



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Técnicas Espectrométricas Aplicadas

**Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com
fonte contínua**

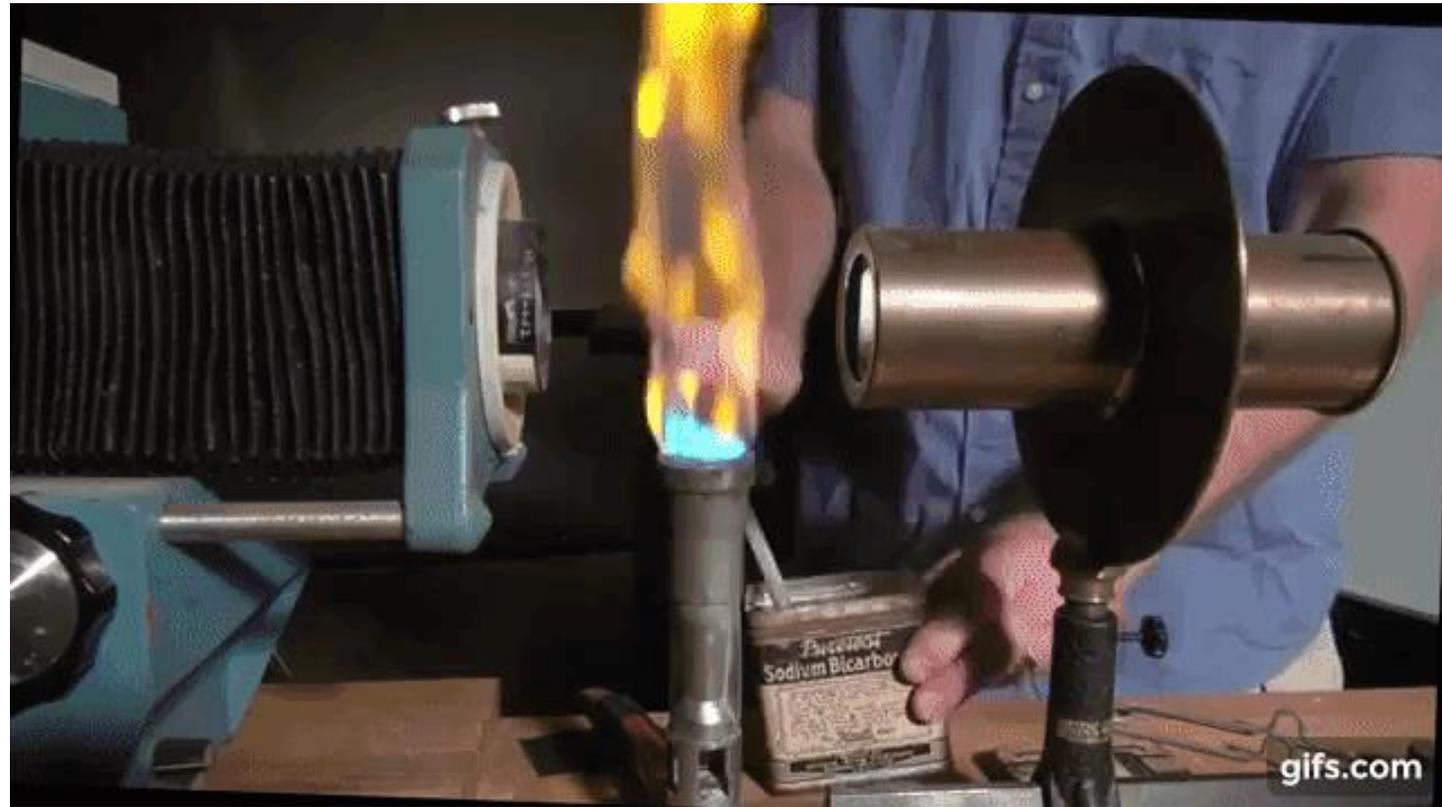
Professor: Juliano Carvalho Ramos

25/09/2020

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Histórico

Quando Bunsen e Kirchhoff realizaram investigações sistemática da correlação entre emissão e absorção de radiação por átomos, no início de 1860, eles usaram uma fonte contínua, ou seja, “luz branca”, para suas medições de absorção.

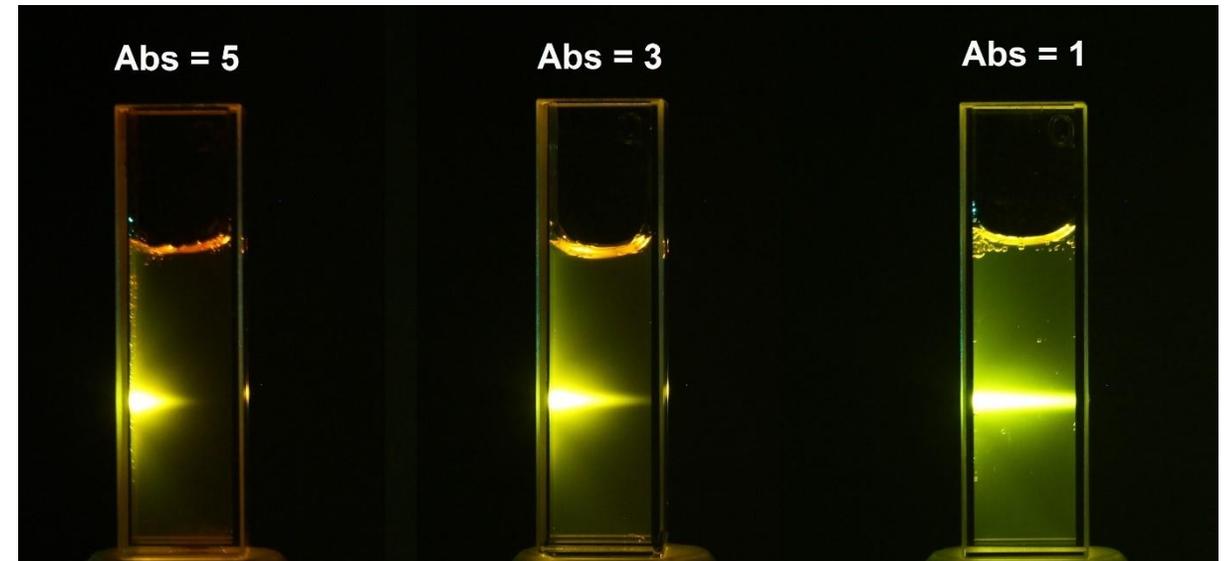
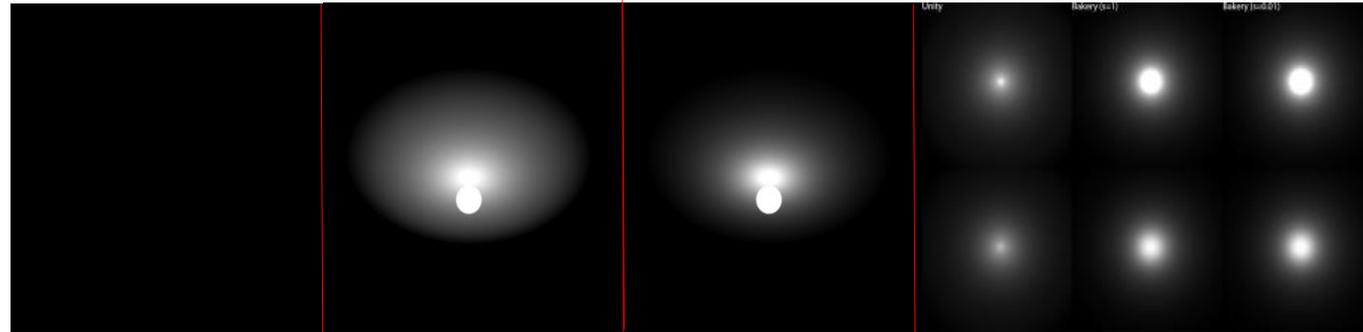


<https://www.youtube.com/watch?v=7u3rRy97m9Y>

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Medidas quantitativas

Os espectroscopistas deram preferência à emissão atômica em detrimento da absorção atômica. Obviamente, é muito mais fácil detectar uma pequena radiação em um fundo escuro do que uma pequena redução em uma faixa espectral estreita de uma emissão forte.



ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Reflexões de Alan Walsh

Foi apenas em 1952 que Alan Walsh, se perguntou por que os espectros moleculares eram geralmente obtidos em espectros de absorção e atômicos em emissão?

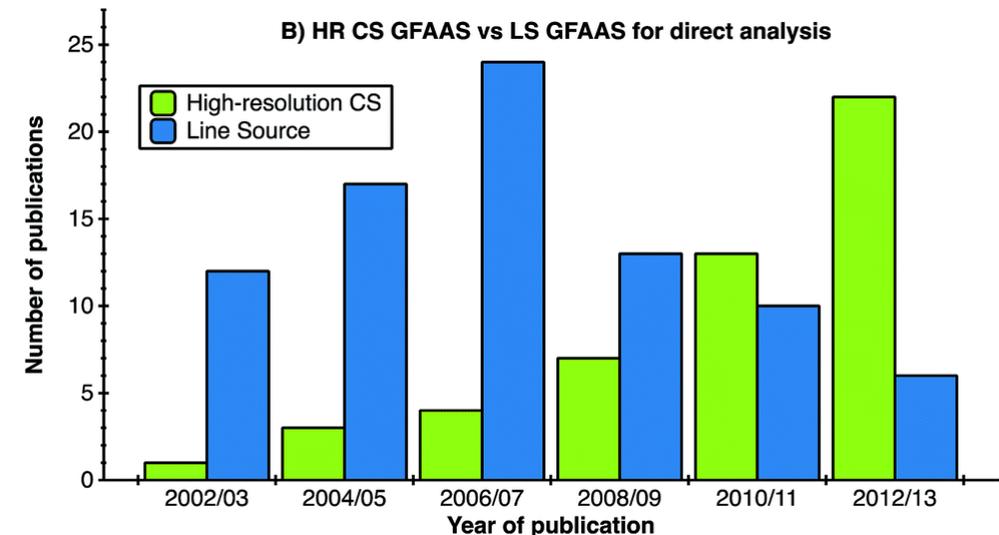
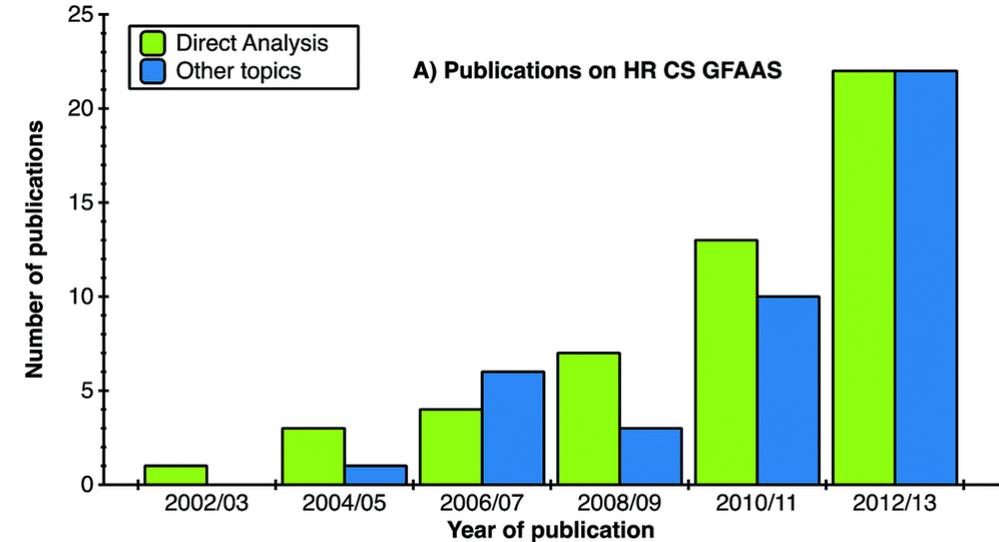
Em suas reflexões, Walsh chegou à conclusão de que uma resolução de aproximadamente 2 pm seria necessária para que uma fonte contínua fosse usada. E esta resolução estava muito além das capacidades do melhor espectrômetro disponível em seu laboratório na época.



ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Publicações do HR-CS AAS

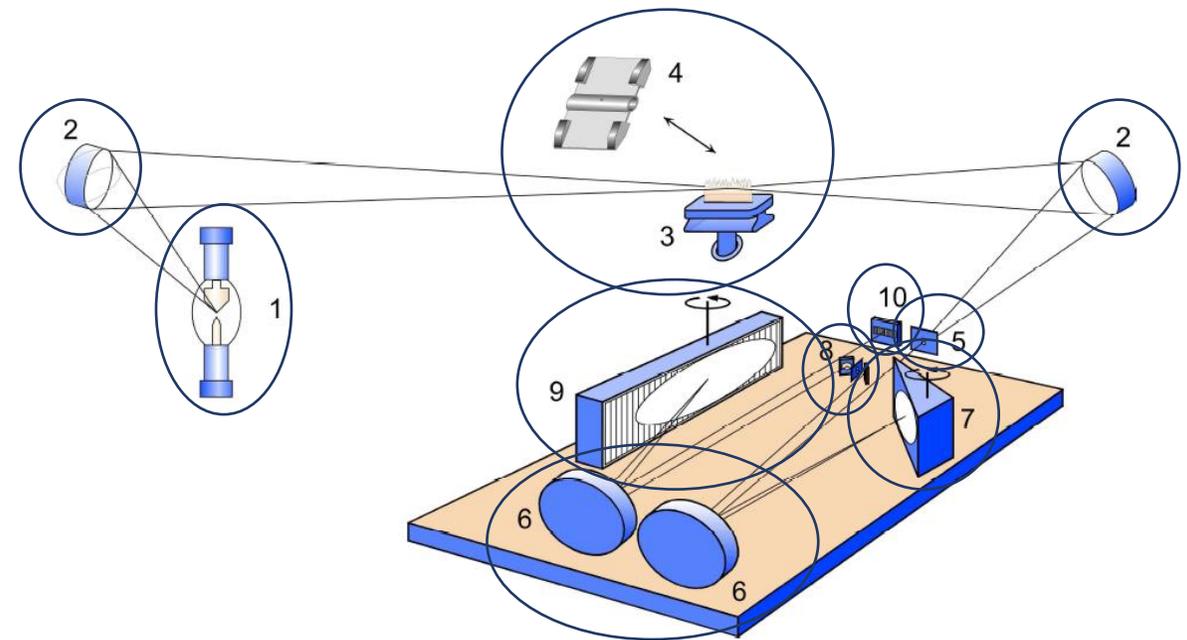
A ideia de utilizar uma fonte contínua (CS) para AAS, entretanto, nunca foi completamente esquecida, e os resultados obtidos com esta técnica tornaram-se cada vez mais promissores. E em 2003 tornou-se disponível o comercialmente o espectrômetro com atomizador em chama e em 2007 com forno de grafite.



ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Instrumentação

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) constitui uma “redefinição” da AAS. As principais mudanças instrumentais em relação ao equipamento convencional foram: **fonte de radiação, monocromador e detector.**



Esquema do HR-CS AAS, (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3 e 4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle e (10) detector de dispositivo de carga acoplada.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Fontes de radiação

A princípio, fontes incandescentes (halogenadas) ou de arco curto de deutério ou xenônio podem ser utilizadas. Mas o parâmetro mais crítico para a seleção de uma fonte de radiação é sua abrangência da faixa espectral que deve iniciar na região ultravioleta (≈ 200 nm) e ir até o final do visível/início do infravermelho (≈ 900 nm).

Portanto, com base no projeto convencional de uma lâmpada de arco curto de xenônio, similar aos de iluminação do estádio, uma lâmpada aprimorada com maior intensidade de emissão foi desenvolvida.

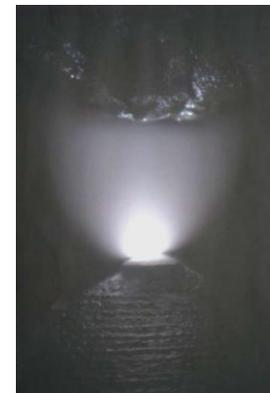


ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

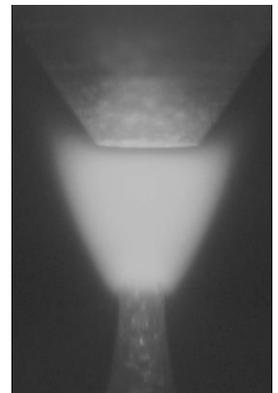
Lâmpada de arco curto de xenônio

Mesmo que a lâmpada se pareça com uma lâmpada de arco convencional, ela foi otimizada para funcionar no chamado “hot-spot mode”. Este modo de descarga é caracterizado pelo aparecimento de um ponto de plasma extremamente pequeno próximo à superfície do cátodo, em contraste com a forma típica de arco difuso das lâmpadas de xenônio comuns.

Durante a operação, a pressão interna da lâmpada aumenta significativamente e um ponto quente é formado com diâmetro de 0,2 mm com temperatura similar ao de um plasma (≈ 10.000 K).



Modo “hot-spot”

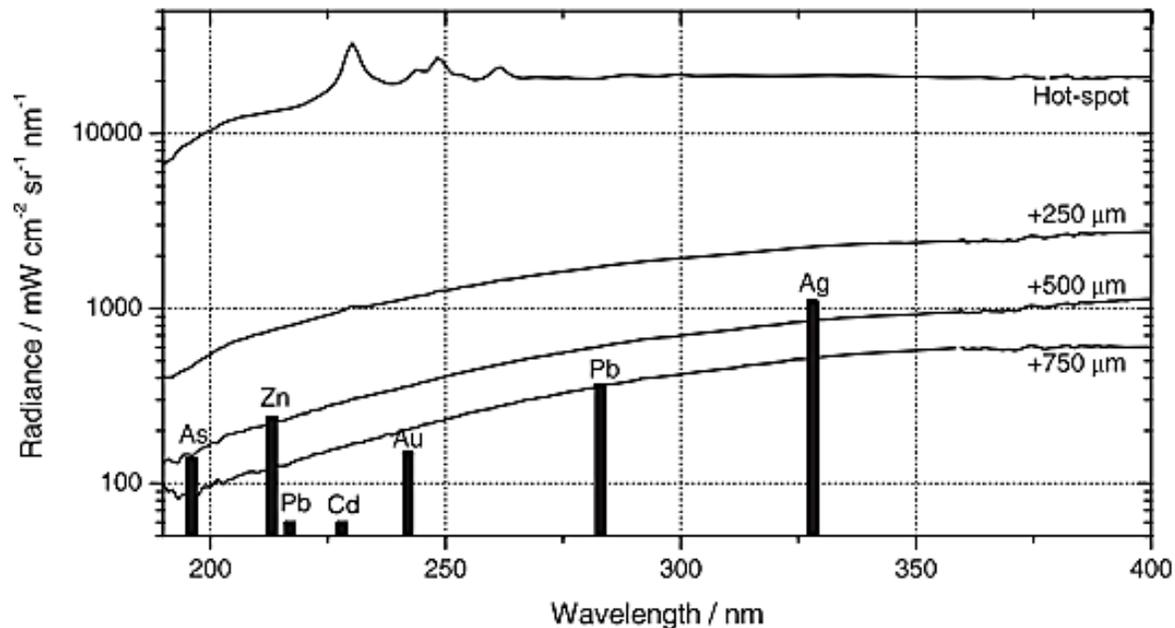


Modo difuso 7

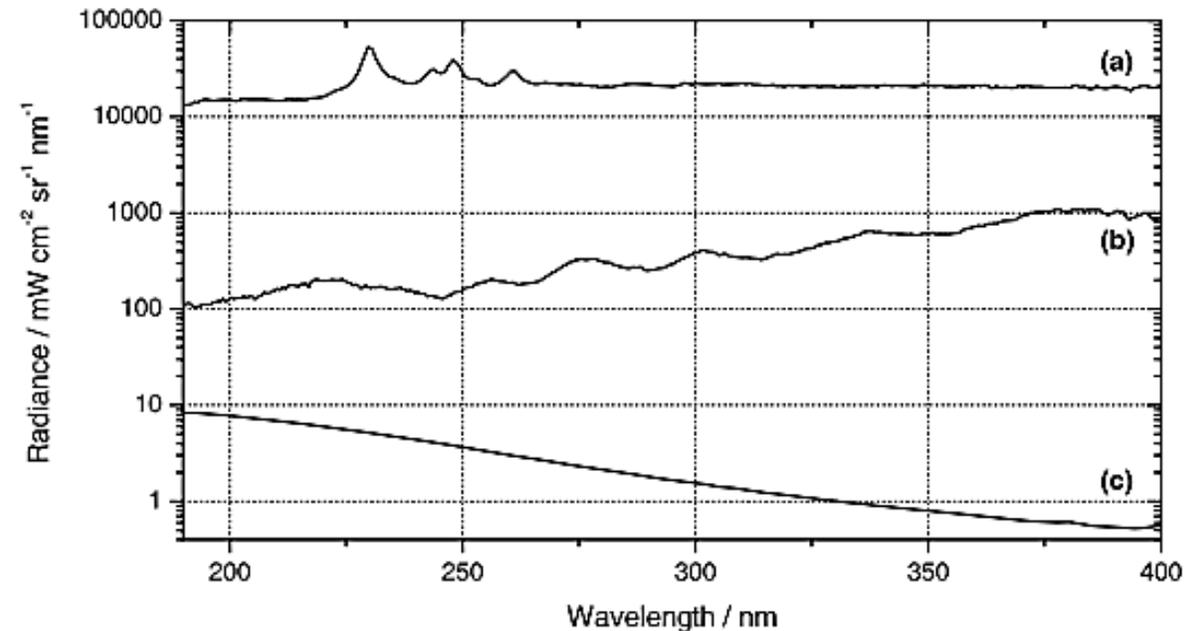
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Comparação com as intensidades de emissões

Lâmpadas de arco curto de xenônio possuem intensidade de emissão até **3 ordens de magnitude maior** que as lâmpadas de cátodo oco.



Radiação espectral em função do comprimento de onda para a lâmpada de arco curto de xenônio (modo "ponto quente") em diferentes distâncias do cátodo, comparando comparação com algumas linhas de emissão selecionadas de lâmpadas de cátodo oco.

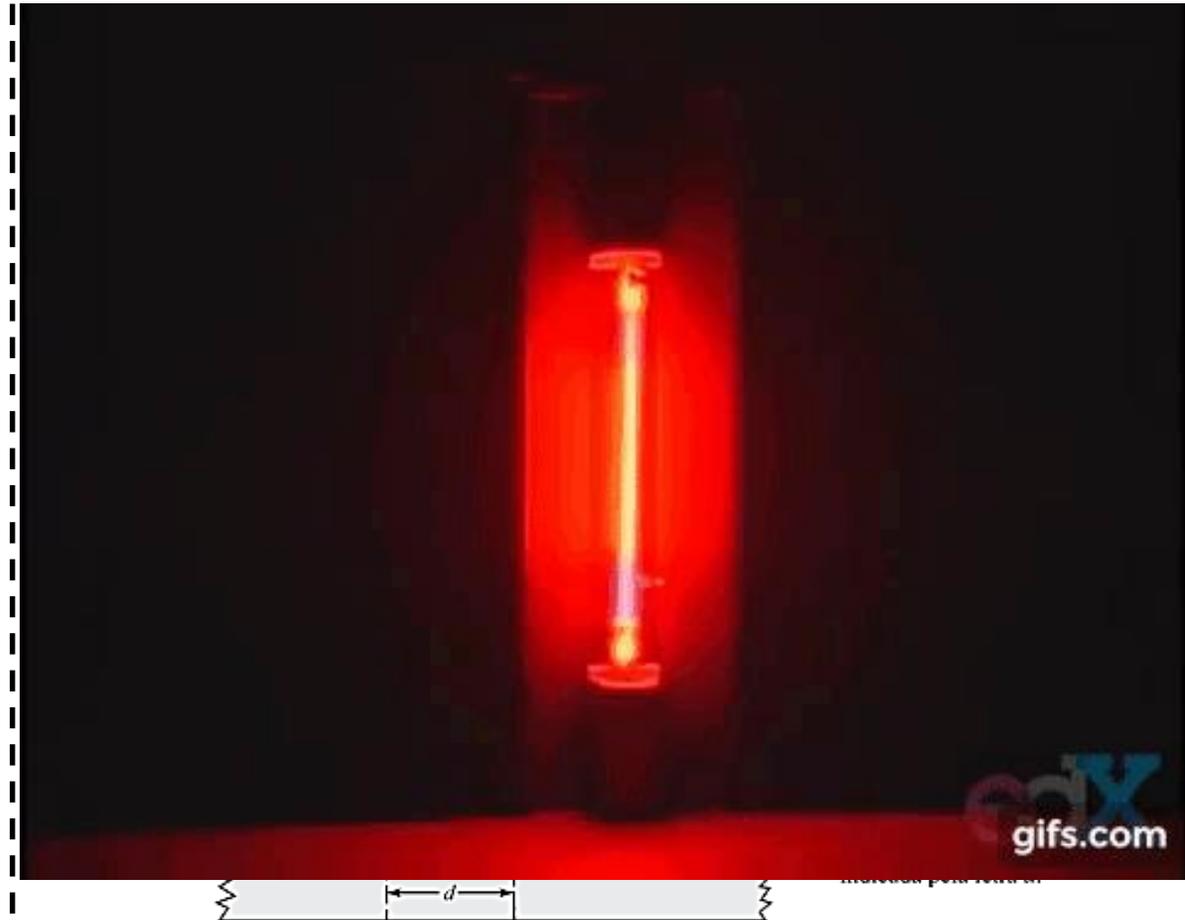


(a) a lâmpada de arco curto de xenônio operando no modo de "ponto quente"; (b) uma lâmpada de xenônio comercial operando em modo difuso; (c) uma lâmpada deutério convencional.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Seletor de comprimento de onda - Rede tipo Echellette

As redes são dispositivos ópticos que operam por reflexão ou transmissão de radiação com uma série de ranhuras impressas em sua superfície, bem próximas uma das outras. Quando a radiação é refletida pela rede, cada linha se comporta como uma fonte independente de radiação.

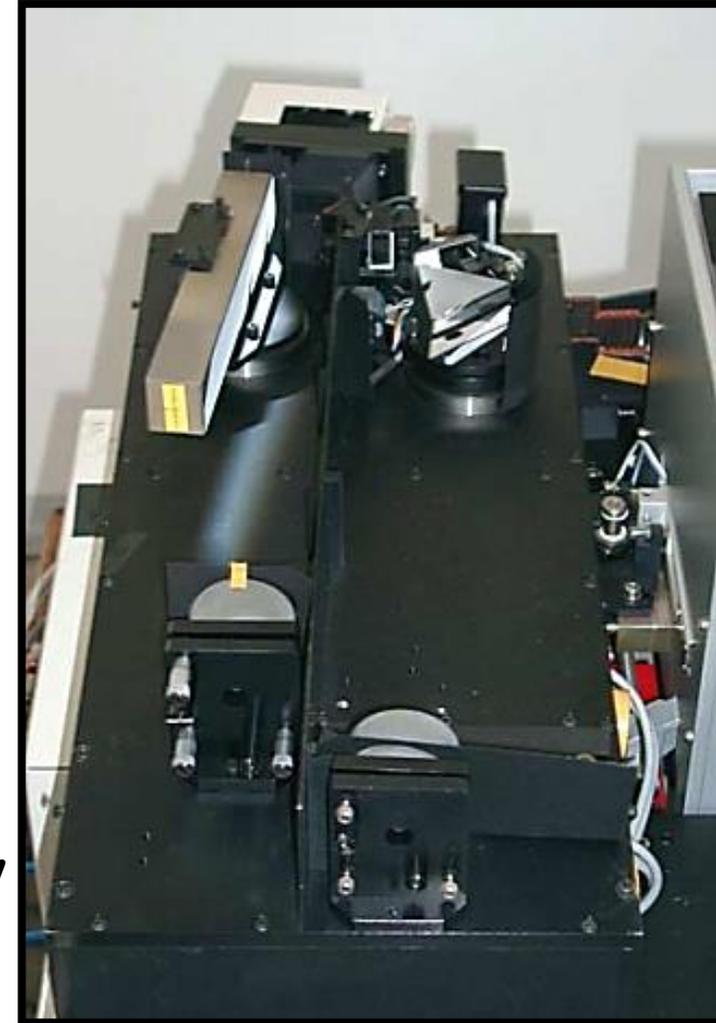


ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Double-Echelle Monochromator - DEMON

Foi proposto um monocromador duplo de alta resolução denominado **DEMON** (*Double-Echelle Monochromator*). Este é constituído de um monocromador de prisma para pré-seleção da radiação e um monocromador echelle, o qual funciona como uma lupa, para fornecer a alta resolução (maior que 75.000) do intervalo espectral selecionado.

Outros monocromadores: **Super DEMON**, **ARES** (Array Echelle Spectrograph) e **DSI** (Dispersive Slit Illumination).



ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Detector em HR-CS AAS

Os requisitos do detector de radiação do HR-CS AAS são muito complexos para explorar totalmente o seu potencial. Algumas necessidades já foram atendidas, outros critérios ainda são críticos (ou estão sujeitos a compensações) e alguns parâmetros precisam ser aprimorados.

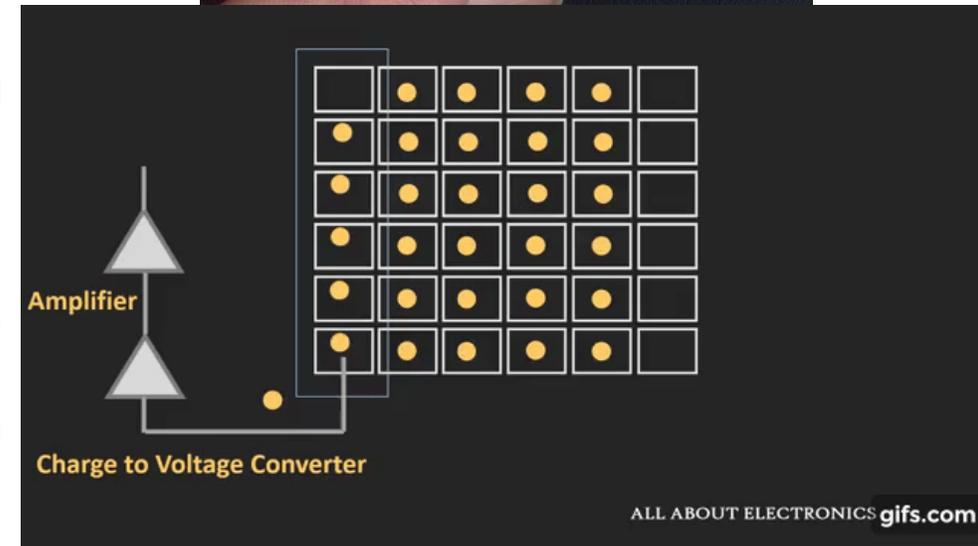
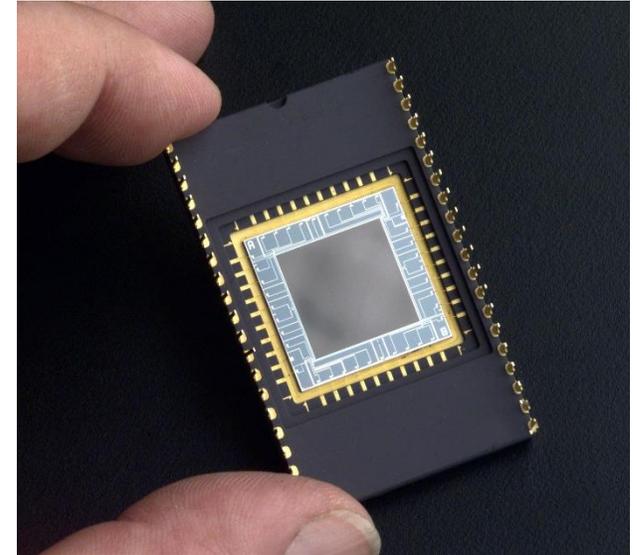
- alta eficiência quântica do ultravioleta ao infravermelho;
- medida rápida e com baixo ruído;
- alta capacidade de saturação;
- Alta resolução espacial para números de pixels bidimensionais arbitrários;
- Custo moderado.

Portanto, a história do desenvolvimento do HR-CS AAS é fortemente influenciada pelo progresso na tecnologia de detectores.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Detector - Dispositivo de carga acoplada

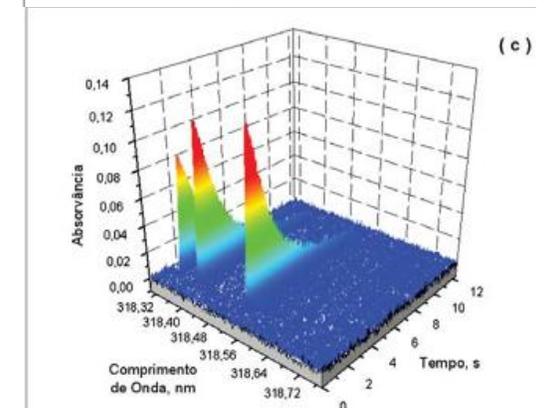
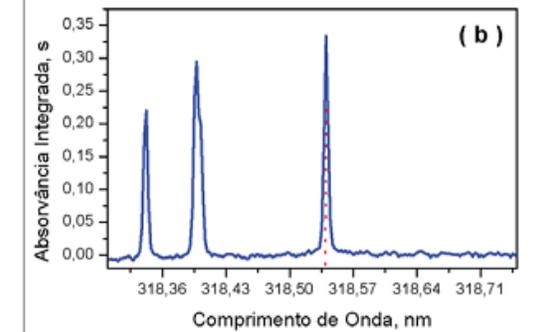
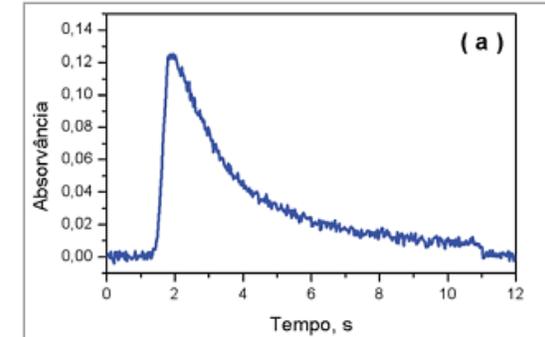
Os detectores de dispositivo de carga acoplada (CCD) é um detector de matriz. Quando os pixels são iluminados, os elétrons dentro de uma coluna, que representam o mesmo comprimento de onda, recebem um incremento antes da medida ser amplificada. Posteriormente são deslocados simultaneamente e rapidamente para o registro de leitura, após cada intervalo de acumulação.



ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

CCD - Possibilidades

O instrumento opera de fato com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a ± 200 pm ao redor da linha analítica na região do ultravioleta e até ± 500 pm na região visível do espectro torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador.



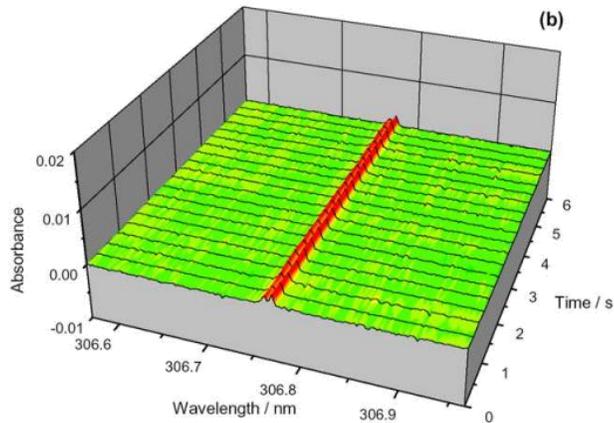
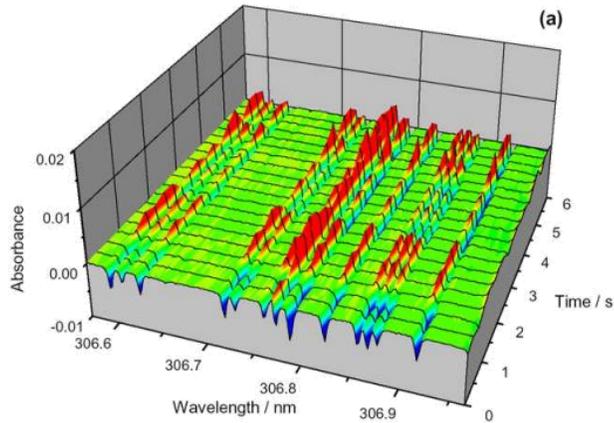
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Principais vantagens do HR-CS AAS

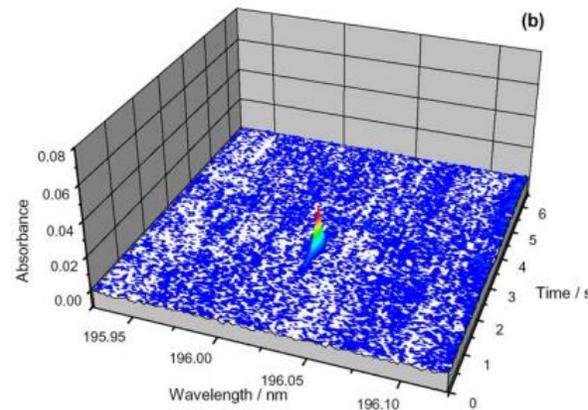
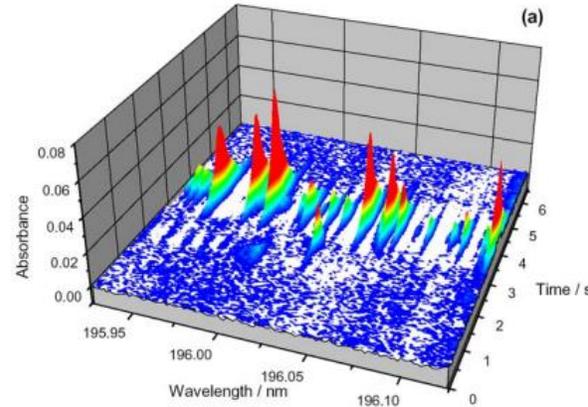
- Uso de uma única fonte de radiação;
- Melhora na razão Sinal/Ruído;
- Ausência de “linhas fracas”;
- Toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se “visível”;
- Correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- Correção automática para todos os eventos contínuos;
- Capacidade de realização de determinações multielementares, com emprego de um detector adequado;
- Melhor desempenho analítico para amostras complexas.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

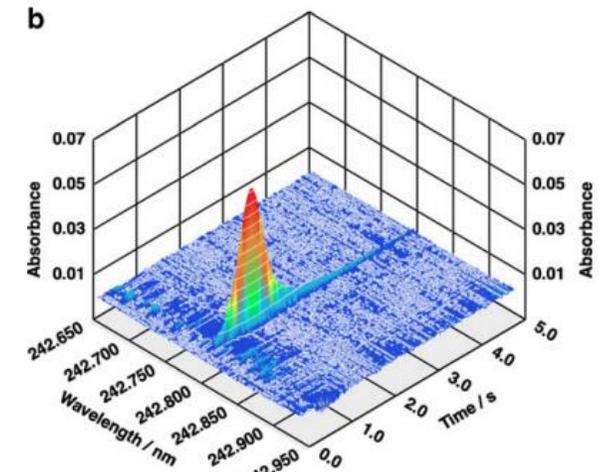
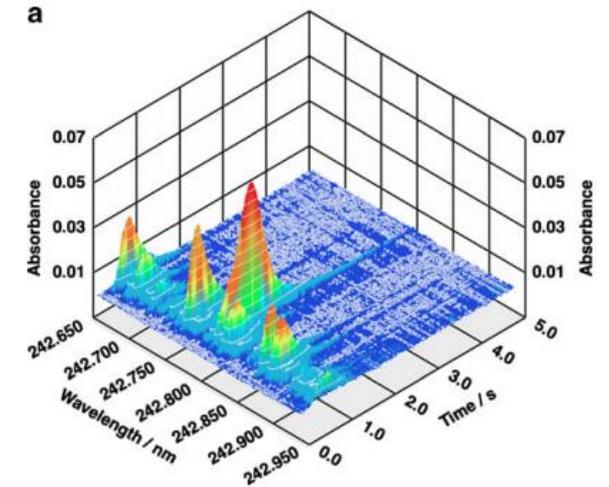
Correções de interferências



**Influência de radicais OH
(chama ar –acetileno) para o Bi**



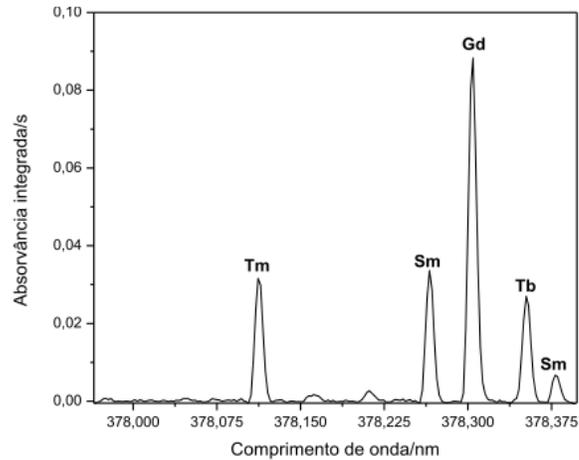
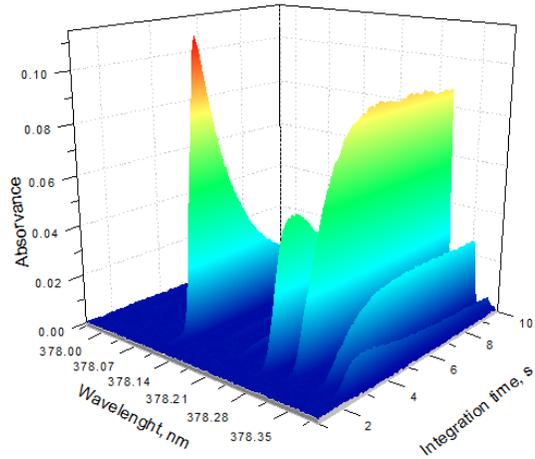
**Arsênio em amostra
de urina humana**



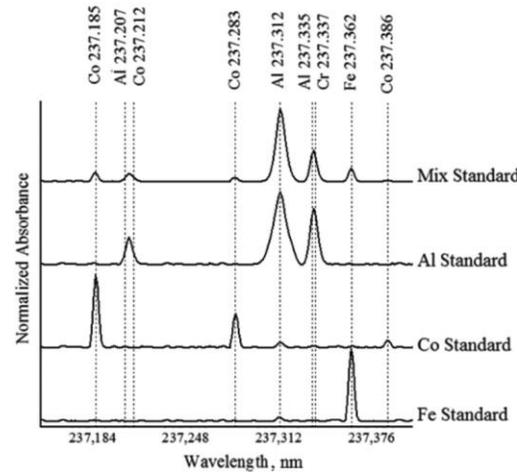
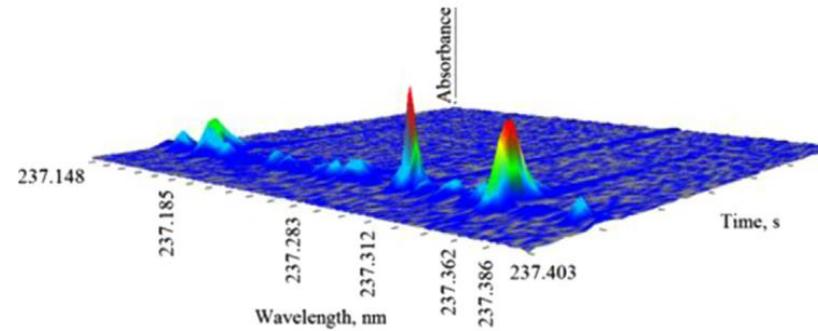
**Ouro em tecido de
cérebro de rato**

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

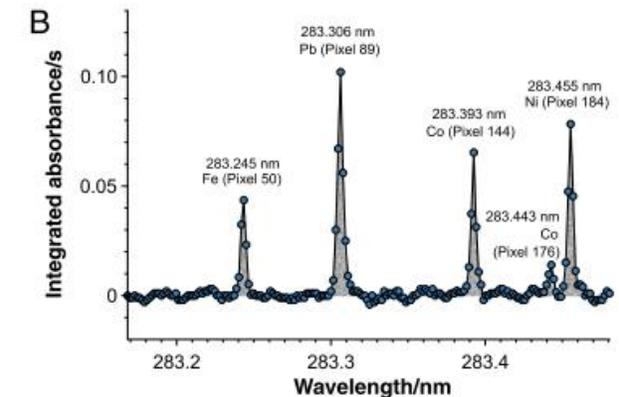
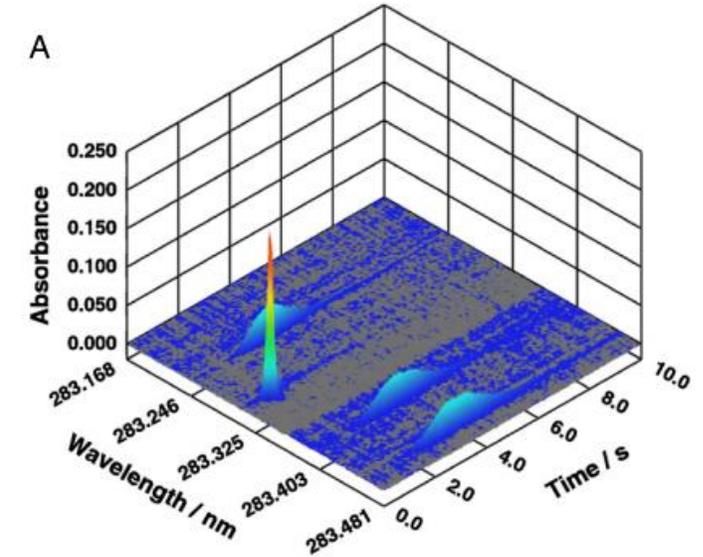
Determinação simultânea



Determinação de Tm, Sm, Gd e Tb



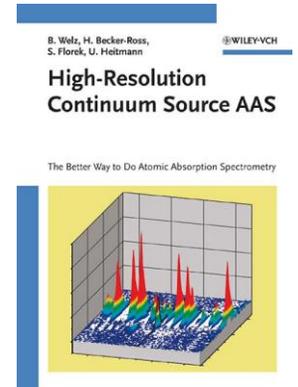
Determinação de Co, Al, Fe e Cr



Determinação de Fe, Pb, Co e Ni

PRINCIPAIS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITAMANN, U. **High-Resolution Continuum Source AAS. The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry.** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005.



BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. **Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução Com Fonte Contínua,** Revista Analytica, n. 18, p. 58-67, 2005.

RESANO, M.; FLÓREZ, M. R.; GARCIA-RUIZ, E. **High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 88, p. 85-97, 2013.

WELZ, B.; **High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, v. 381, p. 69–71, 2005.

RESANO, M.; RELLOM L.; FLÓREZ, M.; BELARRA, M. A. **On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 66, p. 321-328, 201