

TÓPICOS

1. Teoria de espectroscopia atômica
2. Instrumentação :
 - fontes de energia
 - montagens óticas
3. Aplicações em Química Analítica
 - interferências e efeitos de matriz

Teoria de espectroscopia atômica

Introdução

1. Observação da radiação absorvida, emitida ou espalhada por átomos e moléculas implicando em mudanças nos estados energéticos.
2. Interpretação do espectro eletromagnético, linhas discretas e bandas.
3. Identificação e quantificação de espécies químicas através do espectro

Sr

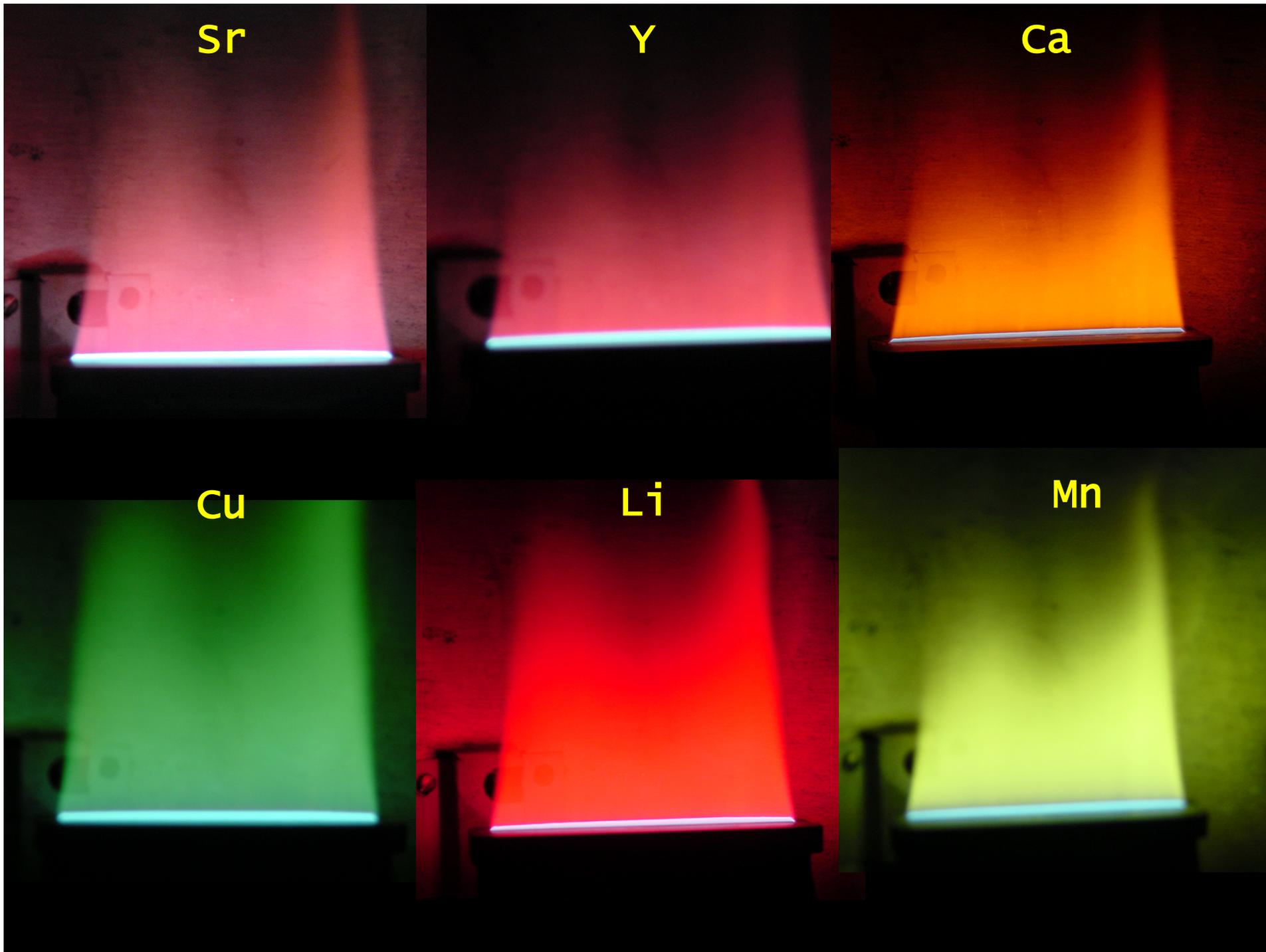
Y

Ca

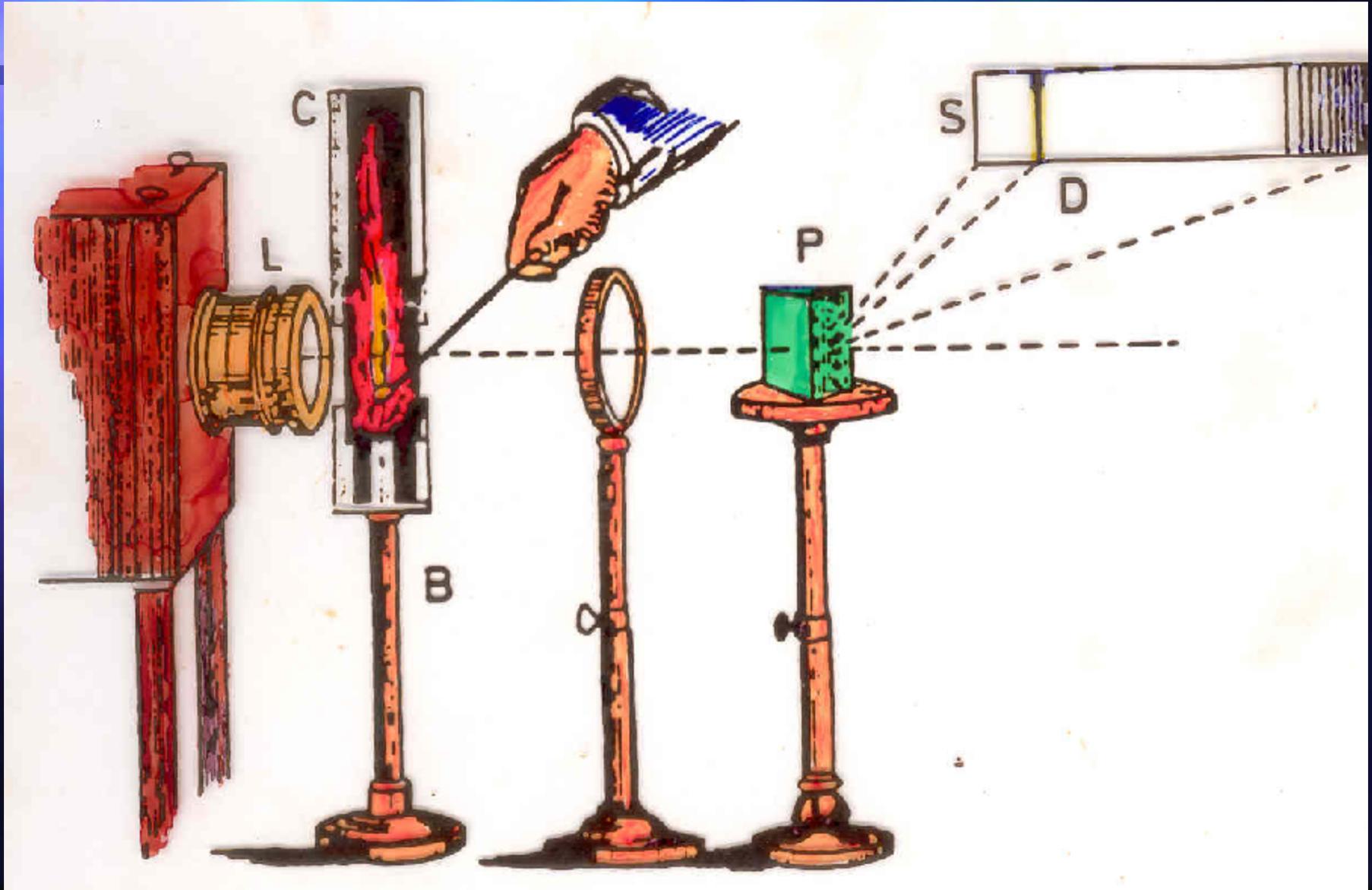
Cu

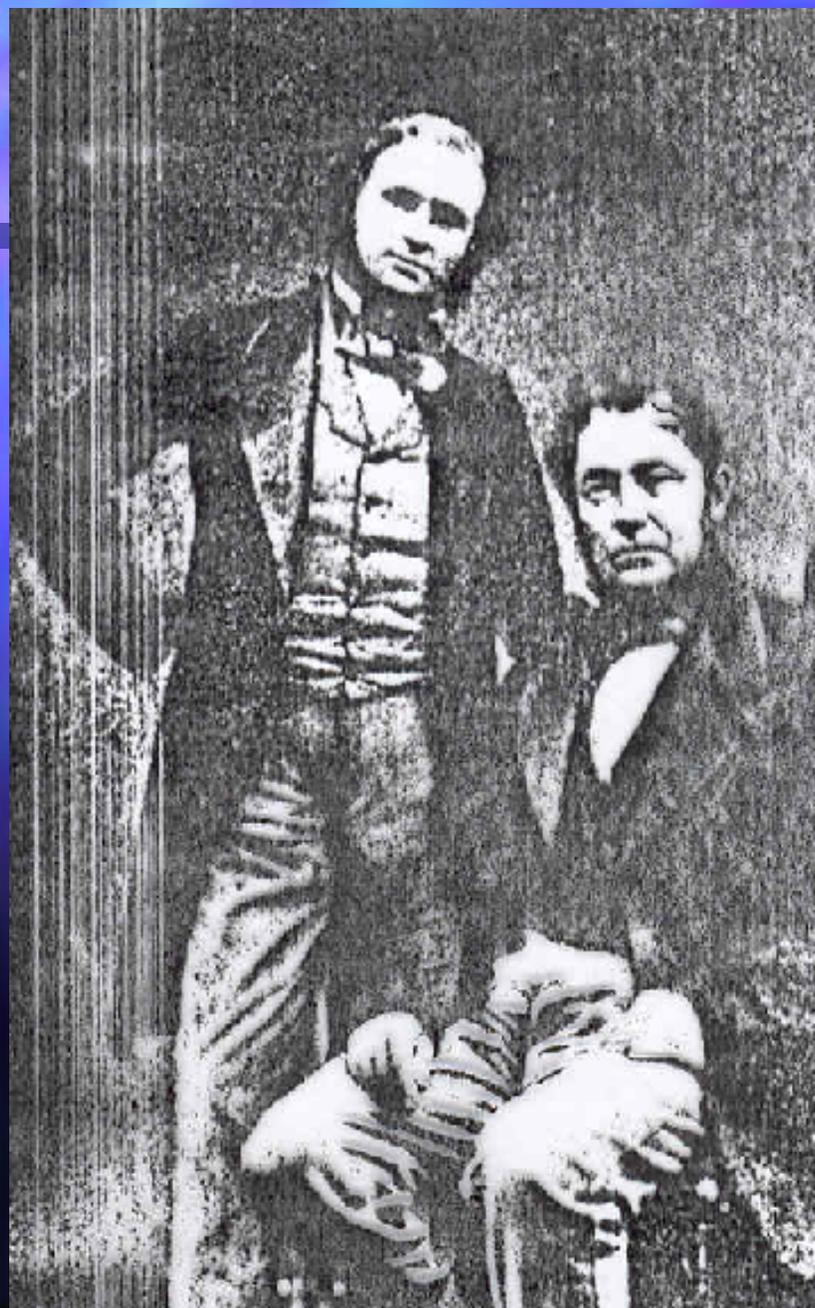
Li

Mn



EXPERIMENTO DE KIRCHOF E BUNSEN



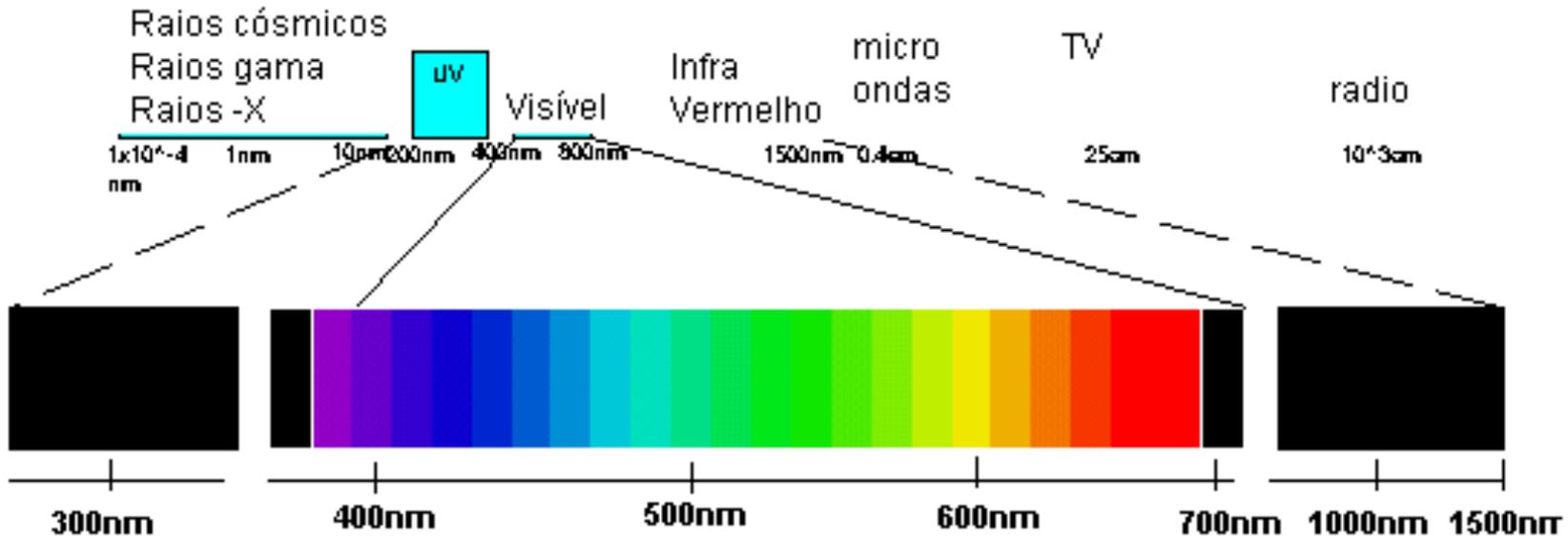
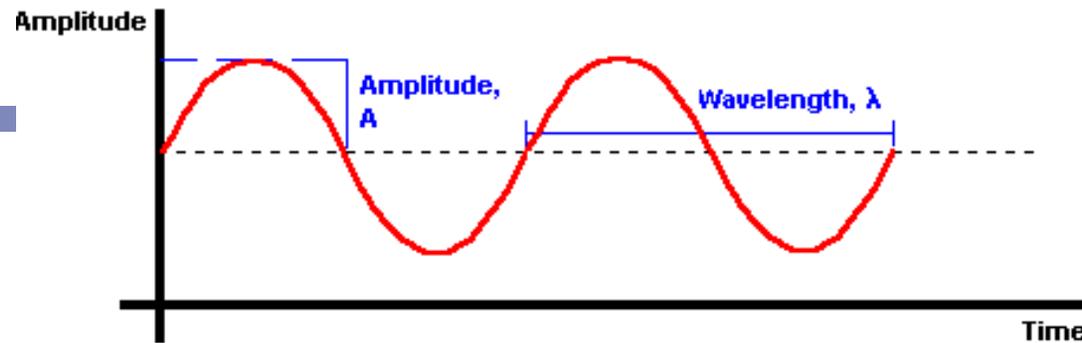


KIRCHOFF e BUNSEN

1860

EMISSÃO - ABSORÇÃO
ATÔMICA

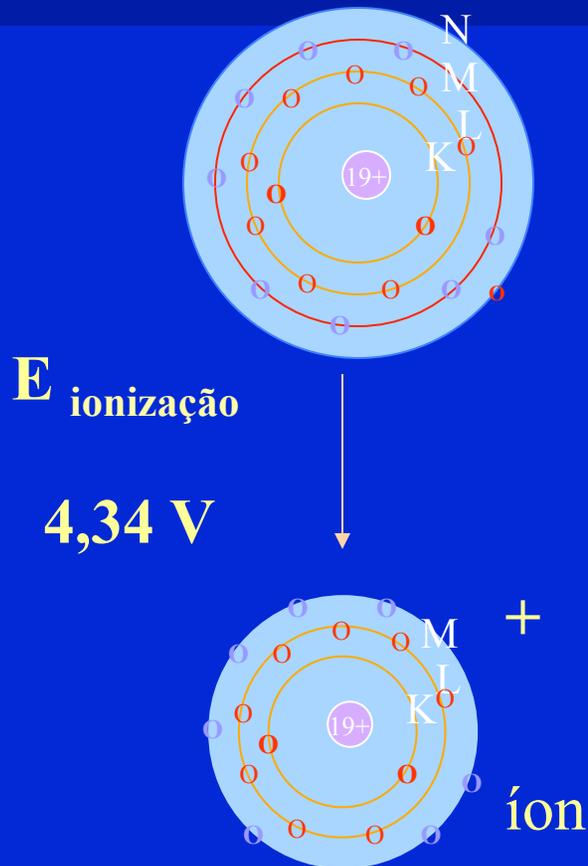
Radiação eletromagnética



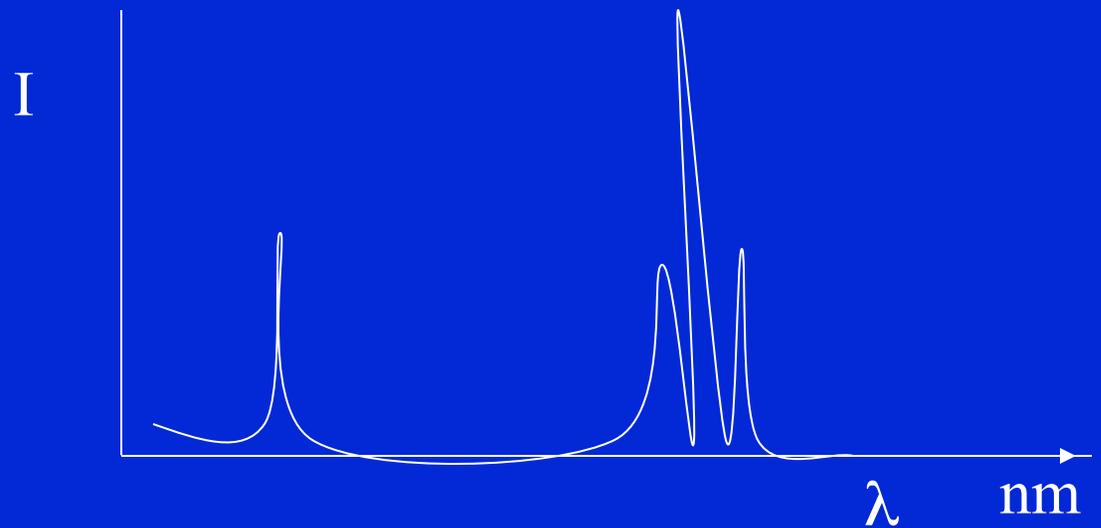
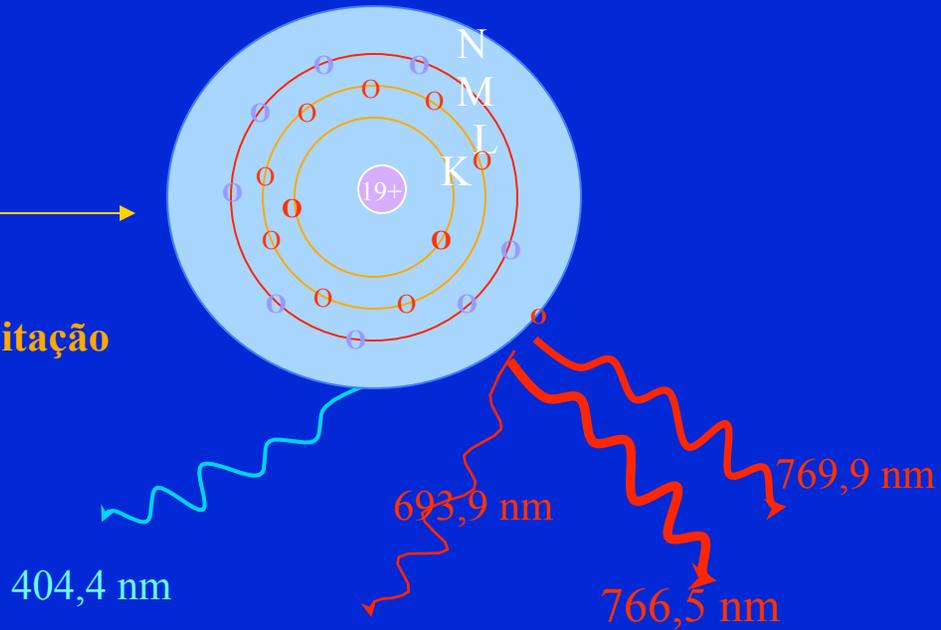
Teoria de espectroscopia atômica

Átomo neutro de K

Átomo excitado



$E_{\text{excitação}}$



Elétrons na última camada

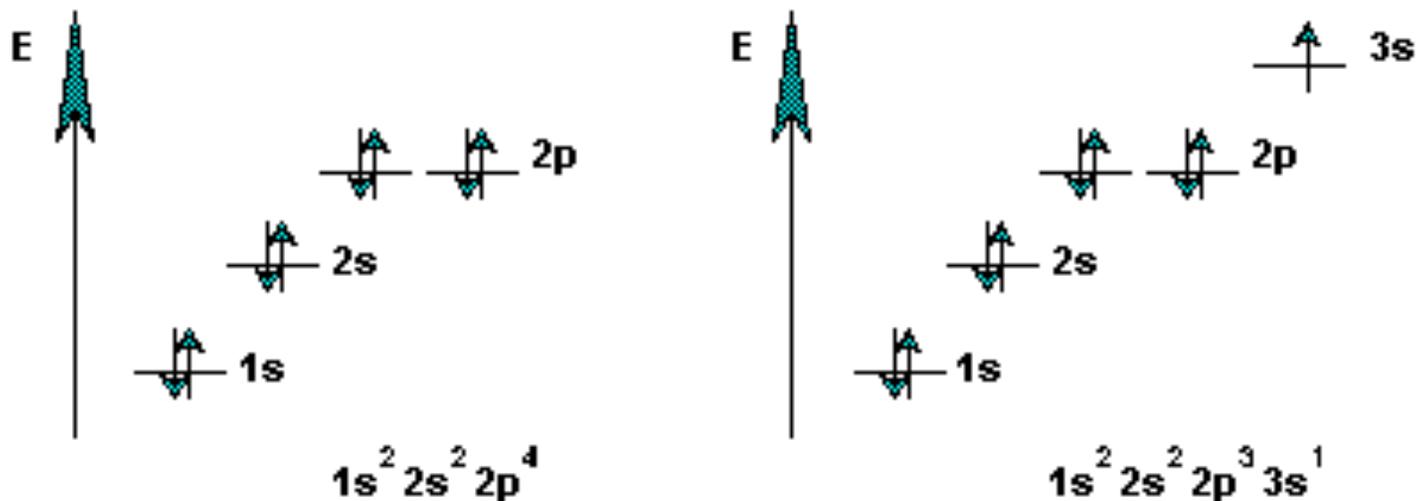
	IA																					VIIIB
1	1 H 1s1															2 He 1s2						
2	3 Li 2s1	4 Be 2s2											5 B 2p1	6 C 2p2	7 N 2p3	8 O 2p4	9 F 2p5	10 Ne 2p6				
3	11 Na 3s1	12 Mg 3s2											13 Al 3p1	14 Si 3p2	15 P 3p3	16 S 3p4	17 Cl 3p5	18 Ar 3p6				
4	19 K 4s1	20 Ca 4s2	21 Sc 3d1	22 Ti 3d2	23 V 3d3	24 Cr 3d5	25 Mn 3d5	26 Fe 3d6	27 Co 3d7	28 Ni 3d8	29 Cu 3d10	30 Zn 3d10	31 Ga 4p1	32 Ge 4p2	33 As 4p3	34 Se 4p4	35 Br 4p5	36 Kr 4p6				
5	37 Rb 5s1	38 Sr 5s2	39 Y 4d1	40 Zr 4d2	41 Nb 4d4	42 Mo 4d5	43 Tc 4d6	44 Ru 4d7	45 Rh 4d8	46 Pd 4d10	47 Ag 4d10	48 Cd 4d10	49 In 5p1	50 Sn 5p2	51 Sb 5p3	52 Te 5p4	53 I 5p5	54 Xe 5p6				
6	55 Cs 6s1	56 Ba 6s2	57 La 5d1	72 Hf 5d2	73 Ta 5d3	74 W 5d4	75 Re 5d5	76 Os 5d6	77 Ir 5d7	78 Pt 5d9	79 Au 5d10	80 Hg 5d10	81 Tl 6p1	82 Pb 6p2	83 Bi 6p3	84 Po 6p4	85 At 6p5	86 Rn 6p6				
7	87 Fr 7s1	88 Ra 7s2	89 Ac 6d1	104 Unq 6d2	105 Unp 6d3	106 Unh 6d4	107 Uns 6d5	108 Uno 6d6	109 Une 6d7	110 Unn 6d8												

58 Ce 4f2	59 Pr 4f3	60 Nd 4f4	61 Pm 4f5	62 Sm 4f6	63 Eu 4f7	64 Gd 4f7	65 Tb 4f9	66 Dy 4f10	67 Ho 4f11	68 Er 4f12	69 Tm 4f13	70 Yb 4f14	71 Lu 4f14
90 Th 5f2	91 Pa 5f2	92 U 5f3	93 Np 5f4	94 Pu 5f6	95 Am 5f7	96 Cm 5f7	97 Bk 5f8	98 Cf 5f10	99 Es 5f11	100 Fm 5f12	101 Md 5f13	102 No 5f14	103 Lr 5f14

Energias discretas dos elétrons

n	1		2			3									
l	0	0	1			0	1			2					
m_l	0	0	+1	0	-1	0	+1	0	-1	+2	+1	0	-1	+2	
m_s	↑↓		↑↓			↑↓		↑↓			↑↓		↑↓		
	1s		2p			3s	3p			3d					

Configuração eletrônica



Fundamentos teóricos

A energia de um foton é proporcional à frequência da radiação

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

onde h = constante de Planck 6.62×10^{-34} Js,

ν = frequência

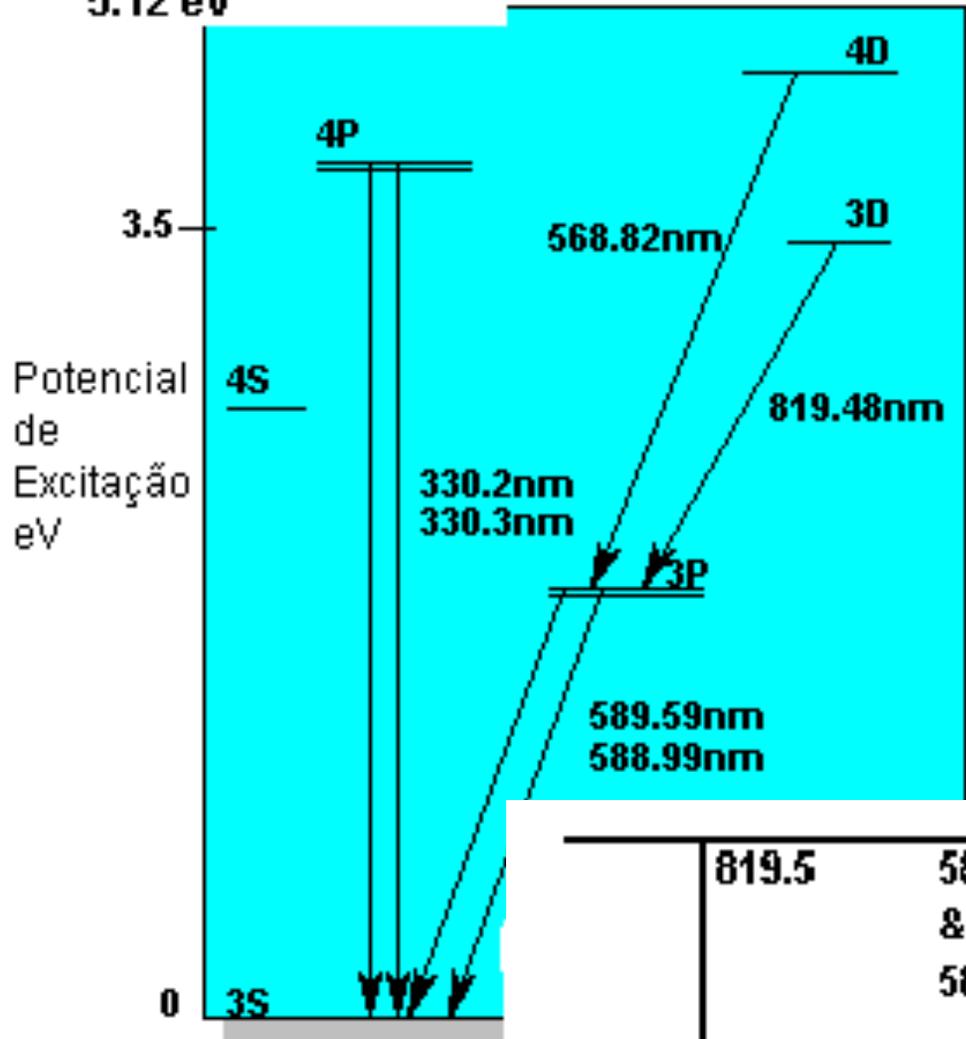
c = velocidade da luz no vácuo 3.00×10^8 m/s,

λ = comprimento de onda, m

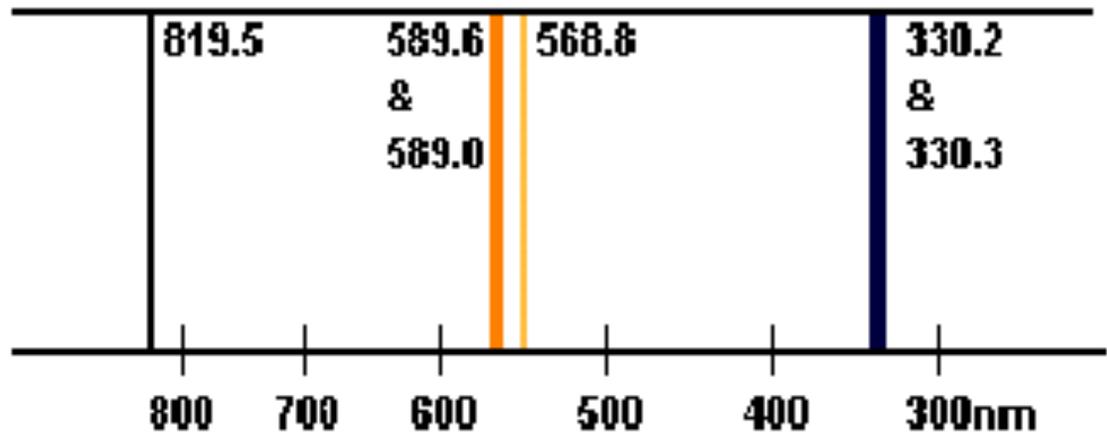
As espécies que emitem podem ser átomos ou íons em seus estados excitados. Os comprimentos de onda emitidos pelo átomo indica-se com I (Ca I) e dos íons com uma carga II (Ca II), duplamente carregados III (Ca III), etc.

Potencial de ionização

5.12 eV



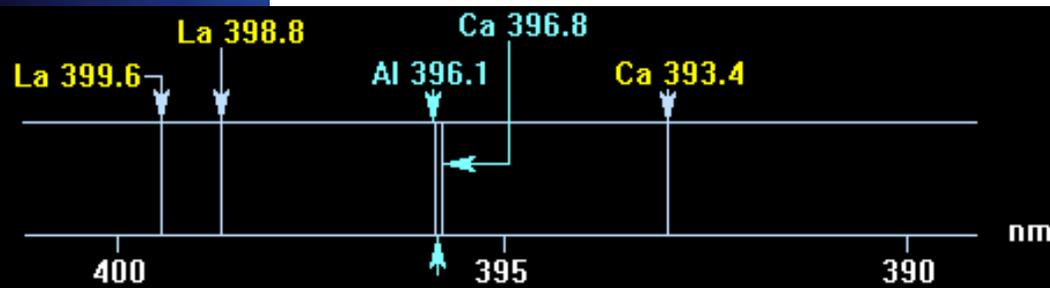
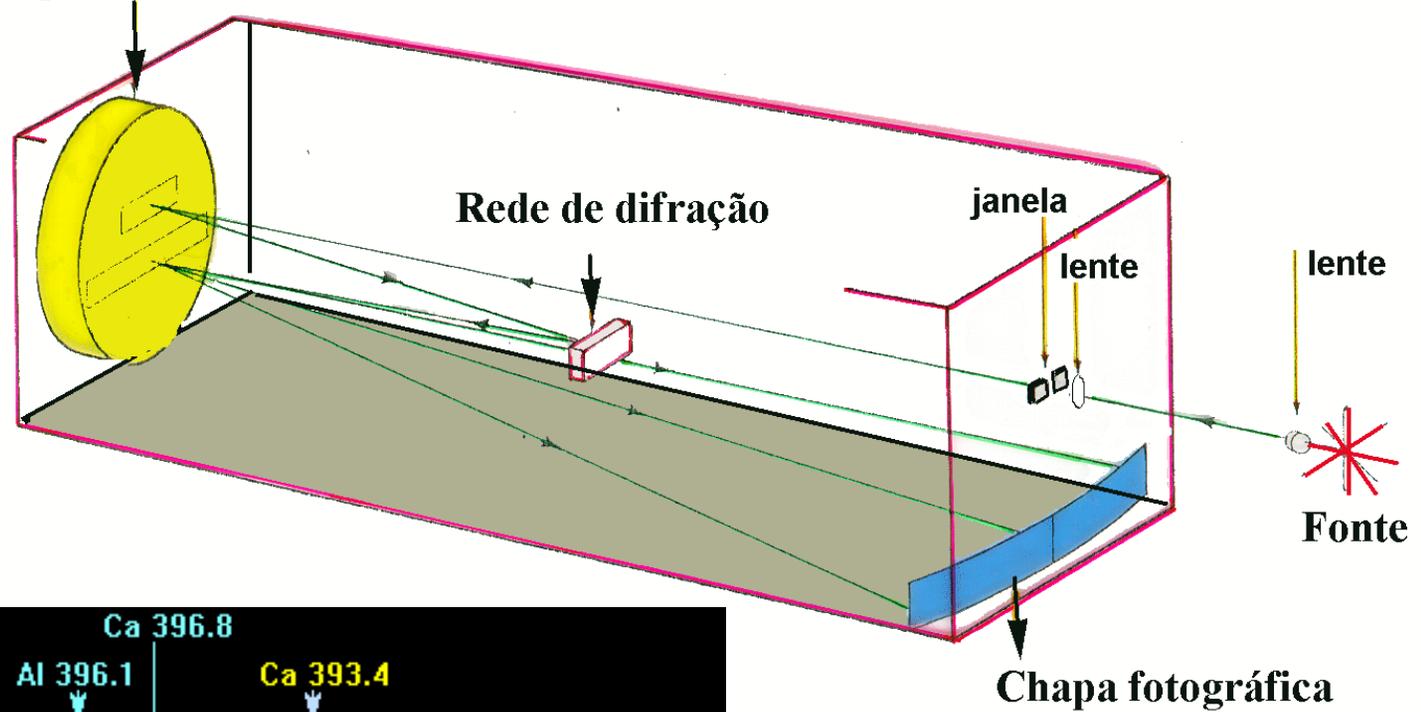
Níveis de energia
e
Espectro para
Sódio

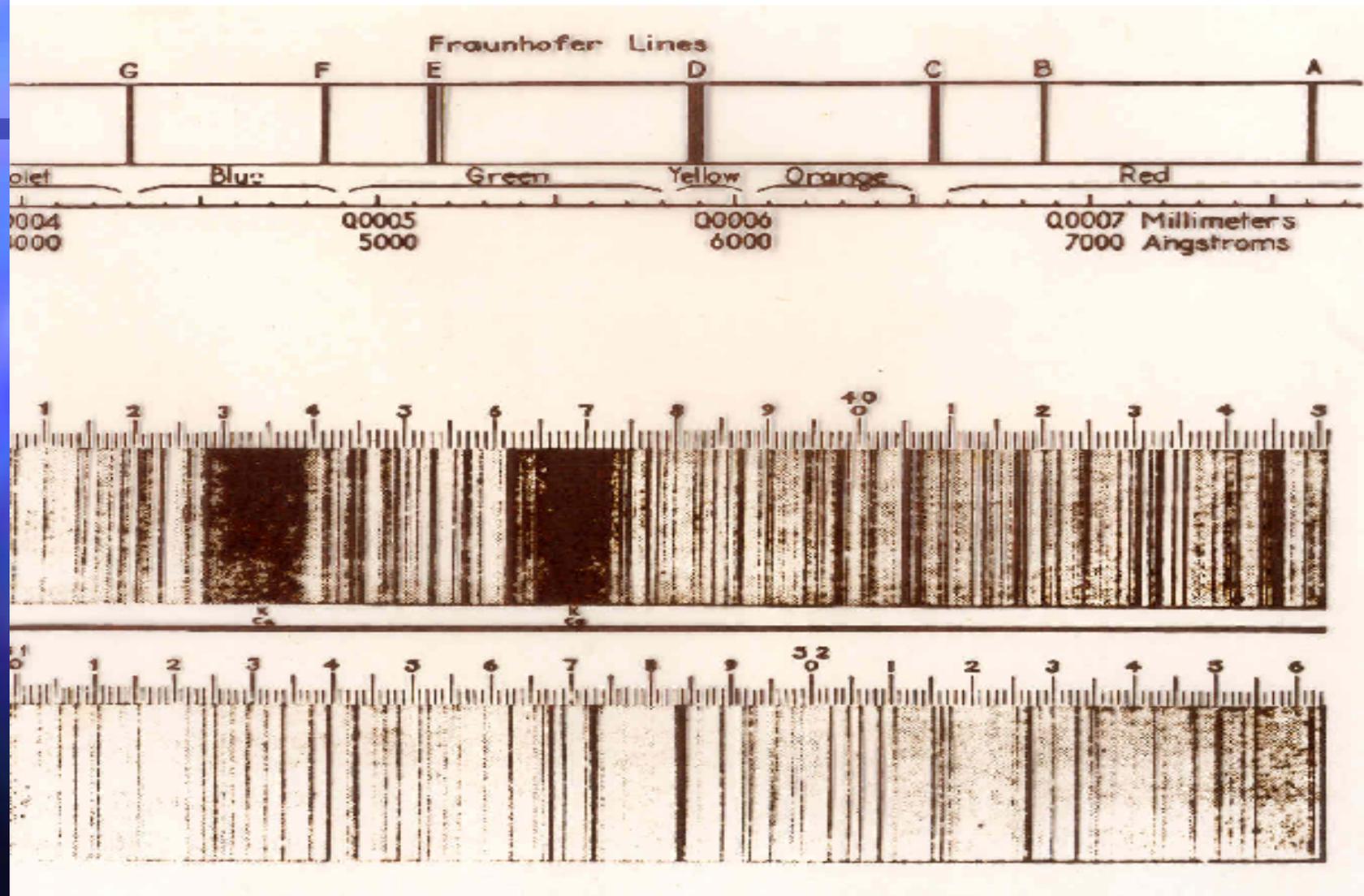


Espectrógrafo para fonte de arco e faísca

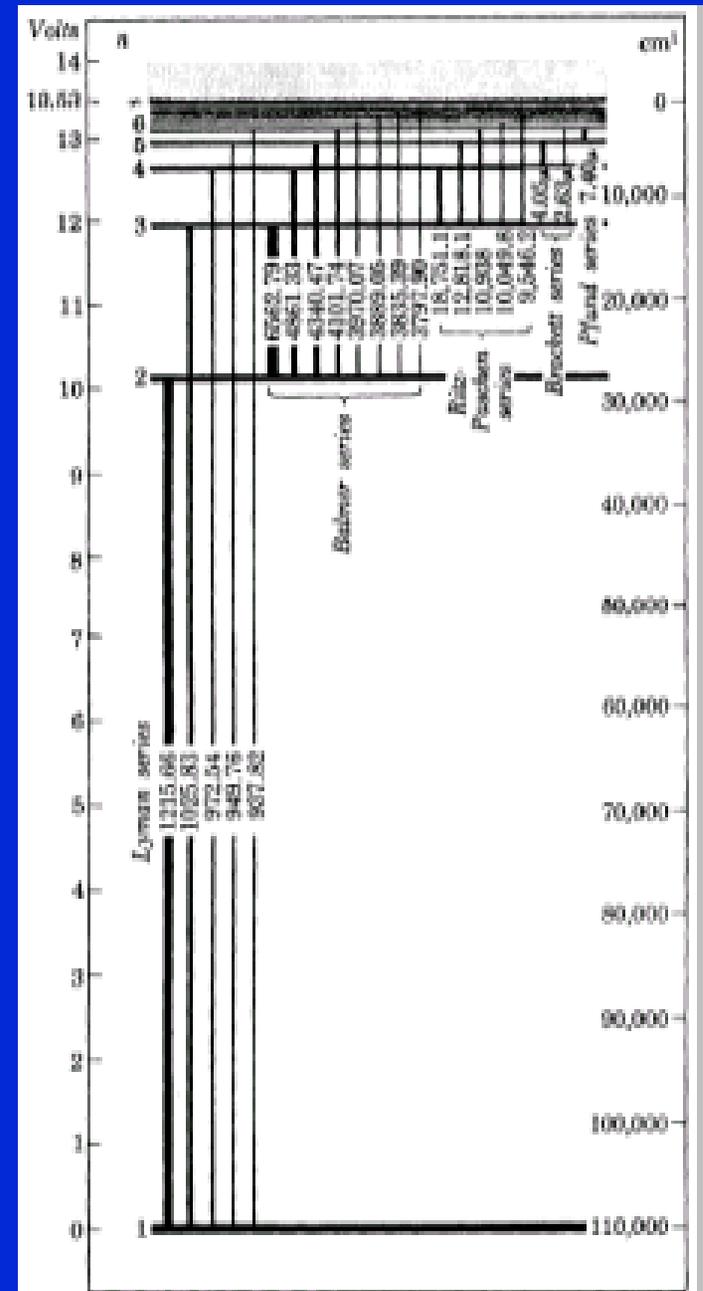
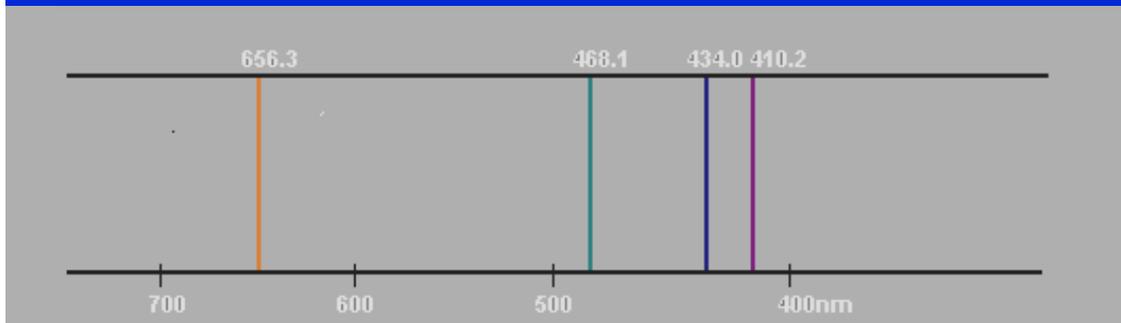
Com chapa fotográfica

Espelho colimador

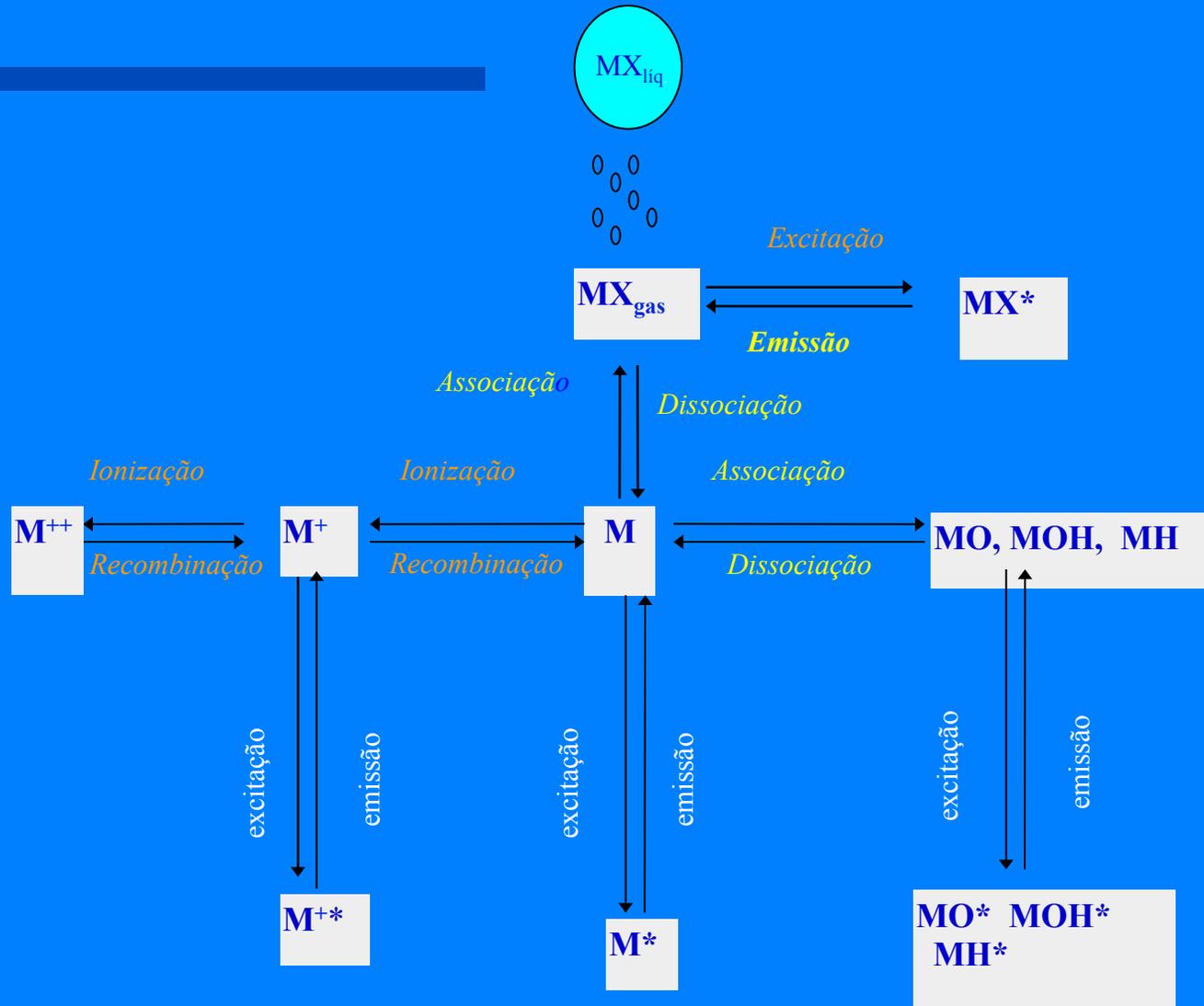




Espectro do hidrogênio



ESQUEMA DOS PROCESSOS E ESPÉCIES NO EQUILÍBRIO DA FASE GASOSA



FOTÔMETRO DE CHAMA

Li, Na e K



Gás GLP

PROCESSOS ENVOLVIDOS NA PASSAGEM DAS ESPÉCIES DA SOLUÇÃO PARA A FASE GASOSA

SOLUÇÃO

MOLÉCULAS
E IONS

T (°C)

Dessolvatação : eliminação do
solvente

Até 100 °C

MXsoluto sólido

Vaporização

T (°C)

T (°C)

MX gas

T (°C)

M

X

Atomização

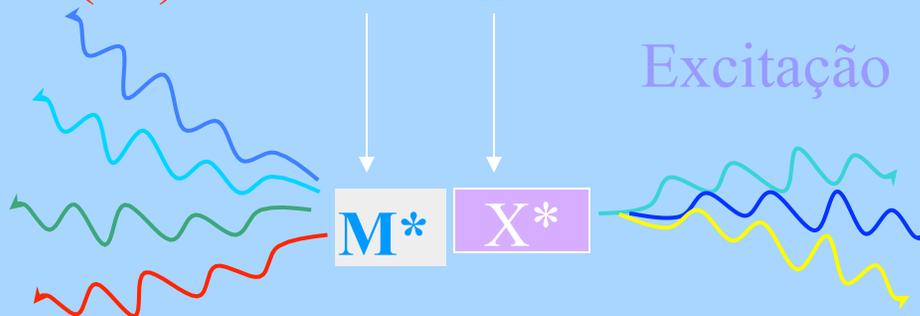
Excitação

Emissão
Característica do
átomo M

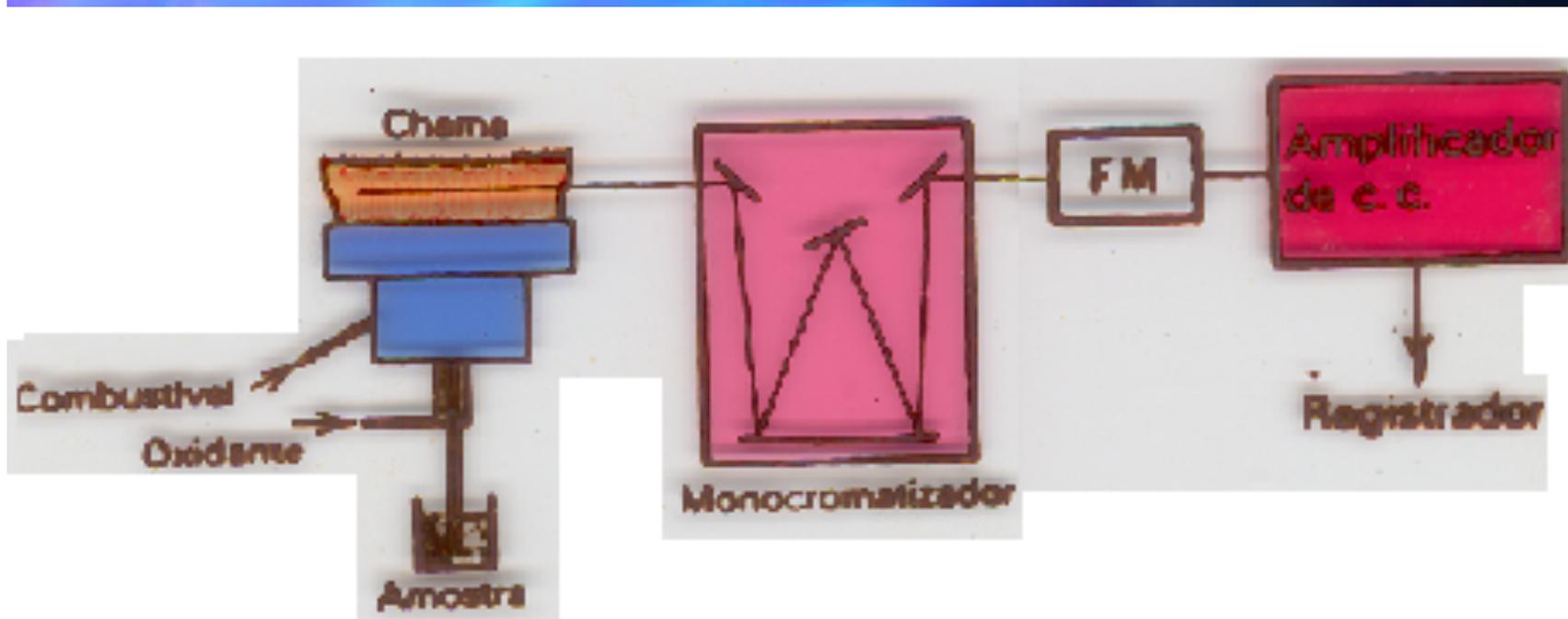
M*

X*

Emissão
Característica do
átomo X



Emissão atômica



Espectro do átomo de Zn

Espectro do átomo de Fe

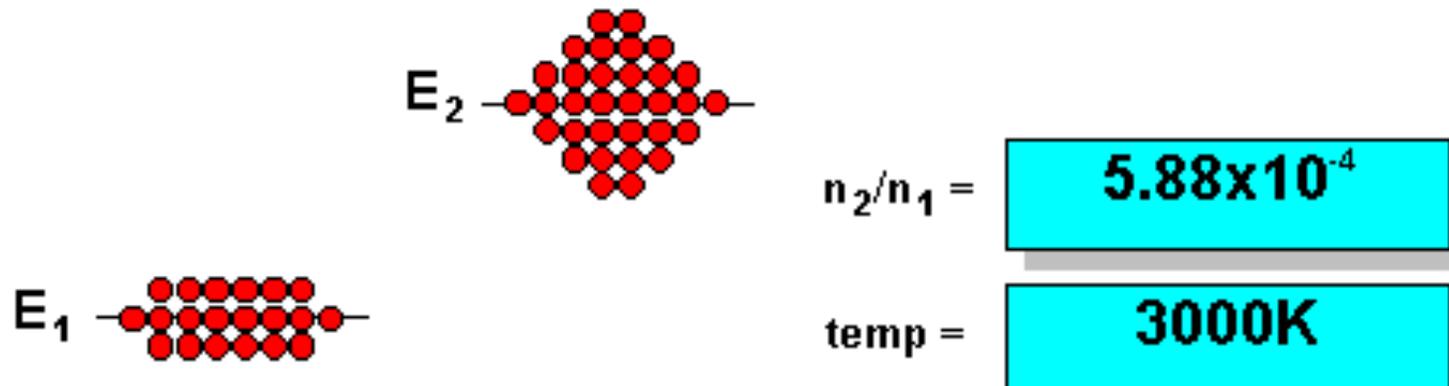
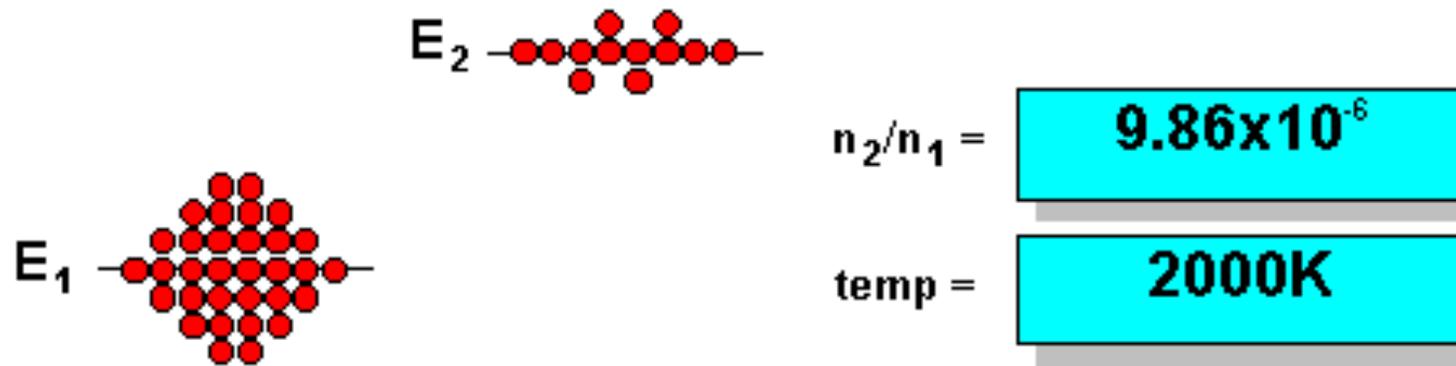
Espectros complexos



CHAMA AR/ACETILENO



RELAÇÃO DAS ESPÉCIES NO ESTADO NORMAL E EXCITADO EM DIFERENTES TEMPERATURAS



A DISTRIBUIÇÃO DE BOLTZMANN

Quando um átomo tem uma transição eletrônica entre dois níveis de energia a radiação emitida ou absorvida tem frequência característica



A mudança de energia na transição é:

$$\Delta E = h\nu$$



A população de átomos por metro cúbico nos estados 1 e 2 é

$$n_2/n_1 = (g_2/g_1)\exp(-\Delta E/kT)$$

onde

g é o peso estatístico

k é a constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K) :

T é a temperatura absoluta (Kelvin)

A distribuição de Saha

da população de átomos e íons nas condições de equilíbrio termodinâmico



$$n_i n_e / n_a = [2Z_i(T)/Z_a] (2\pi m k T / h^2) \exp(-E_{ip}/kT),$$

onde n densidade de íons, elétrons e átomos
 m massa do elétron
 k cte de Boltzmann e h de Planck
 E potencial de ionização
 Z funções de partição

Produção de íons

Potenciais da Primeira Ionização															
												IIIB	IVB	VB	VIB
1 H 13.598												5 B 8.298	6 C 11.260	7 N 14.534	8 O 13.618
3 Li 5.392	4 Be 9.322											13 Al 5.986	14 Si 8.151	15 P 10.486	16 S 10.360
11 Na 5.139	12 Mg 7.646	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	IIB				
19 K 4.341	20 Ca 6.113	21 Sc 6.54	22 Ti 6.82	23 V 6.74	24 Cr 6.766	25 Mn 7.435	26 Fe 7.870	27 Co 7.86	28 Ni 7.635	29 Cu 7.726	30 Zn 9.394	31 Ga 5.999	32 Ge 7.899	33 As 9.81	34 Se 9.752
37 Rb 4.177	38 Sr 5.695	39 Y 6.38	40 Zr 6.84	41 Nb 6.88	42 Mo 7.099	43 Tc 7.28	44 Ru 7.37	45 Rh 7.46	46 Pd 8.34	47 Ag 7.576	48 Cd 8.993	49 In 5.786	50 Sn 7.344	51 Sb 8.641	52 Te 9.009
55 Cs 3.894	56 Ba 5.212	57 La 5.58	72 Hf 6.65	73 Ta 7.89	74 W 7.98	75 Re 7.88	76 Os 8.7	77 Ir 9.1	78 Pt 9.0	79 Au 9.225	80 Hg 10.437	81 Tl 6.108	82 Pb 7.416	83 Bi 7.289	84 Po 8.42

INTENSIDADE DA LINHA DE EMISSÃO

(energia emitida por segundo)

A intensidade da radiação emitida na transição do estado de Energia 2 para 1 é:

$$I_{21} = h\nu_{21} A_{21} n_2,$$

onde n_2 é a população no estado 2

A é o coeficiente de probabilidade de que ocorra emissão espontânea (dn/dt)

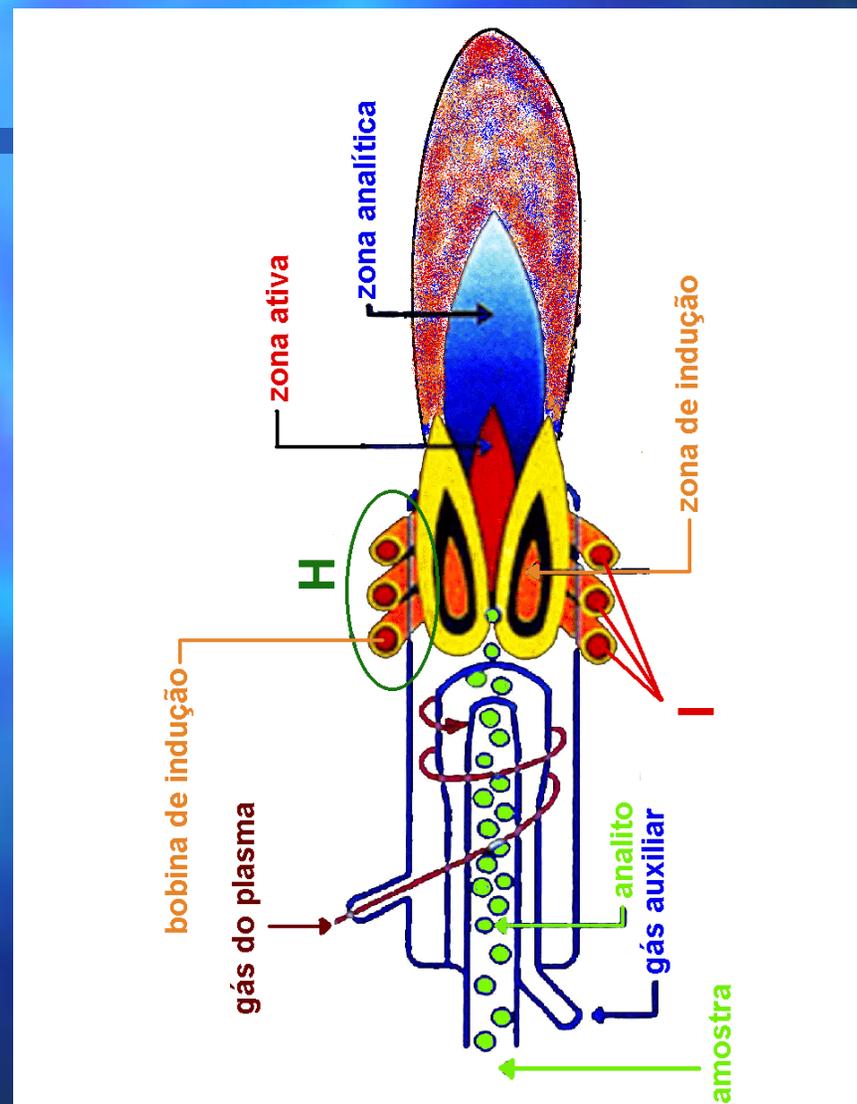
FONTES DE PLASMA

**Temperaturas entre
5000 e 10000 K**

**Emissão dos
átomos e íons**



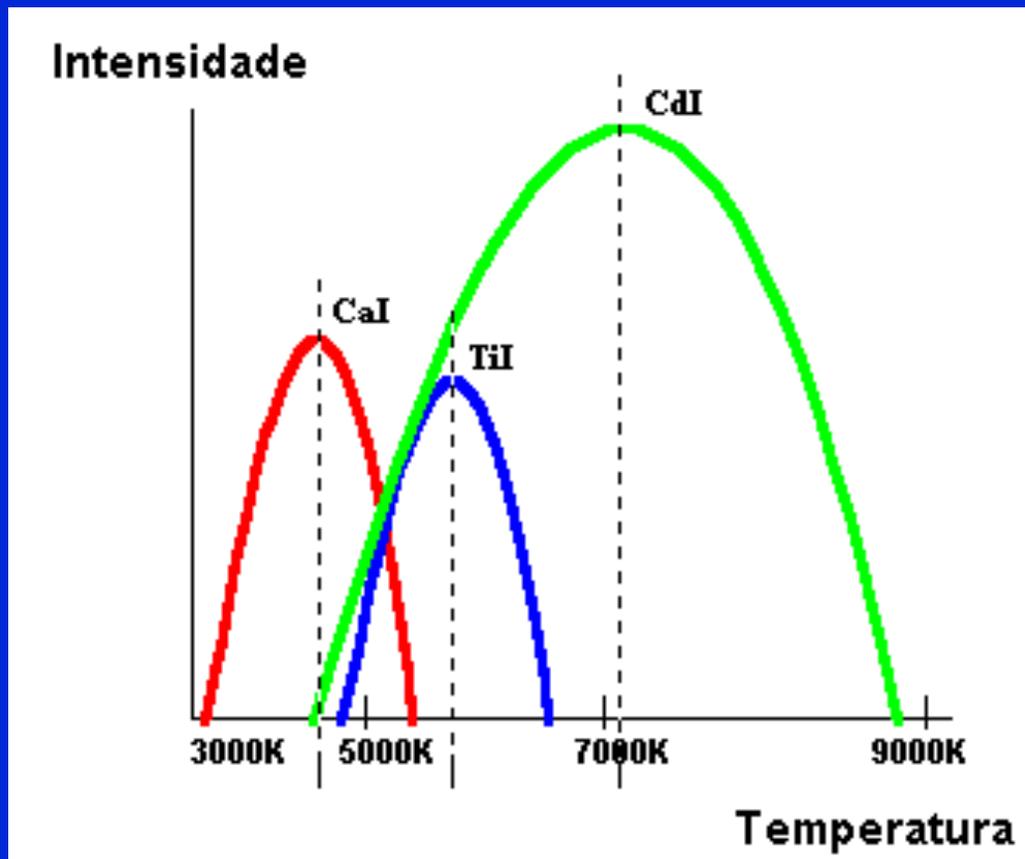
Fonte de plasma induzido. Na qual, I representa a corrente fornecida pela fonte de radiofrequência e H a linha do campo magnético oscilante induzido (Esteban^[i]).



[i]. ESTEBAN, L. La Espectrometria de Massas en Imágenes. ACK comunicación, 1993. 261p.

Emissão com chama para Cs, K, Na, Li $1,45 < E_{exc} < 2,1 \text{ eV}$

EMISSÃO USANDO FONTES DE PLASMA COM TEMPERATURAS ACIMA DE 3000 K



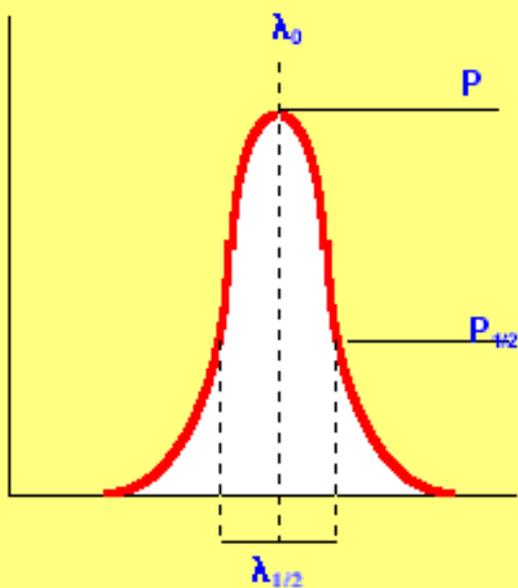
Ca 422,67nm

$E_{exc}=2,93\text{eV}$

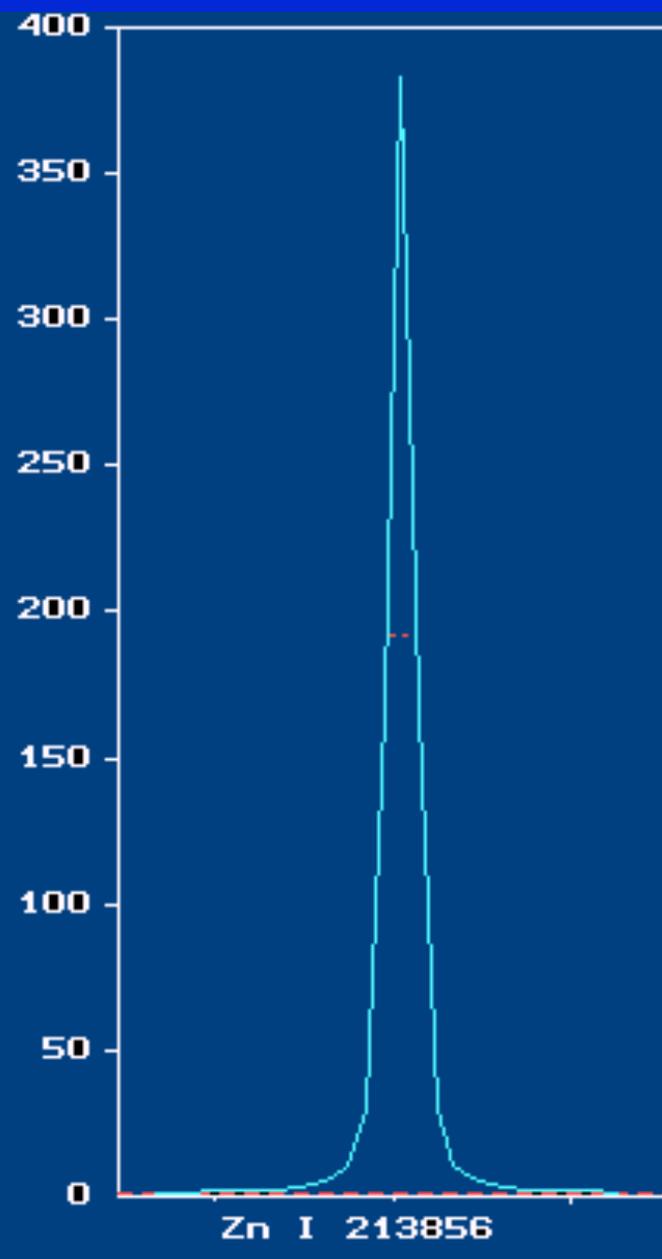
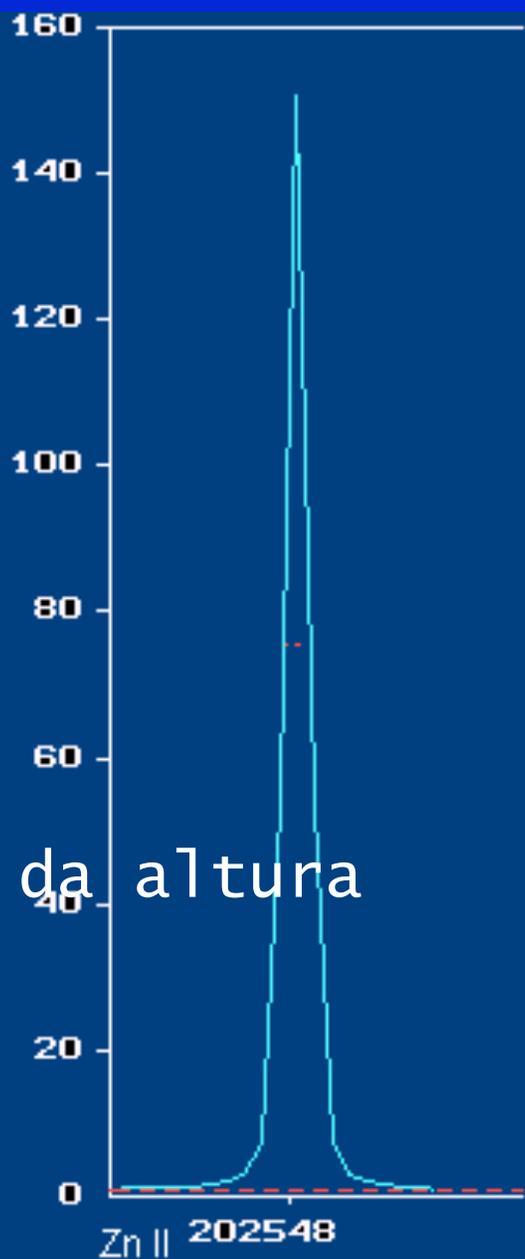
Cd 228,80nm

$E_{exc}=5,42\text{eV}$

FORMA DAS LIHAS DE EMISSÃO



Largura na metade da altura



Linhas de Mn a Temperatura de 6300 K

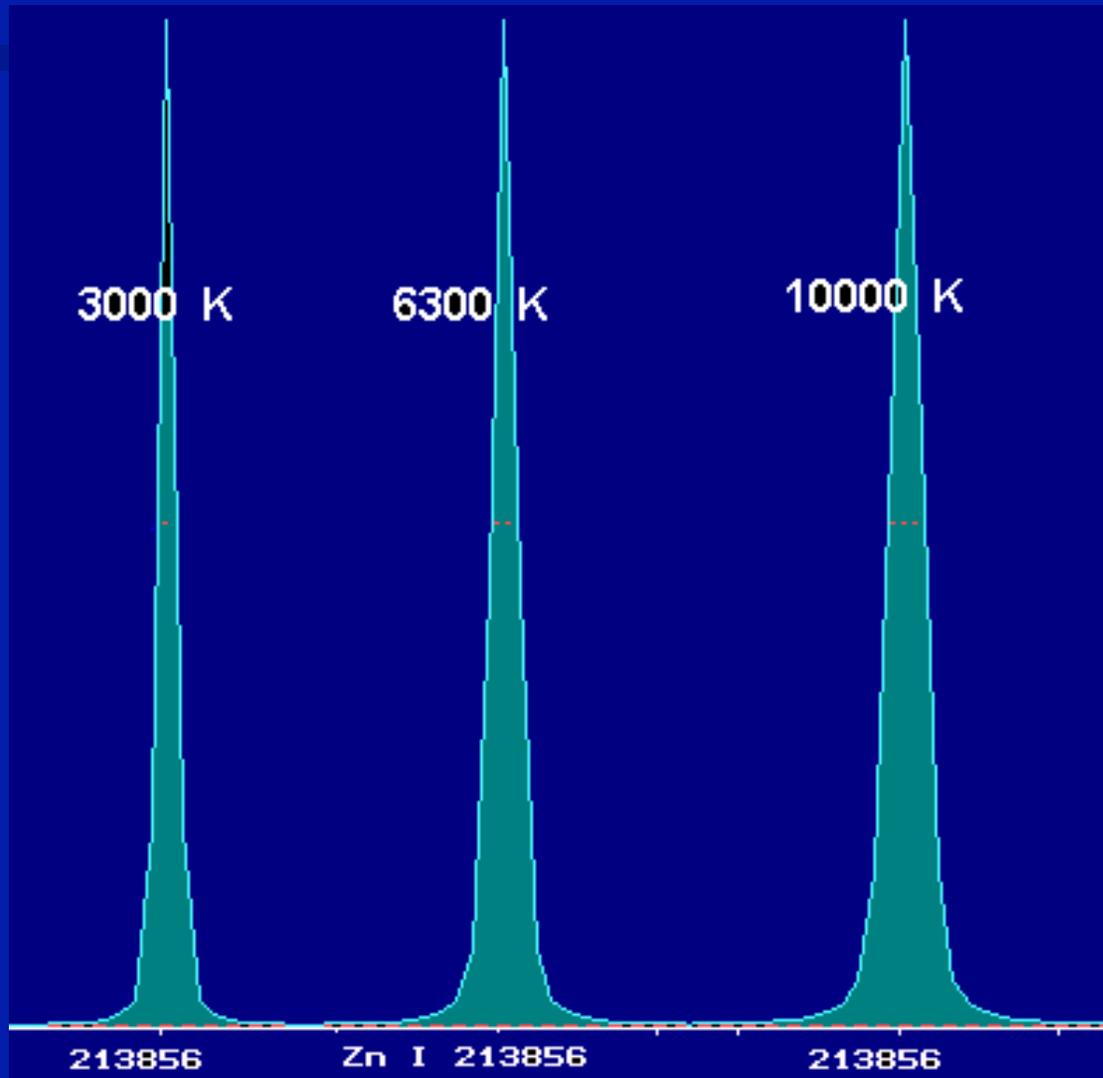
Mn I 403076
BEC_{max} (ppb) : 55.23
SBR_{max} : 18.11

403076

Mn II 257610
BEC_{max} (ppb) : 1.27
SBR_{max} : 789.45

257610

Efeito da Temperatura na largura das linhas



Largura das linhas espectrais

Depende do tempo de meia vida dos estados envolvidos na transição.

As linhas de ressonância são as mais finas

Efeitos que provocam alargamento das linhas :

- Efeito Doppler deve-se ao movimento da espécie emitindo com respeito ao detector.
- Efeito de Lorentz deve-se ao choque com outros átomos e moléculas durante a emissão.
- Efeito Stark provocado pela movimentação dos elétrons gerando campos elétricos que afetam o átomo emitindo. Muito significativo em plasmas.