


Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura 

CEN0260 Métodos Instrumentais de Análise Química

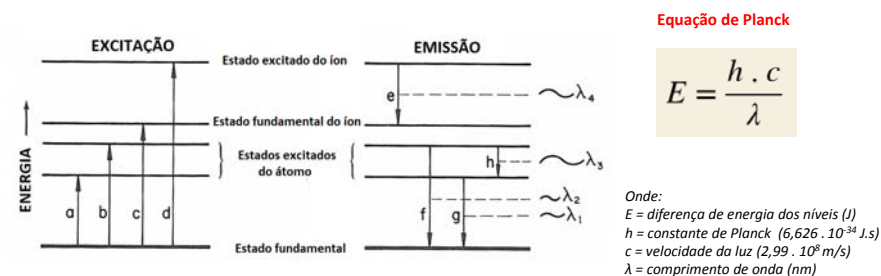
**Espectrometria de emissão óptica
com plasma indutivamente acoplado
(ICP OES)**

Prof. Alex Virgilio
alexvirgilio@cena.usp.br

2º Sem
2020

Emissão atômica

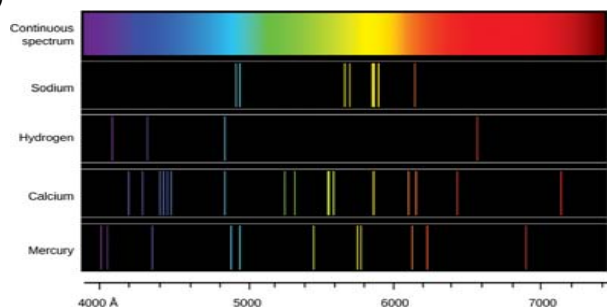
- Emissão de radiação nas regiões UV-Vis por átomos ou íons excitados



Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

O espectro de emissão atômica

- Alguns elementos emitem radiação em **λs característicos** na região UV-Vis (impressão digital)

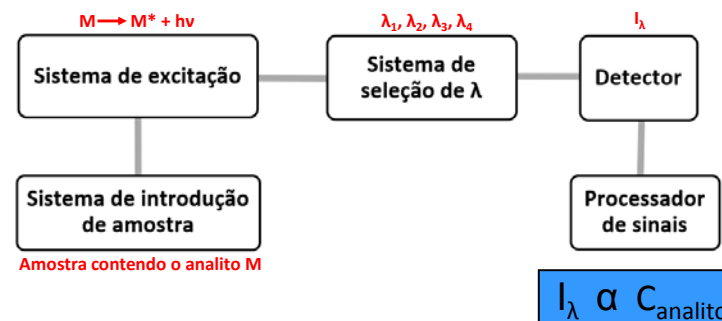


- O espectro de emissão poder ser usado para identificar o elemento na amostra

<https://courses.lumenlearning.com/astronomy/chapter/spectroscopy-in-astronomy/>

Espectrometria de emissão atômica

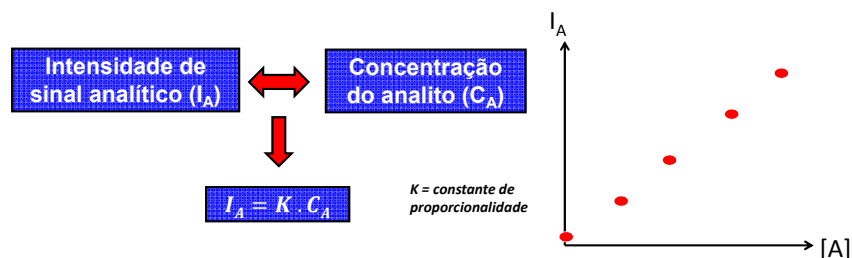
- É uma técnica espectroanalítica que se baseia na medida da intensidade de emissão de radiação a partir de espécies excitadas



Calibração

As análises por ICP OES requerem algum tipo de calibração

Para isso, é necessário estabelecer a relação entre



A calibração deve ser feita com **PADRÕES QUÍMICOS**

Como gerar átomos e íons excitados?

- Mais simples $\longrightarrow$ **Termicamente**

Aplicações:

- Análises qualitativas**
 - Testes de chama (experimentos de Bunsen-Kirchoff, 1860)
- Análises quantitativas**
 - Fotometria de chama (FP)
 - Espectrometria de emissão atômica em chama (FAES)
 - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Análise Qualitativa: Testes de chama



- Quais elementos ?** *Facilmente excitáveis e ionizáveis*
- Qual a fonte de excitação ?** *Chama ar-propano ($T \sim 1950^\circ\text{C}$)*
- Qual o sistema de seleção de λ ?** *Nenhum*
- Qual o detector ?** *Olho humano*

Química Analítica Qualitativa Inorgânica UFRJ, @QualitativaInorgUfrj, site educacional.

Análise Quantitativa: Fotometria de chama



- Quais elementos ?** *Principalmente Na e K*
- Qual a fonte de excitação ?** *Chama ar-propano ($T \sim 1950^\circ\text{C}$)*
- Qual o sistema de seleção de λ ?** *Filtros de radiação*
- Qual o detector ?** *Válvula fotomultiplicadora*

<https://www.systonic.co.in/flame-photometer.html>

Análise Quantitativa: Emissão atômica em chama



- Quais elementos ? *Principalmente elementos do Grupo 1A, Ca e Sr*
- Qual a fonte de excitação ? *Chama ar-acetileno (T ~ 2500 K)*
- Qual o sistema de seleção de λ ? *Monocromadores*
- Qual o detector ? *Dispositivo de carga acoplada (CCD)*

<https://www.sytonic.co.in/flame-photometer.html>

Como aumentar a população de elementos no estado excitado?

- Equação de Boltzmann

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-(E_1 - E_0)/kT}$$

Diferença de energia entre os estados

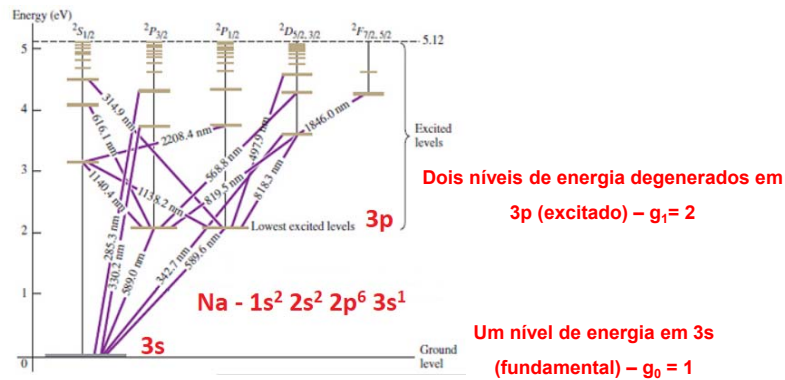
Temperatura (K)

Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

Razão das populações de átomos no estado excitado (N_1) e fundamental (N_0)

Razão do número de estados degenerados para o estado excitado (g_1) e fundamental (g_0)

- Diagrama de níveis de energia (Grottrian) – Ex: Sódio



<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>

Exercício em aula

Calcule a relação entre a população de átomos de Na no estado excitado e no estado fundamental (N_1/N_0) numa chama produzida pela mistura ar-acetileno (T = 2500 K), associada ao comprimento de onda 589 nm. Considere $\Delta E = 2,1$ eV = $3,36 \cdot 10^{-19}$ J e $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{2}{1} e^{-\frac{3,36 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 2500}}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = 6 \cdot 10^{-5}$$

$$N_1 = 0,00006 \cdot N_0$$

Calcule agora essa relação para um plasma (T ~ 7000 K)

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{2}{1} e^{-\frac{3,36 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 7000}}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = 6 \cdot 10^{-2}$$

$$N_1 = 0,006 \cdot N_0$$

Como gerar mais átomos e íons excitados?

- Aumentando a temperatura: $T_{\text{plasma}} \gg T_{\text{chamas}}$
- Quanto maior a temperatura, maior será a população de átomos excitados
- Entretanto, N_1 nunca será $\gg N_0$. Por que?

Apontamentos de aula sobre ICP OES, Joaquim Araújo Nóbrega, djan@terra.com.br

O que é um plasma?

- O **plasma** pode ser definido como um **gás parcialmente ionizado** no qual coexistem elétrons livres e íons positivos
- Para converter um gás em um plasma, é necessário fornecer energia para que ele se ionize.
- O **plasma indutivamente acoplado** (*inductively coupled plasma, ICP*) é um tipo de plasma gerado e mantido por uma fonte externa de energia.
- A energia do ICP é fornecida por uma fonte de rádio-frequência (27 ou 40 MHz)



Apontamentos de aula sobre ICP OES, Joaquim Araújo Nóbrega, djan@terra.com.br

Plasma de ICP

- O plasma indutivamente acoplado foi proposto inicialmente por Fassel (1965) para uso analítico

Características ideais de um plasma

- Elevada energia de ionização (halogênios, ametais)
- Elevada condutividade térmica (transferência de calor)
- Baixo fundo espectral (interferências)
- Alta pureza
- Baixo custo
- Ampla disponibilidade



Apontamentos de aula sobre ICP OES, Joaquim Araújo Nóbrega, djan@terra.com.br

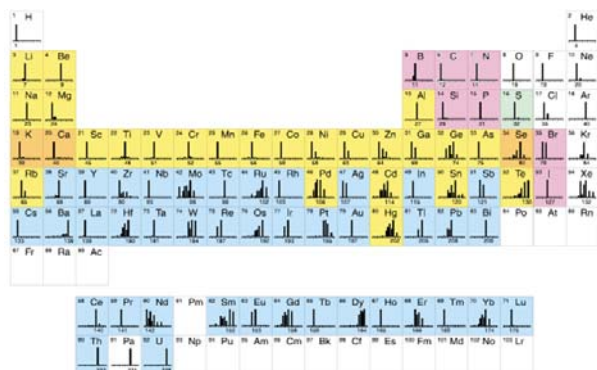
Plasma de argônio

Propriedades de Gases

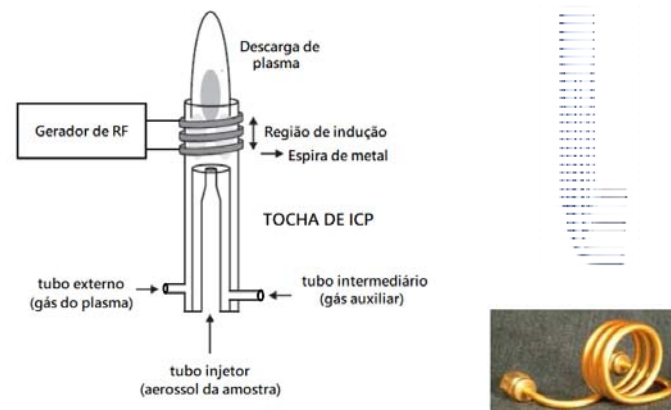
Gás	$E_{\text{ioniz.}}$ (eV)	Condutividade Térmica (J / K m s)	Custo por litro (pound)
He	24,587	0,141	12
Ne	21,564	0,0461	20
Ar	15,759	0,0162	0,3
Kr	13,999	0,0086	73
Xe	12,130	0,0051	850
H ₂	13,598	0,166	0,3
N ₂	14,534	0,0237	0,13
O ₂	13,618	0,0247	0,10

Apontamentos de aula sobre ICP OES, Joaquim Araújo Nóbrega, djan@terra.com.br

Capacidade analítica do plasma de argônio

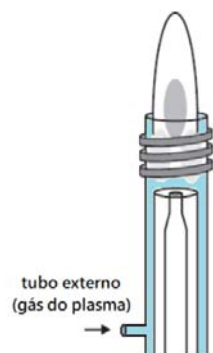


Sistema de plasma indutivamente acoplado (ICP)



Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

Tocha de ICP

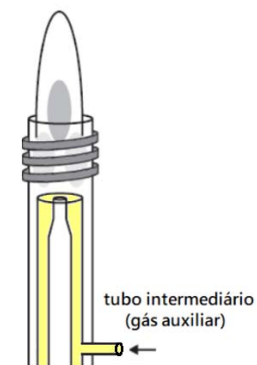


Geração do plasma

**Vazão de Ar
10-20 L/min**

Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

Tocha de ICP



Estabilização do plasma

**Vazão de Ar
0,5-3,0 L/min**

Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

Tocha de ICP

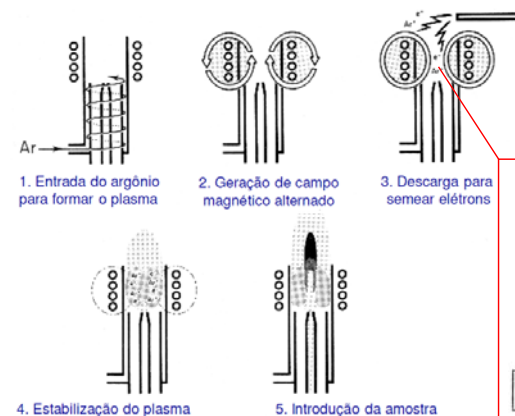


**Introdução do aerossol
da amostra**

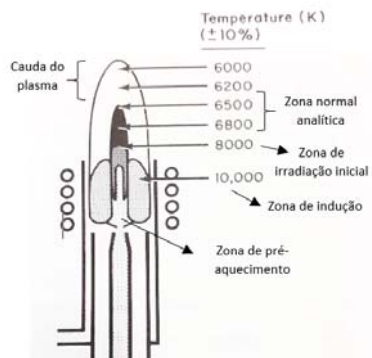
**Vazão de Ar
0,5-1,0 L/min**

Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

Formação do plasma



Gradiente de temperatura do plasma

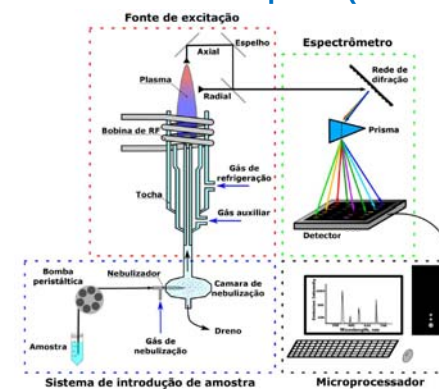


Tocha do Espectrômetro Optima 3000 da Perkin Elmer



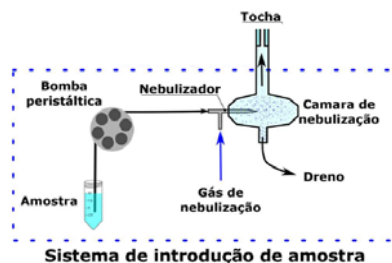
Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.
Apontamentos de aula sobre ICP OES, Joaquim Araújo Nóbrega, djan@terra.com.br

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)



Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elementar, Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ICP OES: Sistema de introdução de amostras

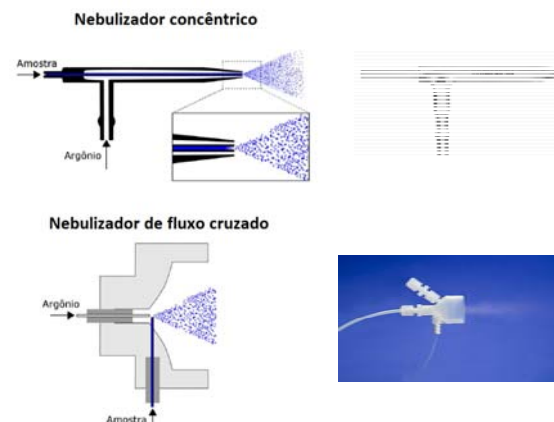


**Eficiência
de 2-5%**

- **Nebulizador:** converter a amostra líquida em um aerossol fino e reproduzível
- **Câmara de nebulização:** reduzir a turbulência provocada pela nebulização e selecionar apenas as gotículas menores e mais adequadas

Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elementar, Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ICP OES: Nebulizadores



- Outros:

V-groove (alto teor de sólidos)

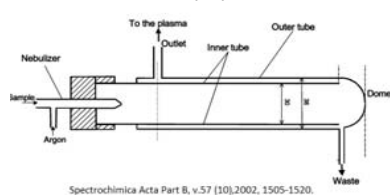
Ultrassônico (alta eficiência)

Babington

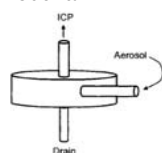
Adaptado de: Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elementar, Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ICP OES: Câmaras de Nebulização

Scott de duplo passo



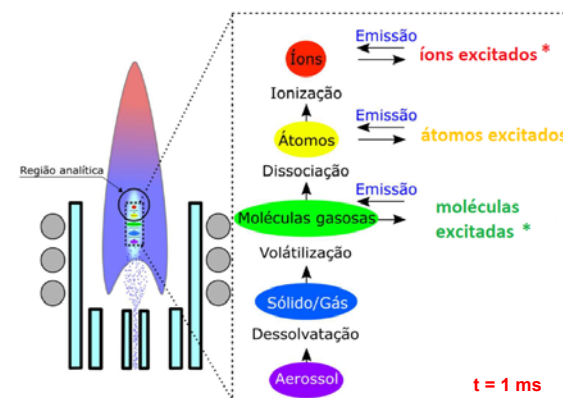
Ciclônica



Taylor, H. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, 2001.



ICP OES: Fonte de excitação



Adaptado de: Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elementar, Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

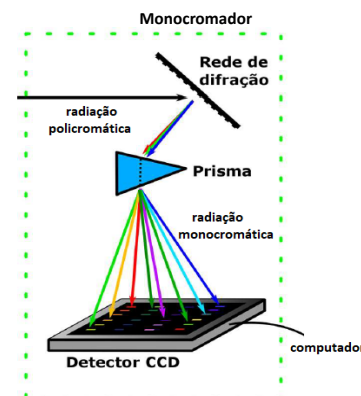
Número de linhas espectrais de alguns elementos

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

- Necessidade de separação (espectrômetro)
- Possíveis interferências (sobreposição de comprimentos de onda)

Apontamentos de aula sobre ICP OES, Joaquim Araújo Nóbrega, djan@terra.com.br

ICP OES: Espectrômetro



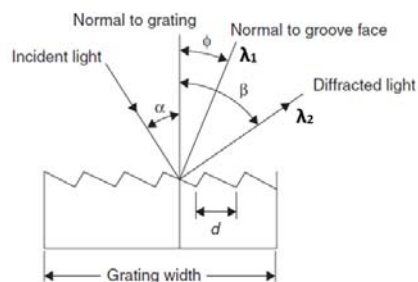
É o coração do instrumento de ICP OES

- **Monocromador:** separar e selecionar a radiação em seus λ s constituintes
- **Detector:** Detectar os λ s da radiação separada e suas intensidades

Adaptado de: Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elementar. Dissertação (Mestrado em Química). UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ICP OES: Redes de difração

- São espelhos que apresentam uma grande quantidade de ranhuras em sua superfície e que são capazes de dispersar a luz

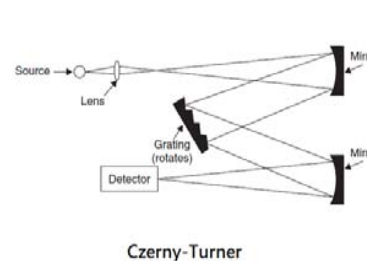


$$n \cdot \lambda = d \cdot \sin \phi$$

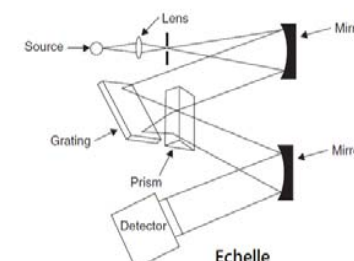
n = ordem espectral
 λ = comprimento de onda
 d = distância entre ranhuras
 ϕ = ângulo normal com a rede

Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

ICP OES: Monocromadores e policromadores



Separação sequencial

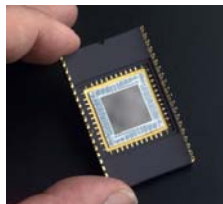


Separação simultânea

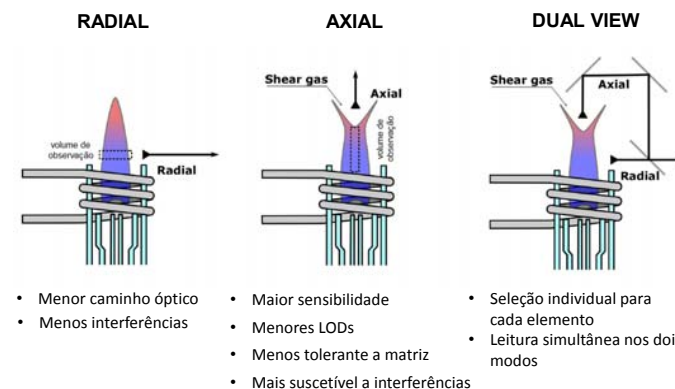
Adaptado de: Boss, C. B.; Fredeen, J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, Perkin Elmer, 1997.

ICP OES: Detectores

- Compostos por materiais fotossensíveis
- Fótons incidentes são convertidos em corrente elétrica
- Os sinais de emissão são processados através de um computador (que controla também boa parte da operação do instrumento)
- Os detectores mais modernos (CCD e CID) são rápidos, sensíveis, versáteis e possibilitam estender o intervalo linear de resposta

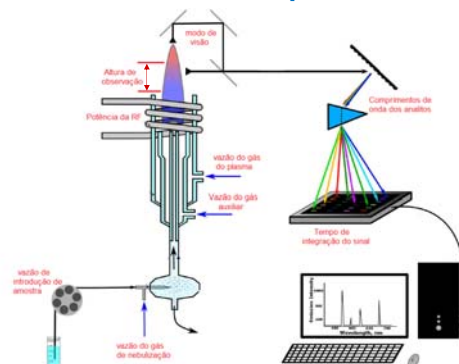


ICP OES: Modos de visão



Adaptado de: Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elemental, Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

ICP OES: Parâmetros operacionais

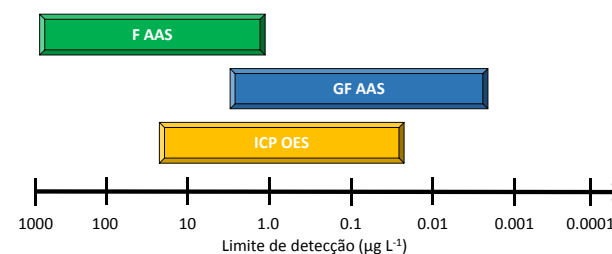


- **Mais importantes:** Potência RF, vazão do gás de nebulização, modo de visão e comprimentos de onda selecionados

Adaptado de: Vieira, Alan Lima. Aperfeiçoamento e avaliação de um novo sistema de digestão assistida por aquecimento condutivo em frasco fechado para preparar amostras de carne "in natura" para análise elemental, Dissertação (Mestrado em Química), UNESP – Instituto de Química, Araraquara, 2016.

Características analíticas do ICP OES: Vantagens

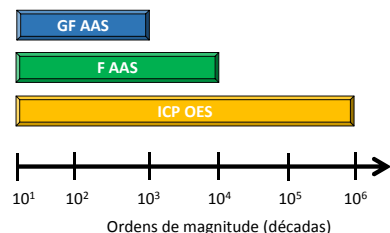
- Sensibilidade média/alta (baixos LODs)



Características analíticas do ICP OES: Vantagens

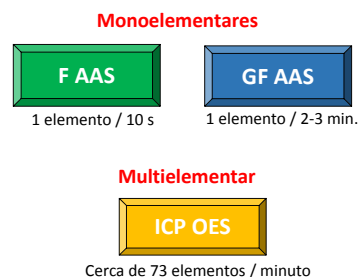
- Ampla faixa de trabalho (calibração)

- Menor manipulação das amostras
- Menor risco de contaminação e erros



- Maior frequência analítica

- Maior número de elementos analisados por amostra em um determinado tempo

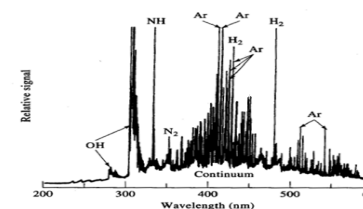


Características analíticas do ICP OES: Limitações

• Sinal de fundo elevado (contínuo)

• Sensibilidade relativamente baixa para elementos chave:

- Tóxicos como As, Cd, Hg e Pb
- Não metais como P, S e ametais como F, Cl, Br



• Interferências:

- Espectrais (sobreposição de linhas de emissão)
- Não espectrais (efeitos de matriz)

• Custo: aquisição e operação maiores que AAS (maior consumo e custo do Ar)

Aplicações para ICP OES: Análise de água

PORTARIA Nº 2.914, DE 12 DE DEZEMBRO DE 2011

Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

Portaria nº 2914/2011 do Ministério da Saúde

- Dispõe sobre limites e valores máximos permitidos As, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Se, Pb e U em águas potáveis
- Faixas de concentração de 0,001 a 2 mg/L

http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/asabesp_doctos/PortariaM5291412122011.pdf

Análise de água

ANEXO VII

Tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas que representam risco à saúde

Parâmetro	CAS ⁽¹⁾	Unidade	VMP ⁽²⁾
INORGÂNICAS			
Antimônio	7440-36-0	mg/L	0,005
Arsênio	7440-38-2	mg/L	0,01
Bário	7440-39-3	mg/L	0,7
Cádmio	7440-43-9	mg/L	0,005
Chumbo	7439-92-1	mg/L	0,01
Cianeto	57-12-5	mg/L	0,07
Cobre	7440-50-8	mg/L	2
Cromo	7440-47-3	mg/L	0,05
Fluoreto	7782-41-4	mg/L	1,5
Mercurio	7439-97-6	mg/L	0,001
Níquel	7440-02-0	mg/L	0,07
Nitrato (como N)	14797-55-8	mg/L	10
Nitrato (como N)	14797-65-0	mg/L	1
Selênio	7782-49-2	mg/L	0,01
Urânio	7440-61-1	mg/L	0,03

- ICP OES seria uma boa técnica para atender essa portaria?
- Quais características tornariam ICP OES atrativa para tal?

http://site.sabesp.com.br/site/uploads/file/asabesp_doctos/PortariaM5291412122011.pdf

Aplicações para ICP OES: Análise de sucos



Reduced Plasma Flow ICP-OES Method for the Analysis of Fruit Juices

Fast, stable and accurate analysis using the Agilent 5110 ICP-OES



<https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-fruit-juice-5110-icp-oes-5994-0785en-us-agilent.pdf>

Análise de sucos

- Amostras de suco (altos teores de açúcar e carbono)
- Diluição prévia de 40X com HNO₃ 2% (v/v)

Parameter	Setting
Viewing mode	Axial
Replicate read time (s)	10
Stabilization time (s)	10
Replicates	3
Sample uptake delay (s)	15
Rinse time (s)	30
Pump speed (gpm)	12
Fast pump during uptake and rinse	Yes
RF power (kW)	0.9
Plasma flow (L/min)	9.5
Aux flow (L/min)	1
Nebulizer flow (L/min)	0.5
Viewing height (mm)	10



Figure 3. Long-term stability: recovery of a QC sample analyzed after every 10 samples over an 8.5 hour period.

Análise de sucos

- Cranberry juice

Element and wavelength (nm)	Viewing mode	Calibration range (mg/L)	Correlation coefficient	MDL (mg/L)	Measured sample* (mg/L)	Spike concentration (mg/L)	Measured spiked sample (mg/L)	Recovery (%)
Al 396.152	Axial	0-2	1	0.13	0.003	0.05	0.05	94
As 188.980	Axial	0-2	1	0.32	<MDL	0.1	0.1	97
Ca 317.933	Radial	0-20	1	0.43	0.96	0.98	1.96	102
Cd 226.502	Axial	0-2	1	0.017	<MDL	0.05	0.05	100
Cu 327.395	Axial	0-2	1	0.049	0.001	0.05	0.05	98
Fe 238.204	Axial	0-2	1	0.034	0.008	0.05	0.06	104
K 766.491	Radial	0-100	0.99999	12.08	3.38	10.33	13.4	97
Mg 280.270	Radial	0-20	0.99999	0.053	0.26	1.06	1.27	95
Mn 257.610	Axial	0-2	1	0.0040	0.0083	0.05	0.06	103
Na 589.592	Radial	0-20	0.99999	1.39	0.47	1.02	1.49	100
Ni 216.555	Axial	0-2	1	0.094	<MDL	0.05	0.05	98
P 177.434	Axial	0-20	1	0.30	0.18	0.5	0.67	99
Pb 220.353	Axial	0-2	1	0.29	<MDL	0.1	0.1	101
S 181.972	Axial	0-20	1	0.80	0.16	0.51	0.66	98
Sn 189.925	Axial	0-2	0.99998	0.34	<MDL	0.2	0.2	97
Zn 202.548	Axial	0-2	1	0.021	0.058	0.19	0.26	106

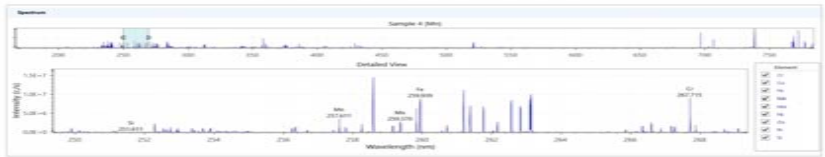
Aplicações para ICP OES: Análises semi quantitativas (screening)

Os laboratórios que trabalham com análises de alimentos monitoram rotineiramente um conjunto de elementos para controle de qualidade:

- Verificar a presença de níveis preocupantes de um elemento tóxico
- Verificar perdas de um determinado nutriente
- Alertar para possíveis falhas de processo

Análises rápidas e confiáveis são necessárias para resultados estimados e triagem de materiais para análises mais criteriosas

Análises semi quantitativas (screening)



Element & wavelength (nm)	Orchard Leaves (CRM-GL)		Powdered Milk Solution (CRM-MP)		Element & wavelength (nm)	Orchard Leaves (CRM-GL)		Powdered Milk Solution (CRM-MP)	
	CRM Value (pp/mL)	IntelliSuite Value (pp/mL)	CRM Value (pp/mL)	IntelliSuite Value (pp/mL)		CRM Value (pp/mL)	IntelliSuite Value (pp/mL)	CRM Value (pp/mL)	IntelliSuite Value (pp/mL)
Aluminum 237.212	3	3	0.02	—	Magnesium 277.865	60	57	12	12
Arsenic 188.86	0.1	0.07	0.002	—	Manganese 243.511	1	1	0.003	—
Barium 614.171	0.5	0.5	—	—	Nickel 231.804	0.01	—	—	—
Cadmium 214.429	0.001	—	—	—	Phosphorus 177.434	20	20	100	80
Calcium 285.277	200	204	130	130	Potassium 766.491	150	140	170	150
Chromium 205.56	0.03	0.03	0.0003	—	Selenium 146.828	0.0008	—	0.001	—
Cobalt 230.786	0.002	—	0.0004	—	Silver 243.515	5	7	—	—
Copper 213.588	0.1	0.09	0.007	—	Sodium 589.582	1	1	50	44
Iron 273.308	3	3	0.02	—	Vanadium 311.627	0.005	—	—	—
Lead 217.809	0.5	0.5	0.002	—	Zinc 204.582	20	30	0.5	0.6

<https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/public/5991-6876EN.pdf>

Exercício em aula

A tabela abaixo mostra um comparativo de limites de detecção (em µg/L) para espectrometria de emissão em chama (FAES) e em plasma (ICP OES)

Elemento	FAES	ICP OES
Na	0,1	0,1
Zn	50	0,1

Discuta por que os valores dos limites são similares para Na e diferentes para Zn.

Apostamentos de aula sobre ICP OES, Fábio R. P. Rocha, frprocha@cena.usp.br