

QFL-1313 - QUÍMICA ANALÍTICA III – 2023

BIBLIOGRAFIA (Teoria e Laboratório)

Em língua portuguesa:

1. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; Fundamentos de Química Analítica, Thomson, São Paulo, 2006.
2. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A; Princípios de Análise Instrumental, Bookman, São Paulo, 2002.
3. HARRIS, D.C.; Análise Química Quantitativa, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2005.
4. WILLARD, H.; MERRITT, L.; DEAN, J.; Análise Instrumental, Fund. Gulbenkian, Lisboa, 1979.
5. OHLWEILLER, O.A.; Fundamentos de Análise Instrumental, Livros Técnicos e Científicos, São Paulo, 1981.
6. VOGEL, A.I.; Análise Inorgânica Quantitativa, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1984.
7. EWING, G.W.; Métodos Instrumentais de Análise Química, Blücher, São Paulo.
8. COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L., Introdução aos Métodos Cromatográficos, Edit. UNICAMP, Campinas, 1987.
9. LANÇAS, F.M., Cromatografia em Fase Gasosa, Acta, São Carlos, 1993.

Em língua inglesa:

10. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace, 1998;
11. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders, Philadelphia, 1992.
12. SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; Analytical Chemistry, an Introduction, Saunders, Philadelphia, 1994.
13. HARRIS, D.C.; Quantitative Chemical Analysis, Freeman, New York, 1995.
14. KELLNER, R.; MERMET, J.M.; OTTO, M.; WIDMER, H.M.; Analytical Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
15. CHRISTIAN, G.D.; O'REILLY, J.E.; Instrumental Analysis, Allyn & Bacon, Boston, 1986.
16. SEWELL, P.A; CLARKE, B.; Chromatographic Separations, Wiley, Chichester, 1987 (Analytical Chemistry by Open Learning).
17. SNYDER, L.R.; KIRKLAND, J.J.; Introduction to Modern Liquid Chromatography, John Wiley, New York, 1979.

Tratamento mais aprofundado:

18. WILSON, C.L.; WILSON, D.W.; SVEHLA, G. (editores); Comprehensive Analytical Chemistry, Van Nostrand, New York, 1959.
19. ROSSITER, B.W.; HAMILTON, E.J.F. (editores); Physical Methods of Chemistry, John Willey, New York, 1986.
20. RUZICKA, J.; HANSEN, E.H.; Flow Injection Analysis, John Willey, New York, 1988.
21. SMITH, R.M.; Gas and Liquid Chromatography in Analytical Chemistry, Wiley, New York, 1988.

ESPECTROFOTOMETRIA

1. As cubetas devem ser manuseadas com cuidado, evitando-se que sejam riscadas; para sua limpeza, não se deve usar agentes abrasivos ou escovas. Caso não estejam secas no momento de serem usadas, devem ser lavadas, duas vezes, com pequenas porções da solução a ser analisada. Antes de encaixar as cubetas em seu suporte, suas faces polidas devem ser limpas com papel macio.
2. A solução em exame não pode estar a uma temperatura inferior à temperatura do ponto de orvalho, nem deve conter bolhas gasosas em movimento ou aderidas às paredes da cubeta.

Determinação de Mn por Espectrofotometria de Absorção Molecular

I. Preparo da amostra:

NÃO ESQUEÇA DE FAZER UM BRANCO PARA AS SUAS SUBAMOSTRAS! Ele deve passar pelas mesmas operações que as subamostras. (a) Prepare uma solução de água régia (HCl+HNO₃ – 3:1), misturando cuidadosamente as partes dos ácidos em um béquer. Atente-se ao volume que será utilizado neste experimento e utilize a capela. Cubra o béquer com um vidro de relógio e deixe a mistura em repouso (15 minutos). (b) Pese, em suporte adequado, duas subamostras de cerca de 0,05 g (cada) em balança analítica e as transfira para dois béqueres (100 mL). Em seguida, adicione 10 mL de água régia em cada béquer, cubra com vidro de relógio e leve-os para aquecimento em chapa aquecedora (na capela) até total dissolução do aço (aproximadamente 20 minutos). Deixe que as soluções se concentrem até, aproximadamente, a metade do volume inicial. (c) Deixe as soluções esfriarem e adicione 2 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado a cada uma, aqueça cuidadosamente até o desprendimento de fumaças brancas (**cuidado com possíveis projeções do material**). (d) Deixe esfriar novamente e adicione, com cuidado, 10 mL de água destilada e 5 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄) concentrado às soluções, que devem ficar incolores. (e) Adicione 0,6 g de periodato de sódio (NaIO₄) a cada solução e ferva por cerca de 1 minuto, mantendo-as aquecidas de 5 a 10 minutos. (f) Deixe esfriar e transfira as soluções quantitativamente para balões volumétricos (100 mL) e complete o volume com água destilada. Obs.: A amostra deve ser preparada em triplicata!

II. Espectro e curva padrão do íon MnO₄⁻ :

(a) partir de uma solução estoque de permanganato de potássio (KMnO₄) com concentração 250 mg L⁻¹ em MnO₄⁻ prepare, por diluição adequada, soluções com concentrações 10; 20; 40; 60 mg L⁻¹ de MnO₄⁻, em balões volumétricos de 25 mL. Prepare um branco constituído somente por água destilada (a mesma que você utilizou para o preparo das soluções com concentrações conhecidas). Nas medidas espectrofotométricas, use o branco para ajustar o zero de absorvância do espectrofotômetro. (b) Com a solução contendo 40 mg L⁻¹ de MnO₄⁻, registre o espectro de absorção do MnO₄⁻ no intervalo de 400 a 700 nm. Localizar o λ max em gráfico de A vs. λ. (c) A partir desse ponto, o comprimento de onda será mantido fixo no λ max para proceder à obtenção da curva padrão e posterior determinação do Mn na amostra. Meça e tabele os valores de absorvância de cada uma das soluções padrão. Construa o gráfico correspondente de A vs. C. (d) Meça os valores de absorvância das amostras e do branco em triplicata (para avaliar o desvio instrumental). Obs: Lembre-se, se necessário, desconte a absorvância do branco das amostras.

Utilizando os dados obtidos responder:

1. Descrever as diferenças entre os seguintes itens e listar as vantagens particulares de um sobre outro:
 - a. Filtros e monocromadores como seletores de comprimento de onda;
 - b. Espectrofotômetros e fotômetros;
 - c. Obtenção de espectros de absorção com espectrofotômetros monocanal e multicanal.
2. Esboçar o diagrama de blocos do espectrofotômetro empregado e explicar, sucintamente, a função de cada componente. Quais componentes teriam que ser alterados para medidas na região do ultravioleta?
3. Considerando os dados obtidos, esboçar num mesmo gráfico a dependência da absorbância e da transmitância com a concentração e verifique a obediência à Lei de Beer. Estimar o coeficiente de absorvidade molar do MnO_4^- .
4. Calcular a concentração de Mn no aço expressando o resultado em $X \pm Y \text{ mg kg}^{-1}$ e em % m/m. Onde: X é a concentração e Y o desvio padrão.
5. Discuta possíveis interferências que podem ocorrer com o procedimento analítico adotado.
6. Calcule a porcentagem de Mn na liga metálica e compare com o valor certificado. Existem diferenças significativas ao nível de confiança de 95% (aplicar o teste t de Student)?

FLUORIMETRIA

Determinação de Sulfato de Quinino na "Água Tônica"

Objetivo

Familiarizar-se com as medidas por fluorescência e determinar a concentração de quinino em água tônica por fluorimetria.

Bibliografia:

SKOOG (Princípios de Análise Instrumental, Cap. 15)

OBSERVAÇÃO: Trazer 2 latinhas de água tônica de marcas diferentes.

Tópicos Importantes:

1. Esquema fundamental dos fotômetros e espectrofotômetros.
2. Escolha de comprimentos de onda de excitação e emissão em fluorímetro.
2. Uso de soluções de referência e brancos analíticos.
3. Avaliar interferências em fluorimetria

Instruções Gerais:

1. Ligar o fluorímetro Turner e a lâmpada, deixando aquecer por quinze minutos.
2. Preparar por diluição da solução estoque de sulfato de quinino $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ em $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , soluções de referência contendo 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 e $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato de quinino. Essas diluições devem ser feitas em balões de 10 mL e os volumes devem ser completados com solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Preparar também duas soluções $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato de quinino, completando o volume com NaOH ou HCl $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e uma solução com a mesma concentração do analito em meio contendo $K_3[Fe(CN)_6] 2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (em $H_2SO_4 0,2 \text{ mol L}^{-1}$).
3. Escolha dos filtros: os filtros primários são NB 360, 440, 490 e 540 e os filtros secundários são SC 415, 430, 515, 535, 585, 665. Escolha um filtro primário e dois secundários para a análise de sulfato de quinino, pela observação dos espectros dos filtros e do composto (máximos de excitação em $\lambda_{exc} = 250 \text{ nm}$ ou 350 nm e de emissão em $\lambda_{em} = 440 \text{ nm}$) e pelo sinal de fluorescência obtido com cada filtro.
4. Posicionar no aparelho o filtro primário e um dos filtros secundários escolhidos; ajustar o zero com a solução branco ($H_2SO_4 0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e, com a solução de sulfato de quinino mais concentrada ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) na cela de medida, acertar a escala em aproximadamente 100. Feito isto, medir a fluorescência das soluções 0,2; 0,4 e $0,6 \text{ mg L}^{-1}$. Repetir essas medidas após trocar o filtro secundário. Escolha o conjunto de filtros mais adequado para a determinação de quinino. Avaliar também a magnitude do sinal na ausência do filtro primário.

5. Com o aparelho equipado com os filtros mais adequados, acertar o zero usando a solução do branco (H_2SO_4) e o 100 com a solução mais concentrada de quinino. Em seguida, medir a intensidade de fluorescência das demais soluções de referência em H_2SO_4 e das soluções preparadas em HCl , NaOH e em meio contendo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.
6. Com os dados obtidos, construir a curva analítica com as unidades arbitrárias de fluorescência na ordenada e as concentrações das soluções de referência na abscissa.
7. Transferir uma quantidade da amostra de "água tônica" para um béquer e manter em banho com ultrassom por 10-15 min. Em seguida, pipetar 1 mL para um balão de 100 mL, completar o volume do balão com solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 e homogeneizar.
8. Com essa solução fazer leituras de fluorescência, em triplicata, usando o mesmo par de filtros utilizado para construir a curva analítica. Calcular a concentração de sulfato de quinino na "água tônica" em g L^{-1} .
9. Para avaliar uma possível interferência de matriz, faça um teste de adição e recuperação. Siga o mesmo procedimento adotado no item 7, porém adicionando $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de quinino. Meça a intensidade de fluorescência da solução de referência de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, da amostra e da amostra adicionada com quinino. Calcule a porcentagem de recuperação de quinino.

Questões

1. Esboce o diagrama de blocos do equipamento empregado destacando os principais componentes. Qual a principal diferença entre fluorímetros e espectrofluorímetros?
2. Qual é a posição mais favorável do detector do fluorímetro em relação à fonte de excitação? Por quê?
3. Qual a função dos filtros primário e secundário? Como são escolhidos? Explique.
4. Por qual motivo a amostra foi submetida a um banho de ultrassom e por que este motivo é importante?
5. Por que a amostra de água tônica teve que ser diluída com solução de H_2SO_4 ? A curva analítica poderia ter sido construída com soluções de referência mais concentradas?
6. Indique os cálculos da concentração de quinino nas amostras. Compare com os resultados obtidos pelos outros grupos e com o valor rotulado, se houver.
7. Cite pelo menos 2 causas de interferência que podem ocorrer em um procedimento para a determinação direta de quinino em amostras de urina por fluorimetria?

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Determinação de cobre em aguardente por espectrometria de absorção atômica

Objetivo

Determinar a concentração de Cu em aguardente por espectrometria de absorção atômica usando o método de calibração por adição de padrão.

Bibliografia:

EWING (capítulo 8); HARRIS (cap. 22); SKOOG (Fundamentals, 7ª edição, cap. 26 ou Princípios, 5ª ed., Cap.9); KELLNER (cap. 8.2). Journal of Chemical Education, 73 (1996) 982.

OBSERVAÇÃO: Trazer amostra de aguardente (350 mL).

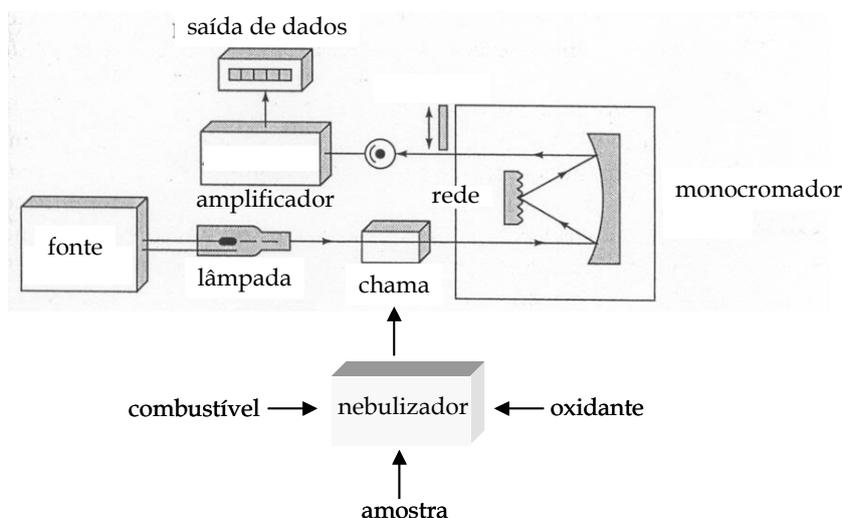
Tópicos Importantes:

1. Esquema fundamental do espectrômetro de absorção atômica.
2. Condições operacionais do instrumento: corrente da lâmpada, comprimento de onda, fenda e altura de observação da chama.
3. Verificação do tipo de chama: estequiométrica, oxidante e redutora.
4. Calibração externa e calibração por adição de padrão.
5. Interferência física durante a introdução da amostra.
6. Cálculo do Limite de detecção e quantificação

Instruções Gerais:

Átomos no estado gasoso podem absorver energia sob a forma de radiação eletromagnética, resultando em transições eletrônicas (rearranjo dos elétrons que são promovidos a orbitais eletrônicos desocupados). Quando o átomo apresenta a distribuição eletrônica de menor energia diz-se que ele está no estado fundamental. Após interagir com a radiação eletromagnética e absorver parte dela, o átomo armazena essa energia adicional promovendo os elétrons de valência a orbitais eletrônicos vazios e diz-se que ele está num estado eletronicamente excitado. Os átomos excitados não são muito estáveis e, rapidamente, ocorre a perda da energia adicional e o retorno ao estado fundamental. A determinação espectroscópica de espécies atômicas é realizada em meio gasoso no qual os átomos individuais (e, algumas vezes, íons elementares como Fe^+ , Mg^+ ou Al^+) estão bem separados uns dos outros. Conseqüentemente, a primeira etapa em todos os procedimentos envolvendo espectrometria atômica é a atomização, um processo no qual a amostra (solução aquosa) é volatilizada e decomposta de maneira a produzir átomos no estado gasoso. No caso desse experimento, uma chama ar/acetileno será empregada para a atomização. A atenuação do feixe de radiação pela nuvem atômica será empregada para a determinação da concentração do analito, com base na lei de Beer.

O diagrama de blocos do instrumento a ser utilizado é apresentado a seguir:



Determinação de Íons Cobre(II)

Construir curva analítica em meio aquoso (calibração externa), a partir de soluções de referência 0 (branco da calibração), 2, 4, 6 e 8 mg L^{-1} , preparadas por diluição de uma solução estoque de 100 mg/L de Cu(II) , em balões de 50 mL.

Construir curva analítica de calibração com adição de padrão (em meio de aguardente). Em 5 balões de 50 mL pipetam-se 25 mL da amostra. Antes de completar o volume com água, adicionam-se volumes apropriados de solução estoque 100 mg L^{-1} de Cu(II) para que a quantidade desse analito adicionada aos balões seja de 0, 2, 4, 6 e 8 mg L^{-1} .

Efetuar as medidas de absorbância das soluções de Cu(II) preparadas em meio aquoso (calibração externa). Após a calibração do método, efetuar as medidas de absorbância da solução de aguardente preparada sem adição de analito. Efetuar também 10 medidas para a solução-branco para a estimativa do limite de detecção.

Calibração externa		
V (mL) de Cu(II) 100 mg/L para $V_f = 50$ mL	Cu (mg/L)	Absorbância
	0	
	2	
	4	
	6	
	8	
	Amostra	

Cálculo do LOD e LOQ. Fazer 10 medidas as solução do branco									

Em seguida efetuar as medidas de absorvância das soluções preparadas pelo método das adições de padrão.

Calibração com adição de padrão		
V (mL) de Cu(II) 100 mg/L para $V_f = 50$ mL	Cu (mg/L)	Absorbância
	0	
	2	
	4	
	6	
	8	

Comparar as inclinações das curvas analíticas obtidas e os resultados da determinação de Cu na amostra de aguardente.

Medir as taxas de aspiração para água e para uma amostra de aguardente.

Água (mL/20s)	Aguardente 50% v/v (mL/20s)

Utilizando o melhor procedimento analítico, fazer a análise de uma amostra de aguardente que será fornecido em aula.

Exercício para entregar:

- Construir curva de calibração externa e curva de calibração com adição de padrão (no mesmo gráfico). Interpretar e comentar se há interferência.
- usando o melhor procedimento, calcular a concentração de Cu no aguardente
- comentar os resultados das diferenças da taxa de aspiração.
- Calcular o limite de detecção.

Questões para estudar:

- Explique a função dos principais componentes de um espectrofotômetro de absorção atômica. Quais dispositivos são empregados no equipamento utilizado?
- Quais ajustes instrumentais são necessários para a determinação de um elemento por FAAS?
- Construa gráficos de absorvância (A) versus concentração (para as soluções aquosas e aquo-etanólicas). Calcule a concentração de Cu(II) na amostra de aguardente (lembrar da diluição), expressando-a em mg L^{-1} , com a estimativa do desvio das medidas.
- Calcule a porcentagem de cobre na cachaça adicionada com Cu e compare com o valor certificado.
- Proponha um procedimento instrumental alternativo para a determinação de cobre em aguardente.
- Discuta a diferença nos coeficientes angulares das duas retas obtidas (meio aquoso e aquo-etanólico). Por que o procedimento de adições de padrão deve ser empregado?
- Compare os resultados obtidos com os relatados no artigo: Journal of Chemical Education, 73 (1996) 982.