

# ESPECTROMETRIA ATÔMICA

Marcos Y. Kamogawa  
kamogawa@usp.br

## Métodos Clássicos

Volumetria  
Gravimetria

## Espectroscopia Molecular

Absorção Molecular UV-VIS  
Absorção Molecular IR/NEAR-IR/FAR-IR/RAMAN  
Fluorescência Molecular

## Eletroanalítica

Potenciometria  
Coulometria  
Voltametria

# Química Analítica



## Métodos Térmicos

Análise Termogravimétrica  
Análise Térmica Diferencial  
Calorimetria Exploratória Diferencial

## Espectroscopia Atômica

Absorção Atômica  
Fluorescência Atômica  
Emissão Ótica  
Espectrometria de Massas

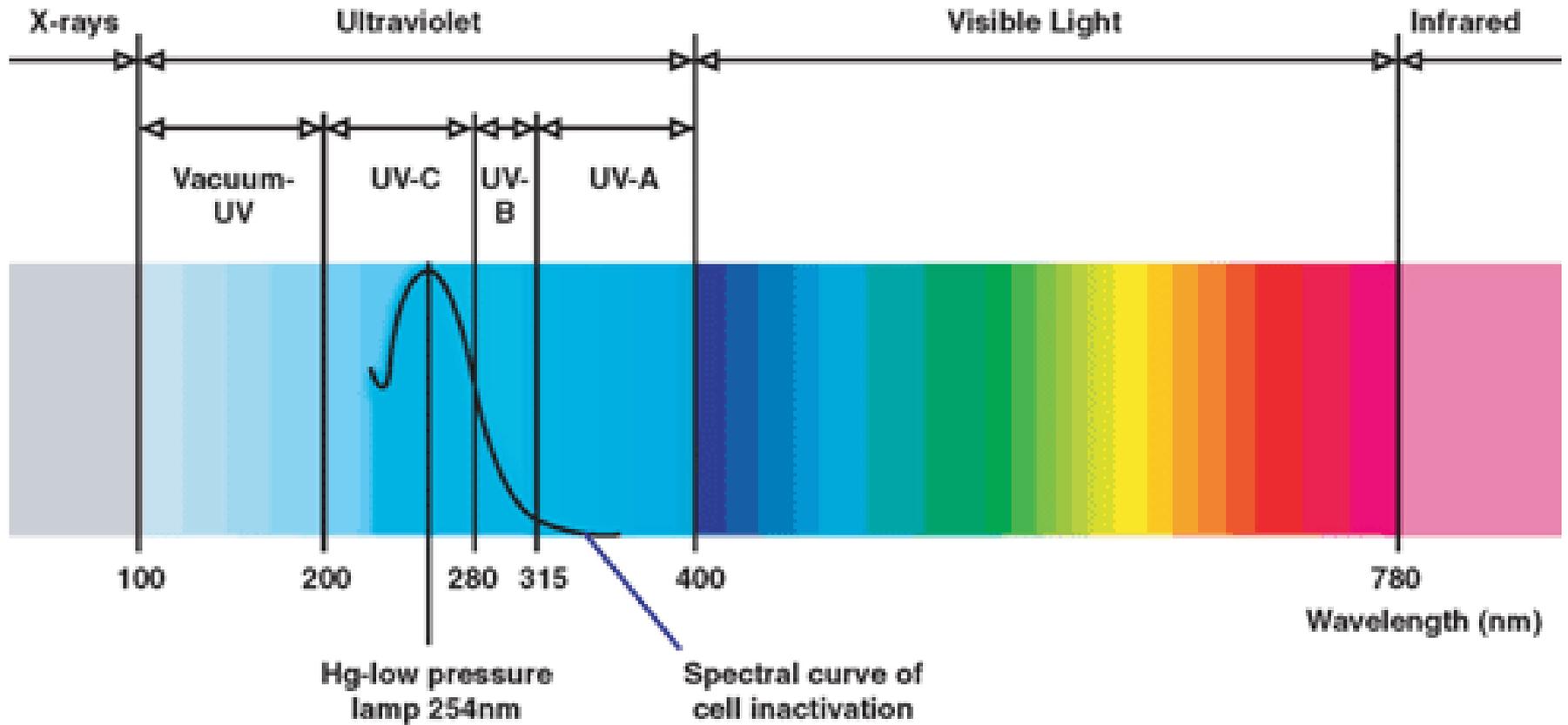
## Técnicas de Separação

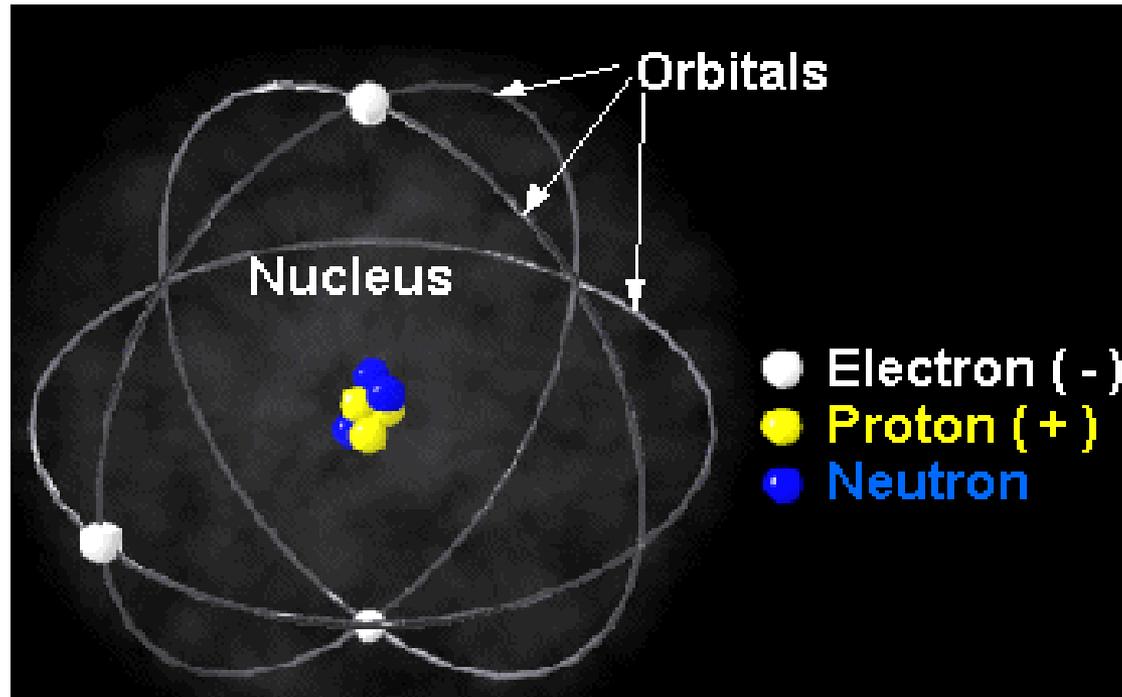
Cromatografia Líquida  
Cromatografia Gasosa  
Fluído Supercrítico  
Eletroforese

## Espectroscopia Atômica

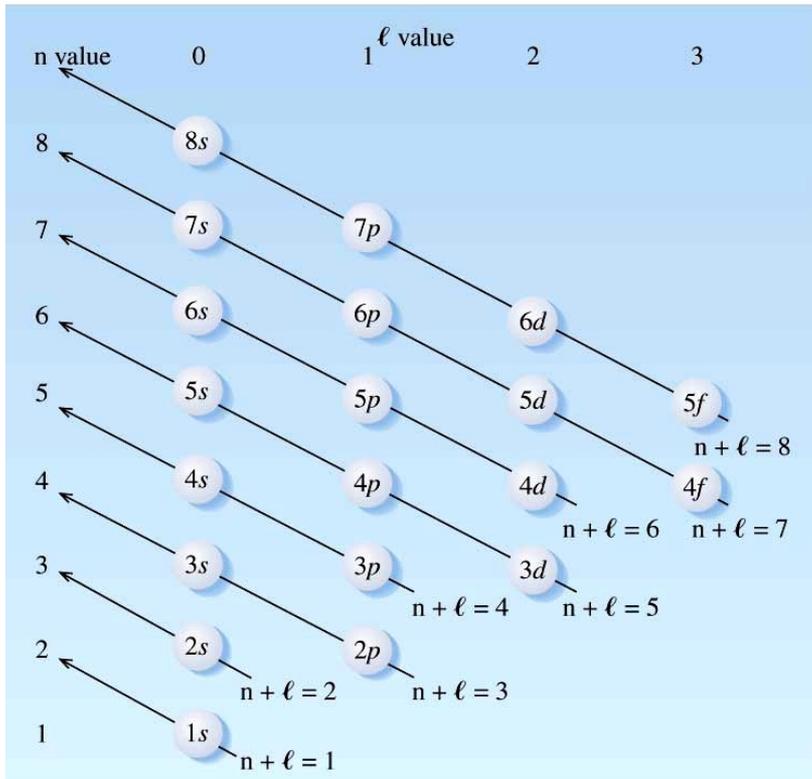
“Área da Química Analítica que usa a energia e intensidade da radiação eletromagnética, e suas interações com a matéria, para fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre a composição da amostra”

# The Electromagnetic Spectrum





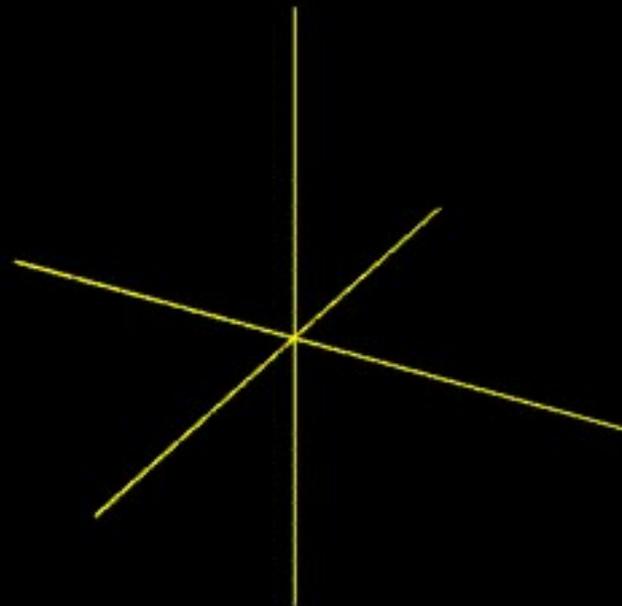
- Modelo atômico de Bohr: átomo consiste de um núcleo composto por cargas neutras (nêutrons) e positivas (prótons), com cargas negativas girando ao seu redor em uma órbita definida (elétrons).



	<u>1s</u>	<u>2s</u>	<u>2p</u>	<u>Configuration</u>
${}^3\text{Li}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$	— — —	$1s^2 2s^1$
${}^4\text{Be}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	— — —	$1s^2 2s^2$
${}^5\text{B}$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$ — —	$1s^2 2s^2 2p^1$

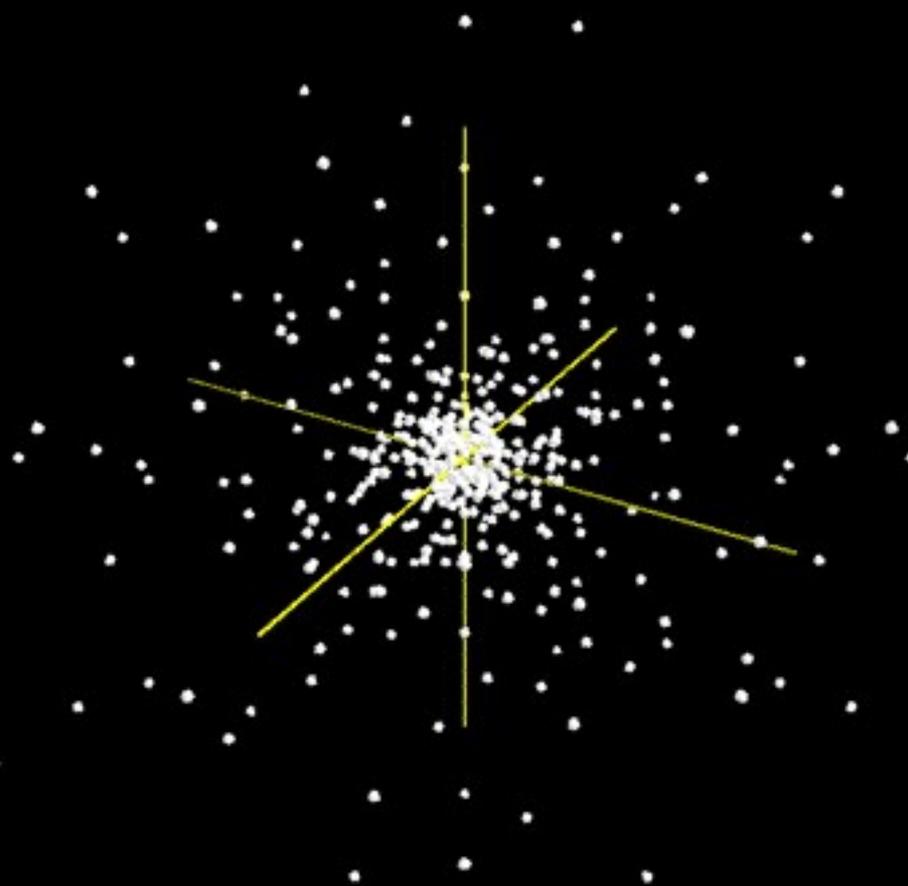
# Probability Distribution

1s electron



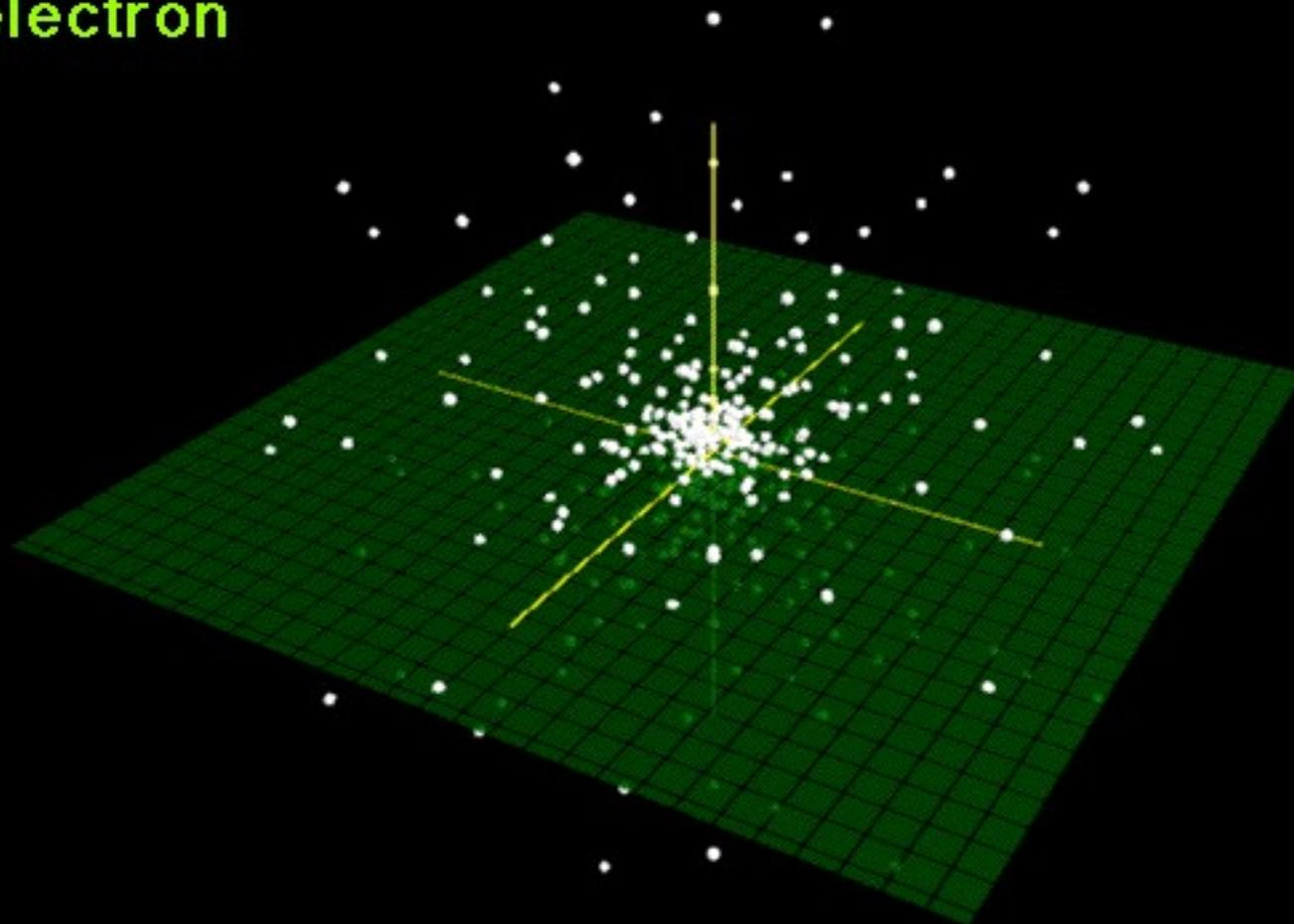
# Probability Distribution

1s electron



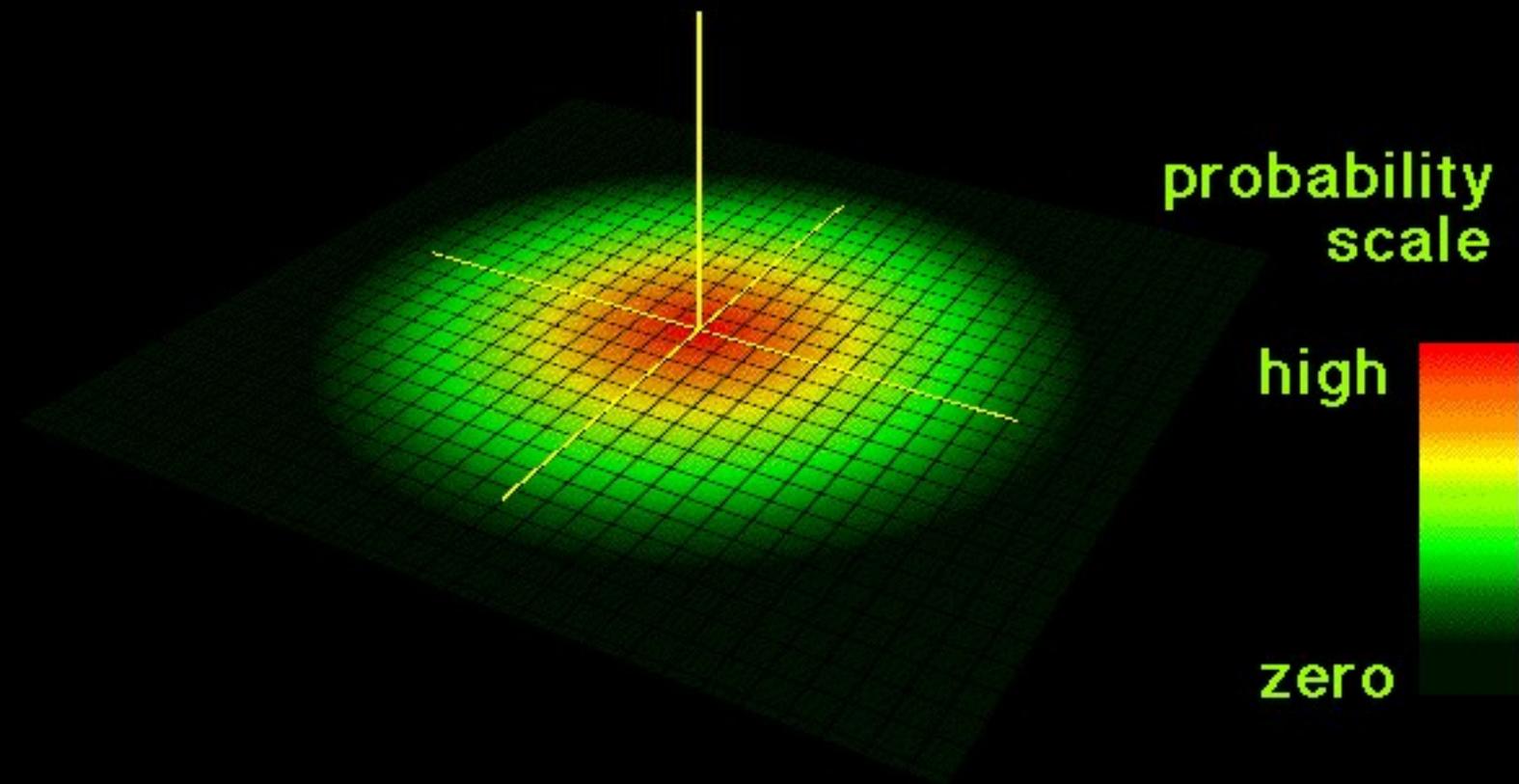
# Probability Distribution

1s electron



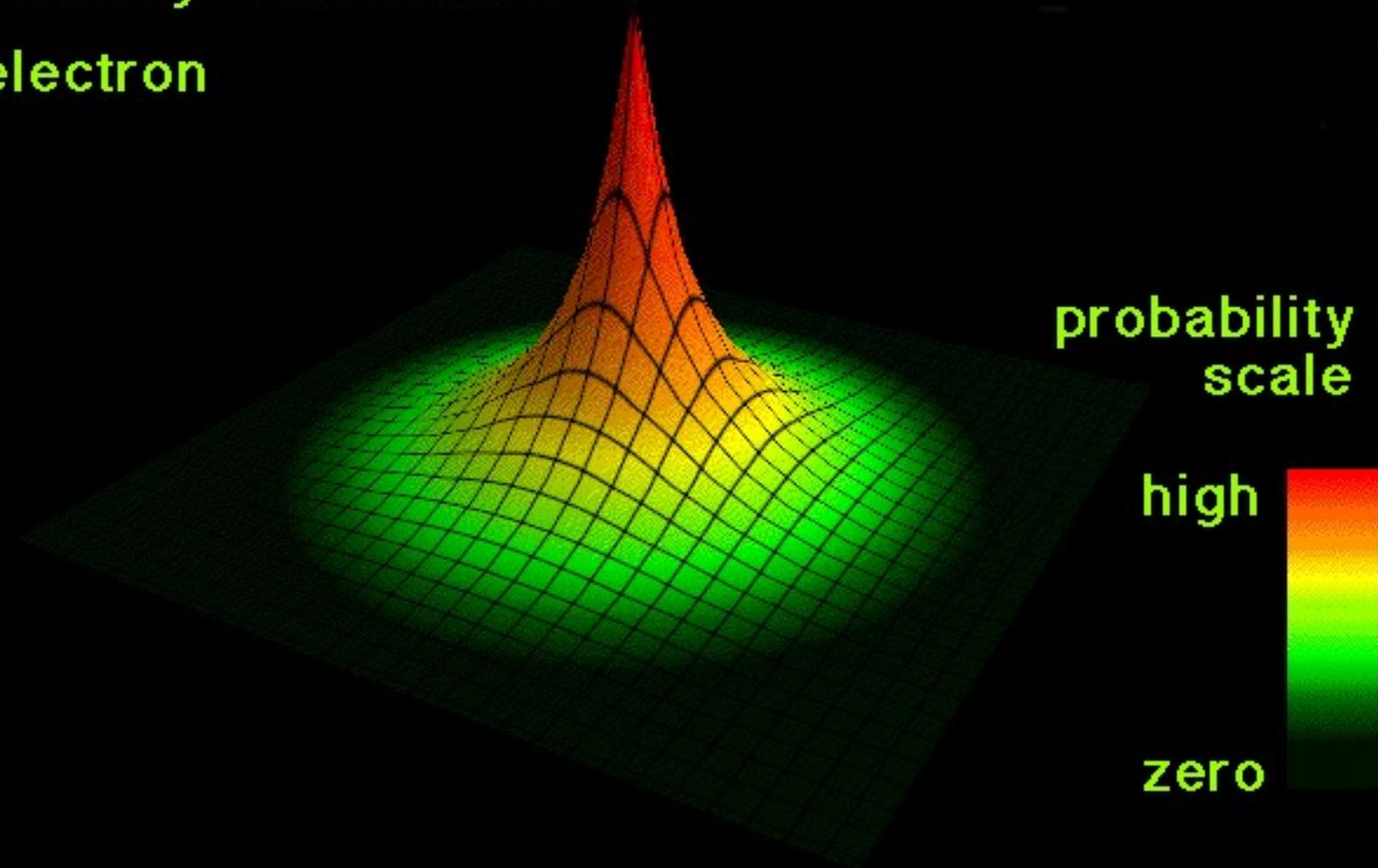
# Probability Distribution

1s electron



# Probability Distribution

1s electron



probability  
scale

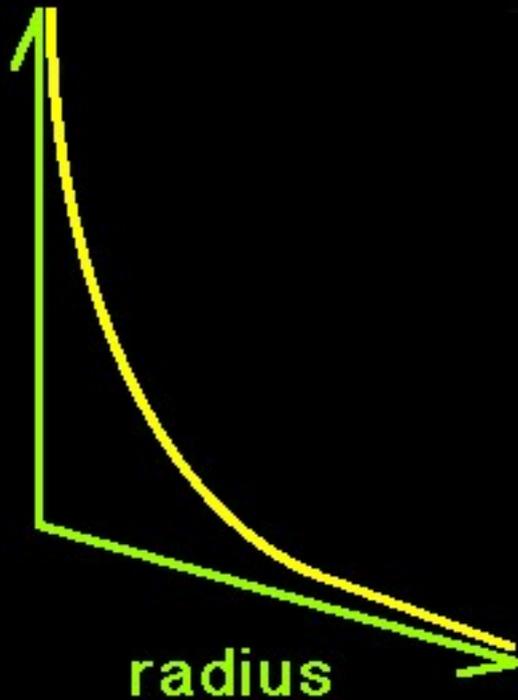
high

zero

# Probability Distribution

1s electron

probability



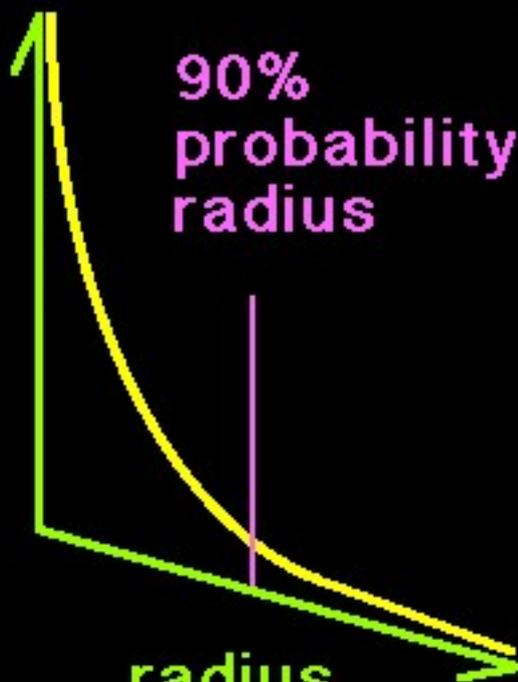
# Probability Distribution

1s electron

probability

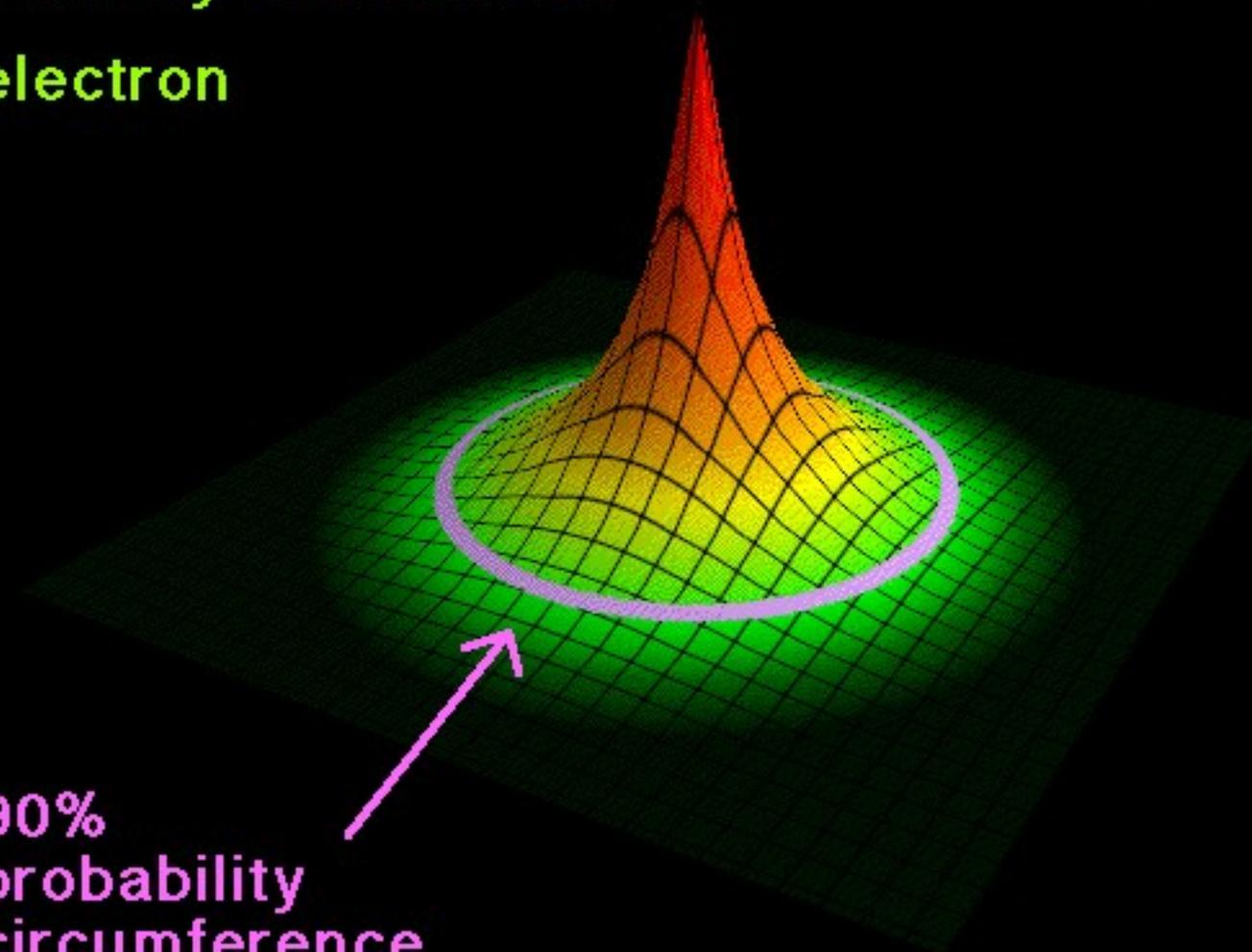
90%  
probability  
radius

radius



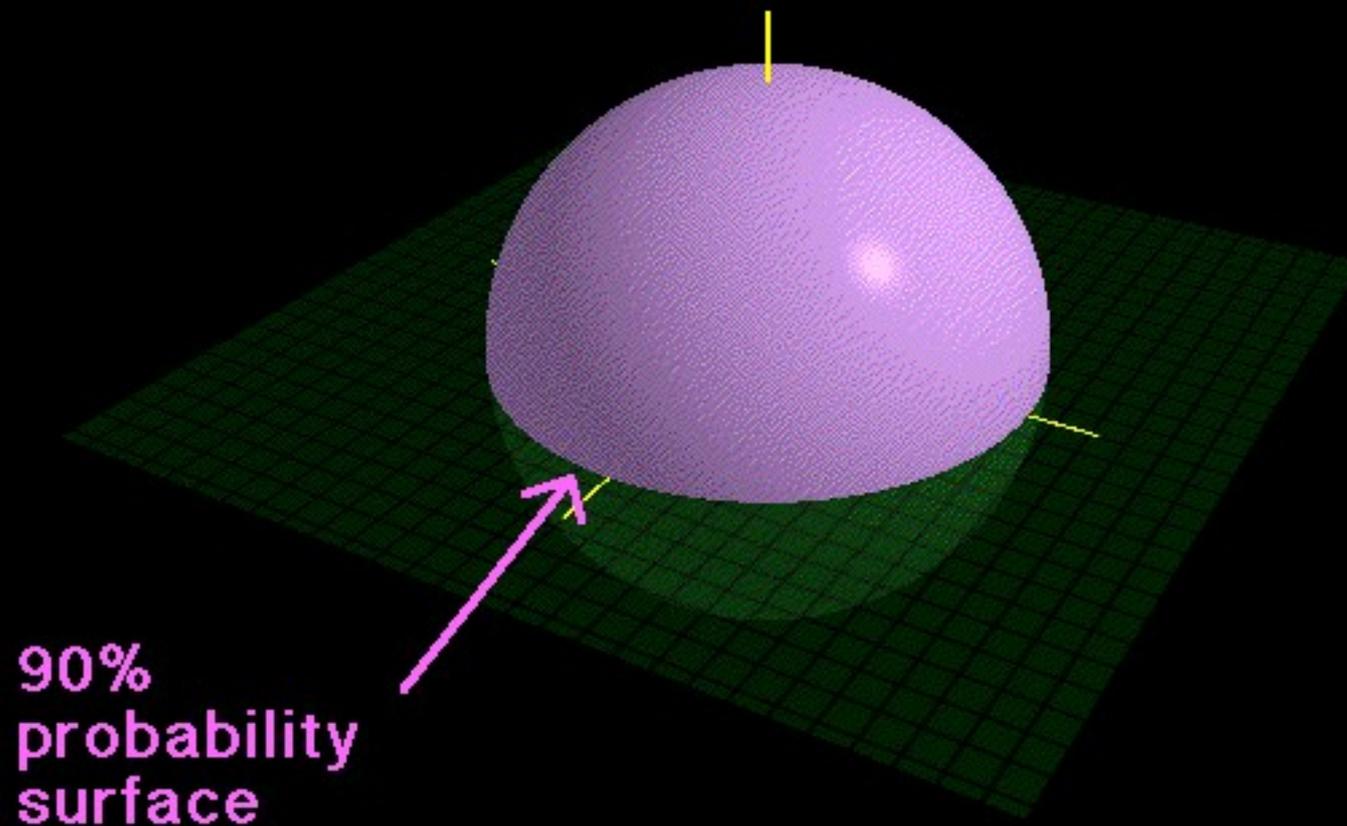
# Probability Distribution 1s electron

90%  
probability  
circumference



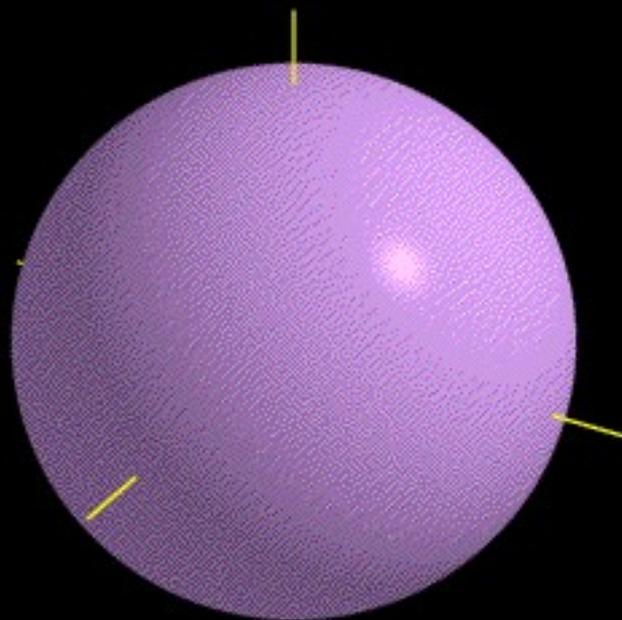
# Probability Distribution

1s electron



# Probability Distribution

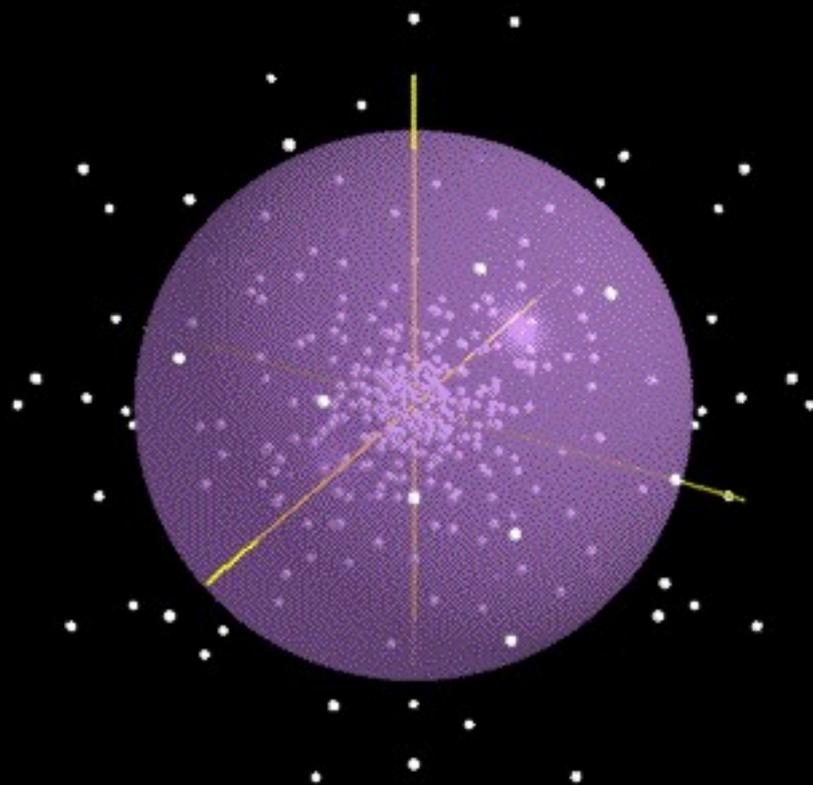
1s electron



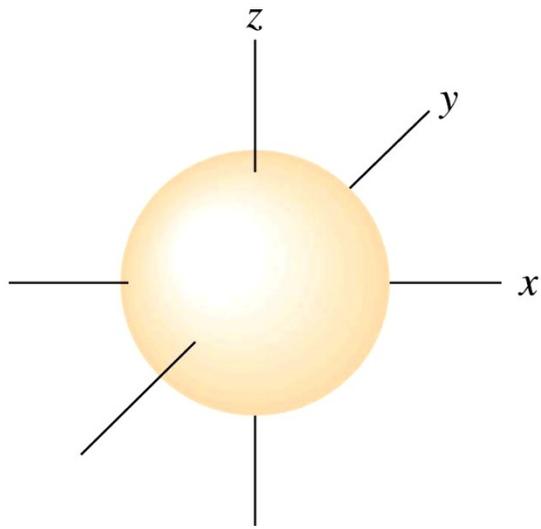
orbital

# Probability Distribution

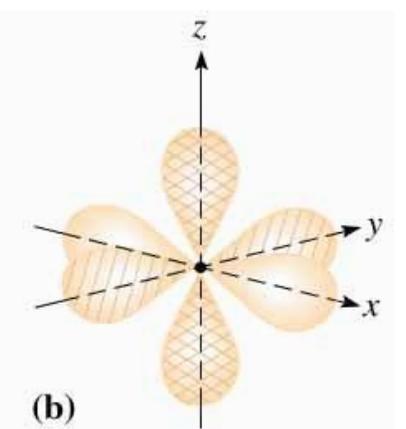
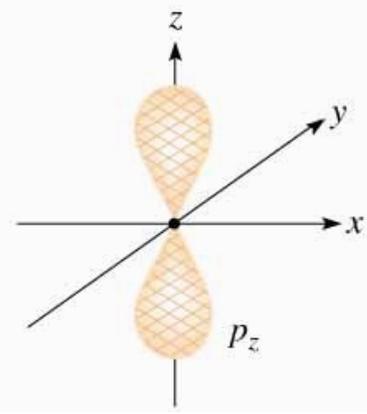
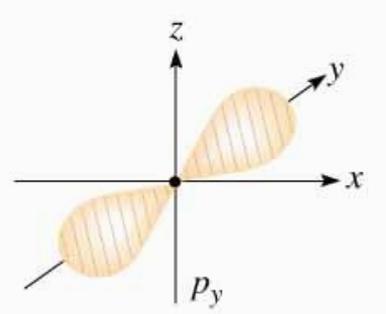
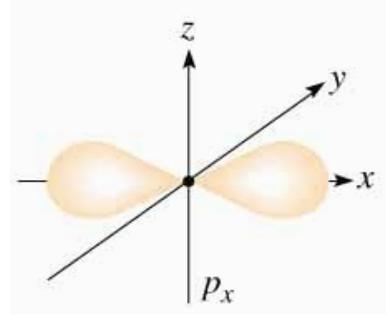
1s electron



orbital



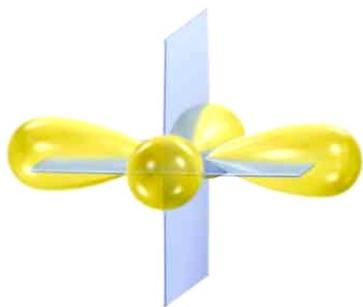
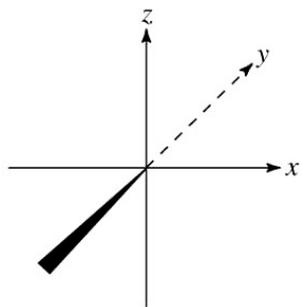
Orbital "s"



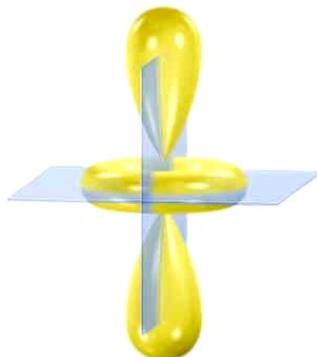
(a)

(b)

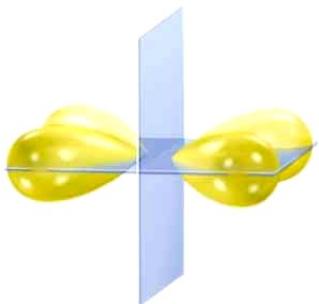
Orbital "p"



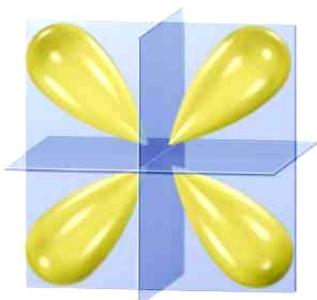
$d_{x^2-y^2}$



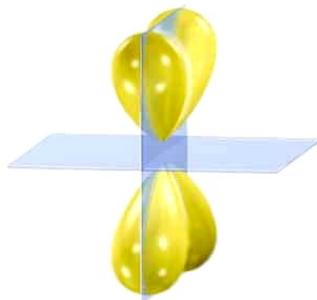
$d_{z^2}$



$d_{xy}$

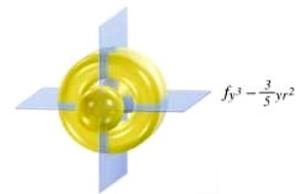
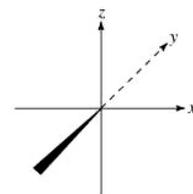


$d_{xz}$



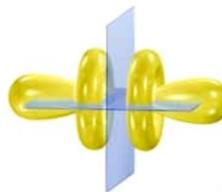
$d_{yz}$

Orbital "d"

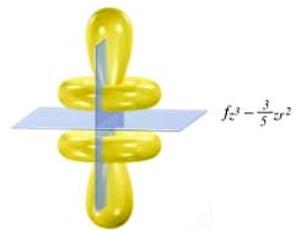


$f_{y^3 - \frac{3}{5}yr^2}$

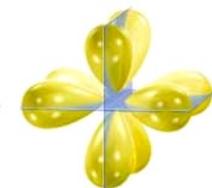
$f_{x^3 - \frac{3}{5}xr^2}$



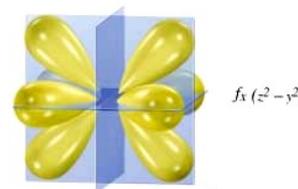
$f_{z^3 - \frac{3}{5}zr^2}$



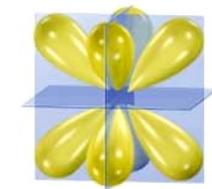
$f_y(x^2 - z^2)$



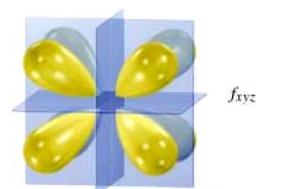
$f_x(z^2 - y^2)$



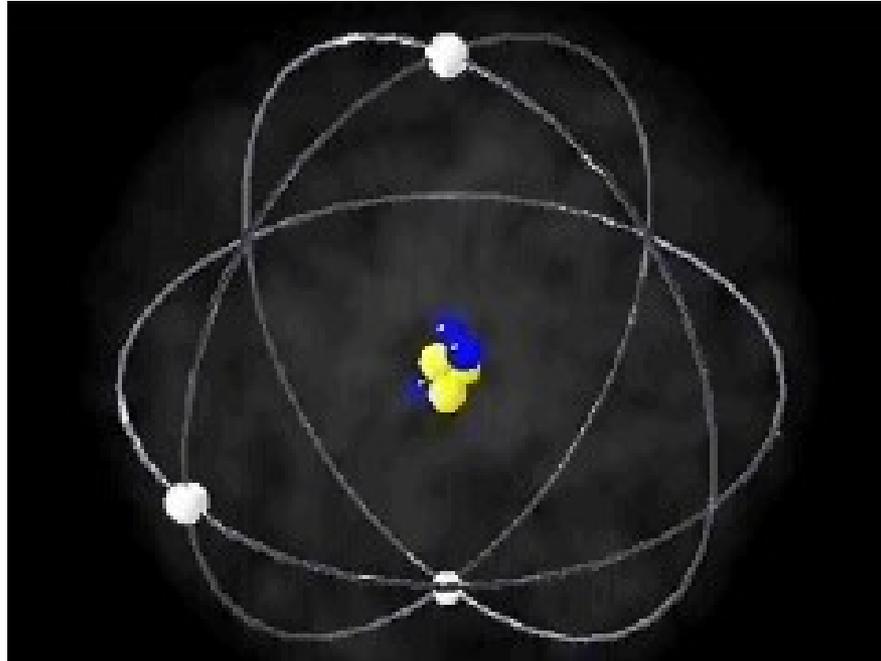
$f_z(x^2 - y^2)$



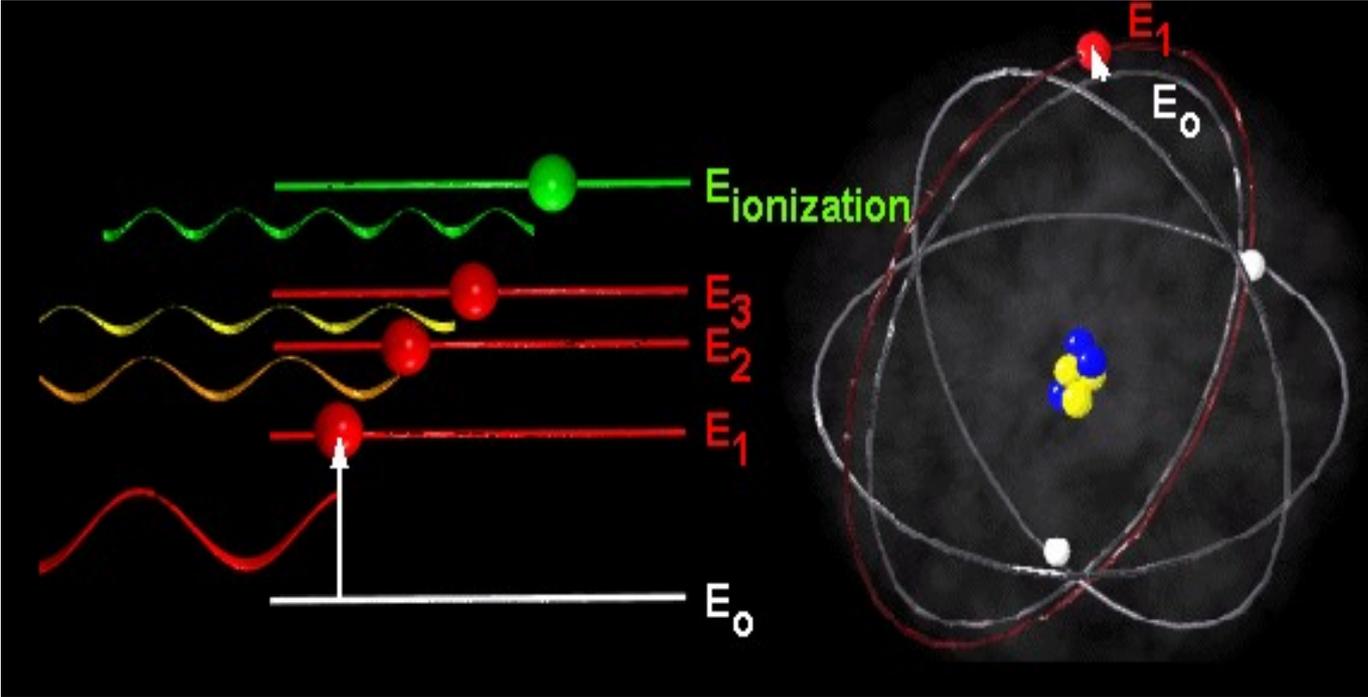
$f_{xyz}$

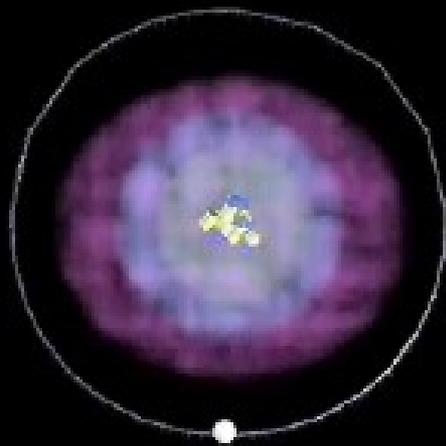


Orbital "f"

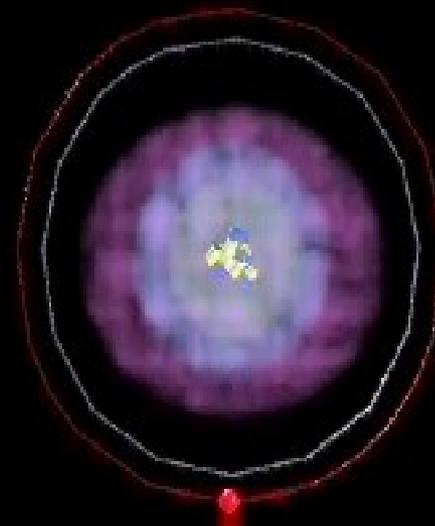


- Espectrofotometria atômica: transições energéticas sofridas pelos elétrons do átomo do elemento de interesse. Quando o átomo e o(s) elétron(s) associados estão no estado de energia mais baixo ( $E_0$ ), o átomo encontra-se no estado fundamental.

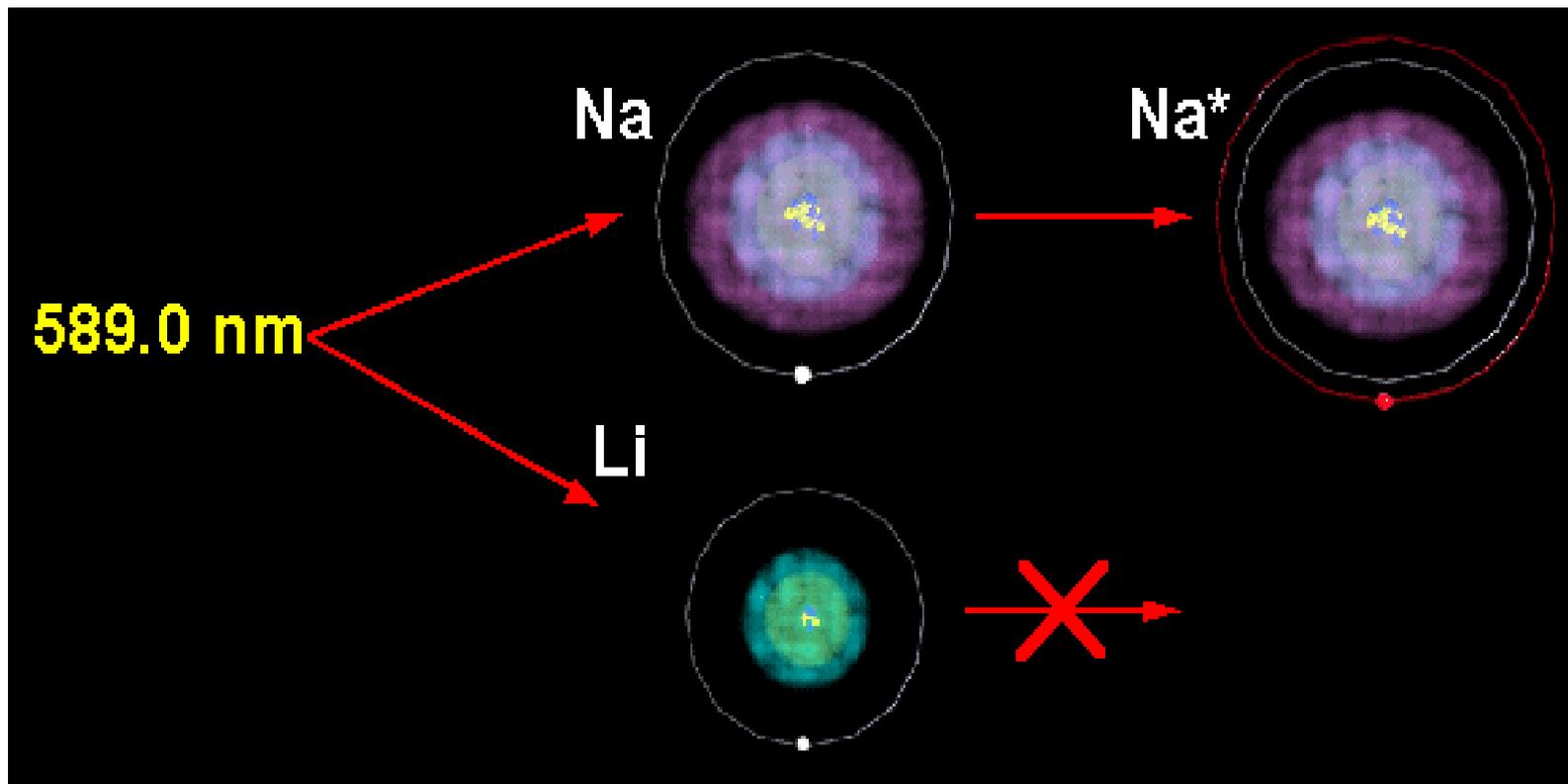


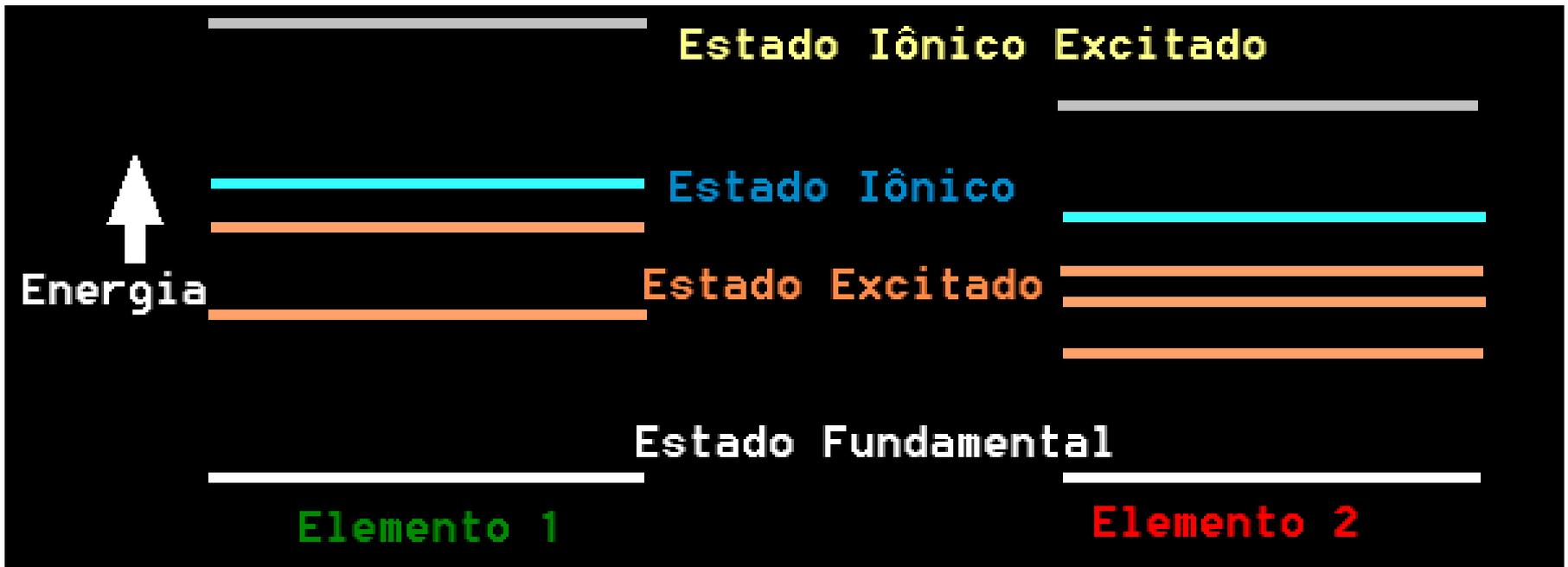


589.0  
nm

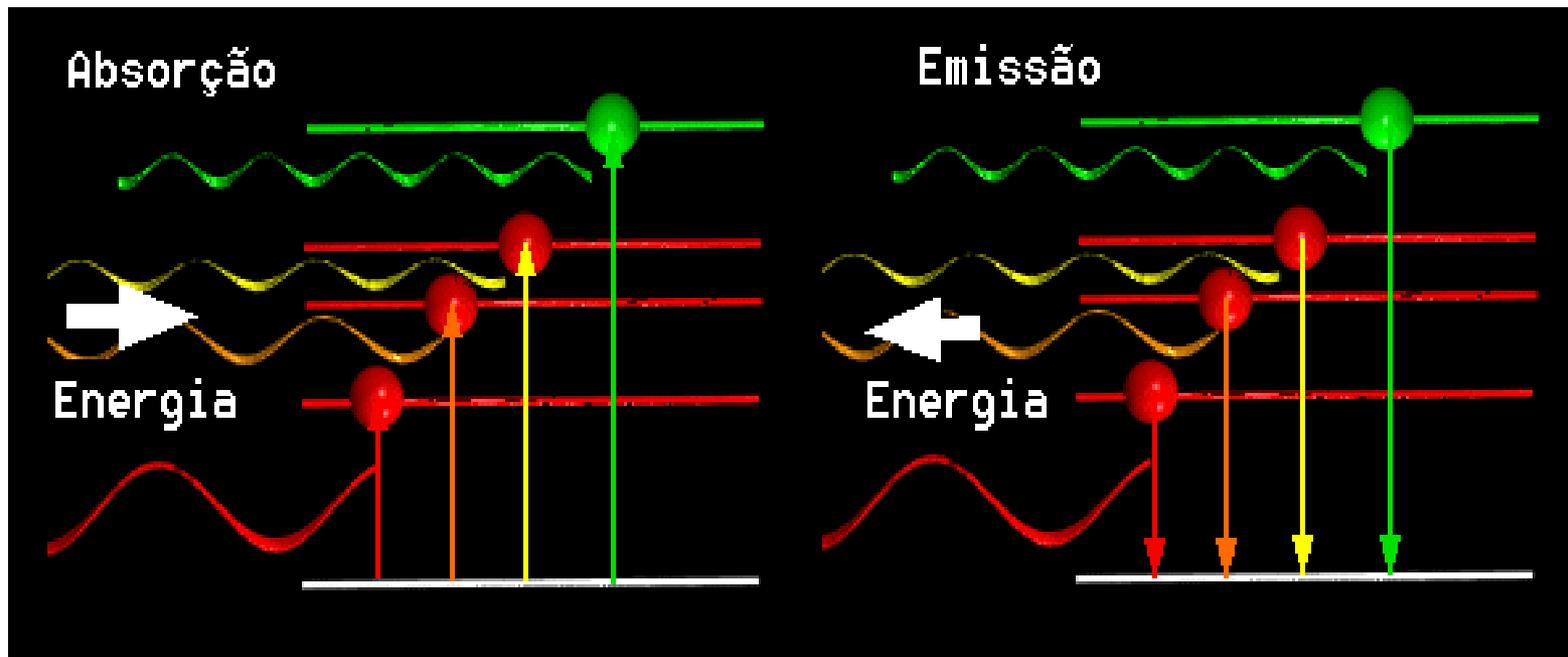


Átomo de Na





- Os níveis de energia de cada átomo são quantificados de acordo com sua distribuição eletrônica (número de prótons e elétrons). Cada elemento possui um grupo único de prótons e elétrons, portanto, cada elemento possuirá um grupo específico de níveis de energia.

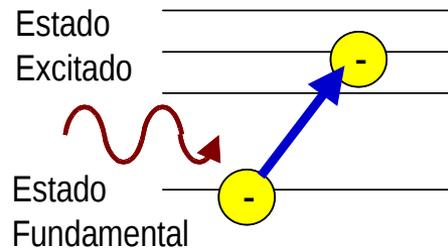


- Os comprimentos de onda no qual estas variações de energia ocorrem são exatamente os mesmos para emissão e absorção.

# Espectrometria Atômica

## Absorção atômica

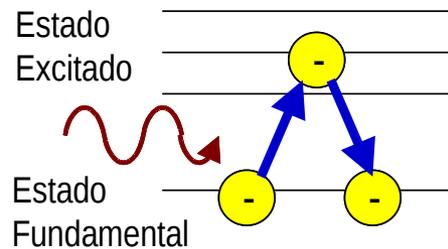
Energia de um comprimento de onda específico emitido pela lâmpada de catodo oco



Comprimento de onda específico é absorvido promovendo um elétron a um nível de maior energia, **Absorção é proporcional a concentração elementar**

## Emissão ótica

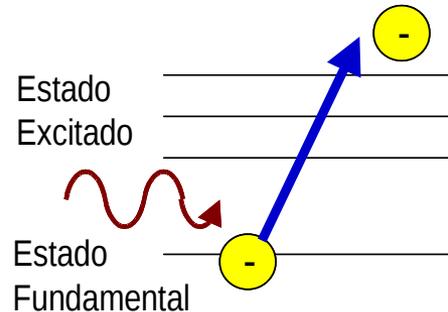
Transferência de energia (térmica/colisional) a partir de uma chama ou fonte de plasma



Transferência de energia promove um elétron a um nível de maior energia, O elétron retorna a seu estado fundamental emitindo energia luminosa em um determinado comprimento de onda, **Emissão proporcional a concentração elementar**

## Espectrometria de Massas

Transferência de energia (térmica/colisional) a partir de uma fonte plasma



Transferência de energia promove a ionização a espécie gerando íons carregados positivamente, **Os íons são extraídos e analisados em um espectrometro de massas,**

# Espectrometria Atômica

Espectrometria de absorção atômica	Espectrometria de Emissão ótica	Espectrometria de Fluorescência atômica	Espectrometria De massas
FAAS GFAAS HGAAS CVAAS ETAAS HRCSAAS	FEA ICPOES MPAES LIBS	FAFS GFLEAFS HGAFS CVAFS	ICPMS HRMS

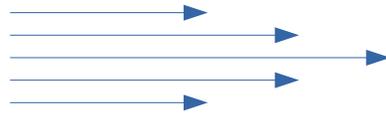


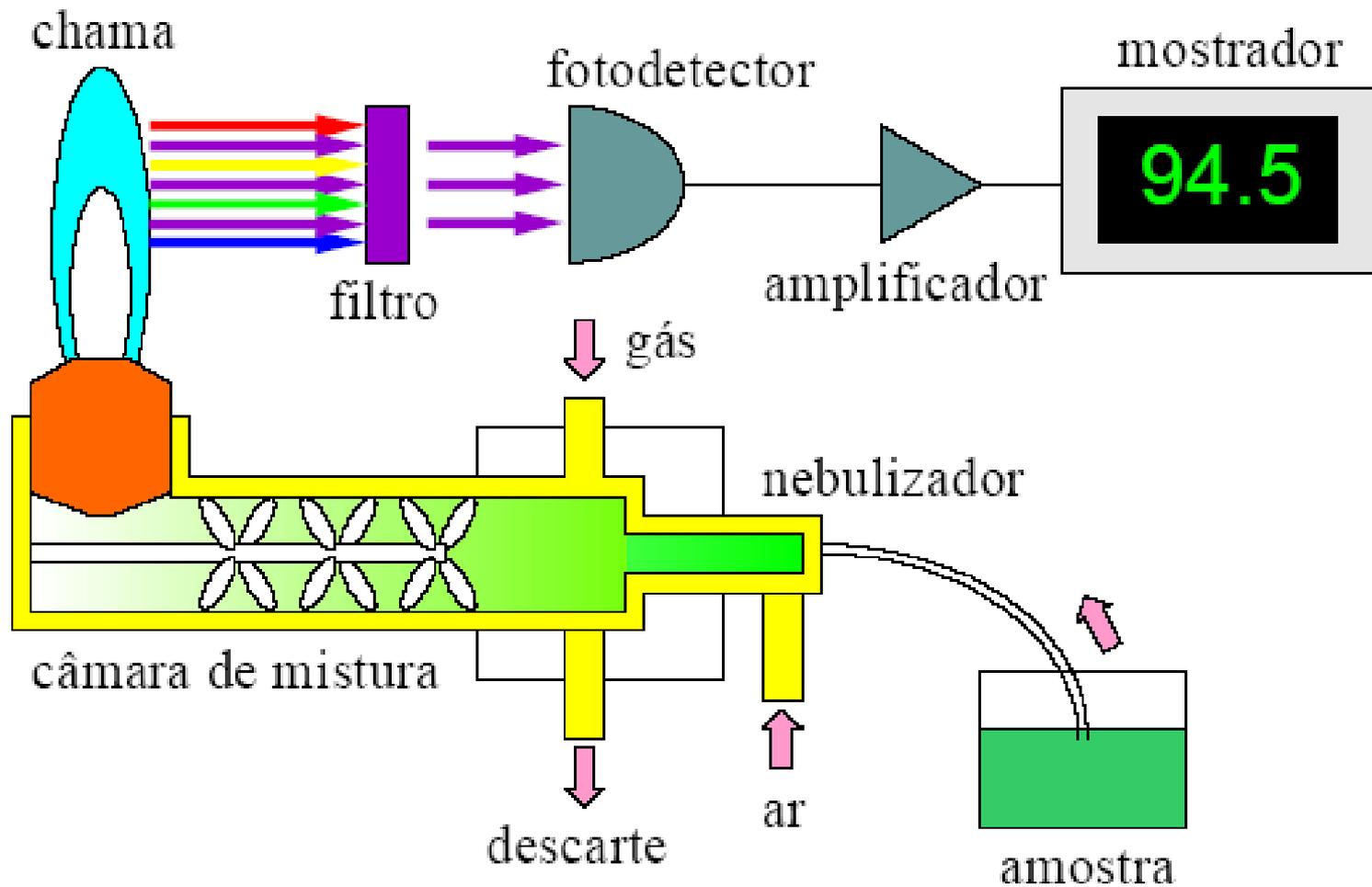
# Fotometria de Emissão Atômica

# Testes de chamas



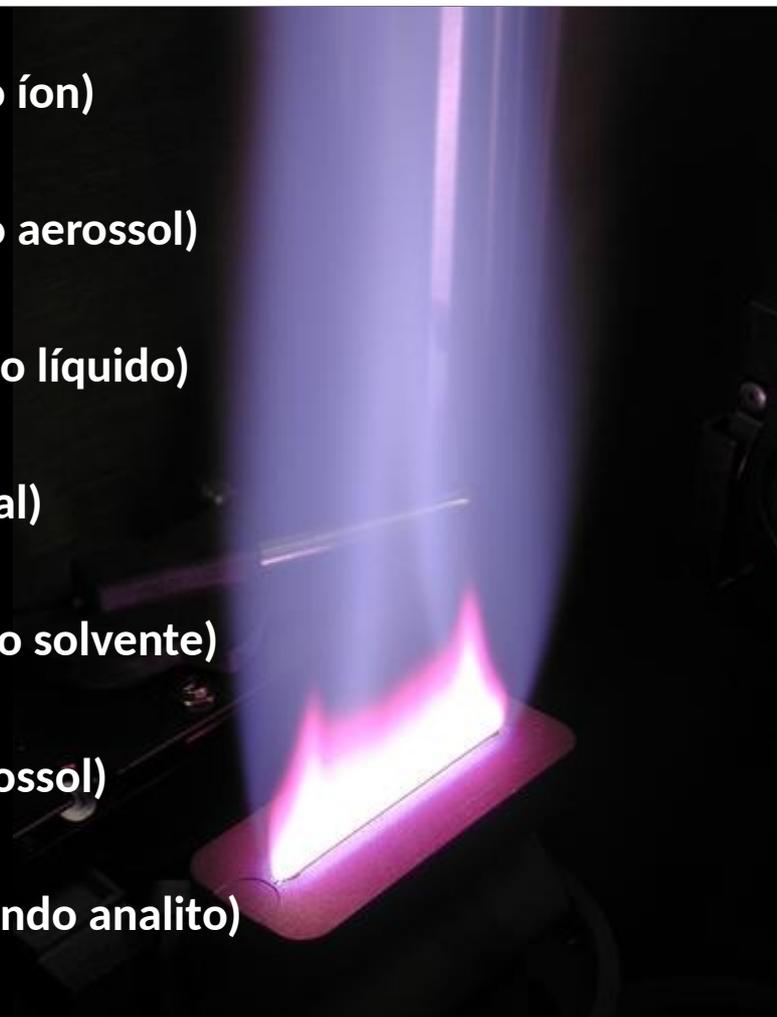
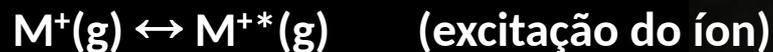
Emissão da Radiação





<https://www.youtube.com/watch?v=rtPgZfqT82U>

Em direção a chama



- Chama com baixa energia – Temperatura máxima da 1925 °C
- Aplicável a determinação de elementos da família 1 da tabela periódica
- Sódio e potássio são as aplicações mais comuns.

# Visão Macro – Procedimento comumente usado



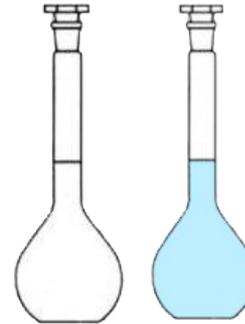
Amostra com o analito a ser quantificado



Preparo da amostra



Solução  
Estoque  
Padrão de  
calibração



0

20 mg l L<sup>-1</sup>

Soluções com  
concentração conhecida

# Espectrofotometria de Absorção Atômica

***“A espectrometria de absorção atômica (AAS) é um técnica espectro-analítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso”.***

***Atomic Absorption Spectrometry***

***B. Welz and M. Speling, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999***

- **Princípios básicos da espectrofotometria de absorção atômica:**
  - § Todos os átomos absorvem luz.
  - § O comprimento de onda no qual a luz é absorvida, é específico para cada elemento.
  - § A quantidade de luz absorvida neste comprimento de onda será incrementada proporcionalmente ao número de átomos do elemento selecionado em um caminho ótico, e é proporcional à concentração de absorção deste átomos.
  - § Diferenciar sinal de absorção atômica de sinal de absorção de fundo (absorção molecular e espalhamento de radiação)

-



$$T = I_t / I_0$$

$$A = -\log T$$

Onde:

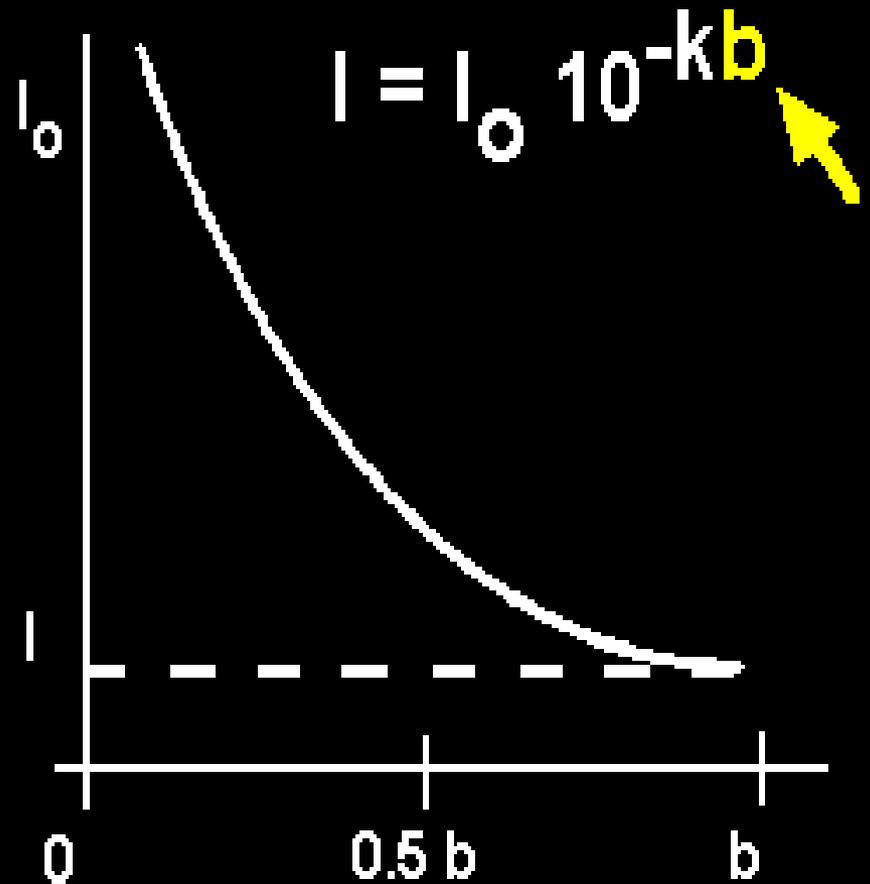
$I$  = intensidade inicial

$I_0$  = intensidade medida

$k$  = constante

$b$  = caminho ótico

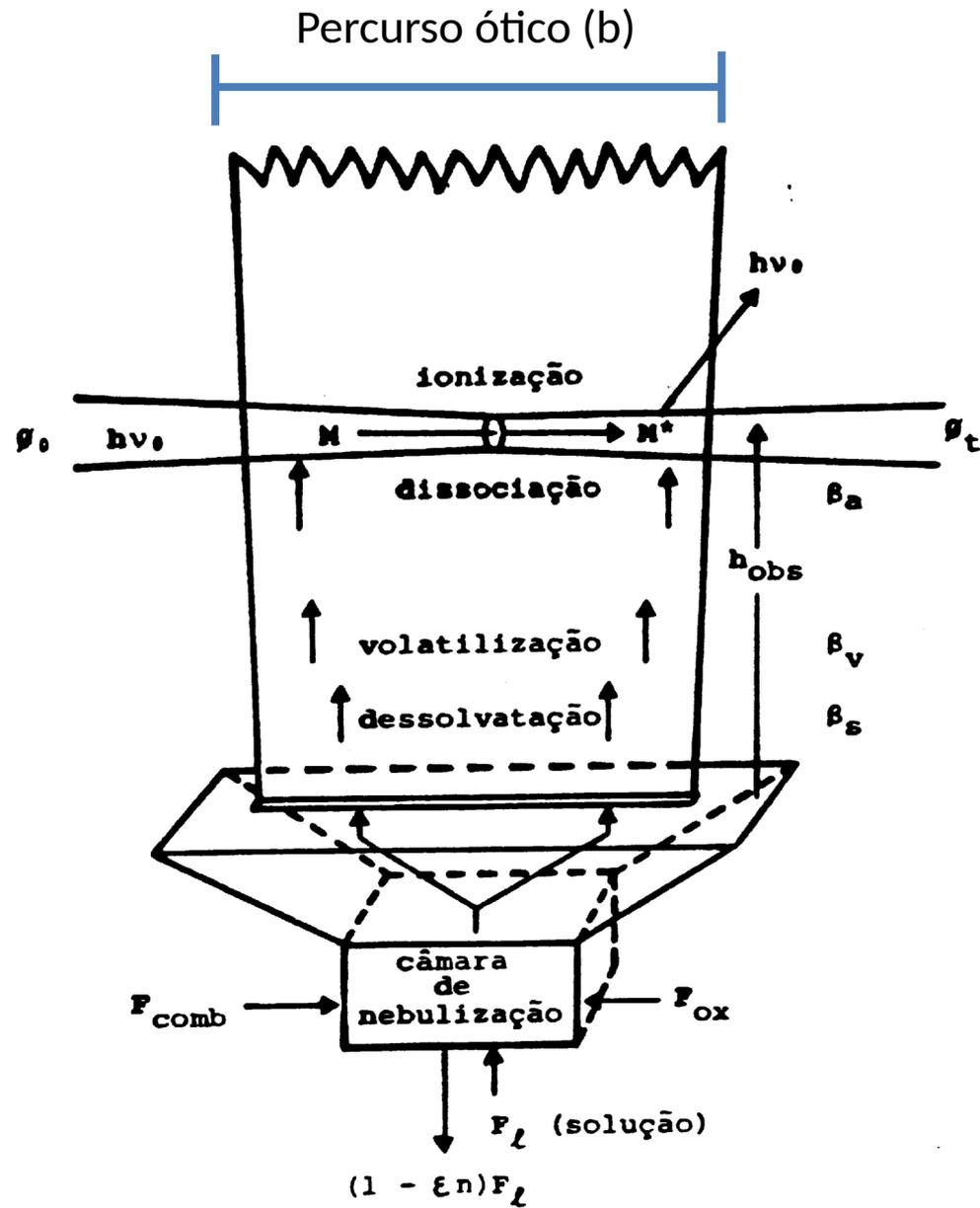
$c$  = concentração

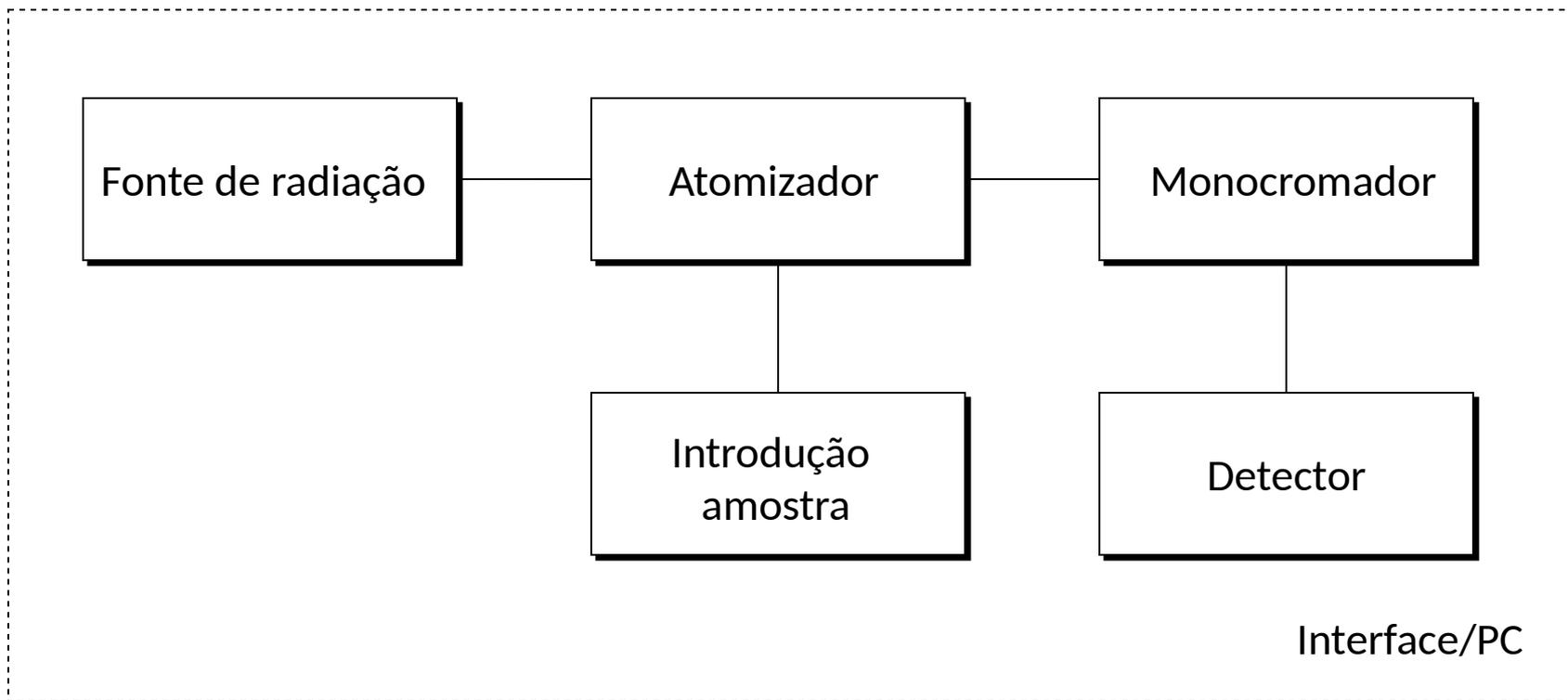
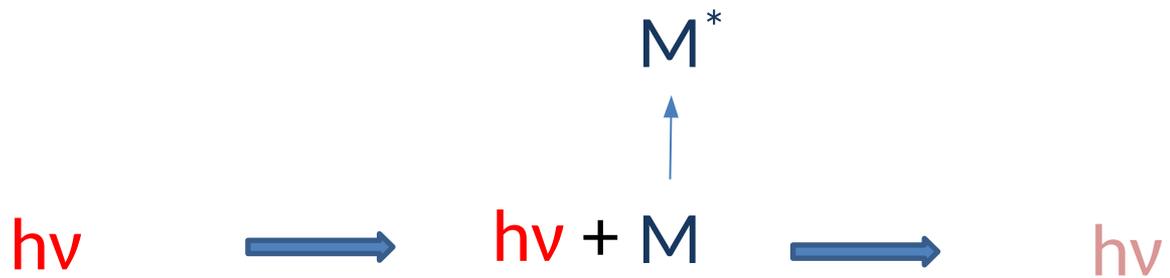


$$T = I_t / I_0$$

$$A = -\log T$$

$$A = k b c$$



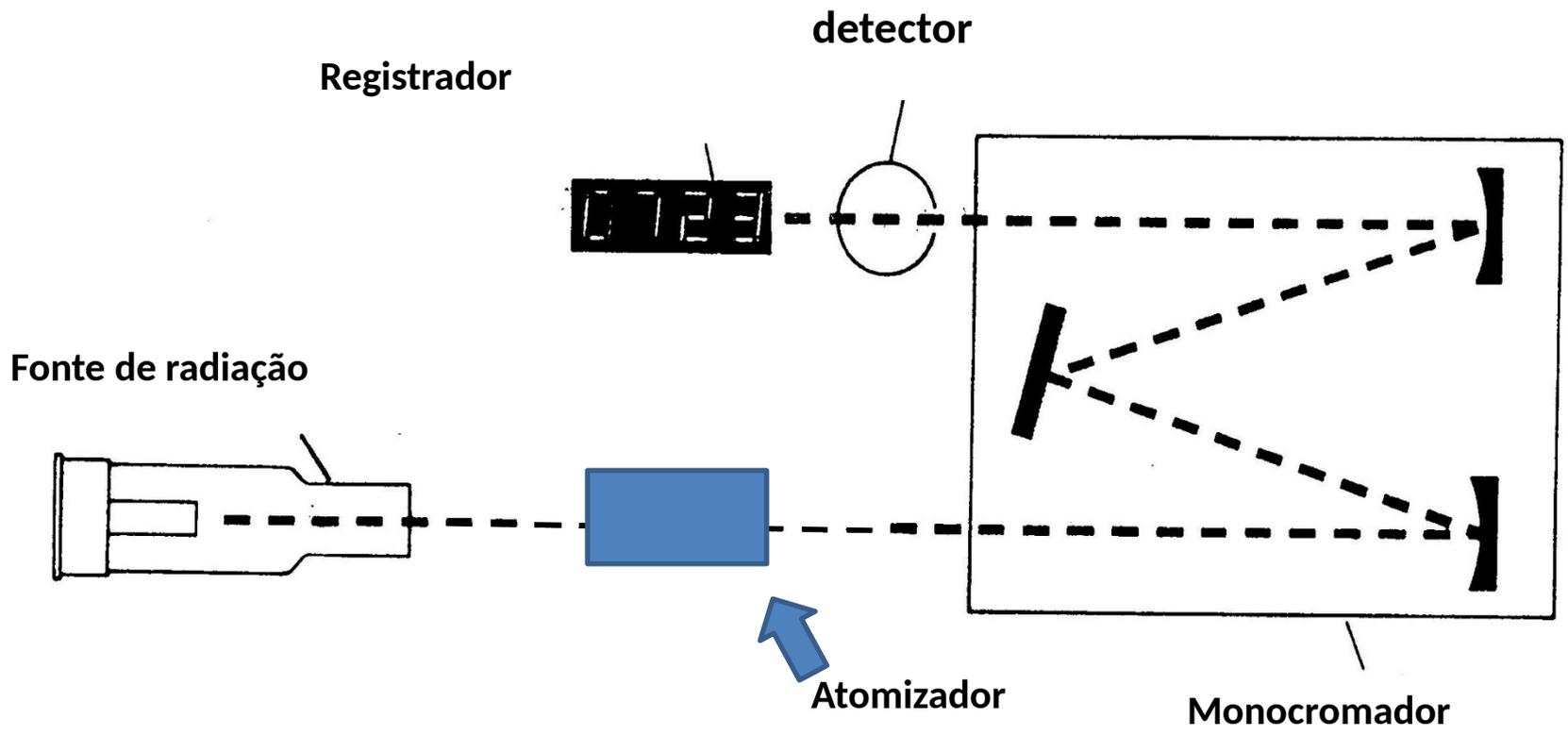


# Como gerar nuvem de átomos?

- Chama química: ar-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; N<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>
- Descarga elétrica: Centelha, faísca (M<sup>+\*</sup>)
- Vapor frio (Hg)
- Hidretos (As, Sb, Bi, Pb, etc.) + Chama
- Tubo de grafite
- Atomizadores metálicos (tubo, tira, filamento, etc)

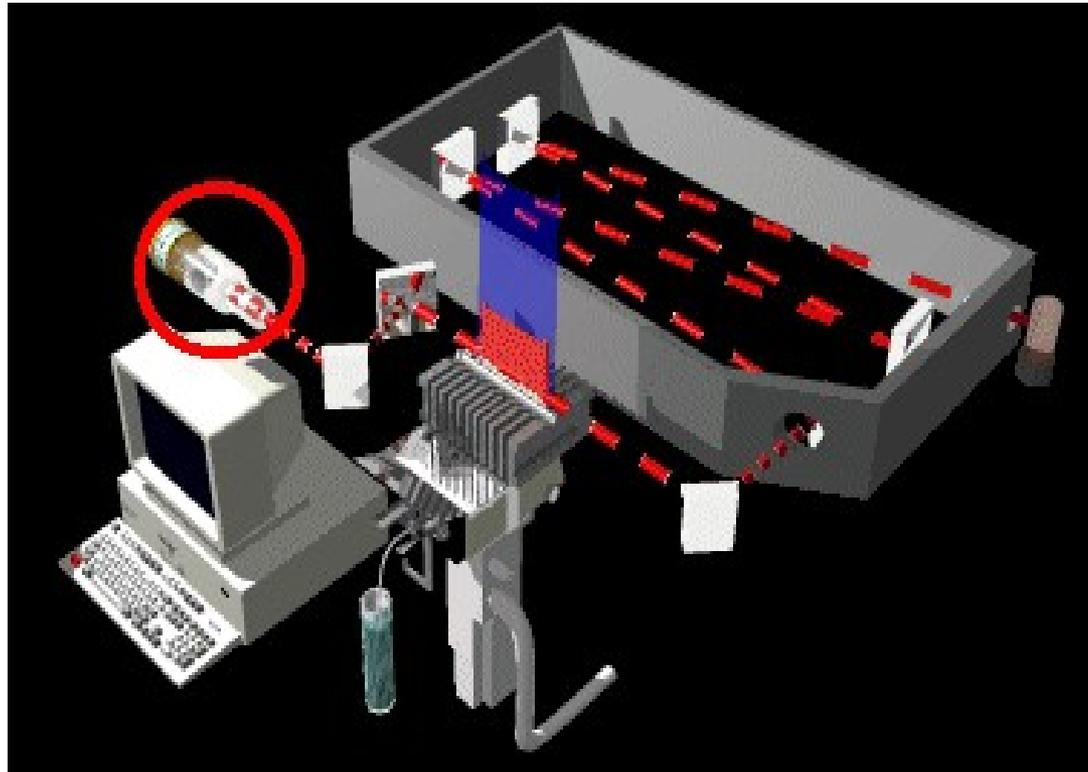
# Espectrofotometria de Absorção Atômica

- Classificação – Tipo de atomizador
  - FAAS – chama química
  - GFAAS – superfície eletrotérmica (tubo de grafite)
  - ETAAS – superfície eletrotérmica (filamento de tungstênio)
  - HGAAS – geração de hidretos + chama
  - CVAAS – vapor frio (Hg)

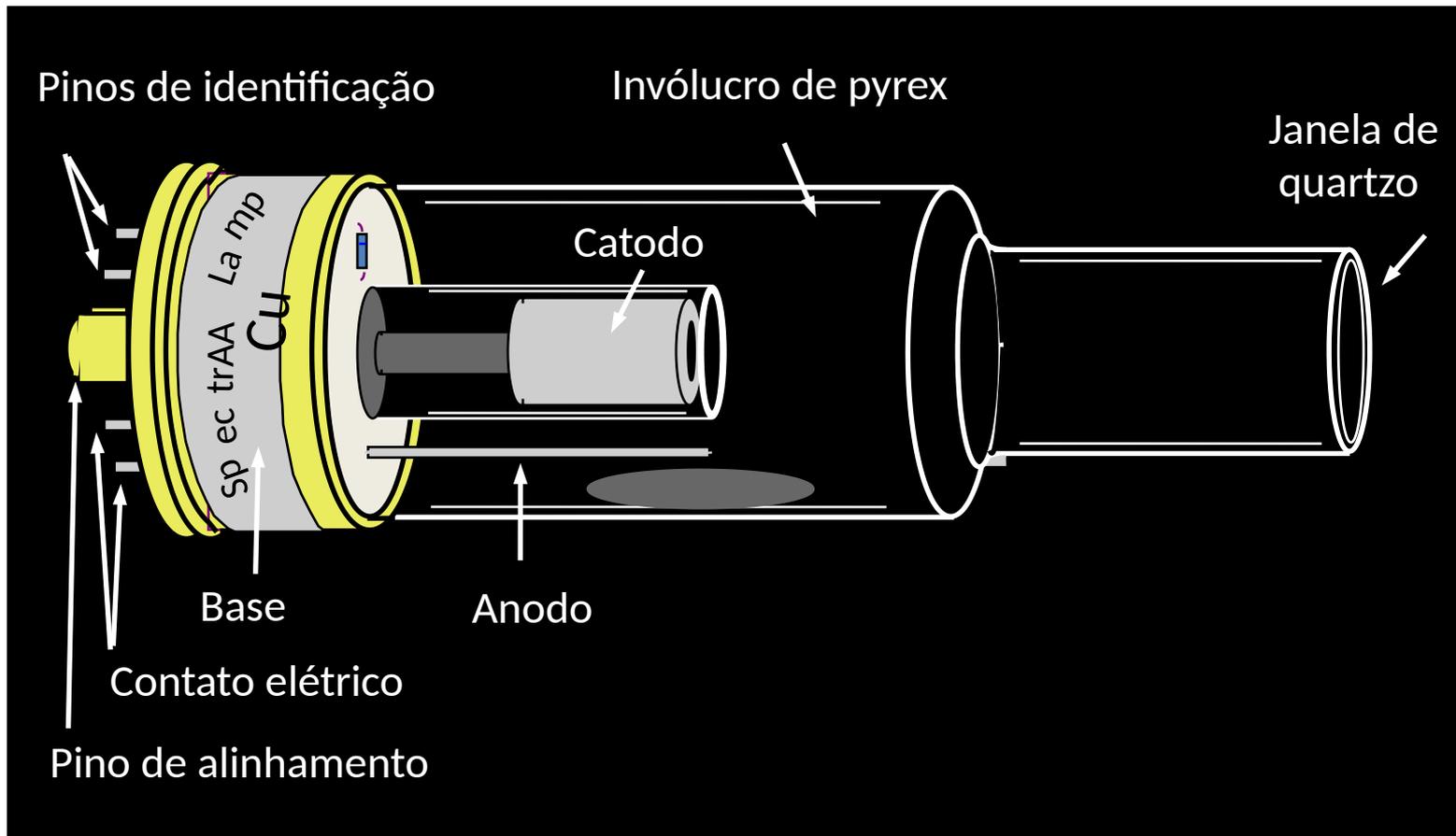


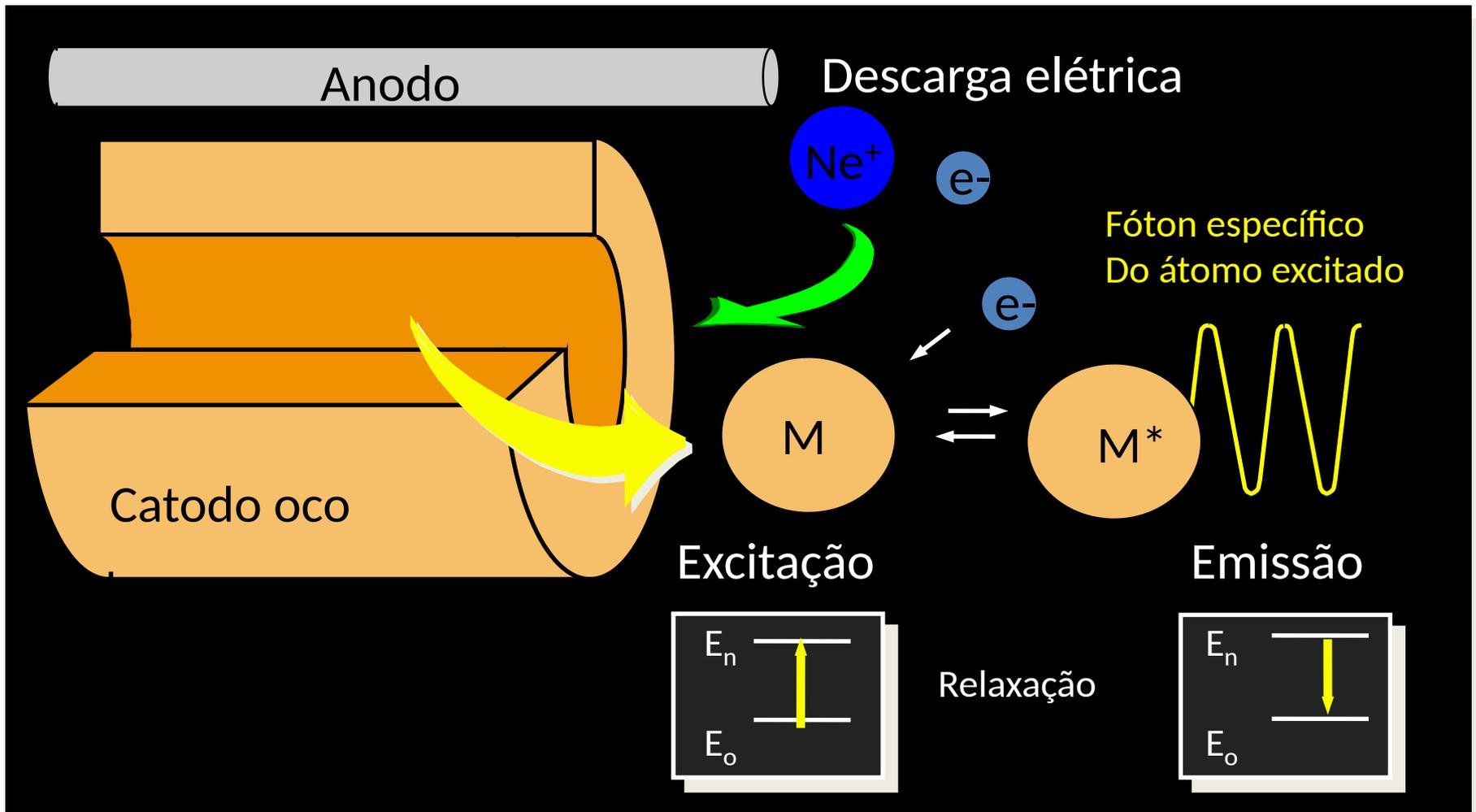
# Principais Componentes do Espectrofotômetro

# Fonte de Radiação

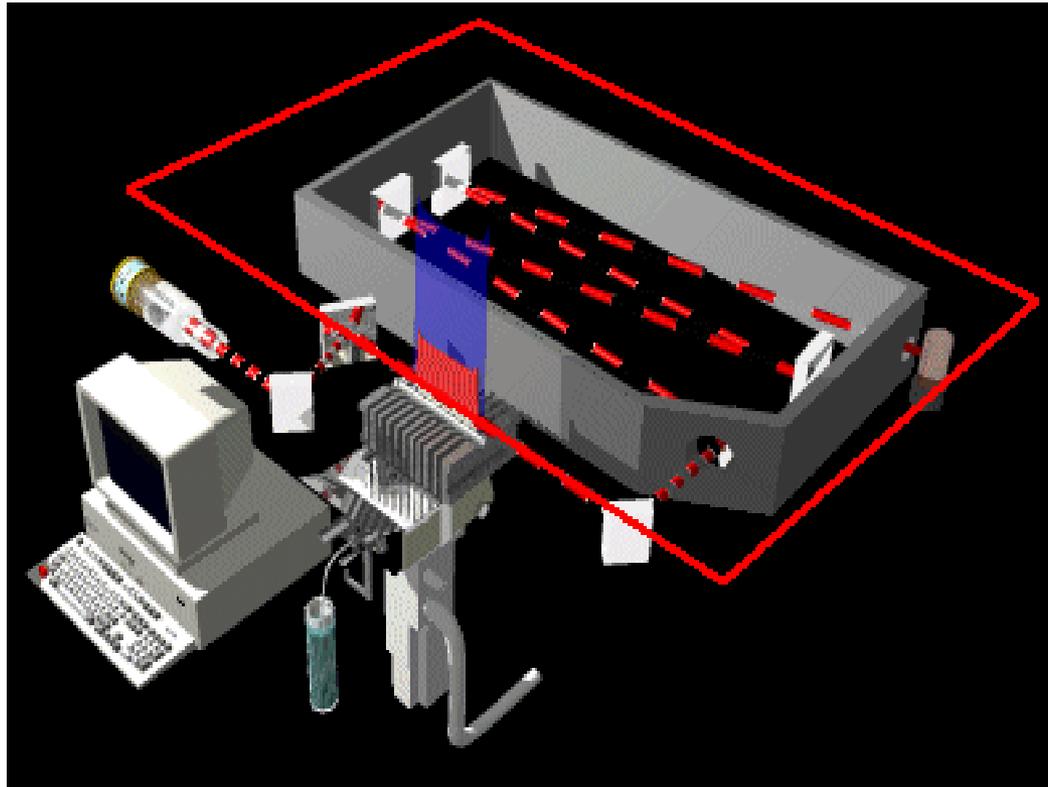


- Uma fonte de luz usada para gerar radiação no comprimento de onda característico de cada elemento. A mais comum é a lâmpada de cátodo oco.

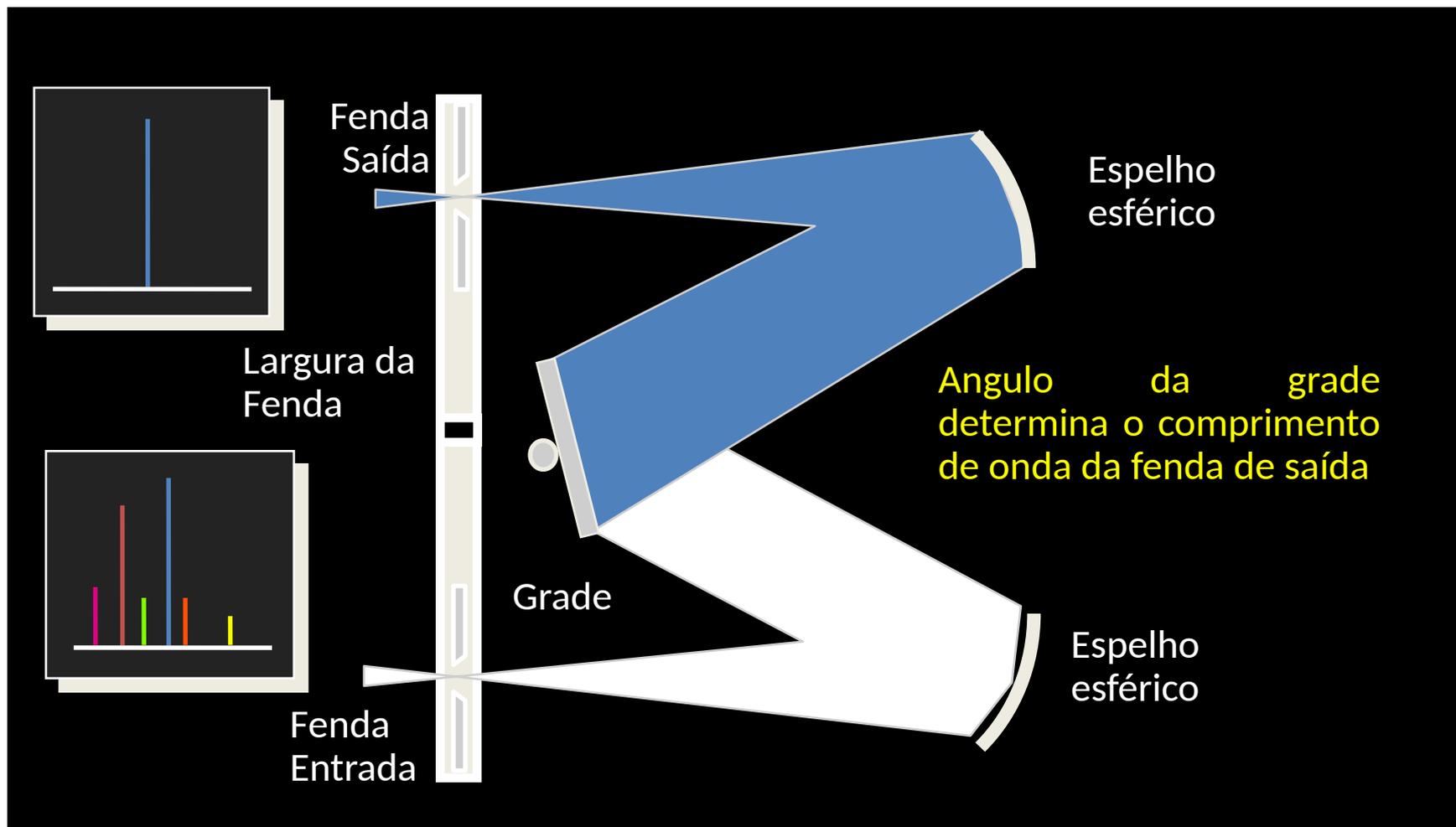


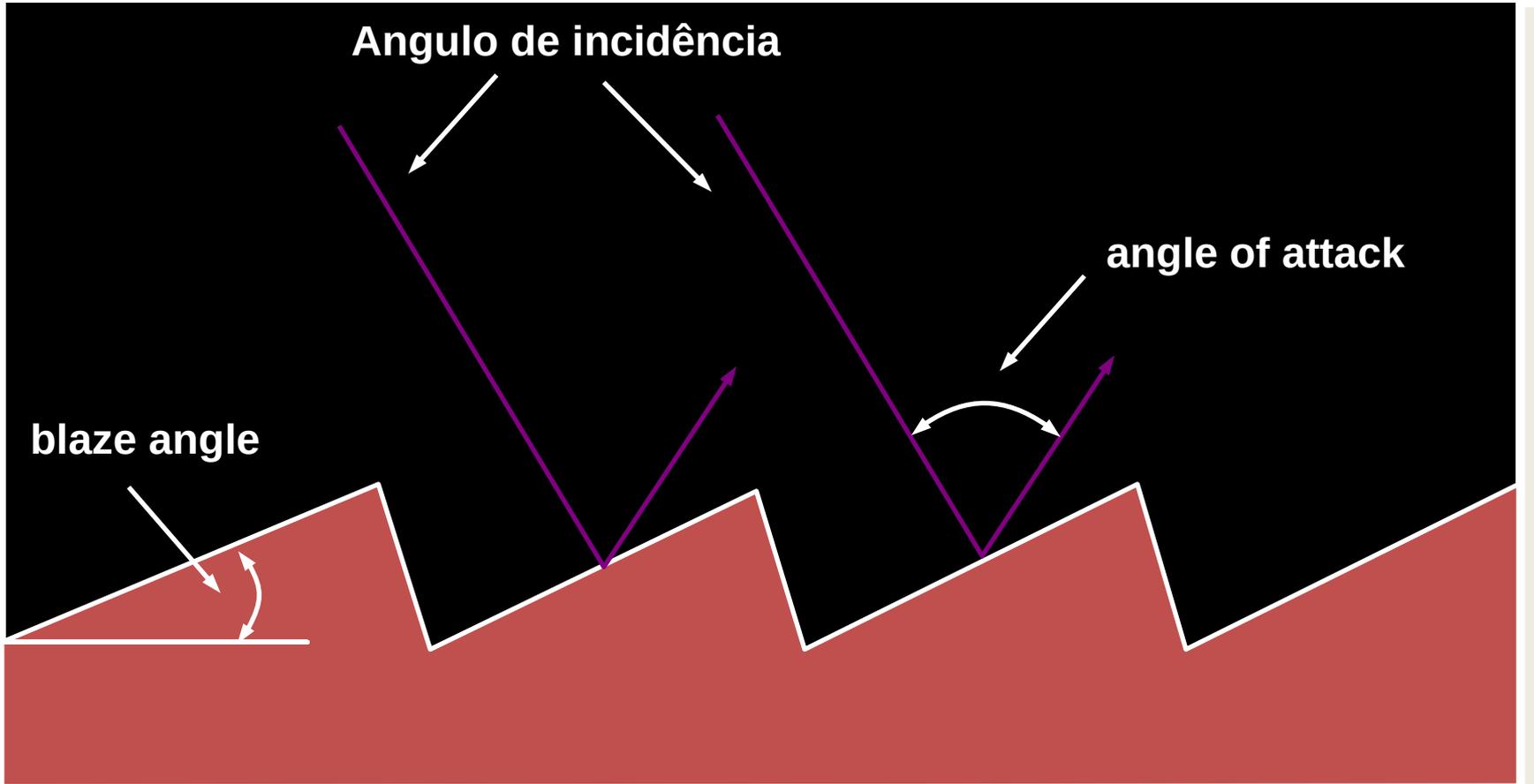


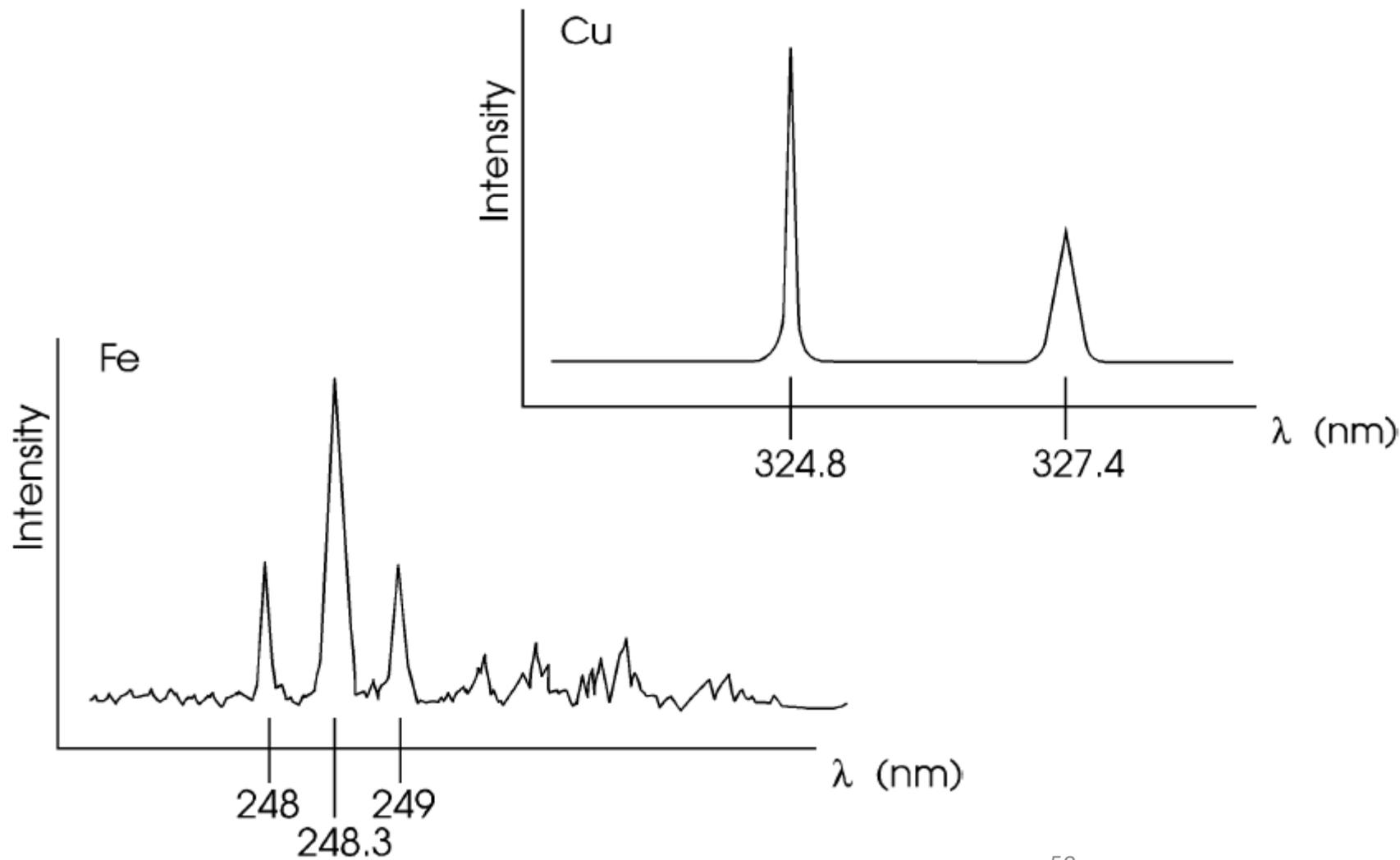
# Monocromador



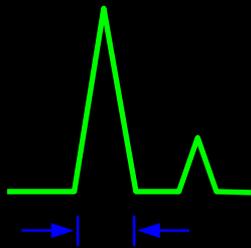
O monocromador isola um comprimento de onda analítico específico emitidos por uma lâmpada de catodo oco, excluindo linhas não analíticas.



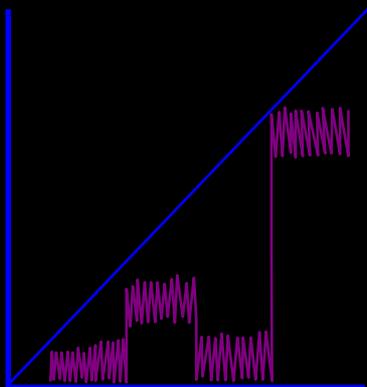




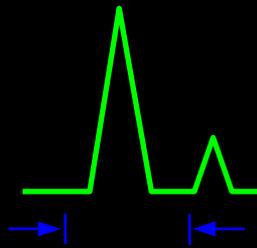
**Resonance Line**



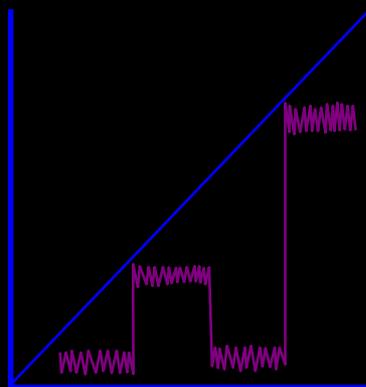
**Slit Width**



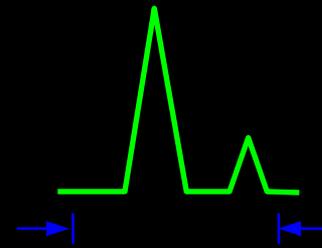
**Resonance Line**



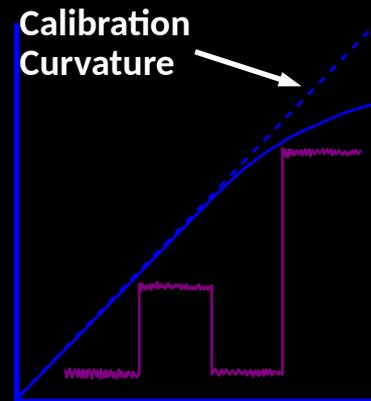
**Slit Width**



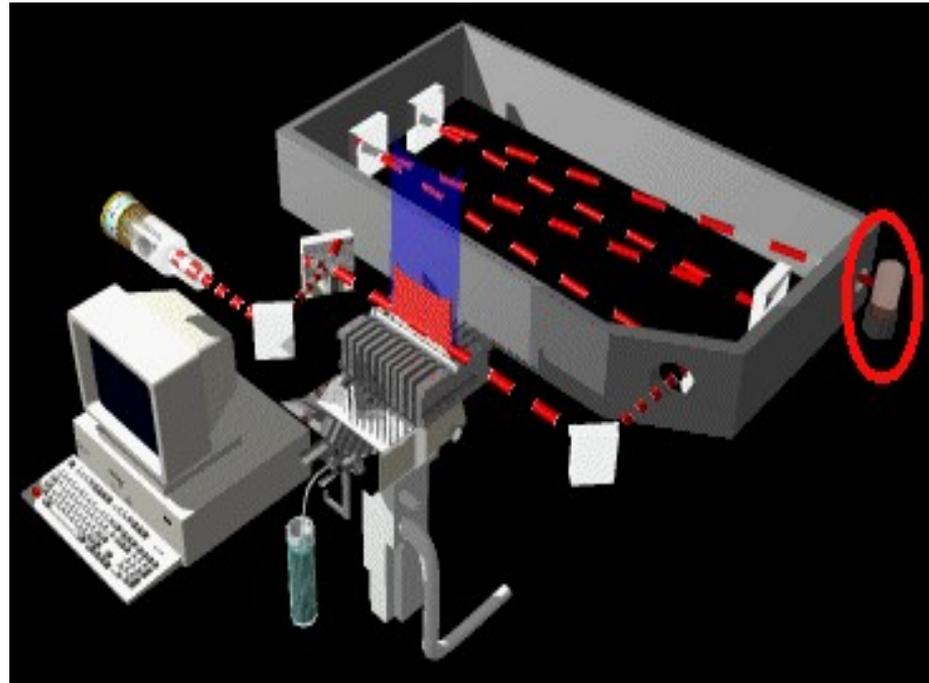
**Resonance Line**



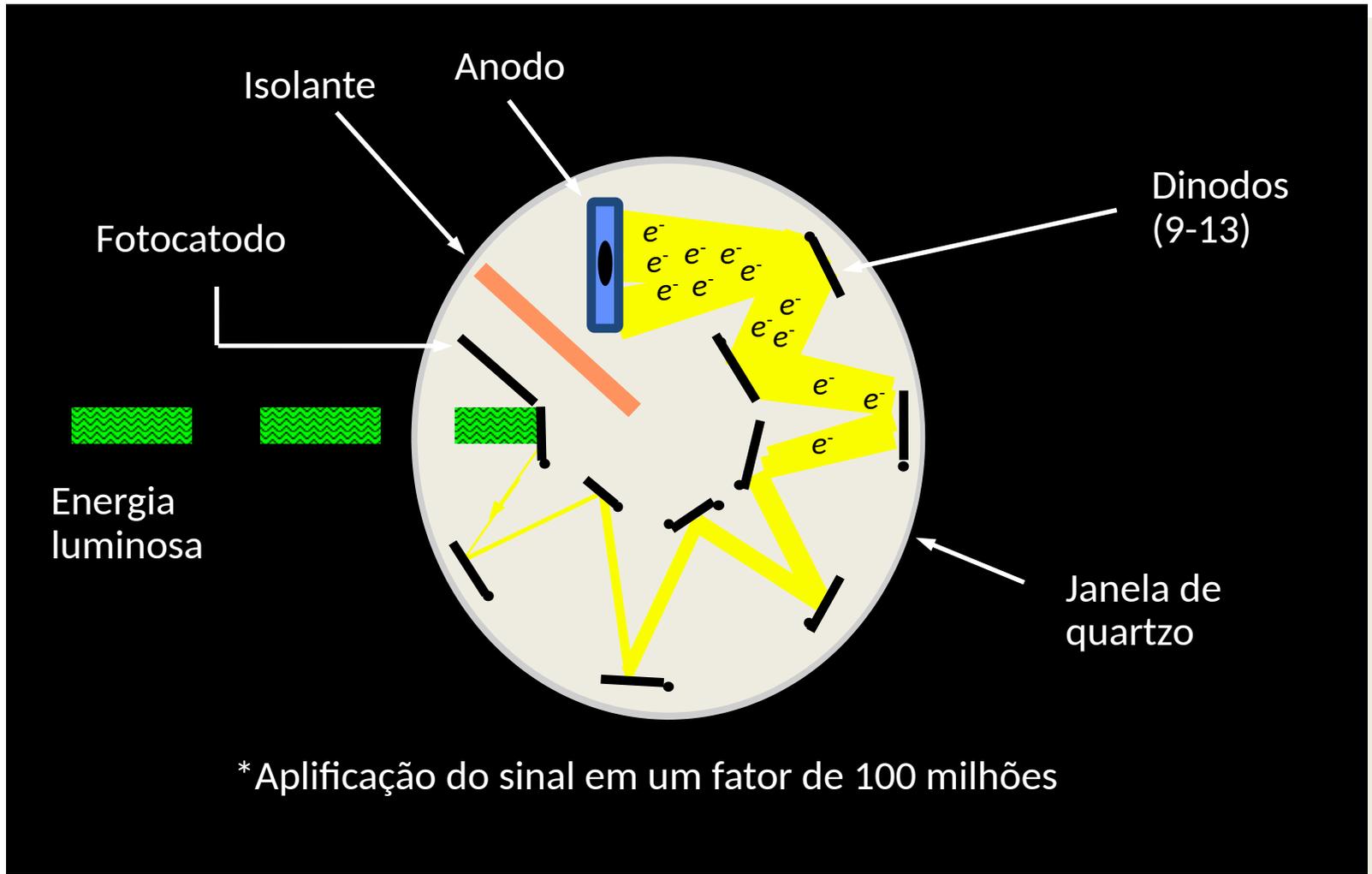
**Slit Width**



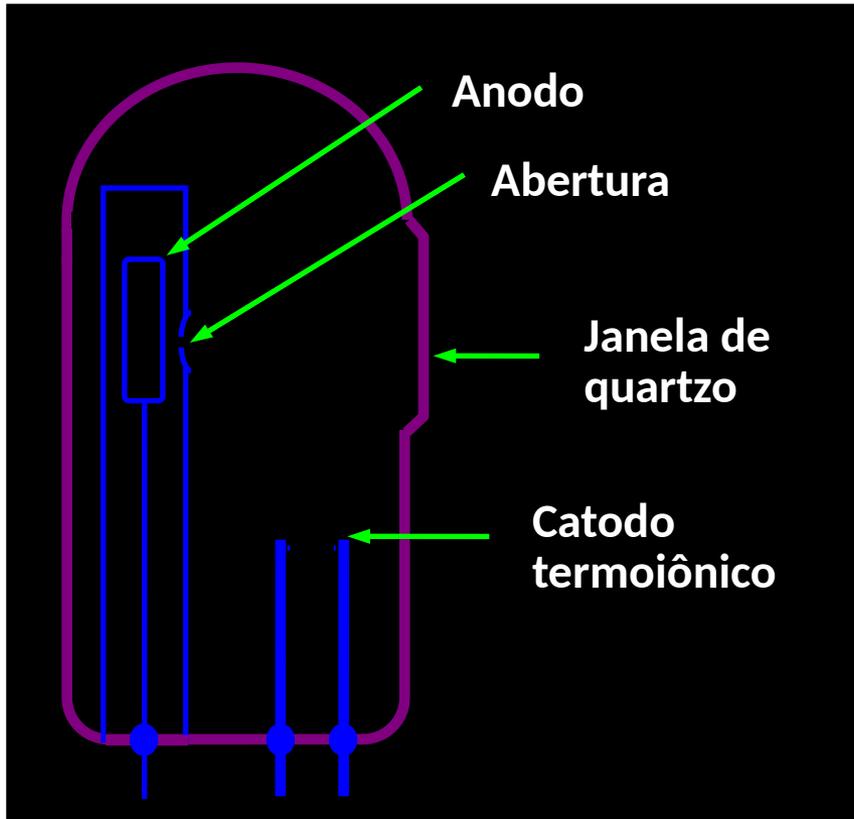
# Detector tubo fotomultiplicador



Um detector foto-sensível (usualmente um tubo fotomultiplicador - PMT) converte a energia luminosa em um sinal elétrico.

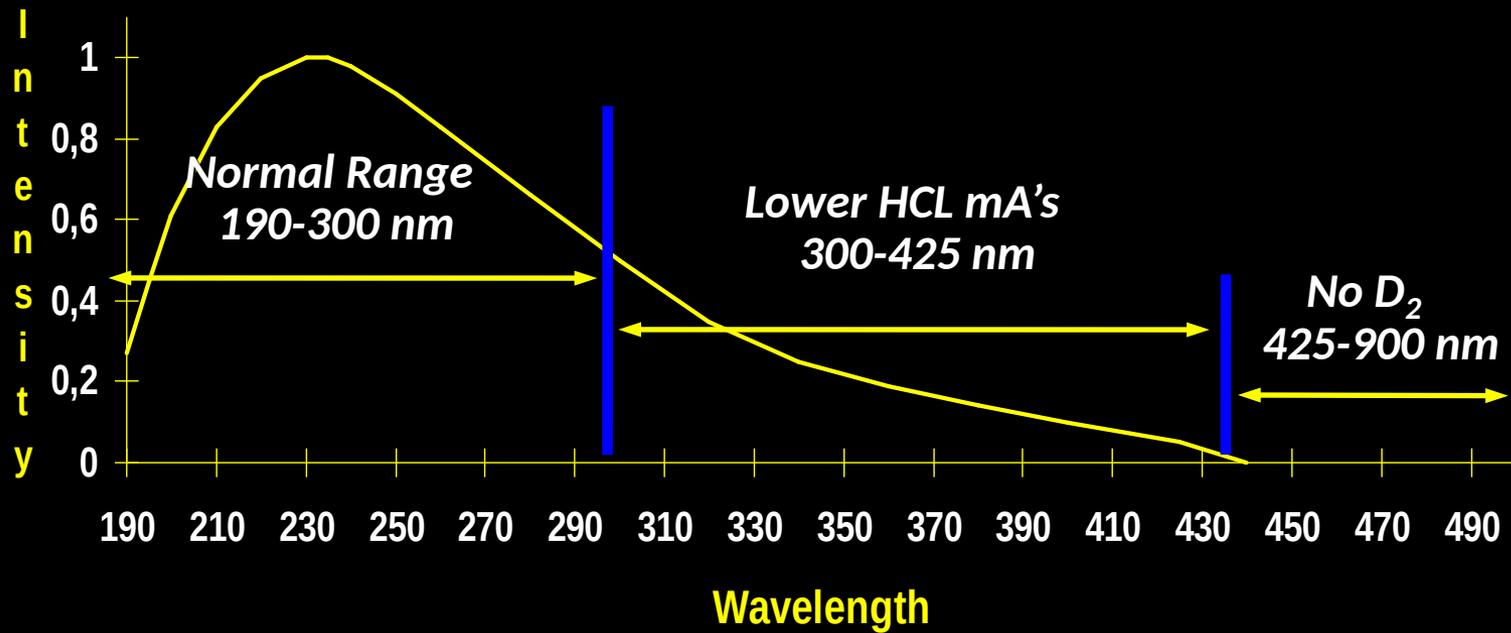


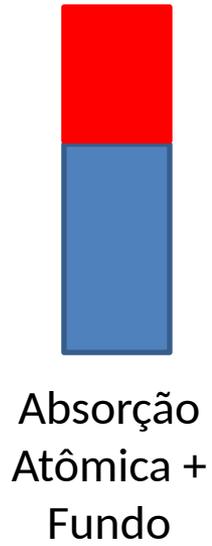
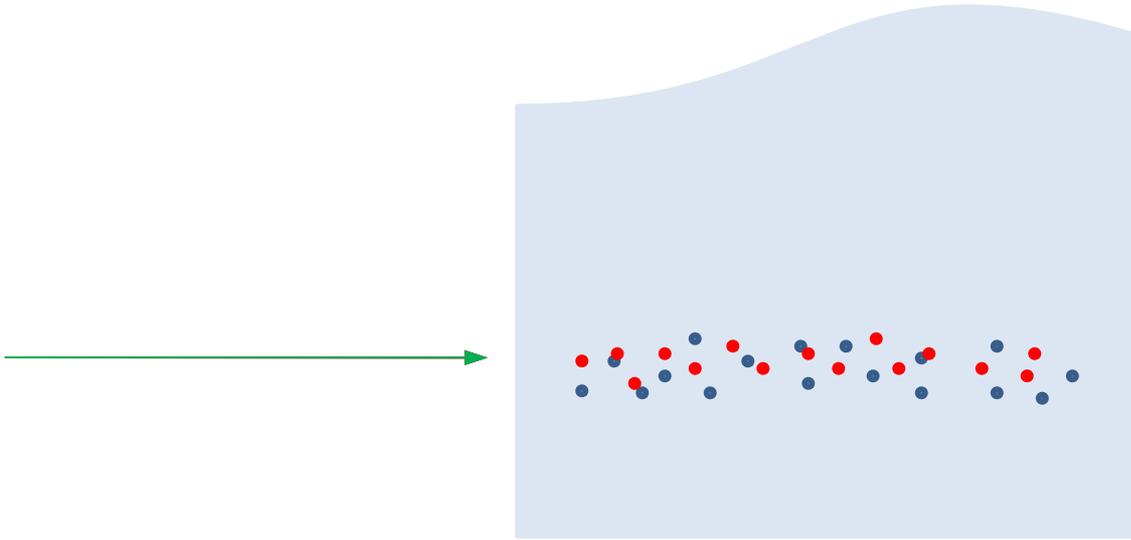
# Corretor de fundo



- § Usado para medir absorção molecular
- § Faixa de trabalho 190 - 425nm
- § Gás de enchimento  $D_2$
- § Descarga de corrente excita o gás  $D_2$
- § Emissão contínua através da janela de quartzo

# Deuterium Lamp Intensity vs Wavelength

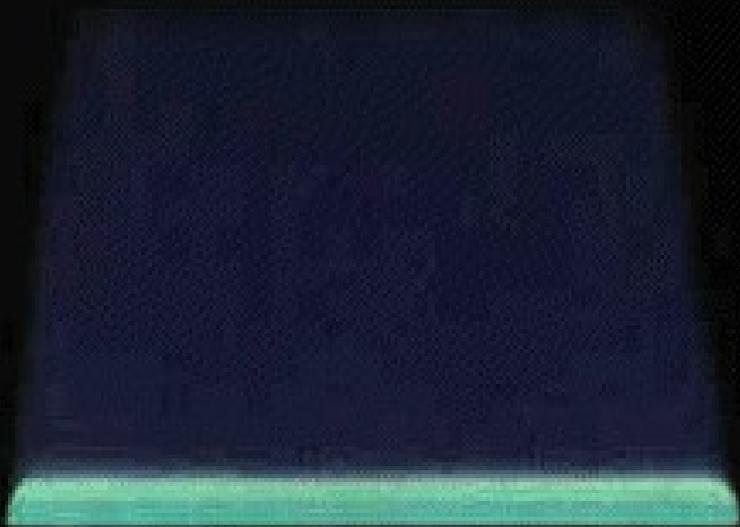




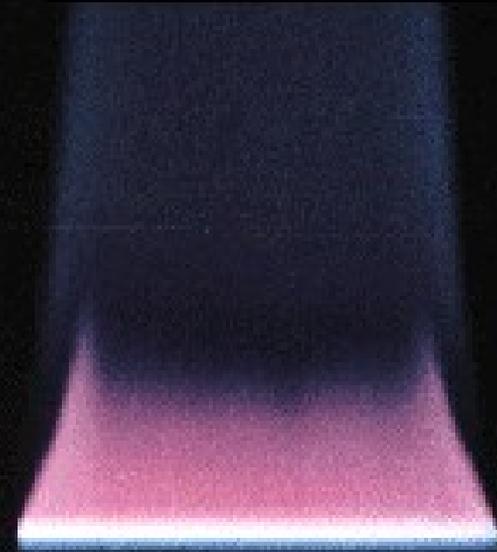
# FUNDAMENTOS

## Chama Química

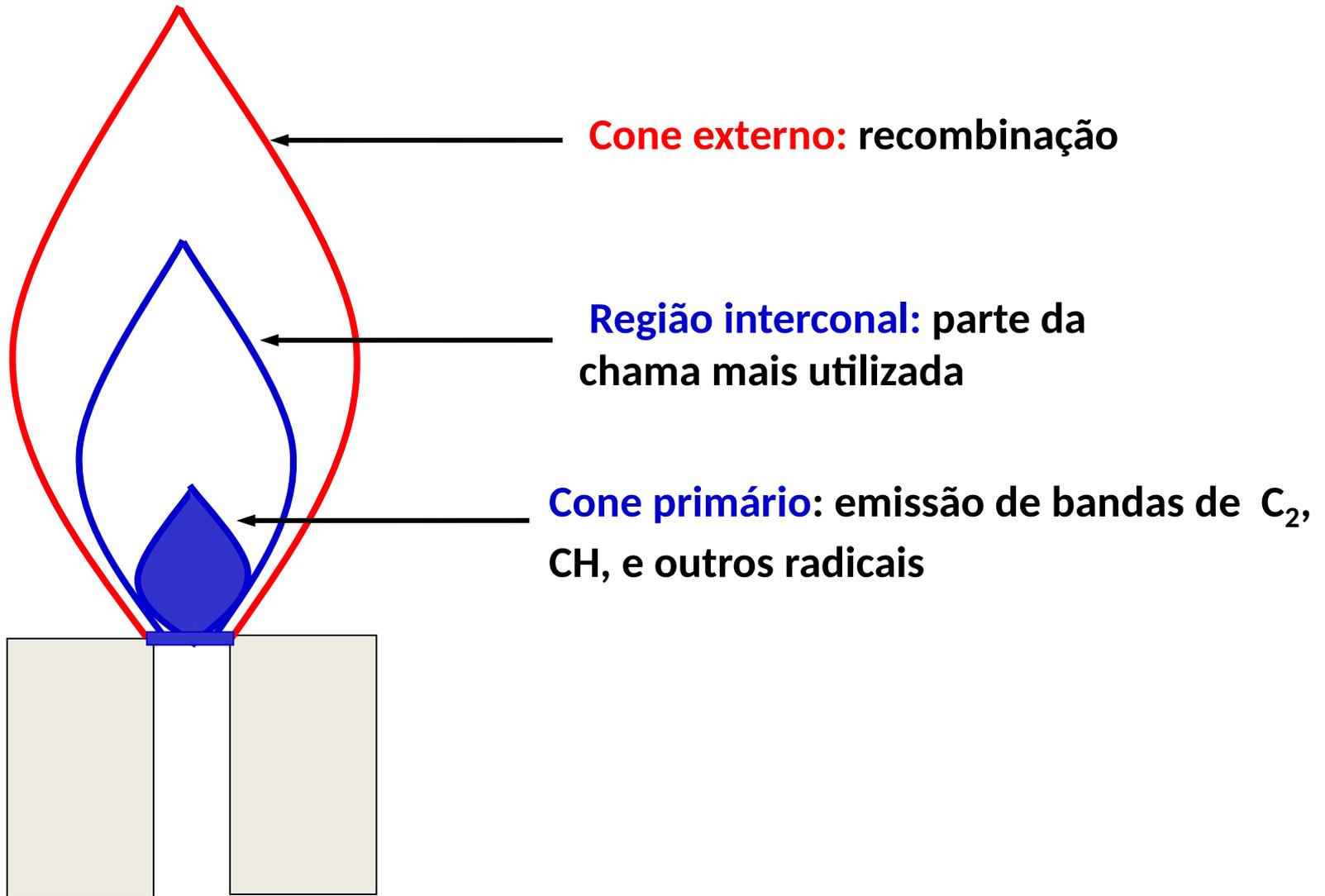
Ar / Acetileno



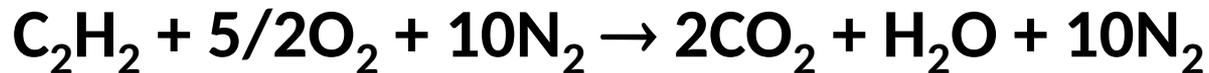
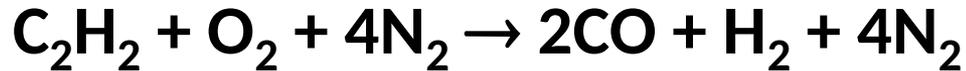
Óxido Nitroso /  
Acetileno



# Regiões da Chama



# Chamas ar-acetileno (2250 °C)



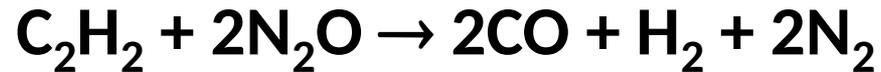
## Emissão de bandas (maiores intensidades)

CH (431,4 nm)

C<sub>2</sub> (473,7 e 516,5 nm)

OH (306,4 nm)

# Chamas óxido nitroso-acetileno (2850 °C)



## **Emissão de bandas**

CN (590,6 nm)

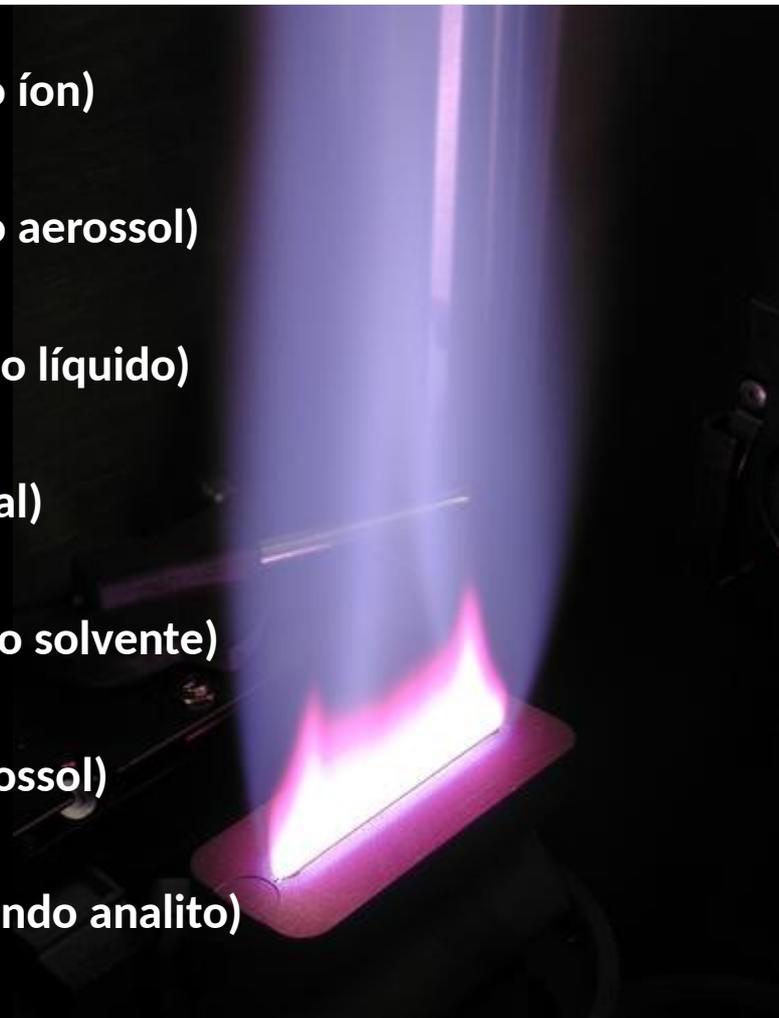
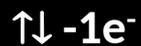
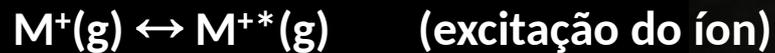
NH (336,0 nm)

<b>Combustível</b>	<b>Oxidante</b>	<b>Temperatura °C</b>
Gás natural	Ar	1700 – 1900
Gás natural	Oxigênio	2700 – 2800
Hidrogênio	Ar	2000 – 2100
Hidrogênio	Oxigênio	2550 – 2700
Acetileno	Ar	2100 – 2400
Acetileno	Oxigênio	3050 – 3150
Acetileno	Óxido nitroso	2600 - 2800

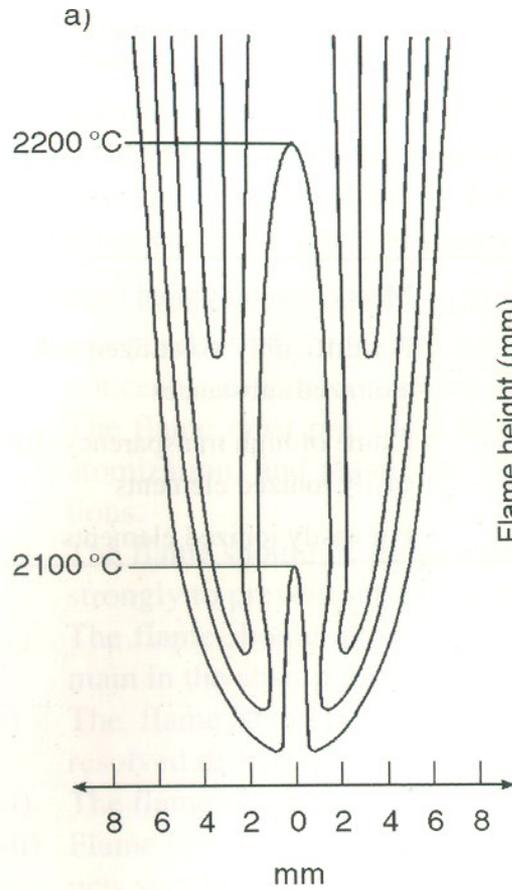
		Air/Acetylene only		Nitrous oxide/Acetylene only		Both flames												
H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac:‡																
*Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Th	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
‡Actinides		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Dk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

- ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ~ 30 elementos
- N<sub>2</sub>O/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ~ 68 elementos <sup>66</sup>

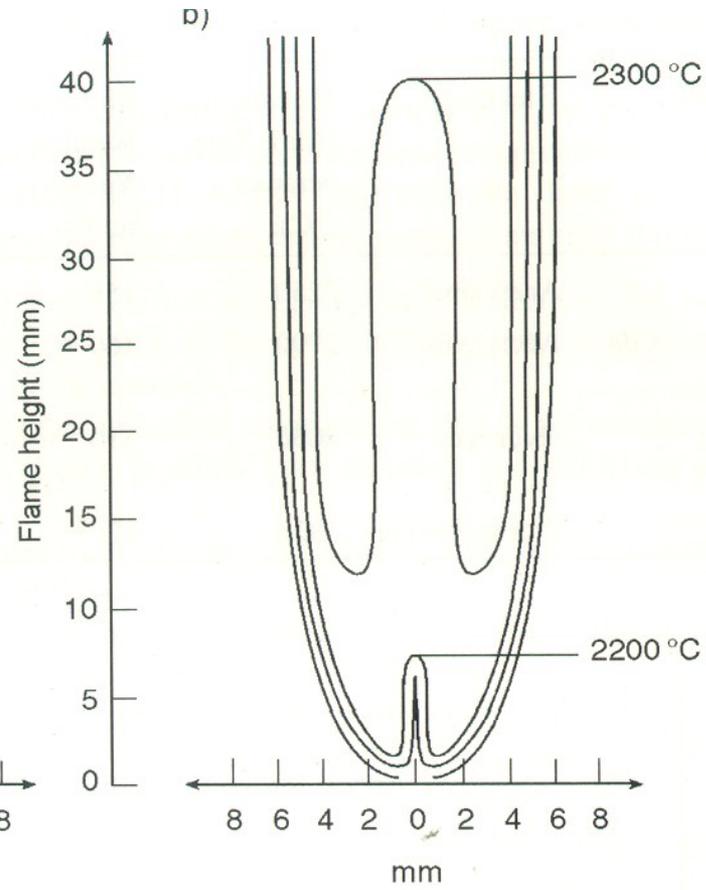
Em direção a chama



## Chama estequiométrica



## Chama redutora



## **Chamas Redutoras:**

**Excesso de gás combustível ( $C_2H_2$ )**

**\* Utilizadas na determinação de elementos com tendências a formar óxidos refratários (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mo, Cr, Sn)**

**-limitações: alta emissão devido aos carbonos não queimados**

## **Chamas Oxidantes:**

**Pouco gás combustível ( $C_2H_2$ )**

**\* Utilizadas na determinação de elementos com características mais voláteis e metais nobres (Au, Ir, Pd, Pt, Rh, etc)**

# Visão Macro – Procedimento comumente usado

  
Amostra com o analito a ser quantificado



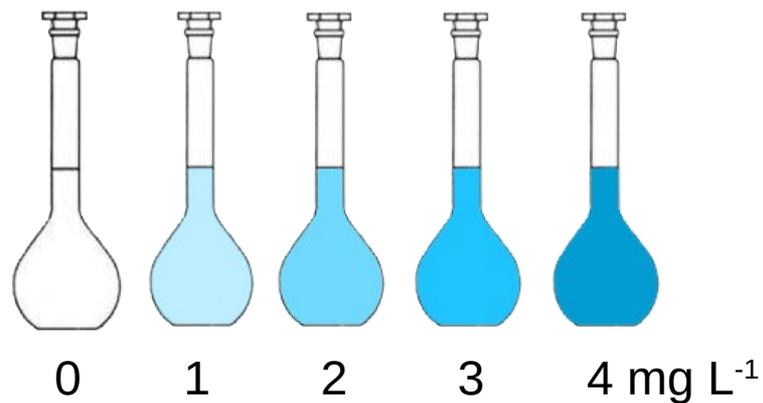
Preparo da amostra



  
Solução  
Estoque  
Padrão de  
calibração



Diluições



Soluções com  
concentração conhecida