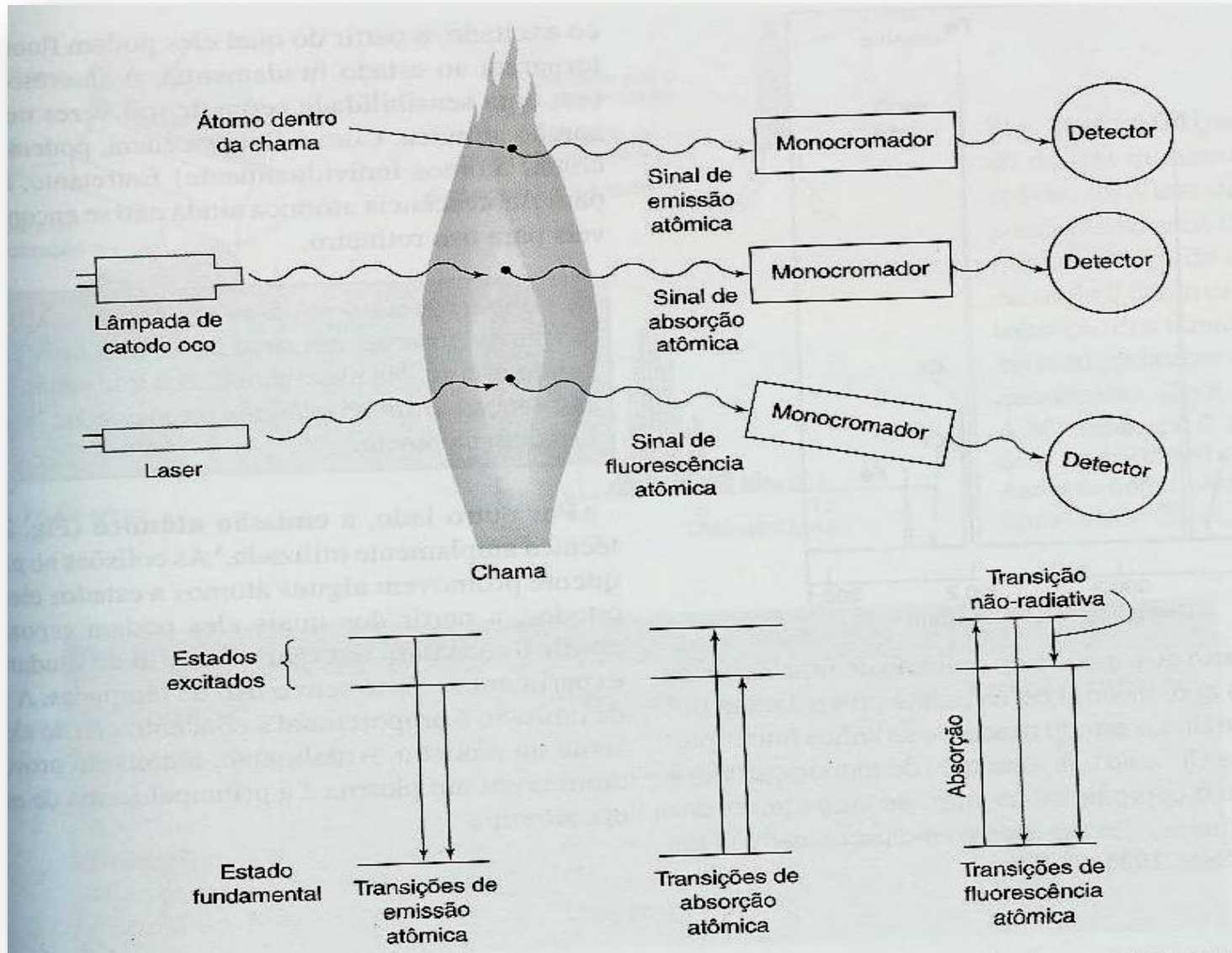
# Largura de linhas espectrais atômicas

- ✓ Importância: linhas estreitas altamente desejável , porque reduzem a possibilidade de interferências devido à superposição com outras linhas do espectro.
- ✓ Linhas de emissão e absorção: constituídas de uma distribuição simétrica em torno de  $\lambda_0$



- 
- ✓ Idealmente: largura de linha espectral atômica deveria ser nula.
  
  - ✓ Entretanto, vários fenômenos provocam o alargamento de linha, de modo que todas as linha atômicas possuem larguras finitas.
    - Efeito devido ao princípio da incerteza
    - Efeito Doppler
    - Efeito de pressão devido a colisões entre átomos de mesma espécie e átomos diferentes
    - Efeitos elétrico e magnético.

# Princípio básico



# Espectrometria de absorção/emissão atômica

**Absorção**

Produção de átomos  
individuais no estado  
fundamental

**Emissão**

Produção de átomos no  
estado excitado



# Diferenças básicas absorção e emissão atômica

Função da chama

```
graph TD; A[Função da chama] --> B[Absorção]; A --> C[Emissão]; B --- D[Atomização da amostra]; C --- E[Altas temperaturas – colisões promovem alguns átomos a estados excitados];
```

**Absorção**

Atomização da amostra

**Emissão**

Altas temperaturas –  
colisões promovem  
alguns átomos a  
estados excitados

# Espectrometria de absorção/emissão atômica

- ✓ Elementos de pequeno comprimento de onda requerem mais energia para excitação.
- ✓ Fraca sensibilidade na espectroscopia de emissão atômica.
- ✓ Elementos  $\lambda$  maiores  $\rightarrow$  maior sensibilidade.

# Efeito da temperatura sobre espectros atômicos

- ✓ Distribuição entre partículas excitadas e não excitadas em um atomizador.

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} \exp \left[ \frac{-\Delta E}{KT} \right]$$

$g^*$ ,  $g_0$  → Representam pesos estatísticos dos estados atômicos excitado e fundamental.

$T$  → Temperatura (K).

$K$  → Constante de Boltzmann ( $K=1,381 \times 10^{-23}$  J/K)

- ✓ A temperatura possui um efeito na razão entre o número de partículas atômicas excitadas e não-excitadas em um atomizador.

**Table 2-2.** Temperature and wavelength dependence of the ratio  $N_j/N_0$ —according to WALSH [6135].

Element	Excitation energy eV	Wavelength nm	$\frac{P_j}{P_0}$	$N_j/N_0$		
				2000 K	3000 K	4000 K
Zn	5.80	213.9	3	$7.29 \cdot 10^{-15}$	$5.58 \cdot 10^{-10}$	$1.48 \cdot 10^{-7}$
Ca	2.93	422.7	3	$1.21 \cdot 10^{-7}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$
Na	2.11	589.0	2	$0.86 \cdot 10^{-4}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$
Cs	1.46	852.1	2	$4.44 \cdot 10^{-4}$	$7.24 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-2}$

# Espectrometria de absorção atômica

## Princípios básicos

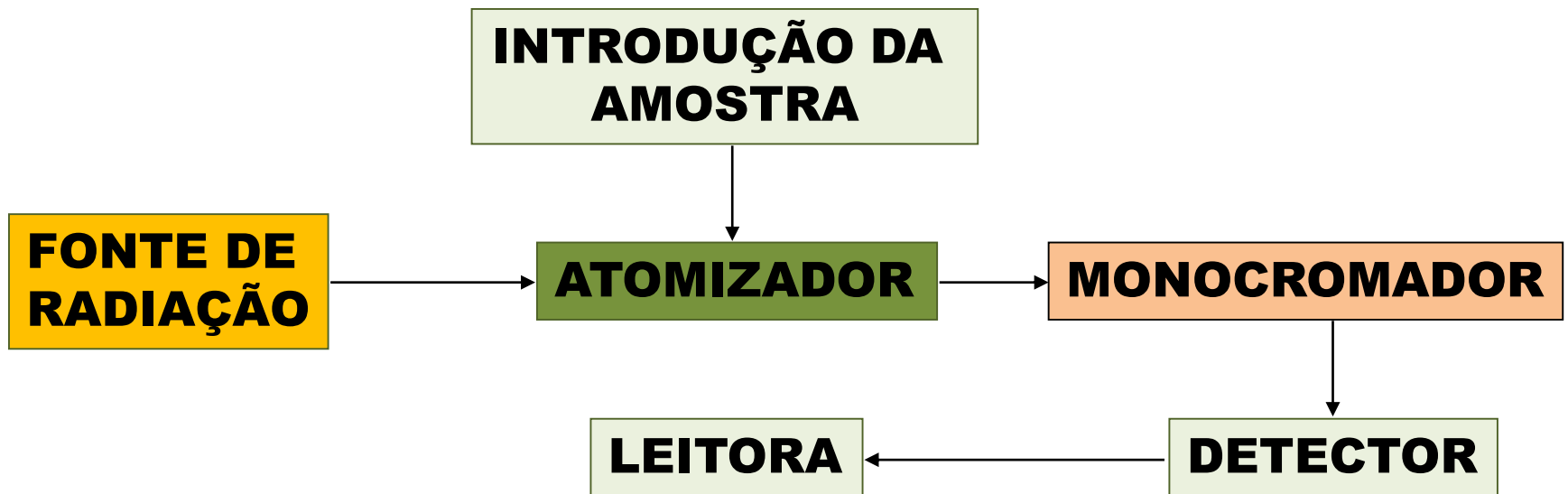
- ✓ Radiação incidente sobre átomos em seu estado fundamental de baixa energia;
- ✓ Absorção de energia a um comprimento de onda específico;
- ✓ Transição do estado fundamental de baixa energia para estado excitado de alta energia;
- ✓ A intensidade da transição é proporcional a concentração átomos estado fundamental.



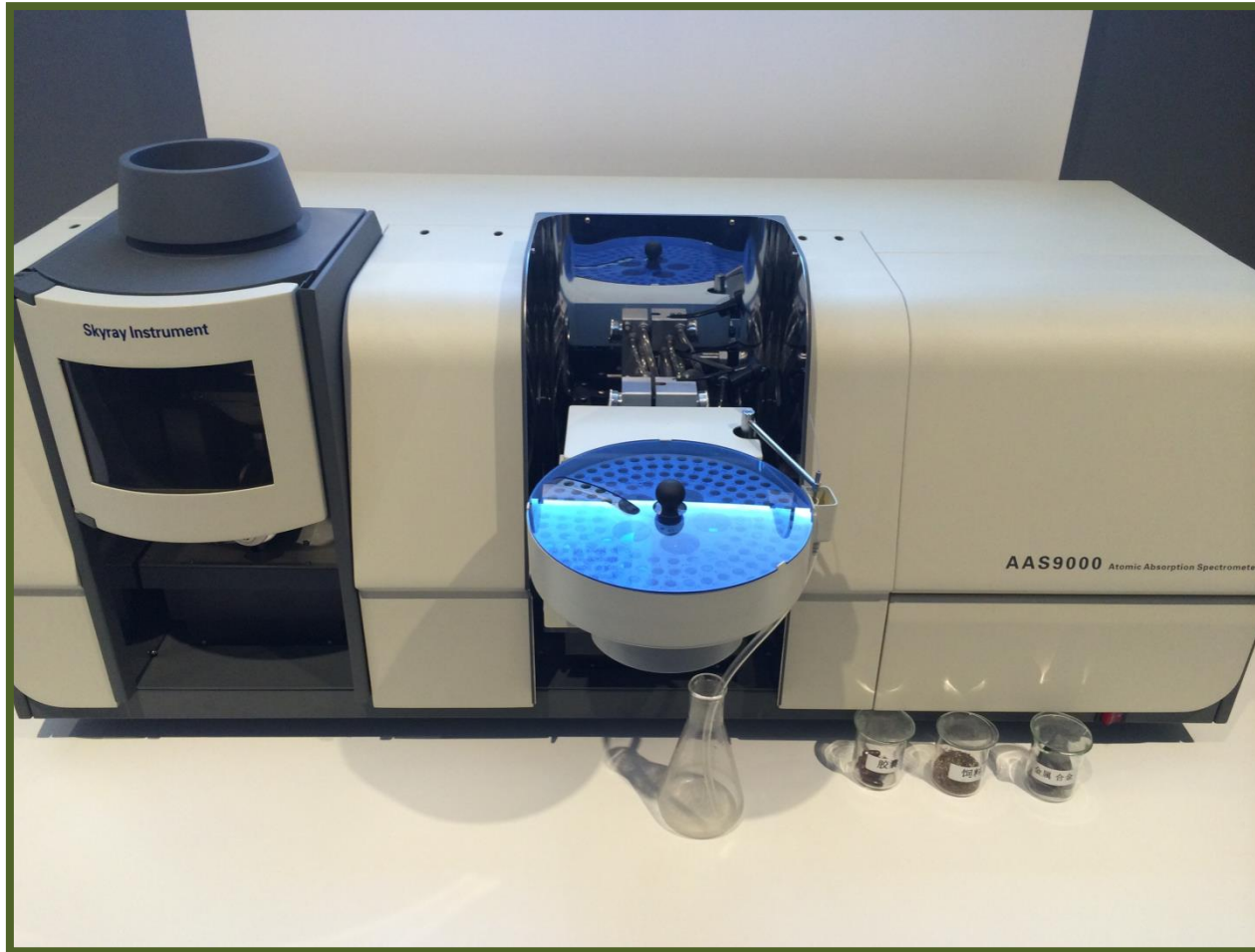
## Fatores envolvidos no processo

- ✓ Comprimento da passagem da luz
- ✓ Coeficiente de absorção
- ✓ Número de átomos por  $\text{cm}^3$
- ✓ Probabilidade da ocorrência da transição
- ✓ Diferença de energia entre o estado fundamental e o excitado

# Equipamento



# ✓ Equipamento



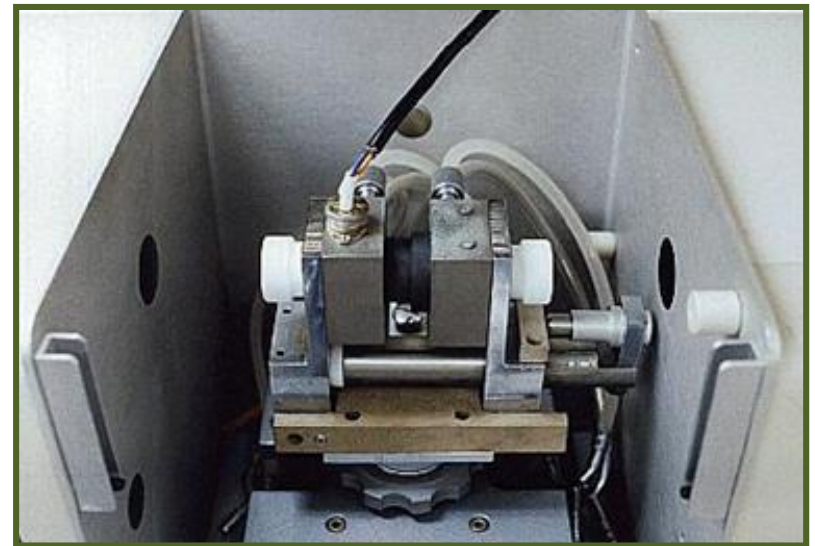


# ✓ Equipamento



Funcionamento:

[Vídeo: Equipamento](#)



# 1. Introdução da Amostra

## Objetivo

- ✓ Transferir uma porção reprodutível e representativa de uma amostra para o atomizador

Amostras em solução



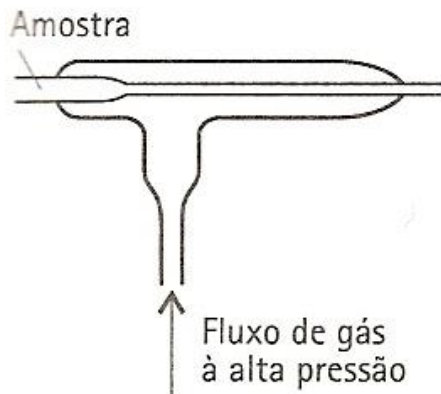
Nebulização

- ✓ Amostra é convertida em uma névoa de gotas finamente divididas (aerosol) por um jato de gás comprimido.
- ✓ Etapa que limita a exatidão, a precisão e os limites de detecção das medidas espectrométricas.

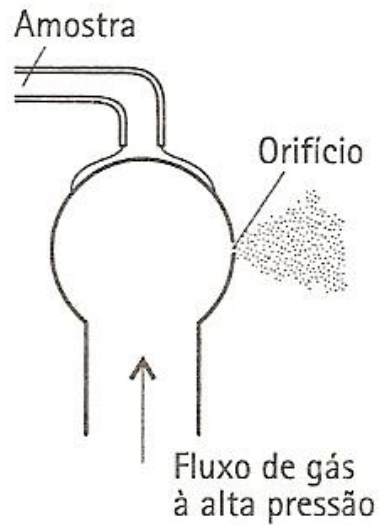
# ✓ Exemplos de nebulizadores

## Pneumáticos

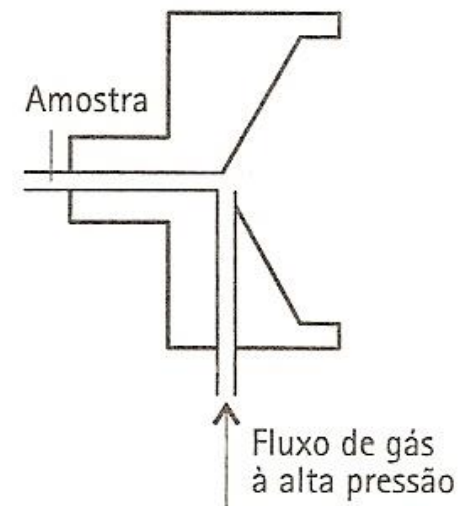
Nebulizador de tudo concêntrico



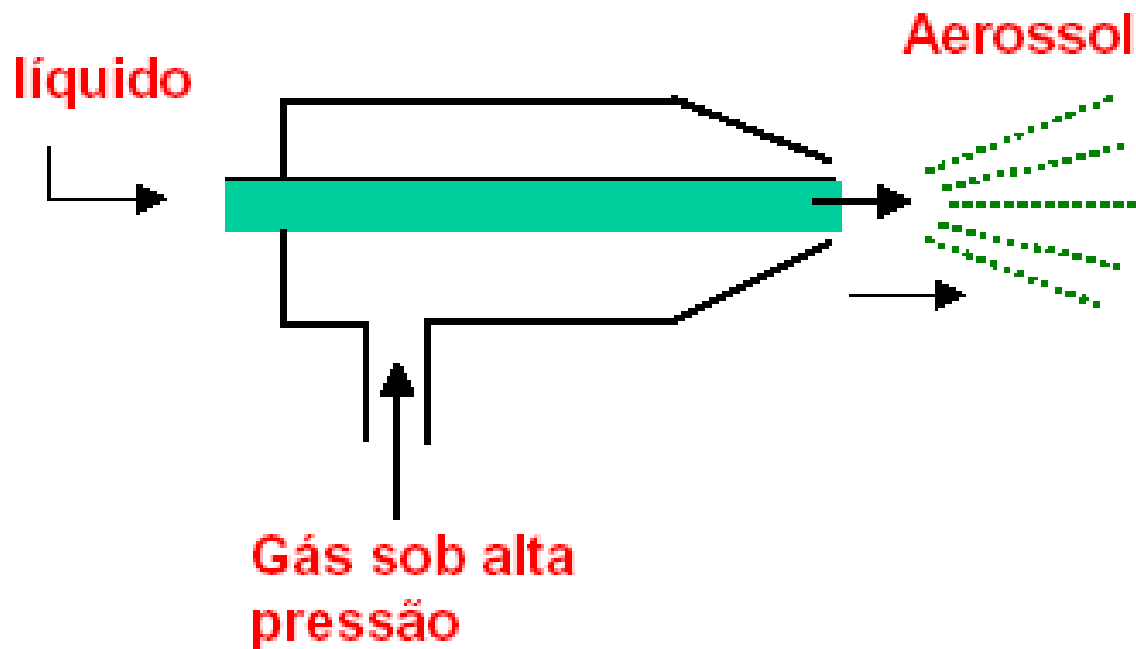
Nebulizador de Babington



Nebulizador de fluxo em cruz

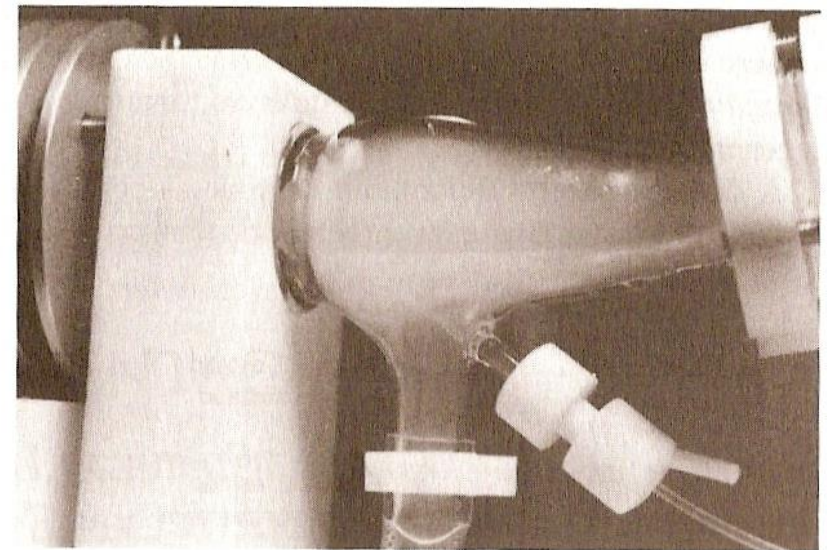
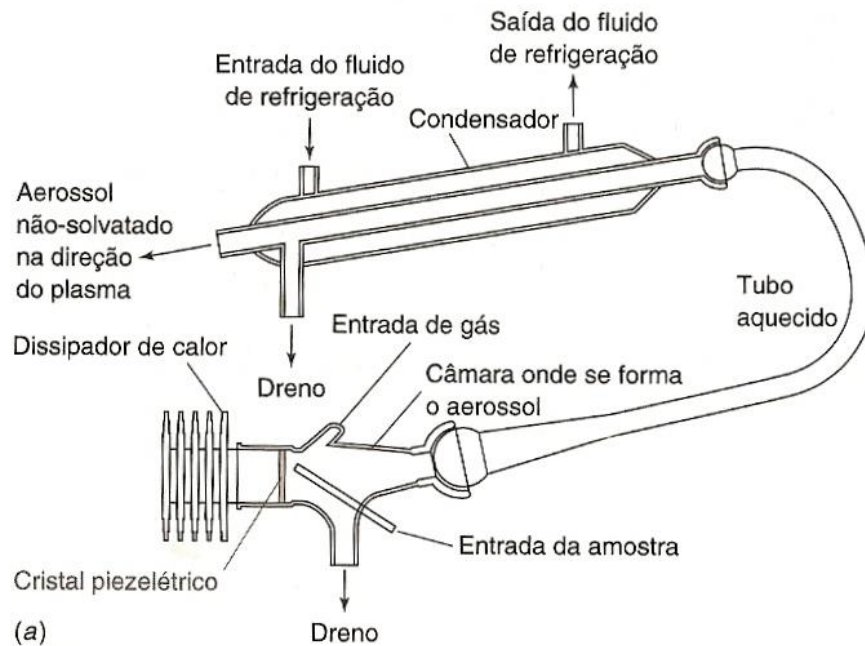


## *Efeito Venturi*



# ✓ Exemplos de nebulizadores

## Ultrassônicos



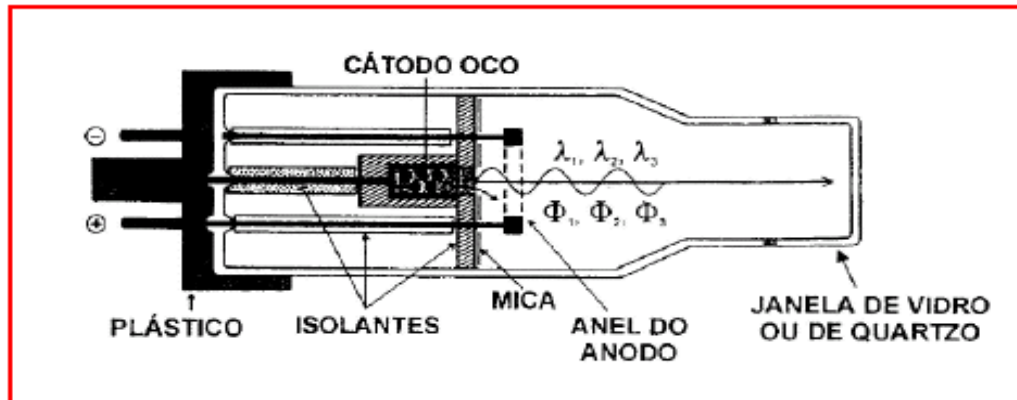
## 2. Fonte de radiação

### Princípios

- ✓ Átomo absorve radiação em um comprimento de onda discreto
- ✓ Obter maior sensibilidade
  - Fonte capaz de emitir o  $\lambda$  capaz de ser absorvido pelo átomo
- ✓ Radiações estreitas
  - Maior sensibilidade/seletividade

# Exemplo: Fonte de radiação

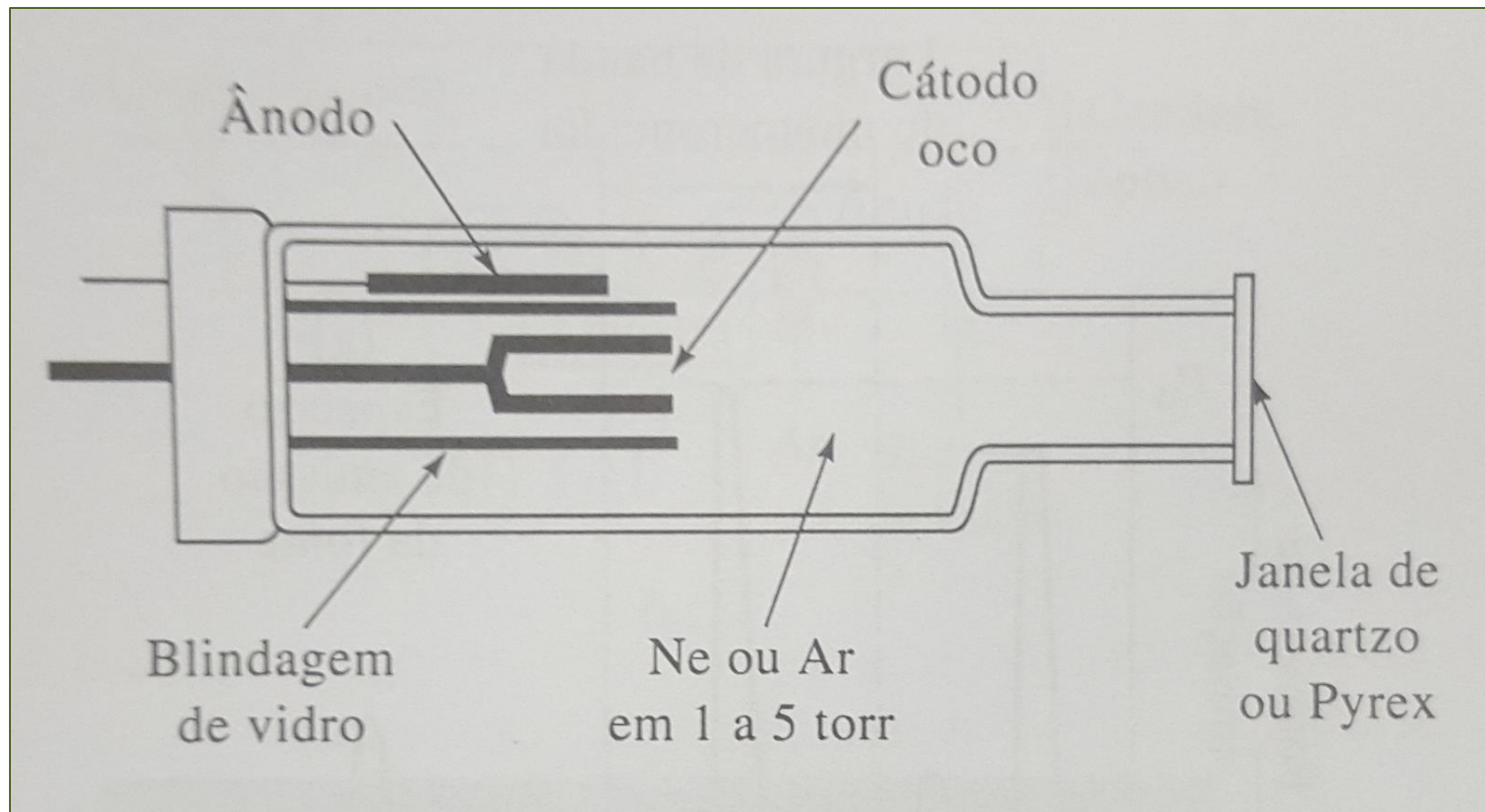
## Lâmpada de cátodo oco (HCL)



- Fonte mais usada - 99% dos casos
- Lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL)



## ✓ Lâmpada de cátodo oco (HCL) - Componentes







## ✓ **Lâmpada de cátodo oco (HCL)**

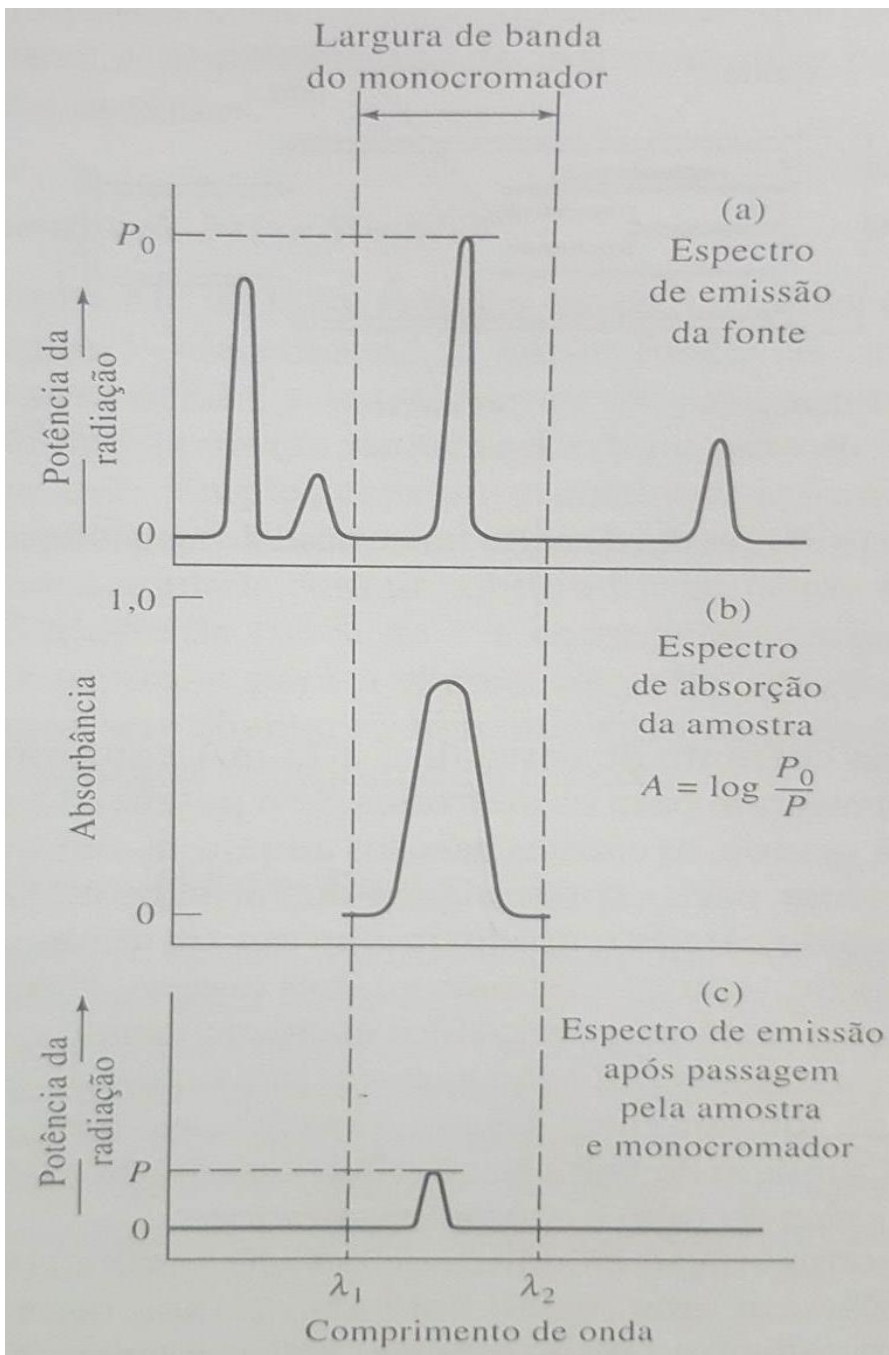
### • **Princípio de Funcionamento**

- ✓ Diferença de potencial: anodo e catodo
- ✓ Descarga elétrica
- ✓ Ionização do gás de preenchimento
- ✓ Partículas carregadas positivamente
- ✓ Aceleradas campo elétrico

# ✓ **Lâmpada de cátodo oco (HCL)**

## • **Princípio de Funcionamento**

- ✓ Deslocamento dos átomos do catodo
- ✓ Colisão com o gás ionizado
- ✓ Excitação dos constituintes do catodo
- ✓ Átomos emitem energia no espectro correspondente
- ✓ Será absorvida pelos átomos do mesmo tipo contidos na chama



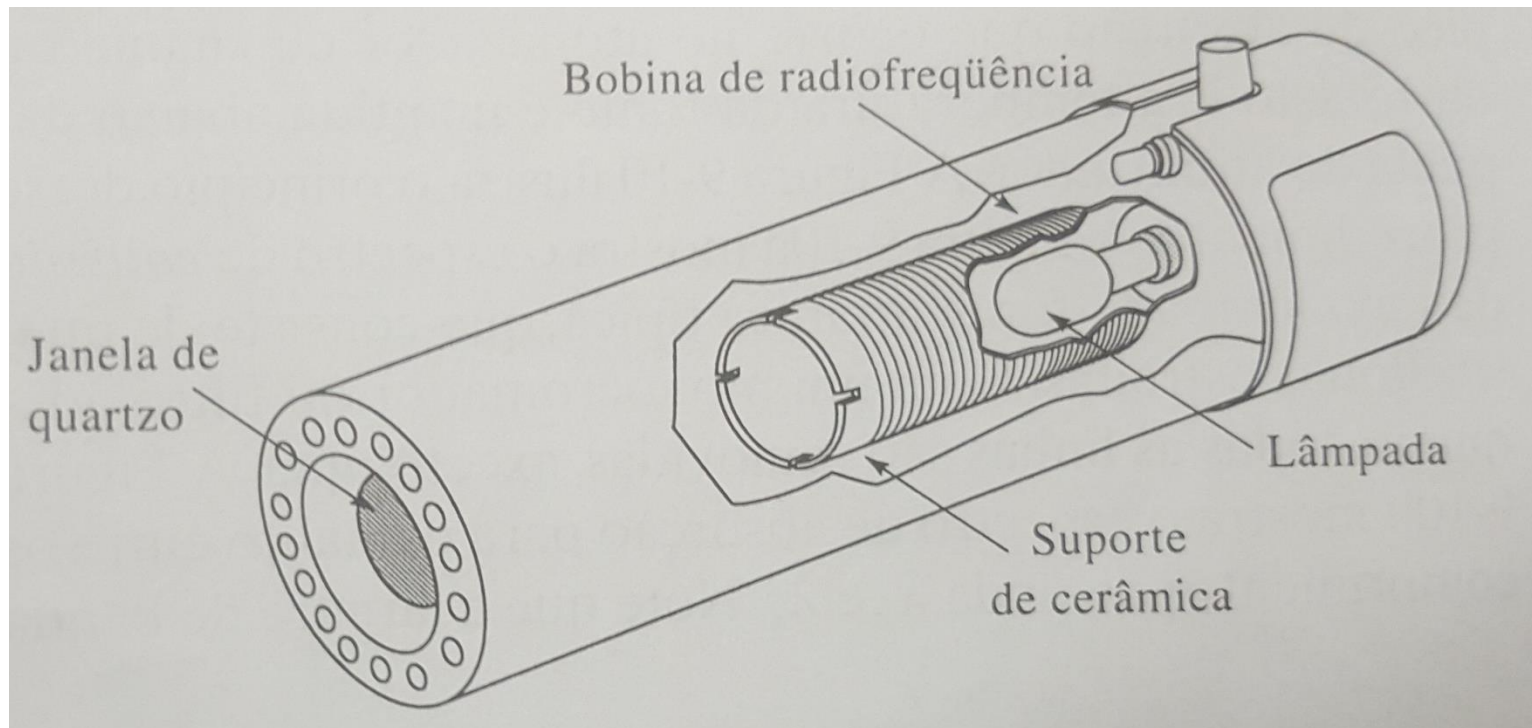
Consideração


# Exemplo: Fonte de radiação

- ✓ Lâmpada de Descarga sem Eletrodos



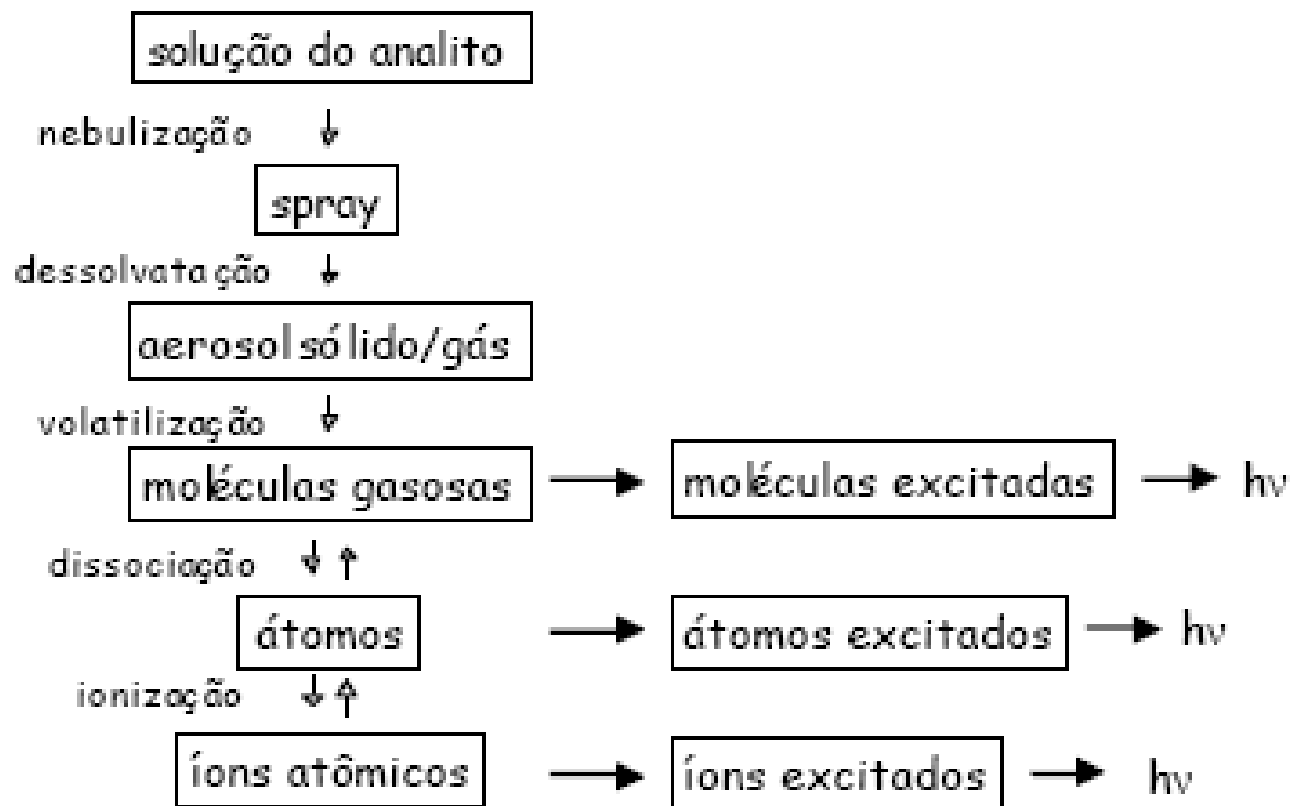
## ✓ Lâmpada de Descarga sem Eletrodos - Componentes

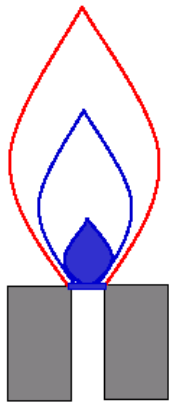


- 
- ✓ **Lâmpada de Descarga sem Eletrodos**
  - ✓ Fornecem intensidades radiantes uma ou duas ordens de magnitude maiores que as lâmpadas de cátodo oco
  - ✓ Não possui eletrodo mas é energizada por um campo intenso de radiofrequência ou de microondas
  - ✓ Não é tão confiável como uma lâmpada de cátodo oco

### 3. Atomização

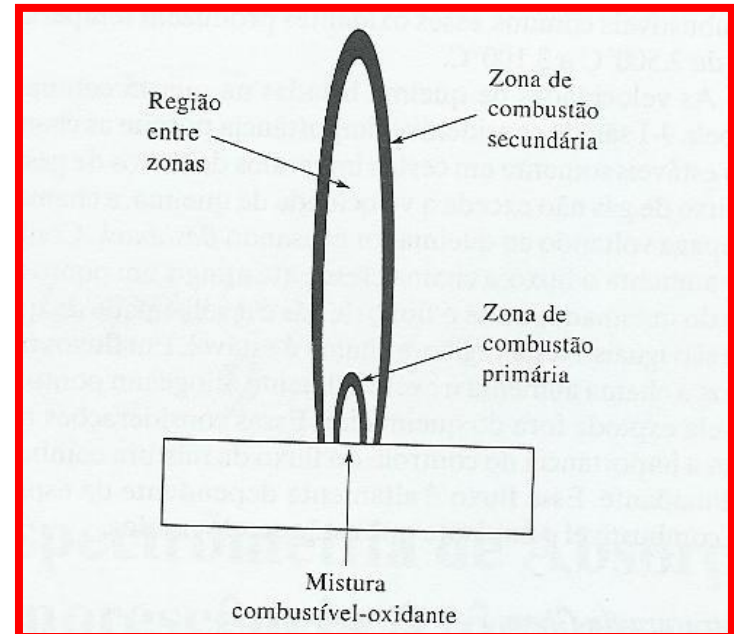
#### Processos que ocorrem na atomização





## Atomizadores de chama

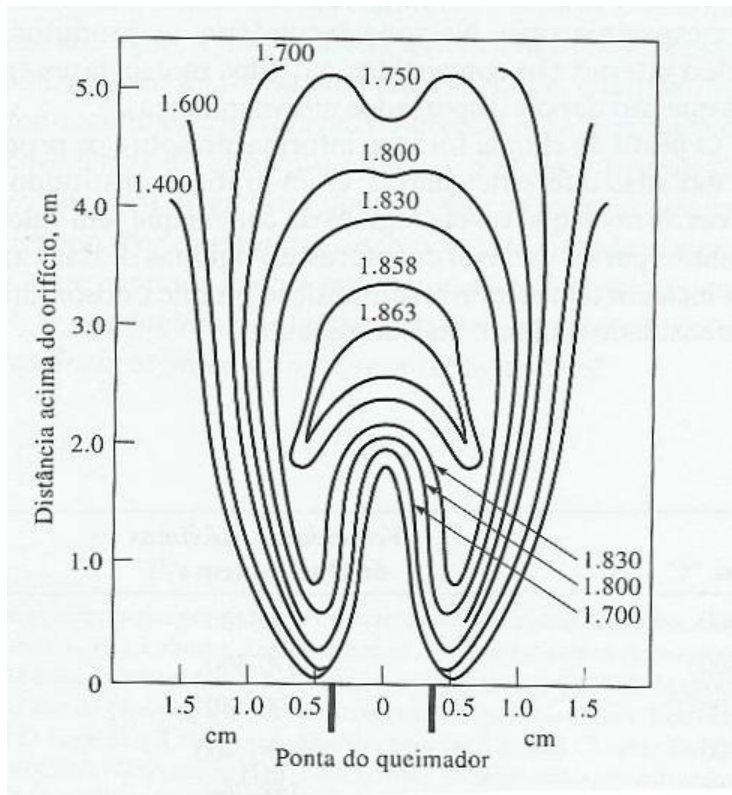
- ✓ Produção de átomos no estado fundamental depende da:
  - Composição da chama
  - Complexidade do meio
- ✓ Chama:
  - Transparência
  - Eficiência na atomização
- ✓ Limites de detecção
  - $10 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $100 \text{mg L}^{-1}$
- ✓ Métodos bem estabelecidos



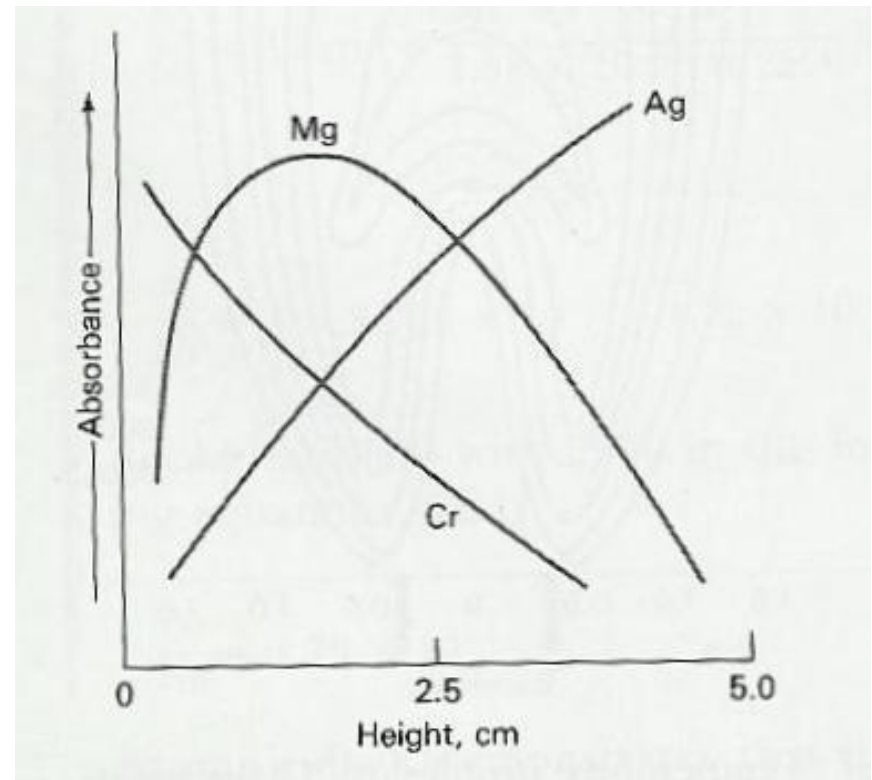


# Considerações

Exemplo de perfil de temperatura em uma chama



Perfil de absorvância em chama para três elementos distintos



# ✓ Atomizadores de chama

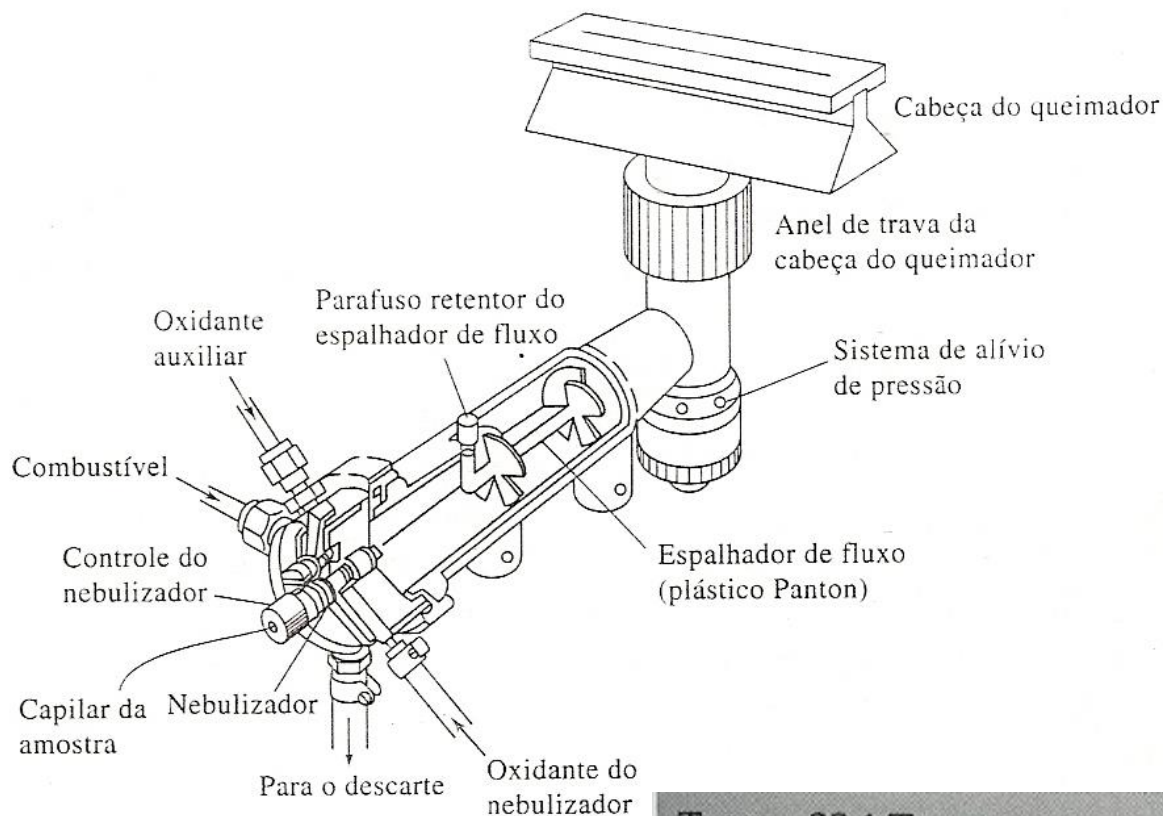
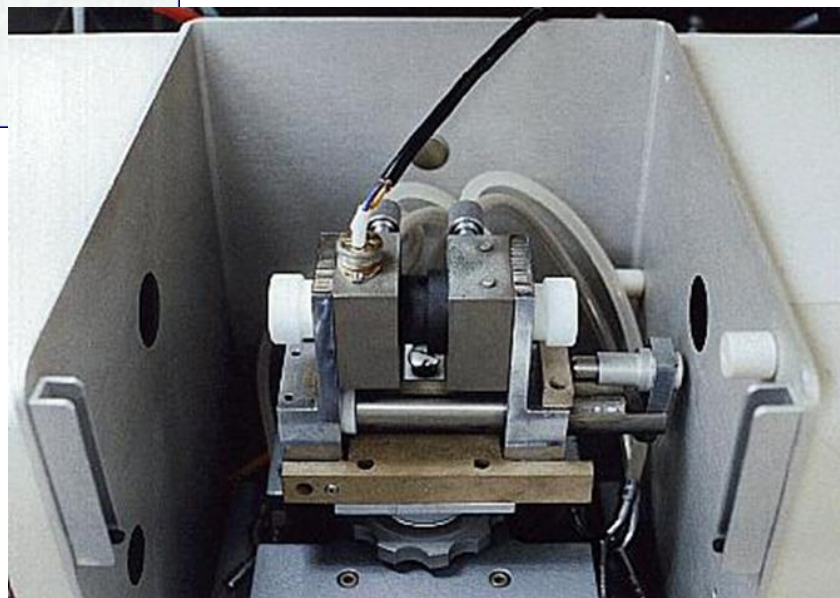
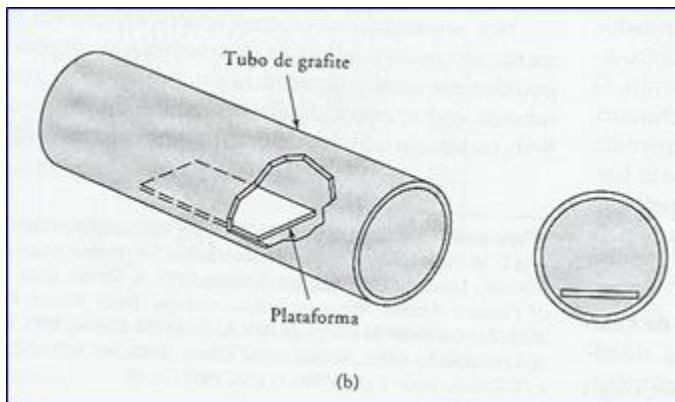
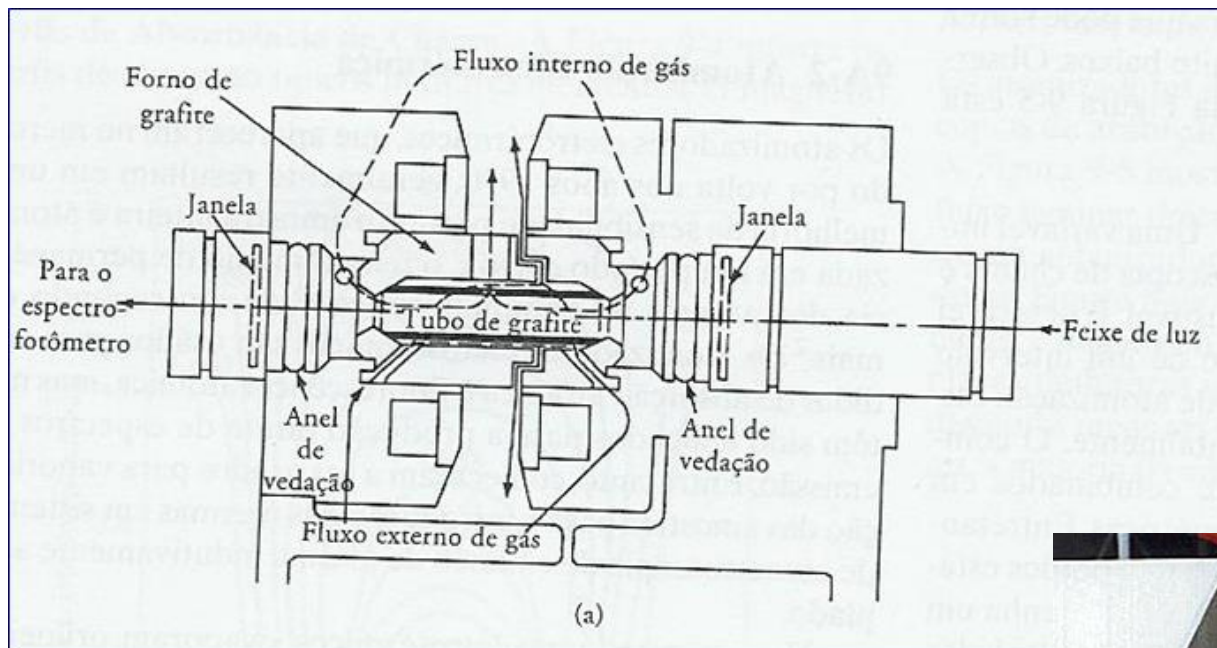


TABELA 22.1 TEMPERATURAS MÁXIMAS DE CHAMAS

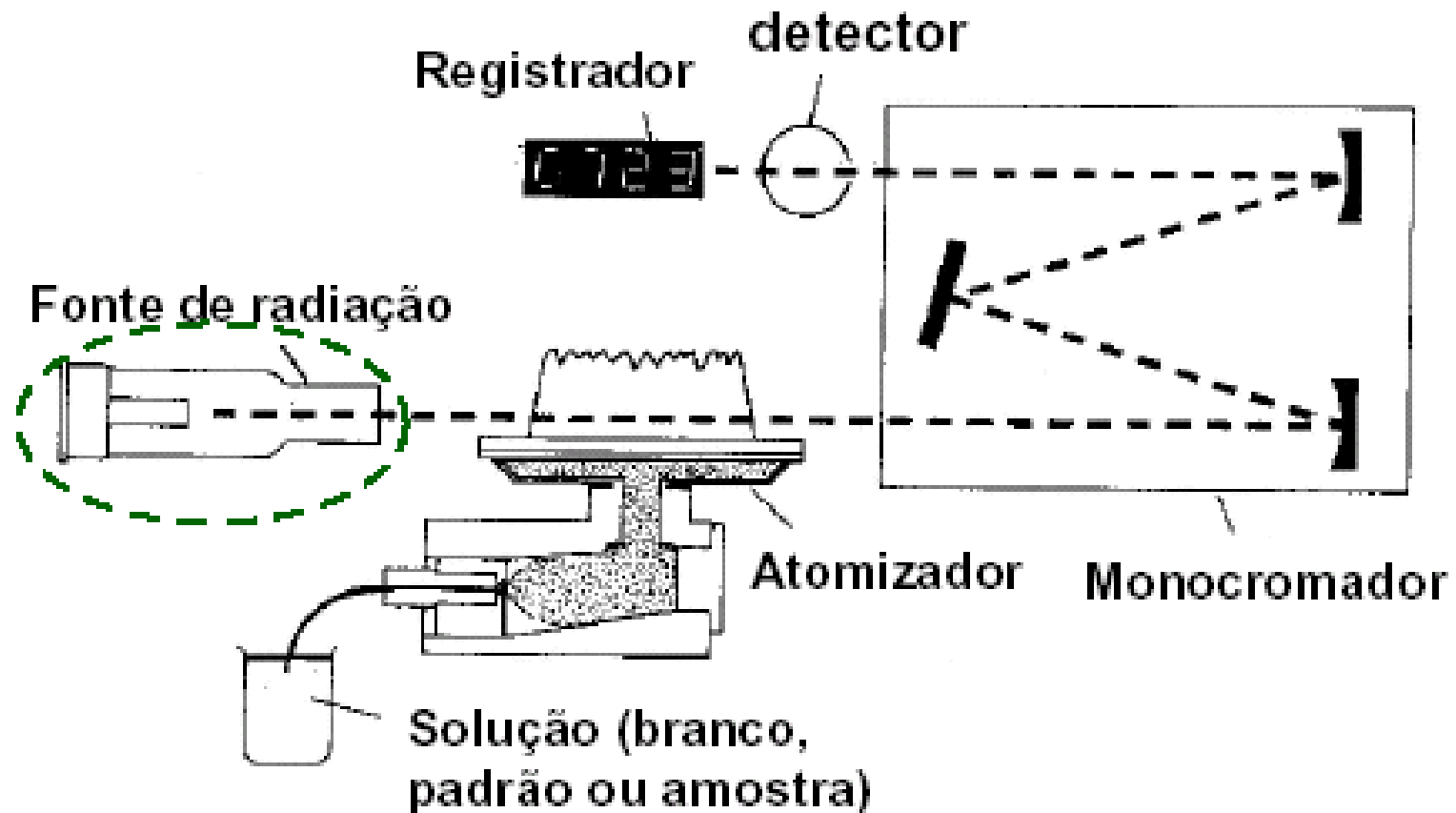
Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno, $\text{HC}\equiv\text{CH}$	Ar	2 400–2 700
Acetileno	Óxido nitroso, $\text{N}_2\text{O}$	2 900–3 100
Acetileno	Oxigênio	3 300–3 400
Hidrogênio	Ar	2 300–2 400
Hidrogênio	Oxigênio	2 800–3 000
Cianogênio, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	Oxigênio	4 800

# Atomizadores eletrotérmicos

- ✓ São essencialmente pequenos tubos aquecidos eletricamente

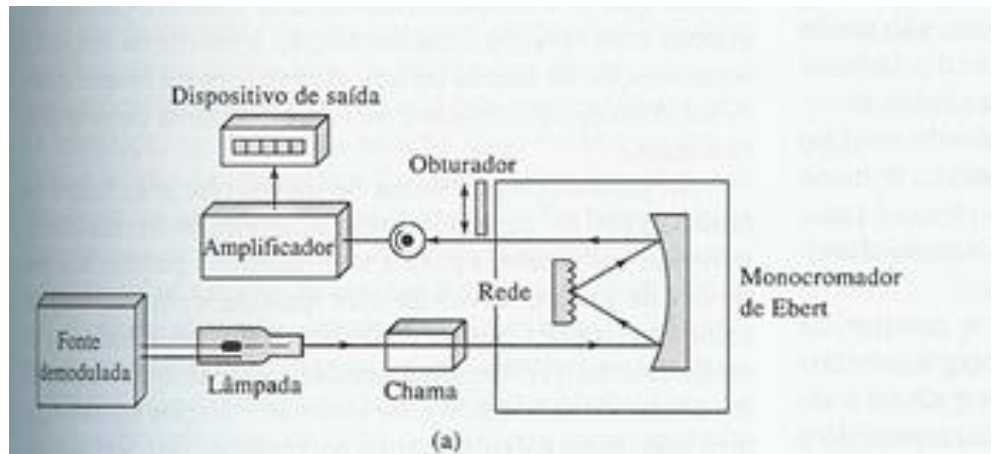


# Equipamento

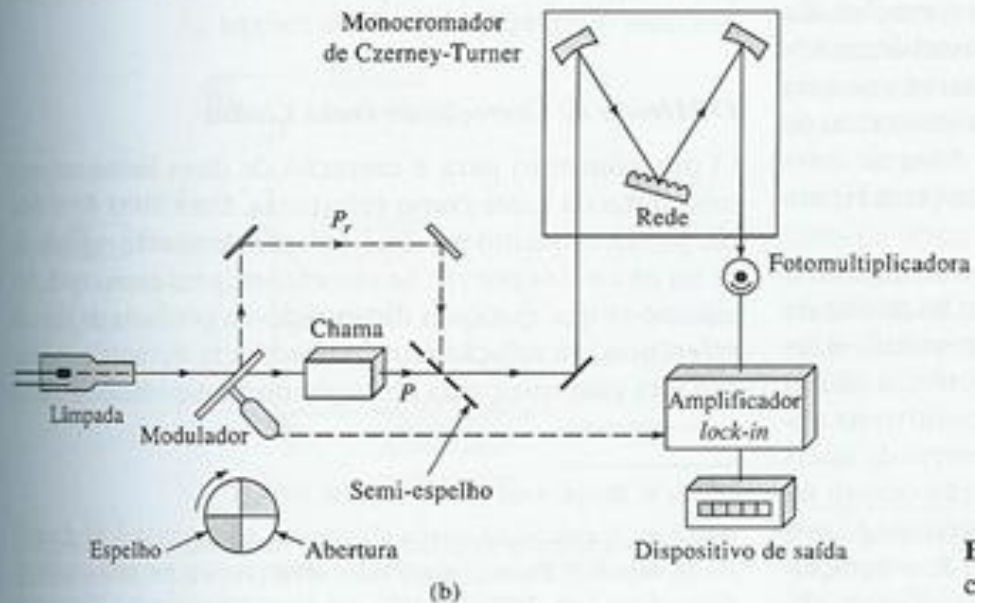


# Equipamento

Esquema do espectrofotômetro de chama - Feixe simples



Esquema do espectrofotômetro de chama - Feixe Duplo





# Fontes Espectroscópicas



Características para que uma fonte seja considerada de boa qualidade para atuar na faixa espectral UV/Vis:

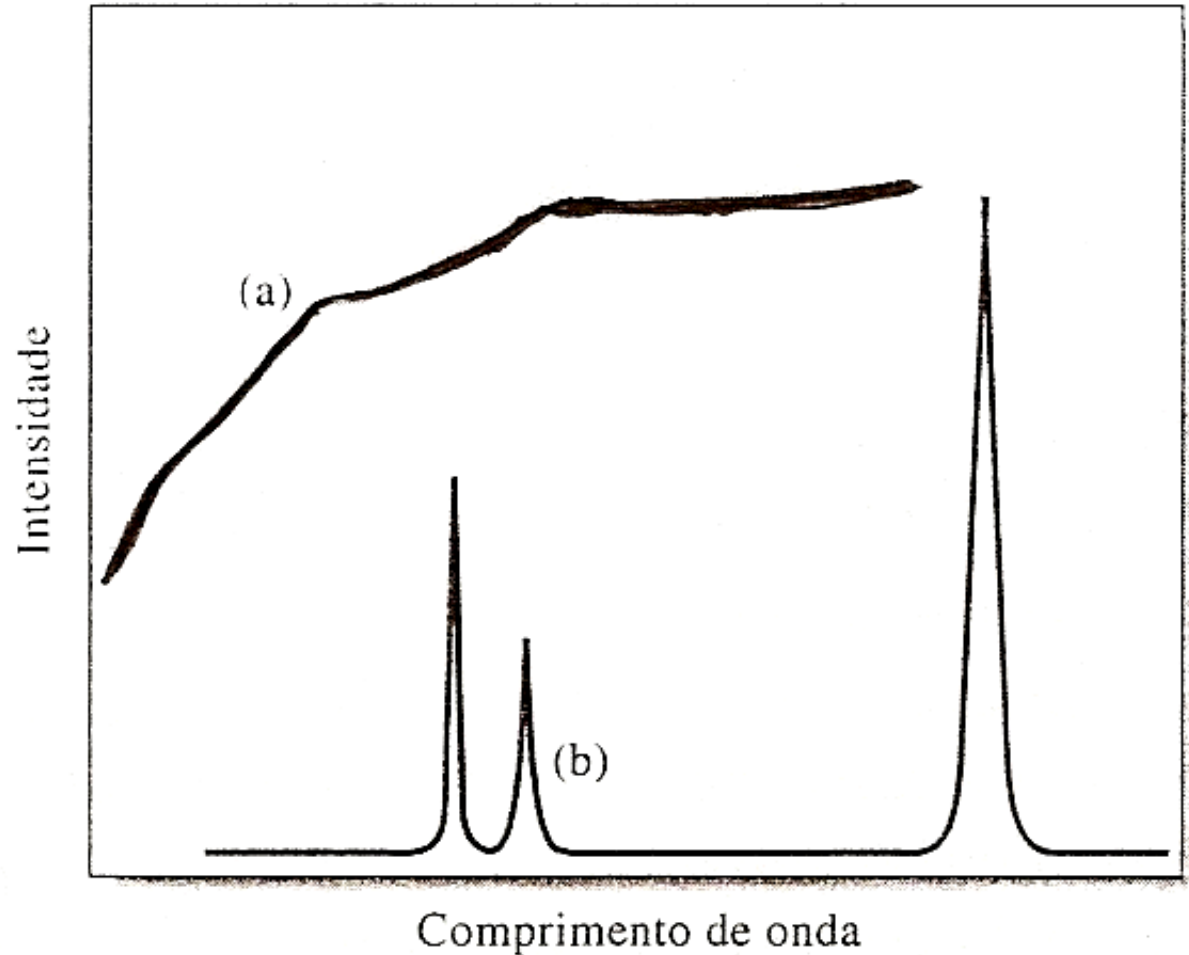
- ✓ Deve gerar radiação contínua;
- ✓ Deve ter intensidade de potência radiante suficiente para permitir sua detecção;
- ✓ Potência de saída deve ser estável por períodos razoáveis.

# Fontes Espectroscópicas

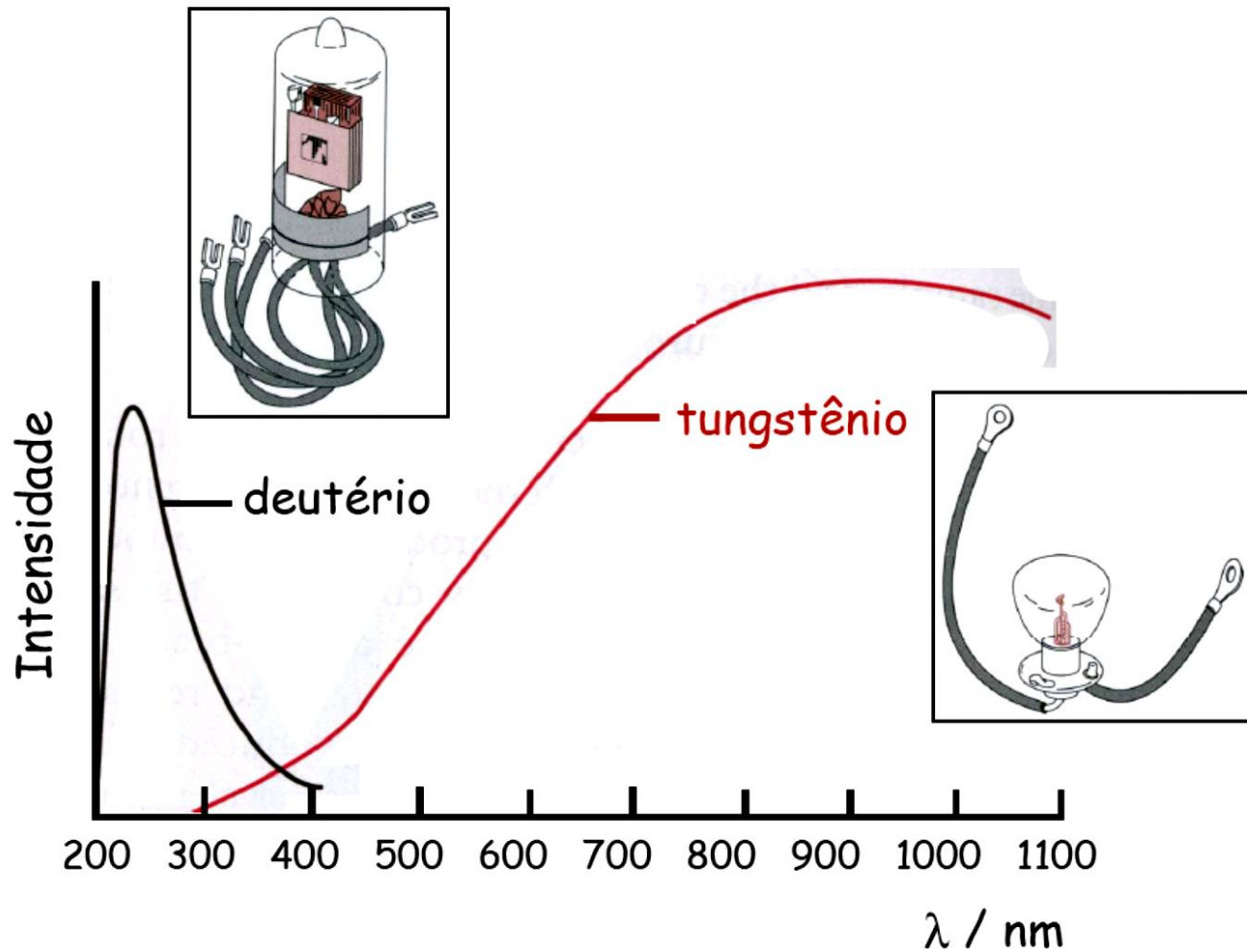
Tipos de Fontes

a) Fonte Contínua

b) Fonte de Linha



# Fontes de radiações contínuas mais comuns (UV/Vis): baseiam-se na incandescência.





# Seletores de comprimentos de onda

Instrumentos espectroscópicos para as regiões UV/Vis são equipados com dispositivos (seletores) para restringir a radiação que está sendo medida dentro de uma banda estreita que é absorvida ou emitida pelo analito.

- ✓ Monocromadores ou filtros são usados para isolar a banda de comprimento de onda desejada.
- ✓ Para medidas de absorbância: bandas estreitas de radiação reduzem bastante a chance de desvios da Lei de Beer do uso da radiação policromática.
- ✓ A qualidade de um espectrofotômetro UV/Vis depende muito da largura da banda espectral selecionada pelo monocromador.

# Monocromadores



- ✓ A qualidade de um espectrofotômetro UV/Vis depende da largura da banda espectral selecionada pelo monocromador.

## **Tipos de monocromadores:**

- ✓ **Prismático;**
- ✓ **Reticular.**

# Monocromadores



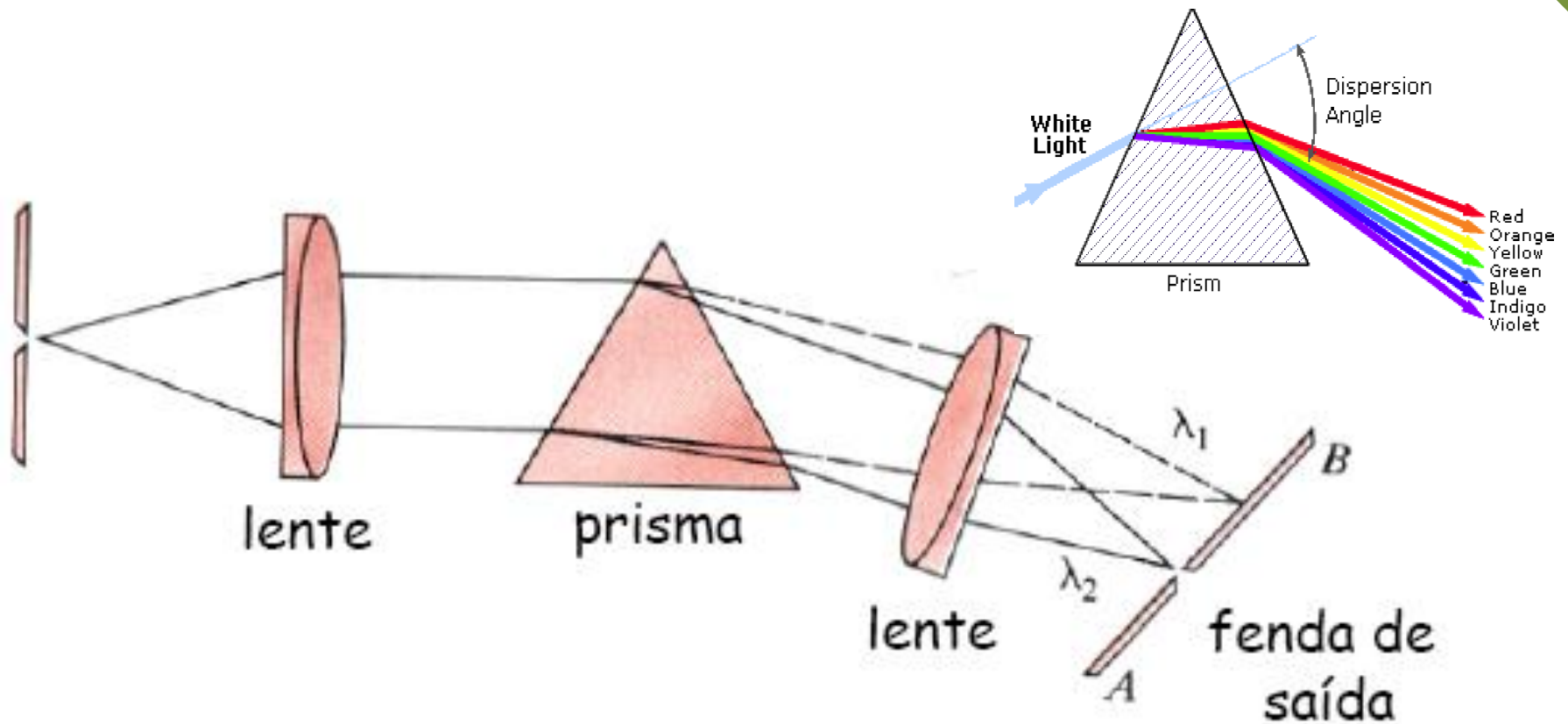
- ✓ Monocromadores Prismáticos: refração nas duas faces resulta da dispersão angular da radiação.
- ✓ Monocromador com rede: dispersão dos comprimentos de onda resulta da difração que ocorre na superfície refletora.

# Monocromadores



- ✓ A faixa de comprimento de onda selecionada por um monocromador é denominada **banda de passagem espectral** ou **largura de banda efetiva**.
- ✓ A largura de banda efetiva do monocromador, depende do tamanho e qualidade do elemento dispersor, da largura das fendas e da sua distância focal.

# Monocromadores Prismáticos



Funcionamento:

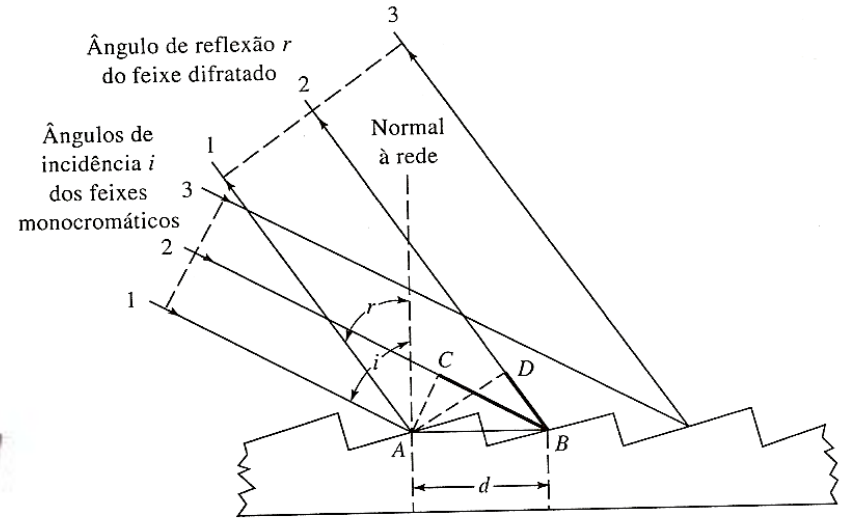
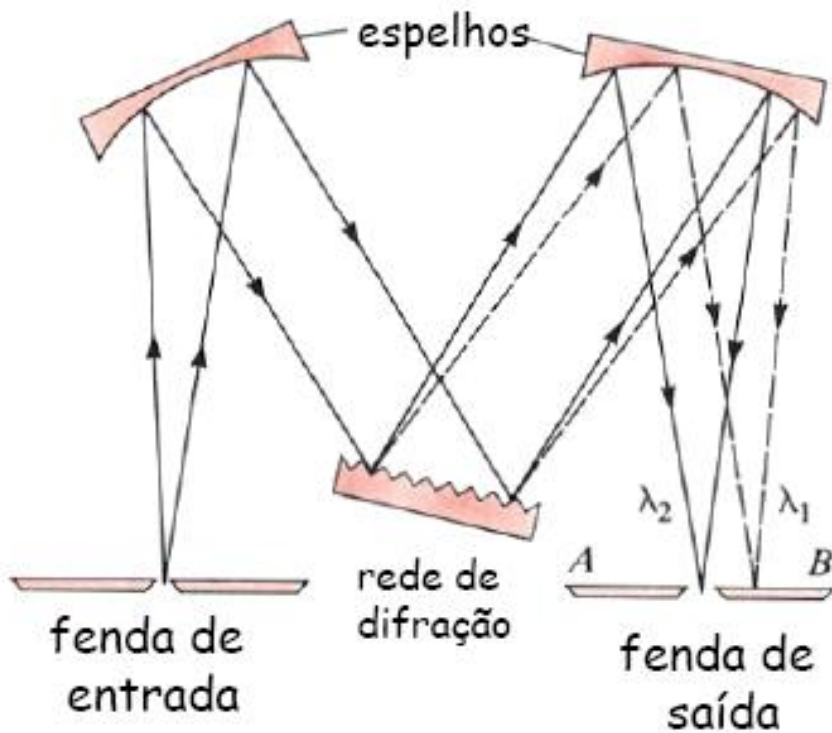
[https://www.youtube.com/watch?v=HgEzju\\_0sbA](https://www.youtube.com/watch?v=HgEzju_0sbA)

# Monocromadores Prismáticos



- ✓ Fenômeno da dispersão refrativa: os diversos comprimentos de onda que compõem a radiação policromática que incide no prisma serão desviados em diferentes ângulos.
- ✓ Ajuste rigoroso da fenda de saída: permite selecionar o comprimento de onda que se deseja.

# Monocromadores de Rede



# Monocromadores de Rede



Principal elemento de dispersão dos monocromadores de reticulares: redes de difração.

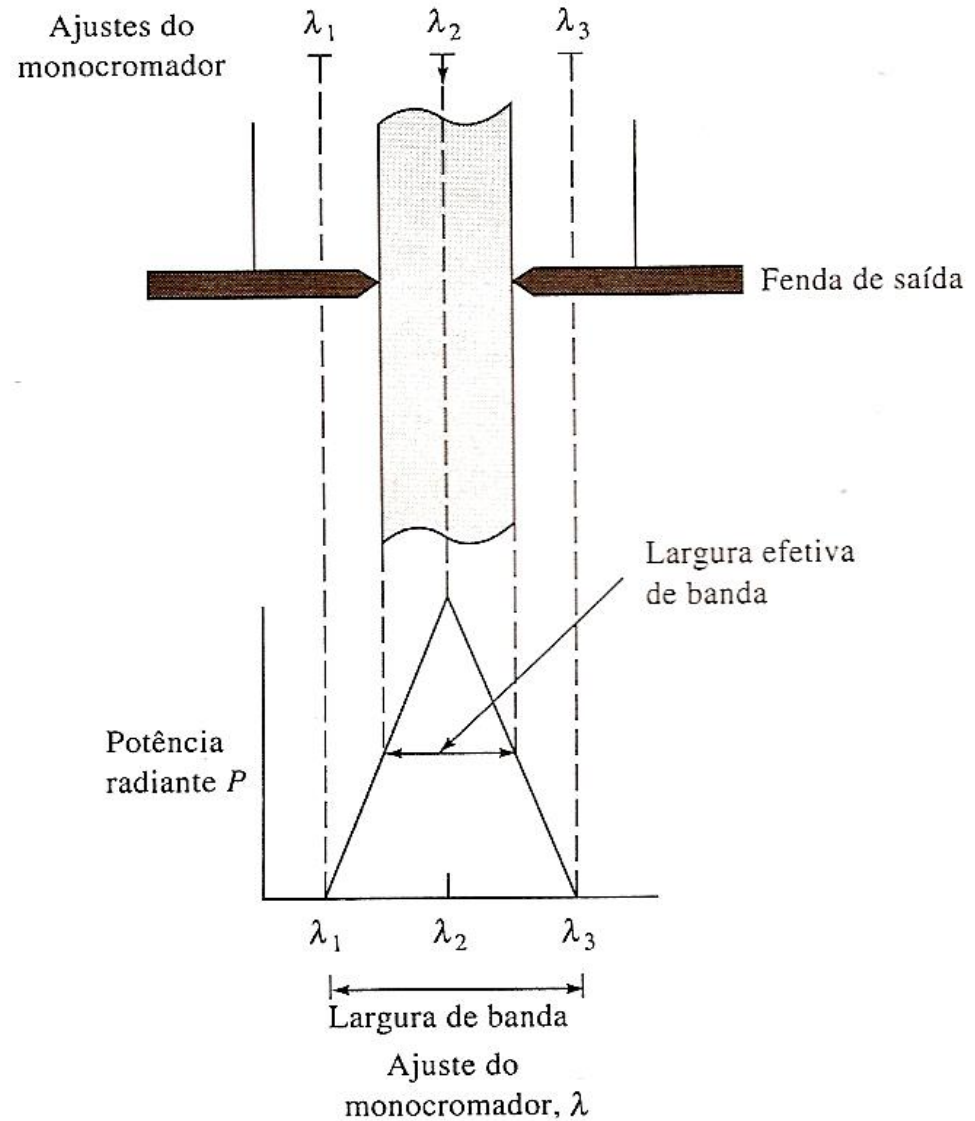
- ✓ Rede para regiões UV/Vis: 300 a 2000 ranhuras/mm
- ✓ Materiais: cristal, acrílico, platina, superfície recoberta com alumínio

Ajuste rigoroso da fenda de saída: permite selecionar o comprimento de onda que se deseja.



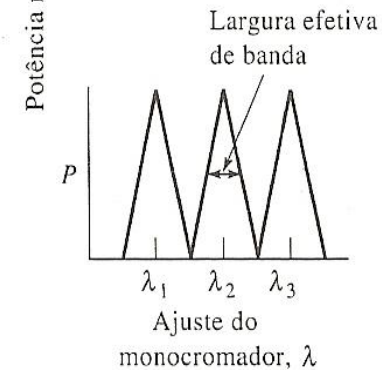
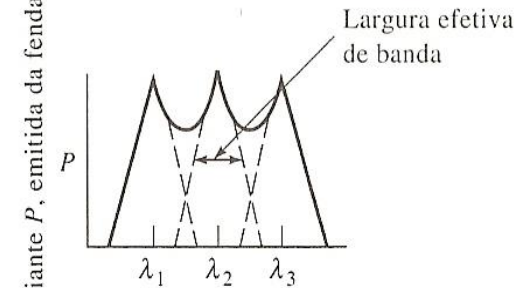
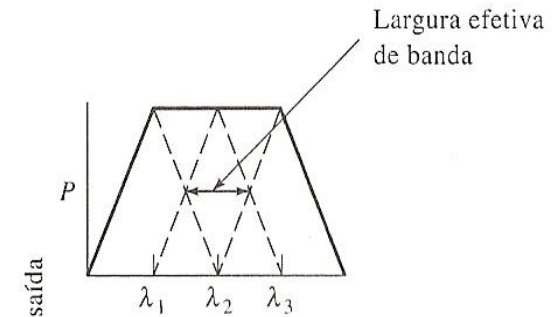
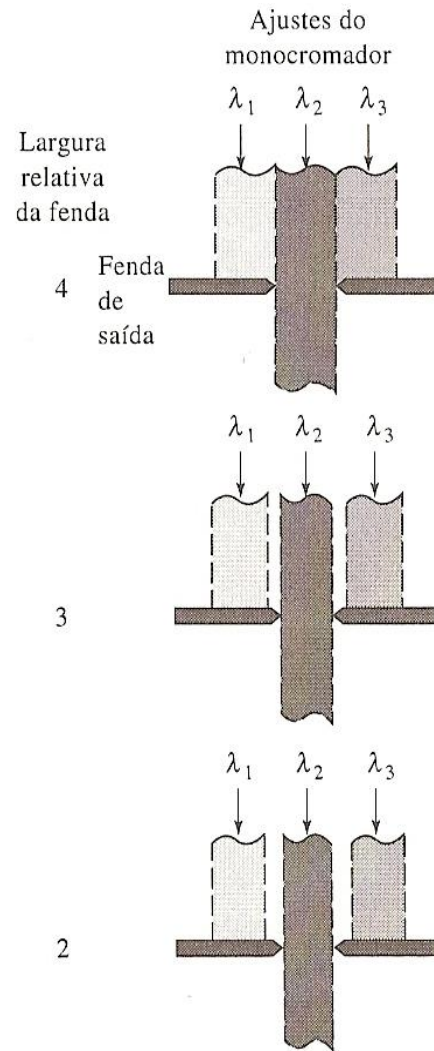
# Monocromadores de Rede

## Largura de banda efetiva



# Monocromadores de Rede

## Efeito da largura de fenda



# Detectores

- ✓ Detector: dispositivo que indica a existência de algum fenômeno físico.
- ✓ Instrumentos modernos: a informação de interesse é codificada e processada como um sinal elétrico.
- ✓ Transdutor: termo empregado para indicar um tipo de detector que converte quantidades de luz em sinais elétricos.
- ✓ Transdutor ideal para radiação eletromagnética: responde rapidamente a baixos níveis energia radiante em uma faixa ampla de comprimento de onda.

# Detectores

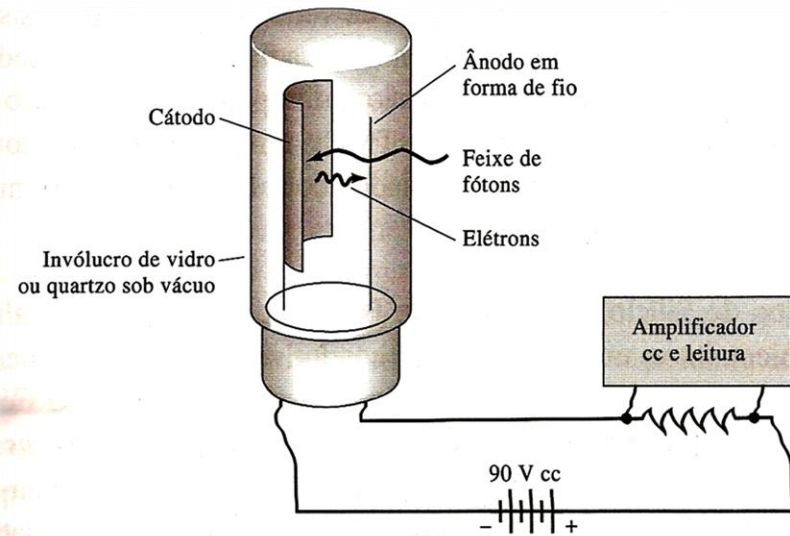


## Tipos de detectores de fótons:

- ✓ Baseados na interação da radiação com uma superfície reativa para produzir elétrons (fotoemissão).
- ✓ Capazes de promover elétrons para estados energéticos nos quais podem conduzir eletricidade (fotocondução).

# Detectores

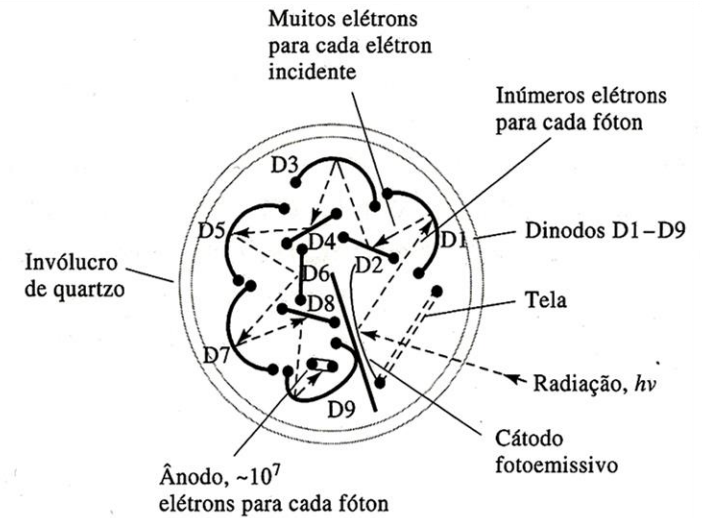
## Fototubos



## Fotomultiplicadores

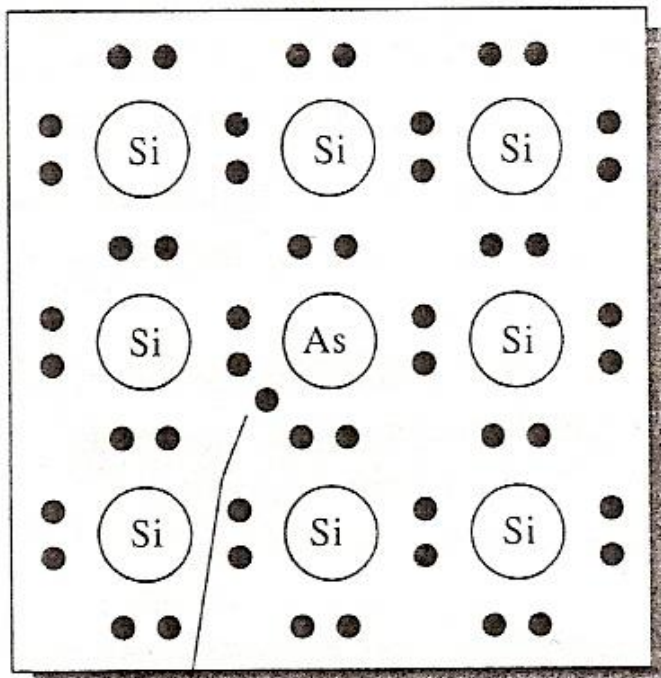


(a)

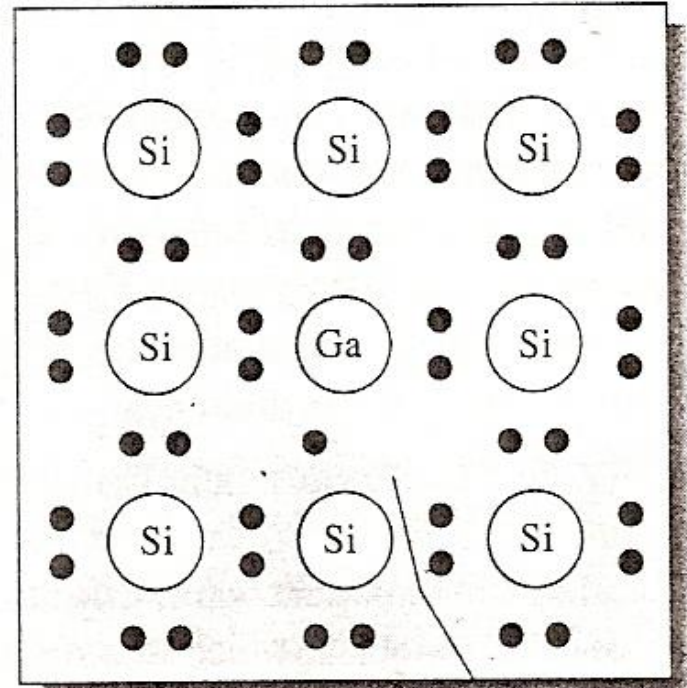


(b)

# Fotodiodos de silício

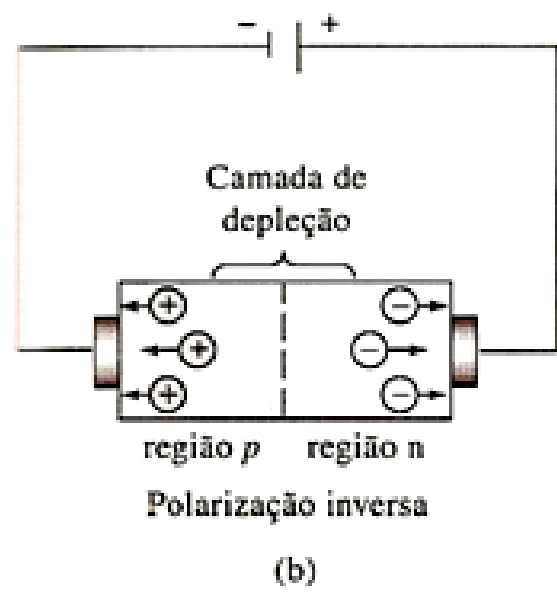
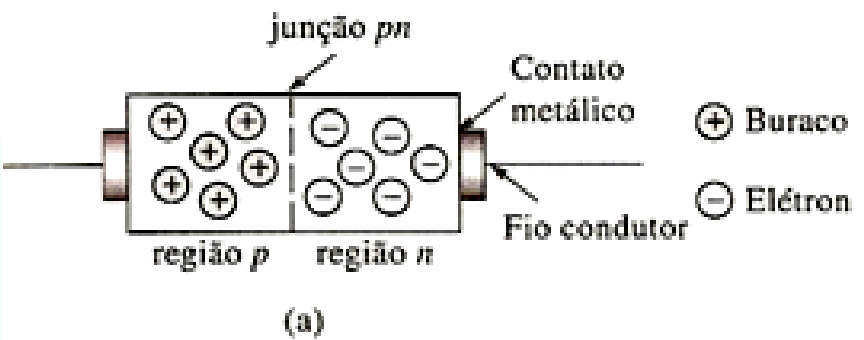
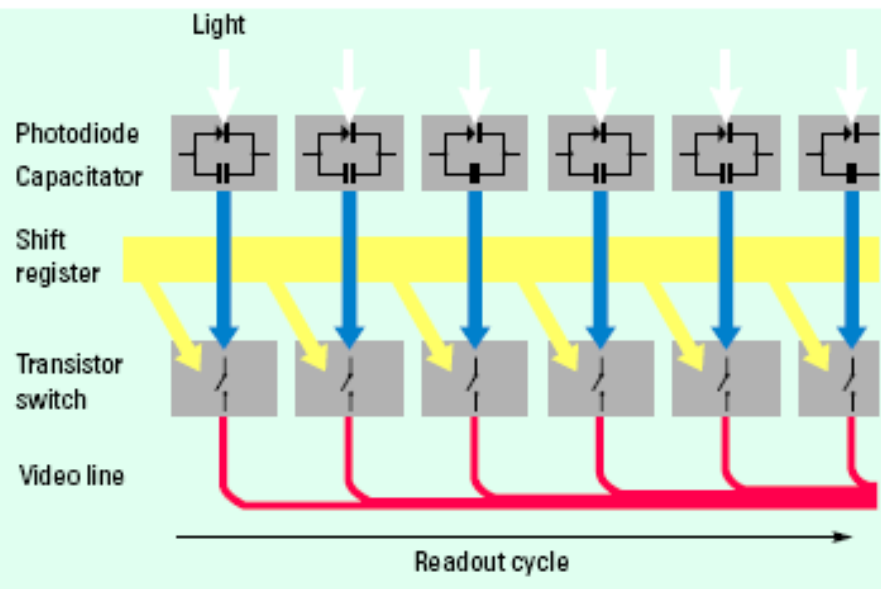


Elétron extra  
tipo *n*



tipo *p*  
Vacância (buraco)

# Fotodiodos de silício



# Interferências

## Espectrais

Refere-se à superposição do sinal analítico

## Químicas

Muitos processos que ocorrem na chama podem estar em equilíbrio.

Equilíbrios de interesses:

- Formação de compostos de baixa volatilidade
- Reações de dissociação



## a) Interferências Espectrais

- ✓ Absorção ou emissão da espécie interferente está sobreposta ou muito próxima da absorção ou emissão do analito
- ✓ Sobreposição é difícil:
  - Linha de emissão das lâmpadas de cátodo oco estreitas
  - Separação entre 2 linhas menor que 0,01nm
    - V (308,221 nm) interfere na determinação de Al (308,215 nm)
    - Interferência eliminada com medida a 309,270 nm.

## a) Interferências Espectrais

- ✓ Produtos de combustão com bandas de absorção largas
- ✓ Produtos particulados que espalham a radiação:
  - Diminuição da Potência de radiação
  - Erros positivos
- ✓ Branco corrige a interferência se os produtos são provenientes somente da chama (combustível/oxidante)

**Tabela 15.3** *Interferências espectrais típicas*

Fonte de ressonância	Comprimento de onda $\lambda$ (nm)	Analito	Comprimento de onda $\lambda$ (nm)
Alumínio	308,216	Vanádio	308,211
Antimônio	231,147	Níquel	231,095
Cobre	324,754	Európio	324,755
Gálio	403,307	Manganês	403,307
Ferro	271,903	Platina	271,904
Mercúrio	253,652	Cobalto	253,649

## a) Interferências Espectrais

- ✓ Interferências Espectrais -Resultantes de produtos da combustão

### *Reações secundárias na chama*

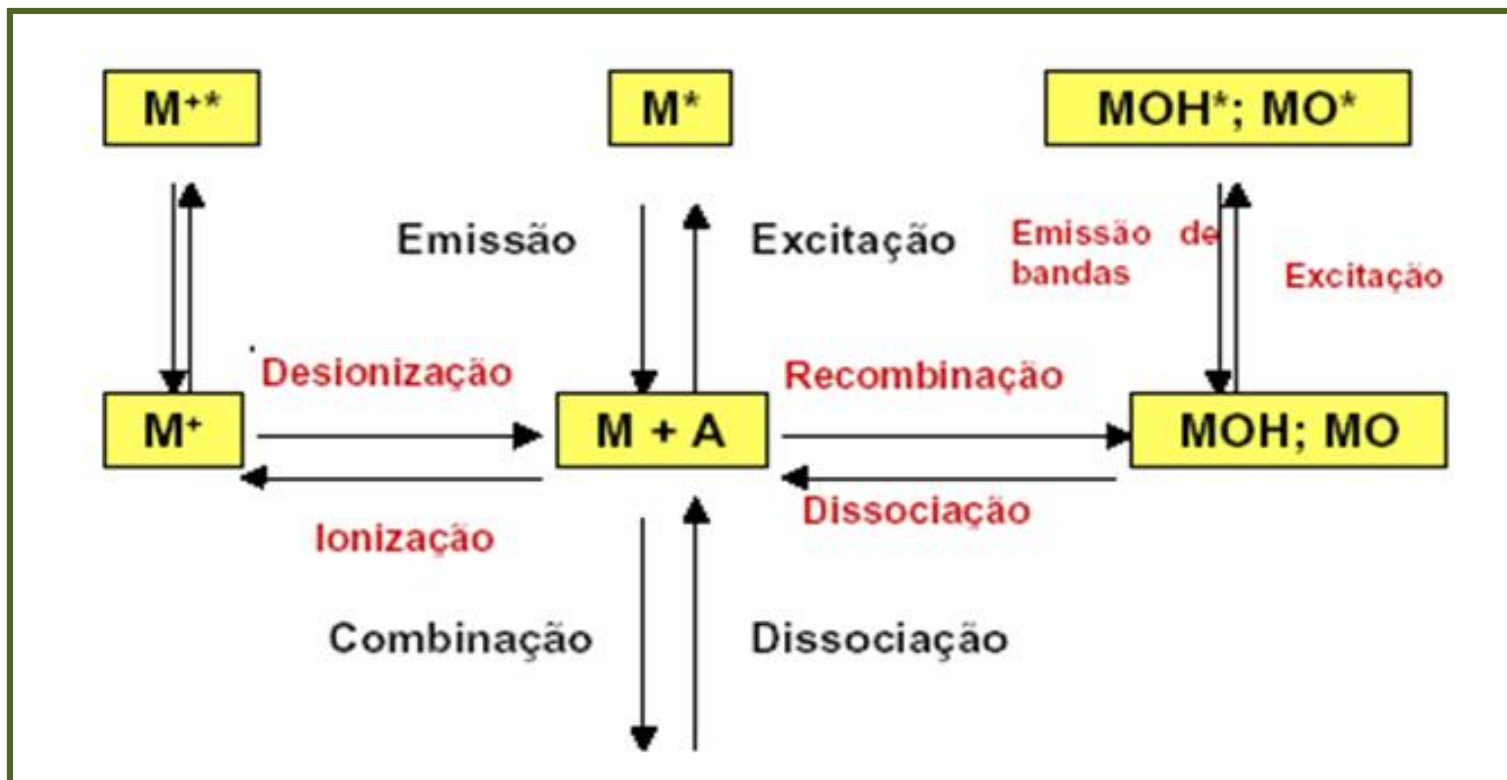


## b) Interferências Químicas

- ✓ Mais comum que as interferências espectrais
- ✓ Efeitos minimizados com a escolha adequada das condições de análises
- ✓ Processos que ocorrem na chama estão praticamente em equilíbrio:
  - Formação de compostos pouco voláteis
  - Reações de dissociação
  - Reações de ionização

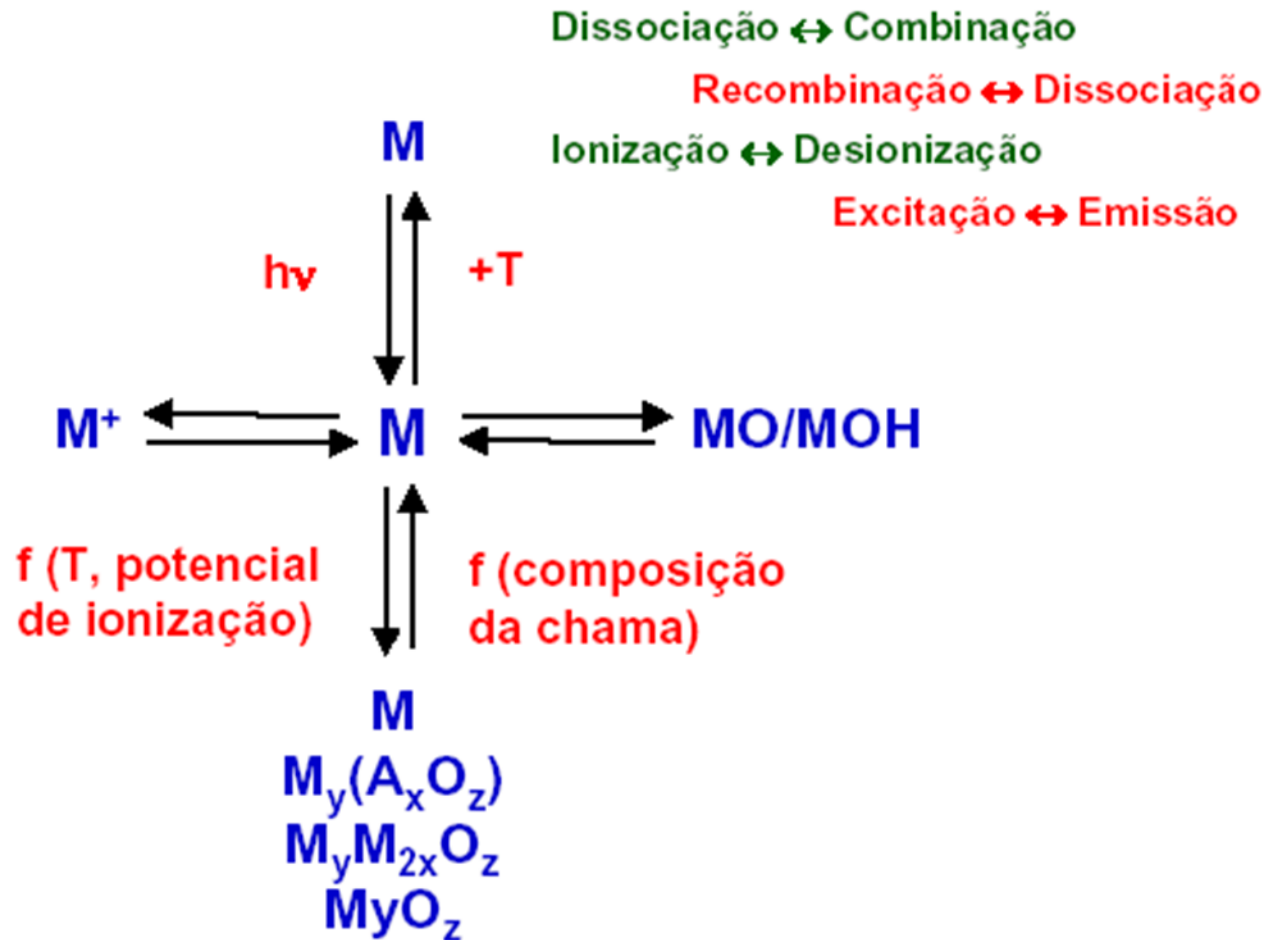
# Espectrometria de absorção atômica

## Possíveis Vias



# Espectrometria de absorção atômica

## Equilíbrios



# Interferências Químicas

- ✓ Ânions podem formar compostos pouco voláteis com o analito, diminuindo a atomização e obtendo resultados menores
  - Fosfato e sulfato interferem na determinação do cálcio
- ✓ Cátions também podem interferir (menos comum):
  - Al interfere na determinação de Mg: formação de composto (óxido) Al/Mg estável termicamente



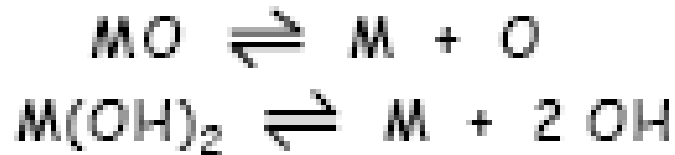


✓ Eliminação da interferência:

- Altas temperaturas
- Agentes “liberadores”: La ou Sr liberam Ca do fosfato
- Agentes protetores (EDTA, 8-hidroxiquinolina): espécies estáveis e voláteis
- EDTA elimina interferência de Al, Si, fosfato e sulfato na determinação do Ca.

# Equilíbrios de Dissociação

- ✓ Formação de óxidos e/ou hidróxidos metálicos



- ✓ Óxidos de metais alcalinos-terrosos são estáveis
- ✓ Bandas moleculares mais intensas que linhas atômicas, exceto a altas temperaturas
- ✓ Óxidos de metais alcalinos são dissociados com maior facilidade

# Equilíbrios de Dissociação

- ✓ Linhas atômicas mais intensas, mesmo em temperaturas menores
- ✓ Linha de sódio é diminuída na presença de HCl



- ✓ Átomos de cloro formados na chama reagem com o sódio, diminuindo a intensidade da linha

# Ionização em chama

- ✓ Pequena em chamas que usam o ar como oxidante
- ✓ Importante em altas temperaturas, em chamas com oxigênio ou óxido nitroso



- ✓ Afeta intensidades de absorção e emissão, principalmente de metais alcalinos, causando decréscimo
- ✓ Supressor de ionização: elemento que ioniza mais facilmente que o analito

# Interferência Química

## Redução da Interferência de Ionização

*Energia de dissociação de compostos*



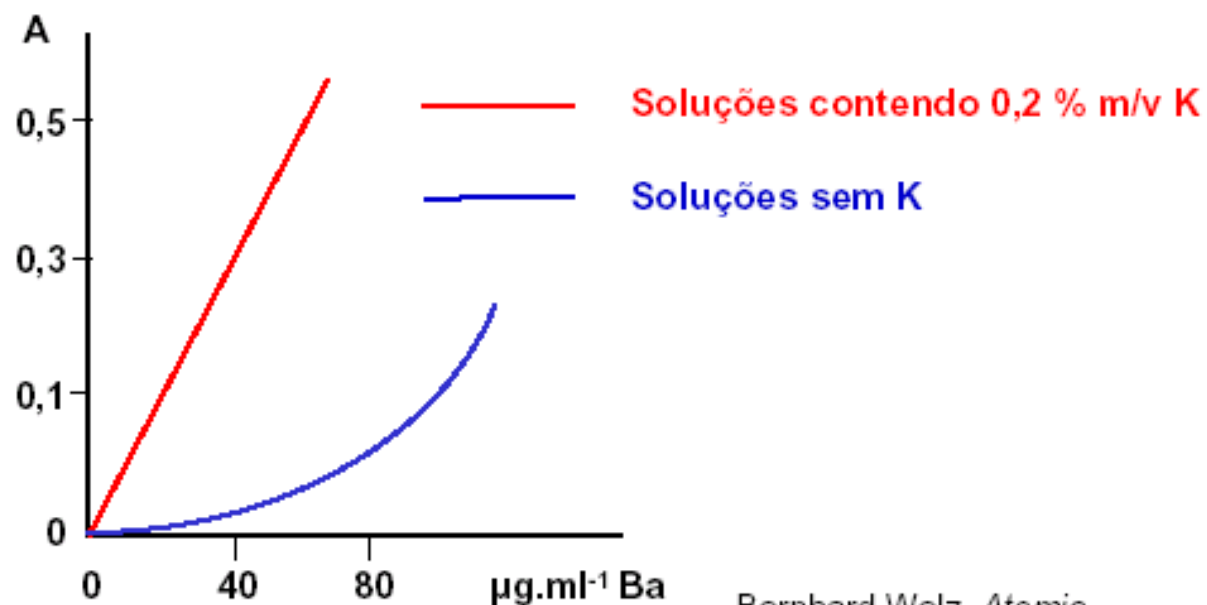
$M_1$  : analito

$M_2$  : supressor de ionização

Molécula	(kcal/mol)
AgCl	74
AgO	46
AlCl	117
CaO	100
CdCl	48,8
CuCl	83
FeO	99
KCl	100,5
LiO	81
MoO	116
NiO	97
SiO	187
ZrO	181

# Interferência Química

*Interferência de ionização na determinação de Bário em chama  $N_2O/C_2H_2$*



Bernhard Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*. 2ª Ed., Weinheim, Verlag Chemie, 1985.

# Padrões para análise espectroscópica

Vol.	Produto	US\$
100 mL	1000 ppm (2% HNO <sub>3</sub> ) Al, Cd, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mg, Ni, V, Zn	37
500 mL	1000 ppm (2% HNO <sub>3</sub> ) Al, Cd, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mg, Ni, V, Zn	72
100 mL	1000 ppm (10% HCl) Pt, Pd	80
500 mL	1000 ppm (10% HCl) Pt, Pd	160
500 mL	5 % HCl, HNO <sub>3</sub>	36
100 mL	Metals traços	260
100 mL	Metals em água potável	145

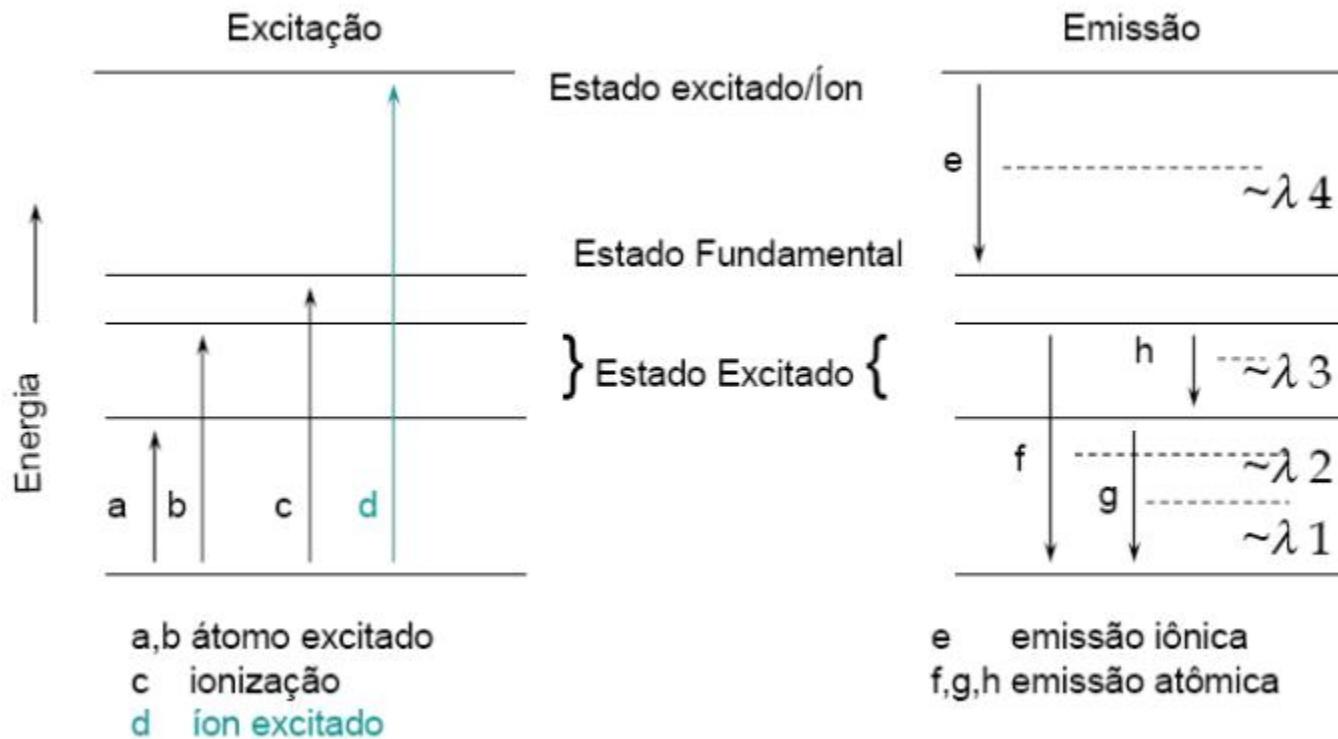
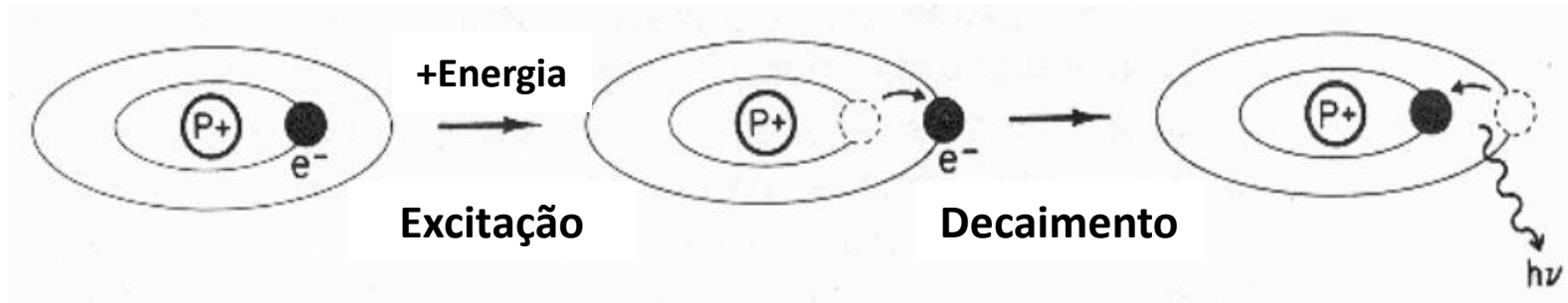
Contendo de 100 a 1000 µg/ml diferentes íons diluídas para o uso

# Espectrometria de emissão atômica

- ✓ Baseia-se na propriedade dos átomos ou íons (no estado gasoso) de emitir (quando excitados) radiações com comprimento de onda característicos nas regiões do UV-Vis (180 – 800 nm)



# Princípios



# Atomização e excitação:

- ✓ Arco ou centelha (*Spark* ou *Arc*)
- ✓ Chama (*Flame Atomic Emission Spectrometry* – FAES)
- ✓ Plasma:
  - Corrente direta (*Direct-current plasma* – DCP)
  - Microondas (*Microwave-induced plasma* – MIP)
  - Plasma induzido (*Inductively-coupled plasma* – ICP)
- ✓ *Laser-induced breakdown* (LIBS) – Tecnologia nova

# Espectroscopia de emissão atômica baseada em plasma

Plasma



Solid	Liquid	Gas	Plasma
Example <b>Ice</b> $H_2O$	Example <b>Water</b> $H_2O$	Example <b>Steam</b> $H_2O$	Example <b>Ionized Gas</b> $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
<b>Cold</b> $T < 0^\circ C$	<b>Warm</b> $0 < T < 100^\circ C$	<b>Hot</b> $T > 100^\circ C$	<b>Hotter</b> $T > 100,000^\circ C$ ( $> 10$ electron Volts)
<b>Molecules Fixed in Lattice</b>	<b>Molecules Free to Move</b>	<b>Molecules Free to Move, Large Spacing</b>	<b>Ions and Electrons Move Independently, Large Spacing</b>



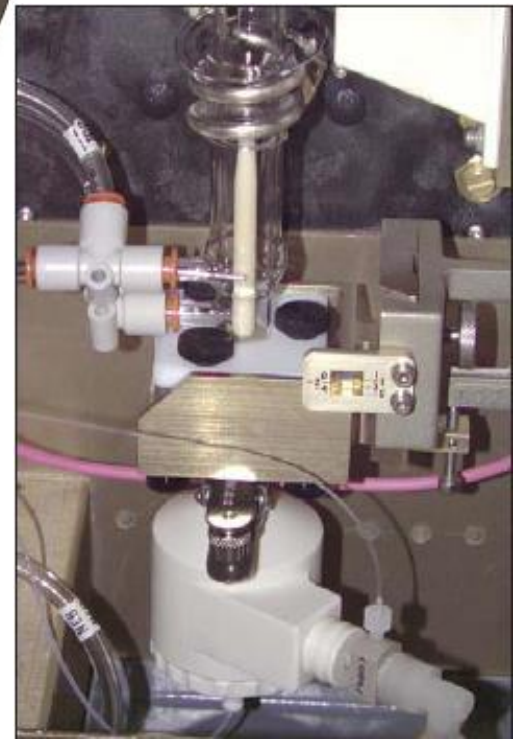
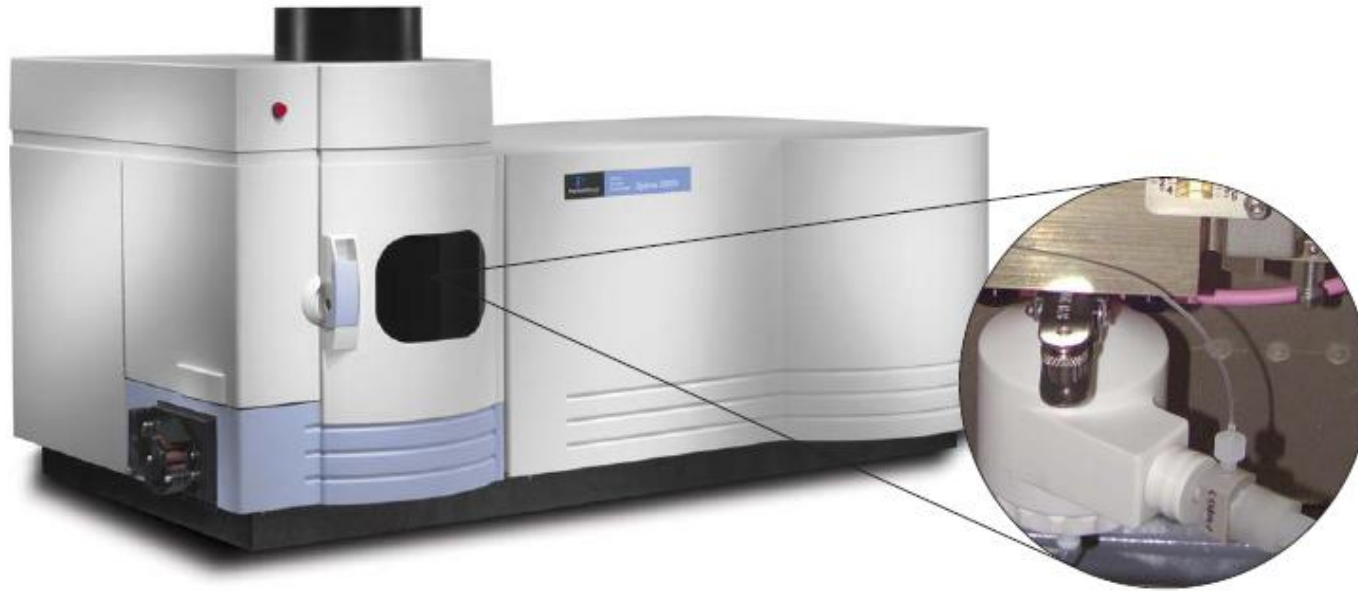
## Tipos de Plasma

Corrente direta (Direct-current plasma – DCP)

Microondas (Microwave-induced plasma – MIP)

Plasma induzido (Inductively-coupled plasma – ICP)

# Equipamento



## Plasma induzido (*Inductively-coupled plasma* – ICP)

Quando o átomo absorve alto nível de energia



Elétron pode ser dissociado



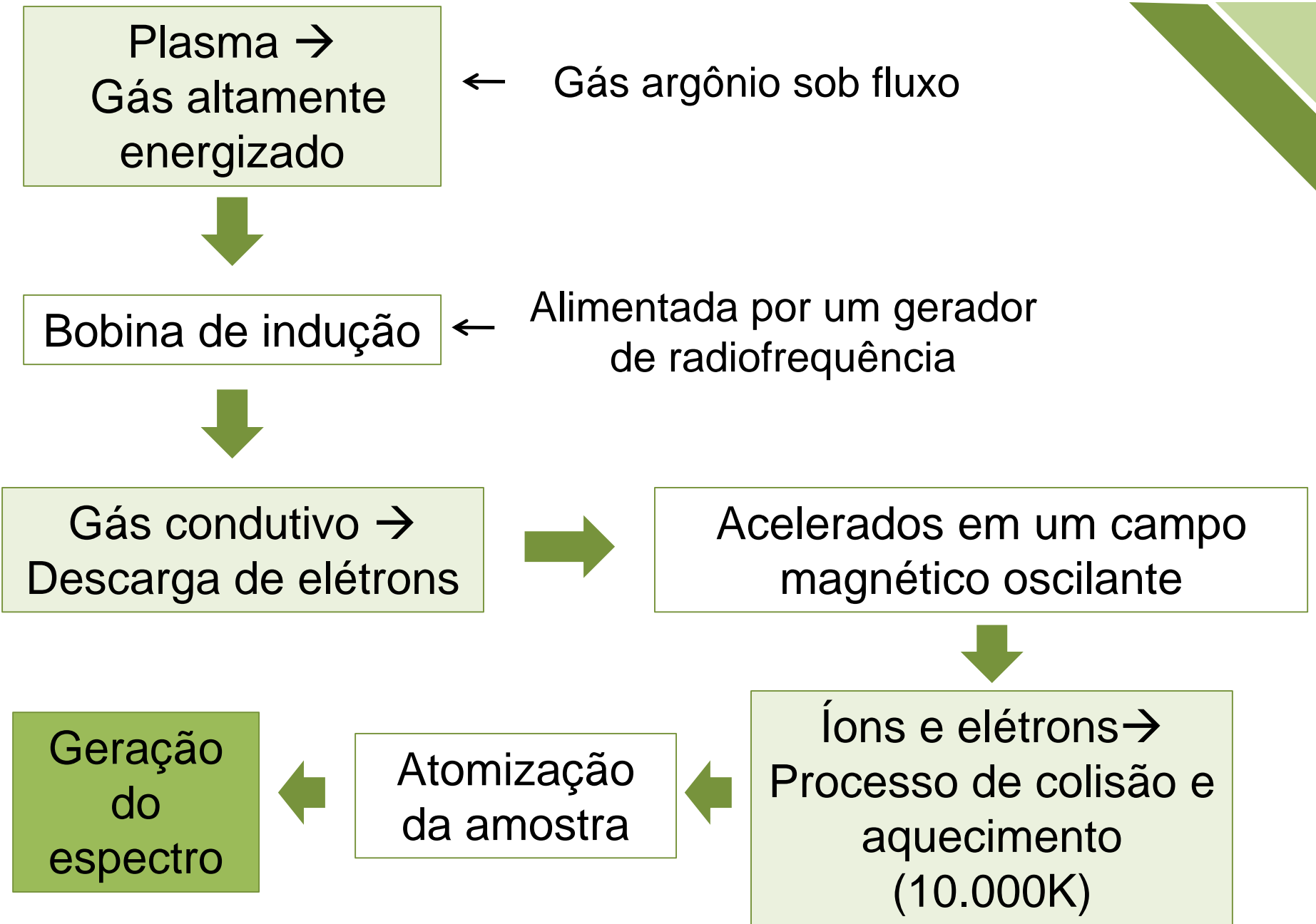
Origina íon de carga positiva



Energia → Potencial de ionização



Exclusiva para cada elemento



# Natureza de um Plasma

## Plasma (ICP)

- ✓ Fluxo de gás altamente energizado
- ✓ Formado: íons, átomos e elétrons
- ✓ Todas espécies estado altamente energizado, mantidos por um fluxo contínuo de argônio
- ✓ Campo magnético gerado por uma bobina de indução



# ✓ Plasma induzido (*Inductively-coupled plasma – ICP*)

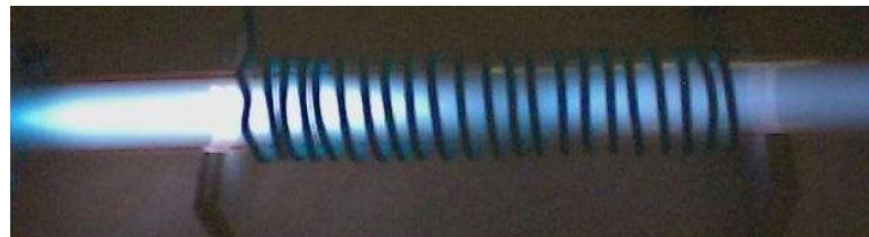
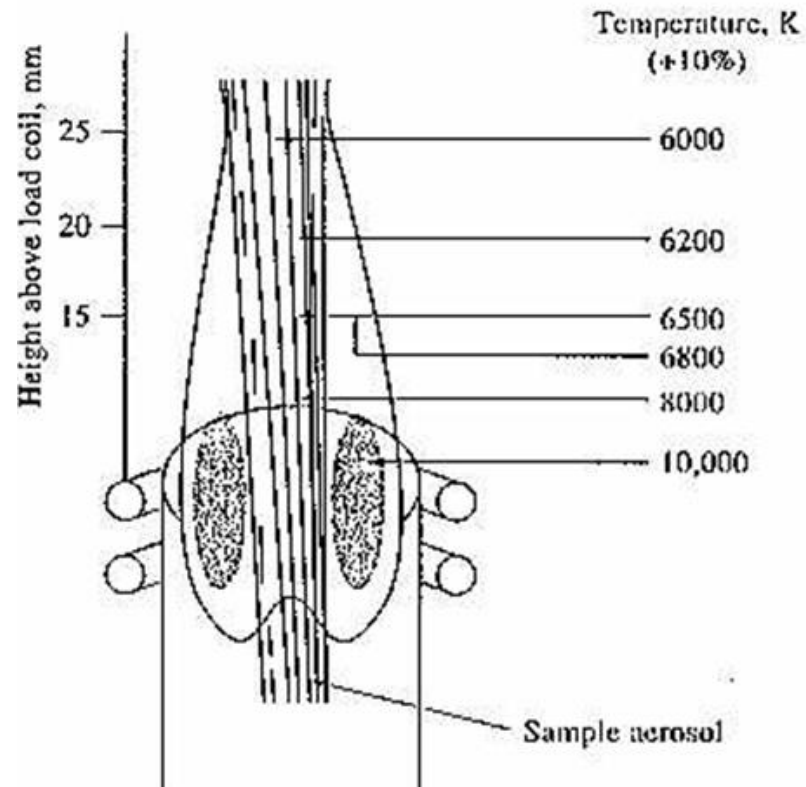
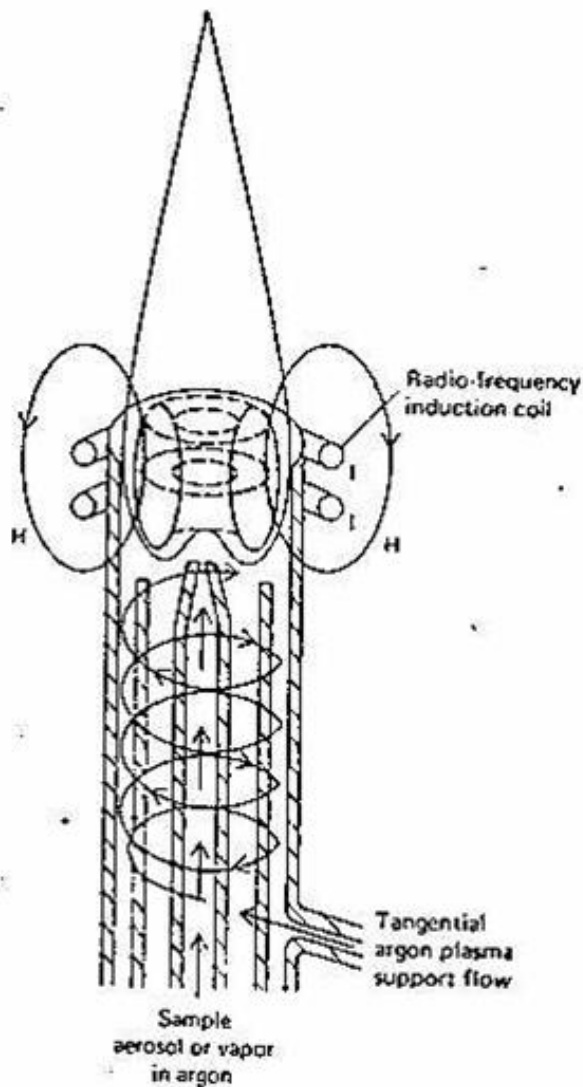
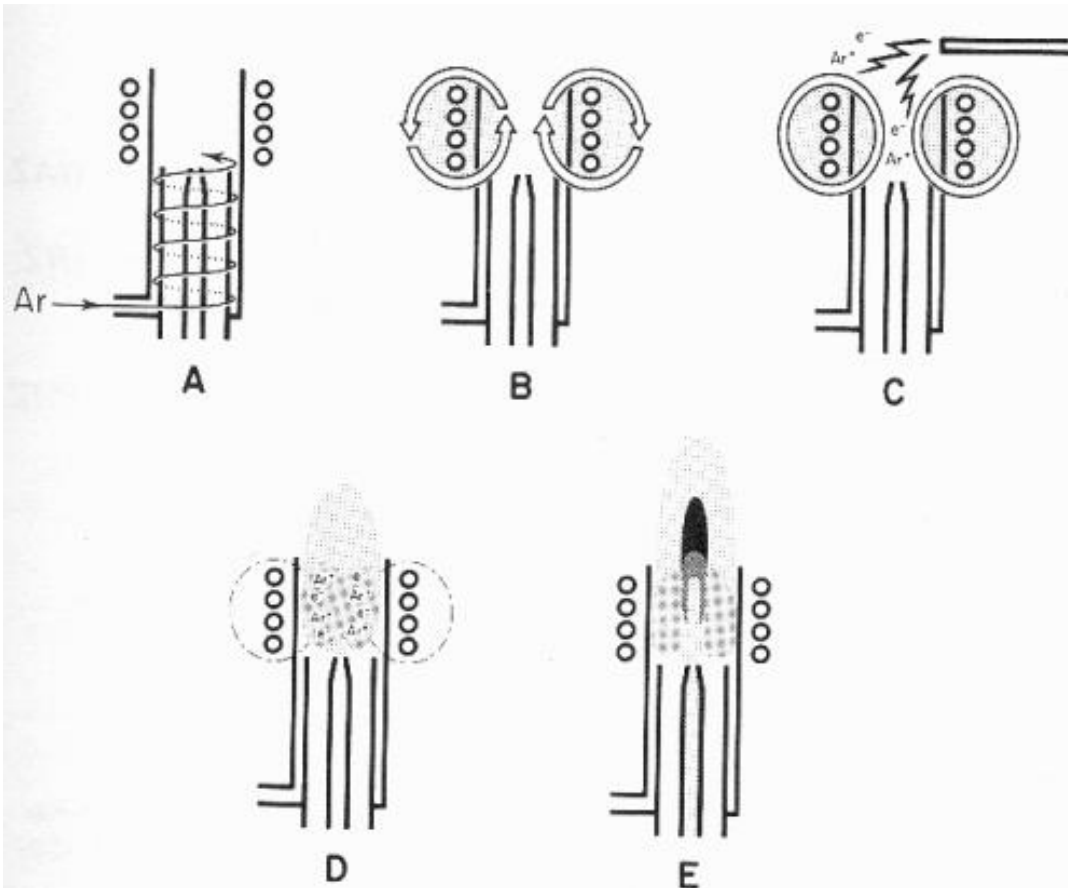


Foto 4 - Plasma de Hélio sendo produzido pela bobina na câmara menor. Podemos perceber a cor verde do plasma de Hélio.

## ✓ Processo de formação do ICP



**A** – Entrada de Ar (He, Xe, etc.)

**B** – Aplicação de campo de rádio-frequência (RF), 27 ou 40 Mhz

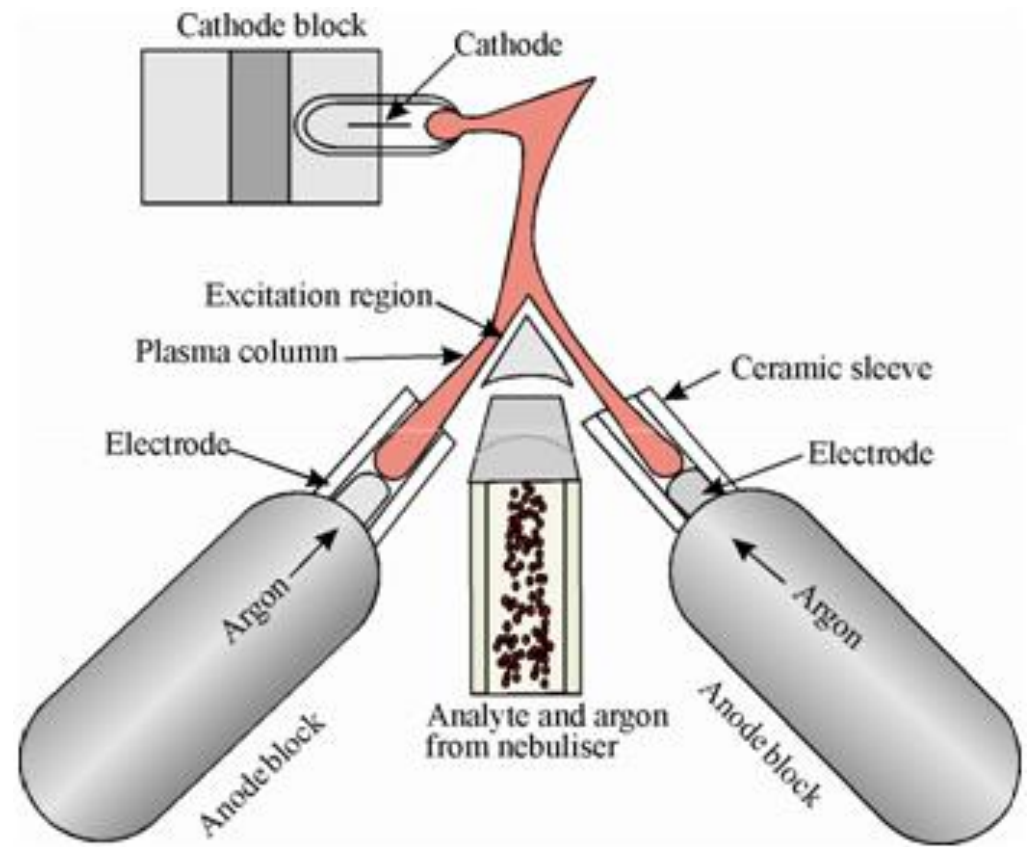
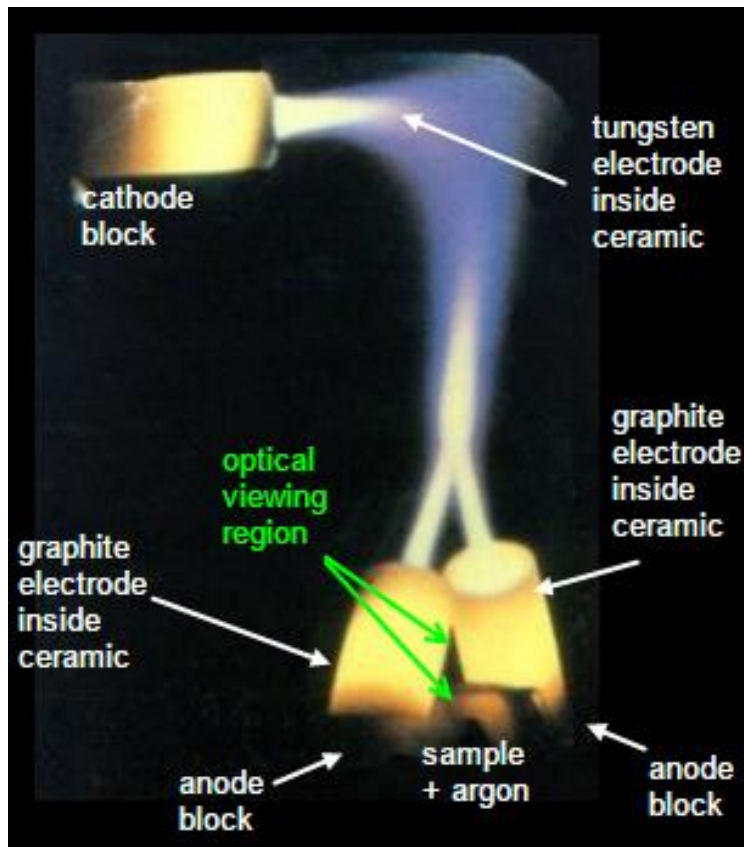
**C** – Geração de alguns elétrons livres (Bobina de Tesla)

**D** – Efeito cascata

**E** – Plasma

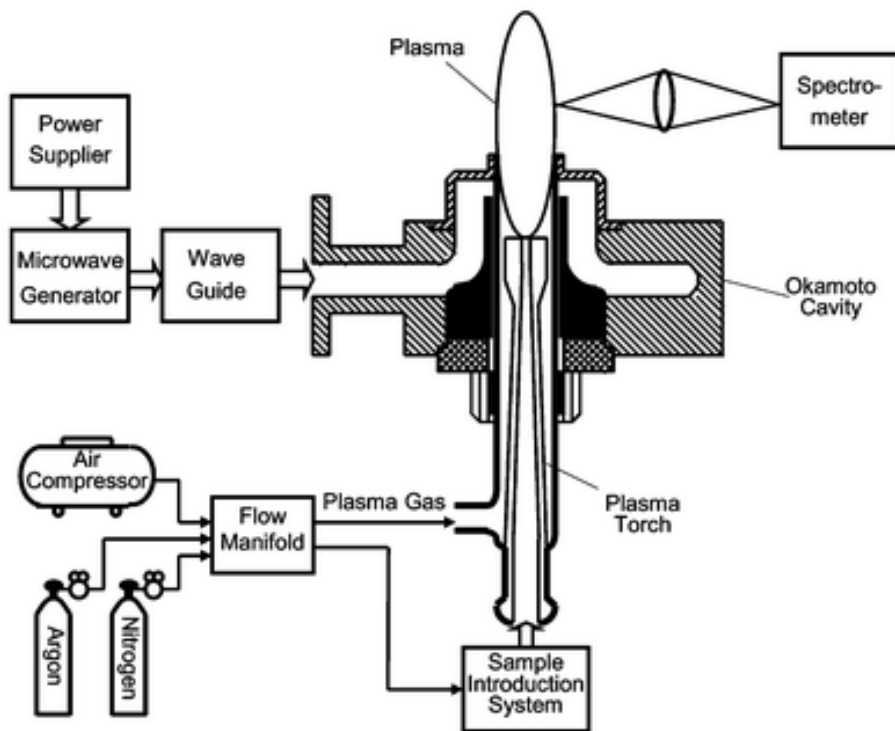
## Corrente direta (*Direct-current plasma – DCP*)

Ânodo de grafite localizado em cada braço do Y e um cátodo de tungstênio está localizado na base invertida



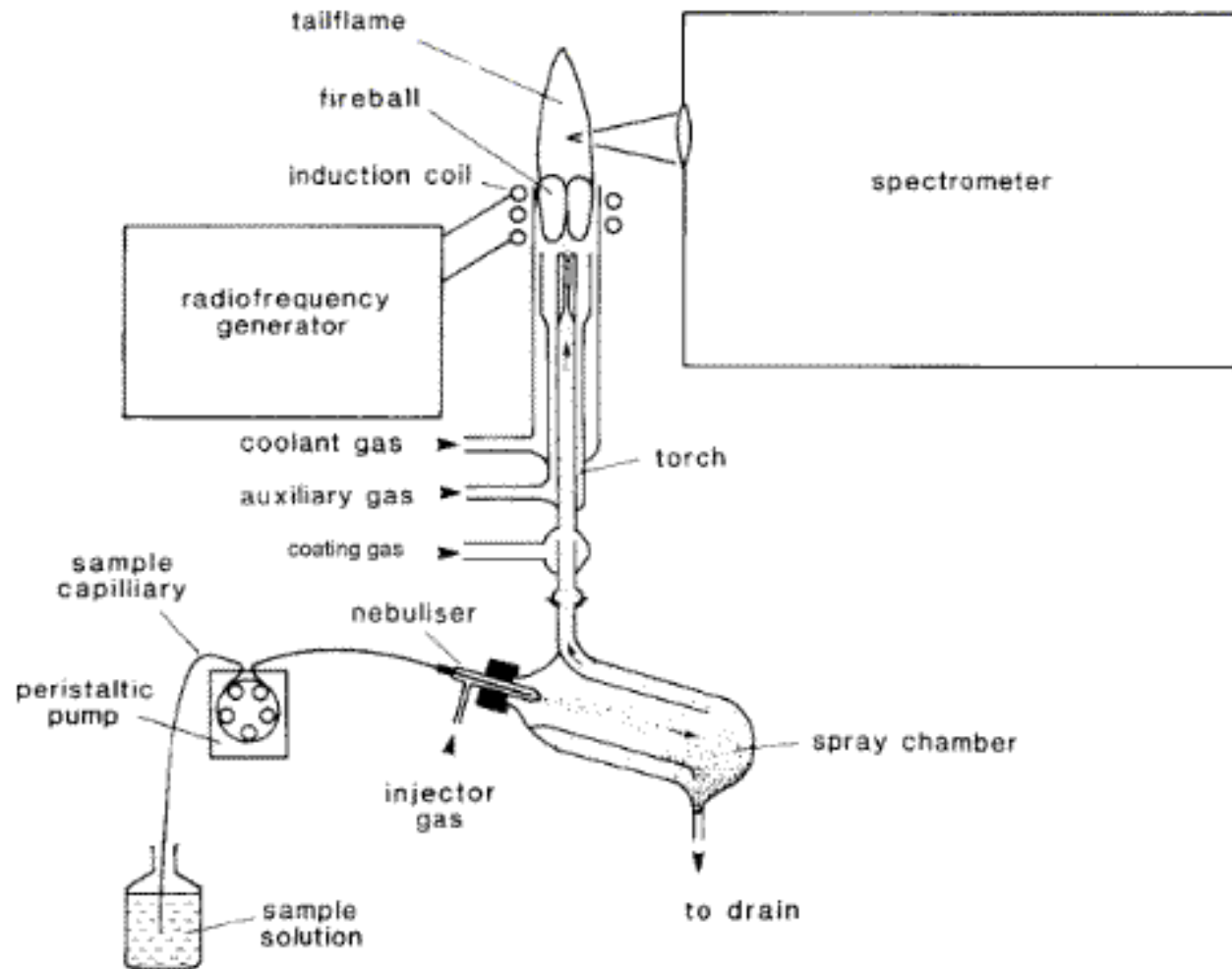
## Microondas (*Microwave-induced plasma – MIP*)

Descargas aquecidas de onda que são sustentadas quando elétrons podem ganhar energia o suficiente de uma onda eletromagnética à medida que penetram no plasma.



# Introdução da amostra

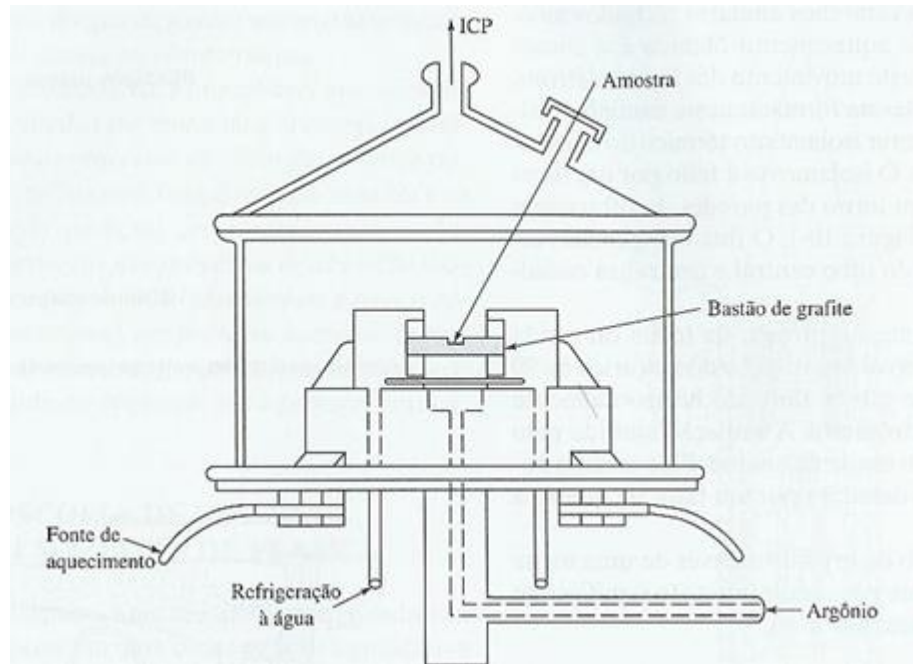
## ✓ Soluções



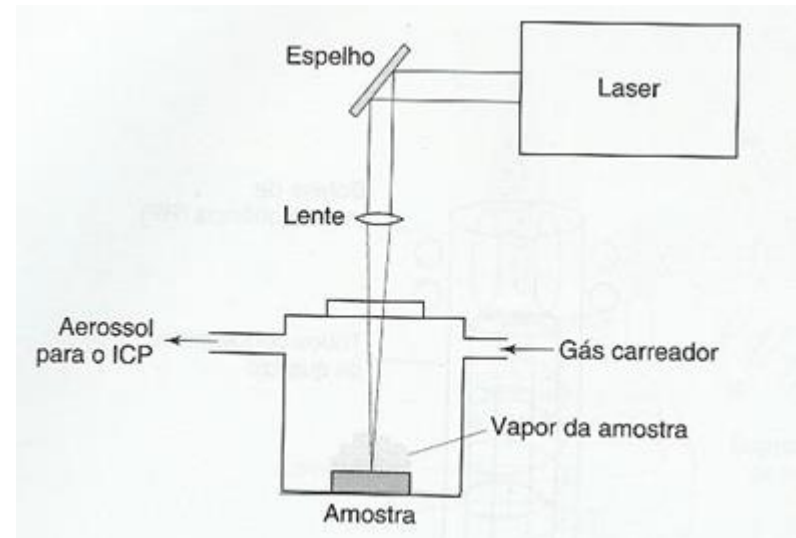
# Introdução da amostra

## ✓ Sólidos

### Vaporização Eletrotérmica



### Ablação - Laser



# Espectrofotômetros para fontes de plasma

✓ Instrumentos para espectroscopia de emissão:

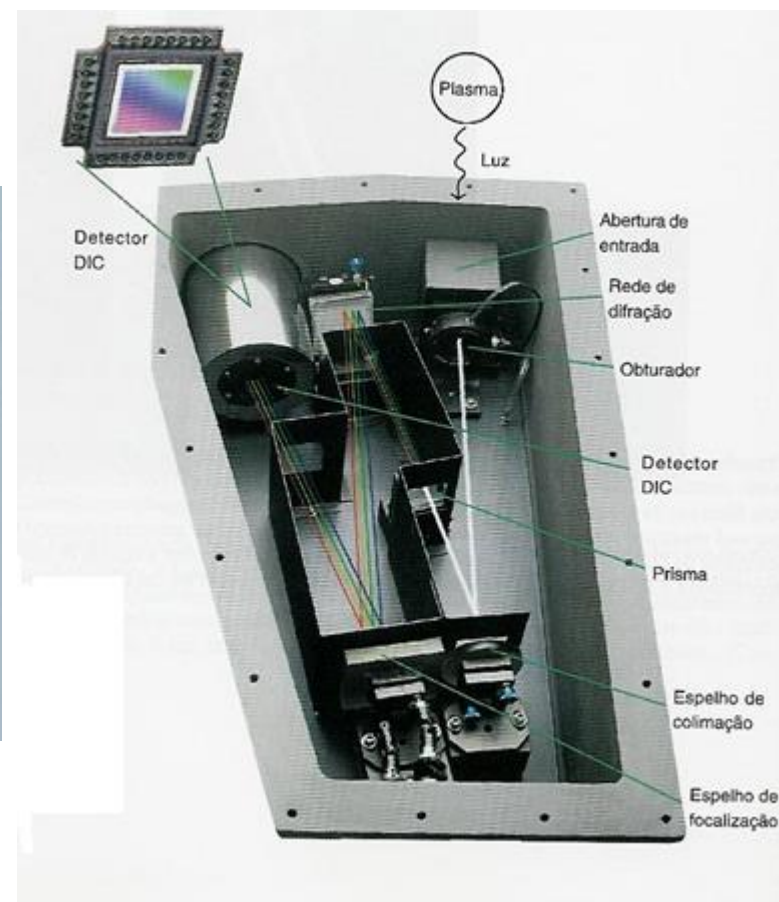
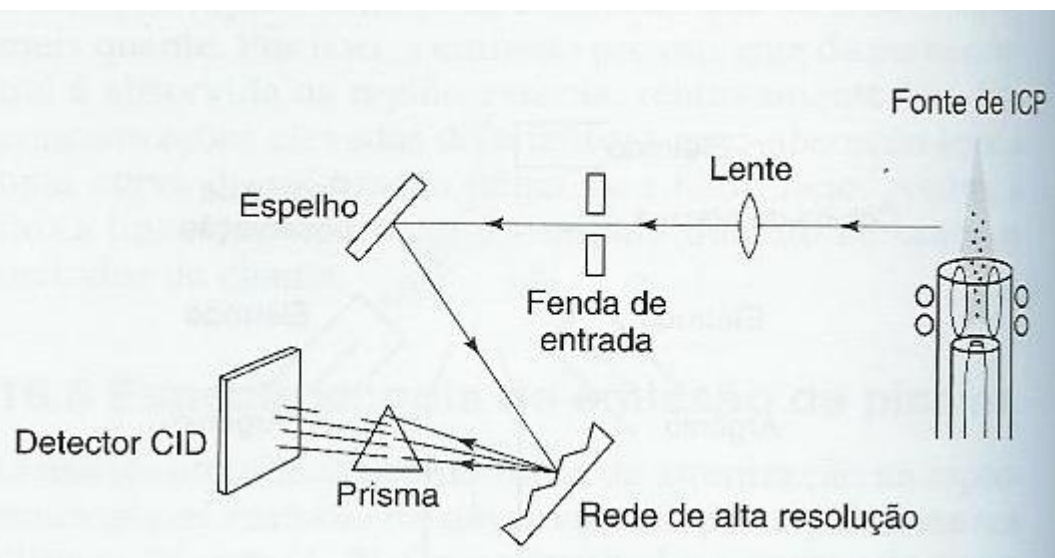
- Sequencial
- Multicanal simultâneo
- de transformada de Fourier



Utilizados largamente

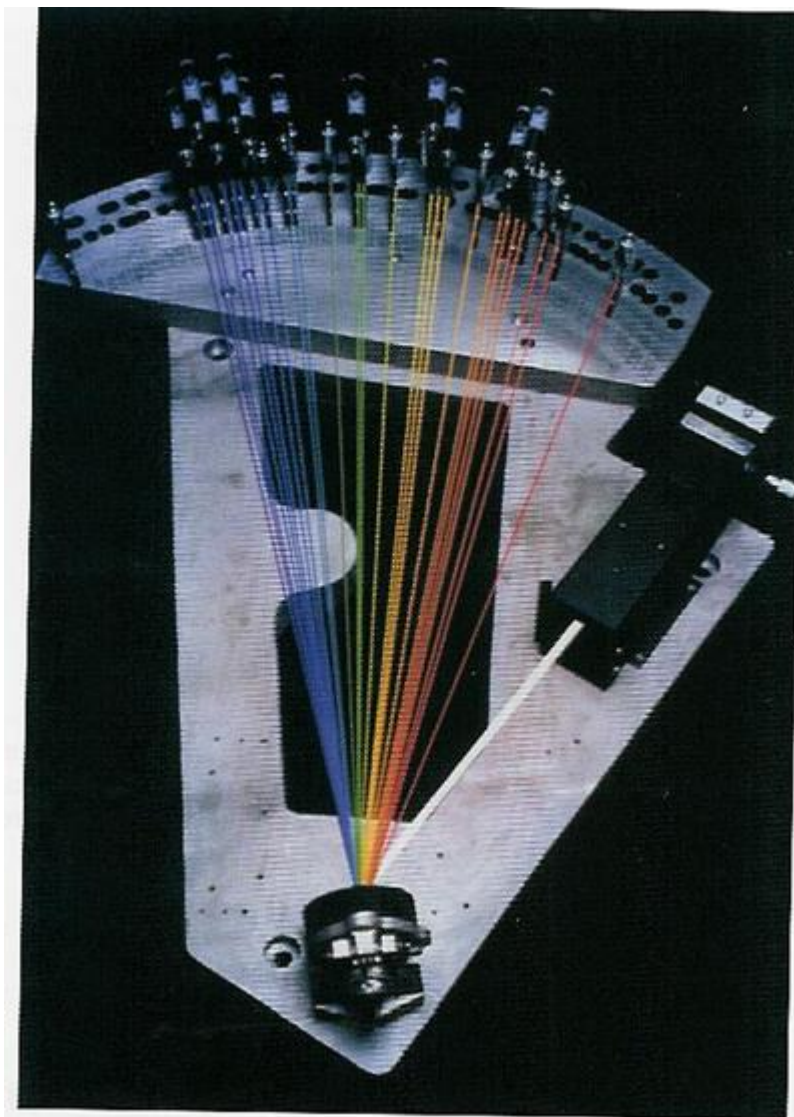
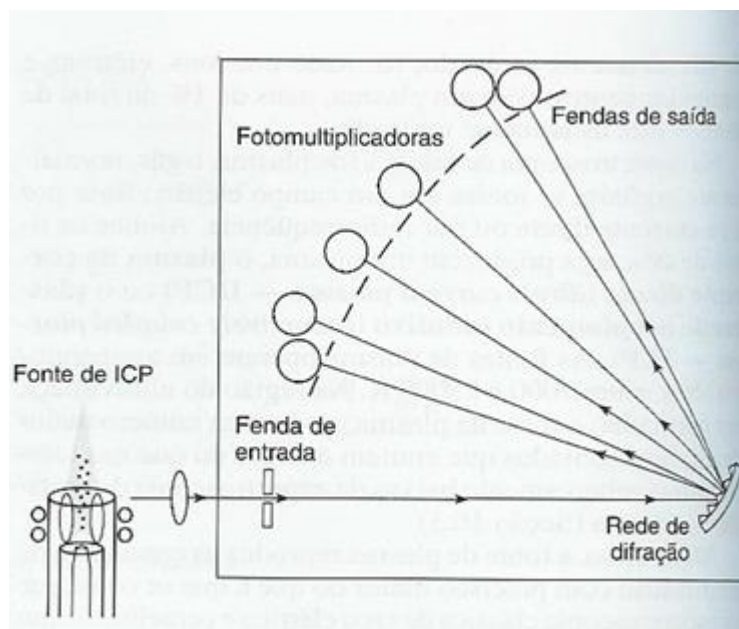


# ✓ Simultâneo

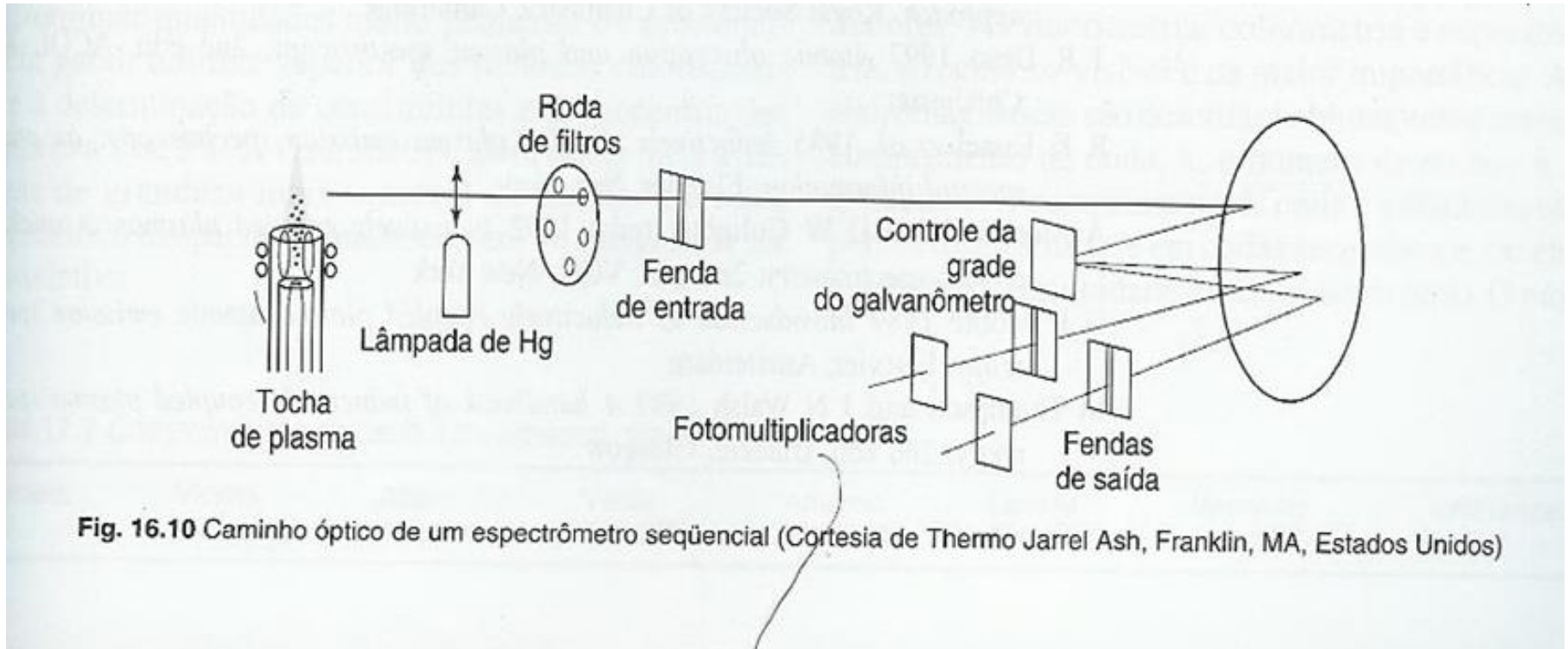




# ✓ Simultâneo



# ✓ Sequencial



**Fig. 16.10** Caminho óptico de um espectrômetro seqüencial (Cortesia de Thermo Jarrel Ash, Franklin, MA, Estados Unidos)

# Emissão atômica

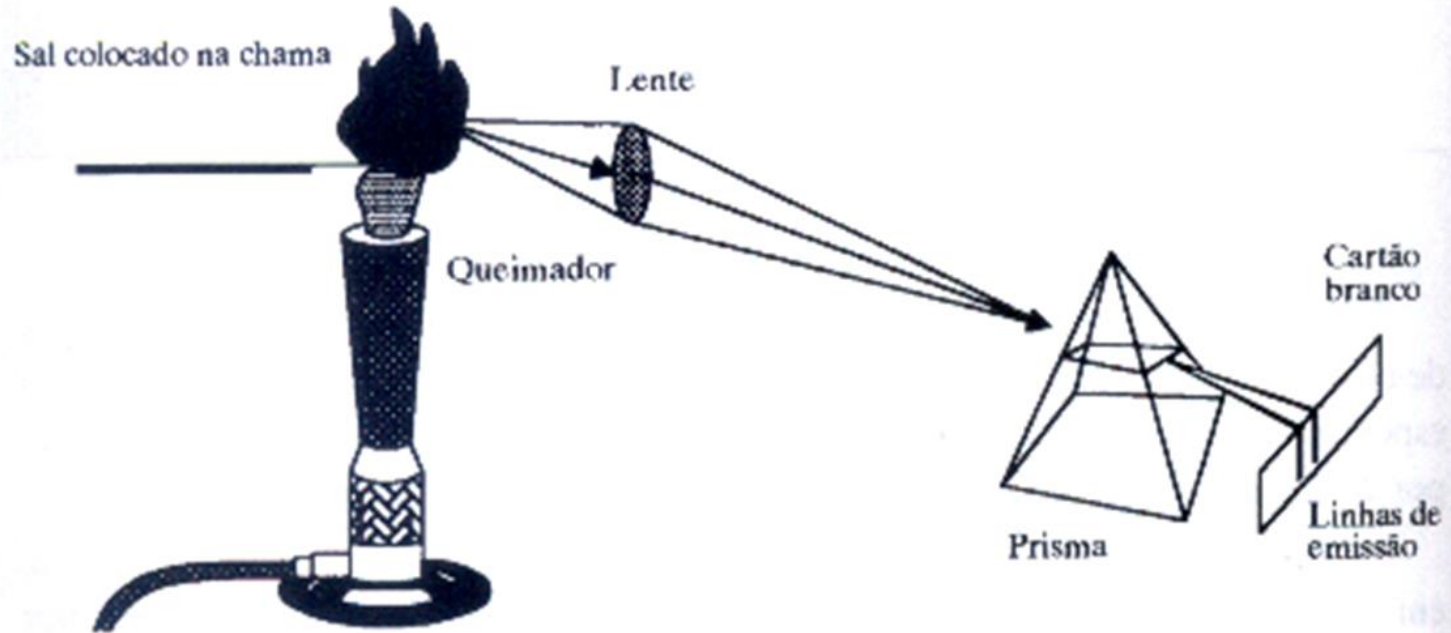


Figura 5.1 – Experimento, por Kirchoff e Bunsen.

# Fotometria de chama



## Baseia-se

1. Escolha e isolamento de uma região do espectro eletromagnético para um elemento químico;
2. Expressão da absorção ou emissão através de linhas e bandas;
3. Frequência e energia definida;
4. Resolução depende do sistema óptico
5. Condições experimentais utilizadas.

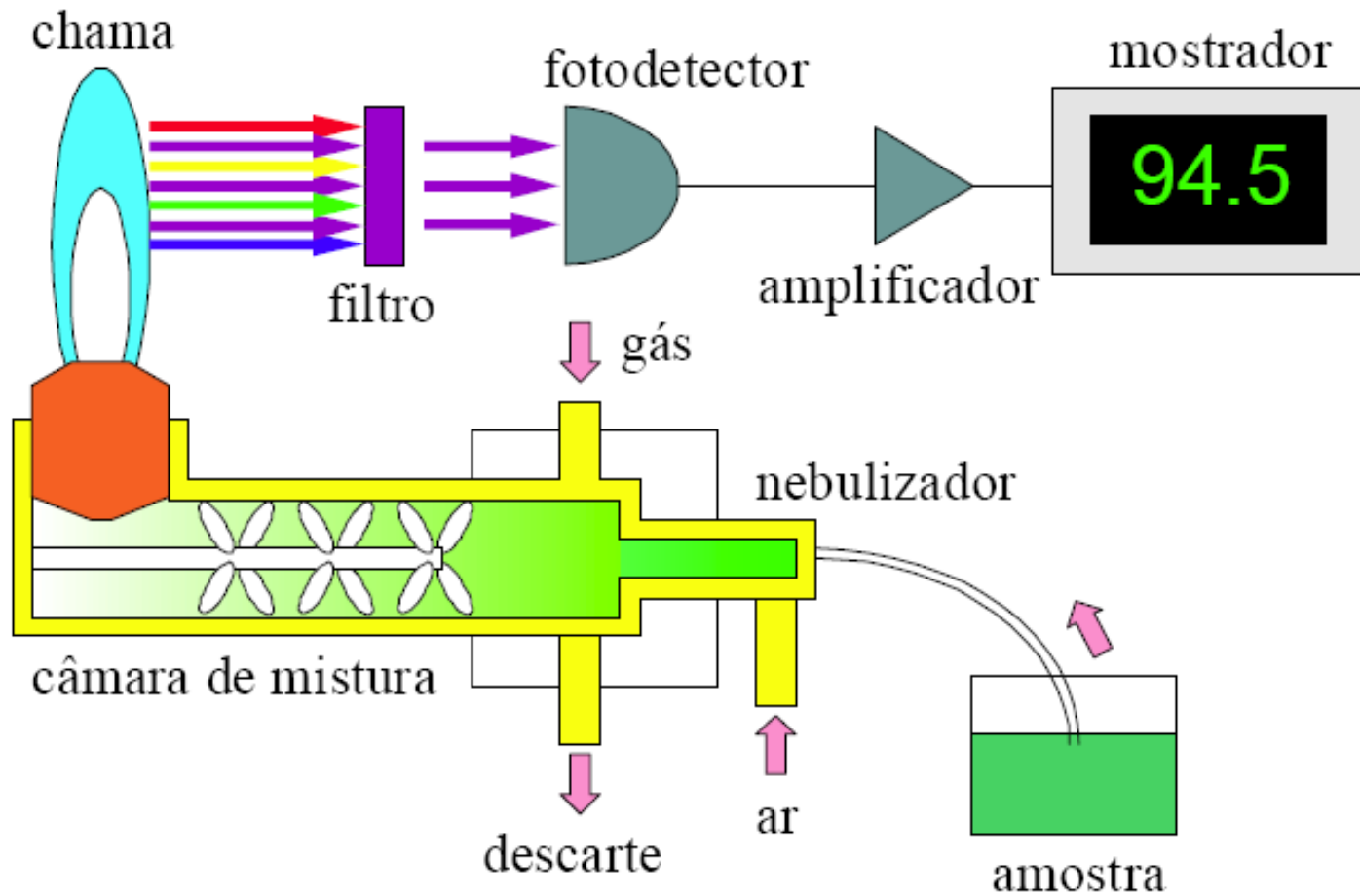
# Fotometria de chama

- ✓ Mede a intensidade da radiação emitida pelo átomo do elemento que se deseja determinar quando a solução é atomizada e atinge a chama de um queimador;
- ✓ Usados para metais de baixa energia de excitação: alcalinos e alcalinos terrosos

Filtros → fotômetro

Monocromadores → espectrofotômetros

# Fotometria de chama







## Seletor de Radiação:

- ✓ Isolar determinados comprimentos de onda da radiação emitida
- ✓ Feixe de luz emitido focalizado sobre um seletor → filtro
- ✓ Filtros são limitados
- ✓ Permitem apenas a detecção do lítio, sódio, potássio e cálcio