

Departamento de Química Fundamental
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

QFL1313 - Química Analítica III
Espectrofotometria atômica
(absorção e emissão)

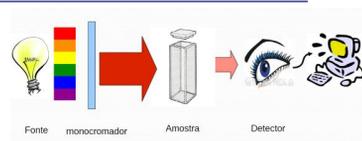
1º Ciclo de experimentos

Cassiana S. Nomura
(csnomura@iq.usp.br)

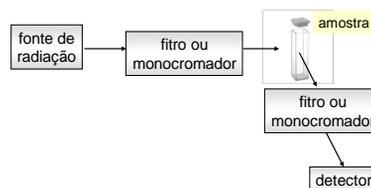
1

Espectrometria de molecular

Absorção



Emissão



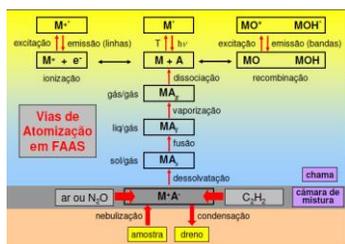
2

Espectrometria de atômica



Íons, moléculas

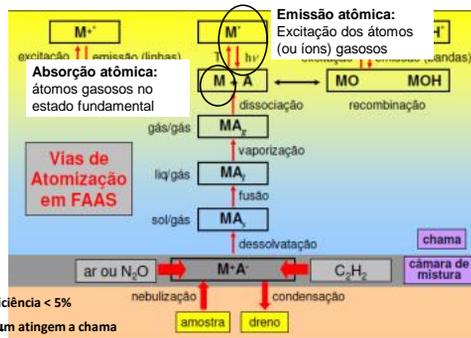
Transformar analito em átomo (ou íon) gasoso



Fonte de energia: Chama, Plasma

3

Etapas de atomização na chama



4



Fotometria de Chama

Espectrometria de Emissão Atômica

QFL1313 – Química Analítica III

2º Semestre - 2020

5

Relembrando..... Teste de chama



NaCl

<http://clube-ciencia.blogspot.com.br/2013/09/teste-da-chama.html>

6

Relembrando..... Teste de chama



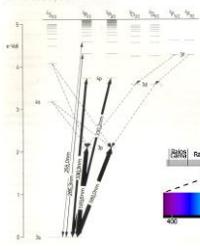
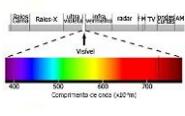

Potássio Cálcio Cobre Sódio Boro Lítio

| Amostras | Coloração |
|---|-----------------------|
| Chamado de Sodio (NaCl) | Amarelo |
| Chamado de Cálcio (CaCl ₂) | Vermelho escuro |
| Chamado de Cálcio (CaCl ₂) | Vermelho claro |
| Chamado de Estrôncio (SrCl ₂) | Violeta |
| Chamado de Magnésio (MgCl ₂) | Azul claro |
| Chamado de Cobalto (CoCl ₂) | Marrom claro |
| Aparas de magnésico | Branco |
| Chamado de Cálcio (CaCl ₂) | Amarelo |
| Vela de aniversário 1 | Púrpura |
| Vela de aniversário 2 | Vermelho |
| Vela de aniversário 3 | Azul, vermelho e Pink |

<http://chube-ciencia.blogspot.com.br/2013/09/teste-da-chama.html>

7

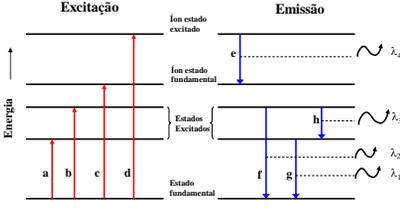
Diagrama gotriano do sódio

8

Diagrama de energia

1860 – Kirchoff e Bunsen explicou a emissão de radiação por átomos ou íons excitados



9

O espectro de emissão

Processo de excitação:

- Temperatura
- Interação com a radiação (hv)
- Transferência de energia



Processo de relaxação:

Espectro de emissão



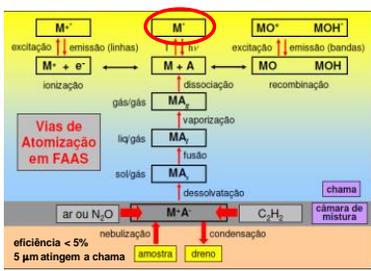
10

Emissão atômica e iônica: Princípio Fundamental

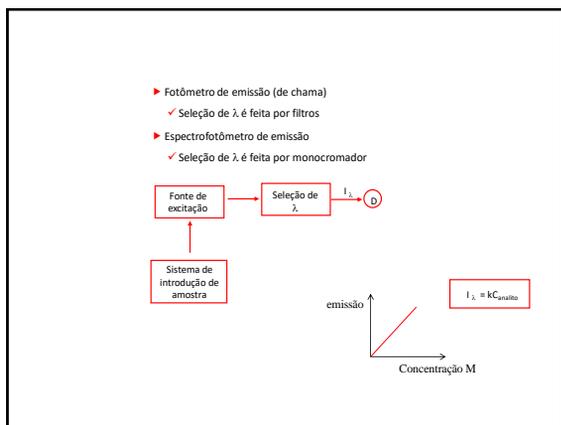
Técnica analítica que se baseia na medida da radiação eletromagnética emitida nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados.

11

Processos físico-químico na Chama



12

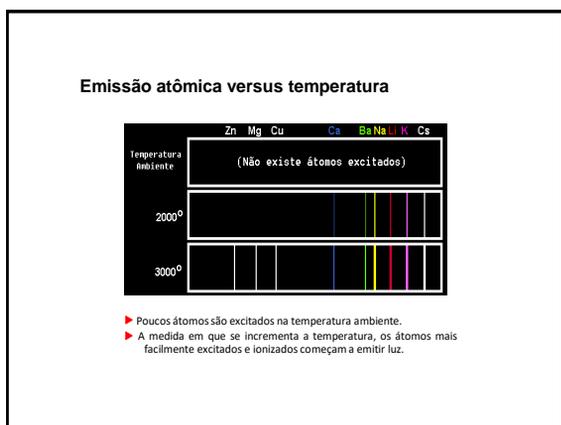


13

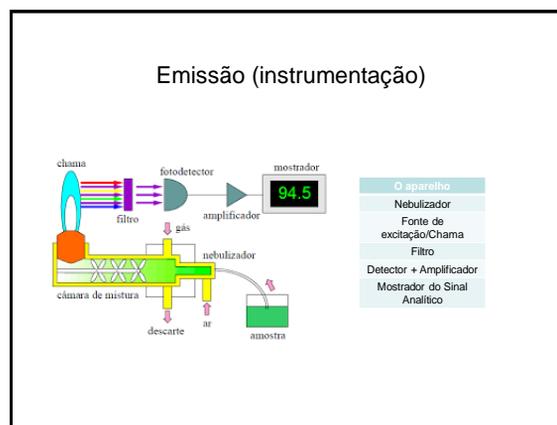
Fotometria de chama: Emissão atômica

▶ 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 alimentados com energia fornecida pela chama de baixa temperatura (ar/propano).

14



15



16

Fotometria de chama - experimentos

Determinação de sódio e potássio em sal light e potássio em fertilizante

<https://youtu.be/AQnhrL2Pb3M?t=269>

Vídeo do prof. Claudimir

17

Por que analisar sal light e fertilizante?

Sal light (Na e K) - INMETRO

- Produto composto por 50% NaCl + 50% KCl;
- Recomendações médicas;
- Assegurar que as doses desses elementos estejam adequadas.

Fertilizante (K) - MAPA

- Fundamental para o solo;
- Possui grande solubilidade;
- Assegurar que as doses deste elemento esteja adequada.

18

Preparo das soluções para calibração

$I_{\lambda} = kC_{\text{analito}}$
 *Começar com o branco até a mais concentrada

Solução estoque 100mg/L K e Na
 $V_i = 50\text{mL}$

*Calcular o volume dos padrões a serem adicionados

Medida instrumental Intensidade de emissão

0mg/L (Branco) 2mg/L Na e K 4mg/L Na e K 8mg/L Na e K 10mg/L Na e K

19

Determinação de Na e K em sal light

Duas a três soluções → Pesas 0,1g de sal light → Dissolver e diluir para 50mL com H₂O destilada → Diluir a solução 100x → Determinar Na e K

$m = 0,1000\text{ g}$ $V = 1\text{ mL}$
 $V_f = 50\text{ mL}$ $V_f = 100\text{ mL}$

20

Teste de diluição (Cassiana)

Amostra 10 ml 10 ml 10 ml

5 mL amostra + 5 ml diluente (Diluição 2x) 2,5 mL amostra + 8 ml diluente (Diluição 4x) 1,25 mL amostra + 8,75 ml diluente (Diluição 8x)

$S(\text{obt.})=0,100$ $S(\text{esp.})=0,050$ $S(\text{esp.})=0,040$ $S(\text{esp.})=0,030$
 $S(\text{obt.})=0,080$ $S(\text{obt.})=0,060$ $S(\text{obt.})=0,031$

21

Determinação de K em fertilizante

Moagem da pastilha (fertilizante) → Pesas 0,2g da amostra → Dissolver a amostra → Deixar em banho de ultrassom por alguns minutos → Avolumar para 50mL com H₂O destilada → Diluir 100x para a leitura de K

22

Por que moer o fertilizante e usar o ultrassom?

- É um material que apresenta variadas composições;
- Tamanhos de partículas diferentes;
- Homogeneizar a amostra Garantir representatividade da amostra;
- Moagem = redução do tamanho da amostra;
- Ultrassom = maior fragmentação das partículas pela formação de microbolhas;

23

Dados experimentais:

| Determinação de Na e K em sal light | | |
|-------------------------------------|------|------|
| Intensidade | Na | K |
| L1 | 2,34 | 5,65 |
| L2 | 2,28 | 5,58 |
| L3 | 2,31 | 5,60 |
| MÉDIA±SD | | |

| Determinação de K em fertilizante | | |
|-----------------------------------|------|--|
| Intensidade | K | |
| L1 | 8,21 | |
| L2 | 8,18 | |
| L3 | 8,16 | |
| MÉDIA±SD | 8,18 | |

| Padrões mg/L | Na | K |
|--------------|-------|------|
| 0 | 0,03 | 0 |
| 2 | 1,95 | 2,17 |
| 4 | 4,21 | 4,65 |
| 8 | 7,91 | 8,1 |
| 10 | 10,08 | 10,5 |

n=3
 Recomendação: usar o Excel ou Origin

24

Dados experimentais:

1. Construir as curvas de calibração e apresentar a equação da reta e R² para Na e K

2. Calcular o teor de Na e K no sal light em mg/g

Massa de sal utilizado: 1 (0,1015); 2 (0,1050); 3 (0,1012); 4 (0,1080); 5 (0,1065); 6 (0,1075); 7 (0,0998); 8 (0,1018); 9 (0,1052); 10 (0,1028); 11 (0,1046); 12 (0,1036)

3. Calcular o teor de K no fertilizante em mg/g

Massa de fertilizante utilizado: 1 (0,2052); 2 (0,2002); 3 (0,2028); 4 (0,2019); 5 (0,2006); 6 (0,2026); 7 (0,1987); 8 (0,2009); 9 (0,1999); 10 (0,2060)

11 (0,2000); 12 (0,2014)

25

Referências

- Jeffrey, H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R. C.; *Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed., Guanabara Dois, 1992, Cap.22.
- INMETRO. Inmetro, 2004. Informação ao Consumidor. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/sal2.asp> >. Acesso em: 22 de set. de 2020.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (BRASIL). Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília, 2014, 227p.
- Okumura, F.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J. A. Experimentos Simples Usando Fotometria de Chama para Ensino de Princípios de Espectrometria Atômica em Cursos de Química Analítica, *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, p. 832 – 836, 2004.
- + referências da apostila de laboratório

26

Departamento de Química Fundamental
Instituto de Química
Universidade de São Paulo

QFL1313 - Química Analítica III

Espectrofotometria absorção atômica

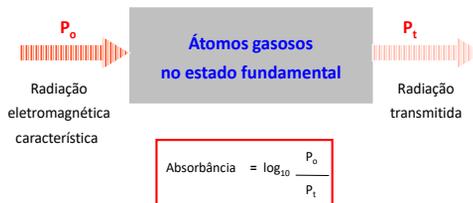
1º Ciclo de experimentos

Cassiana S. Nomura
(csnomura@iq.usp.br)

27

Princípio da Absorção Atômica

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental.



28

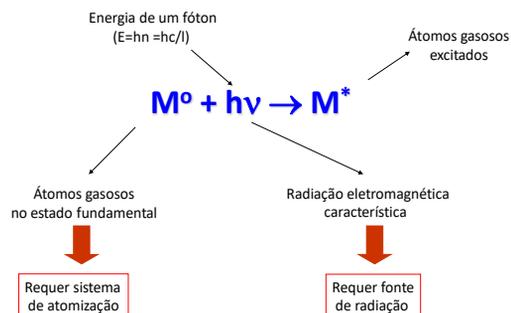
Princípio

Princípios básicos que possibilitaram a espectrometria de absorção atômica:

- ✓ todos os átomos absorvem luz
- ✓ o comprimento de onda no qual a luz é absorvida, é específico para cada elemento

29

Princípio



30

Instrumentação

Espectrometria de absorção **molecular**

X

Espectrometria de absorção **atômica**

31

Espectrometria de absorção molecular

Fonte → Amostra → monochromador → Detector

32

Espectrometria de absorção atômica

Fonte → Amostra → monochromador → Detector

Lampada de catodo oco
 $(E = h\nu)$

33

Espectrometria de absorção atômica

Lâmpada HCL → Átomos no estado fundamental → Monochromador → Detector

ATOMIZADOR → Amostra

Como átomos no estado fundamental são formados?

Atomizador: Formação de átomos gasosos no estado fundamental
Nebulizador: Sistema de introdução de amostra

34

Como os átomos são formados?

5% aerosol

ar/C₂H₂

35

Etapas de atomização na chama

Ar ou N₂O → nebulização → amostra → dreno

sol/gás (MA_s) → fusão → liq/gás (MA_l) → vaporização → gás/gás (MA_g) → dissociação → M' → M → A → chama

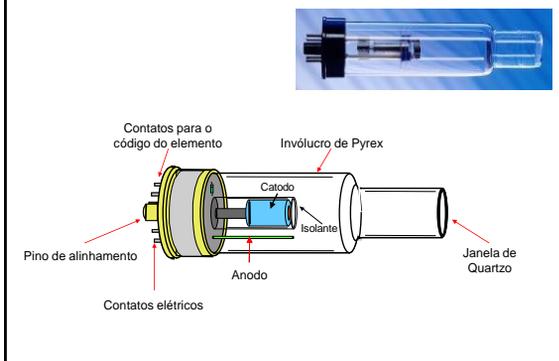
chama → câmara de mistura

condensação → dreno

eficiência < 5%
5 μm atingem a chama

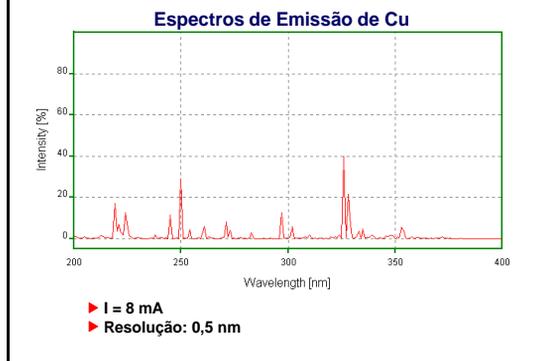
36

Lâmpada de catodo oco, HCL



37

Fontes de radiação



38

O experimento

- Determinar concentração de Cu em cachaça por espectrometria de absorção atômica
- Construir curva de calibração com solução aquosa (Calibração externa)
- Construir curva de calibração em meio de 50% de amostra (Calibração com adição de padrão)
- Calcular e discutir os resultados (Taxa de aspiração, viscosidades, LOD)



<https://youtu.be/VWeFzSGBUSU>

39

Curva analítica de calibração externa

Solução estoque:
Cu = 100 mg/L

$C_i \times V_i = C_f \times V_f$

100 mg/l X Vi = 2 mg/l X 50ml

Vi = 1 ml

V_{final} = 50 mL

40

Curva analítica de calibração com adição de padrão

Solução estoque:
Cu = 100 mg/L

50 % cachaça

+ 25 mL de cachaça

Vi = 1 ml + 25 mL de cachaça

Vi = 2 ml + 25 mL de cachaça

Vi = 3 ml + 25 mL de cachaça

Vi = 4 ml + 25 mL de cachaça

0 mg/L

2 mg/L

4 mg/L

6 mg/L

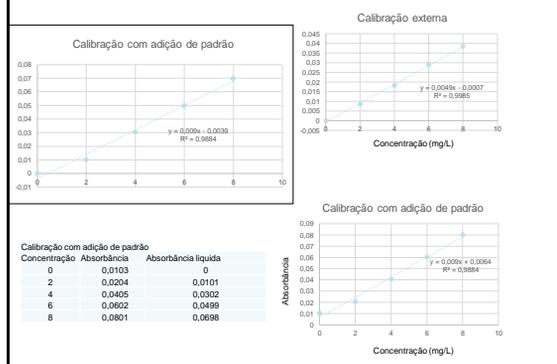
8 mg/L

V_{final} = 50 mL

41

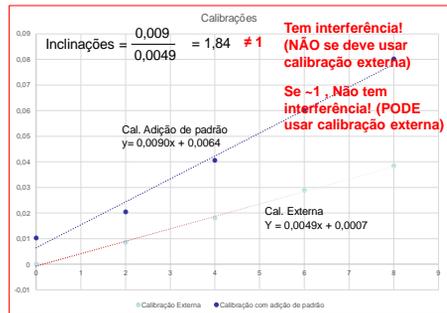
Resultados

Video instrumental AAS: <https://youtu.be/VWeFzSGBUSU>



42

Resultados



Conclusão: Não podemos usar calibração externa pois há interferência de matriz!

43

Tensão superficial e viscosidade (20 °C)

| Solvente | Tensão superficial (dynes/cm) | Viscosidade (cP) |
|-------------------|-------------------------------|------------------|
| Água | 73,05 | 1,002 |
| Etanol | 22,75 | 1,074 |
| Etanol/Água (34%) | 33,24 | 2,829 |
| Etanol/Água (48%) | 30,1 | 2,85 |

44

Interferência física ou de transporte

Em geral ocorre quando a solução da amostra apresenta composição muito diferente das soluções de calibração, afetando a eficiência do processo de nebulização.

↓
Interferência física

Fatores mais importantes a serem considerados:

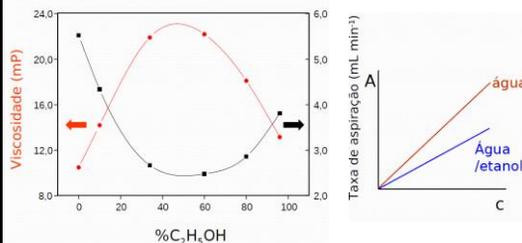
- ▶ viscosidade
- ▶ tensão superficial
- ▶ porcentagem de sólidos dissolvidos (> 5% problemas)

45

J. Chem. Educ. 73 (10) 1996, 982

Effects of Solution Physical Properties on Copper and Chromium Signals in Flame Atomic Absorption Spectrometry

Filipe B. P. Rocha and Joaquina A. Millinger*
Chemistry Department, Federal University of São Carlos, Caixa Postal 636, 13.560-270, São Carlos, SP, Brazil



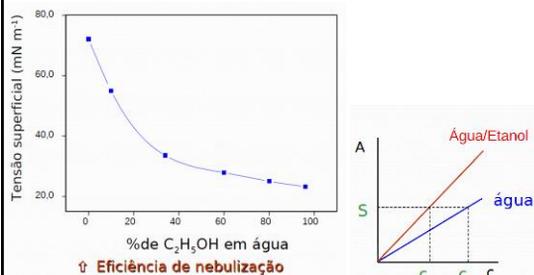
Taxa de aspiração:
Solução aquosa: 2,32 mL / 10s
Solução etanólica: 2,10 mL / 10s

46

J. Chem. Educ. 73 (10) 1996, 982

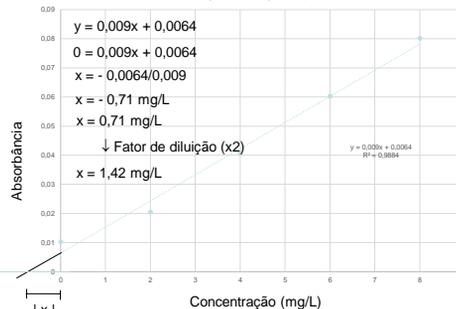
Effects of Solution Physical Properties on Copper and Chromium Signals in Flame Atomic Absorption Spectrometry

Filipe B. P. Rocha and Joaquina A. Millinger*
Chemistry Department, Federal University of São Carlos, Caixa Postal 636, 13.560-270, São Carlos, SP, Brazil



47

Calibração com adição de padrão



48

Limite de detecção, LOD



“menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada”

$$LOD = \frac{3 \cdot \text{Desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} = X \text{ mg.L}^{-1}$$

49

Limite de detecção, LOD

| Limite de detecção | |
|--------------------|-------------|
| 1 | 0,0021 |
| 2 | 0,001 |
| 3 | 0,0025 |
| 4 | 0,0015 |
| 5 | 0,0018 |
| 6 | 0,0001 |
| 7 | 0,0024 |
| 8 | 0,0009 |
| 9 | 0,0006 |
| 10 | 0,0012 |
| Meda | 0,00141 |
| SD | 0,000792254 |

$$LOD = \frac{3 \cdot \text{Desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} = \frac{3 \cdot 0,000792}{0,0090} = 0,264 \text{ mg.L}^{-1}$$

<https://www.youtube.com/watch?v=b-j3CLuZPE&t=78s>

50

Referências

- SKOOG (Fundamentals, 7ª edição, cap. 26)
- SKOOG (Princípios, 5ª ed., Cap.9)
- HARRIS (cap. 22)
- EWING (capítulo 8)
- KELLNER (cap. 8.2)
- J. Chem. Educ, 73(10), 1996, 982

51

Exercício

*Amostra e calibração com adição de padrão:
25ml de amostra para volume final de 50ml

Dados da Calibração Externa

| Cu(mg/L) | Absorbância |
|----------|-------------|
| 0 | 0,002 |
| 2 | 0,0105 |
| 4 | 0,0201 |
| 6 | 0,0309 |
| 8 | 0,0404 |

Dados da Calibração Externa

| Cu(mg/L) | Absorbância | | | | | |
|----------|-------------|---------|---------|----------|----------|----------|
| | G1 e G7 | G2 e G8 | G3 e G9 | G4 e G10 | G5 e G11 | G6 e G12 |
| 0 | 0,0156 | 0,0206 | 0,0206 | 0,0206 | 0,0206 | 0,0206 |
| 2 | 0,03 | 0,03 | 0,0293 | 0,0343 | 0,03 | 0,0343 |
| 4 | 0,042 | 0,0402 | 0,0347 | 0,045 | 0,0402 | 0,045 |
| 6 | 0,06 | 0,046 | 0,04 | 0,0602 | 0,051 | 0,0602 |
| 8 | 0,076 | 0,0598 | 0,0451 | 0,0801 | 0,0598 | 0,0801 |

1. Apresentar as curvas de calibrações (externa e com adição de padrão) com as respectivas equações
2. Há interferência de matriz? Explique?
3. Qual estratégia de calibração será adotada? Por quê?
4. Calcular o teor de Cu na amostra.

52