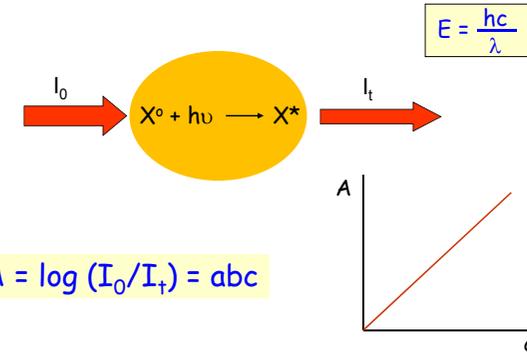


CEN 0260
Métodos instrumentais de análises químicas

Espectrometria de emissão óptica

Fábio R. P. Rocha
(frprocha@cena.usp.br)

Espectrofotometria de absorção atômica



Excitação atômica

Átomos gasosos
excitados

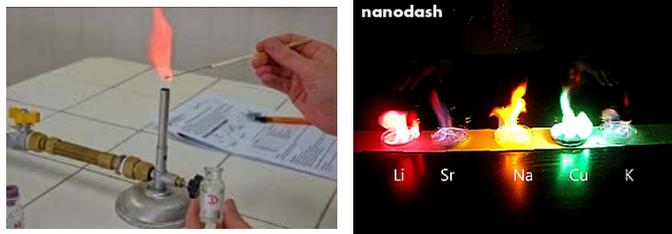


Átomos gasosos
no estado fundamental

Apontamentos de aula da disciplina CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química fkrug@cena.usp.br



Testes de chama



Chamas ar-propano em bico de Bunsen



Testes de chama - Cálcio



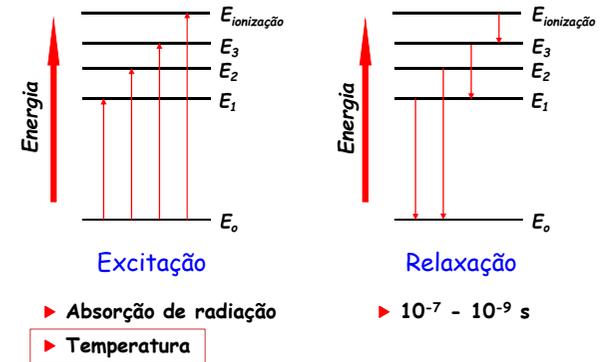
Testes de chama - Potássio



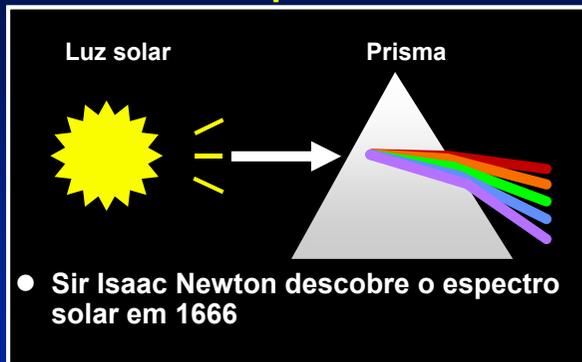
Testes de chama - Cobre



Emissão óptica



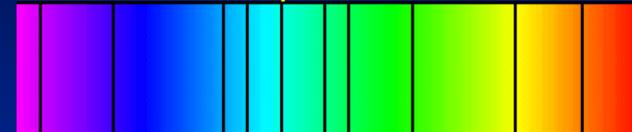
História da Espectroscopia Óptica



cortesia Varian

Apontamentos de aula da disciplina FANII, Prof. Francisco José Krug, fkrug@oena.usp.br

Em 1802 Wollaston descobre linhas negras no espectro solar

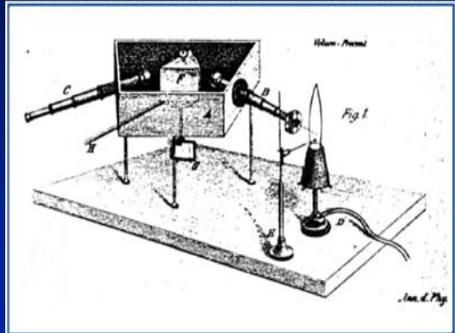


cortesia Varian

Apontamentos de aula da disciplina FANII, Prof. Francisco José Krug, fkrug@oena.usp.br

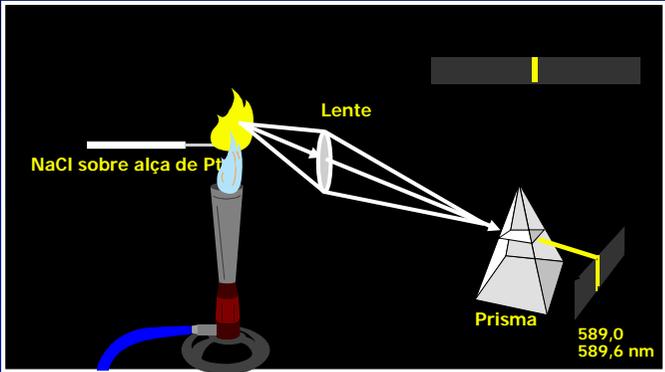
| Gustav Robert Kirchhoff | | Robert Bunsen | |
|---|--|---|---|
|  | |  | |
| Library of Congress Gustav Kirchhoff | | | |
| Born | 12 March 1824 Königsberg, East Prussia | Born | 31 March 1811 Göttingen, Germany |
| Died | 17 October 1887 (aged 63) Berlin, Germany | Died | 16 August 1899 (aged 88) Heidelberg, Germany |
| http://en.wikipedia.org/wiki/Gustav_Kirchhoff | | http://en.wikipedia.org/wiki/Robert_Bunsen | |

Aparelho espectral de Bunsen



KD Olhs. ICP Information Newsletter, v.30, n.2, 2004.

Experimento de Kirchhoff & Bunsen



NaCl sobre alça de Pt

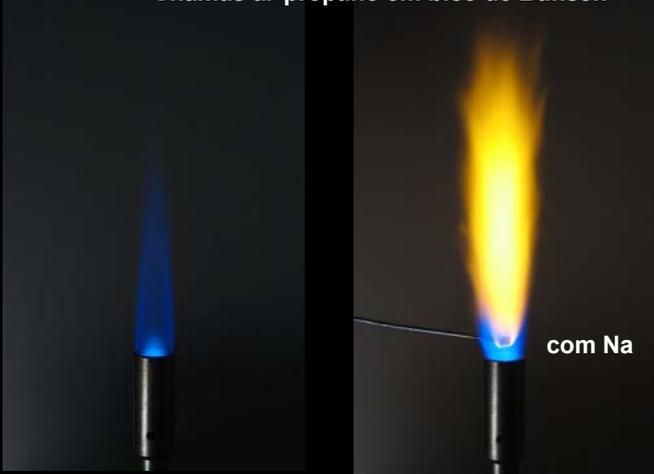
Lente

Prisma

589,0
589,6 nm

Apontamentos de aula da disciplina CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química fkrug@cena.usp.br

Chamas ar-propano em bico de Bunsen



com Na

http://en.wikipedia.org/wiki/File:Flametest--_swn.jpg

Experimento de Kirchhoff & Bunsen

Descoberta do céσιο (do latim *caesium* = azul celeste)

Sal sobre alça de platina

queimador

Lente

Prisma

Placa branca

455,5 nm

Apontamentos de aula da disciplina CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química fkrug@cena.usp.br

Experimento de Kirchhoff & Bunsen

Descoberta do rubídio

Sal sobre alça de platina

queimador

Lente

Prisma

Placa branca

780 nm

Apontamentos de aula da disciplina CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química fkrug@cena.usp.br

Espectro de Emissão de metais alcalinos

K Na Sr Li

Espectros de emissão na região visível

Espectro contínuo (moléculas)

Espectro de linhas (átomos e/ou íons gasosos)

Excitação atômica

$$M_{(g)} + \text{energia} \rightarrow M_{(g)}^*$$

↑

Átomos gasosos
no estado fundamental

Requer sistema
de atomização

↑

Chamas, plasma, fornos eletrotermicos

Requer fonte
de excitação

Apontamentos de aula da disciplina CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química fkrug@cena.usp.br

Fontes de excitação

- ✓ chama ar/propano ($t \sim 1900^\circ\text{C}$)

$$C_3H_8 + 7/2 O_2 \rightarrow 3 CO + 4 H_2O$$

- ✓ chama ar/acetileno ($t \sim 2300^\circ\text{C}$)

$$C_2H_2 + 3/2 O_2 \rightarrow 2 CO + H_2O$$

- ✓ chama N_2O /acetileno ($t \sim 3000^\circ\text{C}$)

$$C_2H_2 + 3 N_2O \rightarrow 2 CO + 3 N_2 + H_2O$$

- ✓ plasma ($t \sim 8000^\circ\text{C}$)

Emissão óptica: Fundamento

Técnica analítica que se baseia na medida da radiação eletromagnética emitida nas regiões UV e vis do espectro eletromagnético por átomos ou íons excitados.

Excitação e emissão atômicas

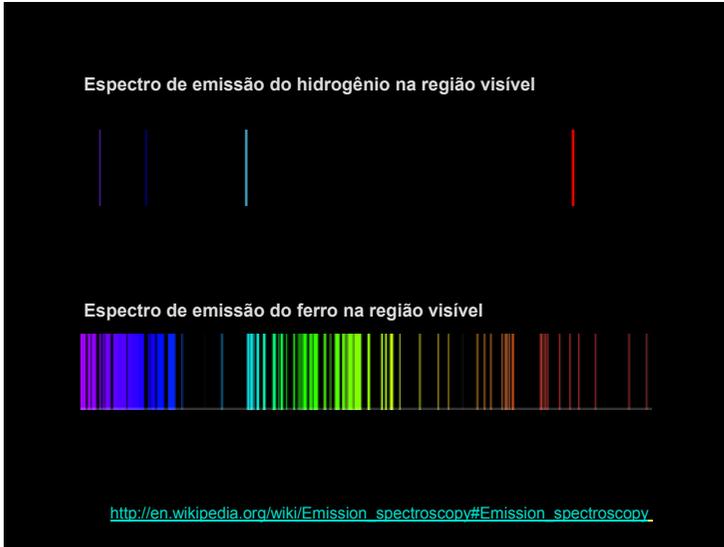
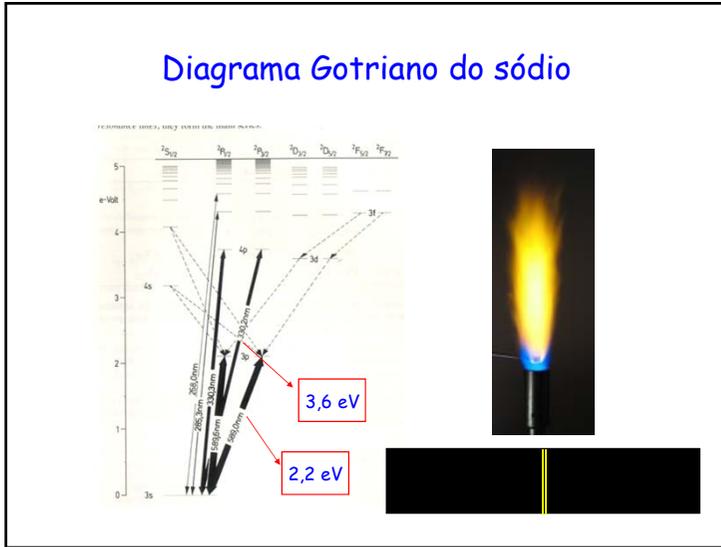
$E = h\nu = hc/\lambda$

$E_{21} = h\nu_{21} = hc/\lambda_{21}$

$E_{20} = h\nu_{20} = hc/\lambda_{20}$

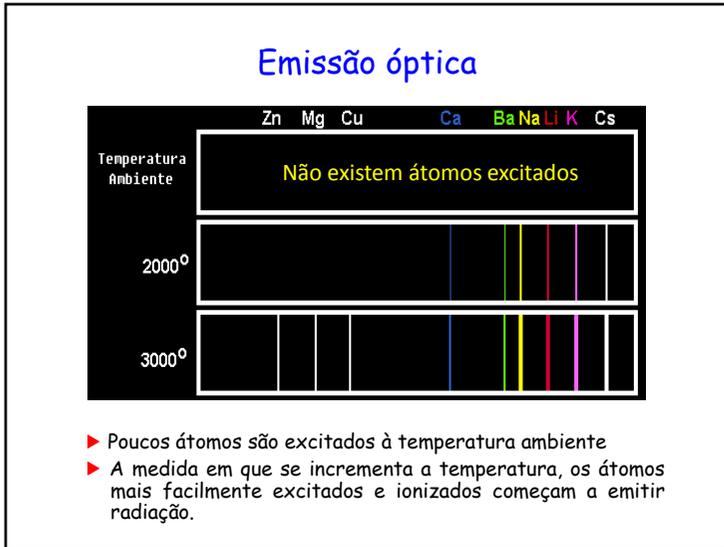
$E_{10} = h\nu_{10} = hc/\lambda_{10}$

Apontamentos de aula da disciplina CEN 0260 Métodos Instrumentais de Análise Química fkrug@cena.usp.br



Número de linhas espectrais de alguns elementos

| Elemento | Linhas de emissão |
|----------|-------------------|
| Li | 30 |
| Cs | 645 |
| Mg | 173 |
| Ca | 662 |
| Cr | 2277 |
| Fe | 4757 |
| Ce | 5755 |



Equação de Boltzmann

$$(N^*/N_0) = Z e^{-(\Delta E/kT)}$$

- × N^* e N_0 : número de átomos no estado excitado e fundamental
- × ΔE : diferença de energia (J)
- × k : constante de Boltzmann ($1,28 \cdot 10^{-23}$ J/K)
- × T : temperatura do atomizador (K)
- × Z : constante dependente do elemento

Valores de N^*/N_0

| Elemento | λ (nm) | N^*/N_0 | | |
|----------|----------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | | 2000 K | 3000 K | 4000 K |
| Cs | 852,1 | 4×10^{-4} | 7×10^{-3} | 3×10^{-2} |
| Na | 589,0 | 1×10^{-5} | 6×10^{-4} | 4×10^{-3} |
| Ca | 422,7 | 1×10^{-10} | 4×10^{-5} | 6×10^{-4} |
| Zn | 213,8 | 7×10^{-19} | 6×10^{-10} | 1×10^{-7} |



Excitação atômica



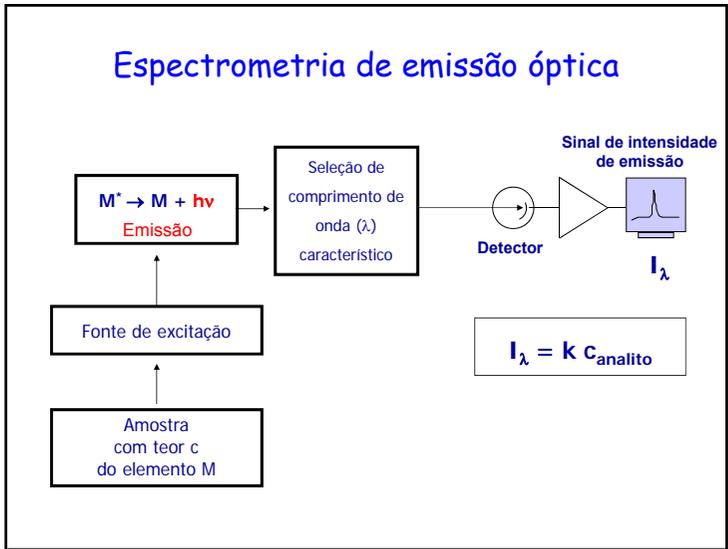
Átomos gasosos
no estado fundamental

Requer sistema
de atomização

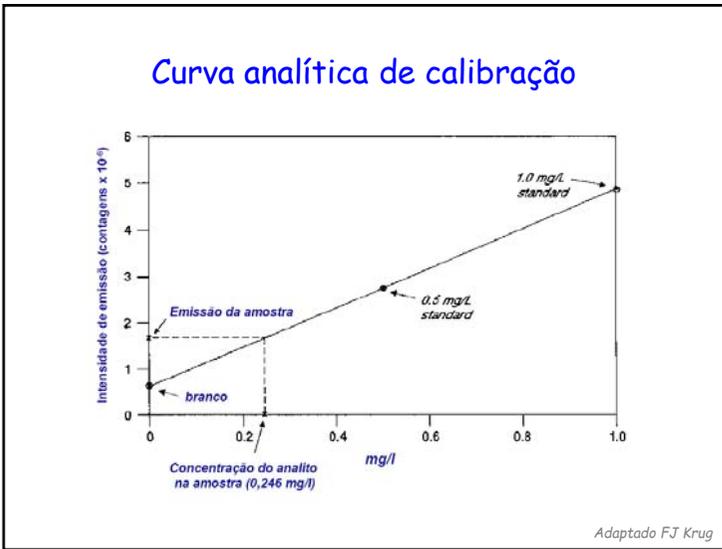
Chamas, plasma, fornos eletrotérmicos

Requer fonte
de excitação

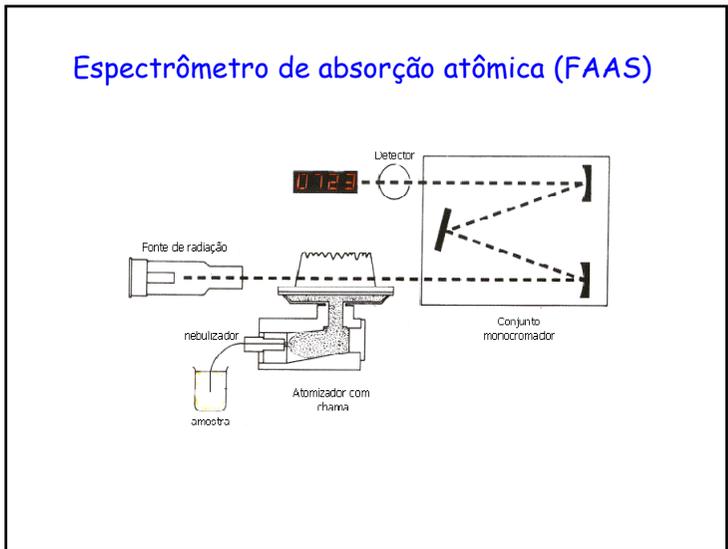
Espectrometria de emissão óptica



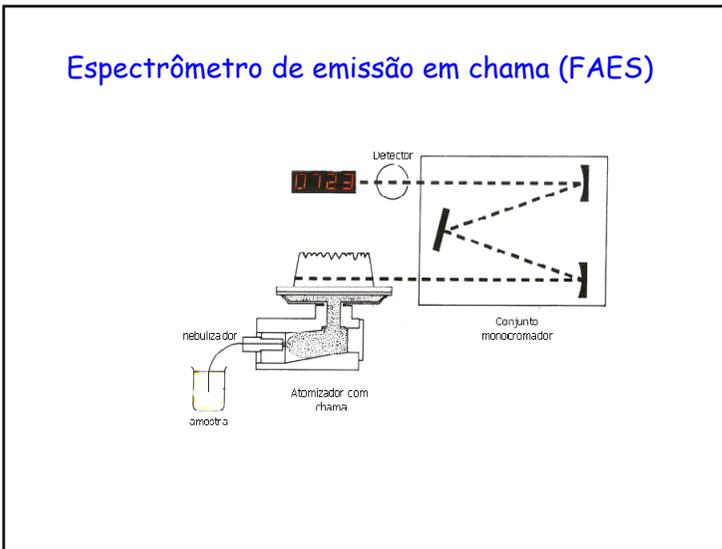
Curva analítica de calibração



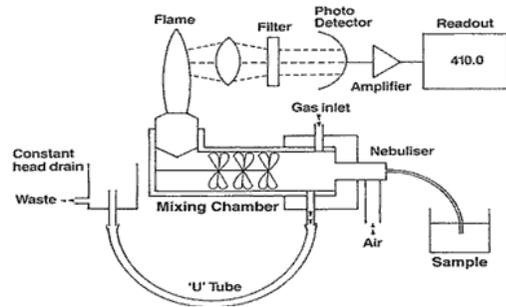
Espectrômetro de absorção atômica (FAAS)



Espectrômetro de emissão em chama (FAES)



Fotômetro de chama

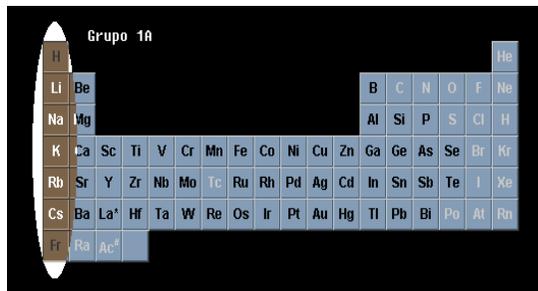


Fotômetro de chama comercial



Flame photometer FP8800 A.KRÜSS Optronic
Permite determinação de até 4 elementos simultaneamente

Elementos determinados por fotometria de chama

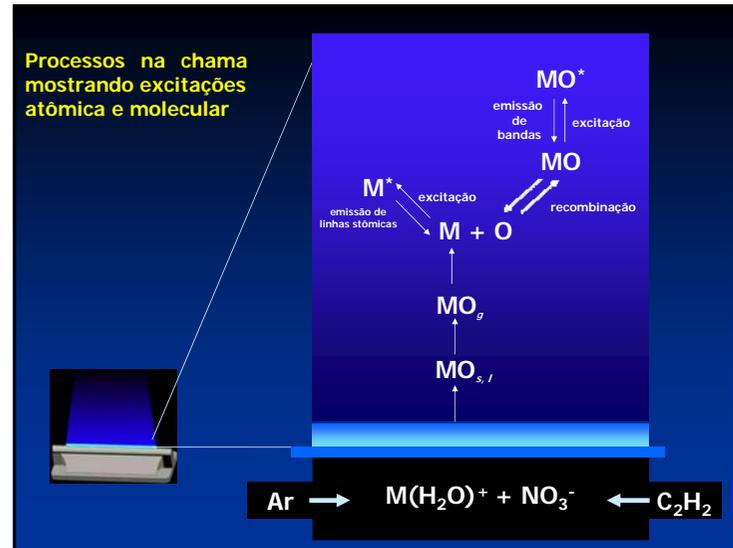
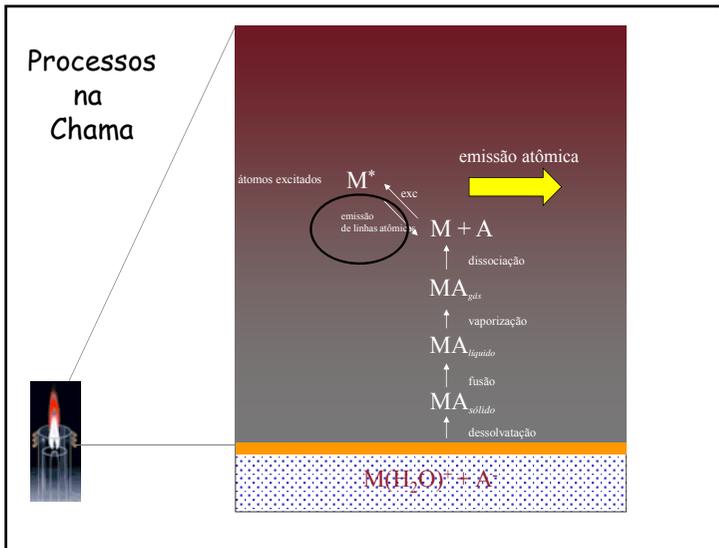
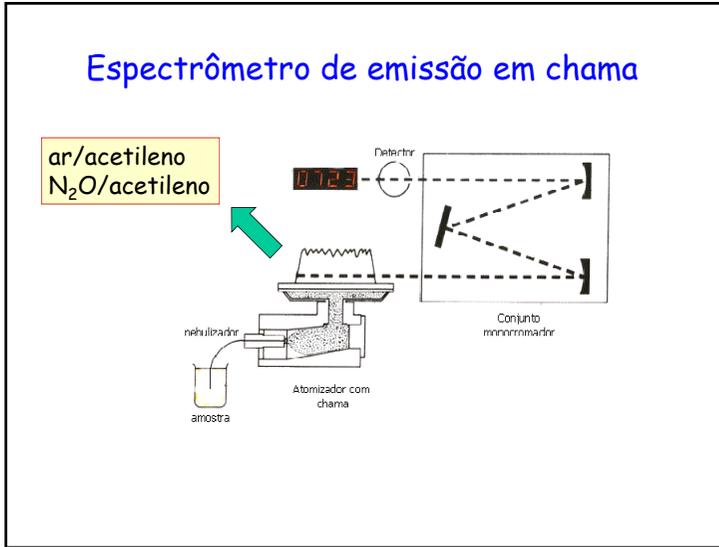


► Os elementos selecionados, principalmente Li, Na e K e outros como o Ca são determinados pela emissão atômica com chama devido ao estado excitado destes elementos poderem ser obtidos com energia fornecida pela chama de baixa temperatura (ar/propano).

Fotometria de chama

► Chama ar/propano (t ~ 1900 °C)

| Elemento | λ (nm) | intervalo trabalho (mg/L) |
|----------|-------------------|------------------------------|
| Na | 589,0 | 0,2 - 1,0 |
| K | 766,5 | 0,5 - 2,0 |
| Li | 670,8 | 1,0 - 4,0 |
| Rb | 780,0 | 2,0 - 10 |



Comparação de LDs ($\mu\text{g L}^{-1}$)

| Elemento | FAES | FAAS |
|----------|------|------|
| Na | 0,1 | 0,2 |
| Ca | 0,1 | 1 |
| Zn | 50 | 1 |
| Mg | 5 | 0,2 |
| Cu | 10 | 2 |
| Co | 50 | 4 |
| Fe | 50 | 6 |

FAES x FAAS

| FAES | FAAS |
|---|---|
| Emissão | Absorção |
| Intensidade de emissão | Absorbância |
| Átomos/ions no estado excitado | Átomos no estado fundamental |
| Não requer fonte de radiação externa | Fontes de radiação distintas para cada elemento |
| Sensibilidade aumenta com a temperatura | Aumento de temperatura causa ionização |
| Multielementar | Monoelementar |
| Interferências espectrais relevantes | Interferências espectrais pouco significativas |

FAES: Interferências

- ▶ Física (durante a nebulização)
 - ✓ viscosidade
 - ✓ tensão superficial
 - ✓ sólidos dissolvidos
- ▶ Química
 - ✓ reações que dificultem a atomização do analito
- ▶ Ionização
 - ✓ pouco significativa