



Espectrometria de Absorção Atômica

QUÍMICA ANALÍTICA
INSTRUMENTAL

DEPTO DE QUÍMICA,
FFCLRP – USP

PROFA. MARCIA VEIGA

Pais da Espectroscopia Atômica



Robert Wilhelm Bunsen
30.3.1811-16.8.1899



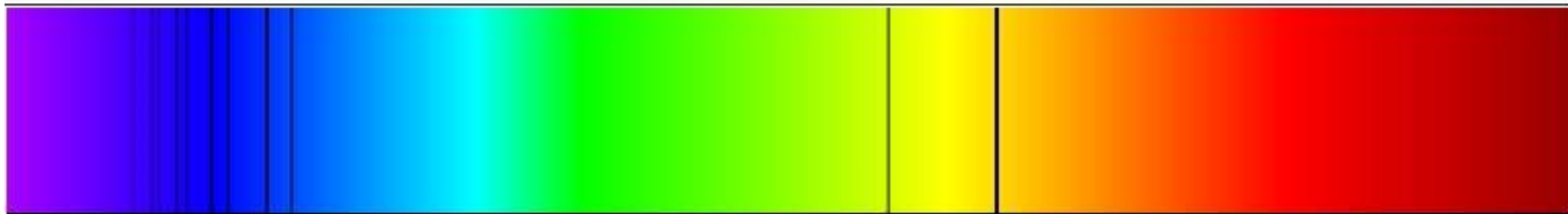
Gustav Robert Kirchhoff
12.3.1824-17.10.1887

Bunsen & Kirchhoff

1856: O químico Bunsen inventa o queimador Bunsen e detecta os elementos Rubídio e Césio em água mineral.

1860: O físico Kirchhoff estabelece a lei geral da Absorção e Emissão da Energia pela matéria. “Todos os corpos podem absorver a radiação que eles próprios emitem”

Linhas Espectrais em Absorção do Sódio(Na)



Linhas Espectrais em Emissão do Sódio(Na)

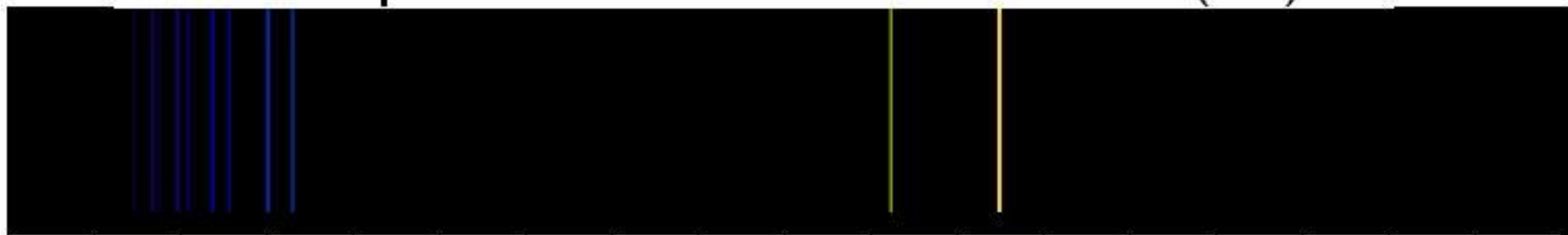


Diagrama de Energia

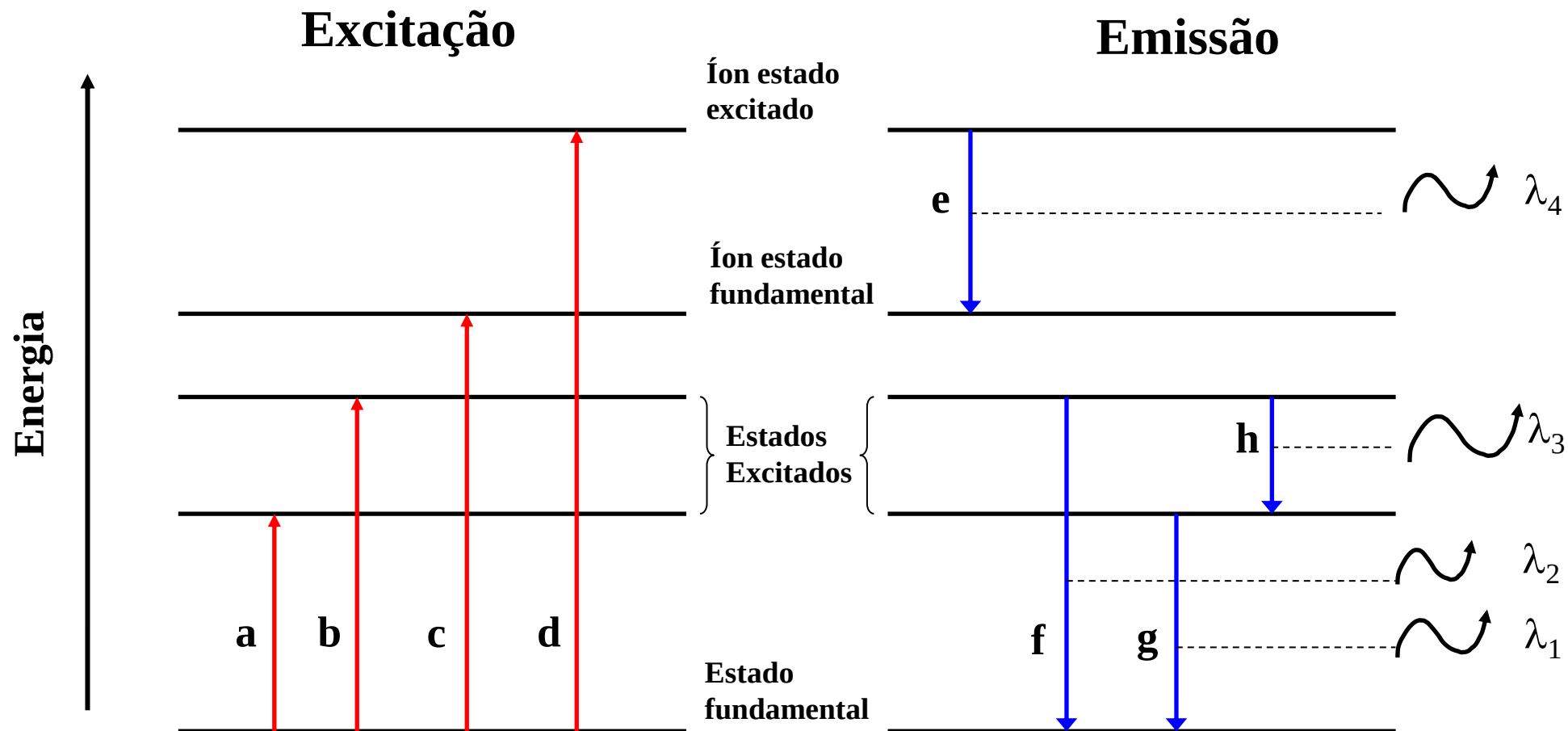


Diagrama de níveis de energia para o sódio

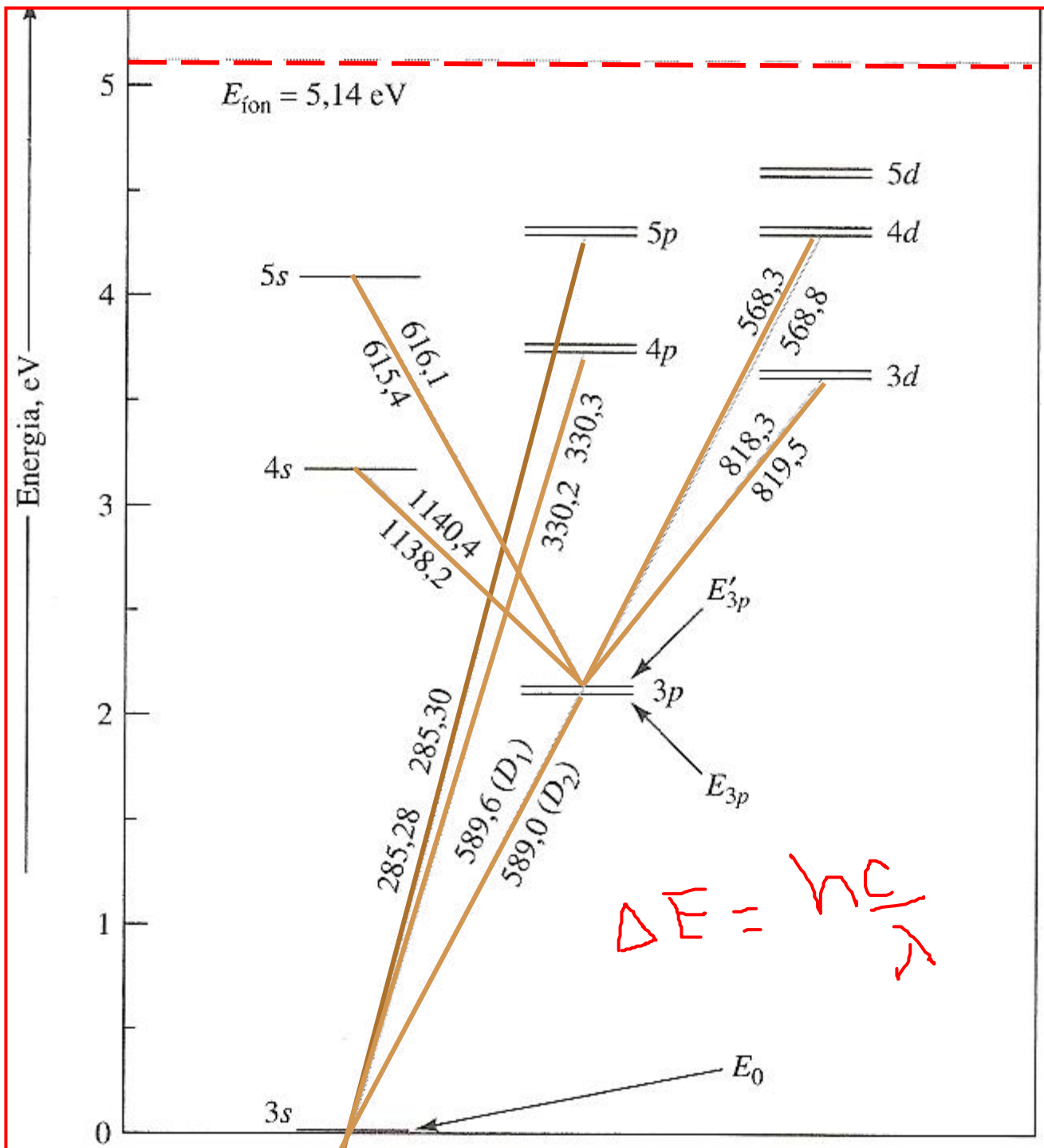
Linhas horizontais representam os orbitais

As linhas verticais representam as transições permitidas. Somente são possíveis as transições que obedecem as regras de seleção.

O conjunto de estados energéticos permitidos para o átomo de um determinado elemento é próprio de sua natureza

$$\lambda = \frac{hc}{(E_{3p} - E_0)}$$

$$\lambda = 589,6 \text{ nm}$$



Sir Alan Walsh (1955)

Walsh descobriu que a maioria dos átomos livres na chama se encontravam no estado fundamental (99 %) e os restantes (1 %) ionizados ou excitados.



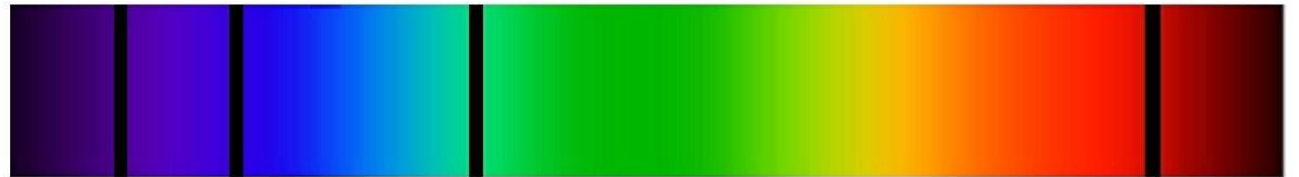
(1916-1998)

Espectro contínuo, de absorção e de emissão

Continuous spectrum



Absorption spectrum

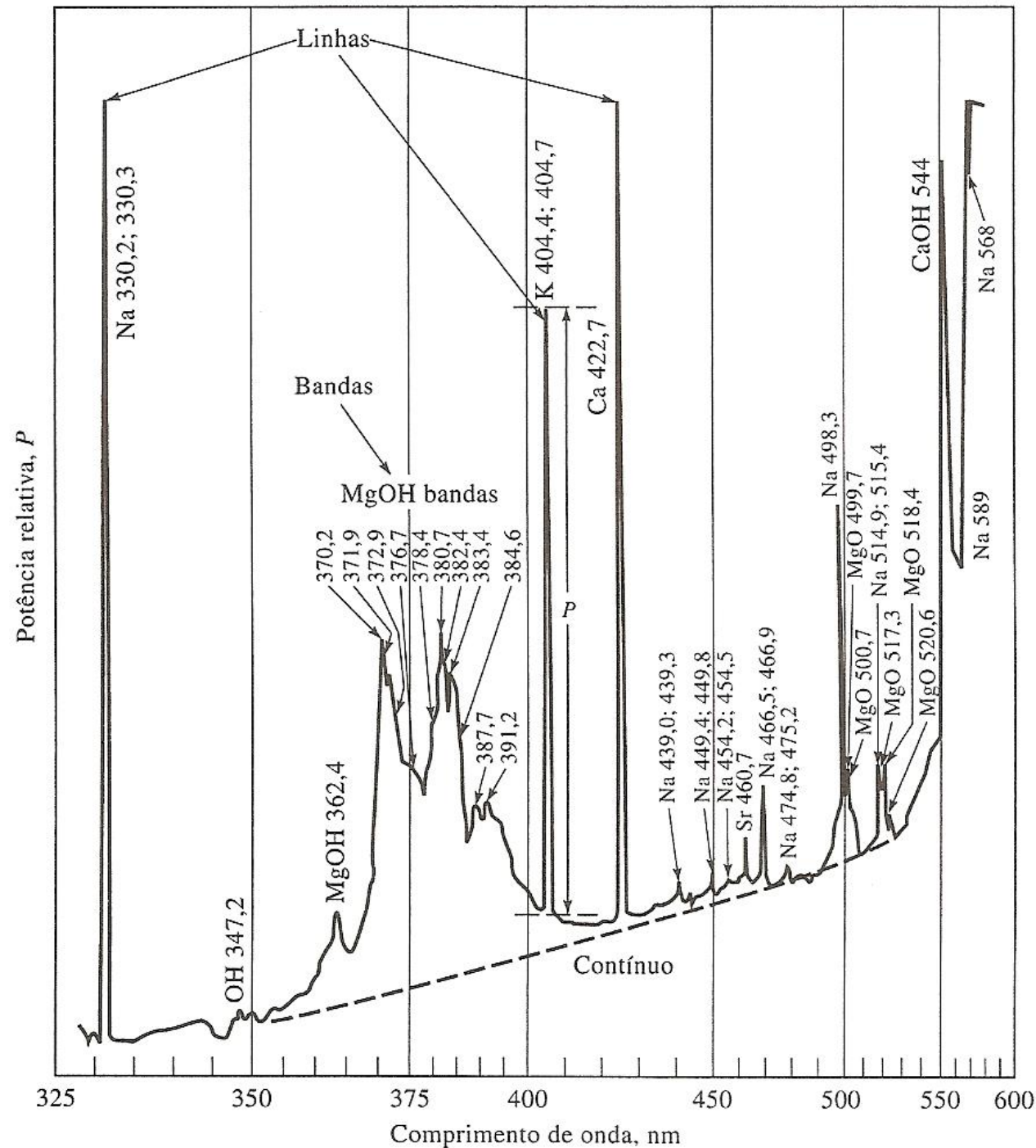


Emission spectrum



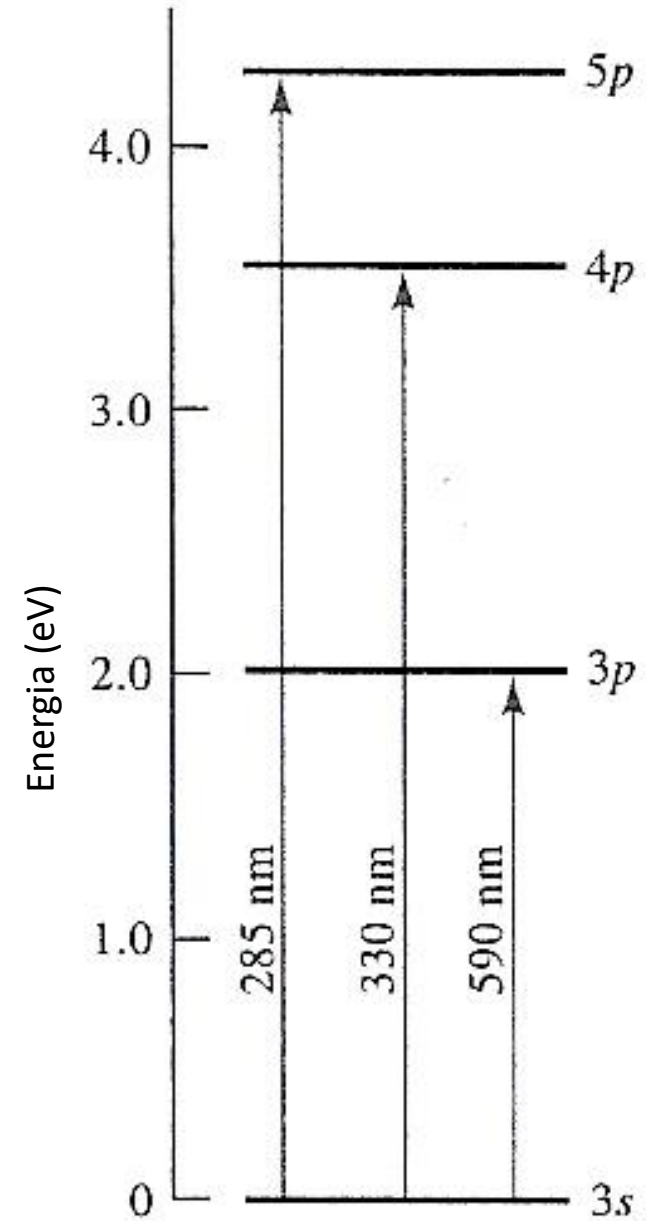
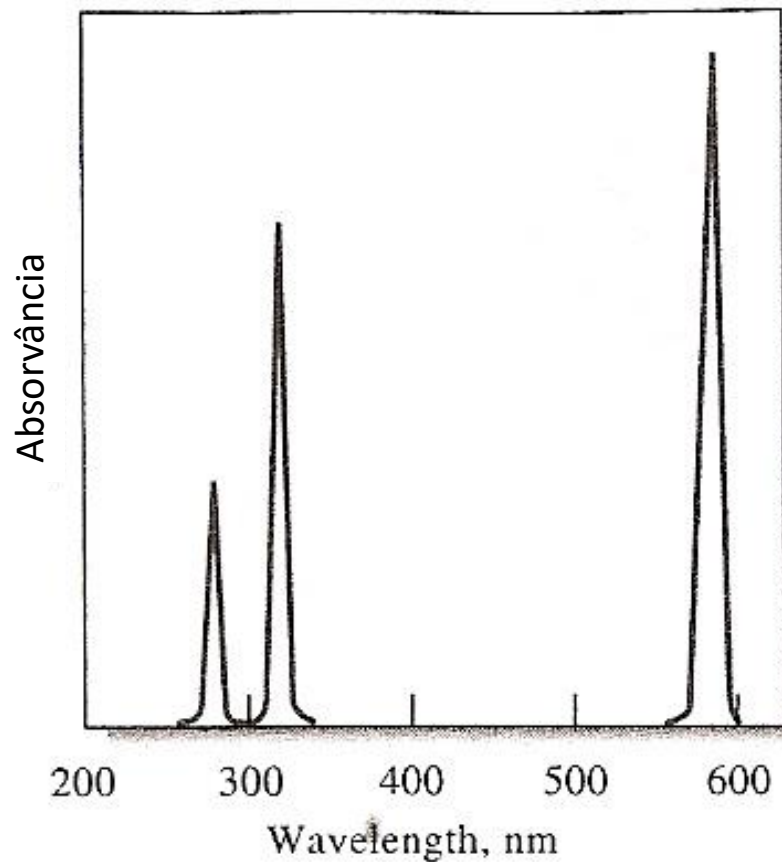
Espectro de emissão de uma solução salina

- Espectro de linhas
- Espectro de bandas
- Espectro contínuo



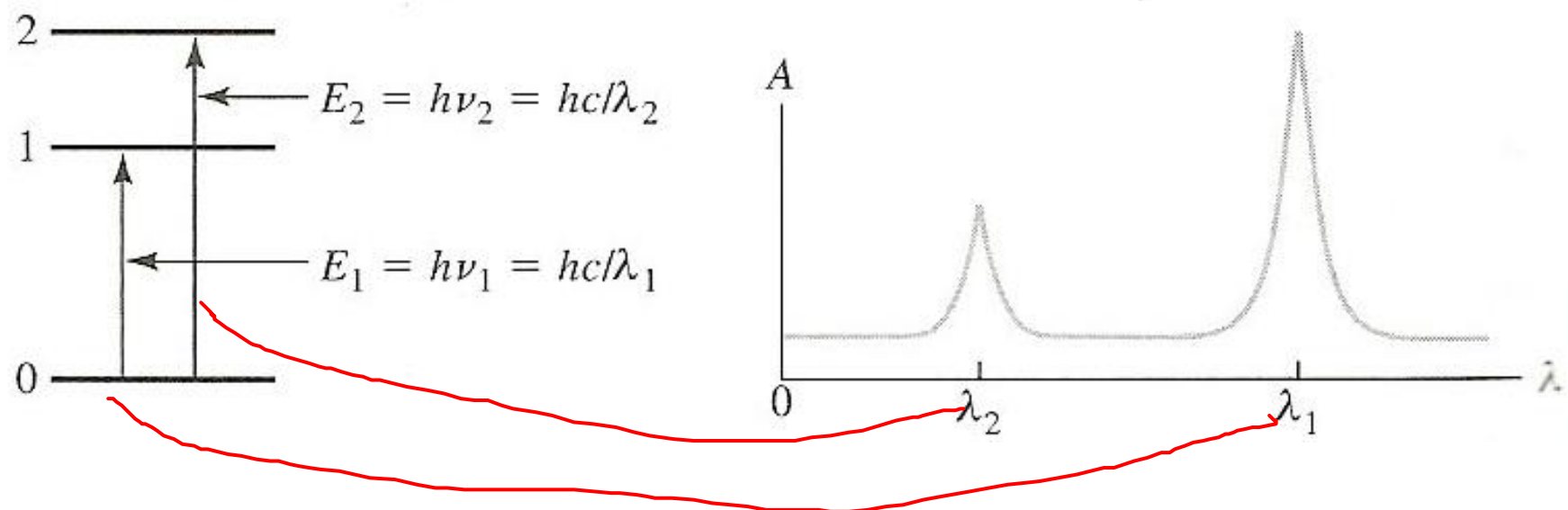
Cada elemento possui seu próprio conjunto característico de níveis de energia e assim, seu próprio e único conjunto de comprimento de onda de emissão e absorção.

espectro
de
absorção



Espectrômetro de absorção atômica moderno





Quando uma amostra absorve luz, a *potência radiante emitida (P_0)* do feixe de luz é diminuído

Potência radiante: Energia/unidade de tempo/unidade de área do feixe de luz (W/m^2)

Transmitância (T): Fração original da luz que passa pela amostra

$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$0 \leq T \leq 1$$

$$\%T = T \times 100$$

$$0 \leq \%T \leq 100\%$$

Absorvância (A): é inversamente proporcional à transmitância

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

Ex: Ausência de absorção $\Rightarrow P = P_0 \Rightarrow T = 1 \Rightarrow A = 0$

90% de luz absorvida $\Rightarrow$ 10% transmitida $\Rightarrow P = P_0/10 \Rightarrow A = 1$

E é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvedora de luz:

Lei de Lambert-Beer

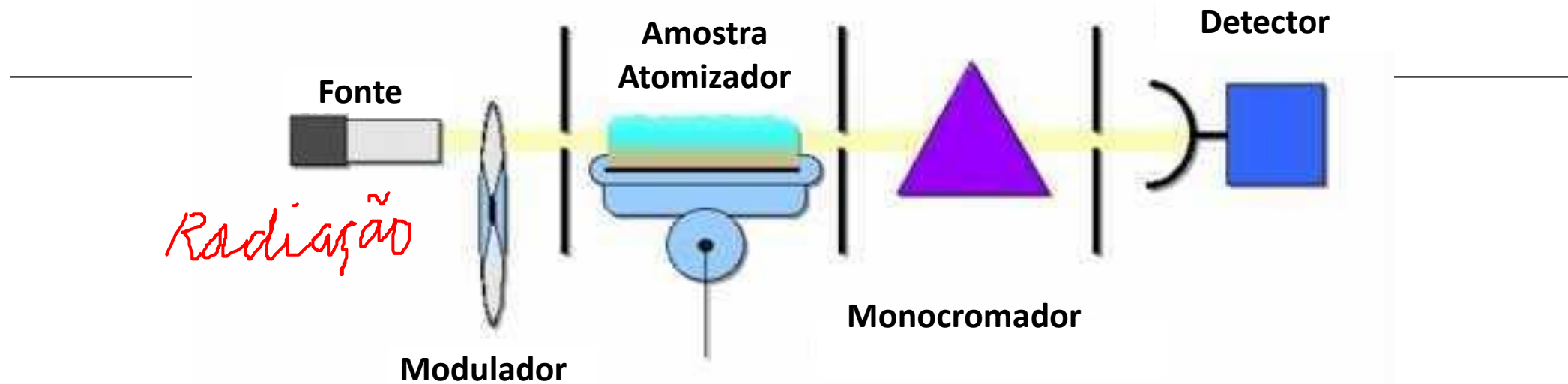
$$A = \varepsilon \times b \times c$$

A = absorvância (adimensional)

b = caminho ótico (cm)

c = concentração (mol.L⁻¹)

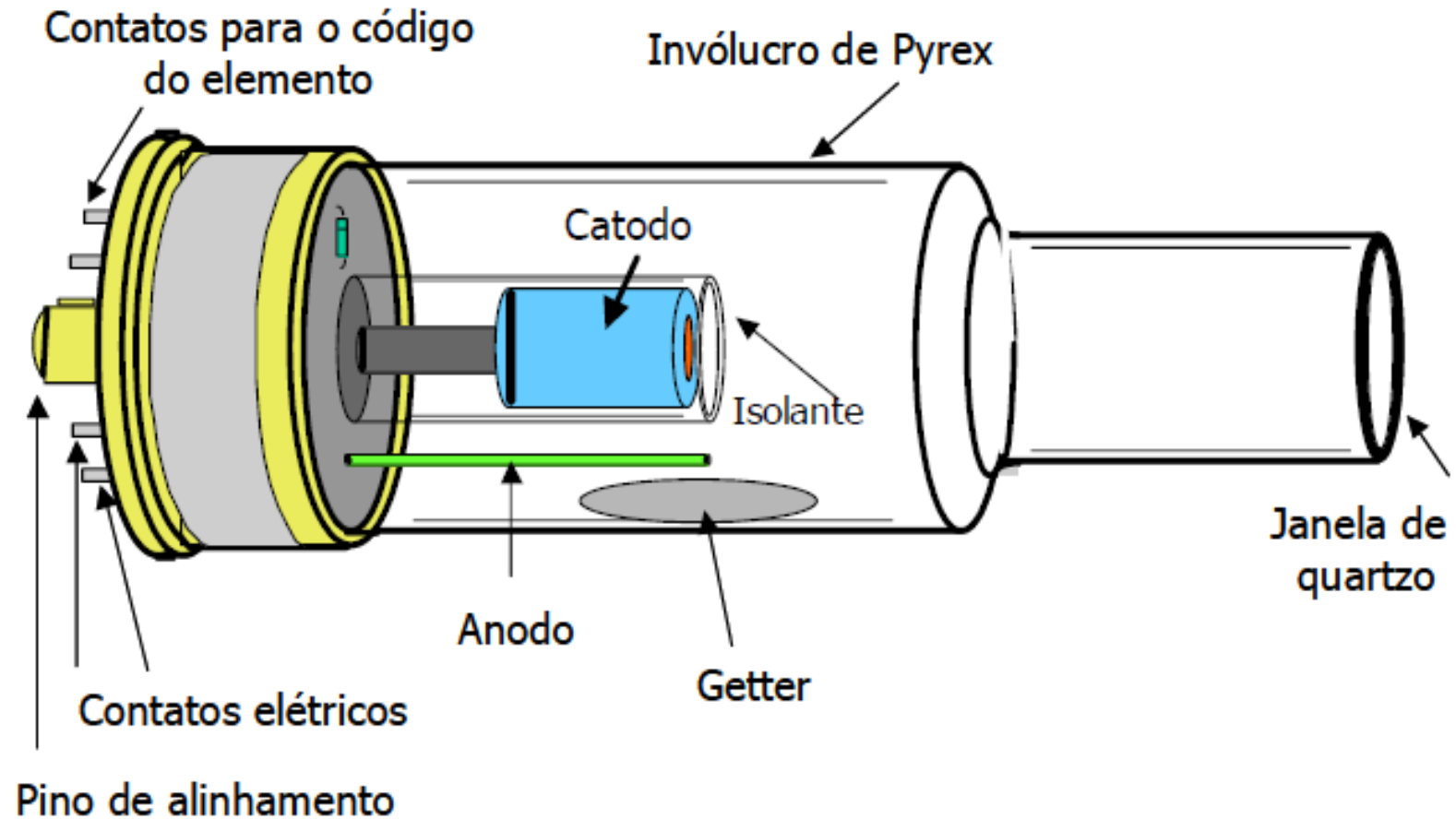
ε = absorvidade molar (mol⁻¹.L.cm⁻¹) $\Rightarrow$ característico de cada substância em cada λ



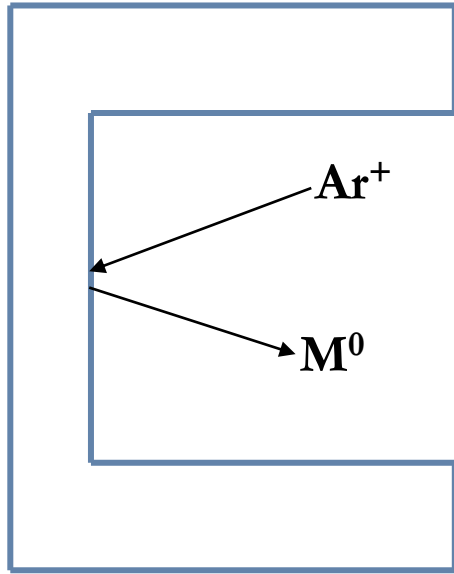
Principais componentes

Fonte, sistema de modulação de sinal,
sistema de atomização (chama ou forno de grafite),
monocromador, detector

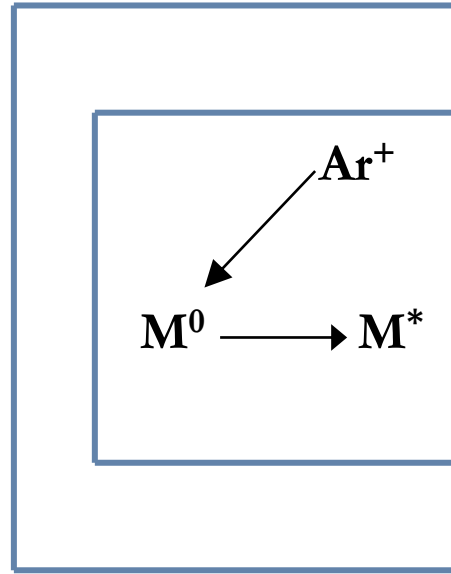
Lâmpada de catodo oco (HCL – hollow cathode lamp)



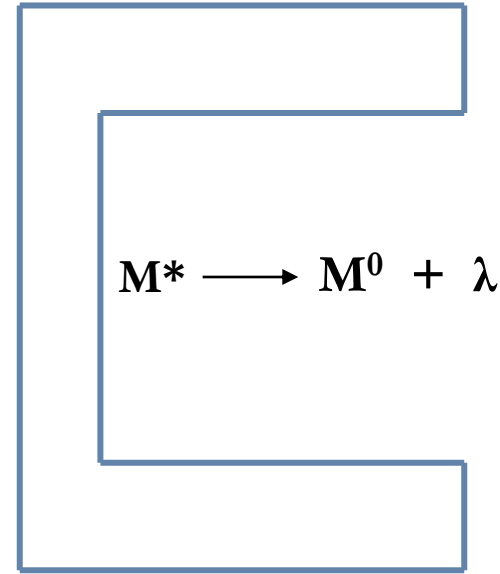
Fonte de Radiação



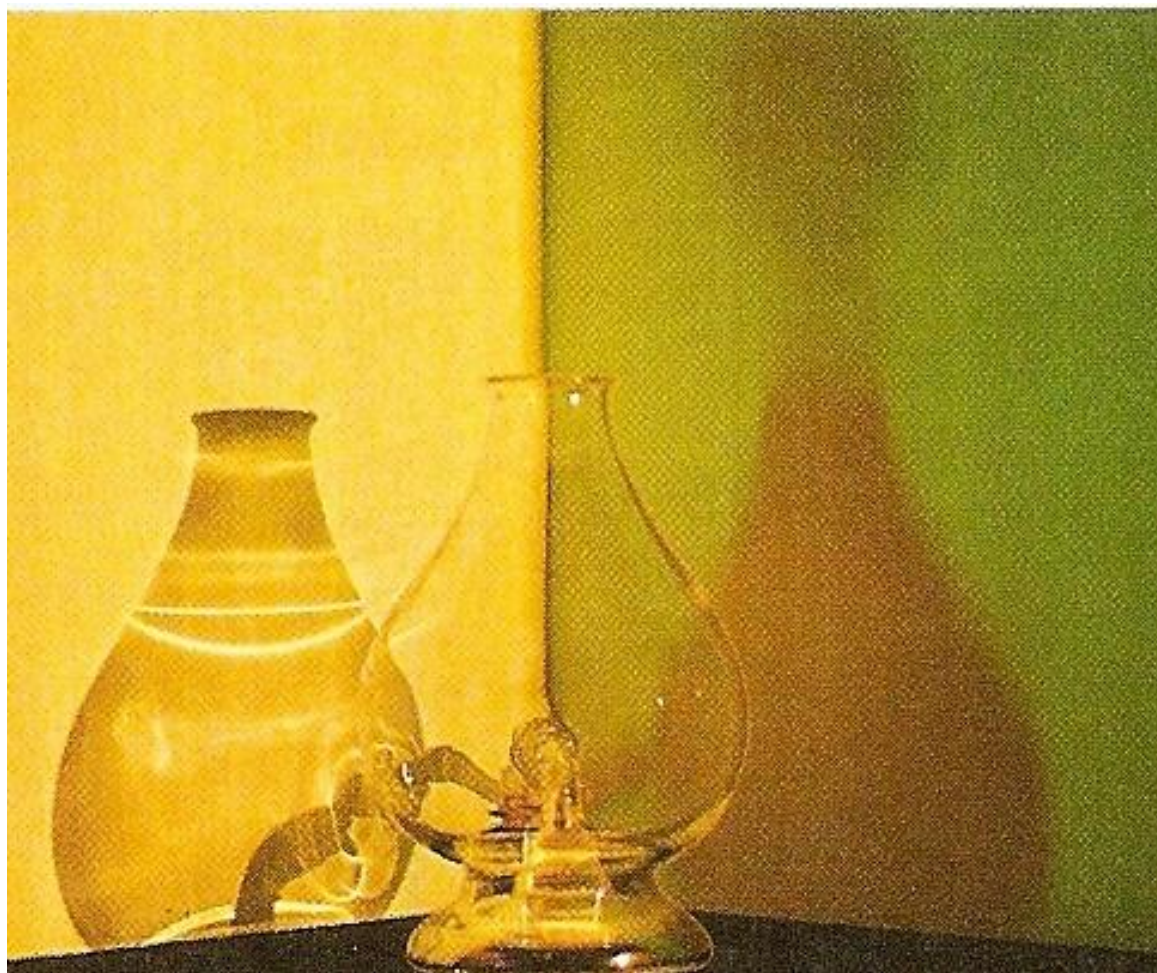
1. Sputtering



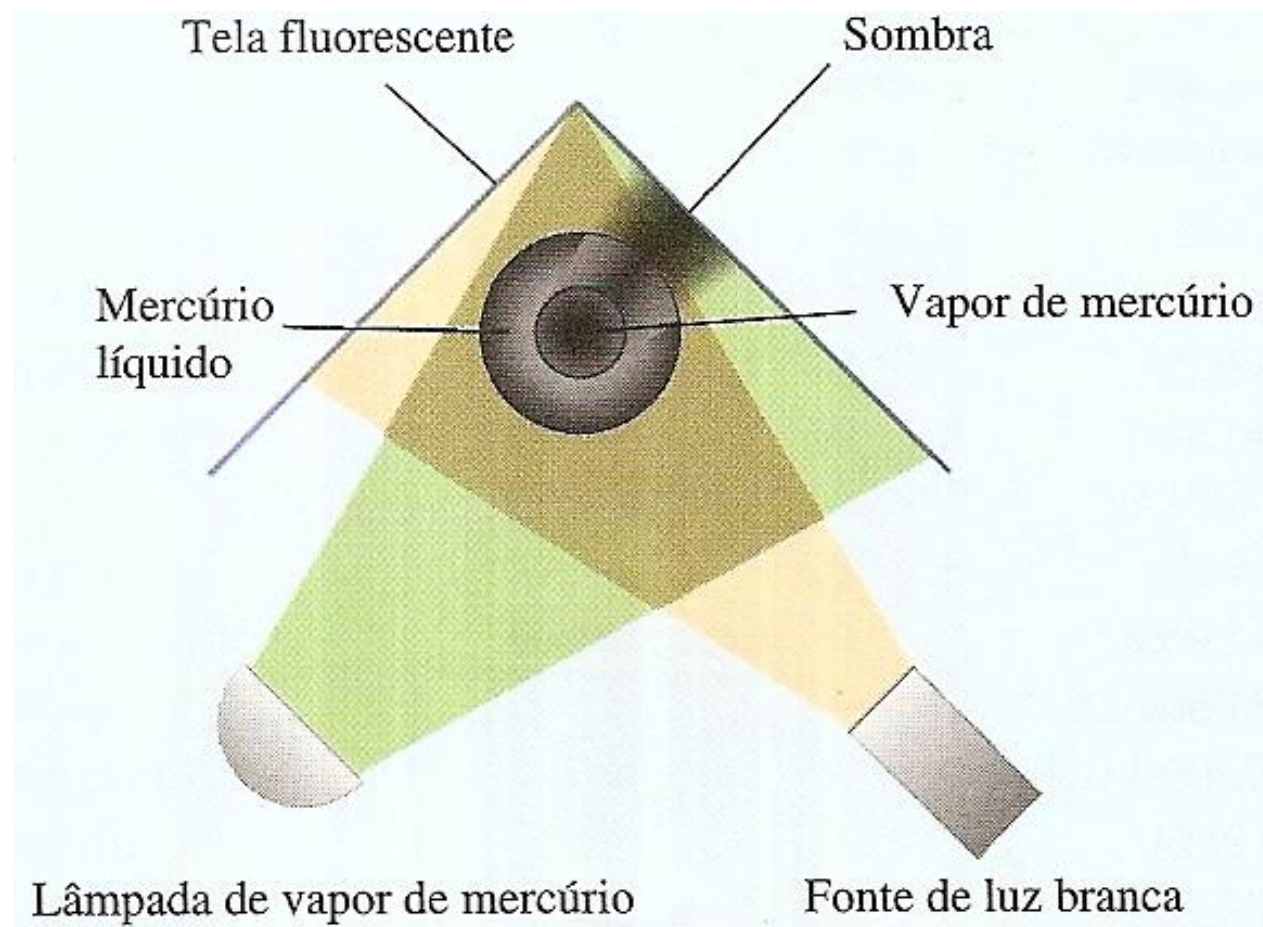
2. Excitação



3. Emissão



Skoog



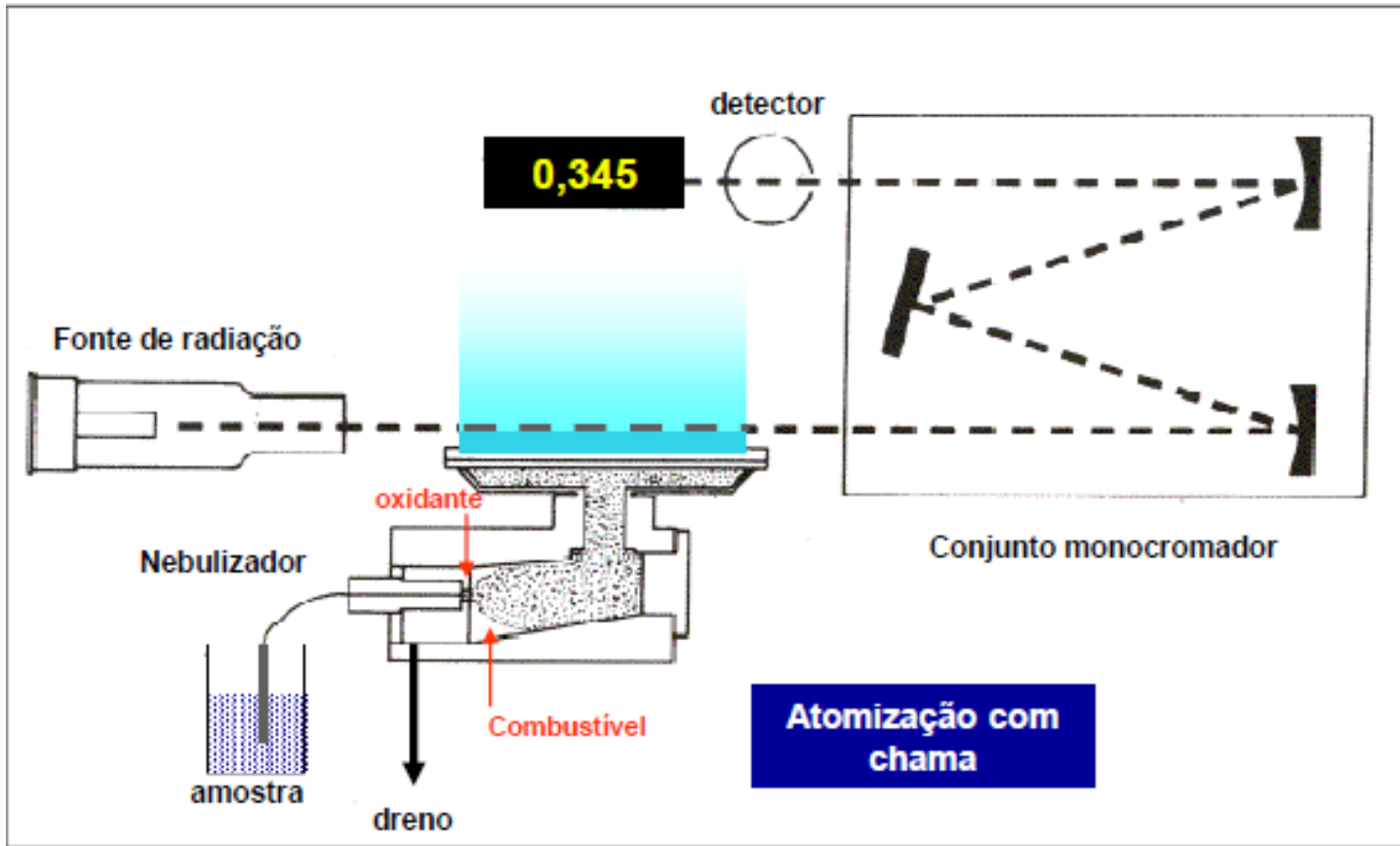
Atomizador

É o lugar onde o analito é atomizado!

A porção do atomizador através do qual o feixe de radiação passa é chamado Volume de Absorção ou Volume de Observação.

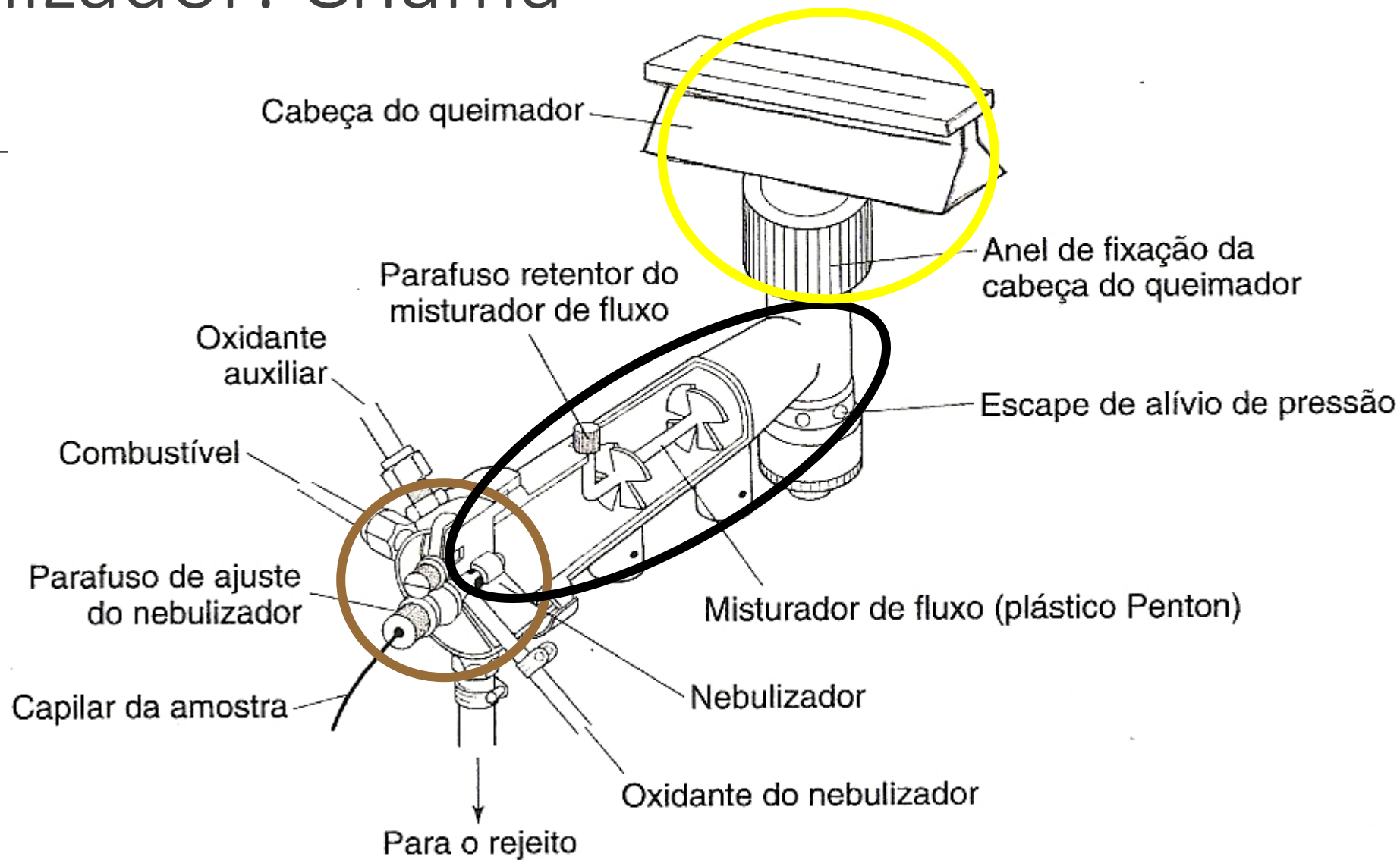
Atomização pode ser em chama ou eletrotérmica (forno de grafite)

Para que ocorra a absorção atômica, os átomos devem estar livres e no estado gasoso e fundamental.



F AAS (flame
atomic
absorption
spectrometry)

Atomizador: Chama



Chama

A chama deve vaporizar e converter a amostra tanto quanto possível em átomos gasosos.

Parâmetros importantes:

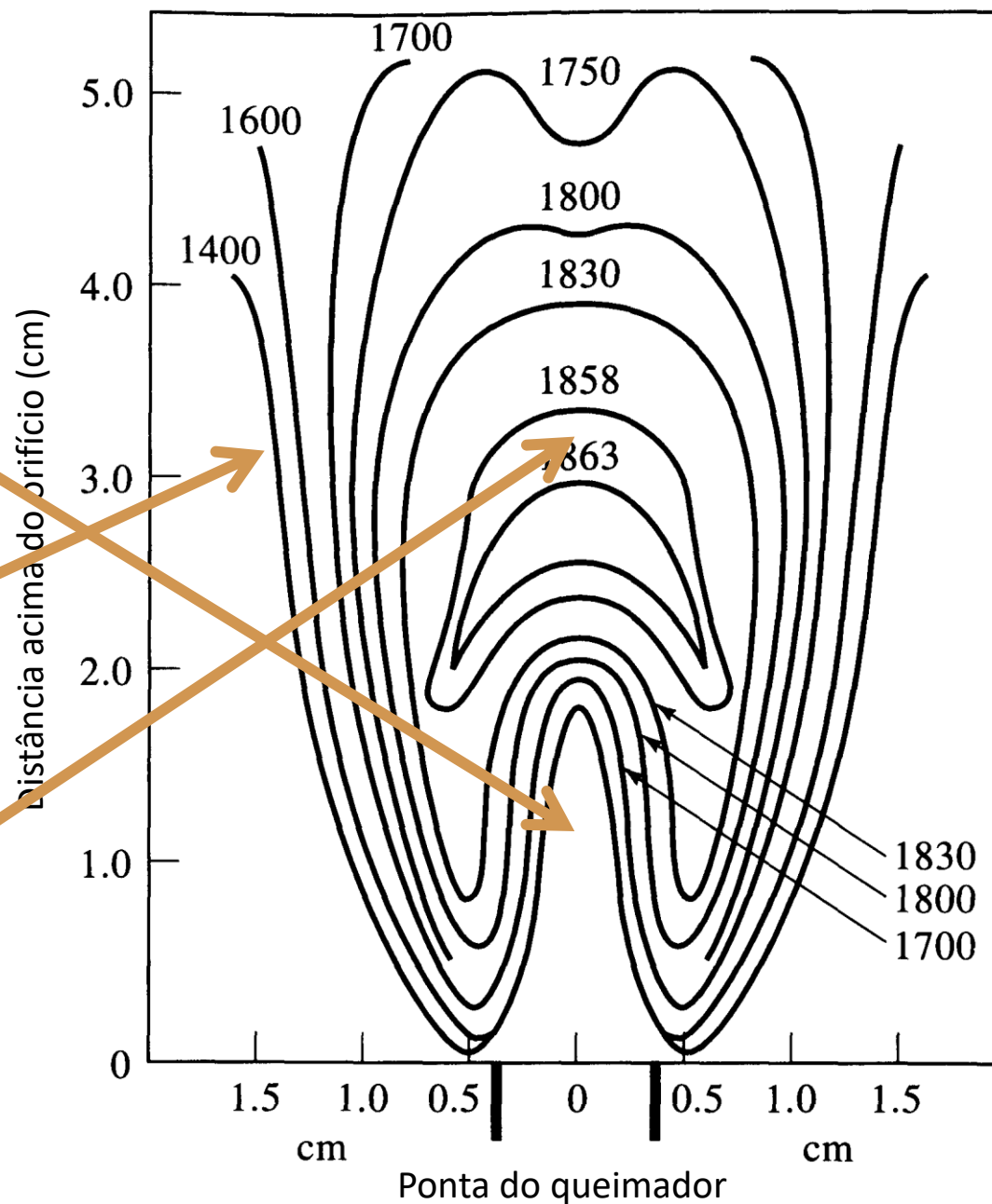
- energia térmica (temperatura),
- ambiente químico para produção de átomos,
- velocidade de queima (tempo de residência),
- Transparência (particularmente no UV distante),
- segurança de operação.

Estrutura de Chama

Região de combustão primária: decomposição inicial, fragmentos de moléculas, fria, pouca estabilidade térmica

Região de combustão secundária: fria, conversão de átomos em moléculas estáveis, óxidos.

Região interzonal: mais quente, composta de átomos livres, usada em emissão, maior estabilidade térmica



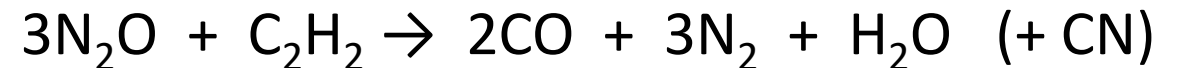
Tipos de chamas

Chama ar-acetileno (10 cm): ~2300°C, chama “universal” para cerca de 30-35 elementos.



Completamente transparente em uma ampla faixa spectral.

Chama óxido nitroso-acetileno (5 cm): ~2800 °C, chama redutora para elementos refratários com alta afinidade pelo oxigênio, forte emissão, ionização de alguns elementos.



Limitações: aumenta a ionização de alguns elementos; intensa emissão.

Interferências chama

Interferências químicas:

- As interferências químicas se originam ou na chama ou na solução da amostra:
- Atomização incompleta (fase sólida ou condensada);
- Reação dos átomos vaporizados com outros átomos ou radicais presentes na fase gasosa.

ANALITO	INTERFERENTE	REAGENTE
Mg, Ca	Al, Si, PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	La / Libertador
Mg, Ca	Se, Te, Al, Si, NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	EDTA / Protetor

Agentes Libertadores: são cátions que reagem seletivamente com ânions e evitando, assim, sua interferência na determinação de um analito catiônico.

Agentes Protetores: são reagentes que formam um complexo estável volátil com o analito, evitando a interferência provocada por ânions que formariam compostos não voláteis com o analito.

Interferência química

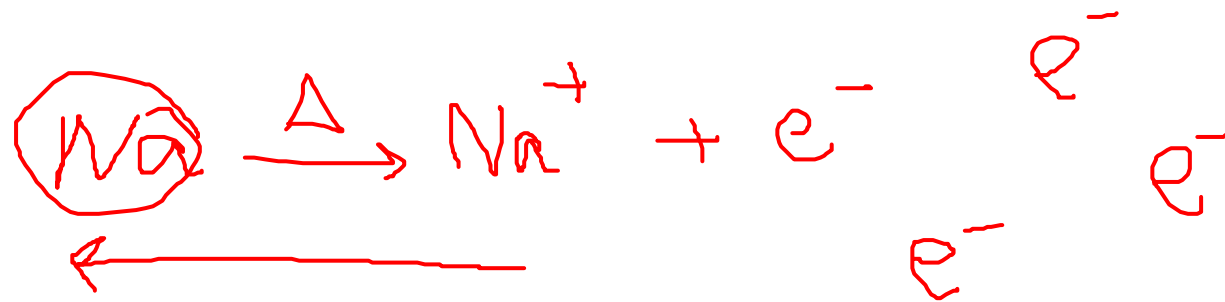
FASE CONDENSADA: podem ser minimizadas:

- Reduzindo o tamanho da partícula;
- Tempo de espera da amostra na chama.

FASE SÓLIDA:

- Aumentam com diminuição da temperatura da chama;
- Formação de óxidos: solução – chama redutora.

ALGER



Interferência de ionização: o analito é parcialmente ionizado em chamas quentes conduzindo a uma diminuição do sinal.

- Podem ser removidos ou reduzidos através da adição de excesso de um elemento que ioniza mais facilmente do que o analito;
- Tampão de ionização: reduz ionização do analito.

Interferências Físicas: atuam na nebulização, transporte, aspiração, evaporação do solvente, vaporização do analito.

- Viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor, temperatura.
- Ajuste de matriz, técnica adição de analito

Interferências espectrais



Sobreposição das linhas analíticas;



Espalhamento da radiação;



Absorção molecular;



Podem ser evitadas:

Chama mais quente;
Corretores de fundo: D_2 ,
Zeeman
Diluição.

Efeito do solvente orgânico

A maioria dos solventes orgânicos possui menor viscosidade e tensão superficial, quando comparados com a água;

Facilmente aspirados, finamente nebulizados;

Uma alta proporção da solução atinge a chama;

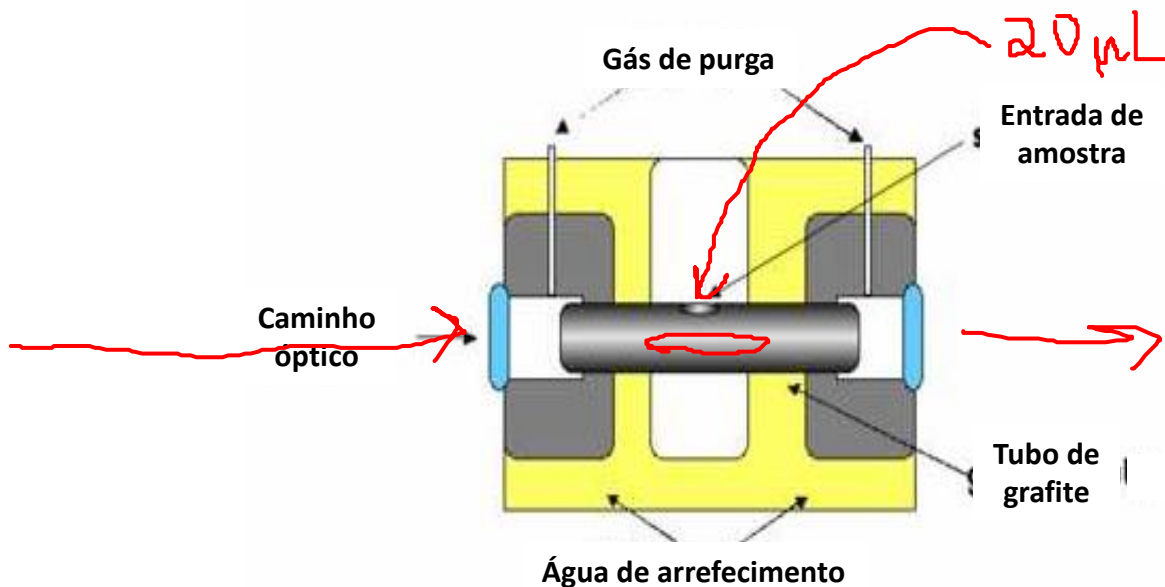
Aumento no grau de atomização.

Sistema de atomização: forno de grafite

- Sistemas eletrotérmicos (Líquidos e sólidos)

ET AAS

Forno de grafite



- Amostra é inserida em um tubo de grafite, aquecido eletricamente

- Maior tempo de residência do vapor atômico

FAAS ppm

- Maior sensibilidade

FG ppb

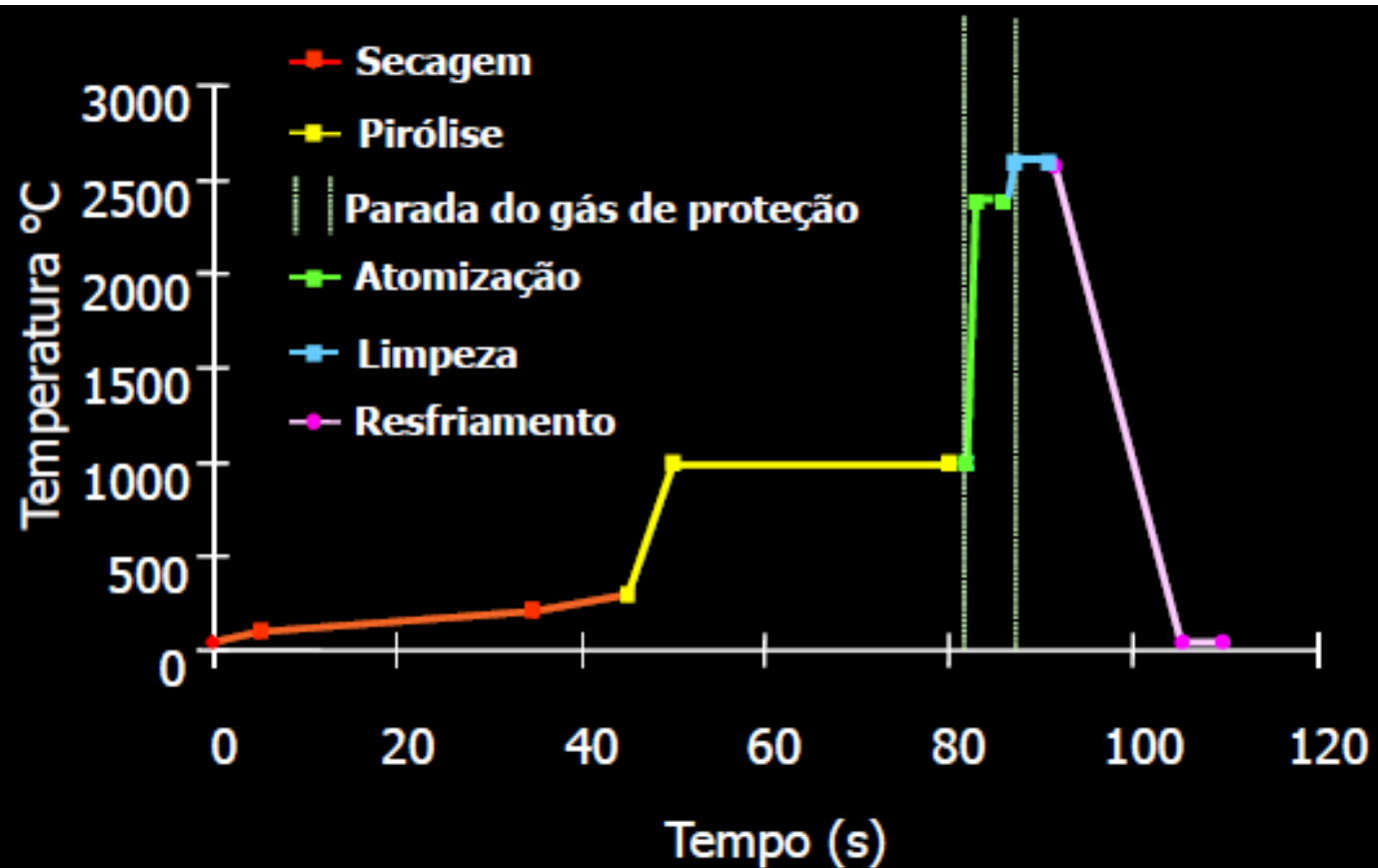
- Pequenos volumes de amostra
- Amostras sólidas

ET(GF)AAS

Ponto crítico: separação térmica entre analito e matriz

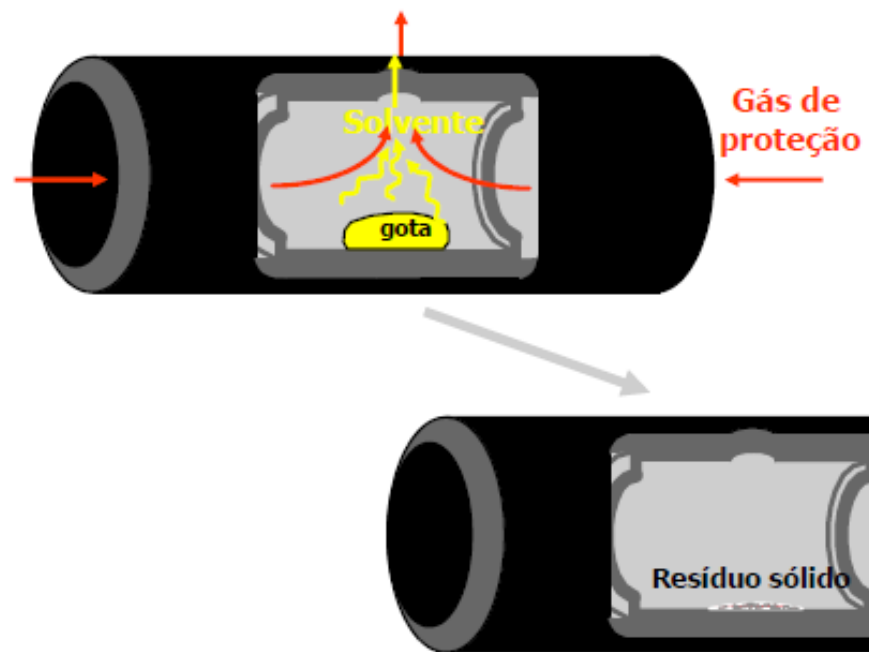
Programa de aquecimento:

- Em que consiste?
- Como estabelecer?

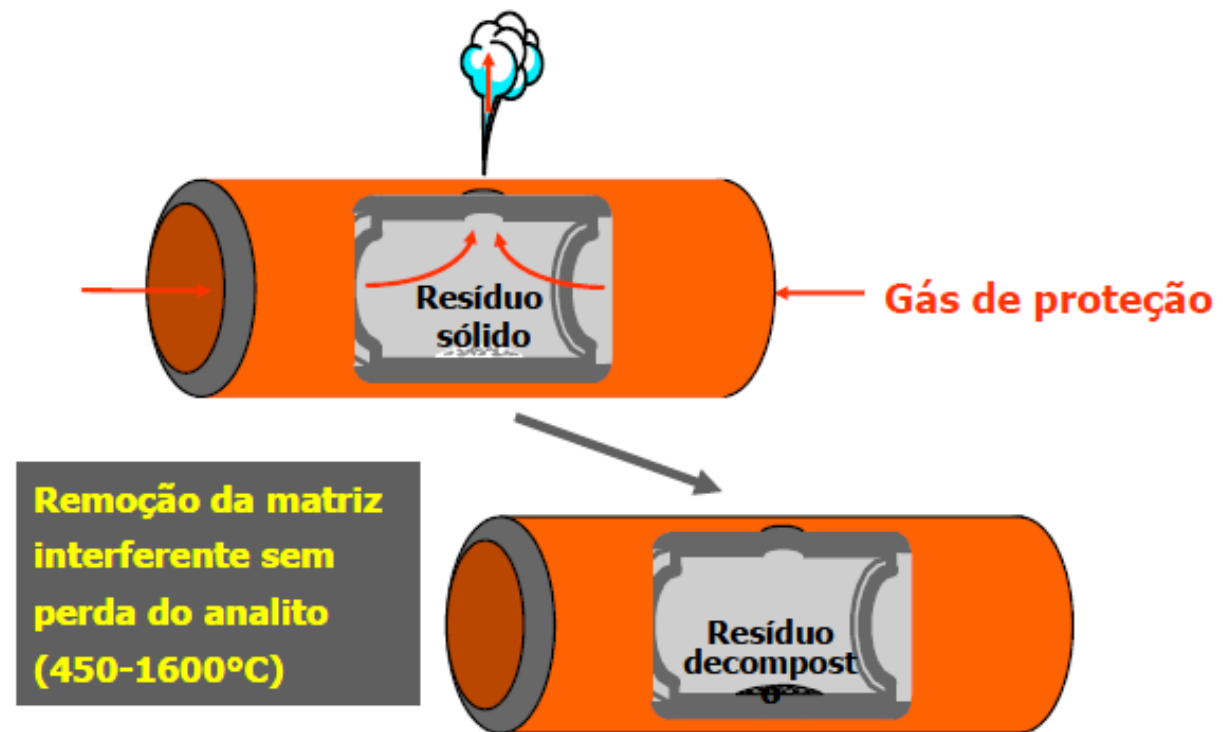


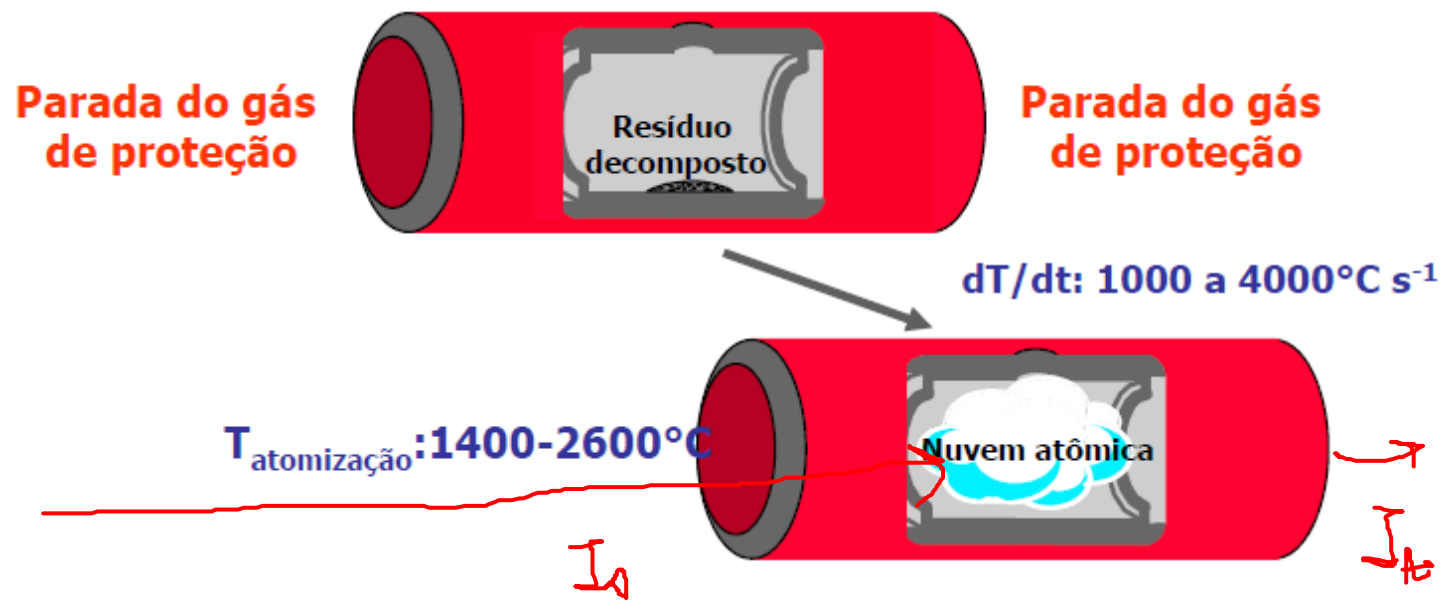
Programa de aquecimento

Secagem



Pirólise





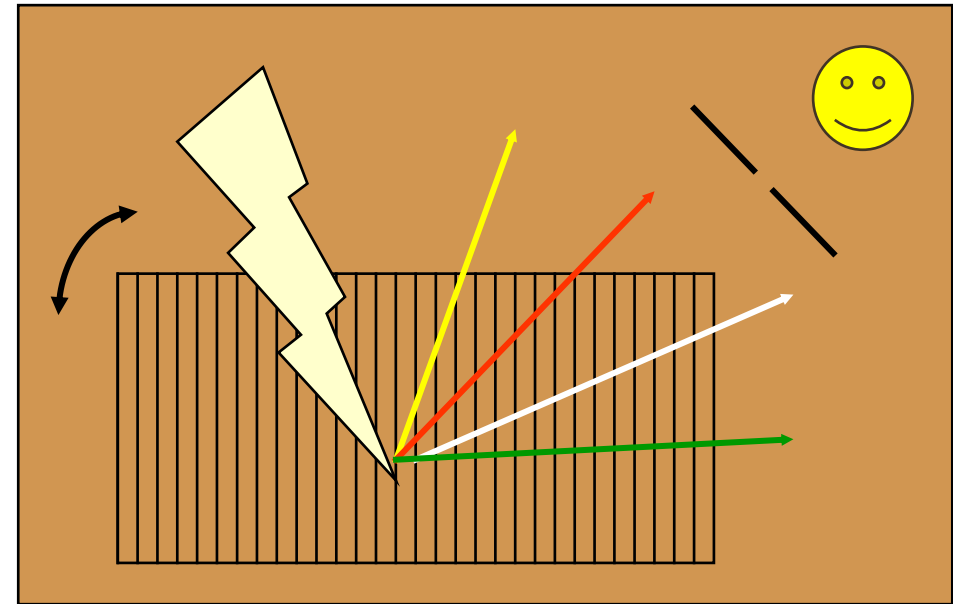
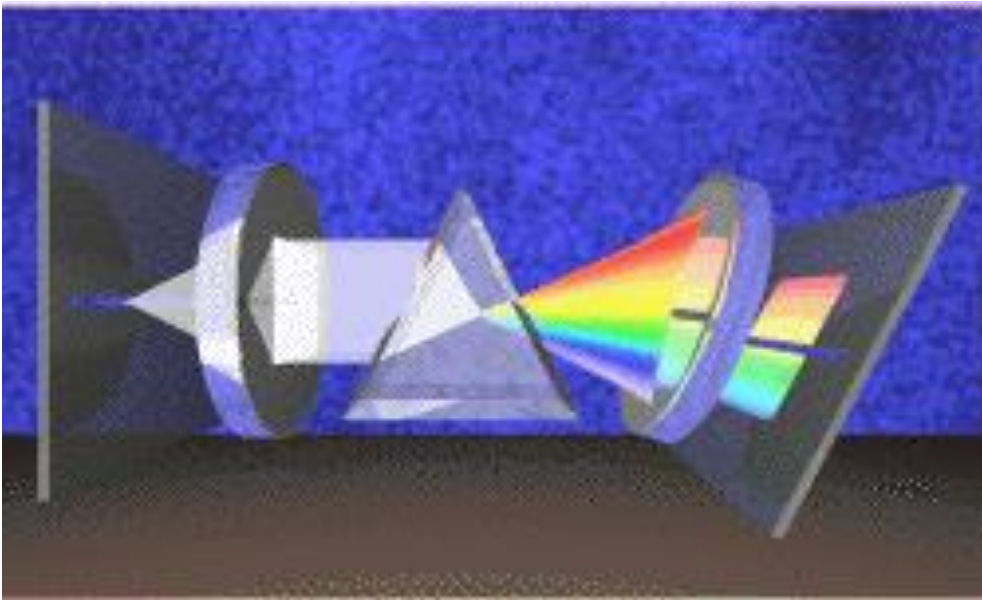
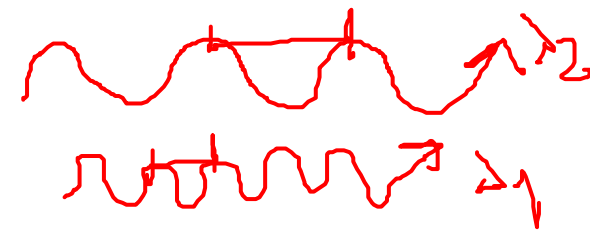
Atomização



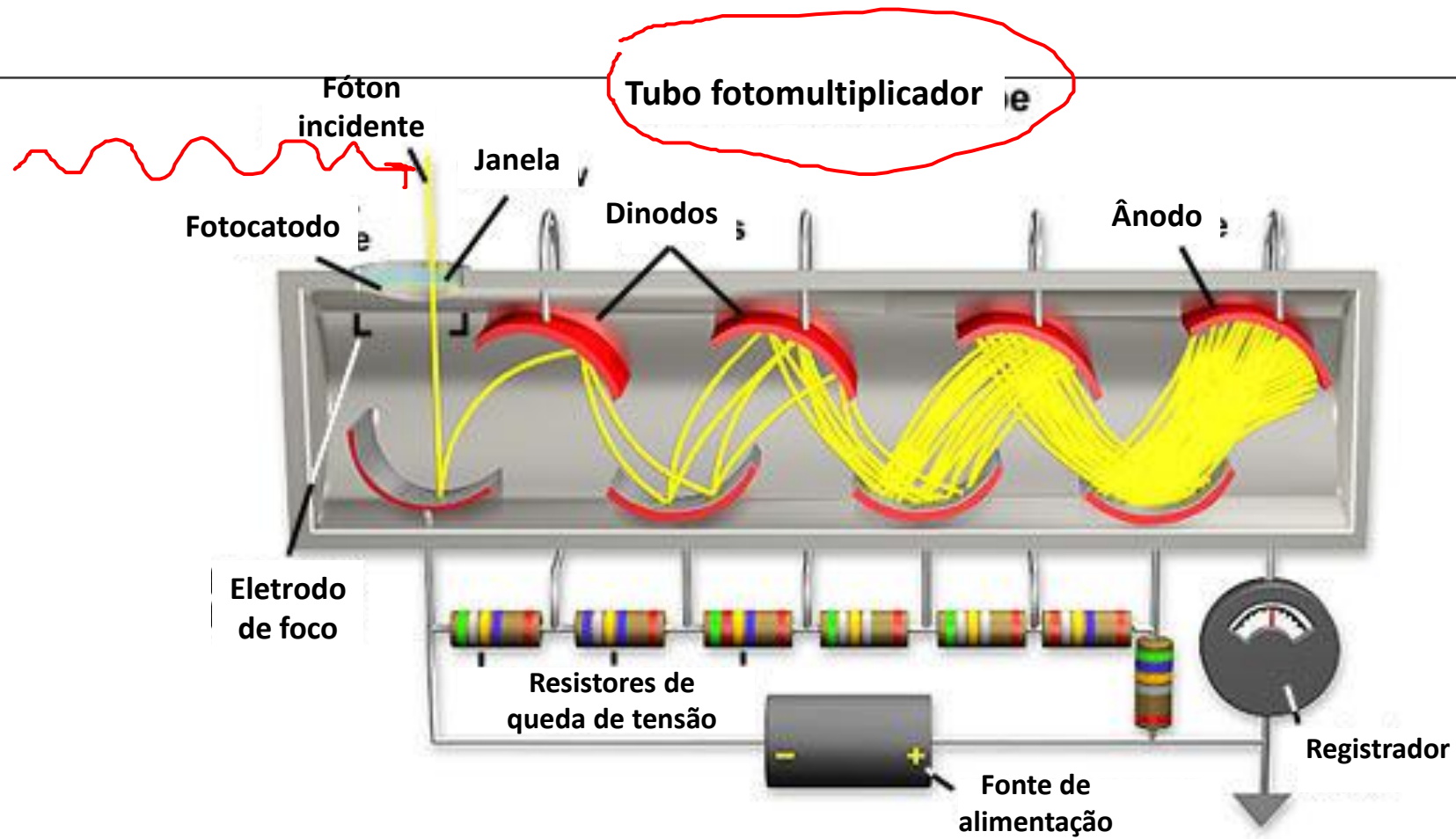
Monocromador

Dispersão e separação da radiação:

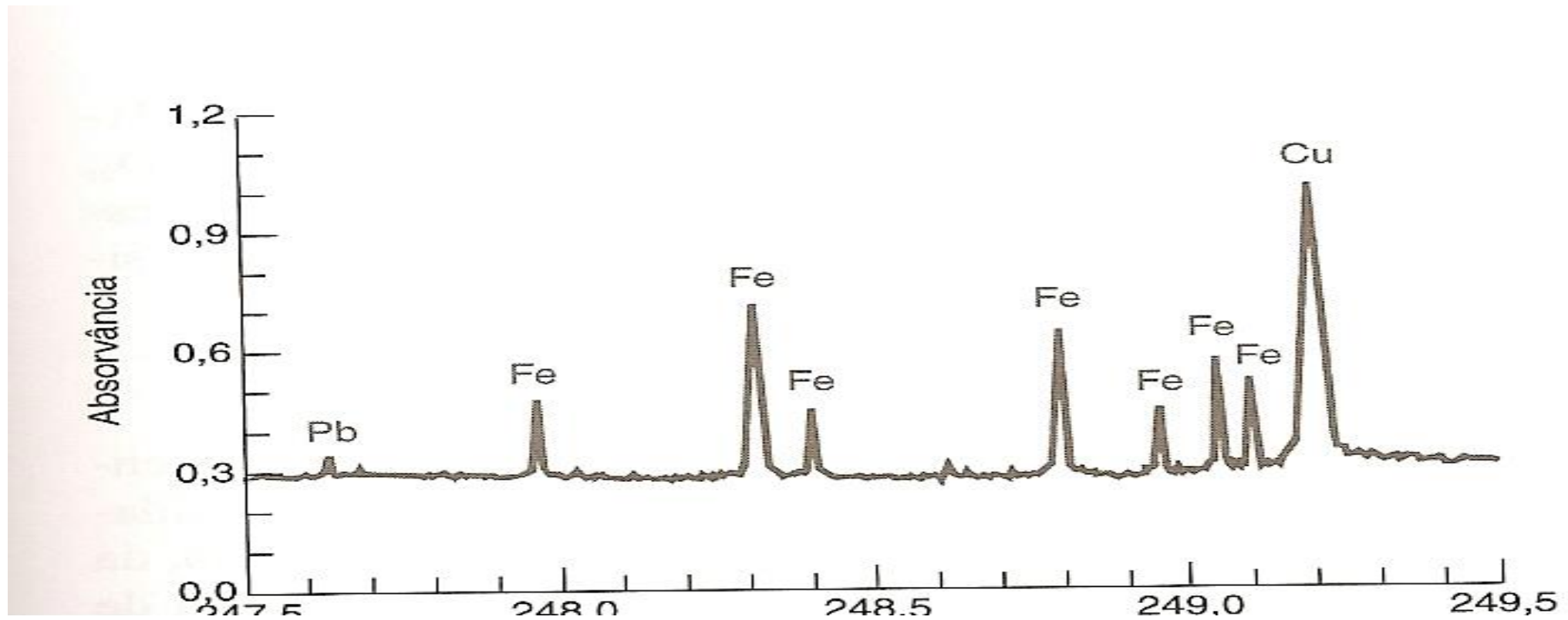
- Para selecionar a radiação de λ específico, segundo sua frequência, e separá-la de radiações de concomitantes, de outras transições eletrônicas do elemento de interesse e da radiação emitida pelo próprio atomizador (chama ou forno de grafite) utiliza-se monocromadores.



Detector



Radiação de fundo

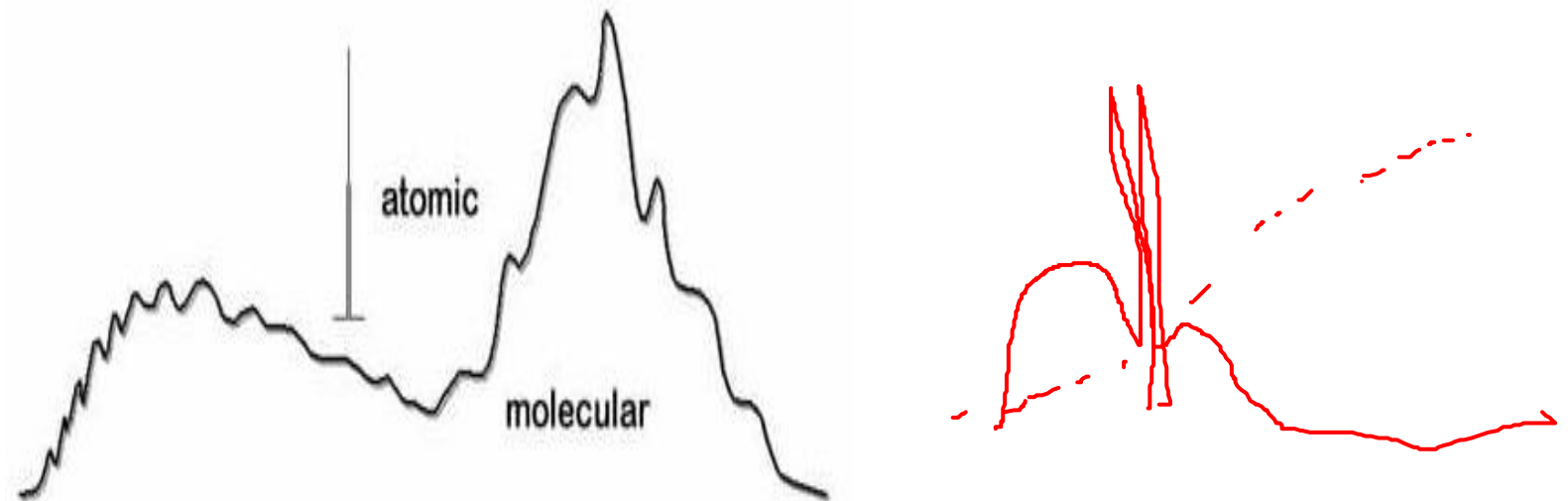


Absorção atômica...Background

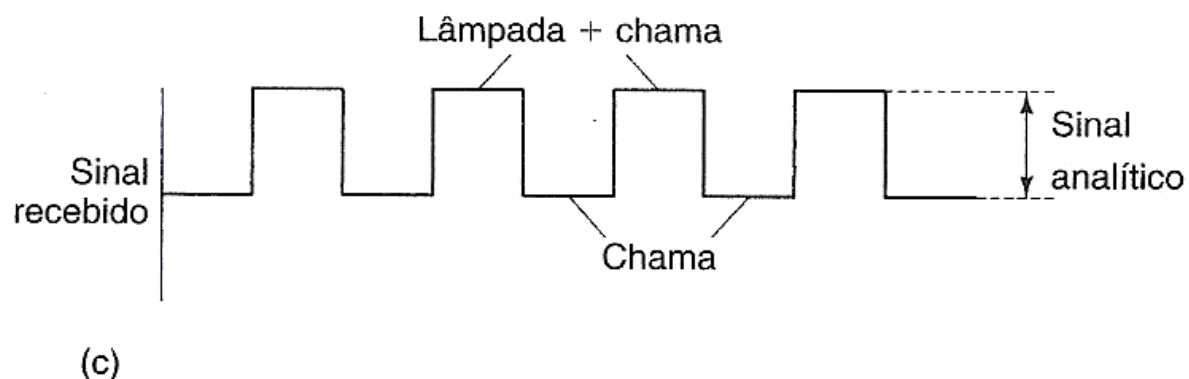
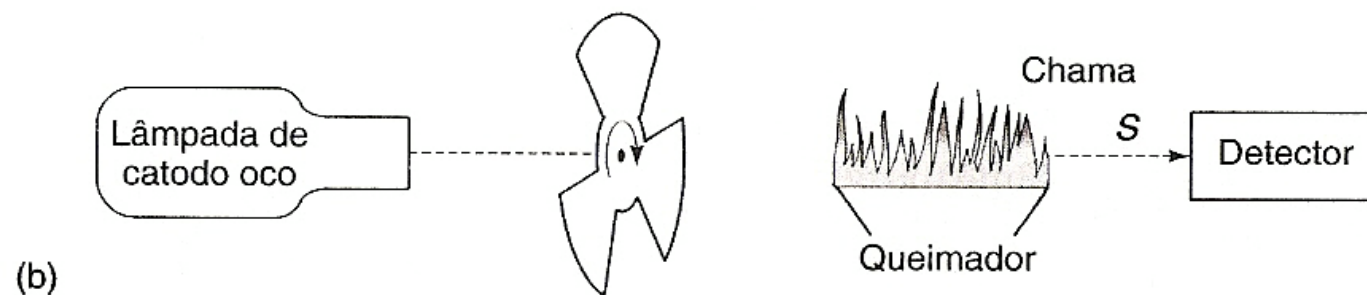
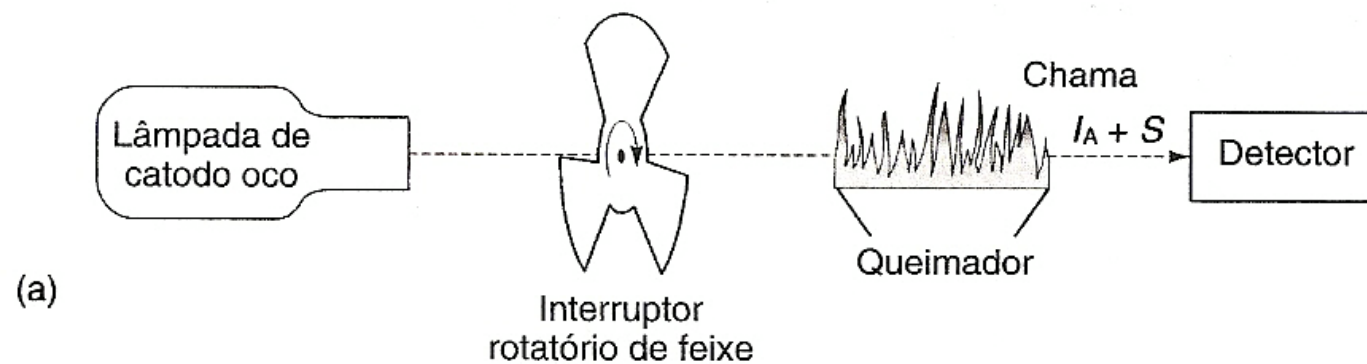
Radiação de fundo provocada pela presença de espécies moleculares

CN, C₂, etc.

Estas espécies podem provocar, absorção, emissão ou espalhamento

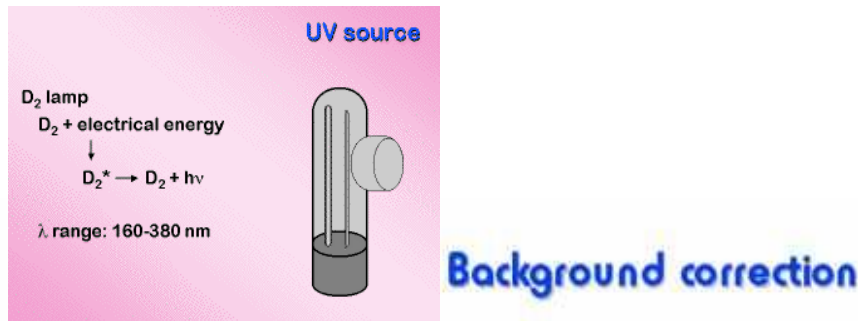


Correção da radiação de fundo

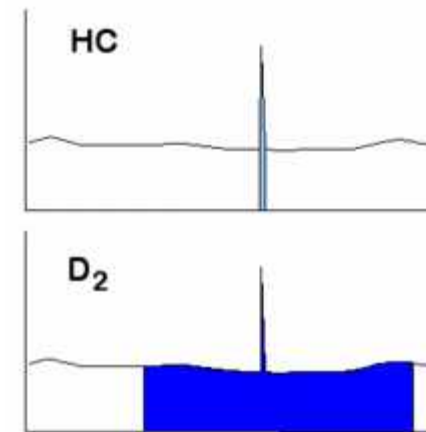
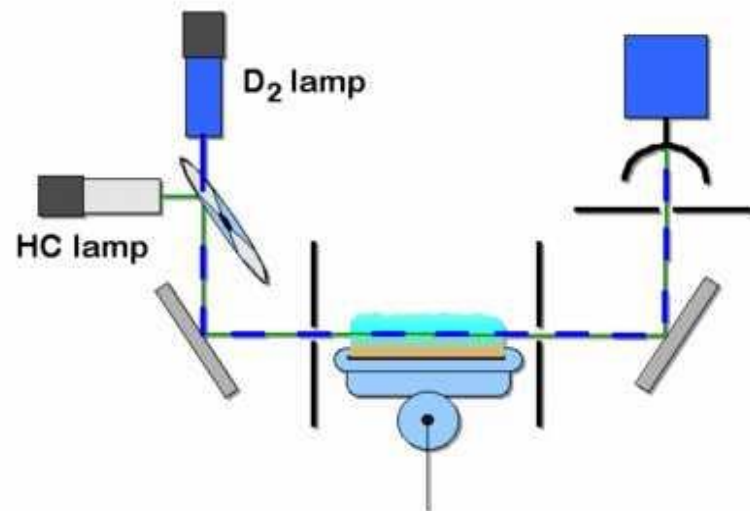


Absorção atômica...Background

Correção com lâmpada de deutério



**Sistema eletrônico
diferencia os dois sinais**

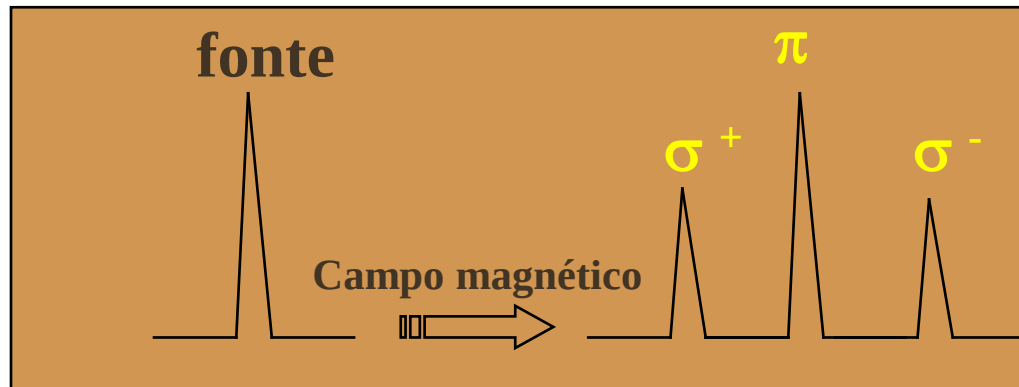


Absorção atômica...Background

Correção com efeito Zeeman

Efeito Zeeman

Quando o vapor atômico é submetido a um forte campo magnético os níveis eletrônicos são desdobrados



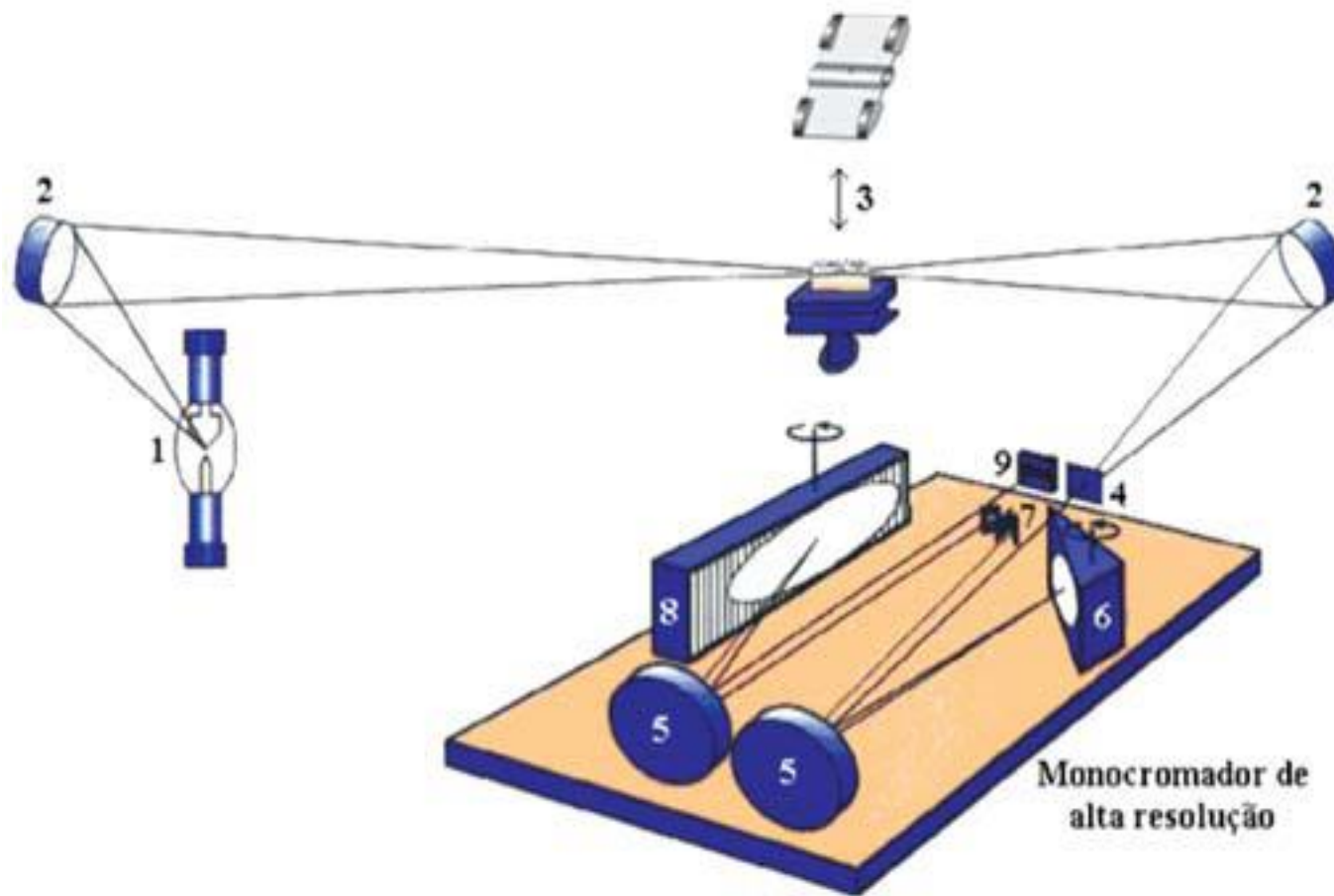
π : amostra + background
 σ^+ : background

$$\pi - \sigma^+$$



Sinal analítico

Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua – HR CS AAS



1. Lâmpada de Xe
2. Espelhos focalizadores
3. Atomizador
4. Fenda de entrada
5. Espelhos parabolóides
6. Prisma
7. Fenda intermediária
8. Rede Echelle
9. Detector CCD

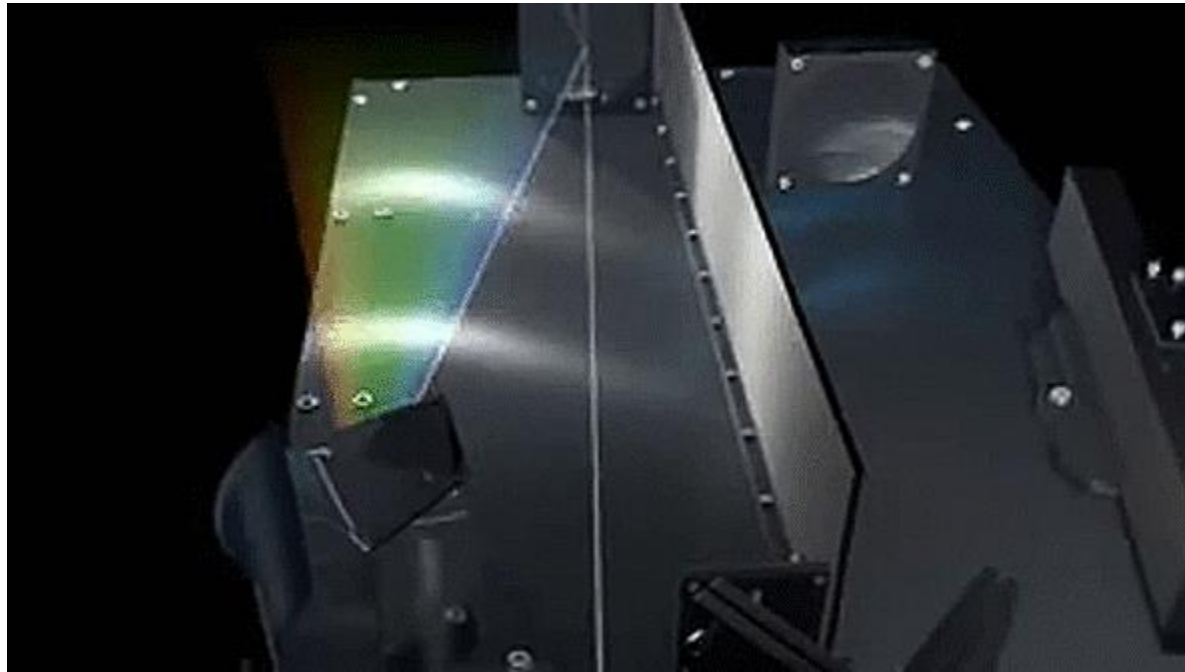
Lâmpada de Xe



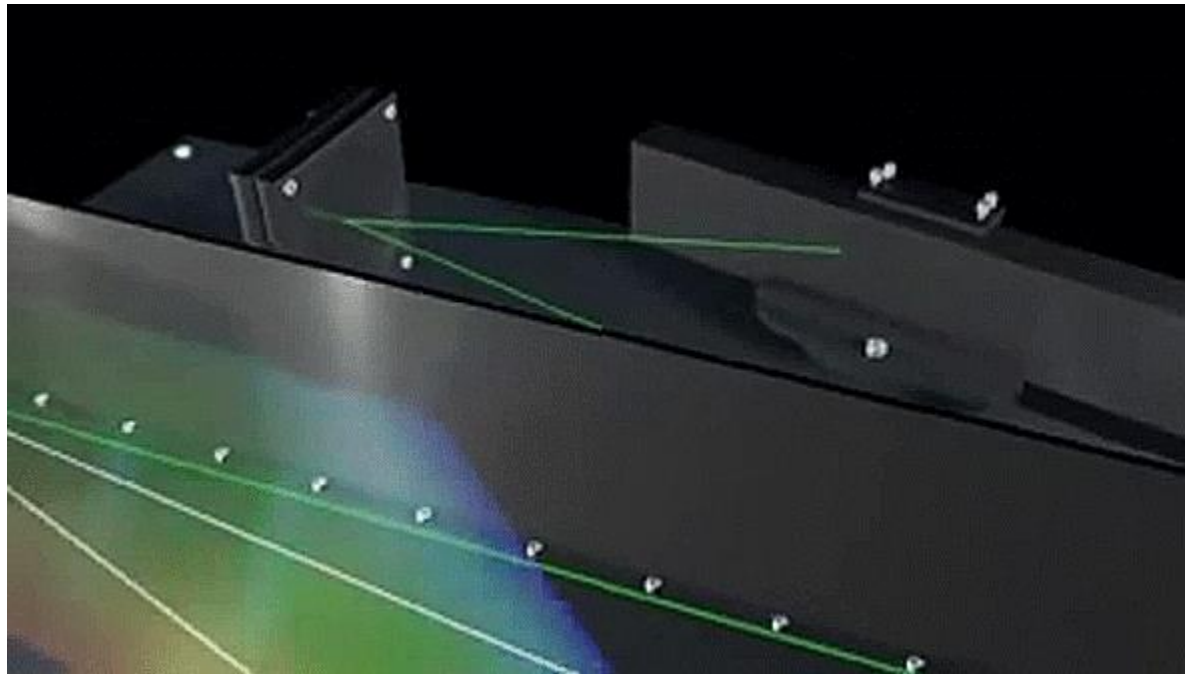
Monocromador duplo echelle



Monocromador duplo echelle



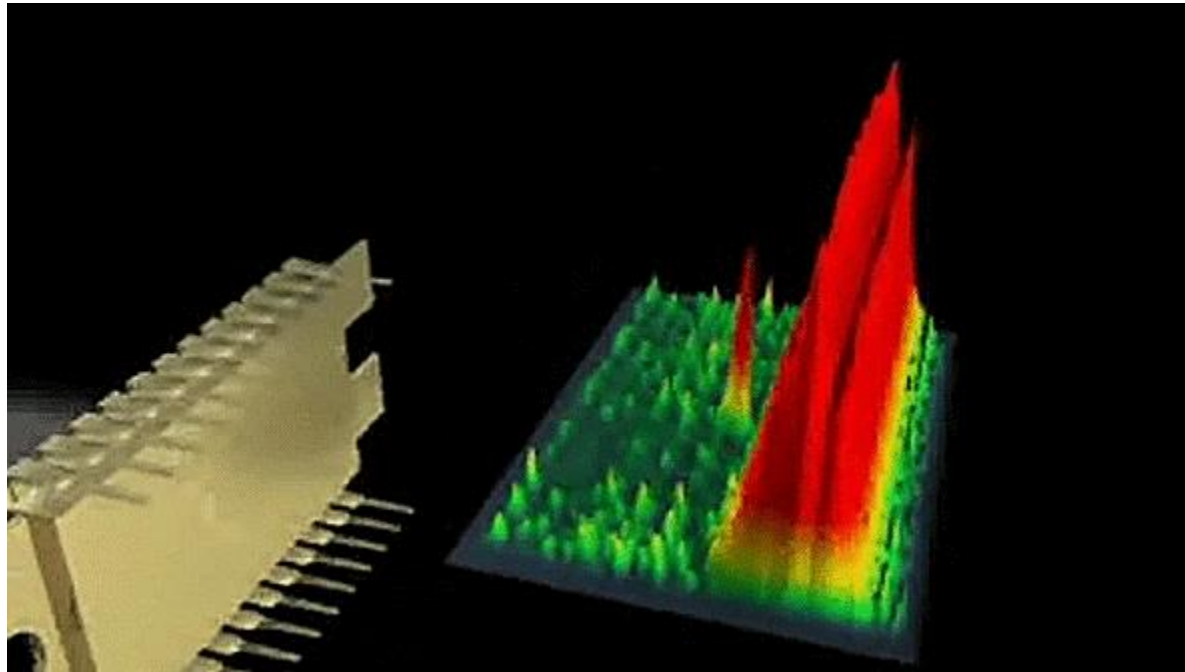
Monocromador duplo echelle



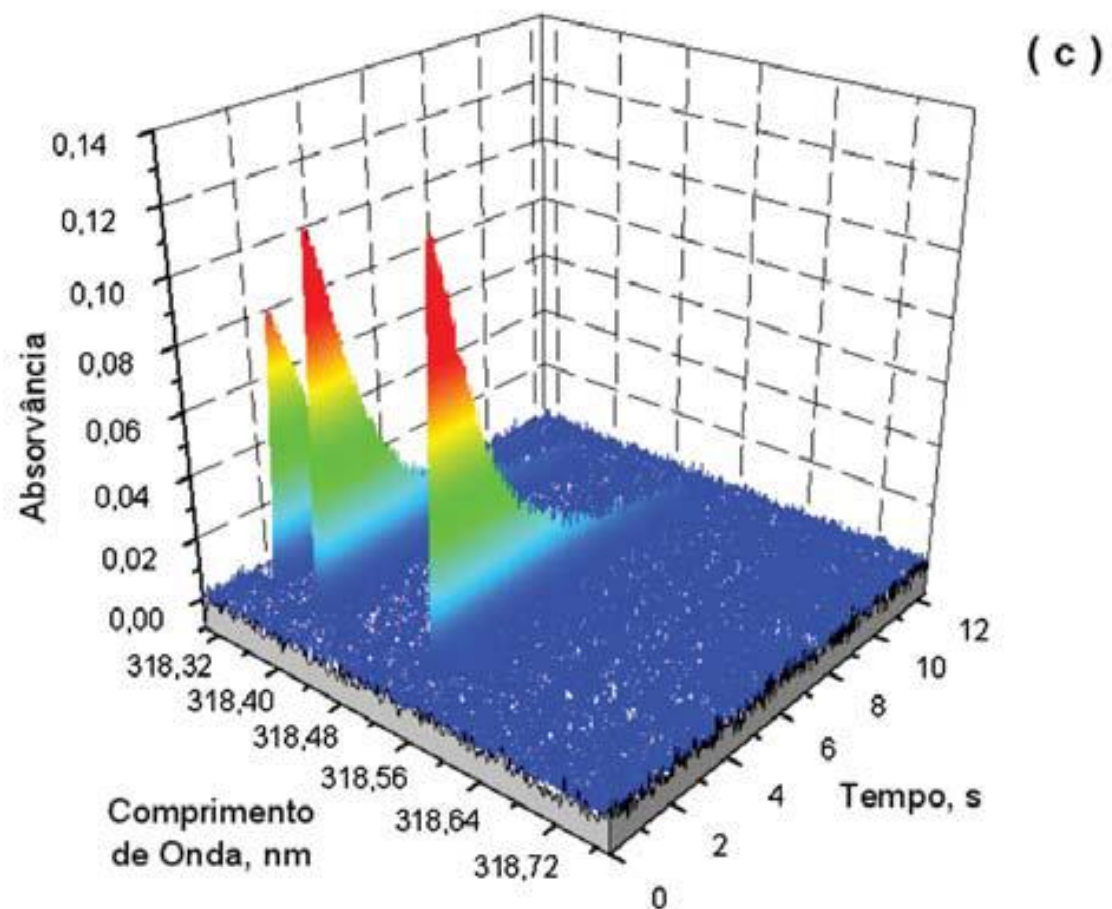
Detector CCD



Detector CCD



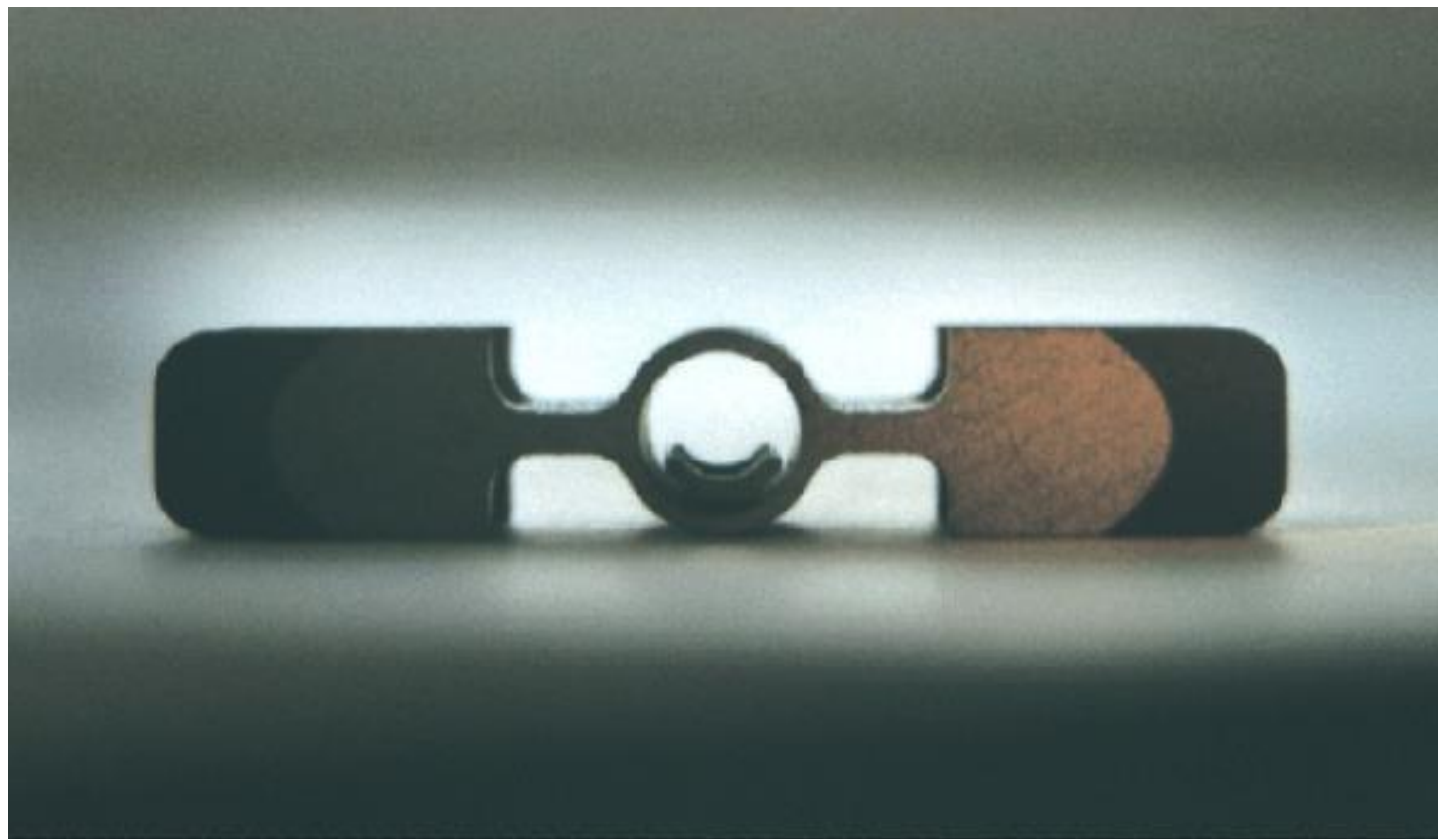
Espectro tridimensional



ET AAS



Tubo de grafite com plataforma integrada



Plataforma de grafite



Amostrador de sólidos: manual

**Amostrador
Manual SSA 5
*AnalytikJena***

