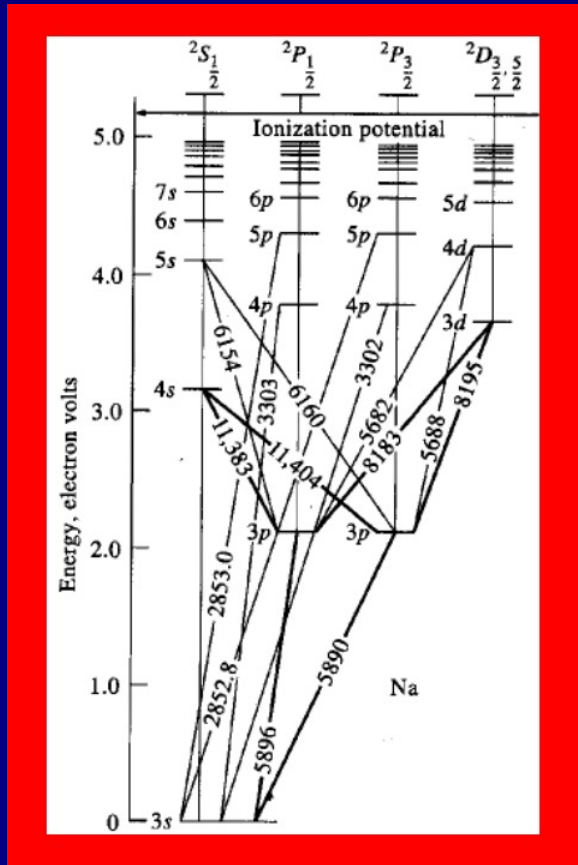


Espectrometria de Absorção Atômica - AAS

**Dr. Julio Cezar Paz de Mattos
Gerente de Desenvolvimento de Negócios
Analytikjena – Endress & Hauser Company**

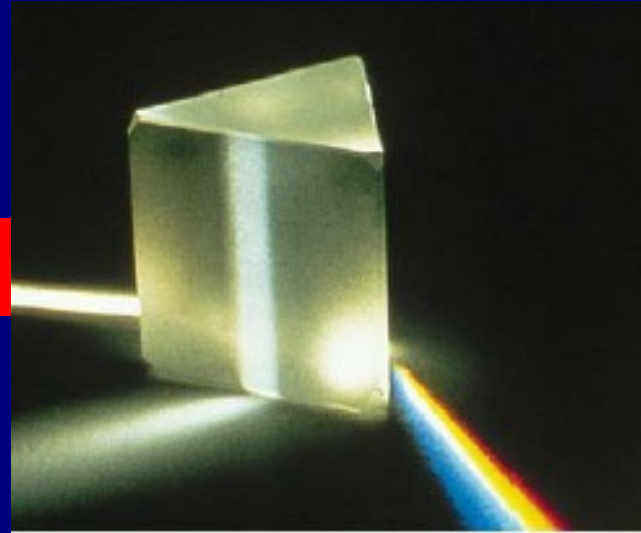
CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ESPECTROMETRIA ATÔMICA



- ⇒ HISTÓRICO
- ⇒ COMPONENTES DE UM ESPECTRÔMETRO
- ⇒ ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA
(**FAAS** - *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- ⇒ ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE ou ELETROTÉRMICA
(**GFAAS** - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry* ou **ETAAS** - *Eletrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)
- ⇒ ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (**ICP-AES** ou **ICP-OES** - *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry* ou *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

Histórico- espectroscopia

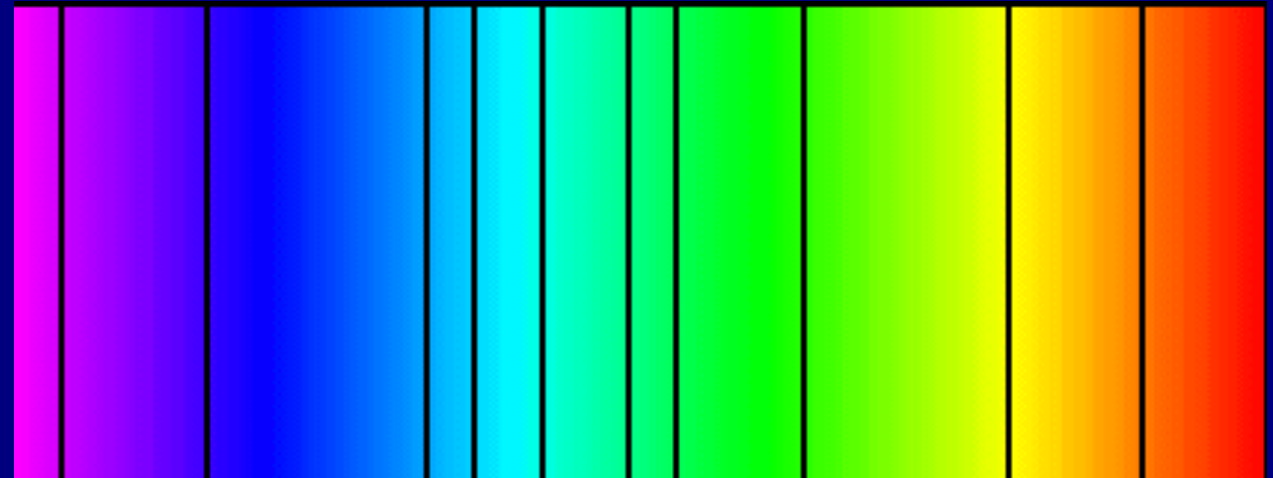
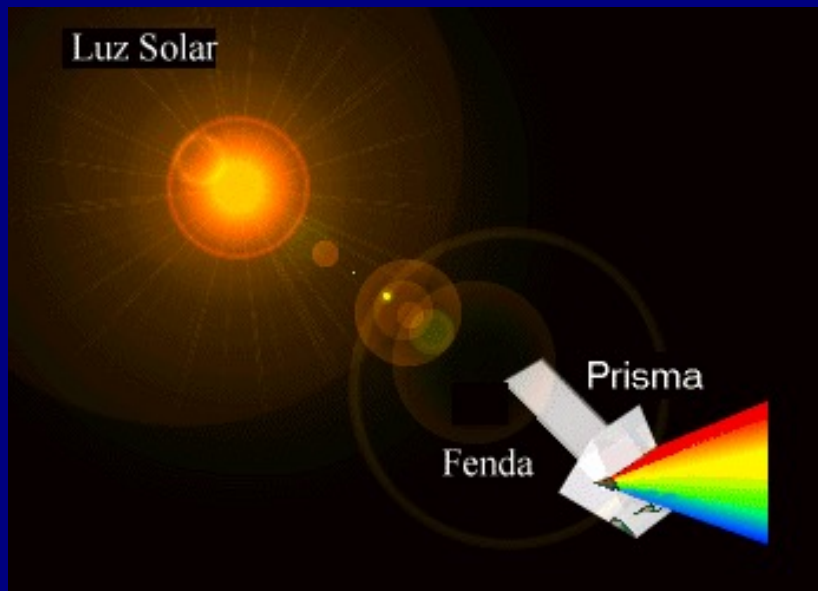
Newton, 1666



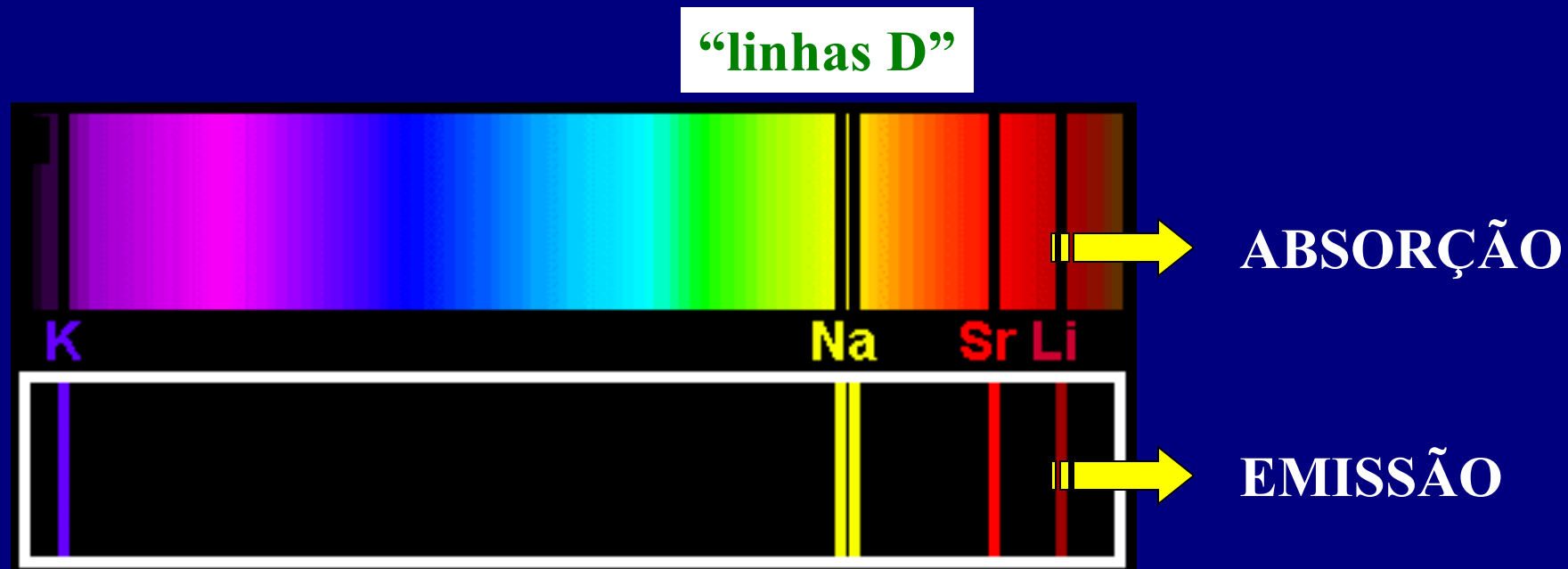
O prisma e o espectro solar

Histórico

- ⇒ O espectro da luz solar foi observado pela primeira vez em 1672, quando ISAAC NEWTON fez a luz solar atravessar um prisma obtendo uma luz colorida, hoje chamada de espectro do visível.
- ⇒ Mais de 100 anos depois, em 1802, WOLLASTON observou que o espectro solar tinha linhas negras. Estas linhas passaram a ser conhecidas como linhas de FRAUNHÖFFER, depois que este pesquisador passou a estudá-las, intensivamente, em 1814.

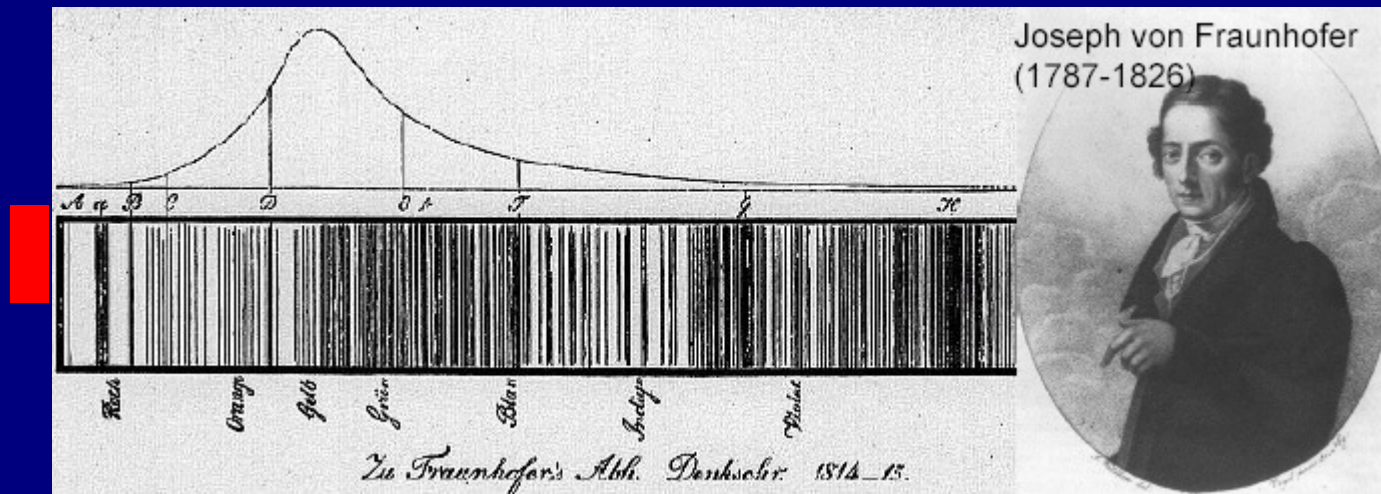


- ⇒ Em 1820 BREWSTER considerou que as linhas de FRAUNHÖFFER eram causadas por processos de absorção na atmosfera solar. Estas foram mais tarde investigadas em detalhes por FRAUNHÖFFER, que atribuiu letras às linhas mais intensas.
- ⇒ Em 1860 KIRCHOFF e BUNSEN identificaram vários espectros característicos de compostos (metais alcalinos e alcalinos terrosos) e estabeleceram uma relação entre os espectros de emissão e absorção. Isto explica as linhas negras no espectro solar.



Histórico- espectroscopia

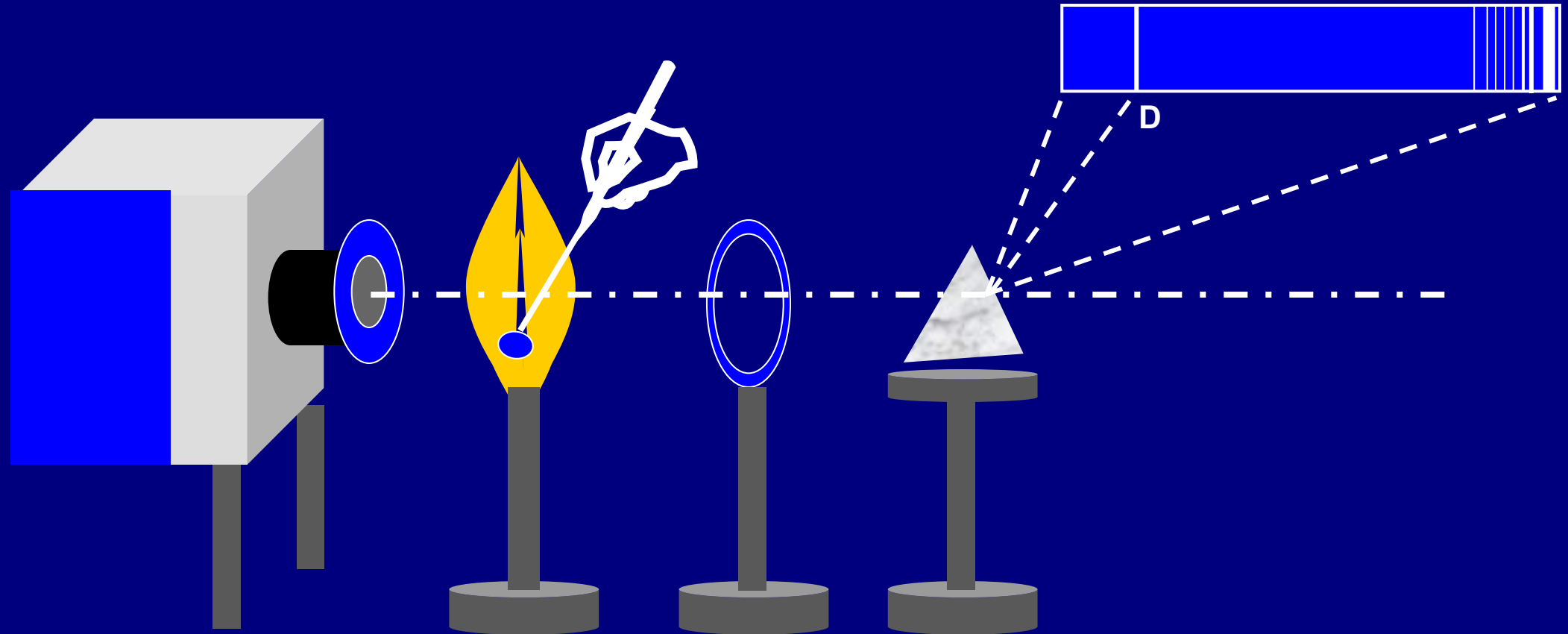
Fraunhofer, 1823



Comprimento de onda das linhas negras do espectro solar

“a linha amarela típica, emitida por sais de Na na chama, é idêntica à linha preta D do espectro do sol”

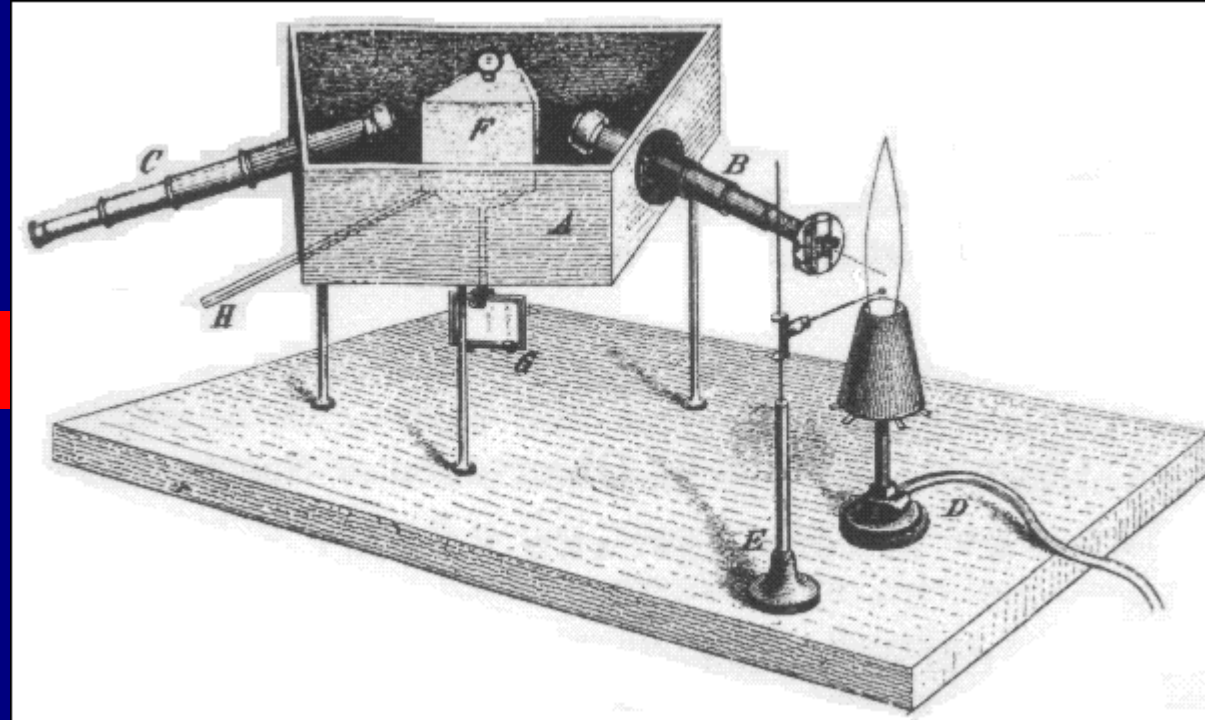
Kirchhoff & Bunsen - 1860



A radiação de uma fonte contínua é focalizada pela lente através da chama de um bico de Bunsen, no qual NaCl é introduzido. O feixe de radiação é disperso pelo prisma e observado na tela. A linha D do Na aparece como uma faixa preta no espectro contínuo.

Histórico- espectroscopia

Kirchhof e Bunsen, 1859



Descoberta dos elementos céσιο (1861) e rubídio (1895)

Histórico- espectroscopia

- Rutherford e Bohr: modelos atômicos com camadas eletrônicas

- Planck, Einstein: Números quânticos e níveis de energia

- Alan Walsh: princípios da absorção atômica e primeiro equipamento

⇒ Em 1955 ALAN WALSH (agrônomo australiano), considerado o ‘pai’ da absorção atômica, desenvolveu o primeiro instrumento de absorção atômica (AA-1) e recomendou a técnica como uma ferramenta analítica



WALSH, A. - *Spectrochimica Acta*, 7, p.108-117, 1955.

Conceitos básicos

Frequência (ν) : número de vezes que uma onda oscila por segundo.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \left\{ \begin{array}{l} c = \text{velocidade da luz (} 3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1} \text{)} \\ \lambda = \text{comprimento de onda} \end{array} \right.$$

$$\text{Na } (\lambda = 589 \text{ nm}) \quad \nu = \frac{3 \times 10^8}{5,89 \times 10^{-7}} = 5,093 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

Conceitos básicos

Número de onda ($\bar{\nu}$) : número de ondas em um metro.

Na ($\lambda = 589 \text{ nm}$)

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \rightarrow \quad \bar{\nu} = \frac{1}{5,89 \times 10^{-7}} = 1,698 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

Conceitos básicos

Energia: a energia do fóton é diretamente proporcional a frequência.

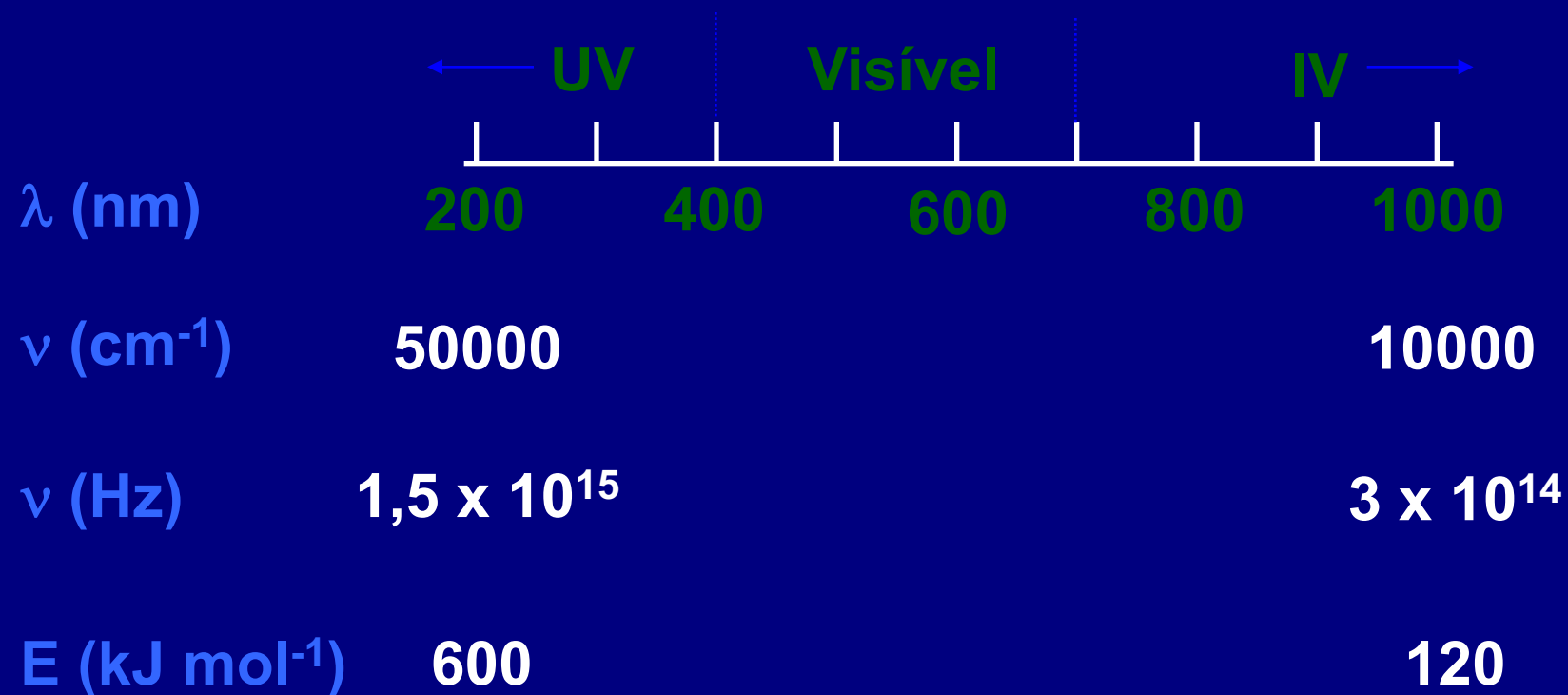
$$E \propto \nu \quad \Rightarrow \quad \text{Planck} \quad E = h \times \nu$$

$E = \text{energia (J)}$
 $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ (J s)}$
 $\nu = \text{frequência (s}^{-1}\text{)}$

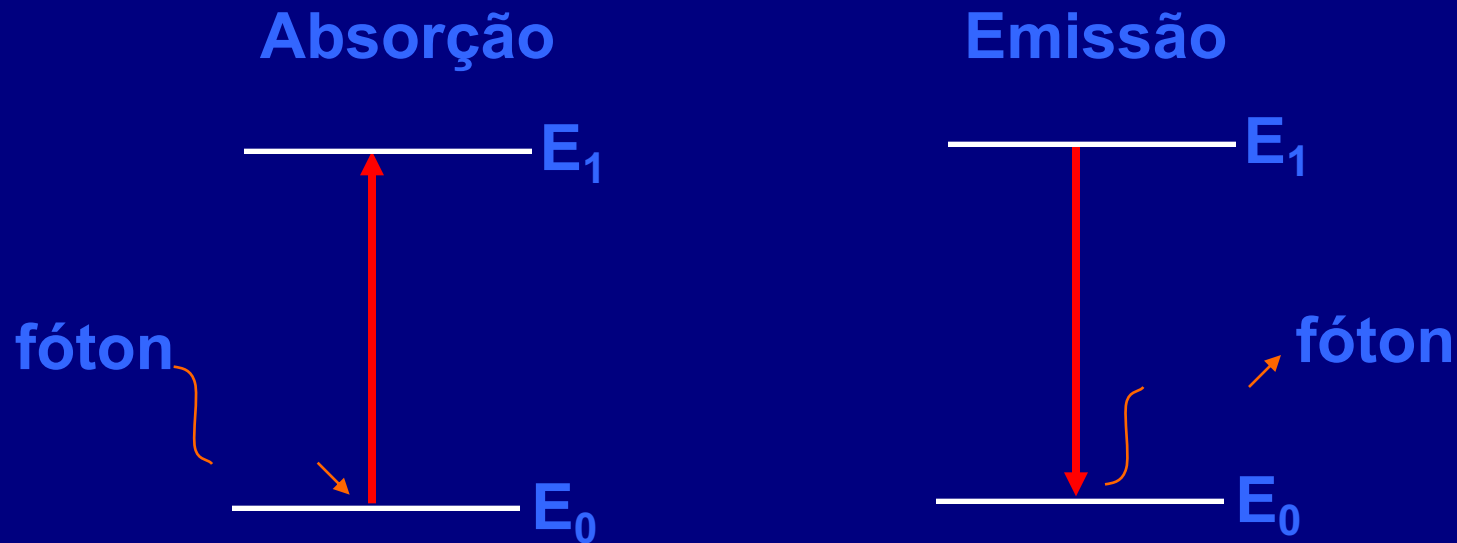
$$E = 6,626 \times 10^{-34} \times 5,093 \times 10^{14} = 3,375 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$E = 3,375 \times 10^{-19} \times 6,022 \times 10^{23} = 203000 \text{ J mol}^{-1} \text{ ou } 203 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Conceitos básicos



Conceitos básicos



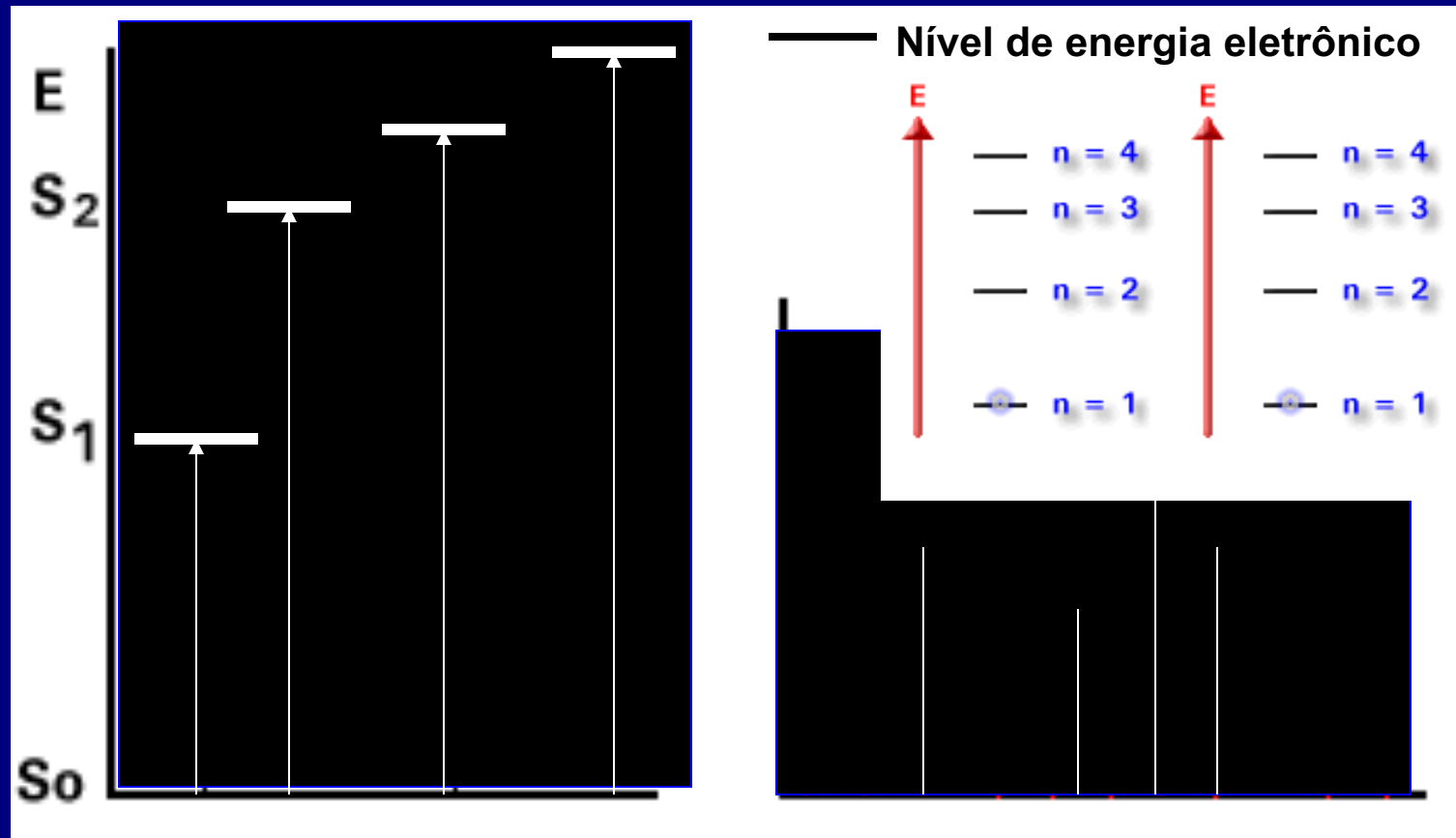
$$h \nu = E_1 - E_0$$

Absorção atômica: absorção de radiação eletromagnética por átomos no seu estado gasoso e fundamental

Emissão atômica: emissão de radiação eletromagnética por átomos no seu estado gasoso e excitado

Conceitos básicos

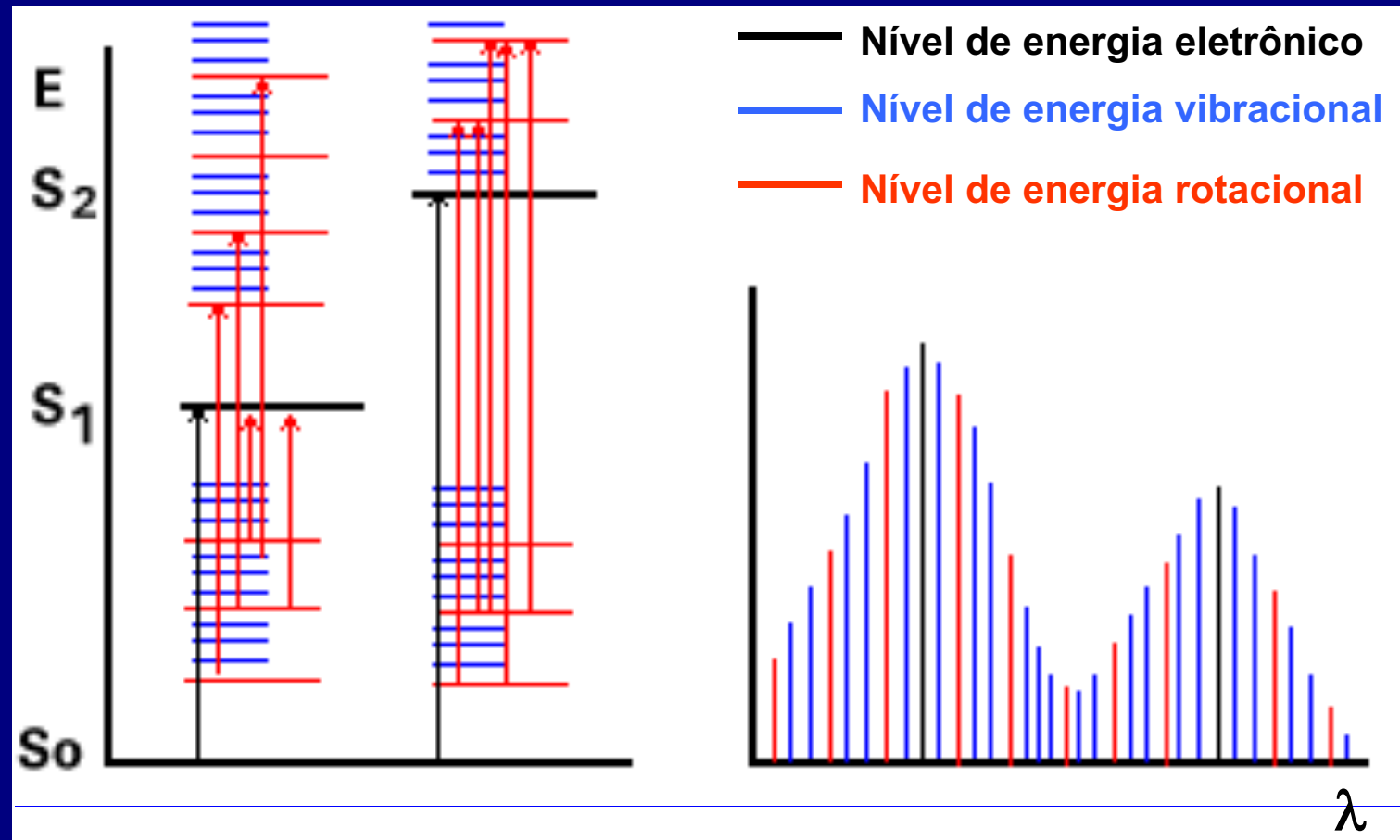
Absorção e emissão atômica



λ

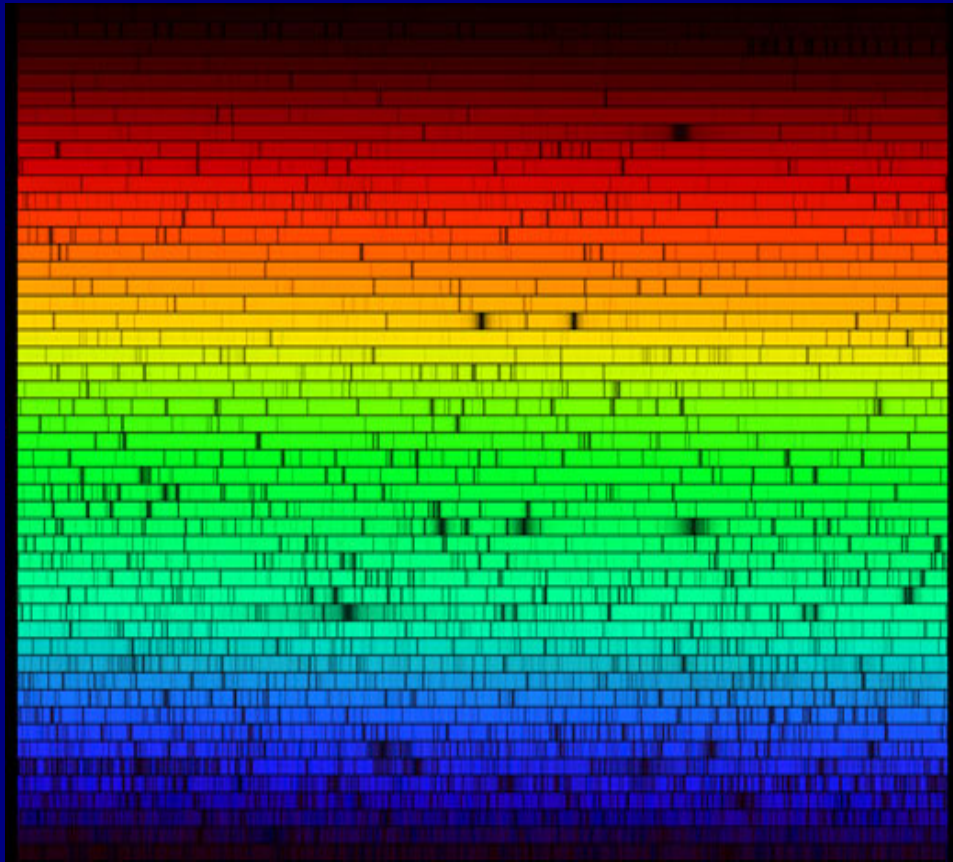
Conceitos básicos

Absorção molecular

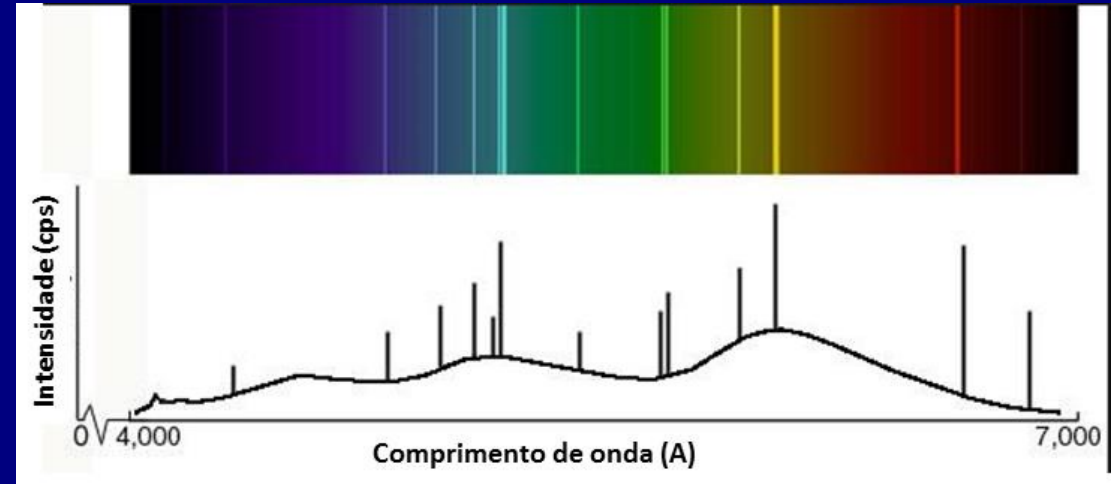


Conceitos básicos

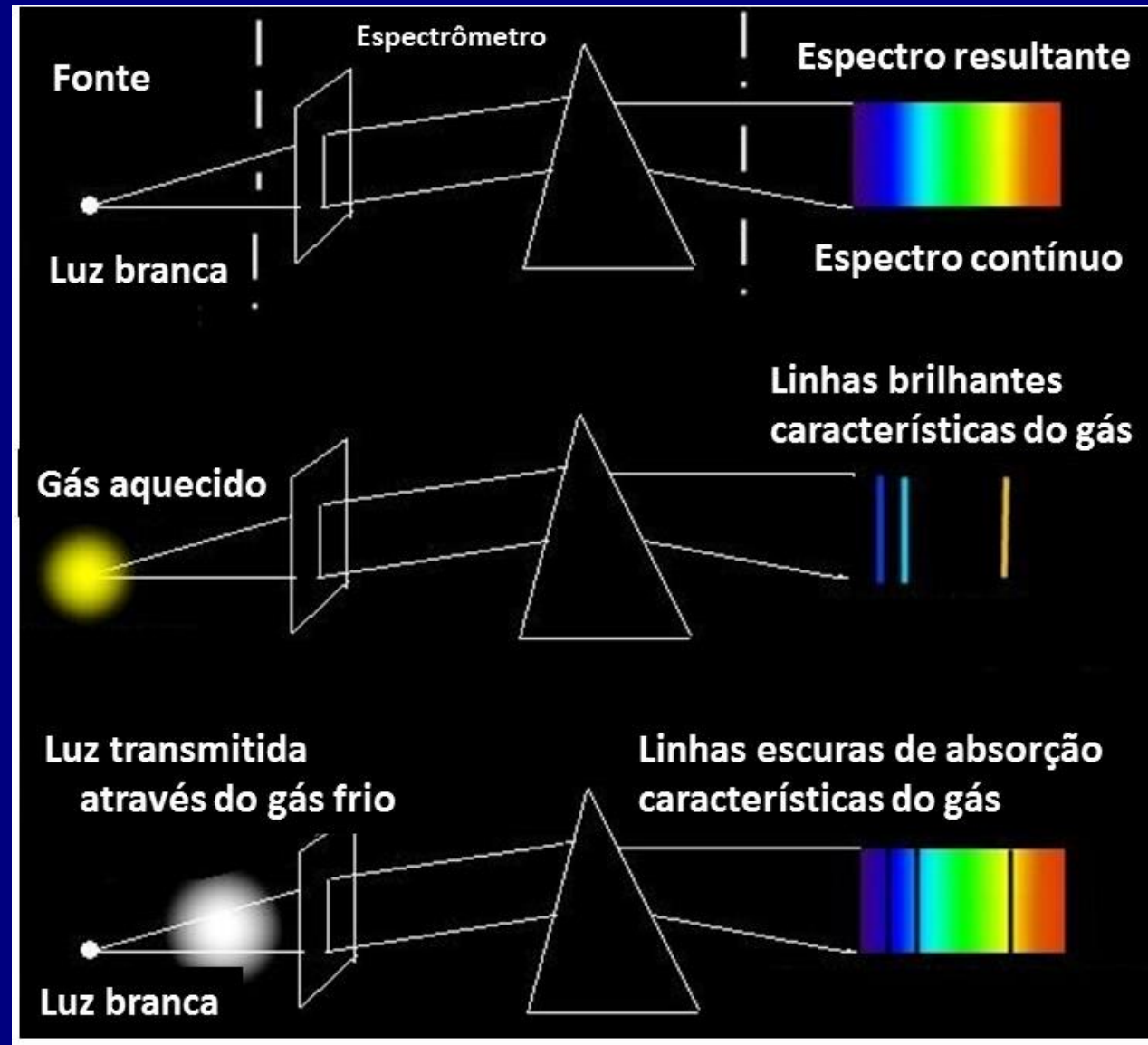
Linhas de absorção no espectro solar



Linhas de emissão de alguns elementos



Conceitos básicos

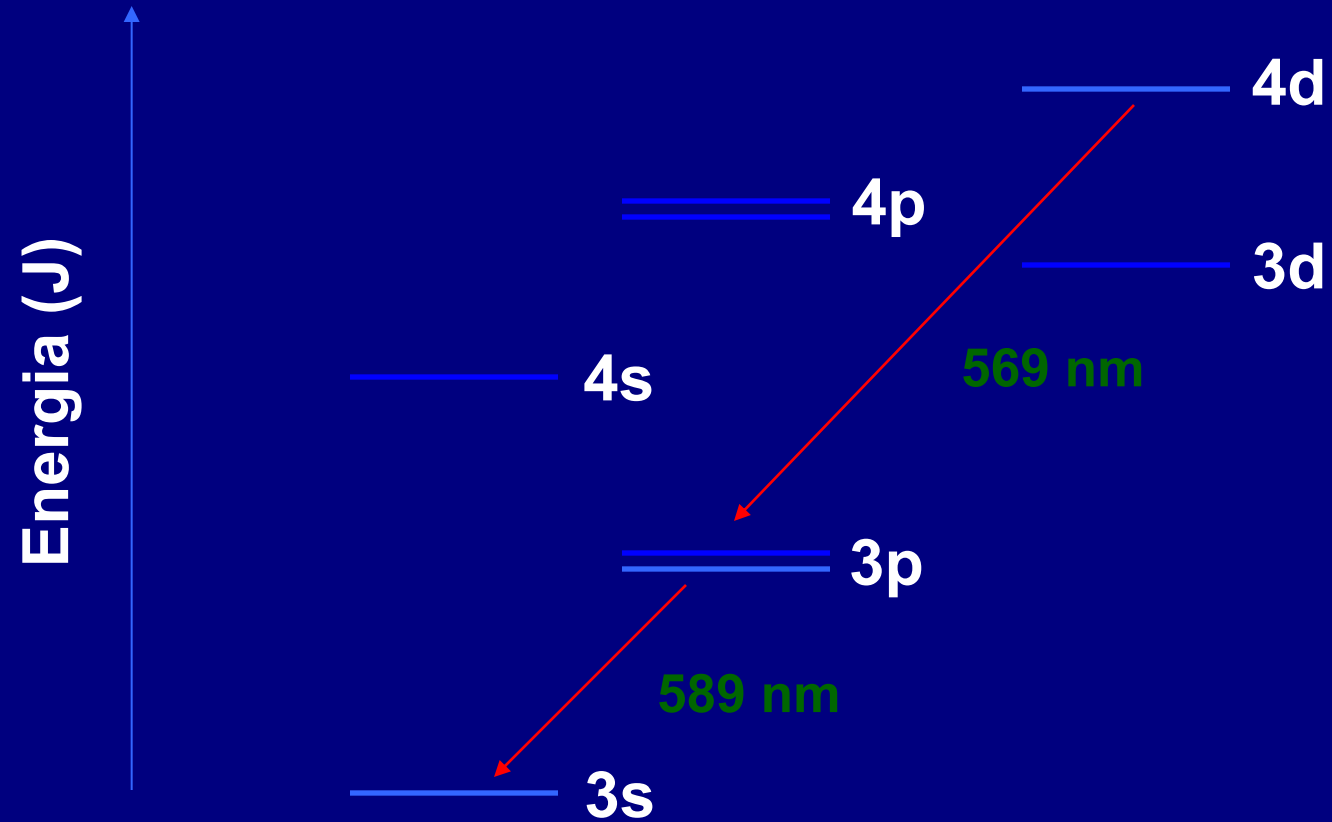


Conceitos básicos

- ✓ Transições entre dois orbitais do mesmo tipo são proibidas ($s - s$, $p - p$, $d - d$);
- ✓ Transições nas quais l varia em 2 unidades são proibidas ($s - d$);
- ✓ Nem todas as linhas emitidas por um elemento podem ser reabsorvidas, somente as linhas ressonantes (nas quais os elétrons retornam para o estado fundamental).

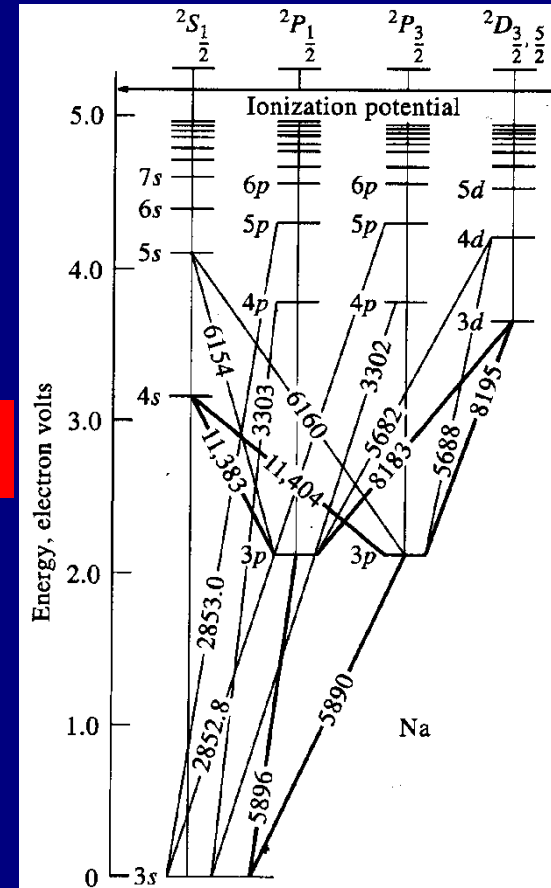
Conceitos básicos

Diagrama parcial de níveis de energia para o sódio



Conceitos básicos

Diagrama de transições entre os níveis de energia do sódio



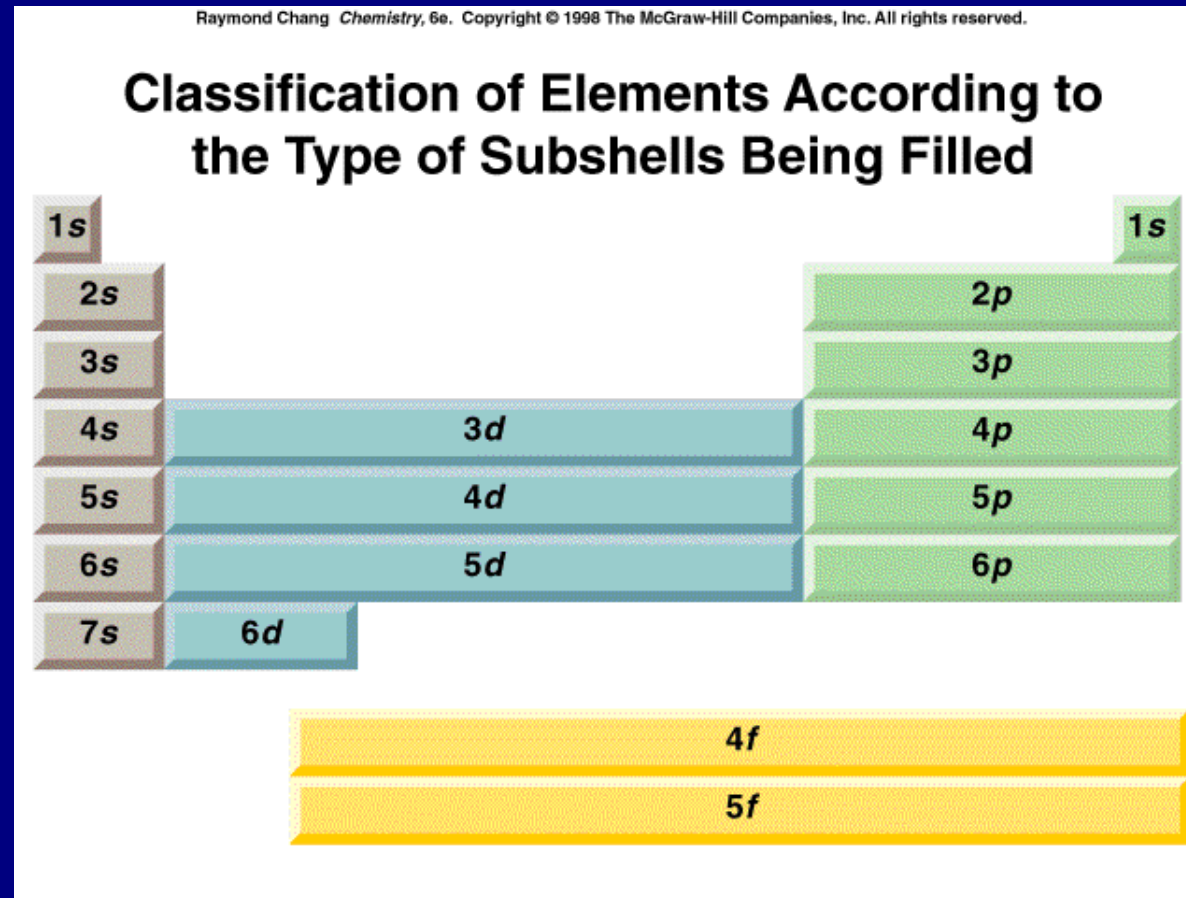
Conceitos básicos

Transições observadas para o sódio

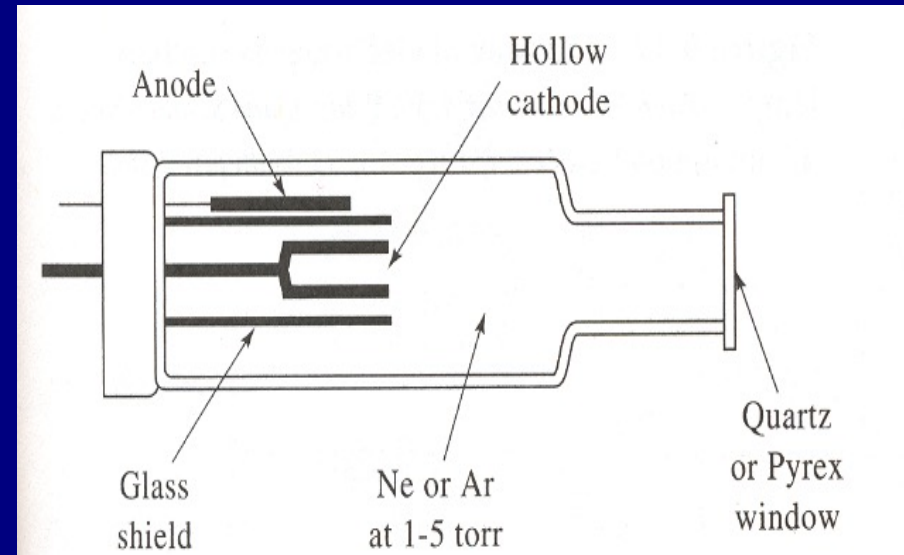
Transição	λ	absorção	emissão
3s \leftrightarrow 3p	589 nm	sim	sim
3s \leftrightarrow 4p	330 nm	sim	sim
3p \leftrightarrow 3d	819 nm	não	sim
3p \leftrightarrow 4d	569 nm	não	sim

Conceitos básicos

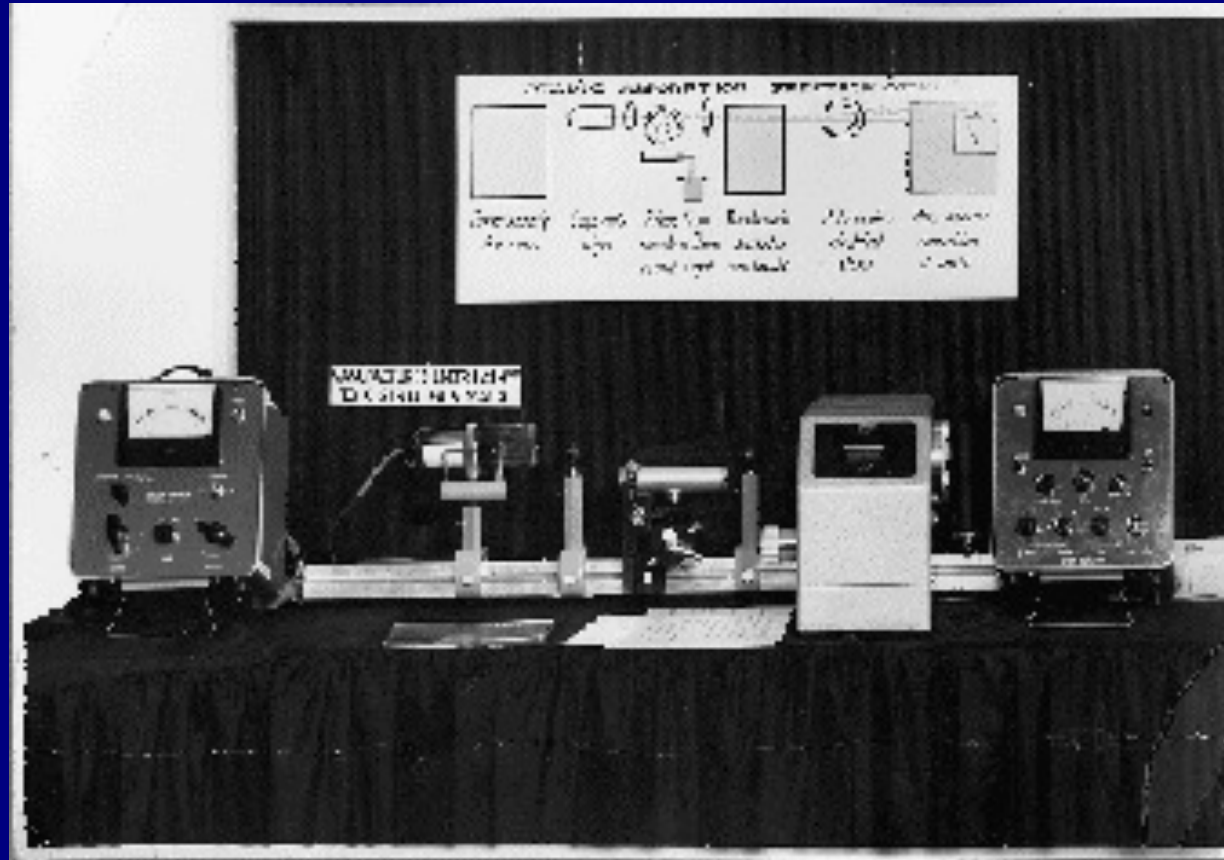
Elementos de transição possuem milhares de linhas de emissão



⇒ Em 1914, Paschen desenvolveu a **Lâmpada de Catodo Oco (LCO) ou Hollow Cathode Lamp (HCL)**, a atual fonte primária para a AAS.

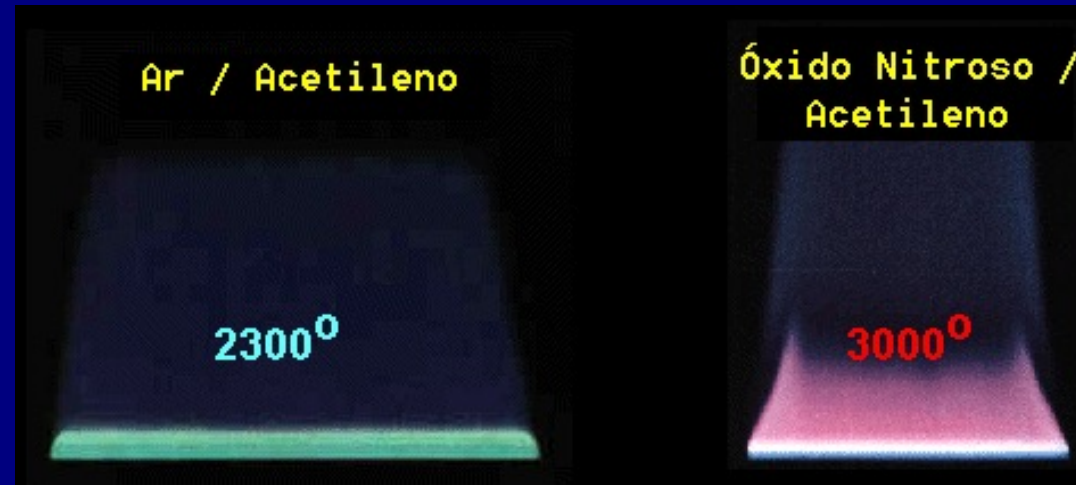


⇒ Em 1962 é fabricado o primeiro espectrômetro de absorção atômica em chama comercial, fabricado pela Perkin-Elmer, modelo 303



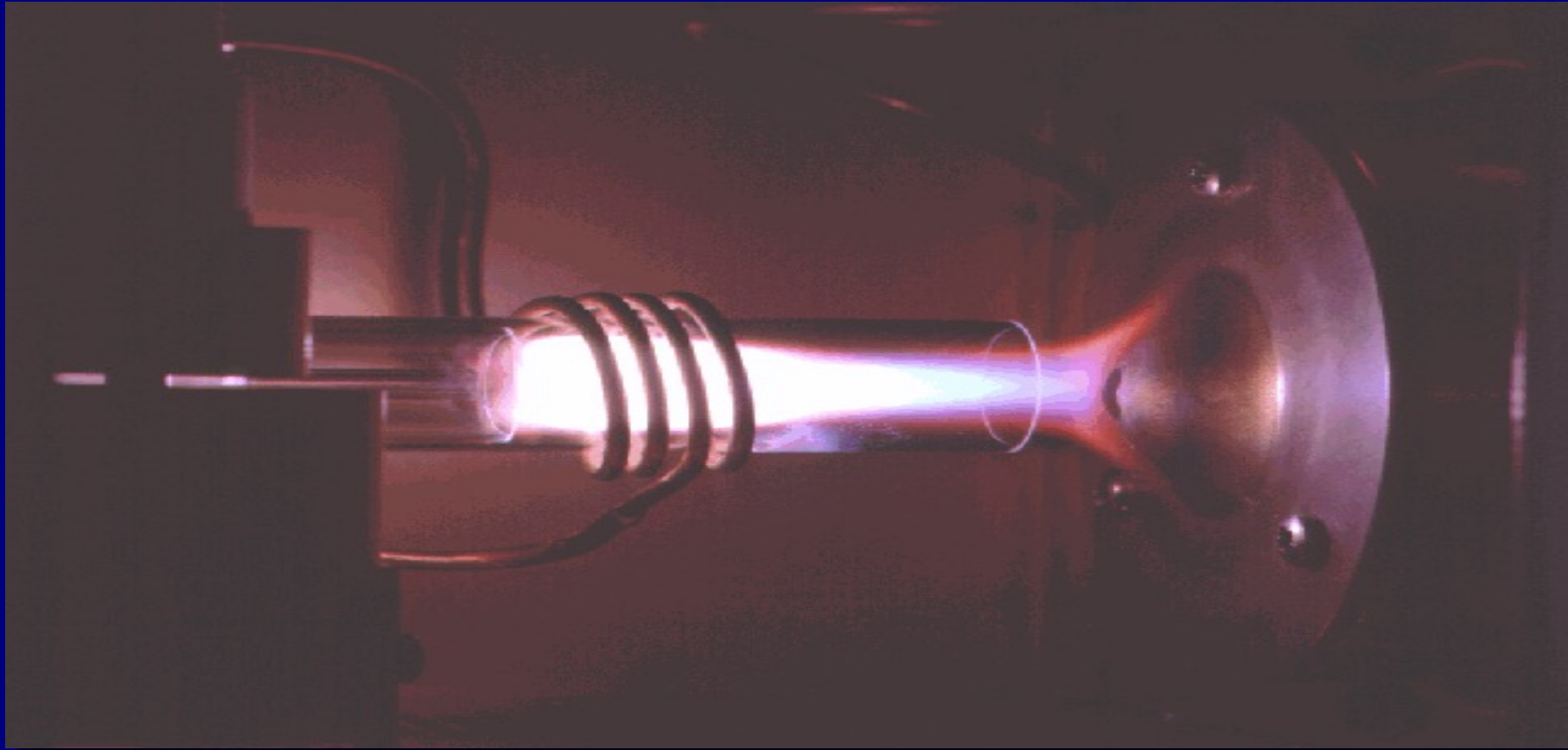
⇒ O primeiro instrumento de absorção atômica comercializado foi o AA-2 produzido pela *TECHTRON* (descrição acima), fabricante australiano. A *TECTRON* foi adquirida pela *VARIAN* em 1967.

- ⇒ Em 1959 Boris L'vov desenvolve e propõe um novo sistema de atomização para o espectrômetro de Walsh, um atomizador eletrotérmico, atomizador de grafite.
- ⇒ Em 1965, Willis introduziu o uso de chama mais quente: alimentada por óxido nitroso (N_2O) e acetileno (C_2H_2), aumentando o número de elementos determináveis por FAAS (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*).



- ⇒ Em 1970 é fabricado o primeiro espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite comercial, fabricado pela Perkin-Elmer, modelo HGA-70.

- ⇒ Em 1964 GREENFIELD *et al.* >> plasma de alta frequência (36 Mhz)
- ⇒ Concomitantemente FASSEL *et al.* >> plasma de baixa frequência (3,4 Mhz)
- ⇒ Conclusões: alta sensibilidade e livre de efeitos matriciais
- ⇒ 1965: Primeiro ICP-AES entrou no mercado.



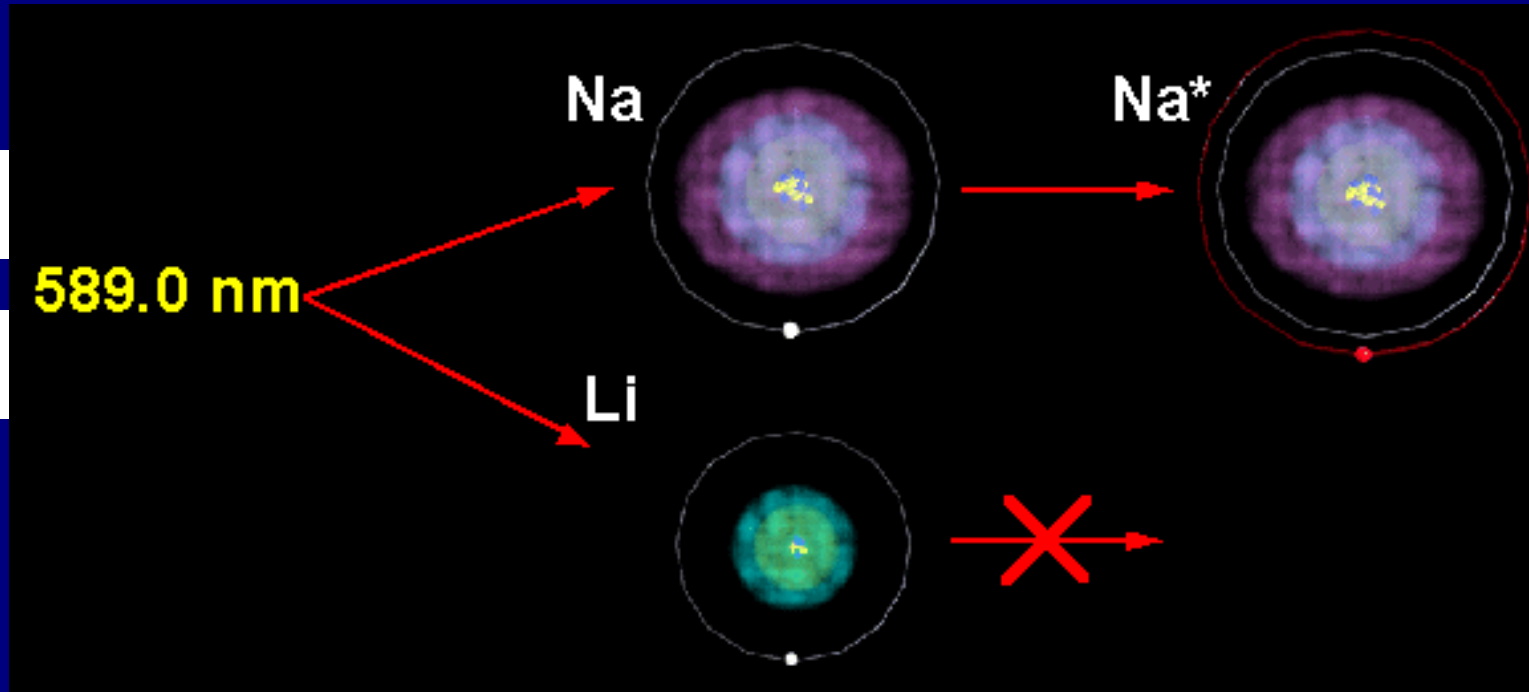
Princípios da AAS

⇒ **Modelo atômico de BOHR.** Empregando modelo mais atualizado, os elétrons constituem orbitais e cada orbital de elétrons tem uma energia característica

⇒ **A Espectrometria Atômica envolve a troca de energia entre elétrons**

$$\Delta E = h\nu$$

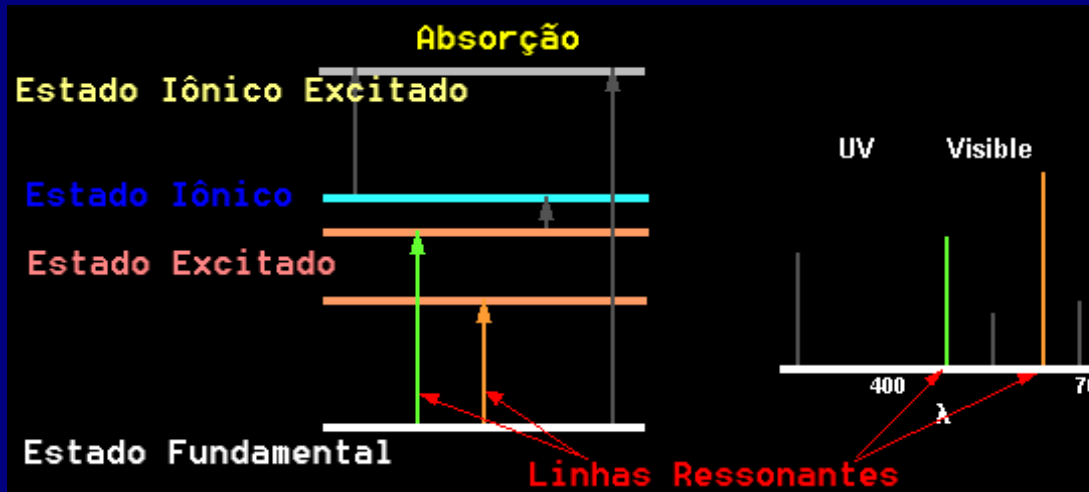
$$\nu = c / \lambda$$



Estado fundamental

Estado excitado

⇒ **Linhas originárias do estado fundamental têm um interesse maior na espectroscopia de absorção atômica e, são chamadas de linhas ressonantes.**

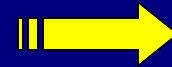
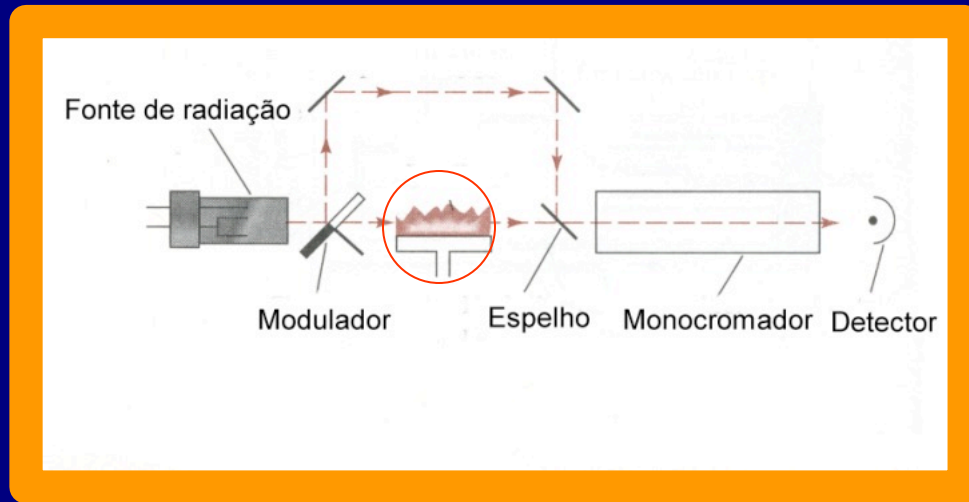


⇒ **Espectro atômico: linhas ressonantes + linhas não ressonantes**

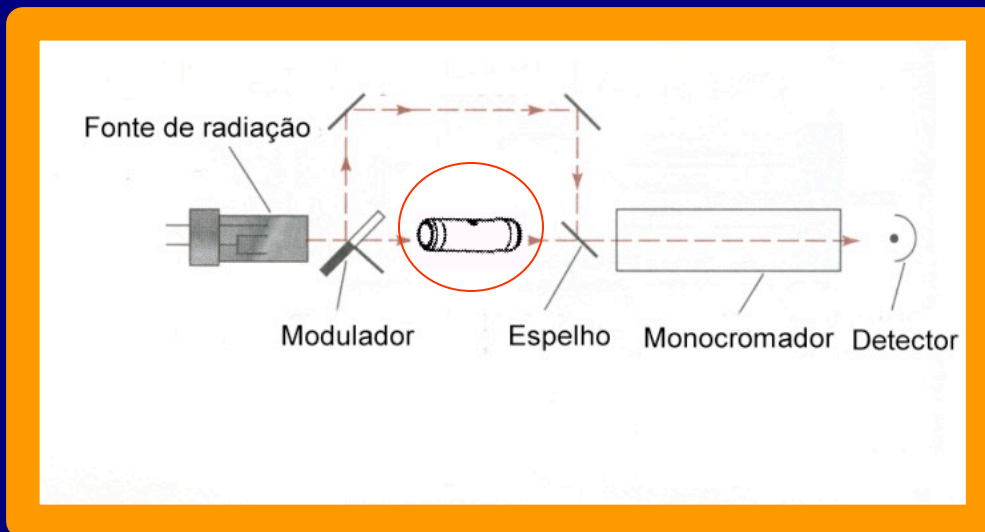
⇒ **Linhas ressonantes são mais sensíveis e mais facilmente obtidas com atomizadores convencionais.**

⇒ **Espectroscopia Atômica: consiste na análise de átomos isolados no estado fundamental e gasoso.**

⇒ Atomização: consiste em converter compostos químicos (em qualquer forma de combinação ou estado de agregação: sólidos, líquidos e gasosos) em átomos dissociados (isolados) no estado gasoso e fundamental.



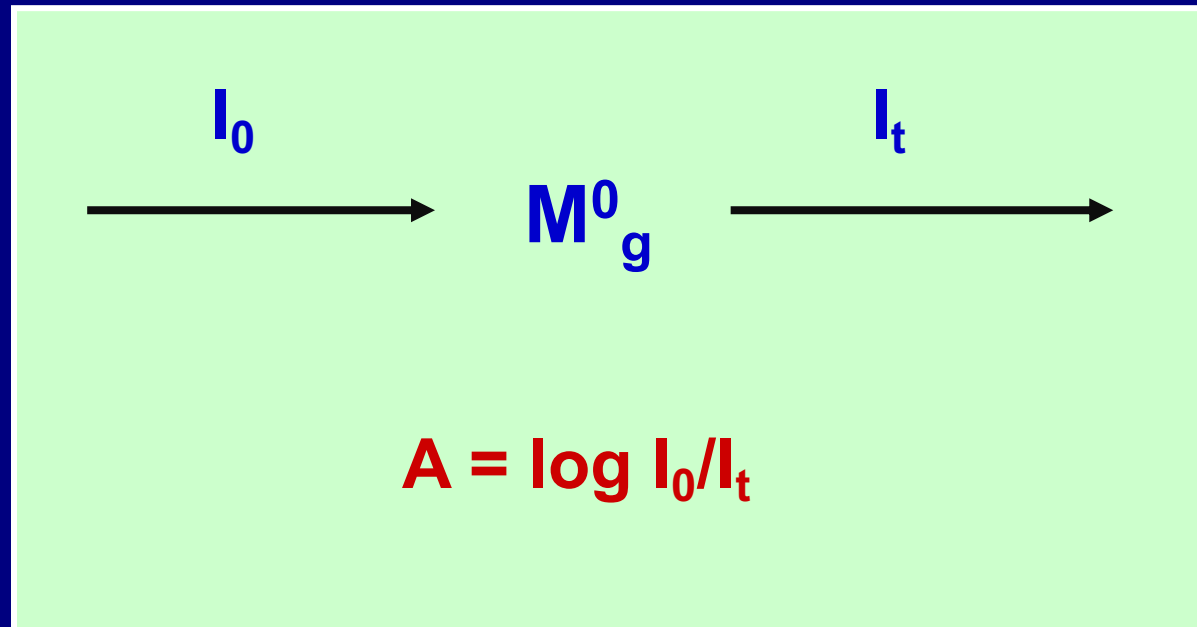
FAAS

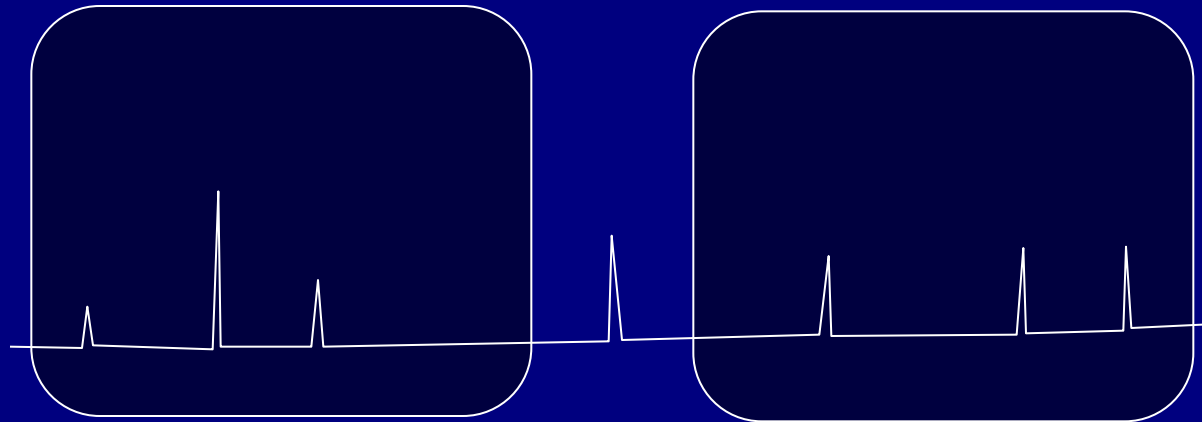
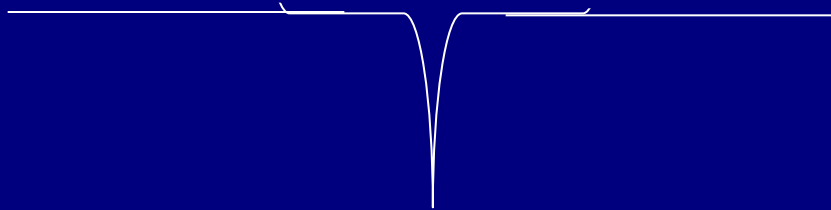
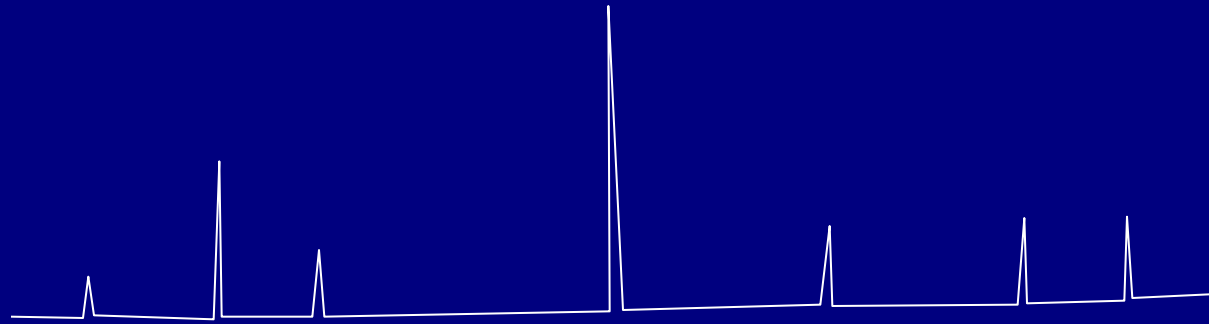
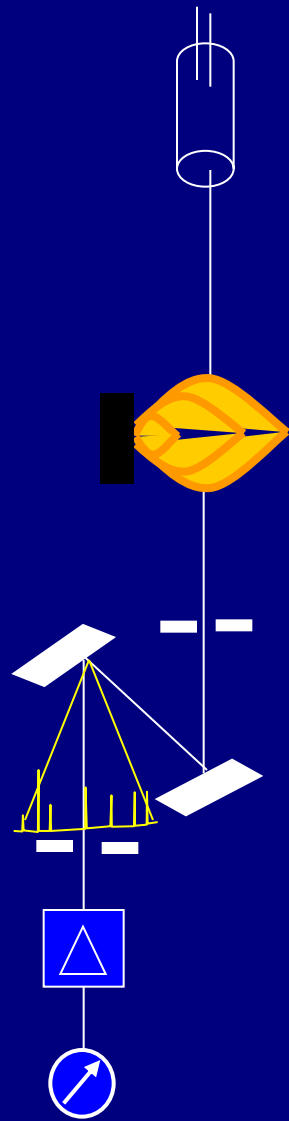


GFAAS ou ETAAS

Espectrometria de Absorção Atômica

Técnica analítica que se baseia na absorção de radiação das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos no estado fundamental



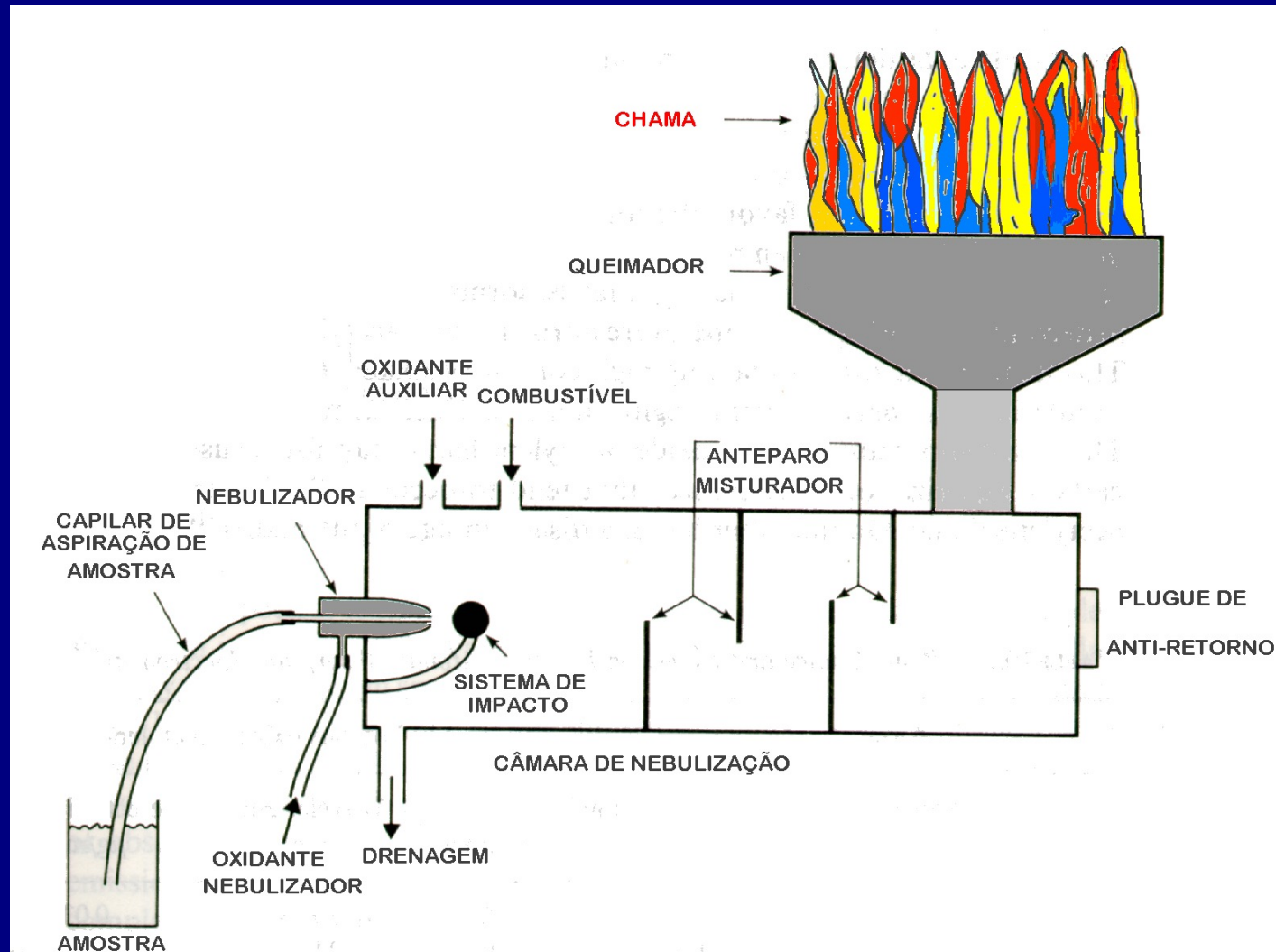


Espectrometria de Absorção Atômica em Chama

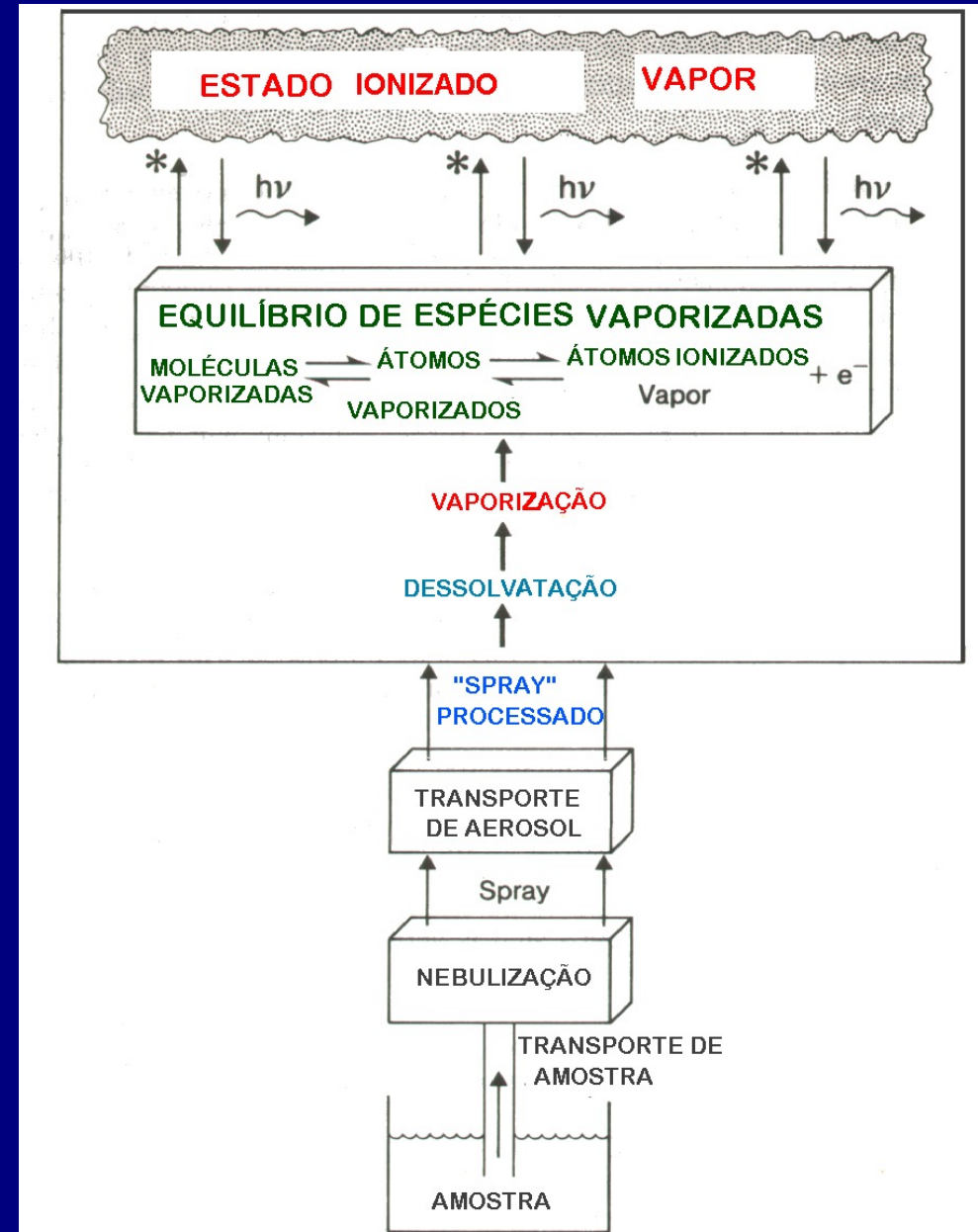
Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS)

Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

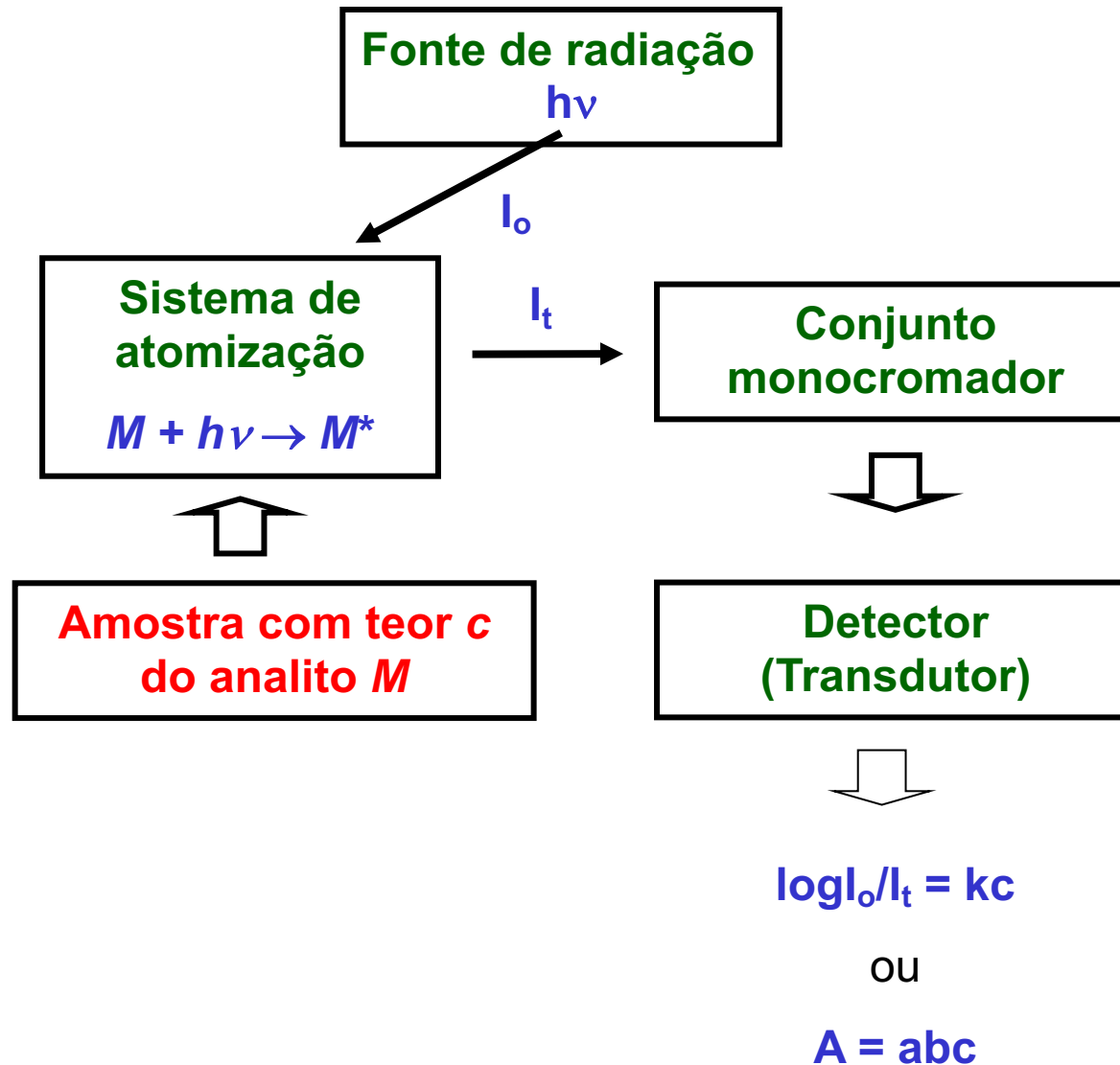
Sistema de Injeção da Amostra na Chama de um FAAS



Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)



Espectrometria de absorção atômica



Como gerar nuvem de átomos?

- **Chama química: ar-C₂H₂; N₂O-C₂H₂**
- **Chama elétrica: plasmas (M⁺)**
- **Vapor frio (Hg)**
- **Hidretos (As, Sb, Bi, Pb, etc.): compostos voláteis**
- **Tubo de grafite**
- **Atomizadores metálicos (tubo, tira, filamento, etc.)**

Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

* Propriedades das chamas

Características das Chamas:



- Temperaturas alcançadas por diferentes tipos de mistura combustível- comburente: Análise por Absorção Atômica (F-AAS) e Fotometria de Chama (F-AES)

TEMPERATURAS MÁXIMAS DA CHAMA		
COMBUSTÍVEL	OXIDANTE	TEMPERATURA (K)
ACETILENO ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$)	AR	2400 - 2700
ACETILENO ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$)	ÓXIDO NITROSO (N_2O)	2900 - 3100
ACETILENO ($\text{H-C}\equiv\text{C-H}$)	OXIGÊNIO (O_2)	3300 - 3400
HIDROGÊNIO (H_2)	AR	2300 - 2400
HIDROGÊNIO (H_2)	OXIGÊNIO (O_2)	2800 - 3000
CIANOGENIO ($\text{N}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$)	OXIGÊNIO (O_2)	4800

* Tipos de chamas mais comumente empregadas



- ⇒ Chama Estequiométrica: proporção igual de oxidante (comburente) e combustível
- ⇒ Chama Oxidante: sobra o gás oxidante
- ⇒ Chama redutora: sobra o gás combustível (elementos que formam óxidos estáveis, ex. Cr)

		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	Gm	Md	No	Lr			

♣ Estes instrumentos eram capazes de analisar 30 elementos, até a aplicação da chama de óxido nitroso / acetileno, sugerido por MAX AMOS. Esta chama mais quente, estendeu a capacidade analítica para 68 elementos.

* ESTRUTURA DA CHAMA

C - Zona de combustão 2ª

T = 1750 °C

B – Área Interzonal (1863 °C)

Região analítica

A - Zona de combustão 1ª

T = 1700 °C

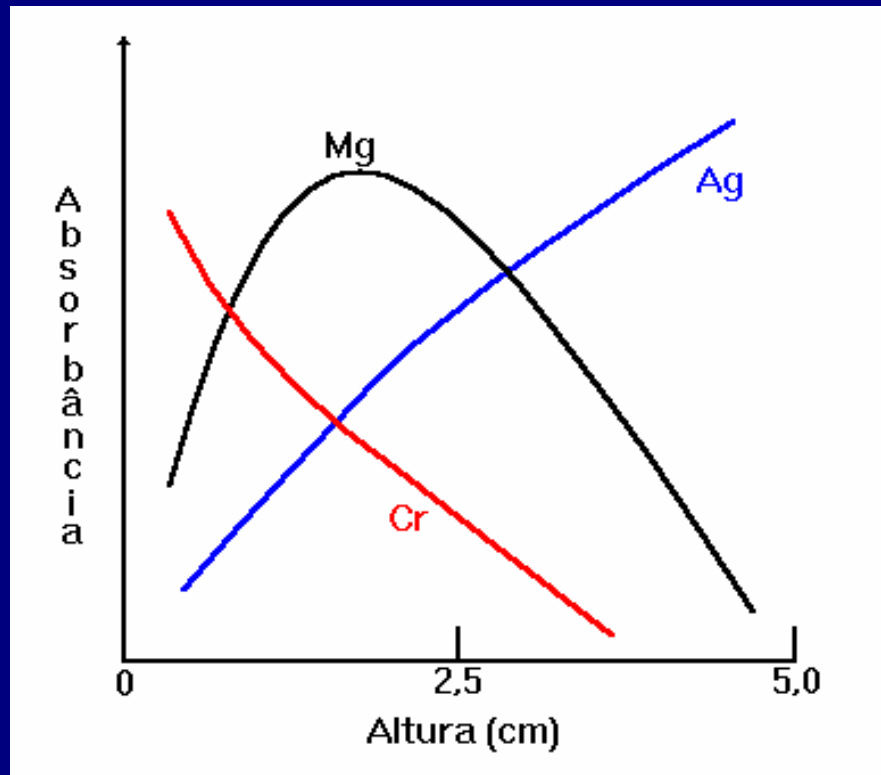


Zona de combustão 1ª (T = 1700 °C): azul luminescente (C₂, CH...)

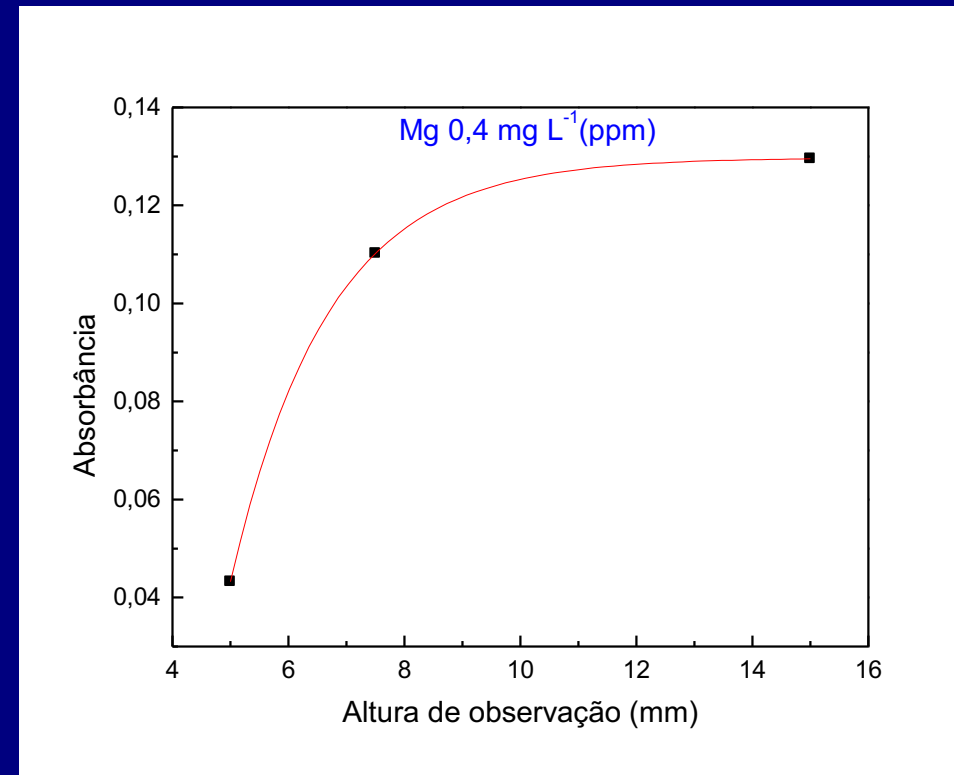
Área Interzonal (T = 1863 °C): rica em átomos livres (no estado gasoso e fundamental). Região usada em espectrometria atômica

Zona de combustão 2ª (T = 1750 °C): combustão total, formação de espécies moleculares estáveis, dispersão.

EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO: Perfis de absorvância típica de três elementos em função da altura de observação à cabeça do queimador. Absorvância em função da altura para o magnésio (Mg), prata (Ag) e o crômio (Cr).



SKOOG



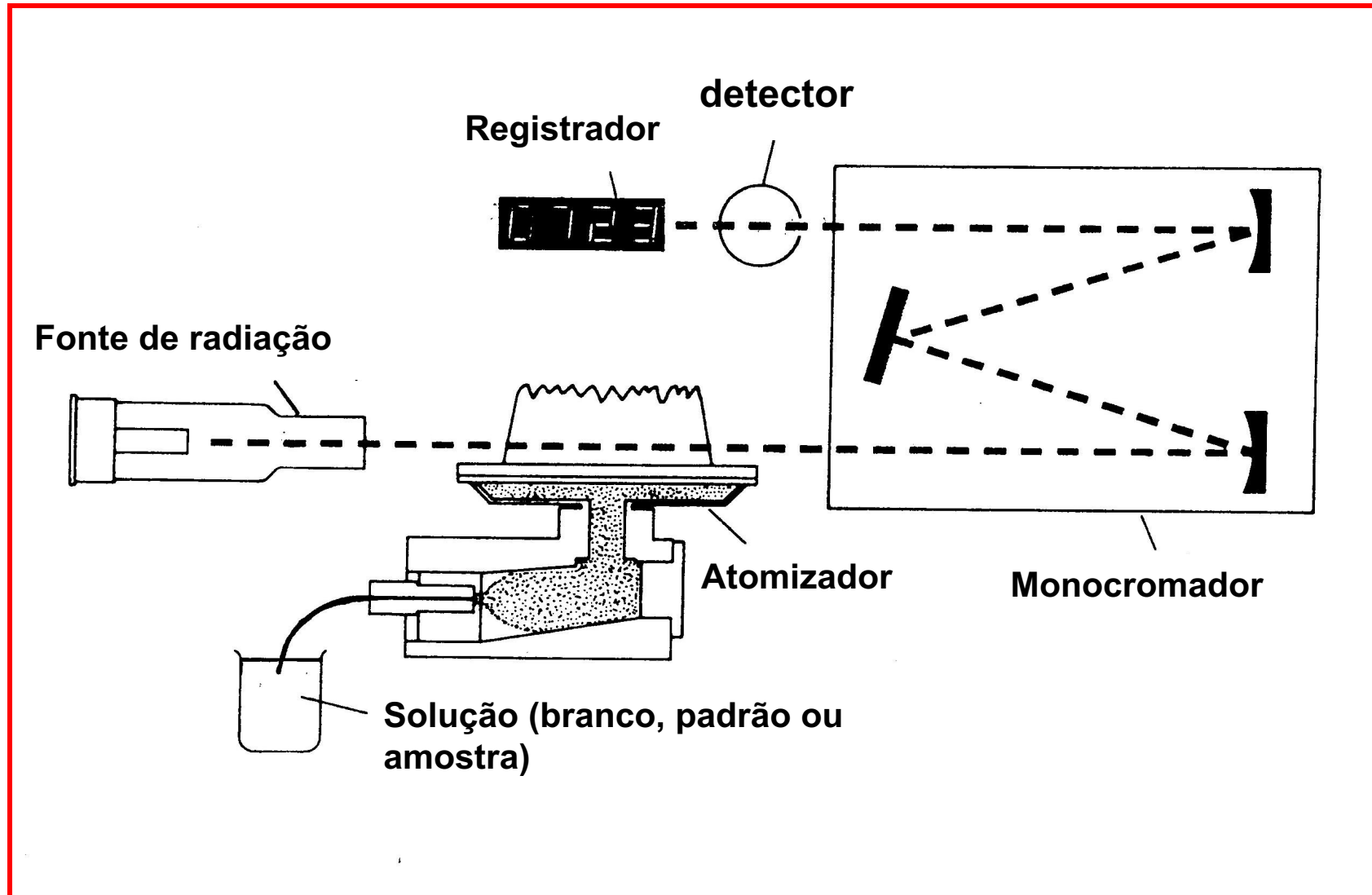
OBTIDO NO CAQI

Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS)

Características – Vantagens (V) X Desvantagens (D)

- **Análise rápida, resultados em 3-5 s (V)**
- **Necessidade de 0,5-1,0 mL da amostra em solução.**
- **O fornecimento de amostra deve ser contínuo durante a leitura (D). Somente 10-15% chega no queimador, o restante vai para o dreno (D).**
- **Interferências espectrais e não espectrais documentadas (D)**
- **Limites de detecção inadequados para alguns elementos (geralmente, para níveis de mg/L ou menor) (V e D)**
- **Amostras viscosas (óleos, sangue, soro sanguíneo, etc.) requerem diluição ou tratamento prévio para a nebulização (D)**
- **Simplicidade, boa eficiência, custo relativo baixo (V)**
- **Alta reprodutibilidade (V), porém tempo de residência dos átomos no caminho ótico baixo (10^{-4} s) (D)**

Espectrômetro de absorção atômica



Componentes de um espectrômetro

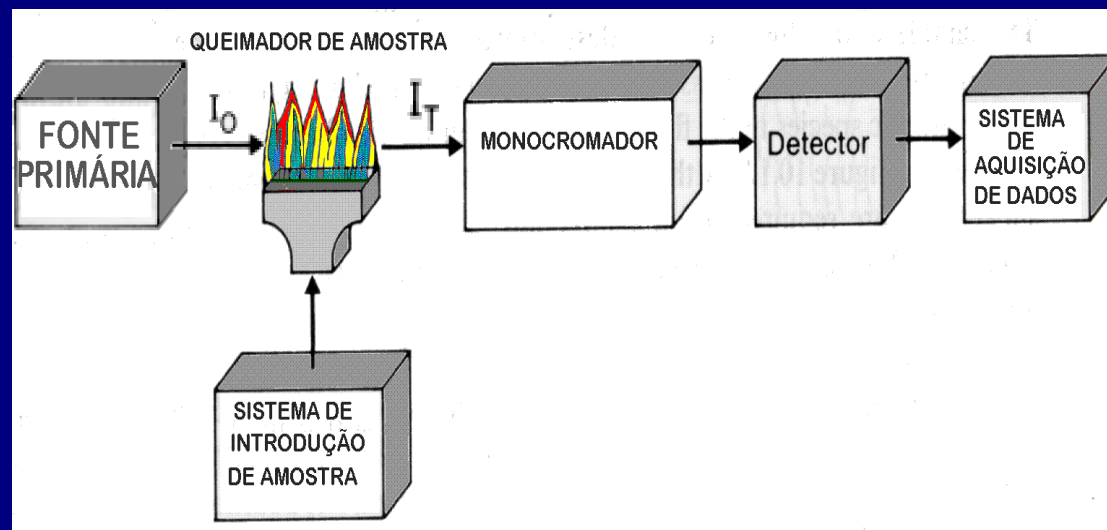
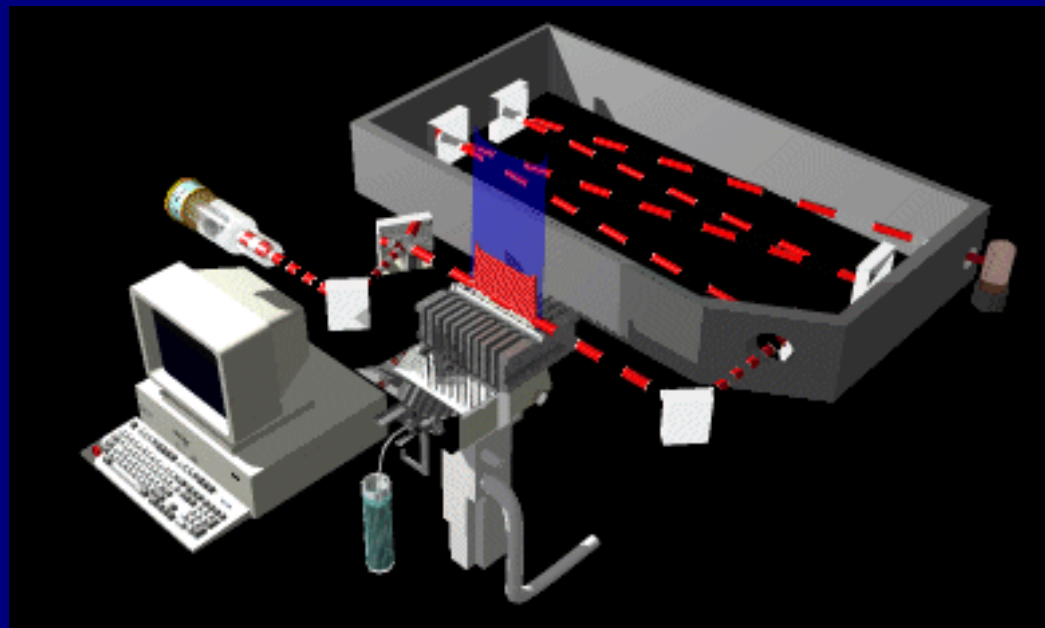
♣ Fonte Primária

♣ Sistema de Introdução e Atomização de Amostra

♣ Sistema de Dispersão

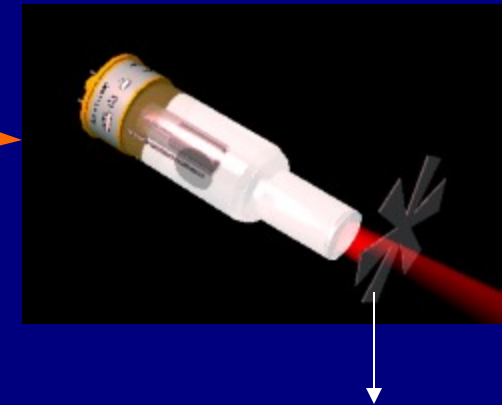
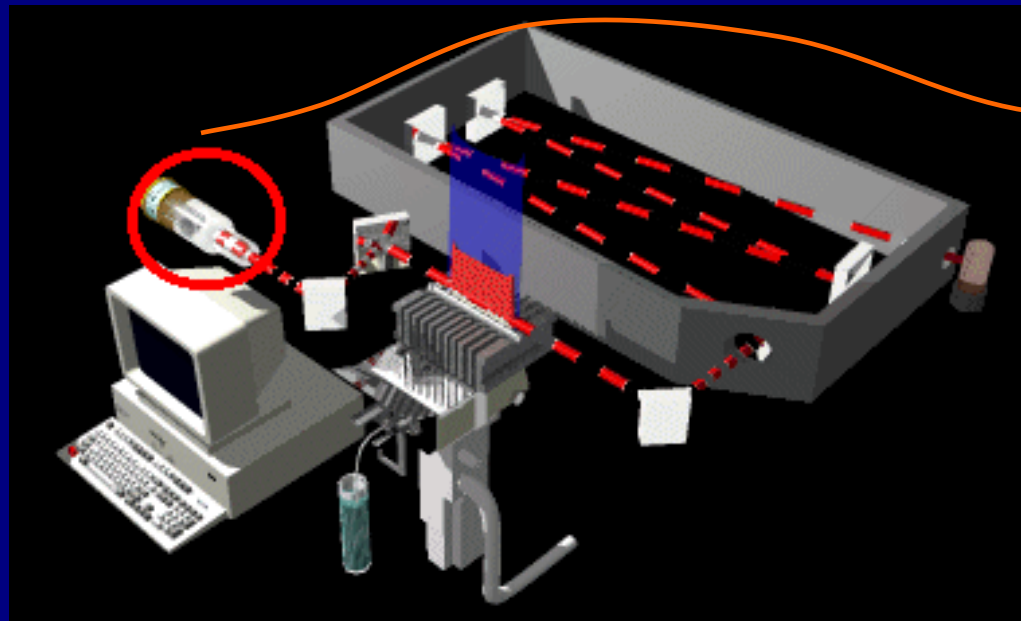
♣ Sistema de Detecção

♣ Sistema de Aquisição de dados



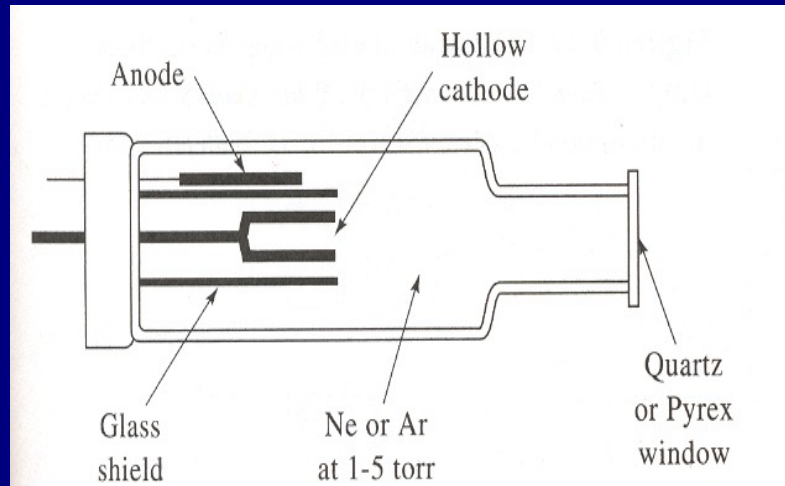
Fonte Primária/ Fonte de raias/Fonte de linhas

- ♣ **Contém radiações monocromáticas para λ discretos, com diferentes intensidades. É emitido por gases ou vapores atômicos incandescentes**
- ♣ **A fonte primária, em AAS deve ser MODULADA, pois todo sistema está projetado para medida de sinais modulados evitando interferências proveniente da emissão de concomitantes presentes na amostra**

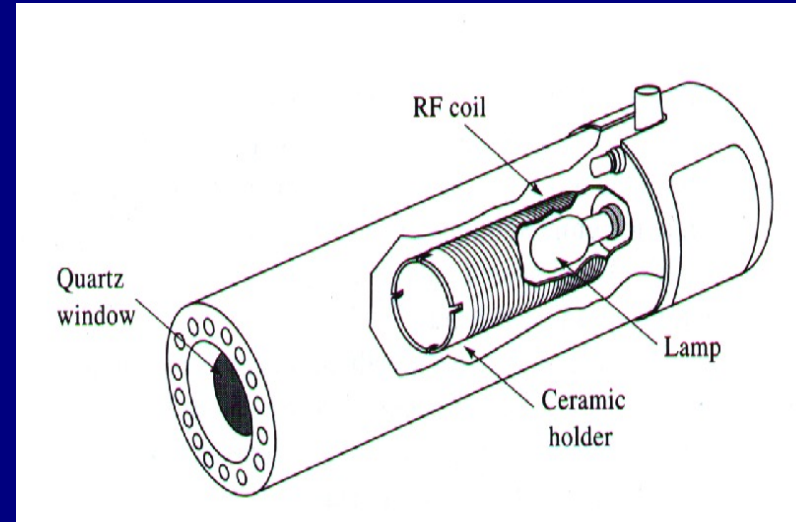
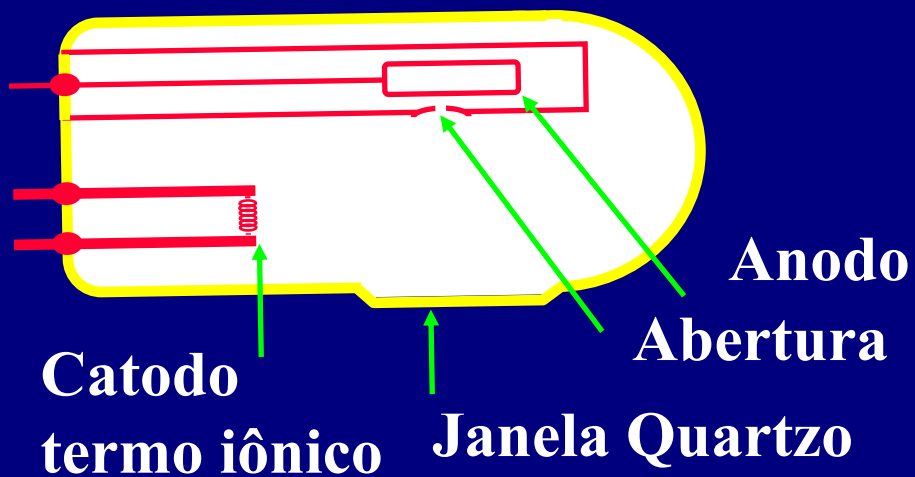


Modulador (Chopper)

Fontes primárias empregadas em absorção atômica:



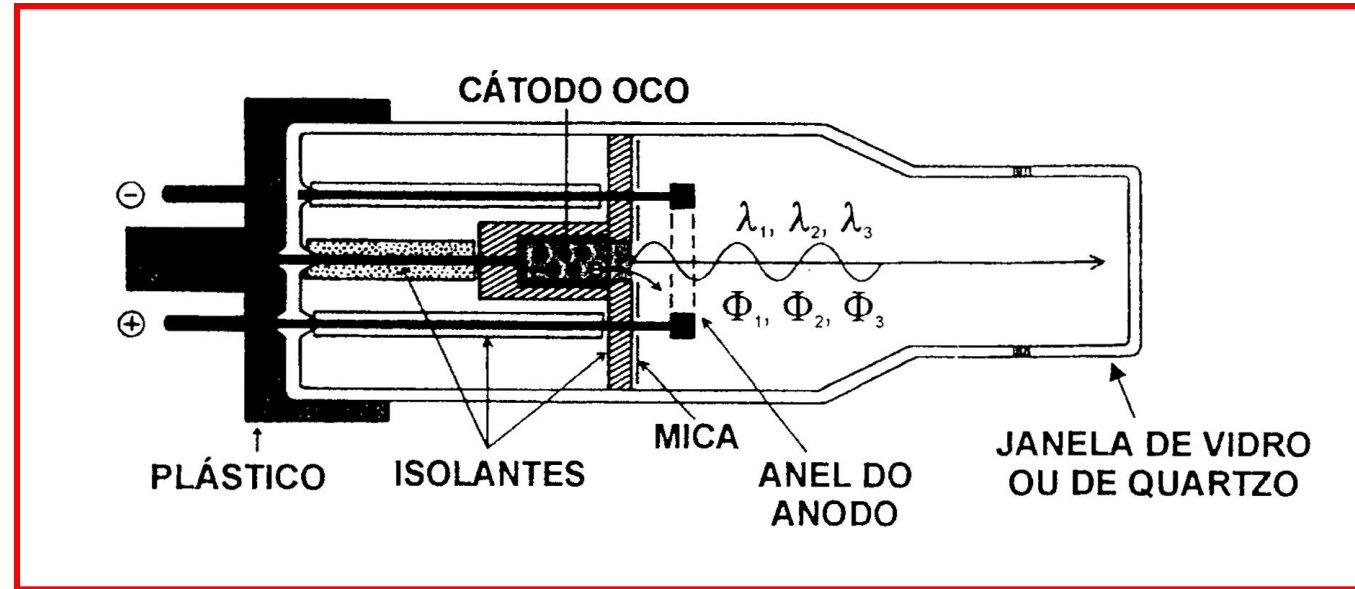
Lâmpada de catodo oco (HCL)



Lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) >> I₀ maior

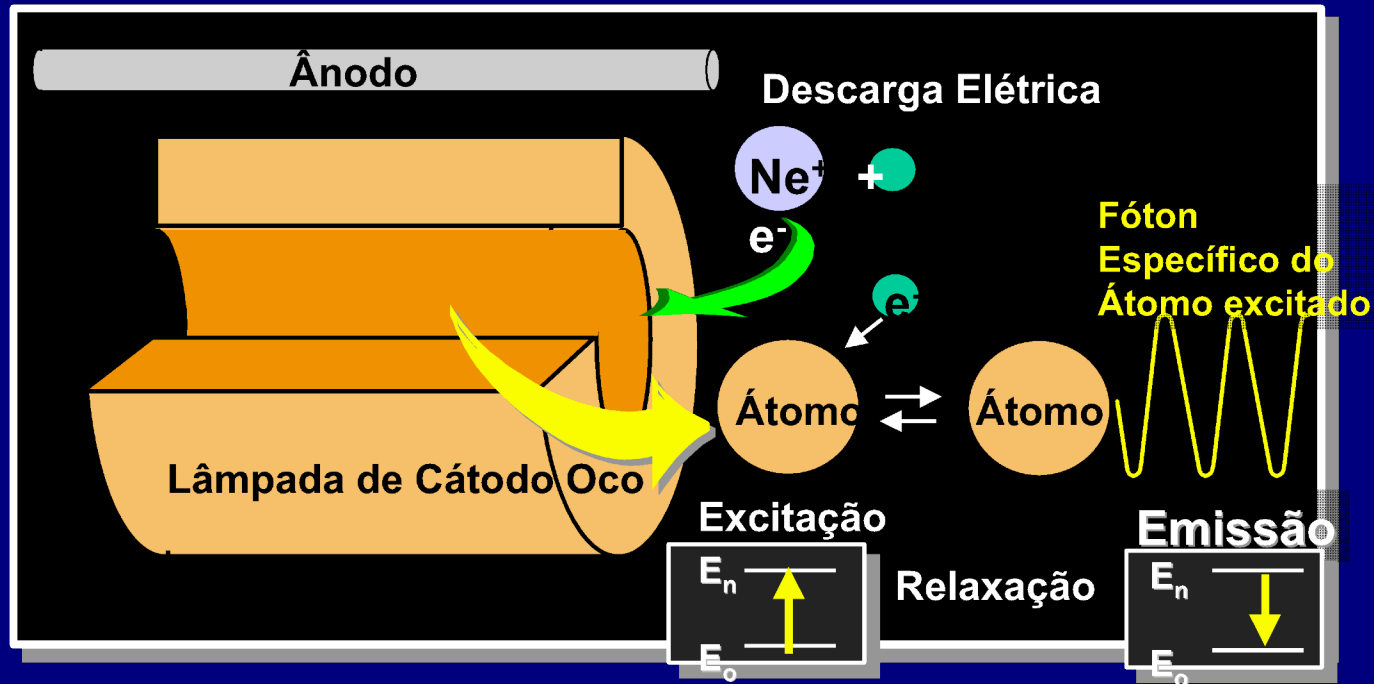
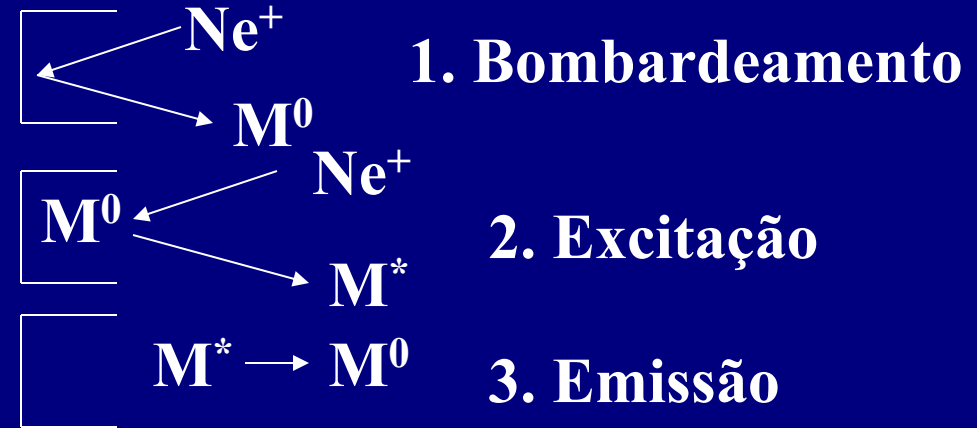
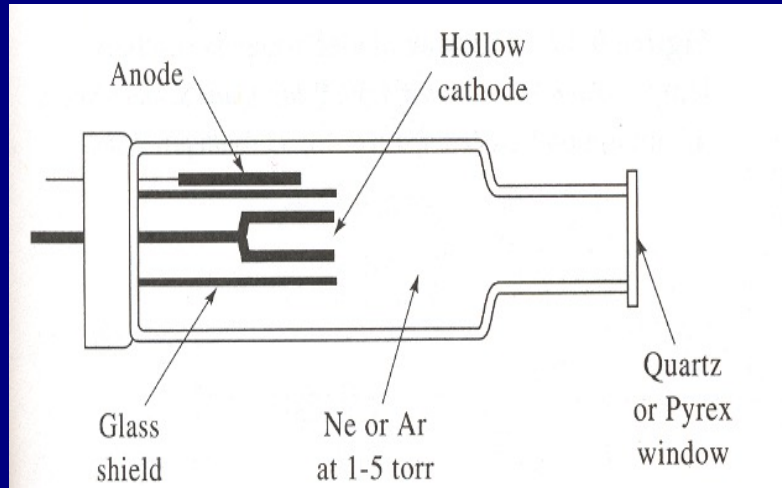
Lâmpada de Fonte Contínua (Xe, D₂, H₂, filamento W)

Lâmpada de cátodo oco (HCL)

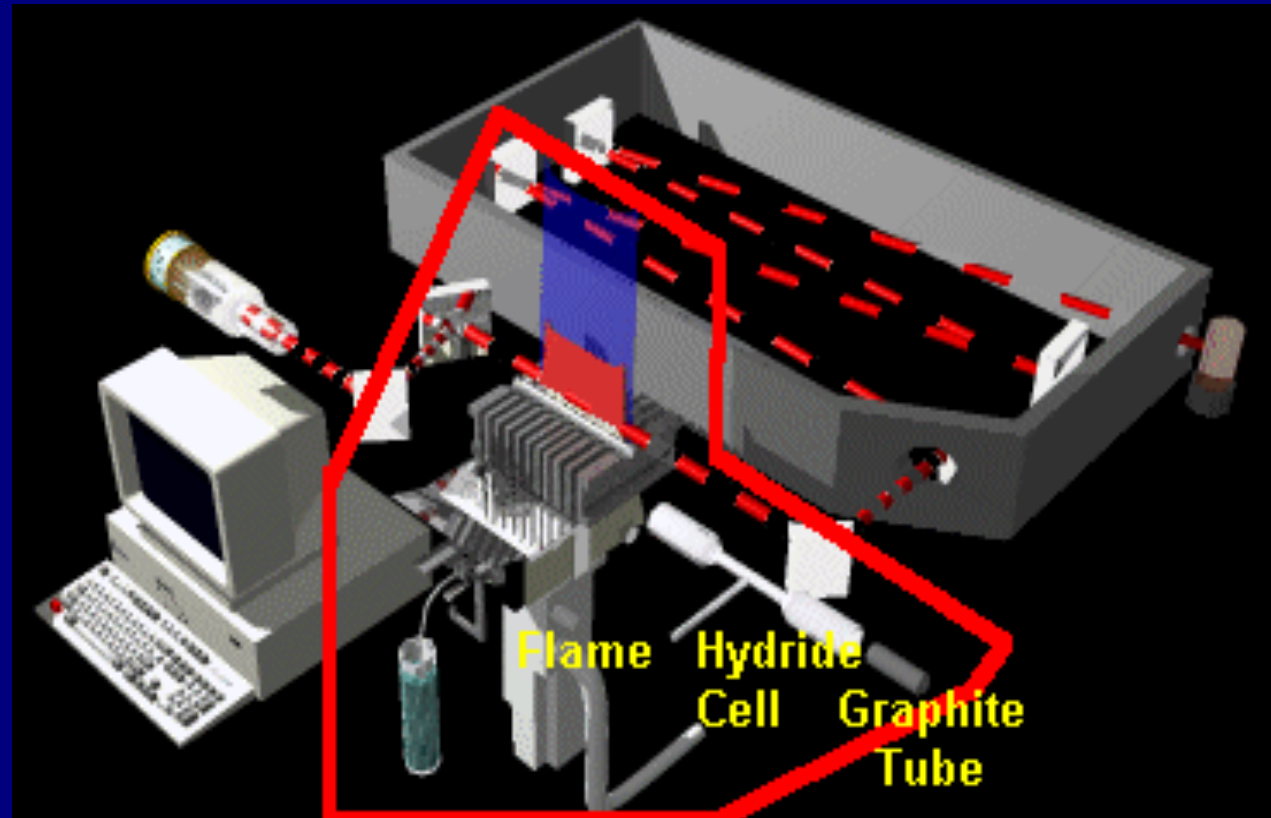


- Fonte mais usada - 99% dos casos
- Lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL)

Operação da Lâmpada de Catodo Oco (HCL)



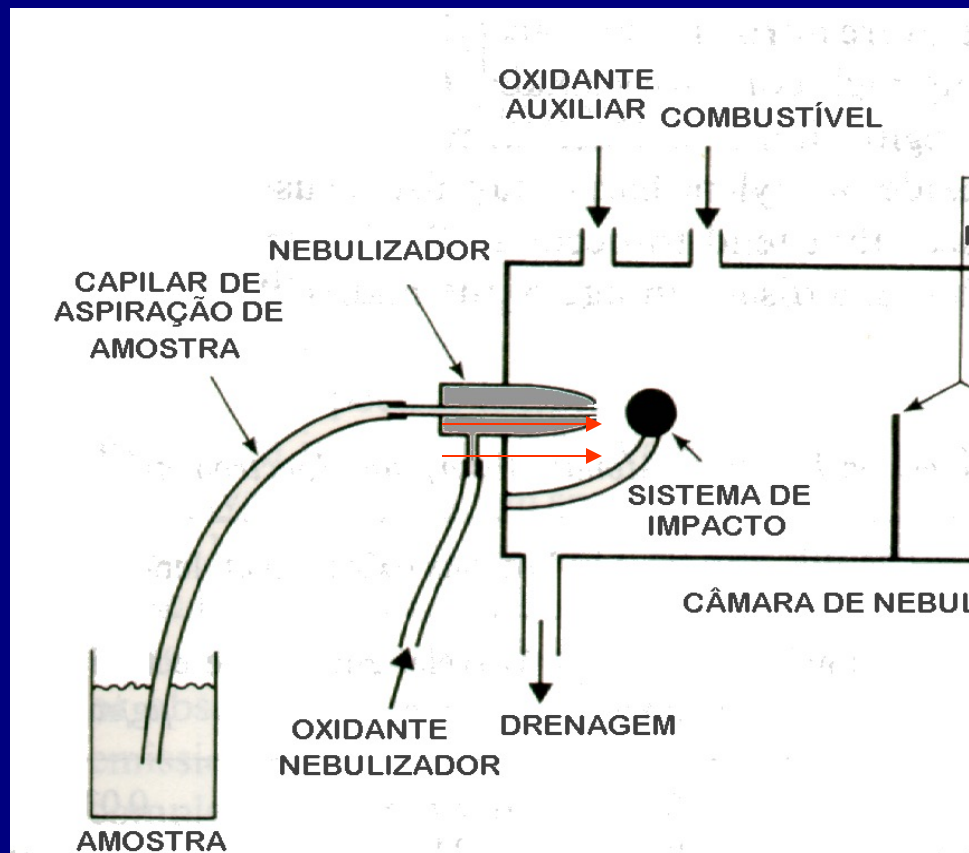
Sistema de introdução e atomização



- ♣ O sistema de introdução e atomização é responsável pela introdução da amostra e posterior conversão do elemento de interesse em seu estado gasoso fundamental para absorção do feixe da lâmpada

Como as soluções são nebulizadas?

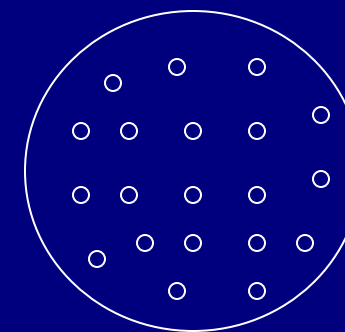
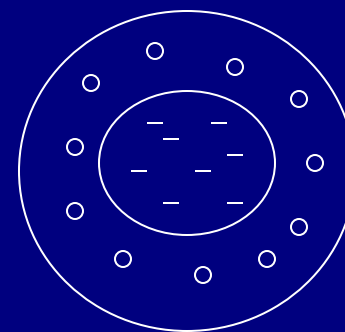
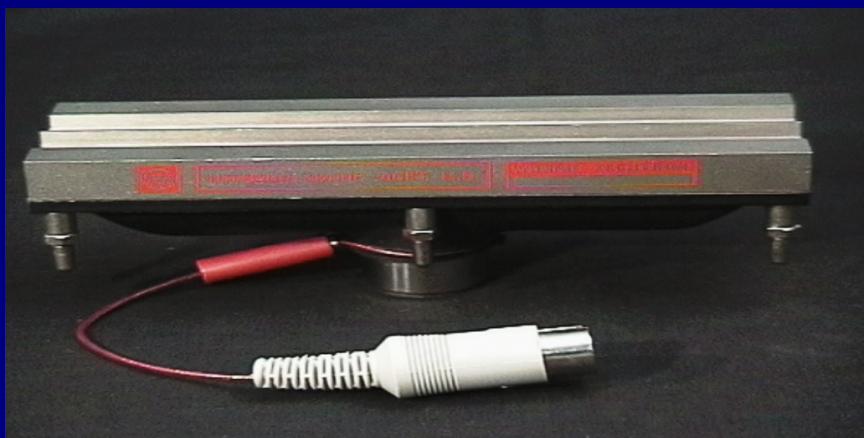
- ♣ **Nebulizador de fluxo concêntrico >> vácuo na extremidade, responsável pela aspiração da amostra. Efeito Venturi ou Efeito Bernoulli.**
- ♣ **Pérola de impacto: vidro, quartzo, cerâmica >> somente gotículas menores ($d = 10 \mu\text{m}$) chegam na chama (10 a 15% da amostra).**



♣ Queimador de fluxo laminar – mais usado em AAS

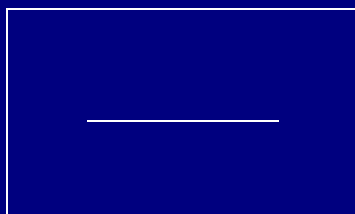
Vantagens:

- a) chama silenciosa, suave
- b) longo caminho ótico (5 a 10 cm). Melhora da sensibilidade e repetibilidade (uniformidade no tamanho das gotículas que chegam a chama).
- c) Pequeno perigo de incrustação na cabeça do queimador.
- d) Temperatura da chama constante

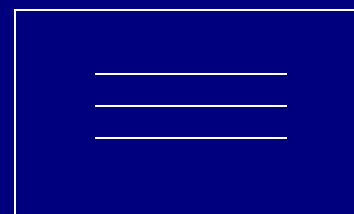


Alkemade

Meker



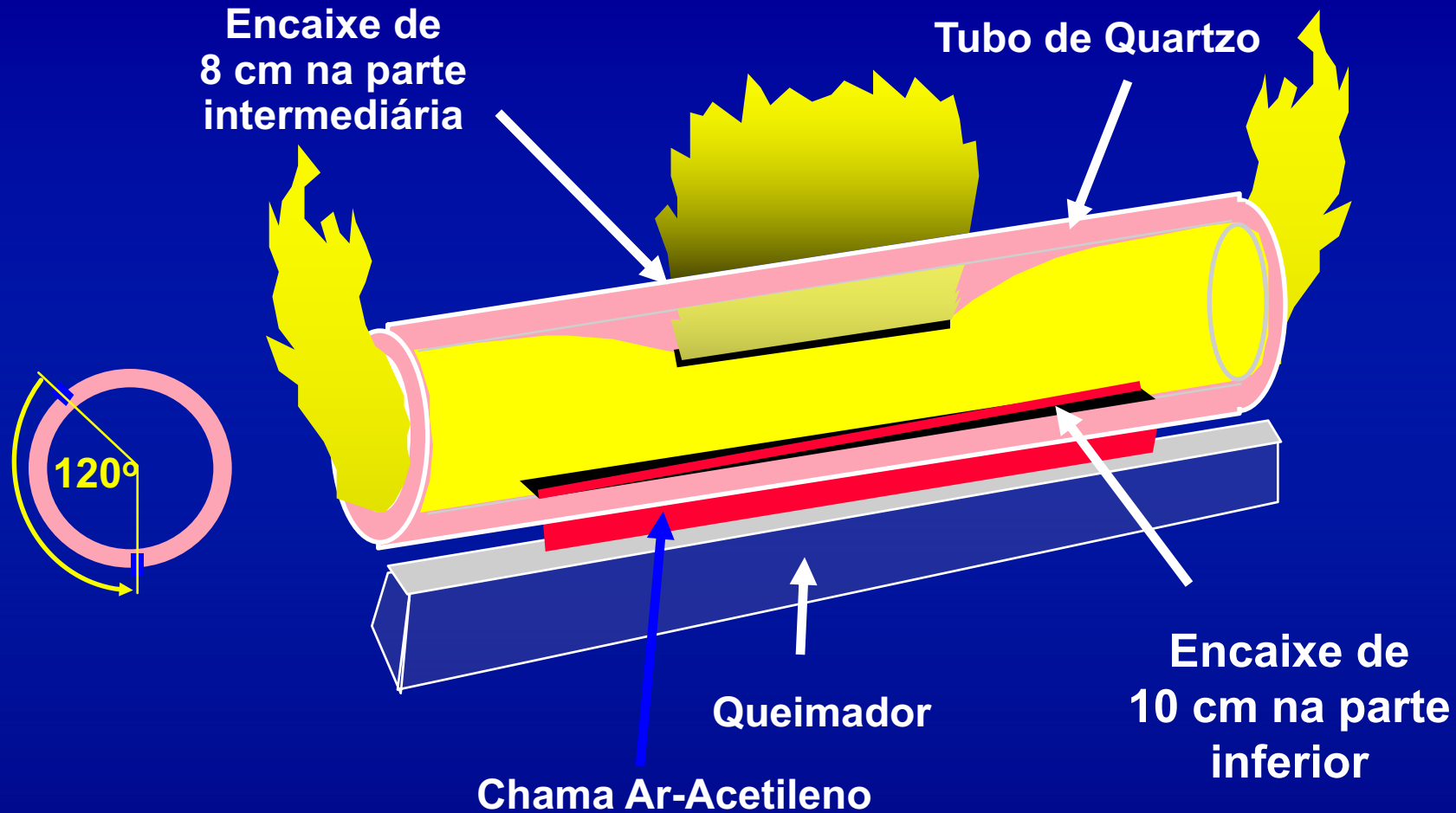
Fluxo laminar



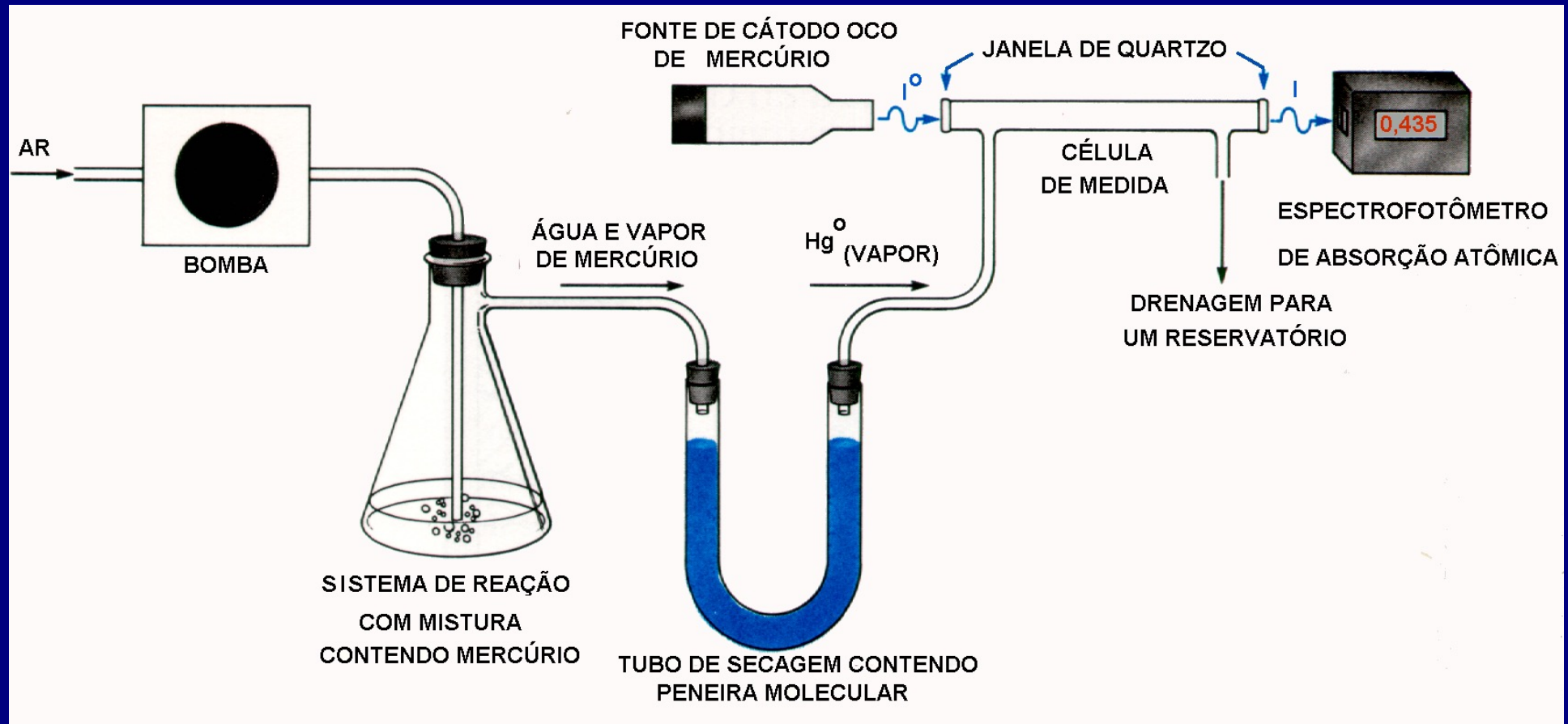
Multi Slot

tubo Concentrador Atômico

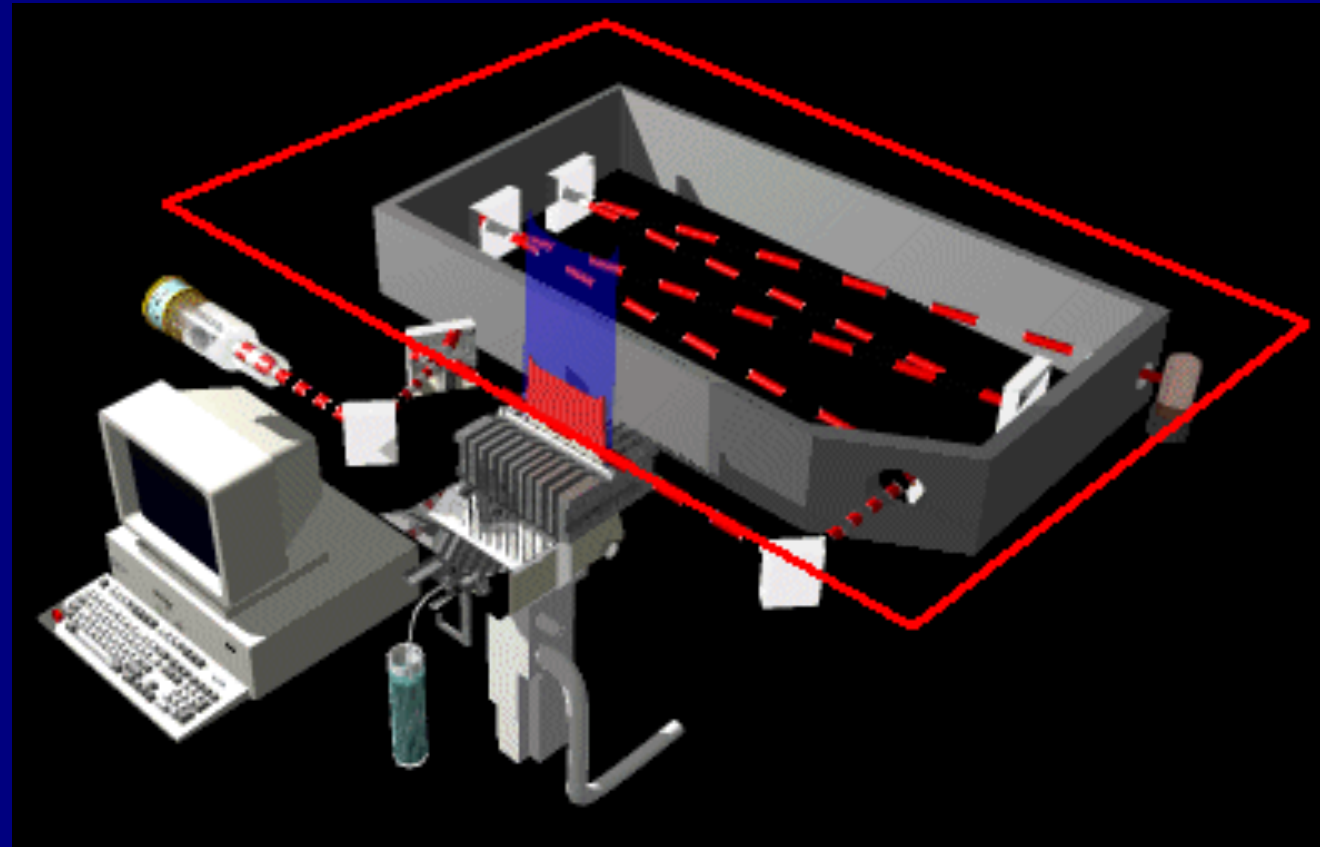
Melhora a sensibilidade de um fator de 2 a 3 vezes para os Elementos que podem ser analisados em chama de Ar/Acetileno.



Geração de Vapor frio de Hg e Hidretos

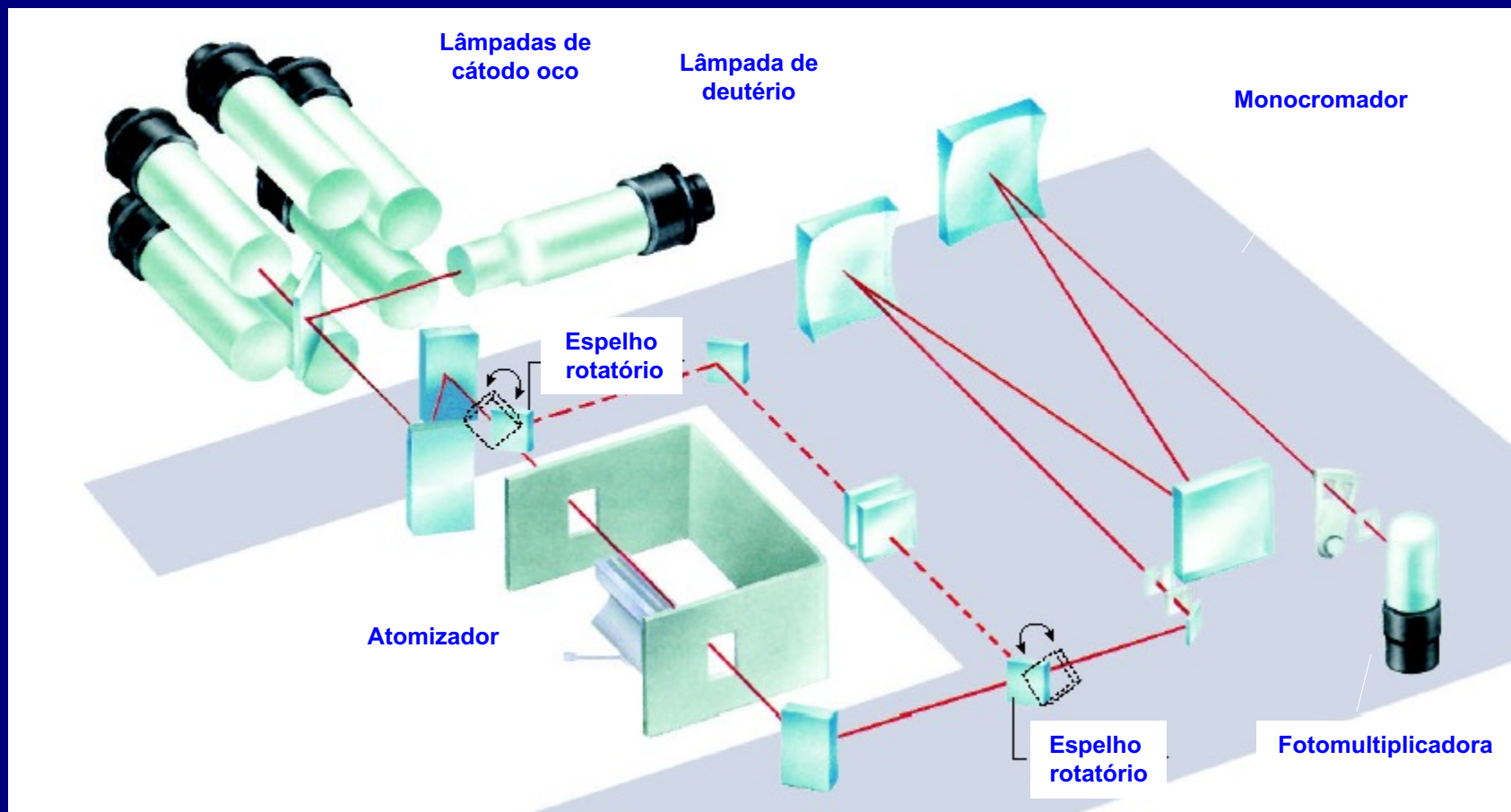


Sistema de Dispersão

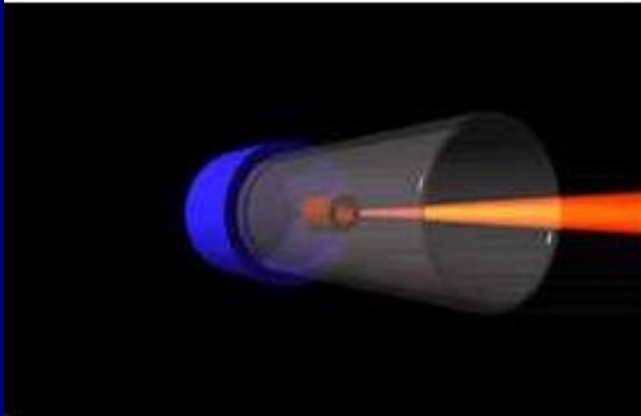


- ♣ O MONOCROMADOR ou SELETOR de λ isola a radiação com comprimento de onda de interesse e conduz até o detector
- ♣ O sistema de dispersão também conta com a fenda de entrada e fenda de saída (*slit*)
- ♣ Monocromadores: prisma (refração) ou rede de difração

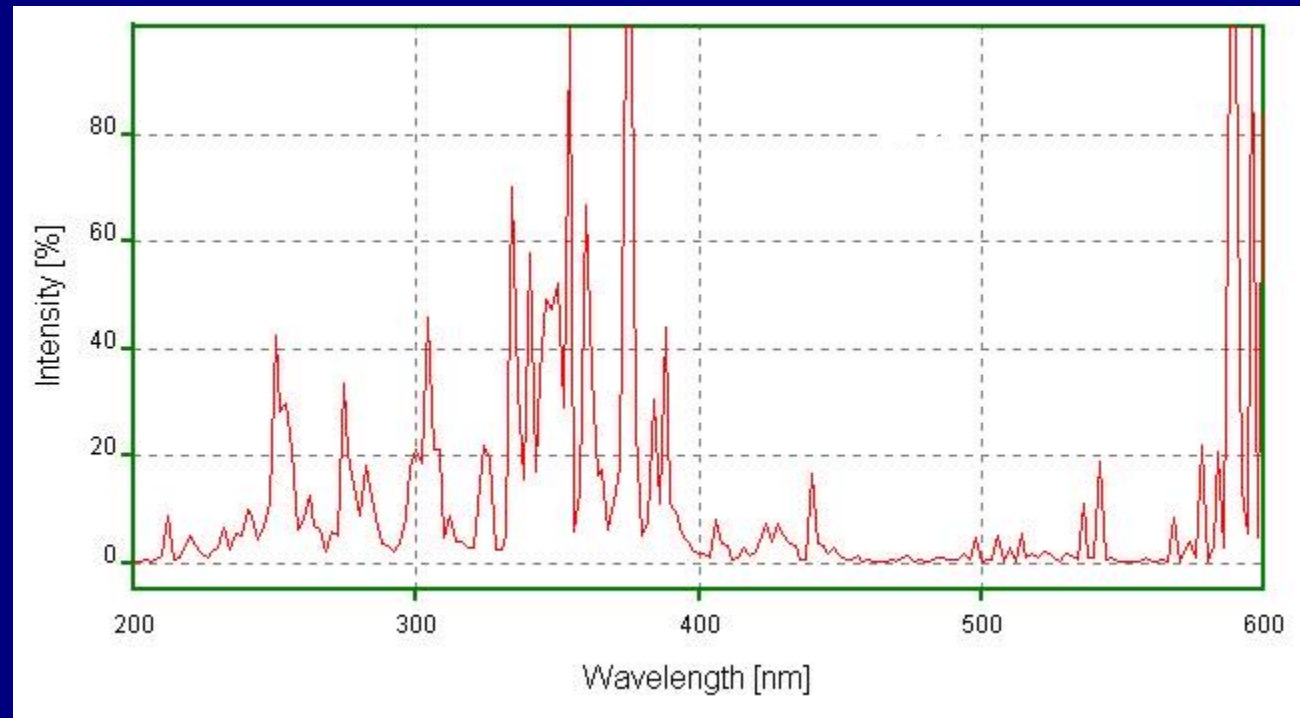
Espectrômetro de absorção atômica



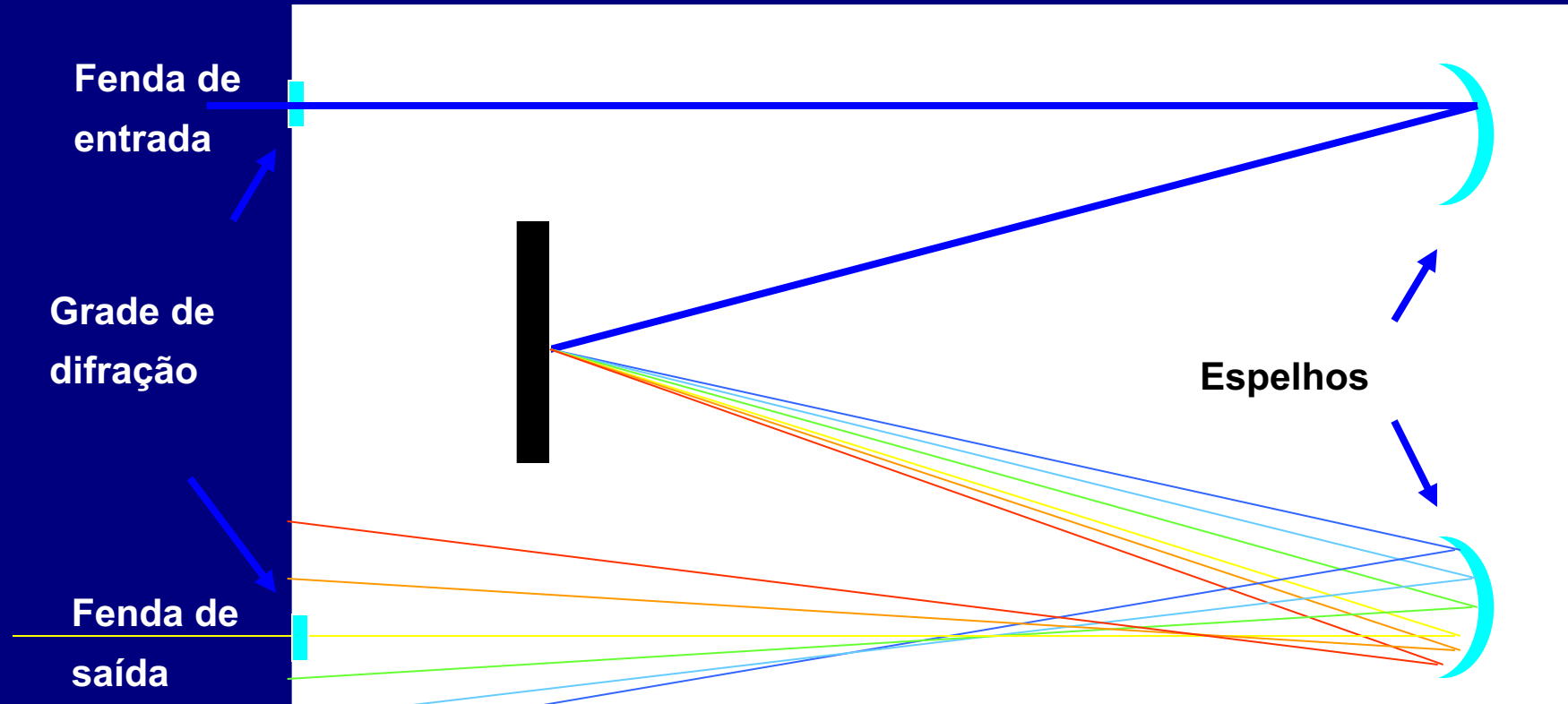
Fontes de linhas



Cada raia corresponde a um nível de excitação do elemento



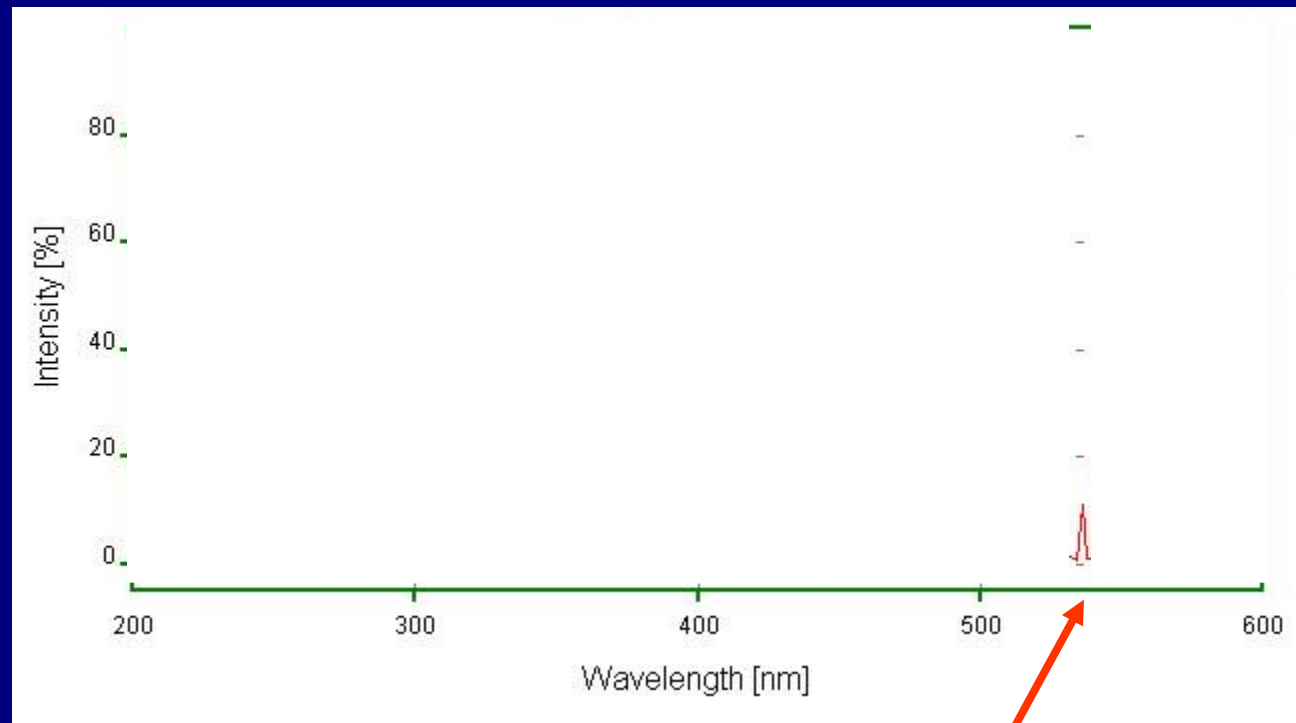
Monocromador



Monocromador

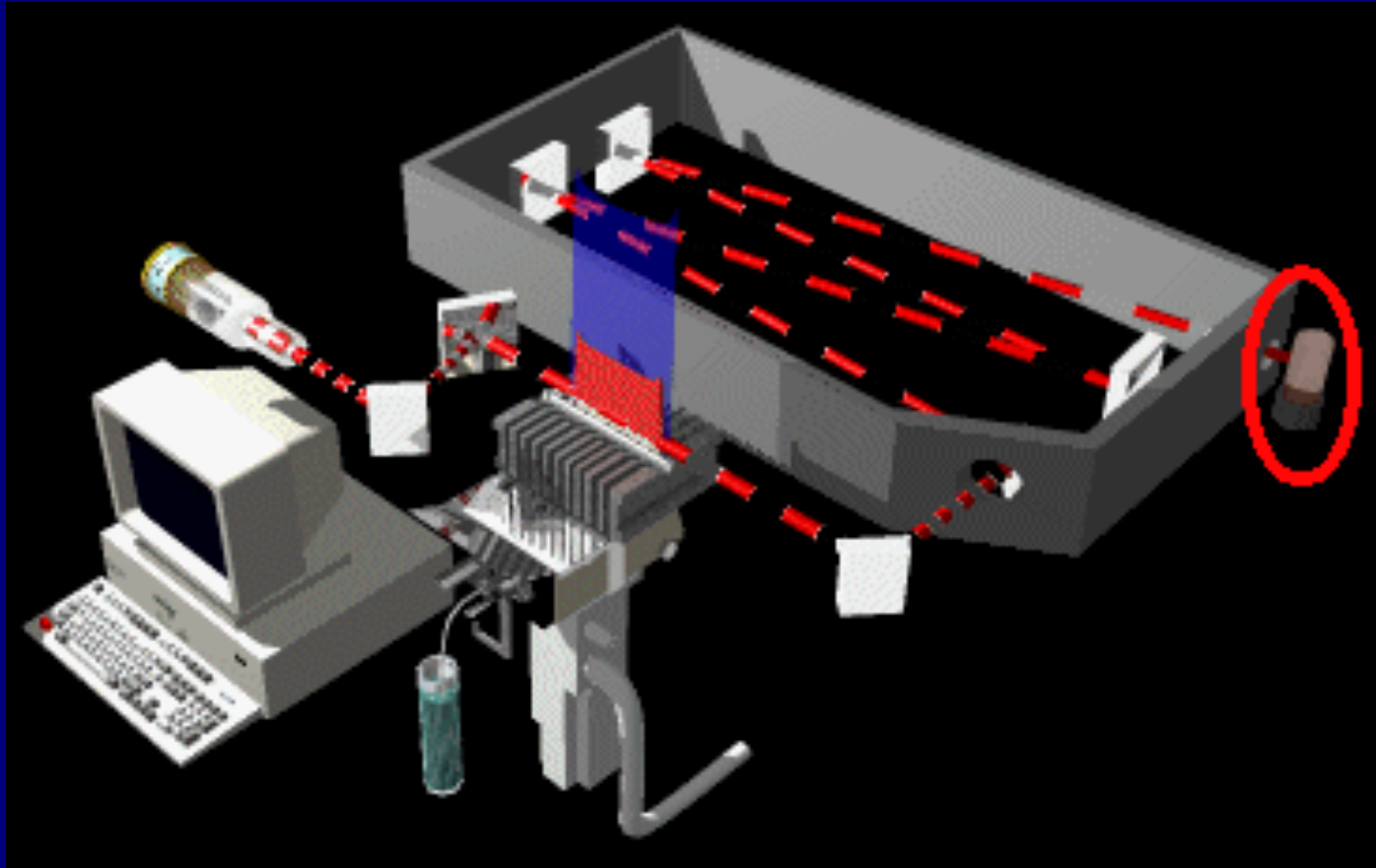
Monocromador permite que chegue ao detector uma estreita faixa de λ

Largura de banda espectral = 0,2 nm – 1,2 nm



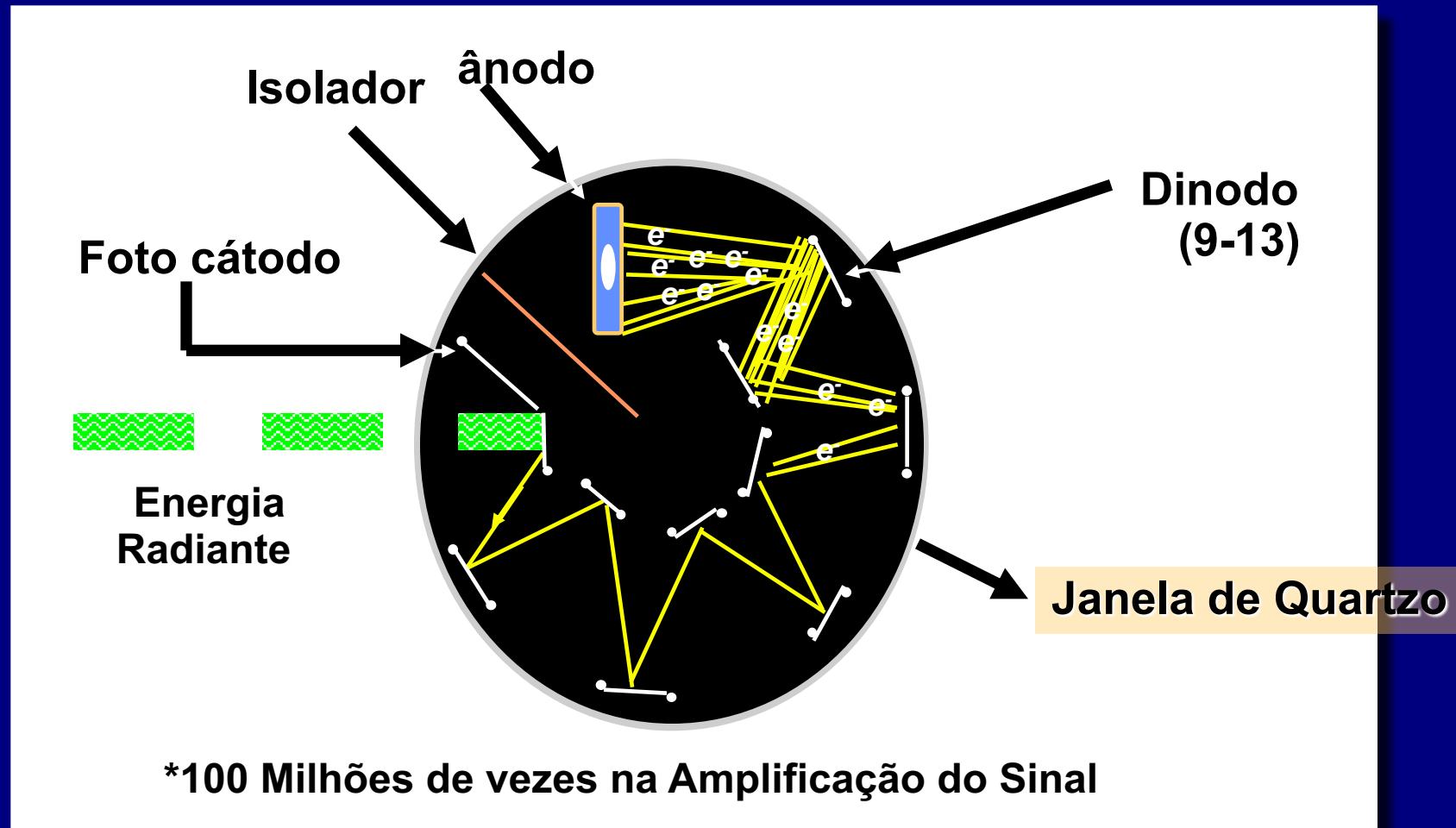
Apenas esta faixa do espectro passará pela fenda de saída e alcançará o detector

Sistema de Detecção



- ♣ Um detector fotossensível (usualmente um tubo fotomultiplicador - PMT) mede com exatidão a luz e converte a energia luminosa (radiante) em um sinal elétrico, a qual pode ser lida por um computador.

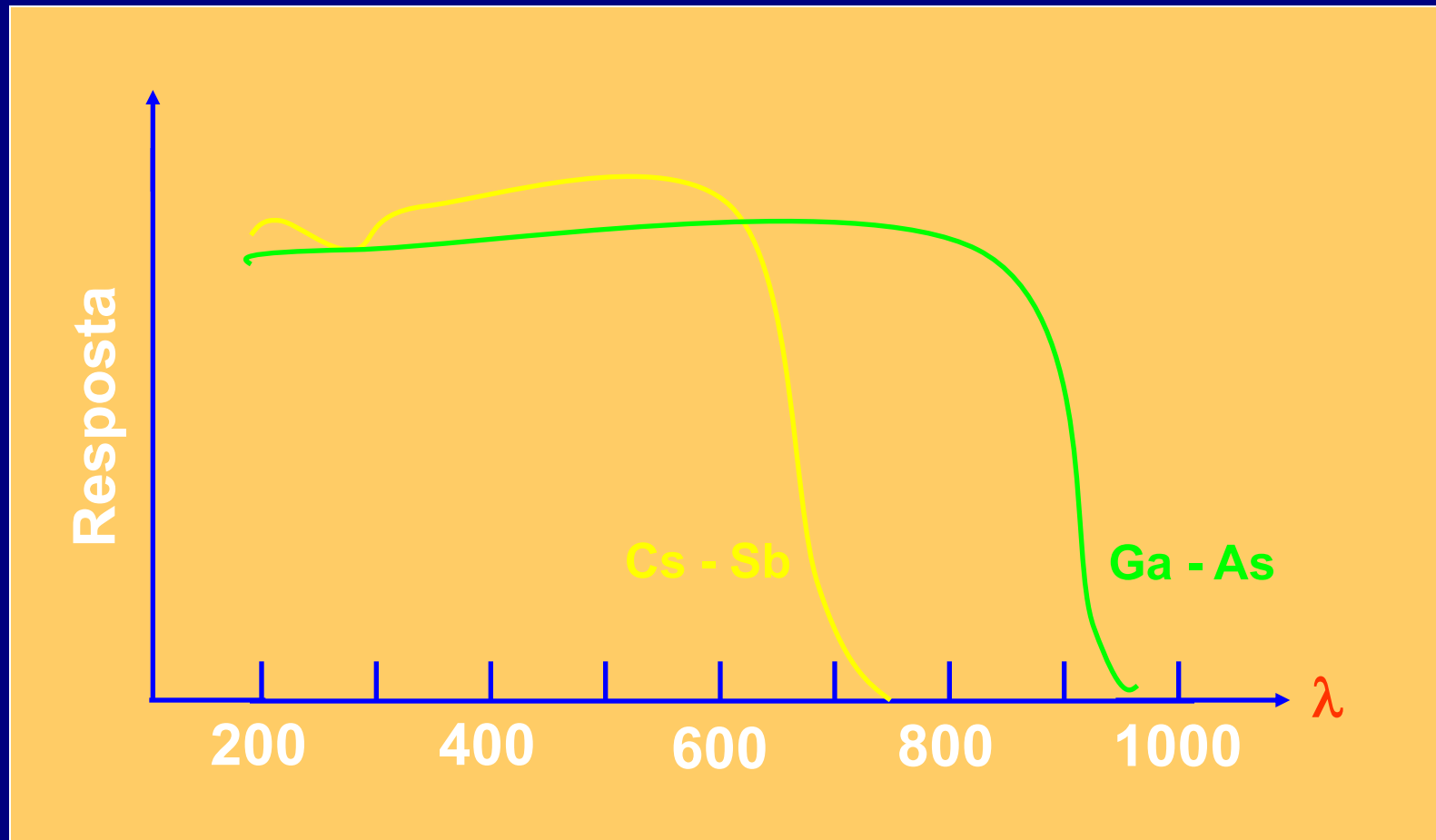
Tube Fotomultiplicador (TPM)



Promove ganho interno de elétrons pelo efeito cascata

Fotomultiplicadora

Faixa de resposta das fotomultiplicadoras mais comumente usadas



INTERFERÊNCIAS

→ ESPECTRAIS

- a) SOBREPOSIÇÃO OU “OVERLAP”: Quando a linha espectral de um elemento sobrepõe na linha espectral do elemento de interesse ou analito.
- b) “BACKGROUND”, RADIAÇÃO NÃO ESPECÍFICA OU DE FUNDO: Provocada por espécies moleculares que absorvem na raia analítica ou espalhamento de radiação por partículas sólidas.

→ NÃO ESPECTRAIS

- a) QUÍMICAS: Quando ocorre a formação de compostos estáveis ou ionização dos átomos gasosos. (Ex. interferência de fosfatos na determinação de Ca e Mg por FAAS >>> adição de La^{+3})
- b) FÍSICAS: Problemas com o transporte da amostra (alta viscosidade ou tensão superficial). A eficiência de transporte dos padrões deve ser igual a das amostras.

Como corrigir então interferências de fundo?

I. Método da linha adjacente

II. Corretor de fonte contínua (lâmpada de H_2 ou D_2) → FAAS

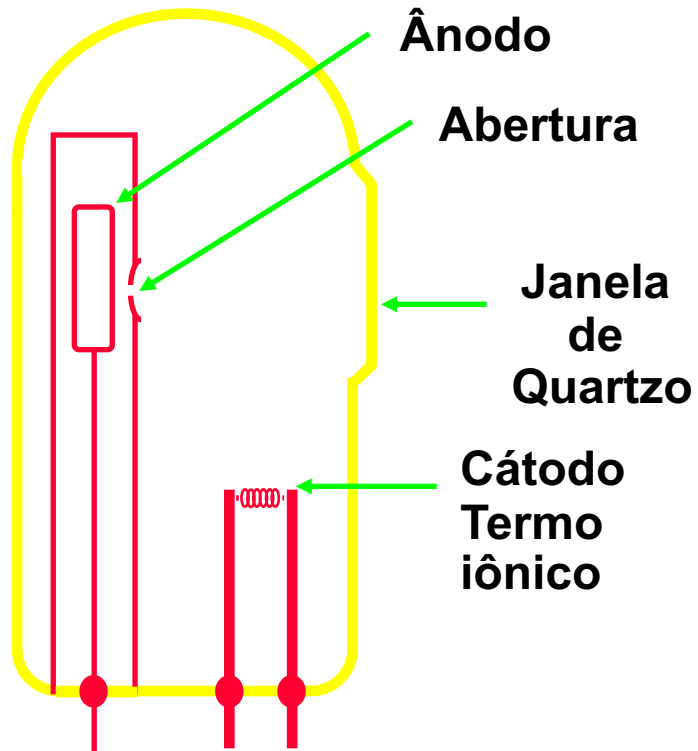
III. Corretor por efeito Zeeman (2 tipos) → GFAAS

IV. Corretor de Smith-Hieftje

Os mais comuns empregados em FAAS e GFAAS são o II e o III, respectivamente.

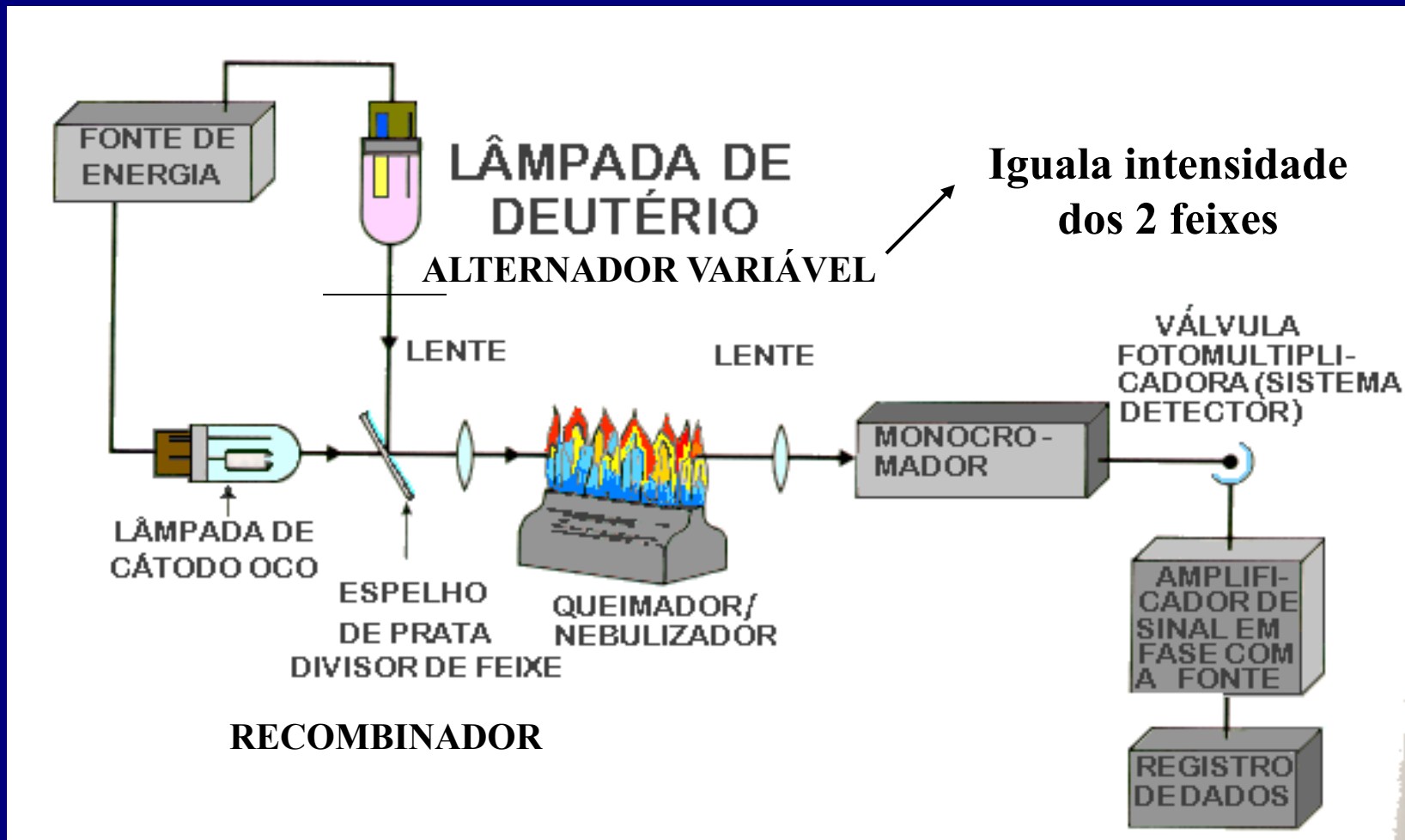
OBS: Os corretores de fundo (background) só corrigem bandas de emissão da lâmpada, da fonte de atomização (emissão de radicais livres na chama) e de background (radiação de fundo).

Lâmpada de Deutério (Fonte contínua)



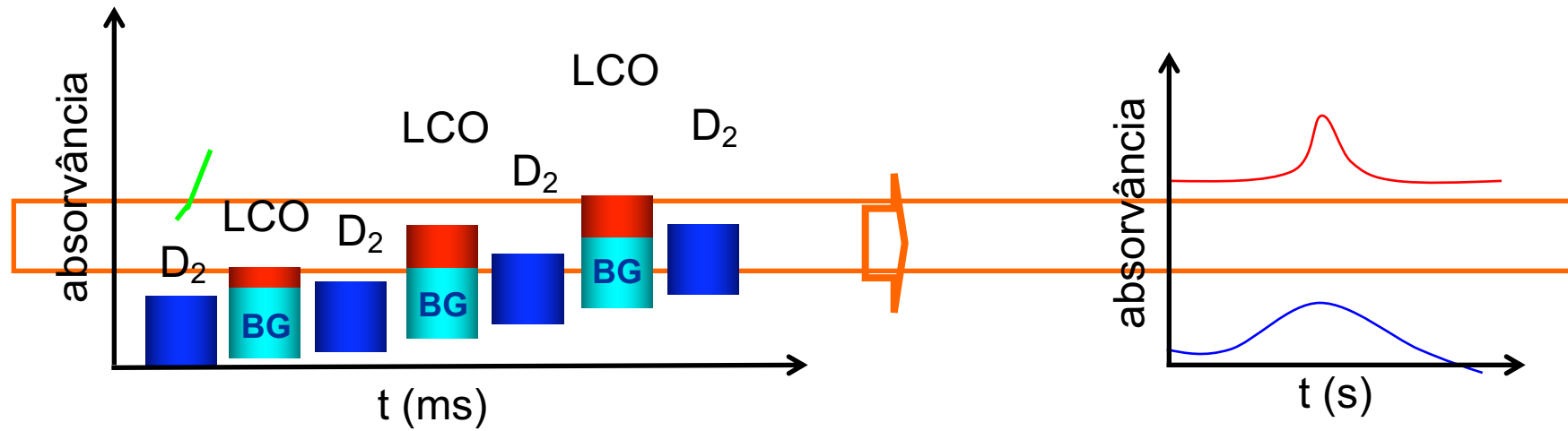
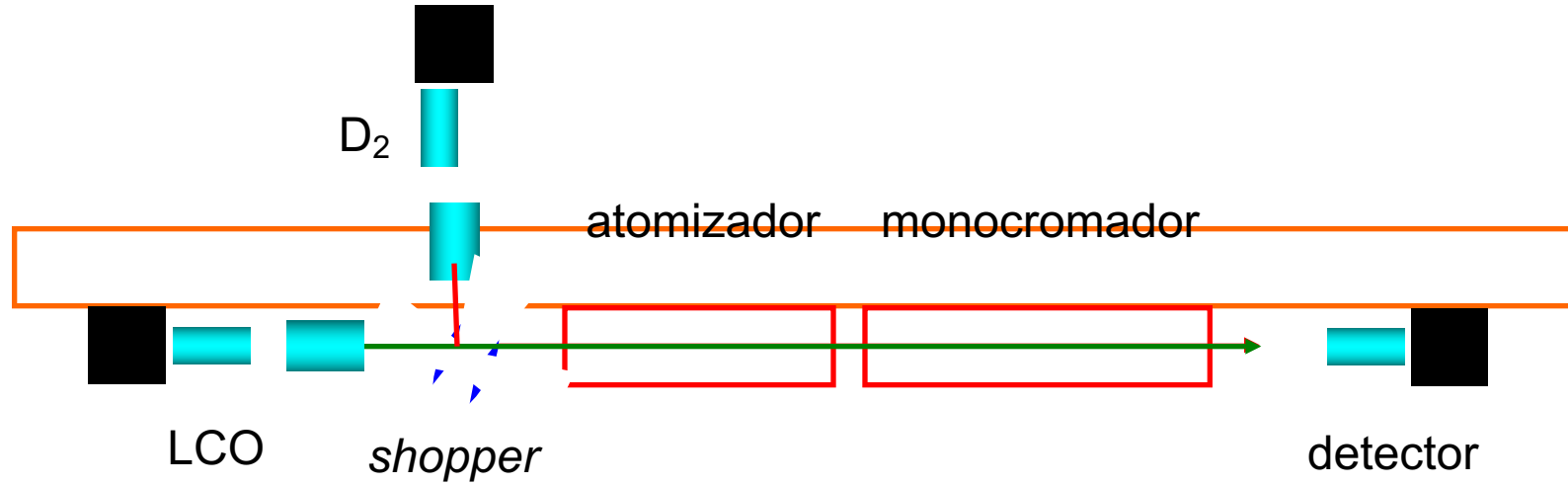
- Empregado para corrigir absorção não atômica,
- Útil entre 190 – 425 nm,
- O Gás de enchimento é o Deutério (D_2),
- Uma corrente de descarga excita D_2
- Uma emissão intensa ocorre através da abertura/janela de descarga.

DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UTILIZAÇÃO DA FONTE DE DEUTÉRIO



$$A_{\text{TOTAL}} = A_{\text{AMOSTRA}} + A_{\text{FUNDO}} \gg A_{\text{AMOSTRA}} = A_{\text{HCL}} - A_{\text{FONTE CONTÍNUA}}$$

Corretores de fundo - Deutério



Como fazer a otimização do espectrômetro de absorção atômica em chama?

→ De um modo geral, o procedimento de otimização envolve:

1. Alinhar a lâmpada (manual),
2. Alinhar o queimador; altura, etc. (manual),
3. Verificar a estequiometria da chama (definido no manual do equipamento),
4. Otimizar fluxo de aspiração da amostra para aumento da sensibilidade,
5. Verificar energia da lâmpada,
6. Selecionar λ adequado para análise (definido no manual do equipamento),
7. Selecionar fenda de saída do monocromador (definido no manual do equipamento).

Como fazer a otimização do espectrômetro de absorção atômica em chama?

No item 4 vimos:

4. Otimizar fluxo de aspiração da amostra para aumento da sensibilidade.

Concentração Característica: é a concentração de um elemento que absorva 1% de I_0

$$A = -\text{Log } I/I_0 = \text{Log } I_0/I = \text{Log } 100/99 = 0,0044$$

$C_0 = 0,0044/B$, onde B = coeficiente angular da reta ou “*slope*”

Espectrômetro Sequencial- Chama

* Seleciona a melhor condição da chama para o elemento de interesse (1 elemento de cada vez)



Espectrometria de Absorção Atômica Eletrotérmica

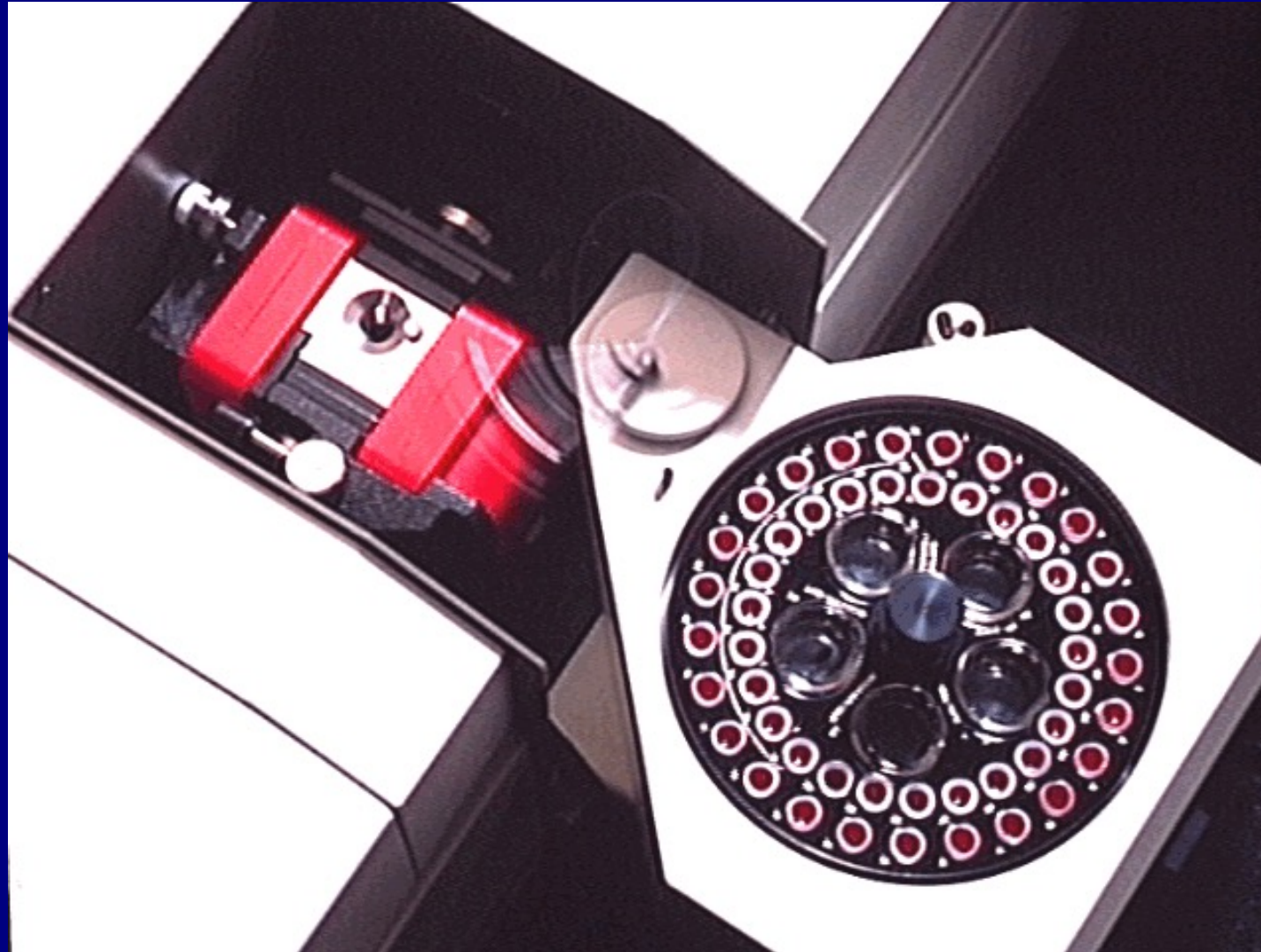
Eletrothermal Atomic Absorption Spectrometry

Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

(ETAAS ou GFAAS)

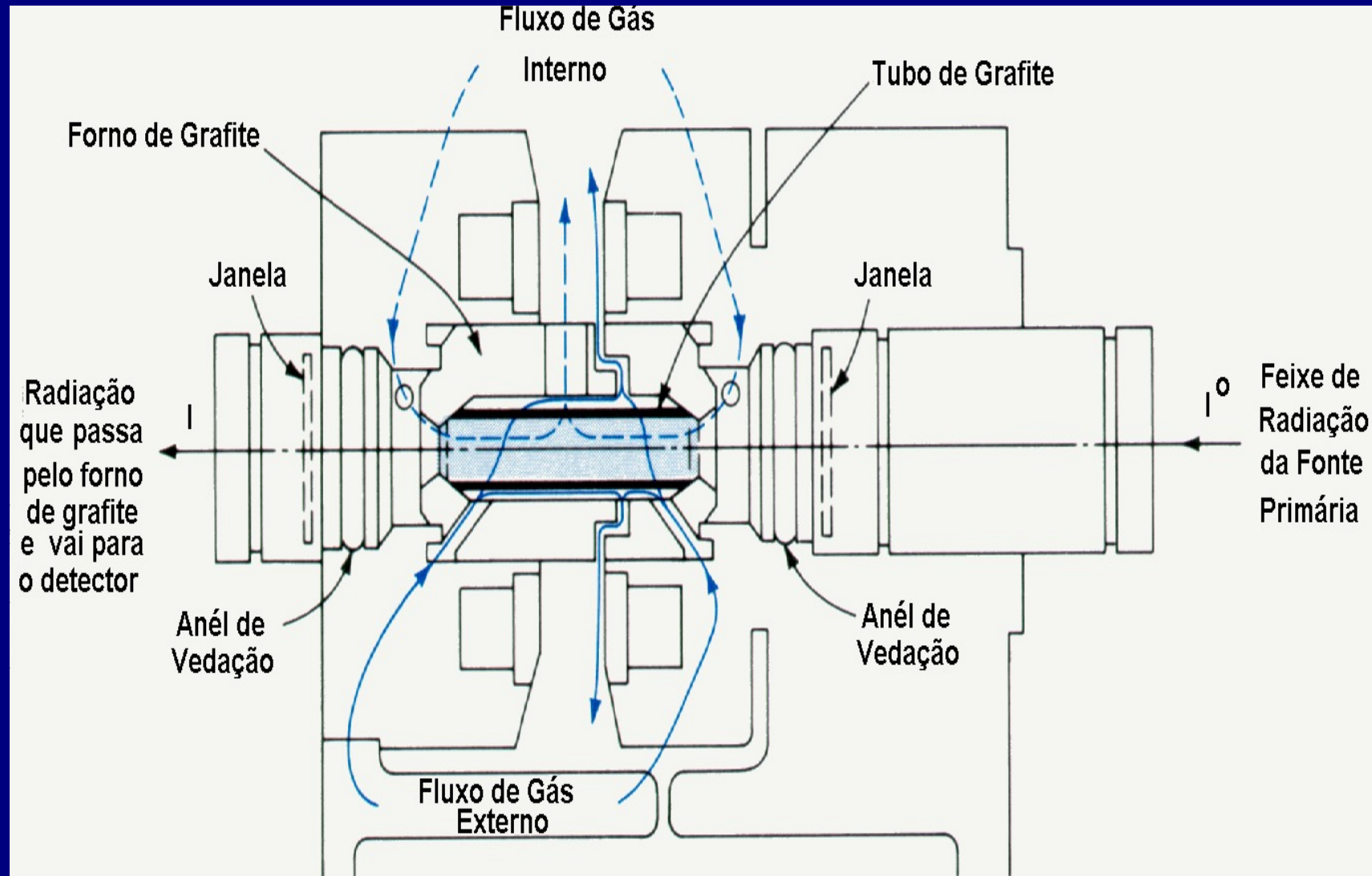
Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

FORNO PSD



Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

Esquema de um Forno de Plataforma de Grafite com T Estabilizada



Grafite: matéria prima dos tubos. Foi introduzido por L'VOV em 1959.

Grafite: semi-condutor, se aquece pela passagem de corrente elétrica, podendo atingir temperaturas muito mais elevadas que em chama e com maior controle operacional.

Hoje em dia a plataforma e o tubo do forno são feitos de Grafite Pirolítico, menos poroso e mais denso que o grafite eletrolítico inicialmente empregado.

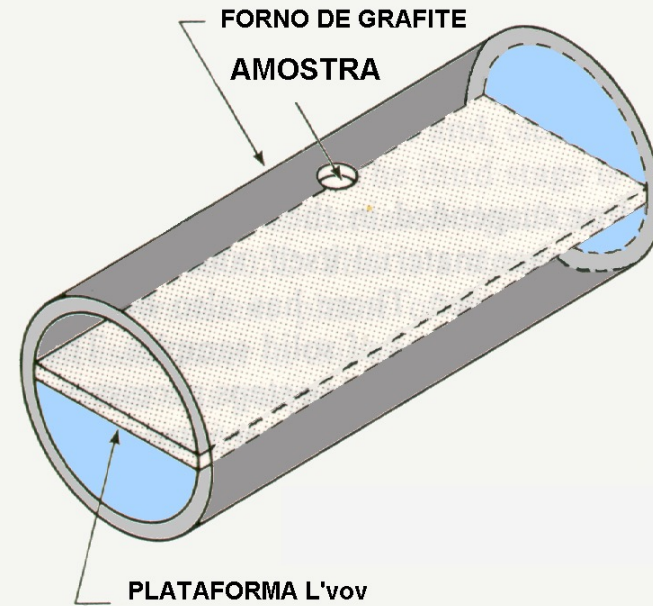
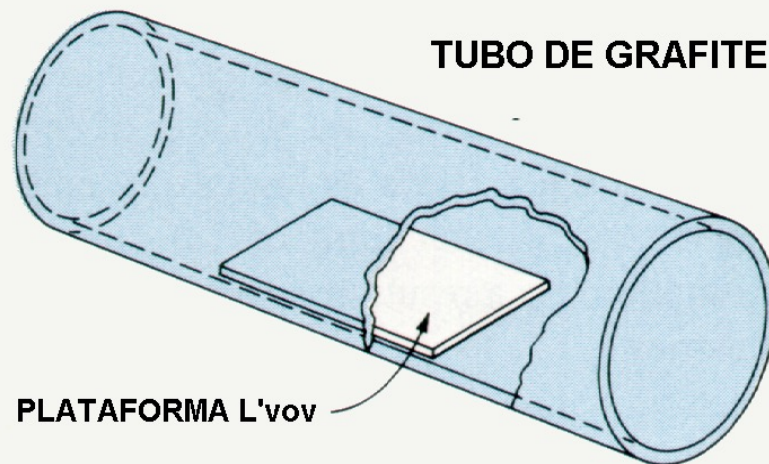
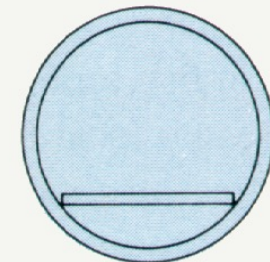


FIGURA: GEOMETRIA BÁSICA DE UM SISTEMA DE PLATAFORMA L'vov



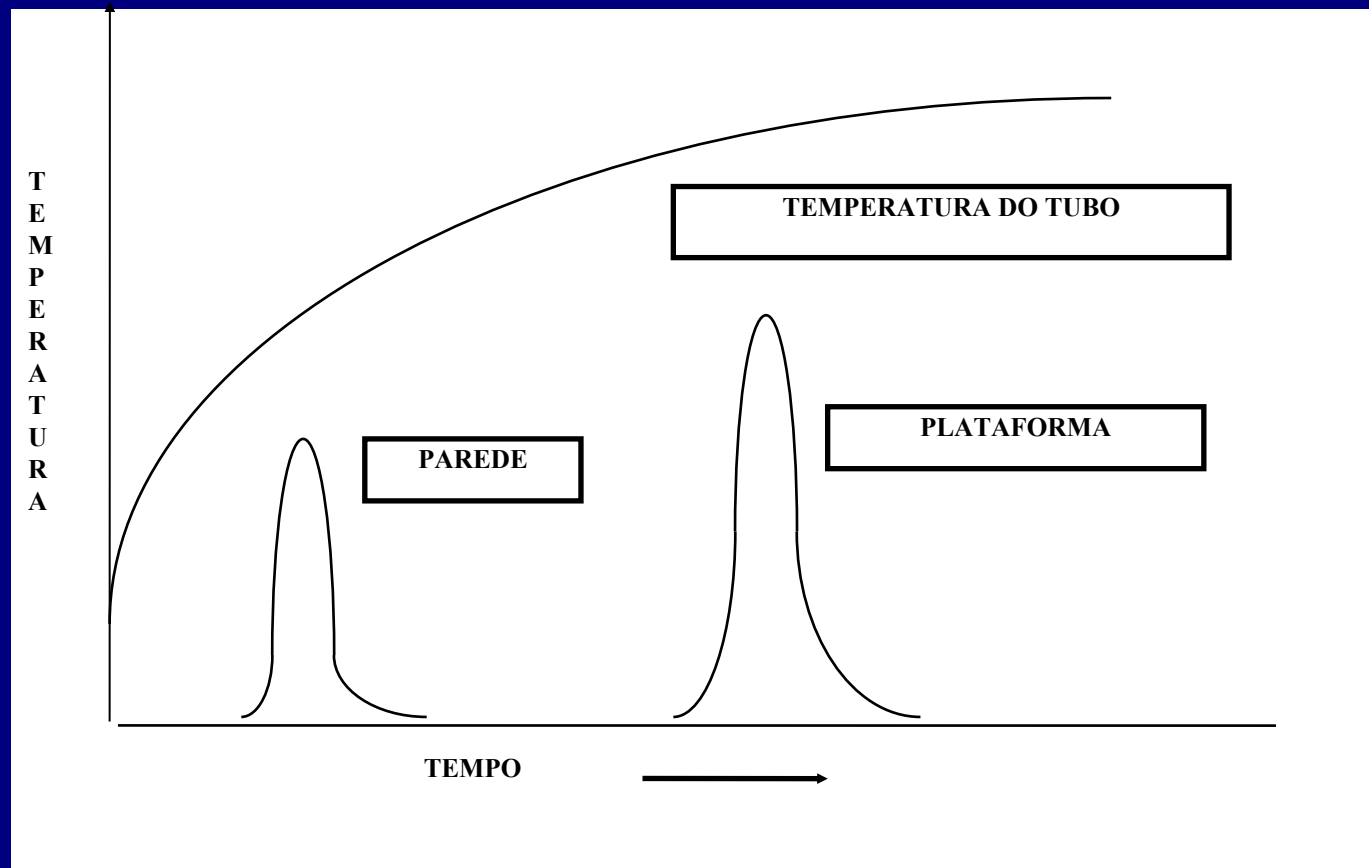
**VISTA
FRONTAL**



Geometria dos fornos de grafite – Tipos de aquecimento

I. Aquecimento Longitudinal (HGA - *Heated Graphite Atomizer*)

II. Aquecimento Transversal (THGA - *Transversely Heated Graphite Atomizer*)



Geometria dos fornos de grafite

I. Aquecimento Longitudinal (HGA- *Heated Graphite Atomizer*) - ΔT alto – Aquecimento não isotérmico

Problemas: diminuição do número de átomos no estado gasosos ou pode haver recombinação dando origem a espécies que absorvam na raia analítica.

II. Aquecimento Transversal (THGA- *Transversely Heated Graphite Atomizer*) - ΔT baixo – Aquecimento isotérmico

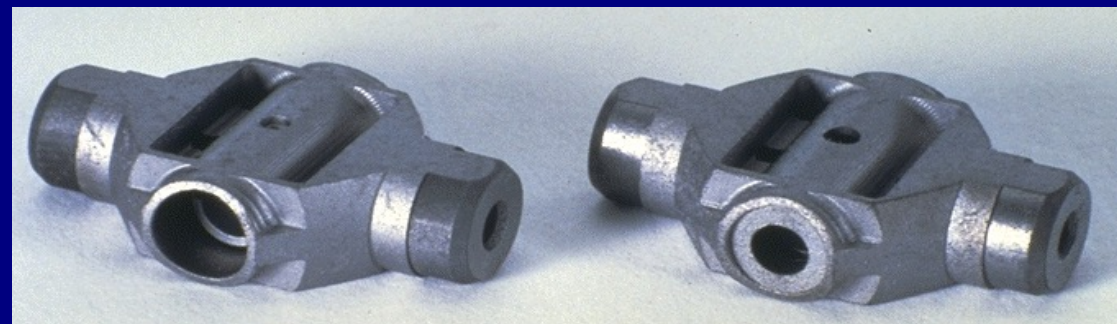
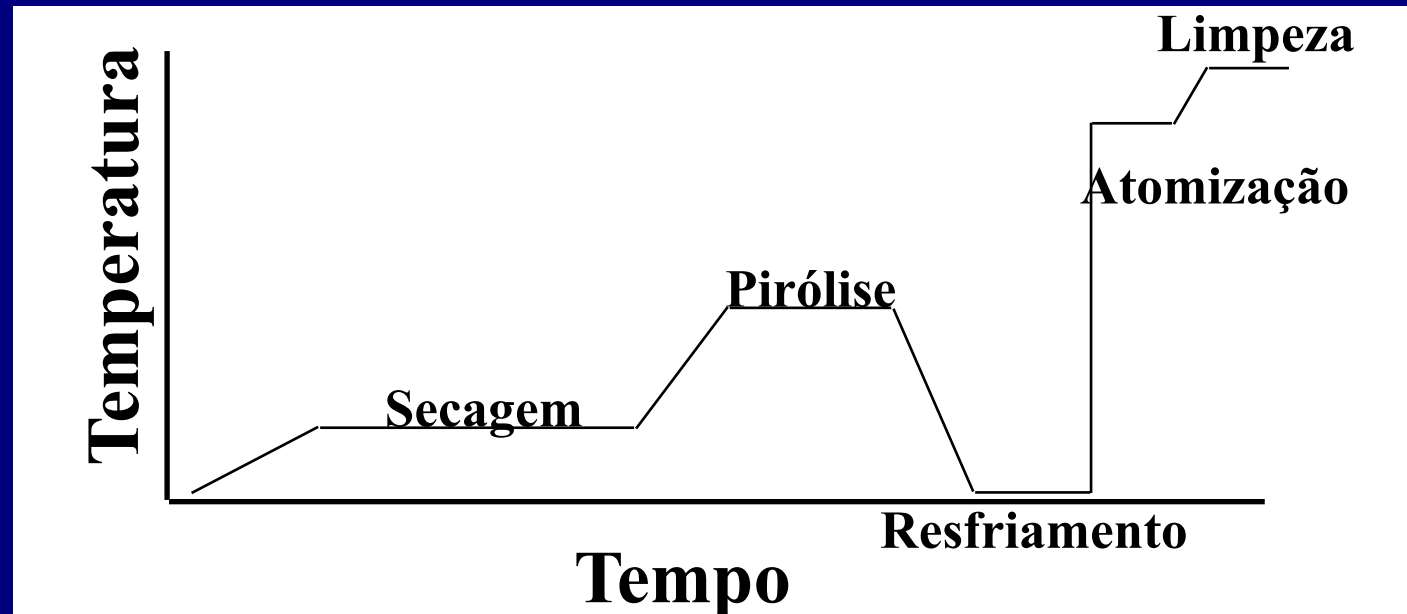
Plataforma: aquecimento por irradiação.

Tubo: aquecimento por condução

T plataforma < T parede forno – evita a recombinação de átomos

Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite

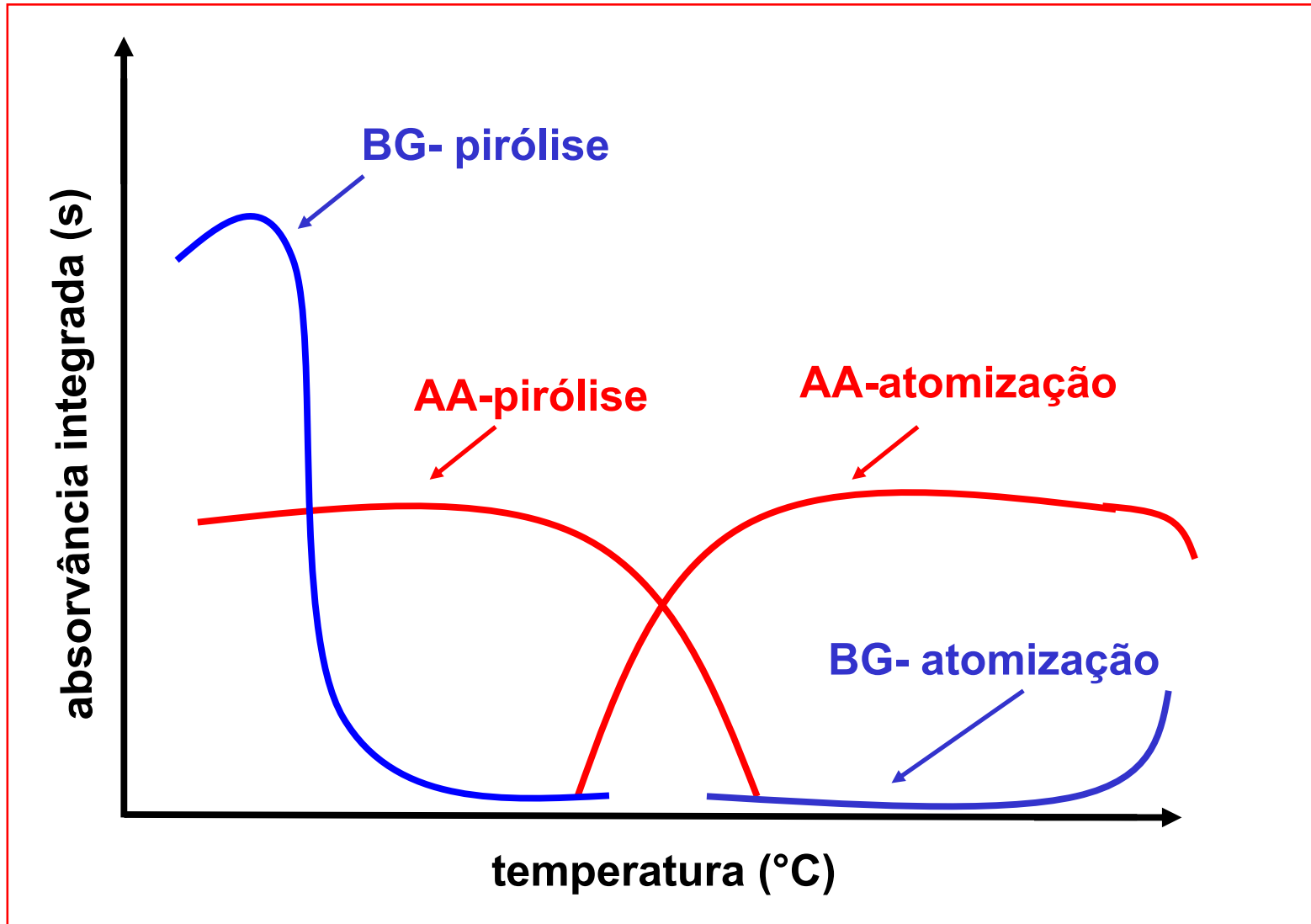
Programa de Aquecimento do Forno



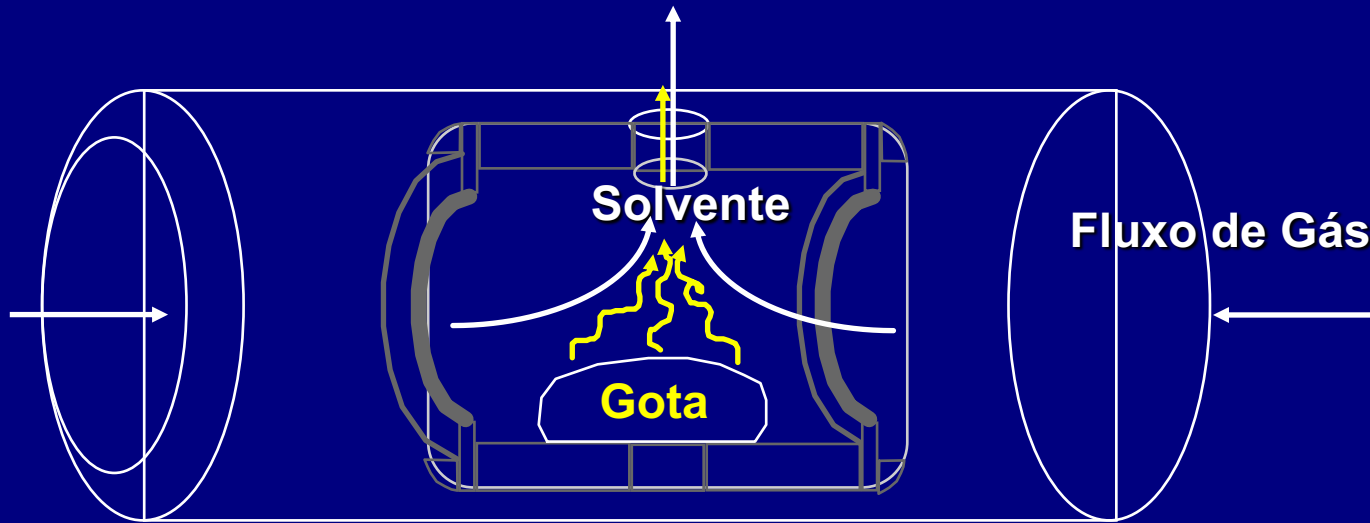
Tubo convencional

Tubo *end-capped*

Curvas de pirólise e atomização

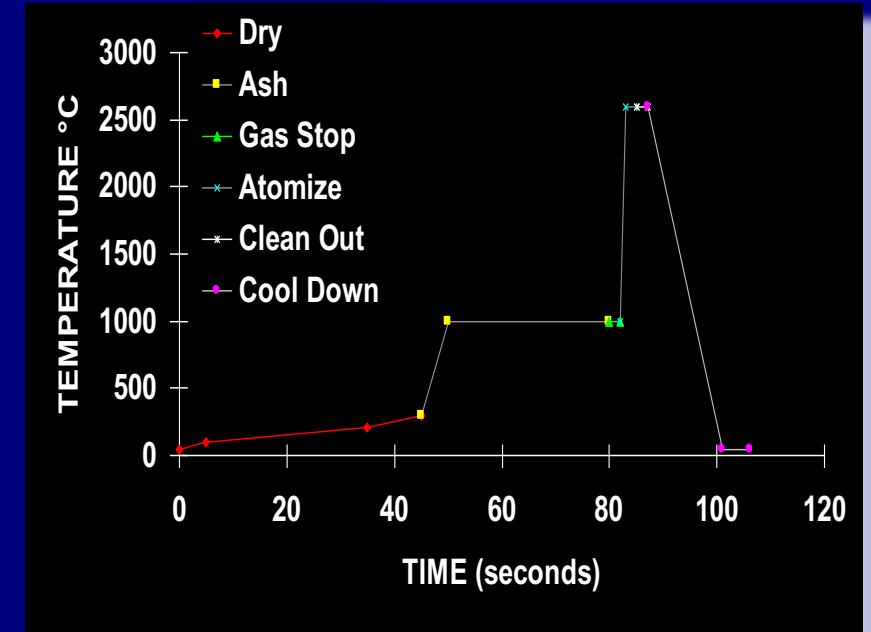
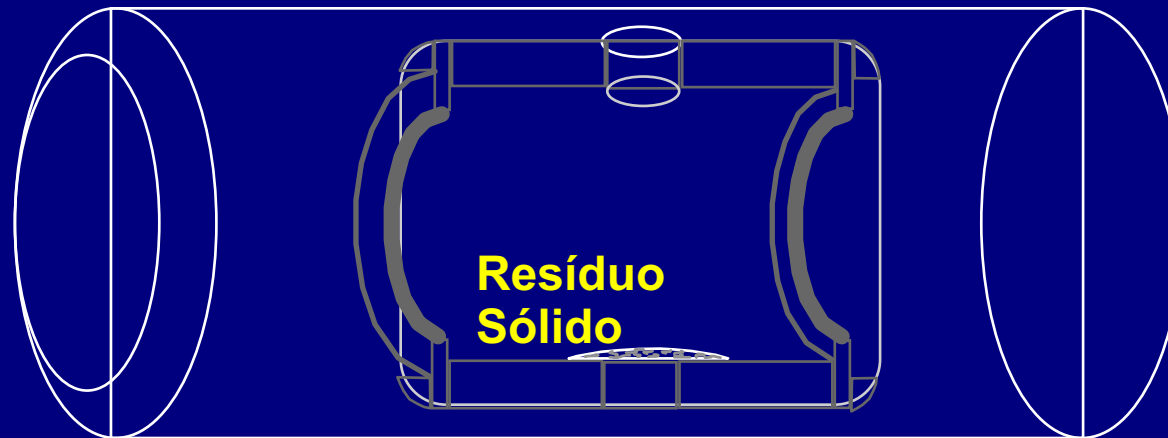


ETAPA DE SECAGEM



Secagem temperatura próxima ao ponto de ebulição do solvente (80-200 °C)

Evaporação de solvente conduz a formação de um filme de material sólido na superfície do tubo de grafite



ETAPA DE PIRÓLISE

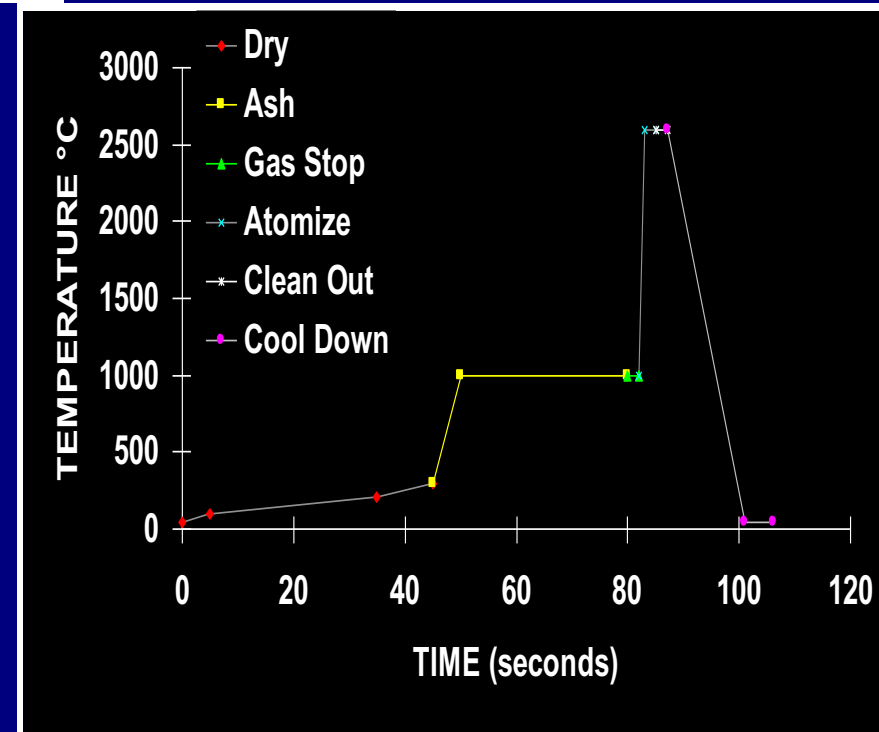
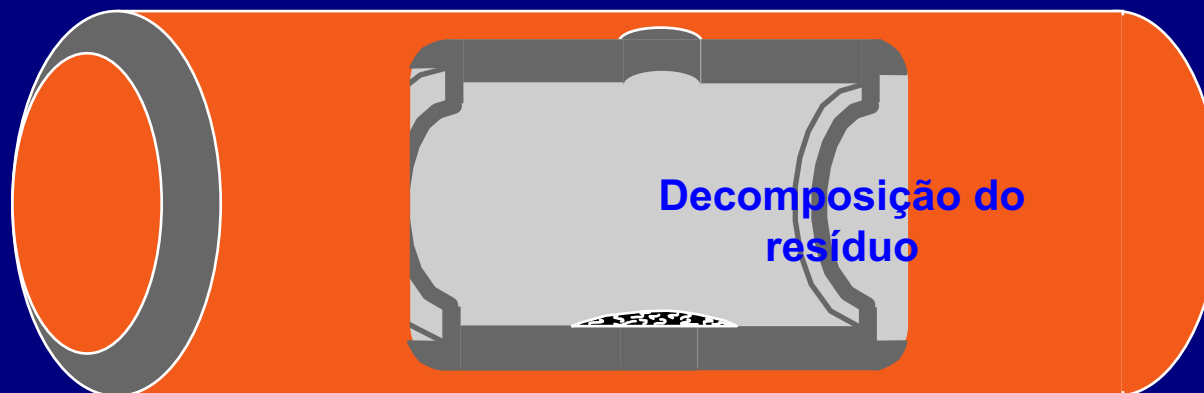


Elevação da Temperatura para remoção da matriz, a (350-1600°C)

- não se pode perder a espécie analítica

Compostos refratários são deixados de lado:

- tais como óxidos



ETAPA DE ATOMIZAÇÃO

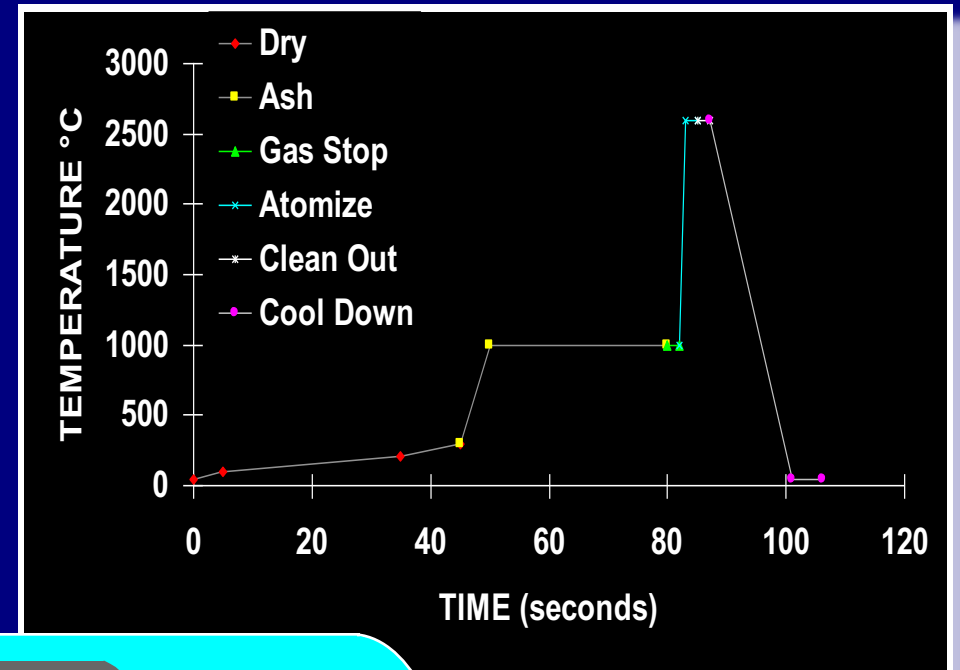


O forno se aquece rapidamente na taxa de (1000°-2000° C/s)

O resíduo é vaporizado e os átomos no estado fundamental absorvem o feixe (1600-2600 °C)



Parada do fluxo de gás



“Condições STPF” (STABILIZED TEMPERATURE PLATFORM FURNACE)

Todas as técnicas aplicadas para eliminar as interferências e cada uma contribuindo para manter as melhores condições requeridas para uma análise livre de interferentes em um conjunto analítico, conhecido como tendo as condições de “forno de plataforma com temperatura estabilizada”.

Este sistema é constituído por uma coleção de acessórios, parâmetros instrumentais e procedimentos analíticos.

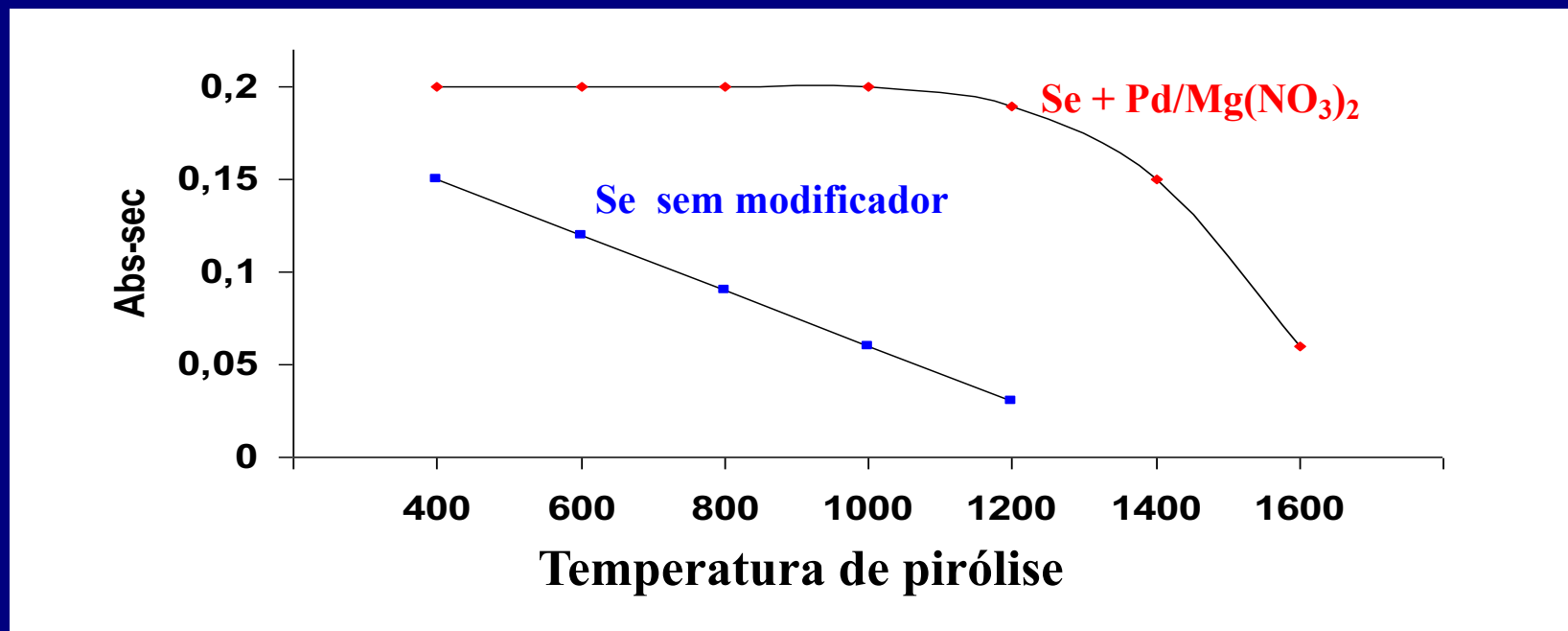
A função de cada elemento compreendendo o sistema STPF são as seguintes:

“Condições STPF” (STABILIZED TEMPERATURE PLATFORM FURNACE)

- (a) alta qualidade pirolítica dos tubos de grafite; evita efeitos de memória e formação de carbetos refratários**
- (b) Plataforma de L’vov;**
- (c) máximo poder de atomização;**
- (d) parada do gás interno;**
- (e) espectrômetros eletrônicos rápidos;**
- (f) medidas das áreas dos picos;**
- (g) correção da compensação da linha de base;**
- (h) modificação da matriz;**
- (i) correção de fundo com Efeito Zeeman;**

Modificador químico ou de matriz

- Reduz a volatilidade do analito para permitir o uso de temperaturas de pirólises mais altas
- Aumenta a volatilidade da matriz para eliminar o máximo de concomitantes que poderiam interferir na atomização
- Em alguns casos reduz o Fundo (background).



Picos transientes ou sinais analíticos de Mn adicionando-se quantidades crescentes de modificador químico $Mg(NO_3)_2$

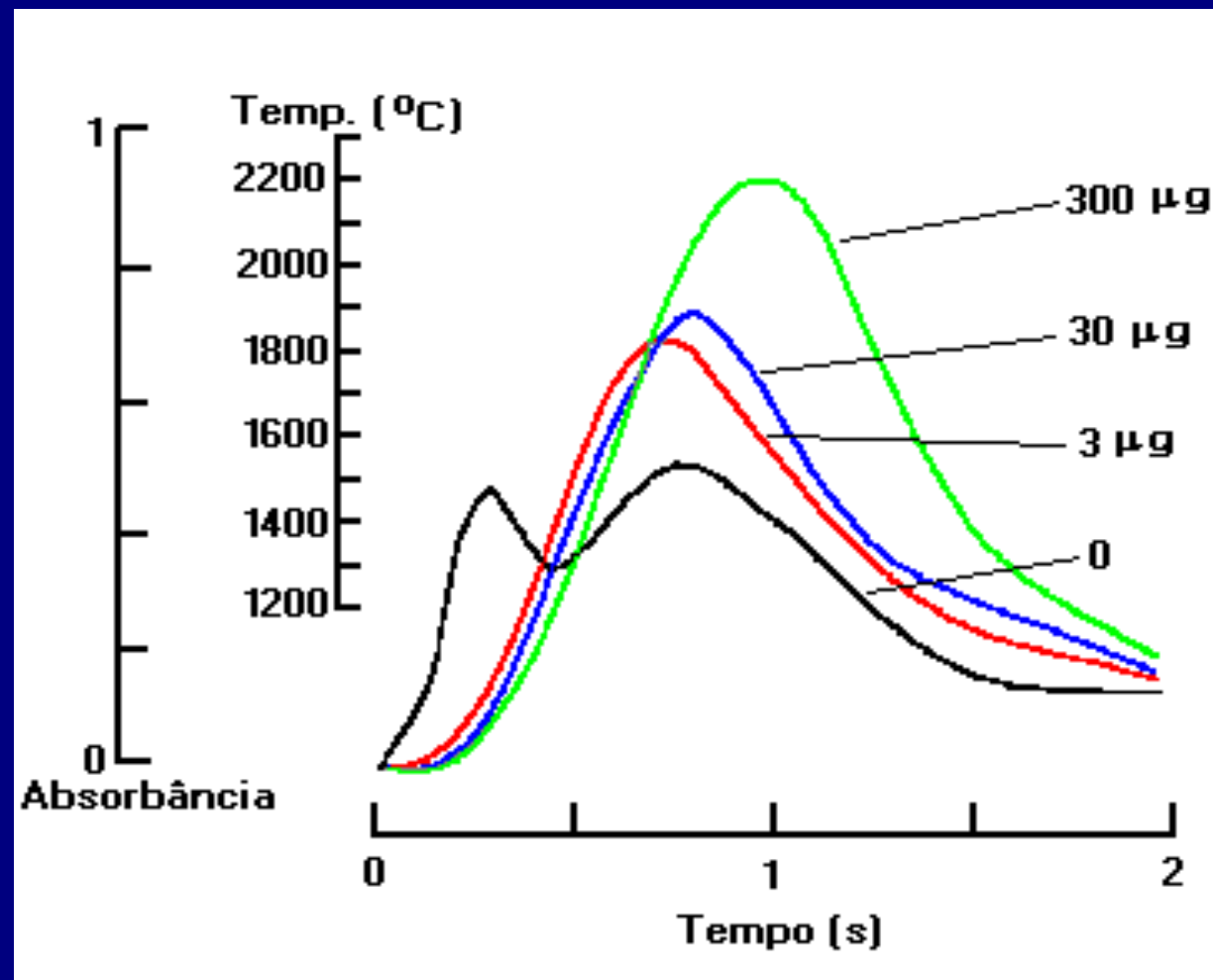
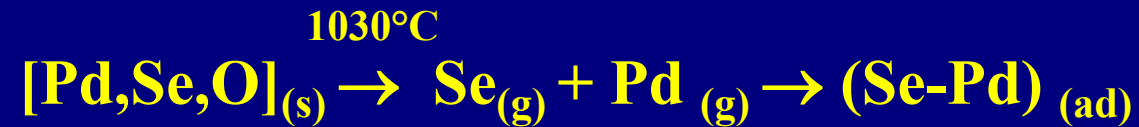


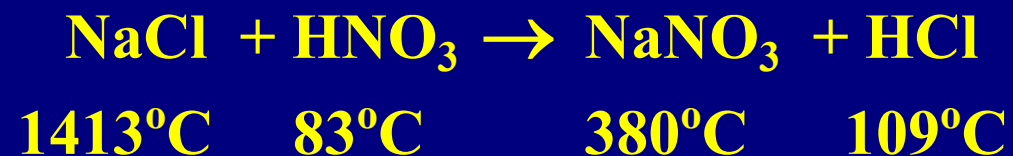
Figura 1. Efeito da adição de $Mg(NO_3)_2$, modificador de matriz, sob o sinal de 0,4 ng de Mn

Redução da volatilidade do analito



Aumento da volatilidade da matriz

Efeito do ácido nítrico na volatilidade de NaCl



Modificador químico permanente

↪ Vantagens

- ↑ vida útil do tubo de grafite (2 a 4 vezes)
- possibilita o emprego de soluções de pureza moderada
- estabilização térmica a altas temperaturas de pirólise
- ↑ volatilidade de alguns concomitantes
- ↓ degradação do tubo com o emprego de ar

↪ Desvantagens

- ↑ valores para alguns metais nos brancos
- efeitos de memória (Cr, Ni, Mg)
- ↑ problemas relacionados ao fundo
- dependência da massa do modificador (matriz)
- informações empíricas e discrepância nos dados da literatura

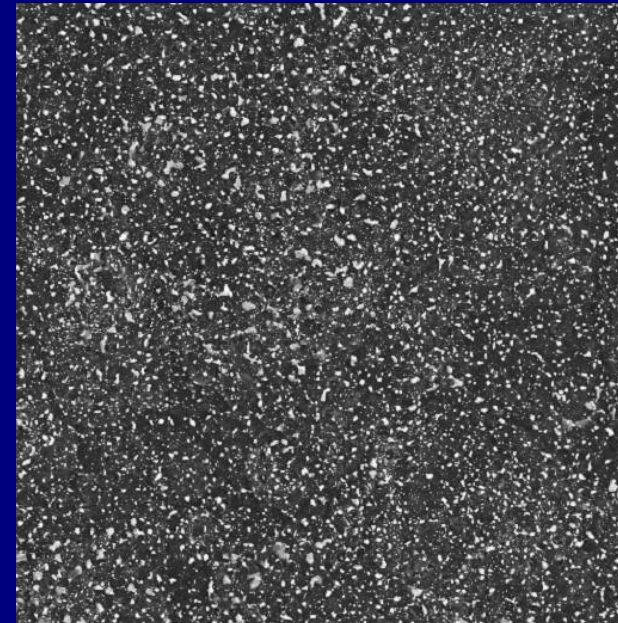
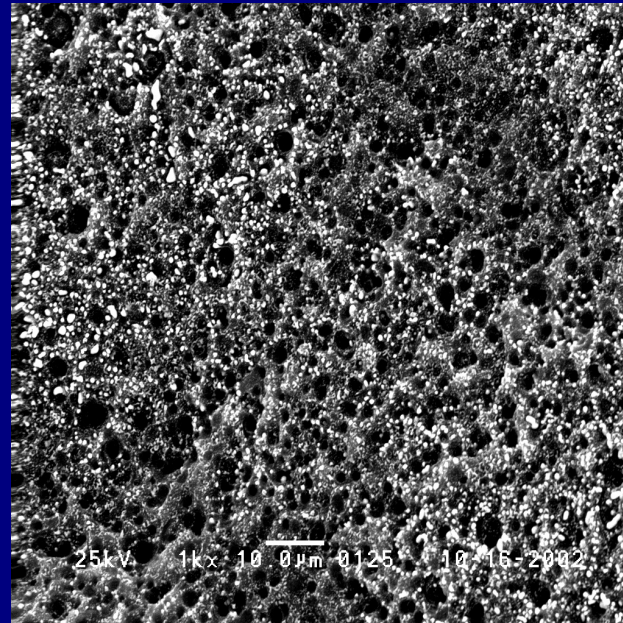
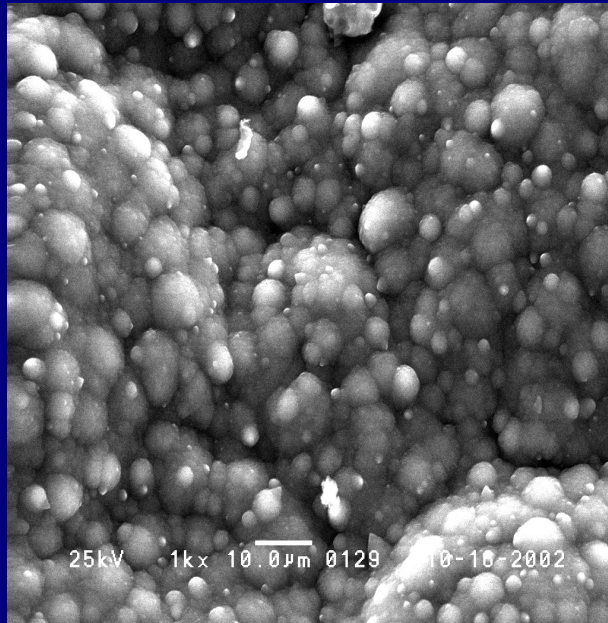
↪ Possíveis mecanismo para Zr e W na atomização



ZrC



Volynsky, A. *Spectrochim. Acta* 55(2000):103

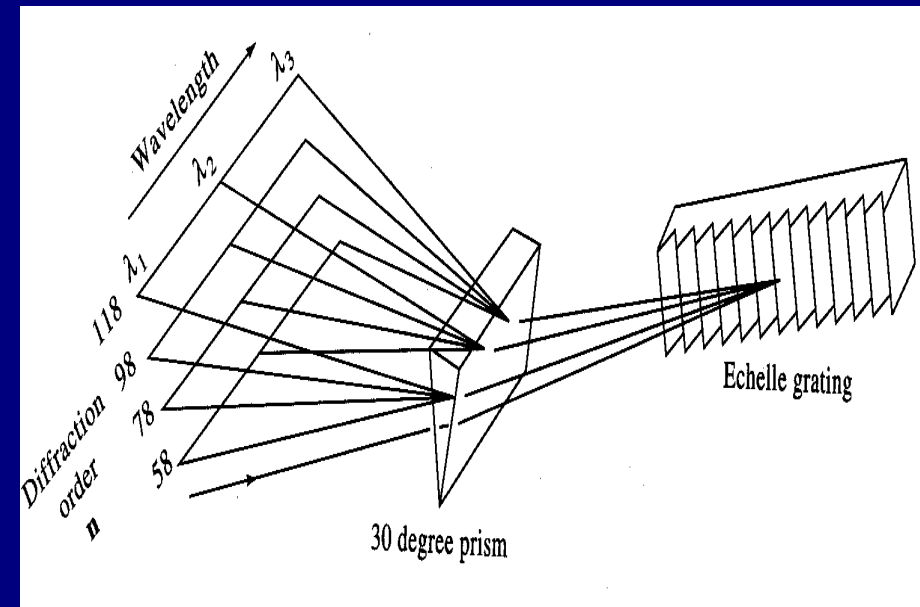
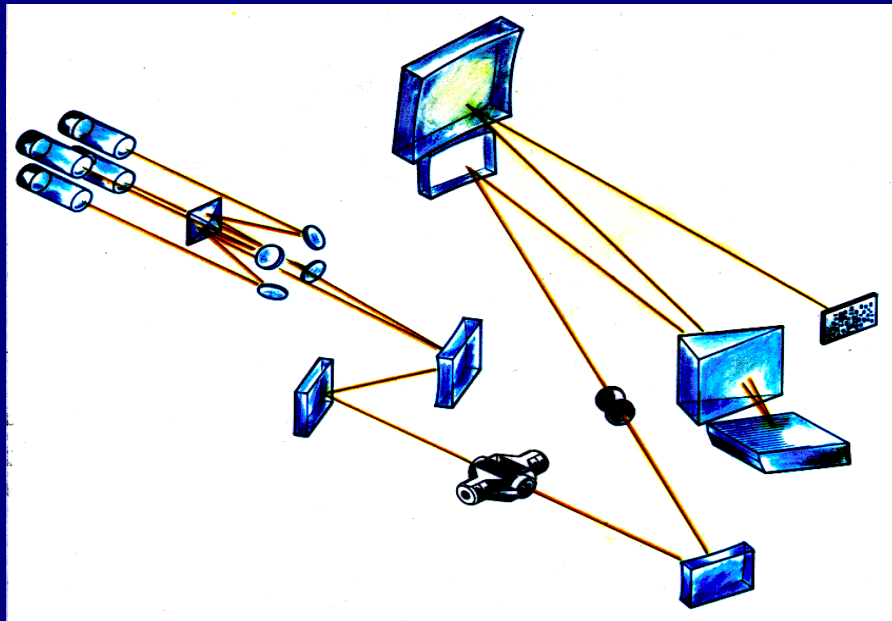


Espectrômetro Simultâneo - Forno de Grafite

* *Espectrômetro SIMAA 6000*

- ↻ **Determina até 6 elementos (4 lâmpadas)**
- ↻ **Emprega policromador Echelle (alta poder de separação)**
- ↻ **Emprega detectores de estado sólidos (determinação simultânea)**

* *Espectrômetro com fonte contínua (não há limitação de elementos)*



Como então fazer a otimização do programa de aquecimento do forno de grafite em análises multielementares?

→ De um modo geral, o procedimento de otimização envolve:

1. Verificar energia da lâmpada, alinhamento;
2. Fixar no programa de aquecimento uma T de atomização, respeitando as T ótimas de atomização dos elementos na condição de análise monoelementar;
3. Variar temperatura de pirólise de 100 em 100 °C, definir experimentalmente qual a melhor temperatura de pirólise de compromisso entre todos os analitos,
4. Fixar T pirólise obtida experimentalmente, e variar a T de atomização de 100 em 100 °C, definir qual a melhor T de atomização de compromisso entre todos os analitos,

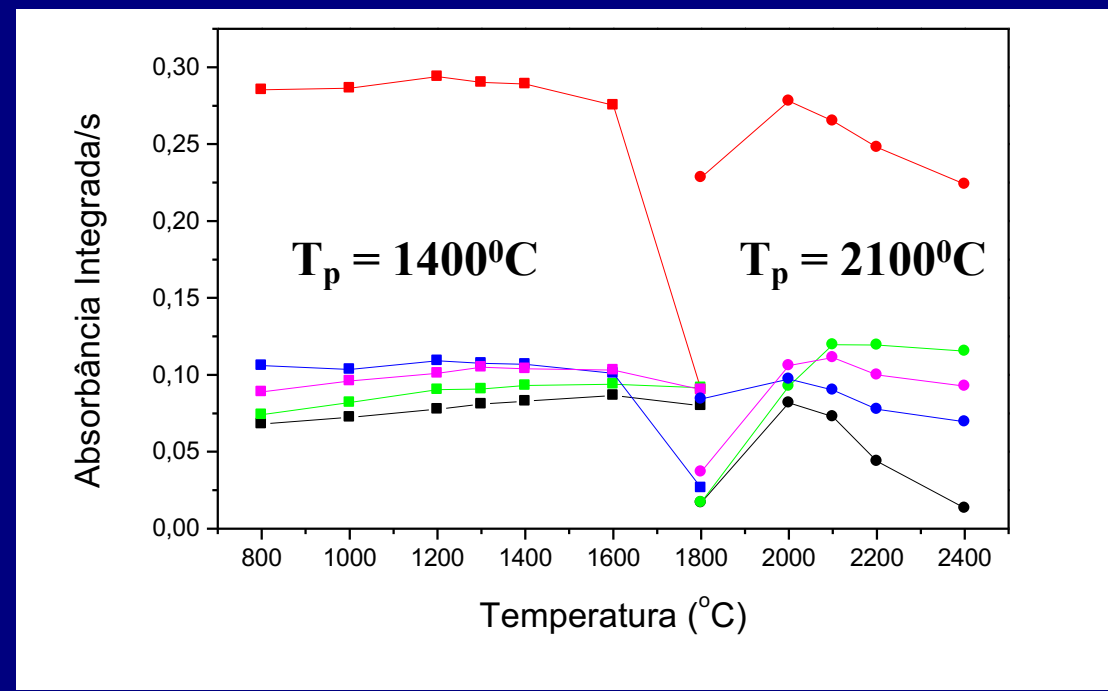
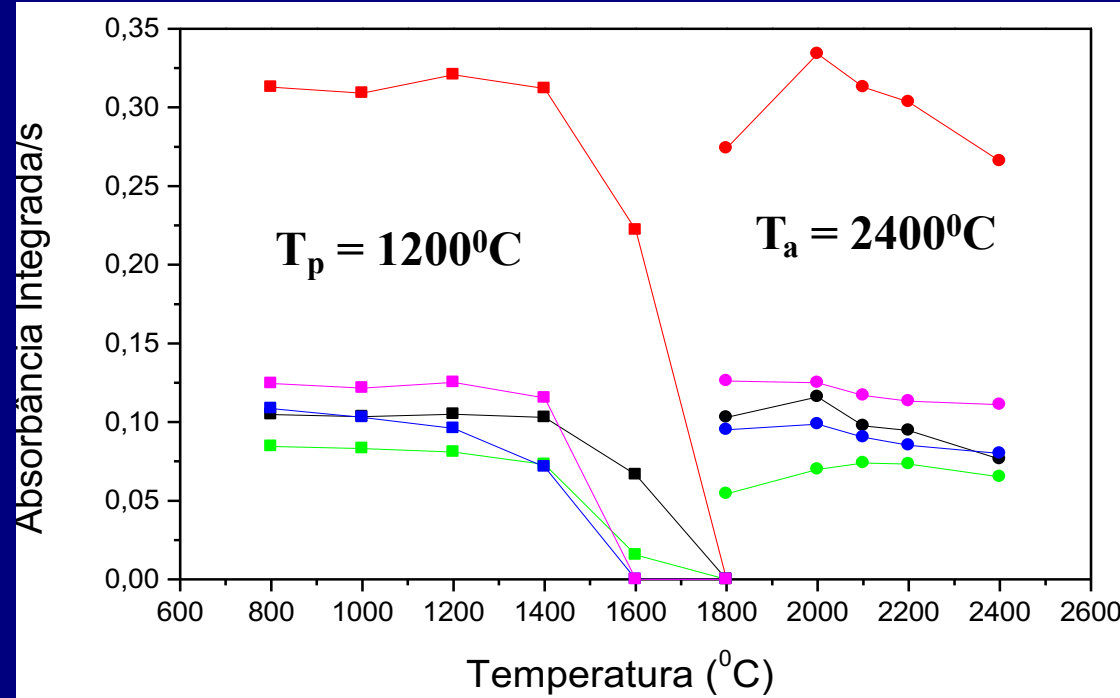


Figura 1 e 2. Curvas de temperaturas de pirólise (—■—) e de atomização (—•—) para 1 ng

As (—■—, —•—),

Cu (—■—, —•—),

Mn (—■—, —•—),

Sb (—■—, —•—) e

Se (—■—, —•—)

em meio 0,2% (v/v) HNO_3 na ausência e presença de Pd+Mg.

DEFINIÇÃO DAS TEMPERATURAS DE PIRÓLISE E DE ATOMIZAÇÃO

T pirólise ótima = 1400 °C, pois é a maior possível sem perdas de sinal de absorvância integrada.

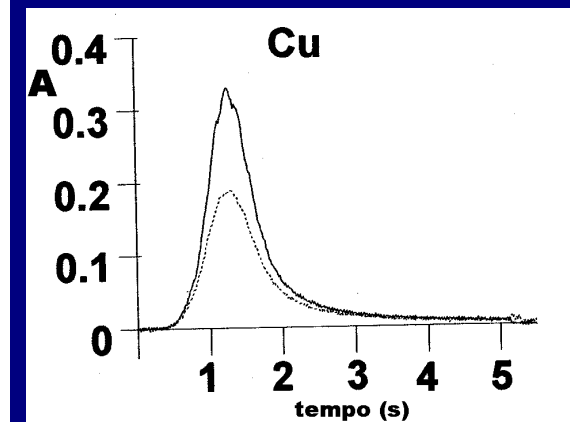
T atomização ótima = 2100 °C, pois resultou em boa sensibilidade, precisão e melhores formas de picos para os 5 elementos.

Programa típico de aquecimento do forno

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão do gás (mL min ⁻¹)	Leitura do sinal
1	110	1	20	250	Não
2	150	5	30	250	Não
3	Tp	5	10	250	Não
4	Ta	0	5	0	Sim
5	2450	1	3	250	Não

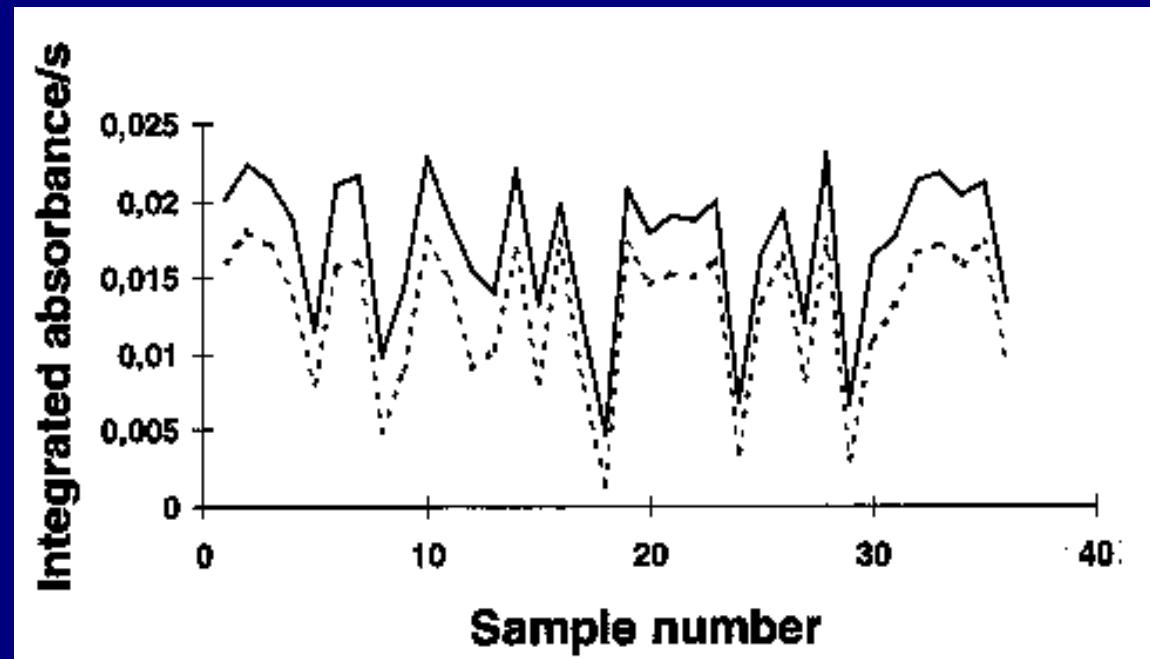
Tempo total : 80 s

Temperatura de injeção : 20°C



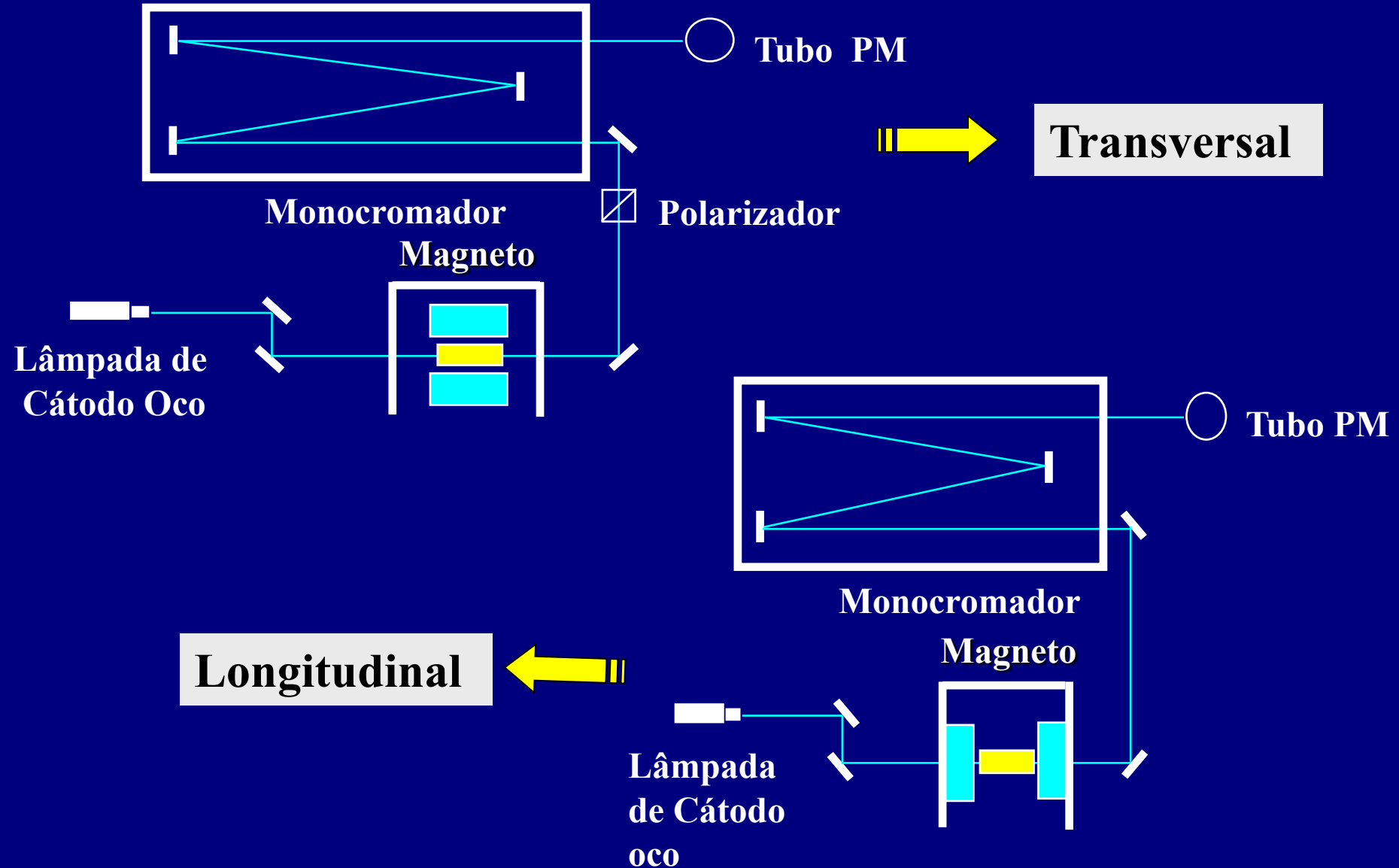
Espectrômetro Simultâneo - Padronização Interna

- **Padrão Interno** – Elemento de referência adequado que deve estar em quantidade bem determinada na amostra e em cada padrão de calibração do elemento de interesse
- **Minimiza os erros resultantes de alterações instrumentais e/ou operacionais bem como efeitos de matriz, melhorando o desempenho analítico.**

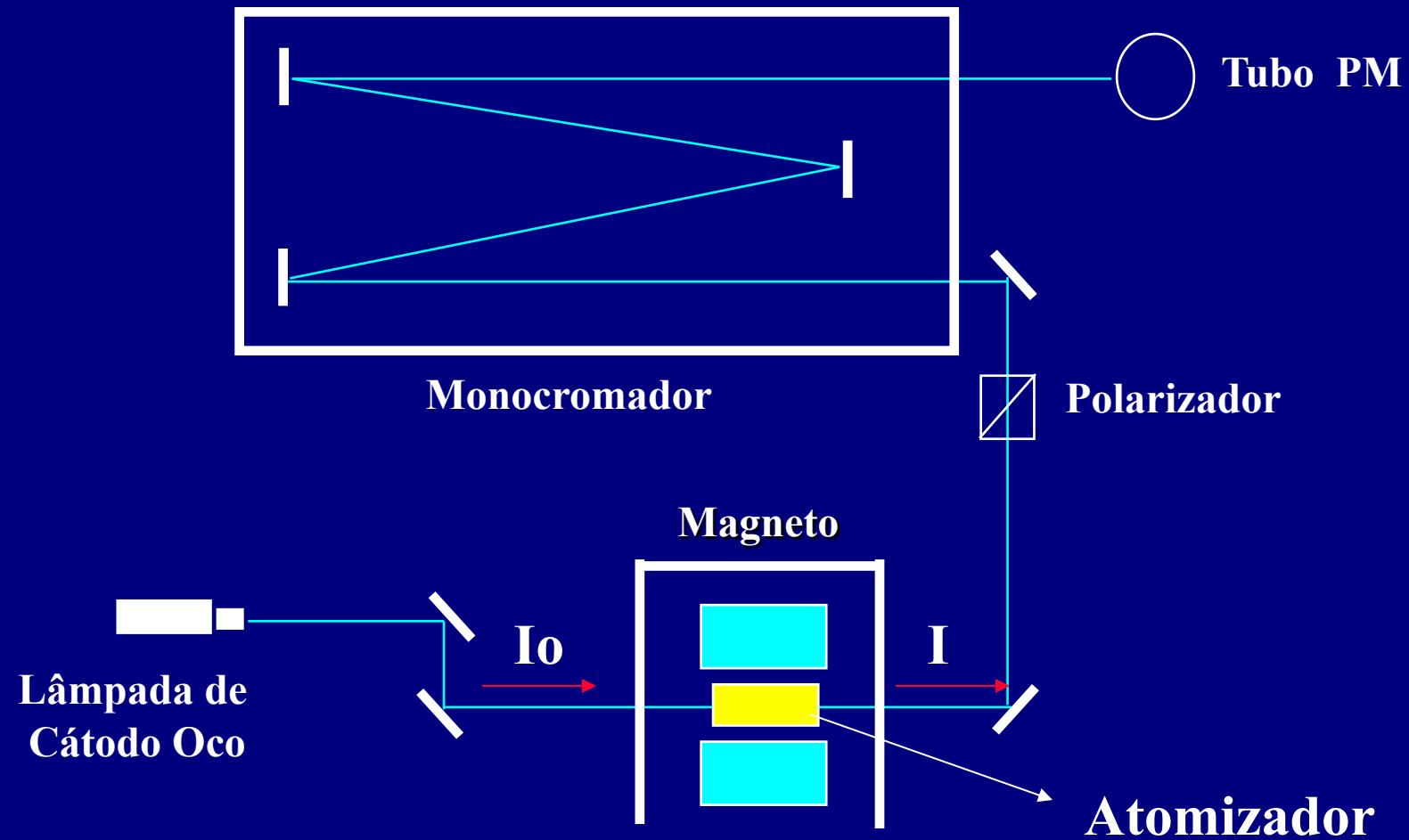


Como corrigir então interferências de fundo no GFAAS?

→ Corretores por efeito Zeeman (2 tipos)

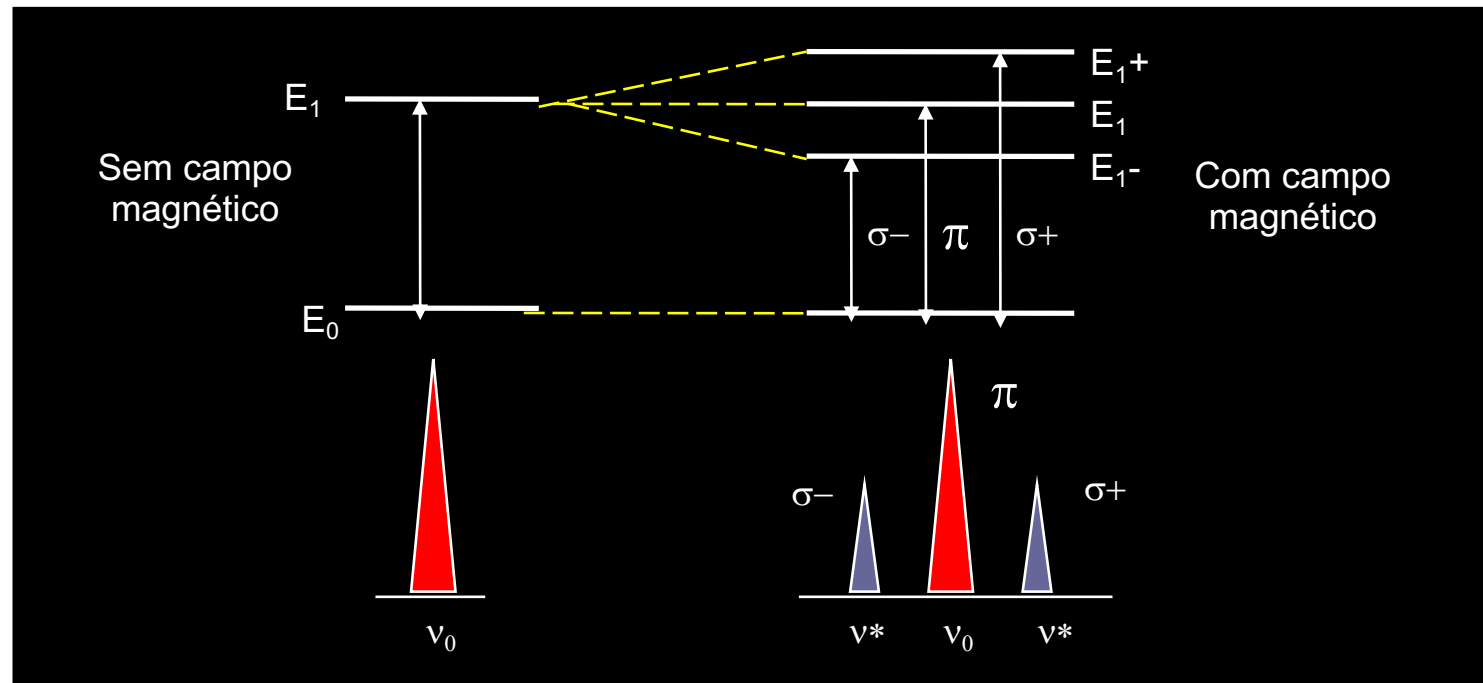


Corretor EFEITO-ZEEMAN TRANSVERSAL (90°)



Corretores de fundo - Zeeman

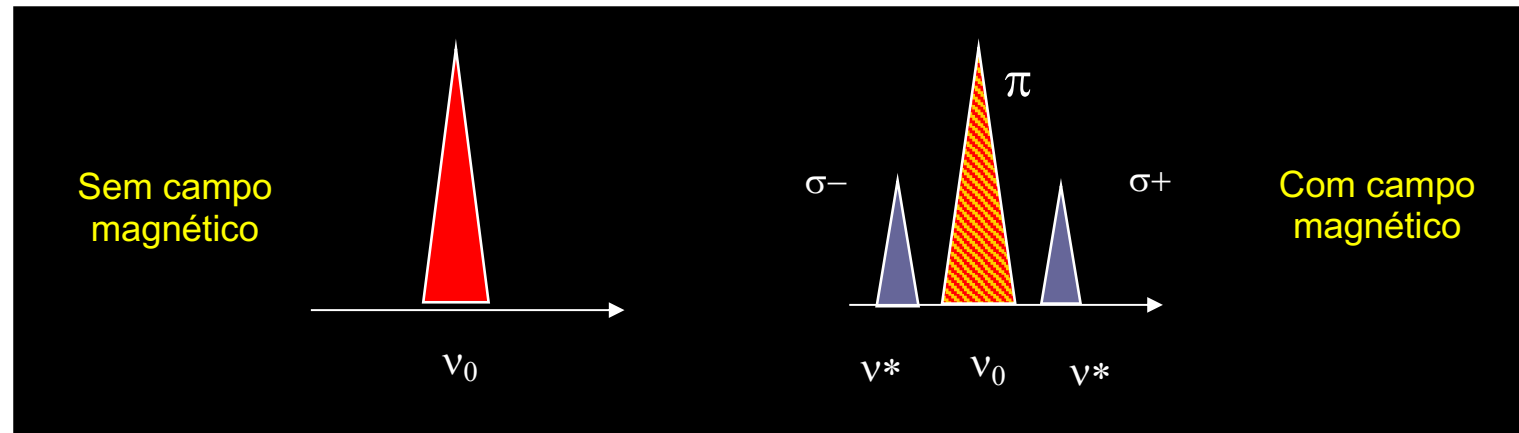
- ✓ Sob efeito de um campo magnético os diferentes níveis de energia de de um átomo no estado excitado se dividem
- ✓ Conseqüentemente as linhas de emissão e absorção também se dividem em diferentes linhas com comprimentos de onda ligeiramente

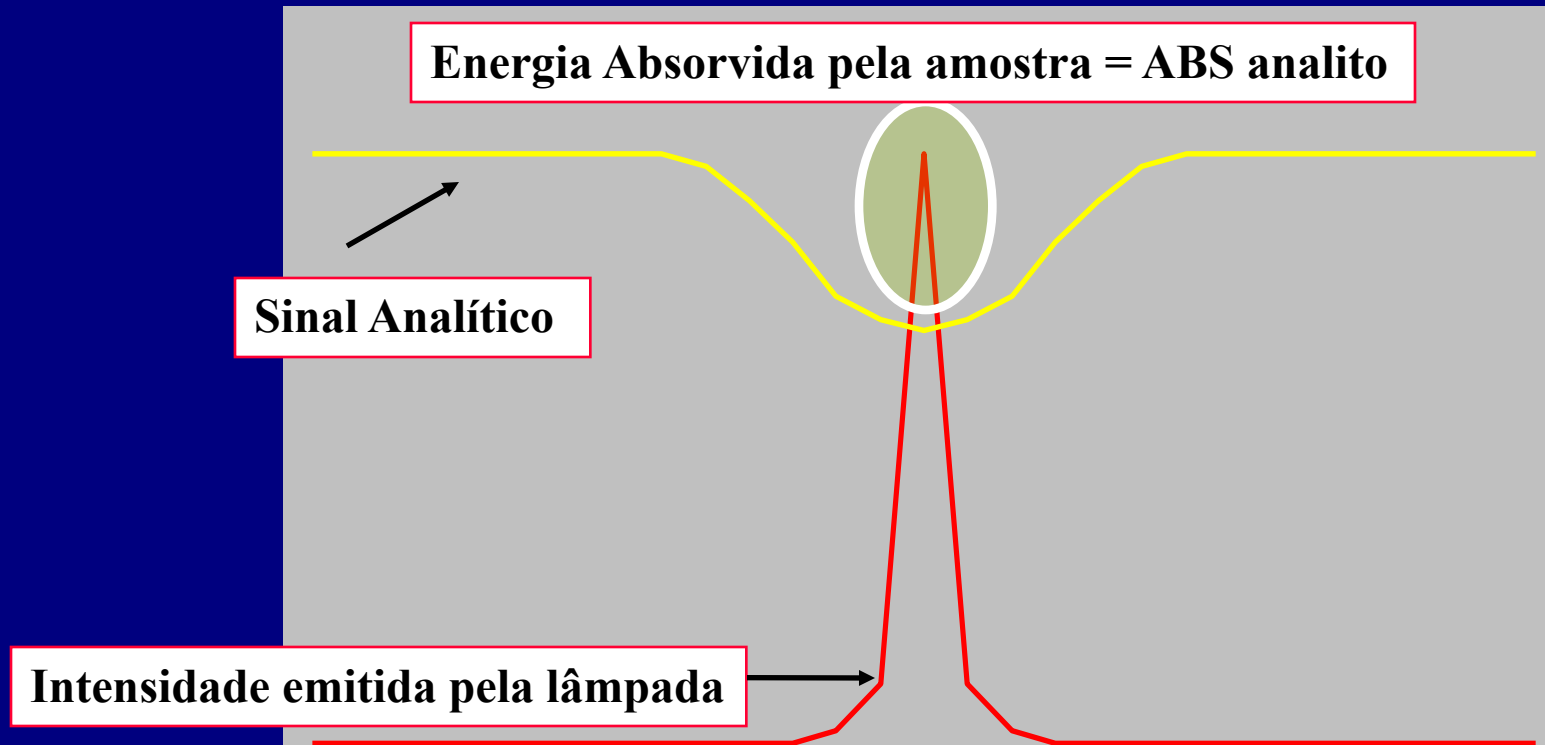
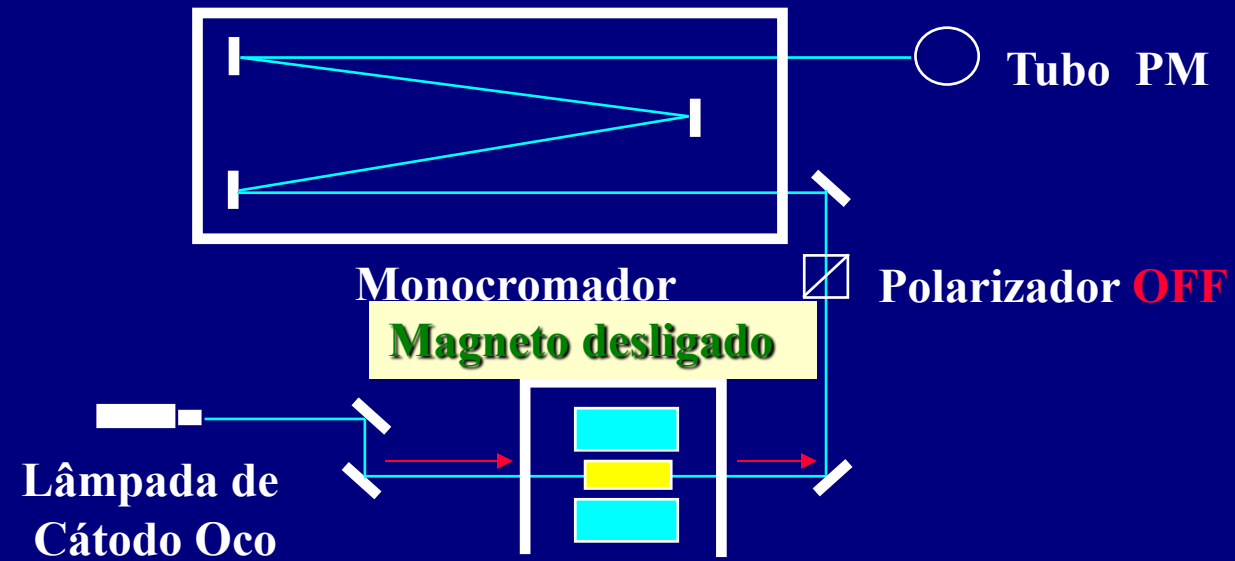


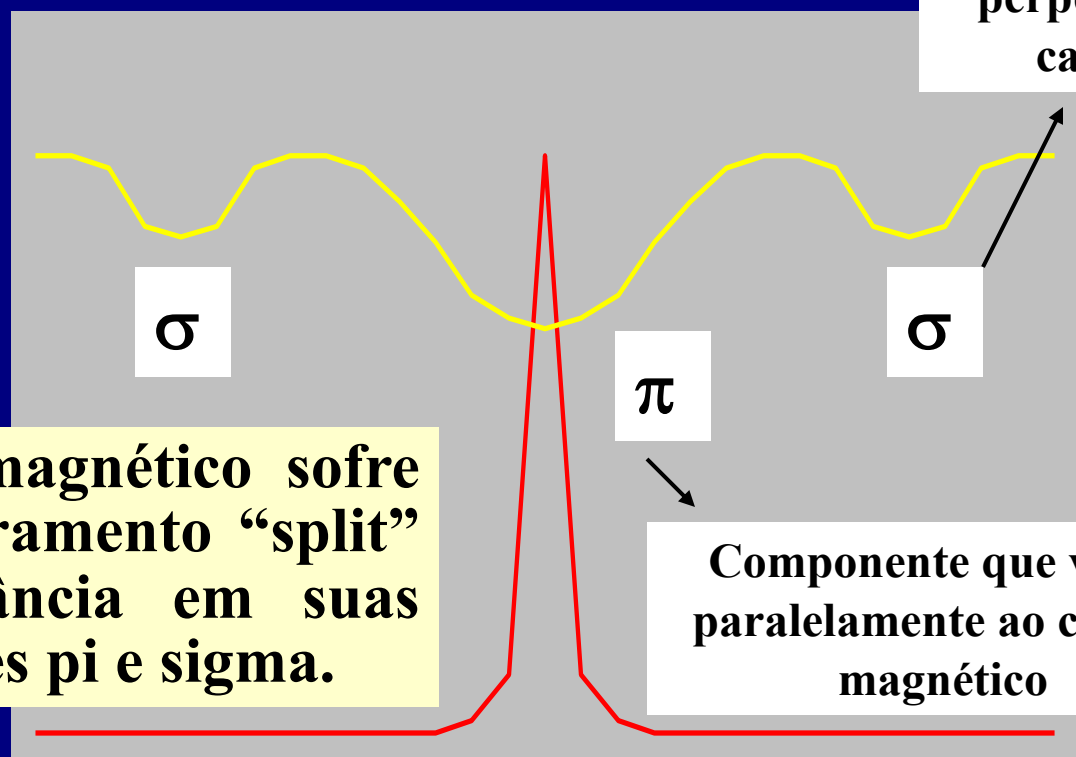
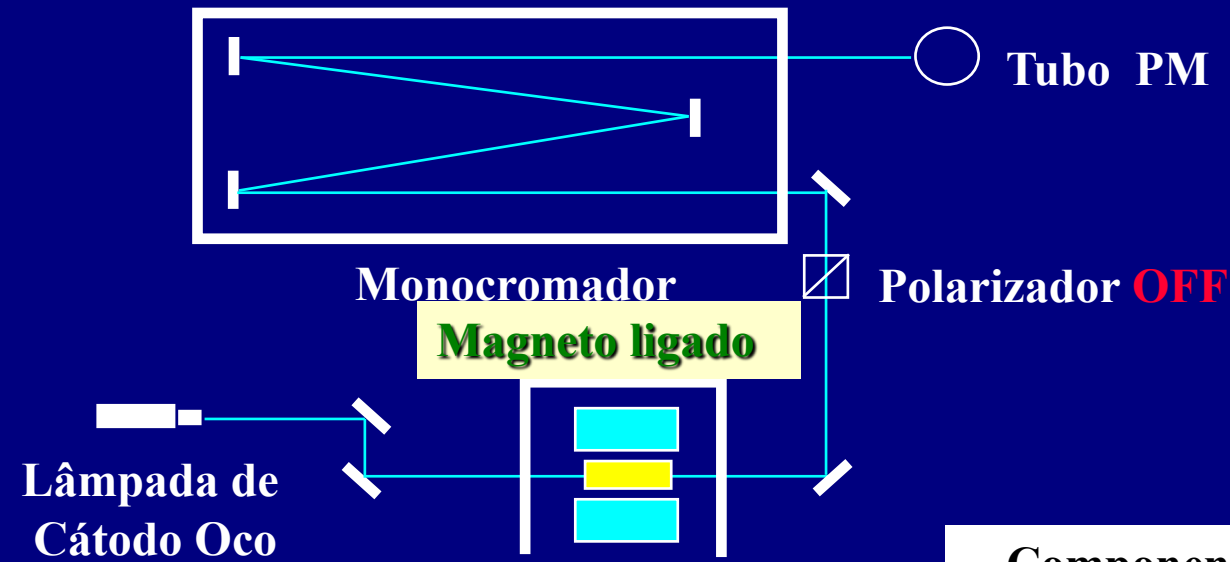
Corretores de fundo - Zeeman

Sob ação do campo magnético as linhas de absorção dividem se em componentes π e σ :

- ✓ o componente π equivale ao comprimento de onda principal
- ✓ os componentes σ são comprimentos de onda perpendiculares



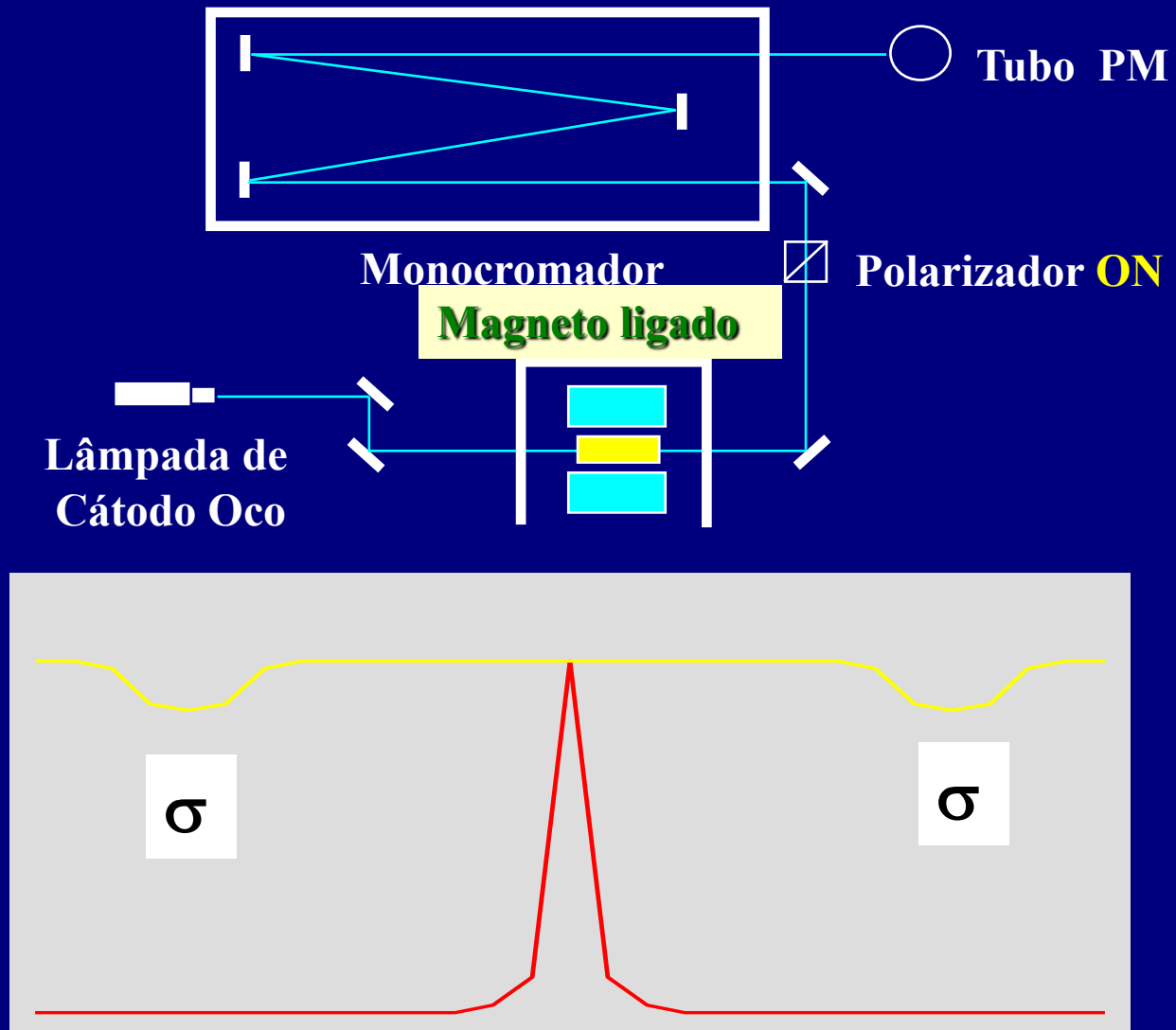




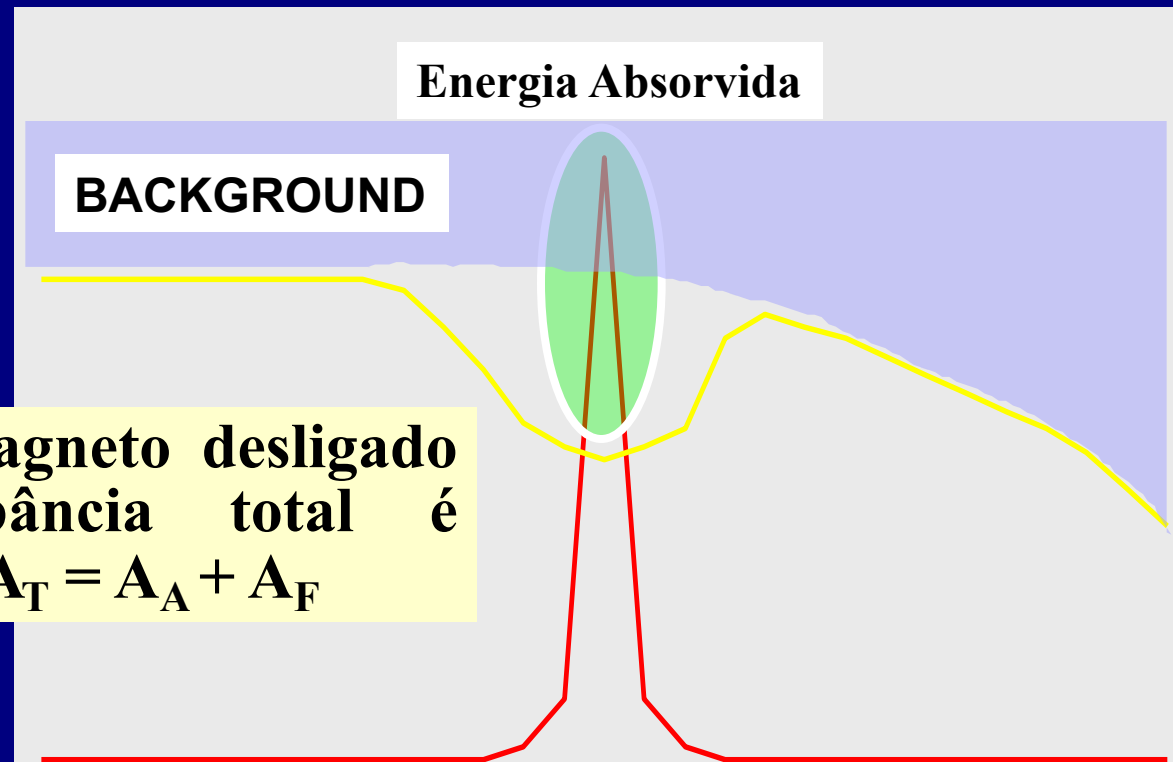
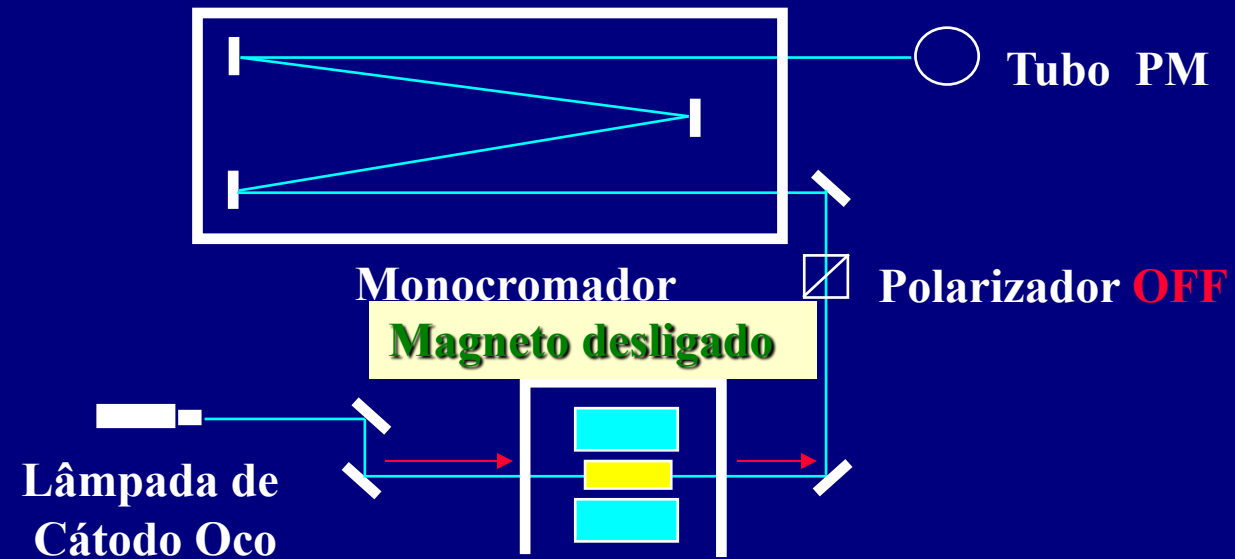
Componente que vibra perpendicularmente ao campo magnético

Componente que vibra paralelamente ao campo magnético

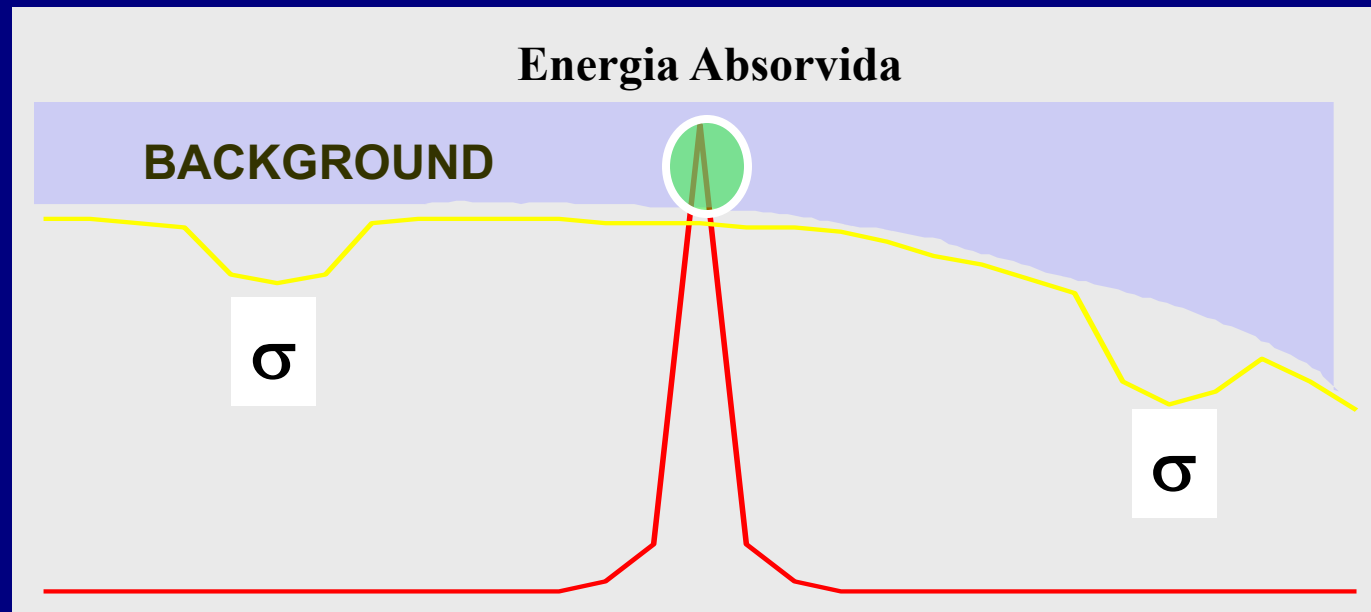
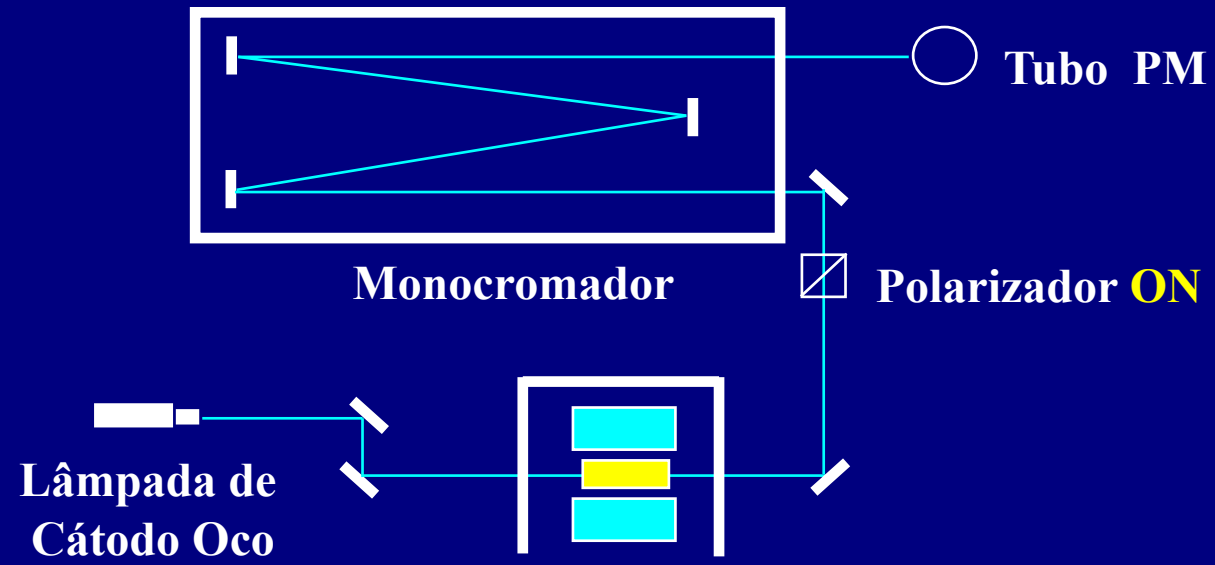
O campo magnético sofre um desdobramento “split” da absorbância em suas componentes pi e sigma.



O polarizador de campo ligado no sentido paralelo remove a componente π da absorbância e transmite a componente sigma.



Com o magneto desligado
a absorvância total é
medida $> A_T = A_A + A_F$



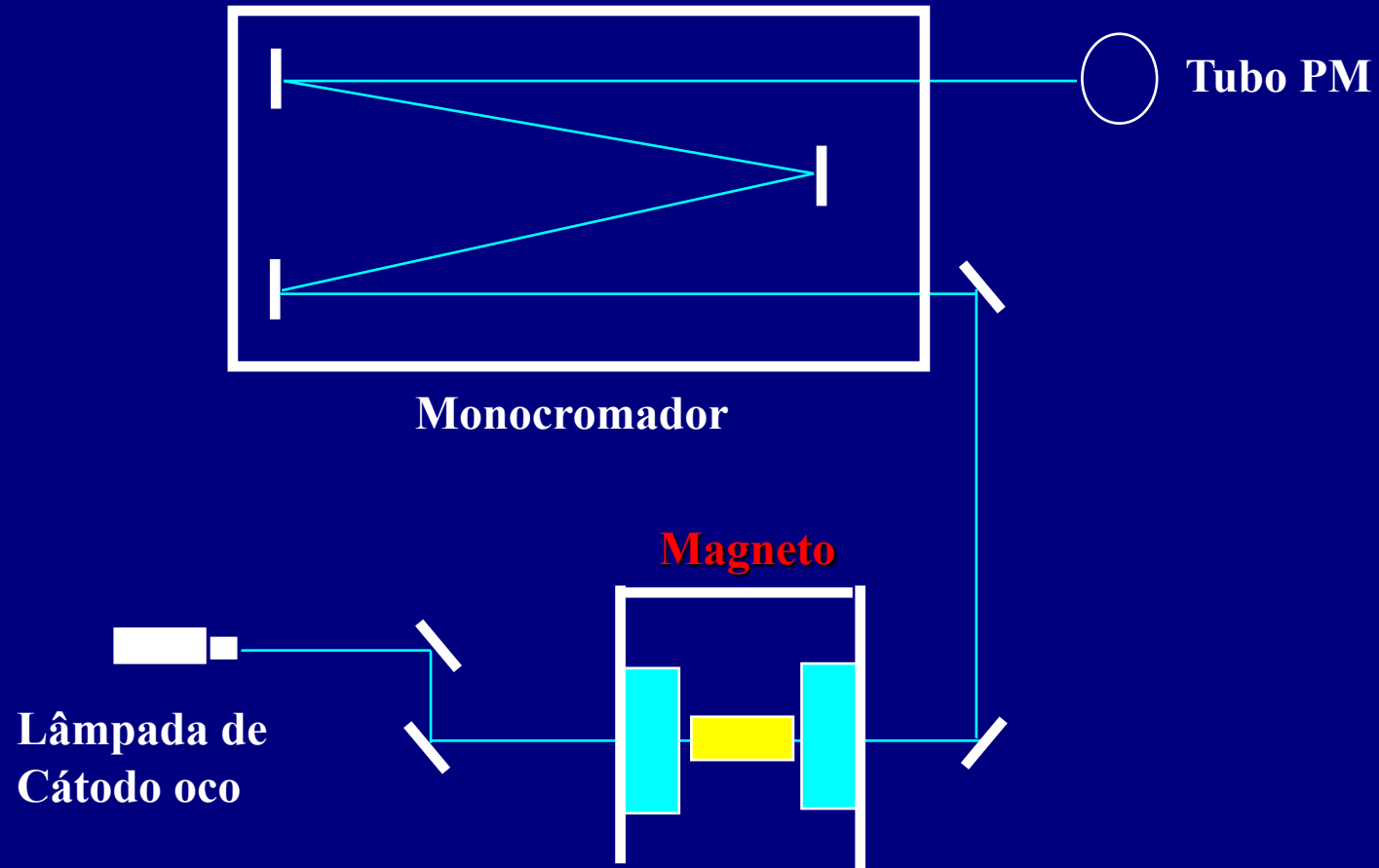
Obtendo-se a correção do sinal Absorção Atômica COM O CORRETOR ZEEMAN TRANSVERSAL

⇒ COM O MAGNETO DESLIGADO mede-se a ABSORBANCIA TOTAL

**⇒ COM O MAGNETO LIGADO mede-se a ABSORBANCIA DE FUNDO
(BACKGROUND)**

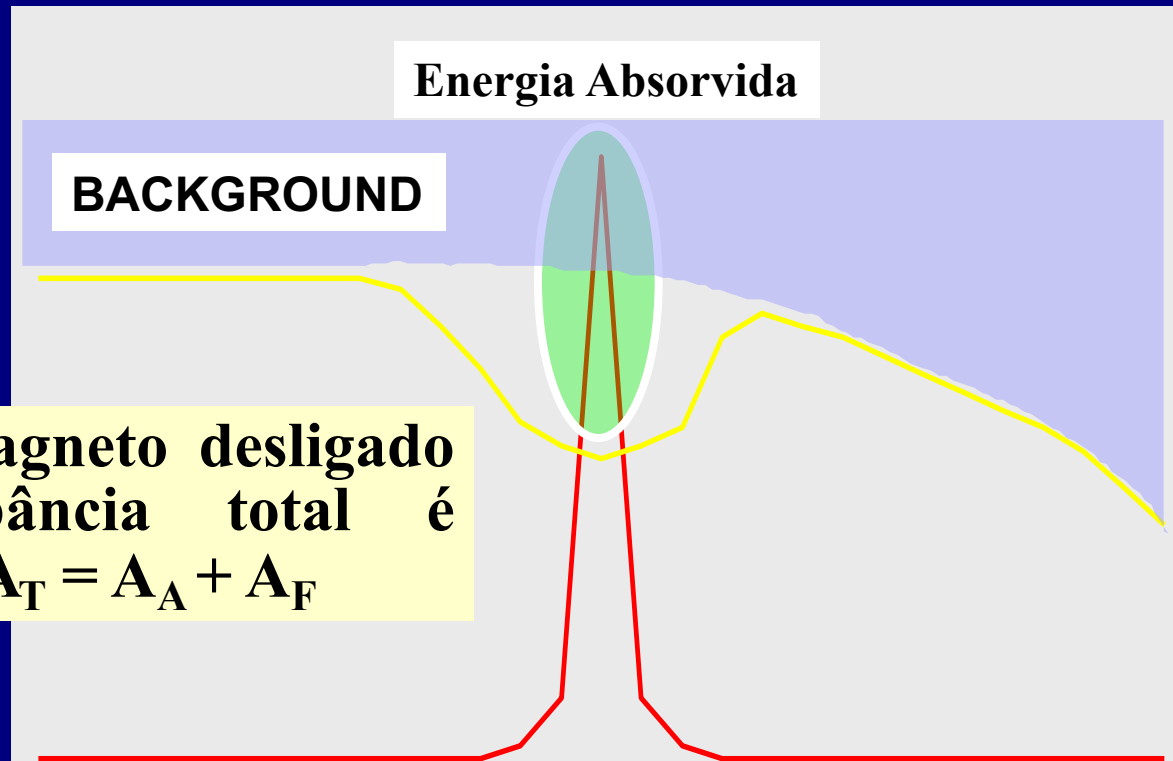
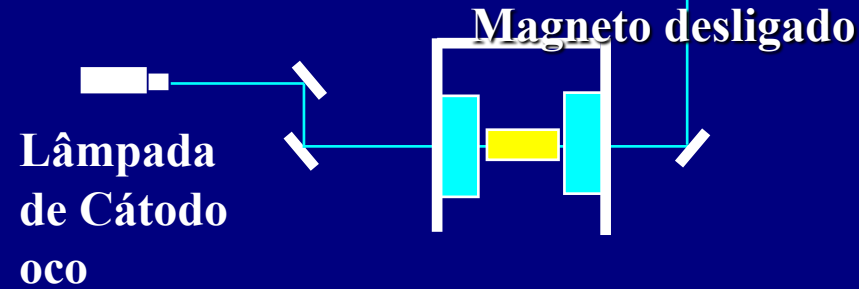
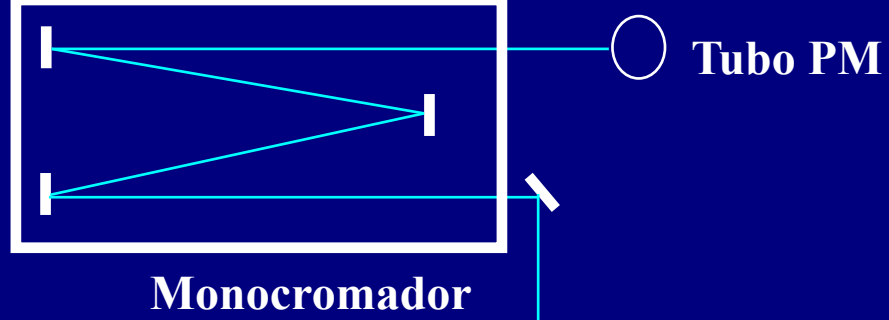
$$**A_A = A_T (Magneto Desligado) - A_F (Magneto Ligado)**$$

Corretor EFEITO-ZEEMAN LONGITUDINAL

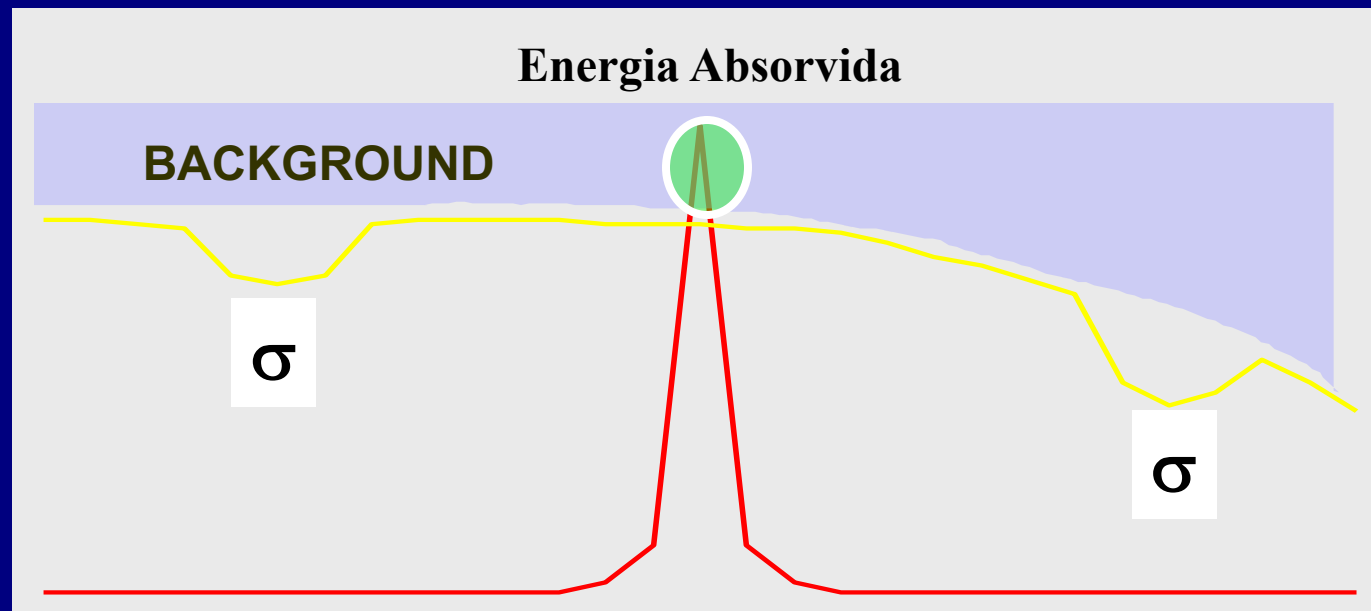
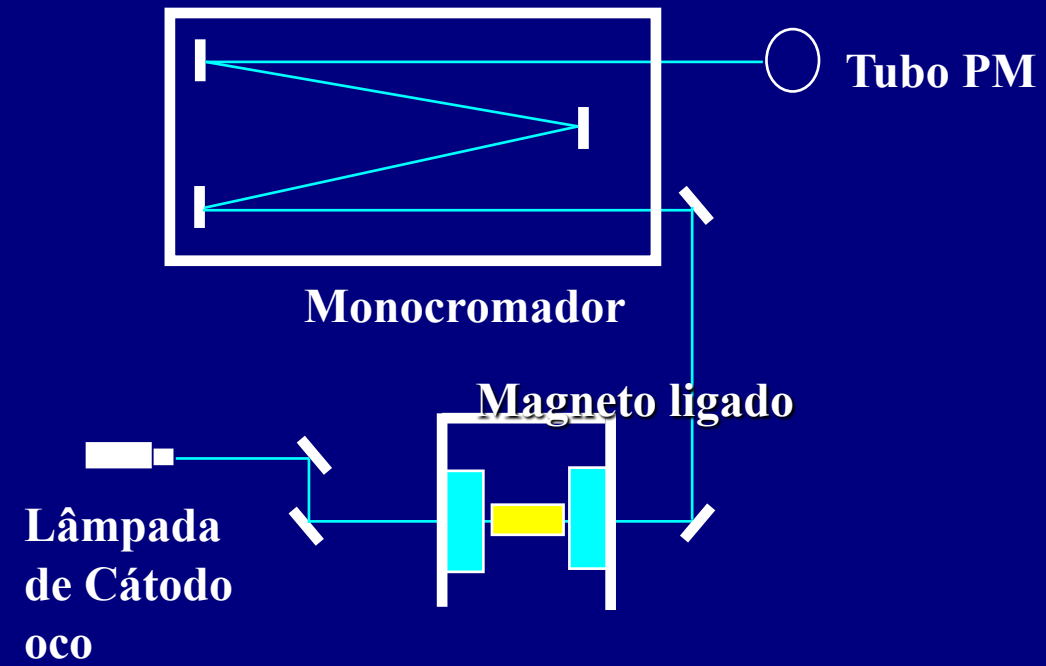


→ Não é necessário uso de polarizador

→ O magneto é colocado no final do forno de grafite.



Com o magneto desligado a absorbância total é medida $A_T = A_A + A_F$



CORRETOR EFEITO-ZEEMAN TRANSVERSAL x LONGITUDINAL

⇒ **TRANSVERSAL: Necessidade do uso do polarizador**

⇒ **LONGITUDINAL: Não se torna necessário o uso do polarizador sendo que neste caso a energia que chega no Tubo Fotomultiplicador (PM) pode ser maior resultando em valores melhores de Limites de Detecção em relação ao Efeito ZEEMAN Transversal.**

Técnicas Espectroanalíticas - Sensibilidade

$$LD = 3X SD/B$$

TABLE 9-3 Detection Limits (ng/mL)* for Selected Elements†

Element	AAS‡ Flame	AAS‡ Electrothermal	AES‡ Flame	AES‡ ICP	AFS‡ Flame
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.02	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	—
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.0005	2	0.02

Chama X Forno de Grafite

↪ *Características - chama*

- **Análise rápida**
- **Resultados em 3-5 s**
- **Necessidade de alguns mL de volume de amostra**
- **Interferências documentadas**
- **Limites de detecção adequados para alguns elementos (geralmente, para níveis de mg/L ou menor)**

↪ *Características- forno de grafite*

- **Adequado para traços**
- **Resultado em 1 a 3 minutos**
- **Necessidade de alguns μL de volume de amostra**
- **Interferências controladas pelo uso das condições STPF**
- **Limites de detecção adequados para a maioria dos elementos (geralmente, para níveis de $\mu\text{g/L}$ ou menor)**
- **Possibilidade de análise direta (sólidos)**

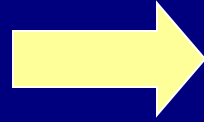
Procedimentos analíticos gerais em AAS:

→ De um modo simples, o procedimento analítico geral envolve

1. Solubilizar a amostra,
2. Montar um branco de reagentes,
3. Montar soluções de calibração,
4. Obter as respostas do branco e das amostras de referência,
5. Montar o gráfico de calibração,
6. Atomizar a amostra e obter a resposta,
7. Determinar a concentração desconhecida no gráfico de padronização.



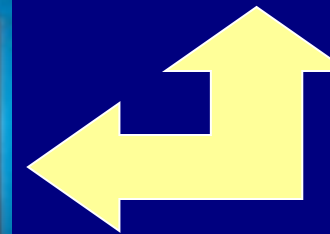
Café verde



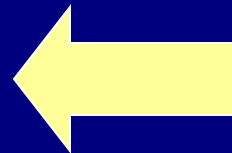
Moagem



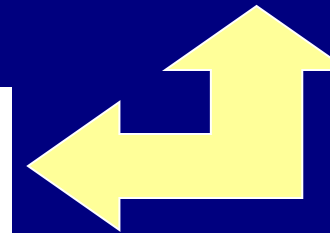
Secagem



MW fechado

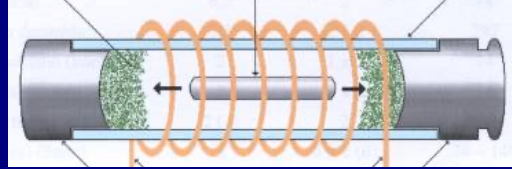


Digestão



Bloco Digestor

Moinho criogênico



Programa

Etapas	Tempo (min)
Pré-congelamento	5
Moagem	2

N. de ciclos = 1; Rate = 10

Preparo do branco e das soluções analíticas ou padrões

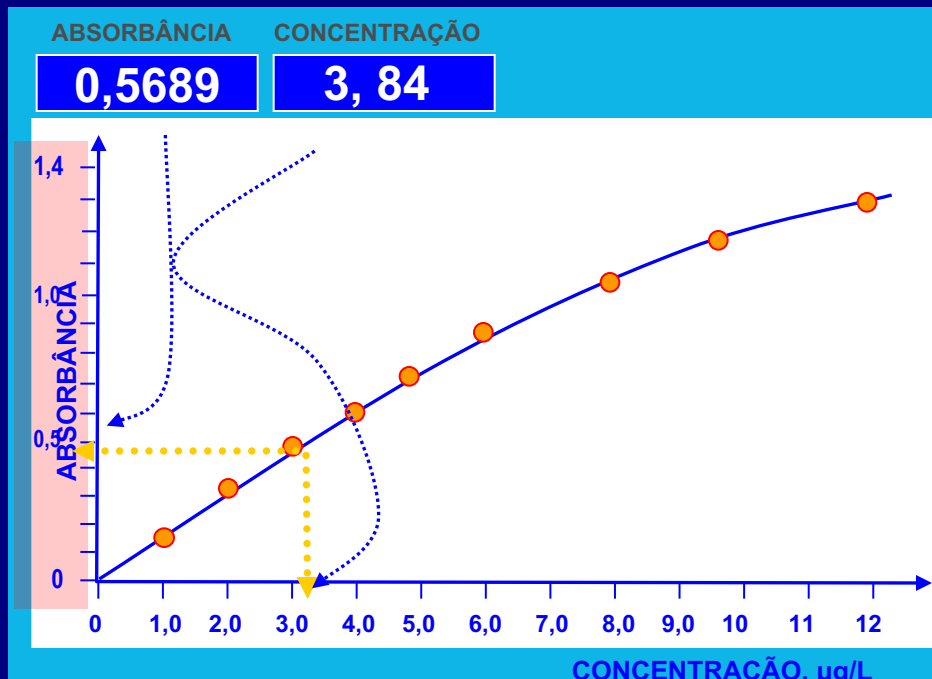
- O branco de calibração deve ser confeccionado com todos os reagentes que estiverem contidos na amostra. O branco de calibração é tudo menos a amostra.
- As soluções de padronização devem conter quantidades conhecidas da espécie de interesse analítico.
- A atomização do branco e das soluções padrão deve ser feita para a determinação dos valores de absorbância de cada solução.



→ Uma curva analítica ou curva de calibração é construída à partir do branco e dos padrões.

→ Determina-se o valor de absorvância da amostra e interpola-se este valor de absorvância na curva analítica. Desta forma, a concentração da amostra é obtida por interpolação gráfica.

→ O intervalo dinâmico linear útil é a região de trabalho mais adequada na curva analítica.



Outra maneira: ORIGIN 5.0

Fit linear = equação da reta

$Y = A + BX \rightarrow X = \text{concentração ?}$

$Y =$ absorvância

$A =$ coeficiente linear

$B =$ coeficiente angular (*slope*)

$R =$ coeficiente de correlação

Métodos de Análise

→ MÉTODO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO: Método mais comumente usado; pode ser empregado quando não há efeitos de matriz. Matriz são todos os constituintes da amostra menos o analito.

→ MÉTODO DA ADIÇÃO PADRÃO: Os padrões são preparados em meio da amostra + quantidades crescentes do analito. Nesse caso, as interferências de transporte e matriz são irrelevantes. Se o resultado der o mesmo dentro do erro experimental comparando-se como método da curva de calibração, então posso realizar as determinações pelo método + simples.

→ MÉTODO DA COMPATIBILIZAÇÃO DE MATRIZ: Os padrões são preparados em meio da amostra “incontaminada” + quantidades crescentes do analito. A finalidade é eliminar e/ou minimizar efeitos de matriz. A vantagem em relação ao método anterior é que a concentração é obtida por interpolação na curva. A desvantagem é que nem sempre ocorre 100% de compatibilização de matriz.