

Departamento de Química Fundamental  
 Instituto de Química  
 Universidade de São Paulo

QFL1313 - Química Analítica III

**Espectrofotometria atômica  
 (absorção e emissão)**

1º Ciclo de experimentos

Cassiana S. Nomura  
 (csnomura@iq.usp.br)

1

**Espectrometria de molecular**

**Absorção**

**Emissão**

2

**Espectrometria de atômica**

Transformar analito em átomo (ou íon) gasoso

Íons, moléculas

Vias de Atomização em FAAS

Fonte de energia: Chama, Plasma

3

**Etapas de atomização na chama**

Absorção atômica: átomos gasosos no estado fundamental

Emissão atômica: Excitação dos átomos (ou íons) gasosos

eficiência <math>e < 5\%</math>  
 5  $\mu$ m atingem a chama

4

**Fotometria de Chama**

Espectrometria de Emissão Atômica

QFL1313 – Química Analítica III

2º Semestre - 2020

5

**Relembrando..... Teste de chama**

NaCl

<http://clube-ciencia.blogspot.com.br/2013/09/teste-da-chama.html>

6

### Relembrando..... Teste de chama




Potássio Cálcio Cobre Sódio Boro Lítio

Amostras	Coloração
Clorato de Sódio (NaCl)	Amarelo
Clorato de Potássio (KCl)	Vermelho escuro
Clorato de Cálcio (CaCl <sub>2</sub> )	Vermelho claro
Clorato de Estrôncio (SrCl <sub>2</sub> )	Violeta
Clorato de Magnésio (MgCl <sub>2</sub> )	Azul claro
Clorato de Cobalto (CoCl <sub>2</sub> )	Marrom claro
Apartos de magnésico	Branco
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Azul
Óxido de zinco (ZnO)	Púrp
Óxido de bismuto (Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Verde
Óxido de níquel (NiO)	Azul, vermelho e Pink

<http://chube-ciencia.blogspot.com.br/2013/09/teste-da-chama.html>

7

### Diagrama gotriano do sódio

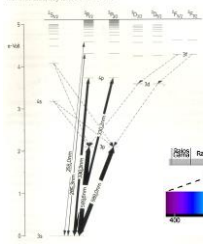
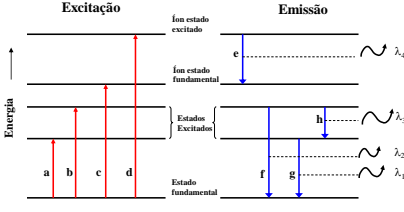


Diagrama do átomo de sódio (Z=11) mostrando os níveis de energia (n=1, 2, 3, 4) e as transições de elétrons. As linhas espectrais correspondentes são mostradas no espectro de emissão visível, com comprimentos de onda de 589.0 nm e 330.3 nm.

8

### Diagrama de energia

1860 – Kirchhoff e Bunsen explicou a emissão de radiação por átomos ou íons excitados



**Excitação:** Transições de elétrons de estados fundamentais (a, b, c, d) para estados excitados (e, f, g, h).


**Emissão:** Transições de elétrons de estados excitados (e, f, g, h) de volta para estados fundamentais (a, b, c, d), liberando fótons com comprimentos de onda  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ .

9

### O espectro de emissão

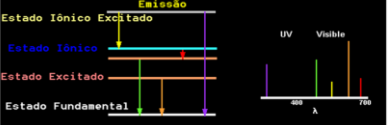
**Processo de excitação:**

- Temperatura
- Interação com a radiação (hv)
- Transferência de energia



**Processo de relaxação:**

Espectro de emissão



10

### Emissão atômica e iônica: Princípio Fundamental

Técnica analítica que se baseia na medida da radiação eletromagnética emitida nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados.

11

### Processos físico-químico na Chama

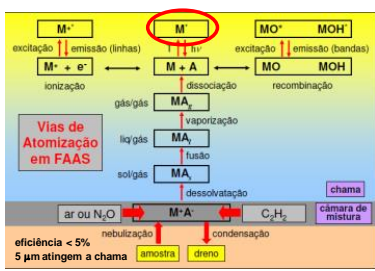
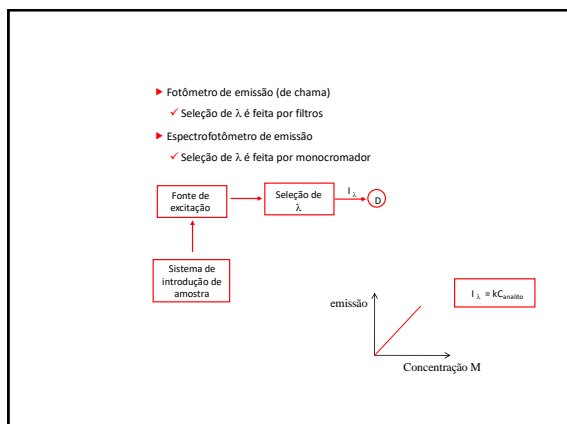


Diagrama detalhado dos processos físico-químicos na chama, incluindo a atomização da amostra (FAAS) e a formação de espécies atômicas e iônicas (M, M<sup>+</sup>, MA, MOH) que emitem radiação característica.

12

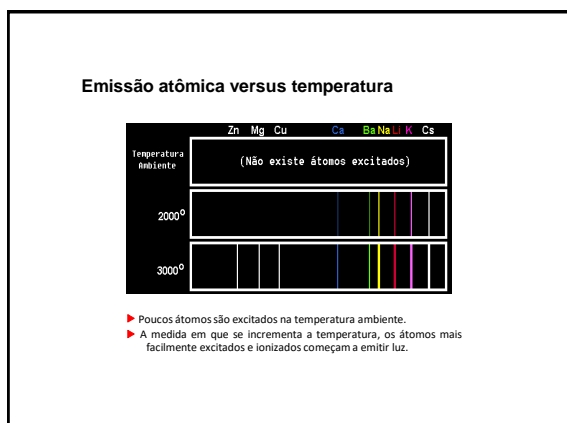


13

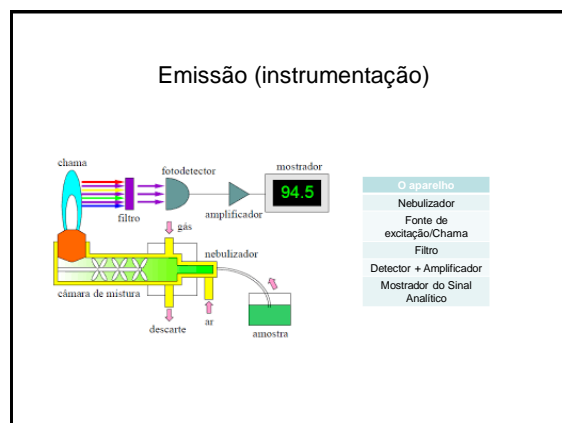
### Fotometria de chama: Emissão atômica

▶ Os elementos selecionados, principalmente Li, Na e K e outros como o Ca são determinados pela emissão atômica com chama devido ao estado excitado destes elementos poderem ser alimentados com energia fornecida pela chama de baixa temperatura (ar/propano).

14



15



16

### Fotometria de chama - experimentos

Determinação de sódio e potássio em sal light e potássio em fertilizante

<https://youtu.be/AQnhrL2Pb3M?t=269>

Vídeo do prof. Claudimir

17

### Por que analisar sal light e fertilizante?

**Sal light (Na e K) - INMETRO**

- Produto composto por 50% NaCl + 50% KCl;
- Recomendações médicas;
- Assegurar que as doses desses elementos estejam adequadas.

**Fertilizante (K) - MAPA**

- Fundamental para o solo;
- Possui grande solubilidade;
- Assegurar que as doses deste elemento esteja adequada.

18

### Preparo das soluções para calibração

$I_{\lambda} = kC_{\text{analito}}$   
 \*Começar com o branco até a mais concentrada

Solução estoque 100mg/L K e Na  
 $V_i = 50\text{mL}$

\*Calcular o volume dos padrões a serem adicionados

0mg/L (Branco)    2mg/L Na e K    4mg/L Na e K    8mg/L Na e K    10mg/L Na e K

Medida instrumental Intensidade de emissão

19

### Determinação de Na e K em sal light

Duas a três soluções → Pesas 0,1g de sal light → Dissolver e diluir para 50mL com H<sub>2</sub>O destilada → Diluir a solução 100x → Determinar Na e K

$m = 0,1000\text{ g}$      $V = 1\text{ mL}$   
 $V_f = 50\text{ mL}$      $V_f = 100\text{ mL}$

20

### Teste de diluição (Cassiana)

Amostra    10 ml    10 ml    10 ml

5 mL amostra + 5 ml diluente (Diluição 2x)    2,5 mL amostra + 8 ml diluente (Diluição 4x)    1,25 mL amostra + 8,75 ml diluente (Diluição 8x)

$S(\text{obt.})=0,100$      $S(\text{esp.})=0,050$      $S(\text{esp.})=0,040$      $S(\text{esp.})=0,030$   
 $S(\text{obt.})=0,080$      $S(\text{obt.})=0,060$      $S(\text{obt.})=0,031$

21

### Determinação de K em fertilizante

Moagem da pastilha (fertilizante) → Pesas 0,2g da amostra → Dissolver a amostra → Deixar em banho de ultrassom por alguns minutos → Avolumar para 50mL com H<sub>2</sub>O destilada → Diluir 100x para a leitura de K

22

### Por que moer o fertilizante e usar o ultrassom?

- É um material que apresenta variadas composições;
- Tamanhos de partículas diferentes;
- Homogeneizar a amostra    Garantir representatividade da amostra;
- Moagem = redução do tamanho da amostra;
- Ultrassom = maior fragmentação das partículas pela formação de microbolhas;

23

### Dados experimentais:

Determinação de Na e K em sal light		
Intensidade	Na	K
L1	2,34	5,65
L2	2,28	5,58
L3	2,31	5,60
MÉDIA±SD		

Determinação de K em fertilizante		
Intensidade	K	
L1	8,21	
L2	8,18	
L3	8,16	
MÉDIA±SD	8,18	

Padrões mg/L	Na	K
0	0,03	0
2	1,95	2,17
4	4,21	4,65
8	7,91	8,1
10	10,08	10,5

n=3  
 Recomendação: usar o Excel ou Origin

24

## Dados experimentais:

1. Construir as curvas de calibração e apresentar a equação da reta e R<sup>2</sup> para Na e K
2. Calcular o teor de Na e K no sal light em mg/g  
 Massa de sal utilizado: 1 (0,1015); 2 (0,1050); 3 (0,1012); 4 (0,1080); 5 (0,1065); 6 (0,1075); 7 (0,0998); 8 (0,1018); 9 (0,1052); 10 (0,1028); 11 (0,1046); 12 (0,1036)
3. Calcular o teor de K no fertilizante em mg/g  
 Massa de fertilizante utilizado: 1 (0,2052); 2 (0,2002); 3 (0,2028); 4 (0,2019); 5 (0,2006); 6 (0,2026); 7 (0,1987); 8 (0,2009); 9 (0,1999); 10 (0,2060); 11 (0,2000); 12 (0,2014)

25

## Referências

- Jeffrey, H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R. C.; *Vogel: Análise Inorgânica Quantitativa*, 4ª ed., Guanabara Dois, 1992, Cap.22.
- INMETRO. Inmetro, 2004. Informação ao Consumidor. Disponível em: < <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/sal2.asp> >. Acesso em: 22 de set. de 2020.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (BRASIL). Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos. Brasília, 2014, 227p.
- Okumura, F.; Cavalheiro, E. T. G.; Nóbrega, J. A. Experimentos Simples Usando Fotometria de Chama para Ensino de Princípios de Espectrometria Atômica em Cursos de Química Analítica, *Quim. Nova*, v. 27, n. 5, p. 832 – 836, 2004.
- + referências da apostila de laboratório

26

Departamento de Química Fundamental  
 Instituto de Química  
 Universidade de São Paulo

QFL1313 - Química Analítica III

### Espectrofotometria absorção atômica

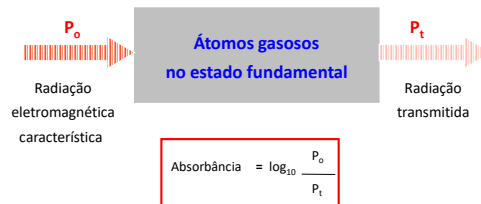
1º Ciclo de experimentos

Cassiana S. Nomura  
 (csnomura@iq.usp.br)

27

## Princípio da Absorção Atômica

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental.



28

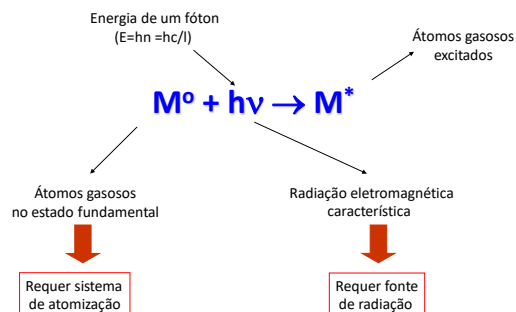
## Princípio

**Princípios básicos que possibilitaram a espectrometria de absorção atômica:**

- ✓ todos os átomos absorvem luz
- ✓ o comprimento de onda no qual a luz é absorvida, é específico para cada elemento

29

## Princípio



30

**Instrumentação**

---

**Espectrometria de absorção molecular**

X

**Espectrometria de absorção atômica**

31

**Espectrometria de absorção molecular**

Fonte      Amostra      monochromador      Detector

32

**Espectrometria de absorção atômica**

Fonte      Amostra      monochromador      Detector

Lampada de catodo oco  
 $(E = h\nu)$

33

**Espectrometria de absorção atômica**

Lâmpada HCL      Átomos no estado fundamental      Monochromador      Detector

ATOMIZADOR      Amostra

Como átomos no estado fundamental são formados?

Atomizador: Formação de átomos gasosos no estado fundamental  
Nebulizador: Sistema de introdução de amostra

34

**Como os átomos são formados?**

5% aerosol

ar/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

35

**Etapas de atomização na chama**

Ar ou N<sub>2</sub>O      M-A      C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>      chama

nebulização      amostra      dreino      câmara de mistura

condensação      desolvatação      fusão      vaporização      dissoc

gás/gás      liq/gás      sol/gás

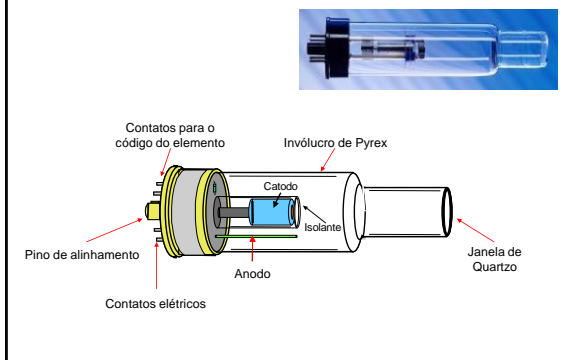
MA<sub>g</sub>      MA<sub>l</sub>      MA<sub>g</sub>

M'      M → A      P<sub>0</sub>      P<sub>1</sub>

eficiência < 5%  
5 μm atingem a chama

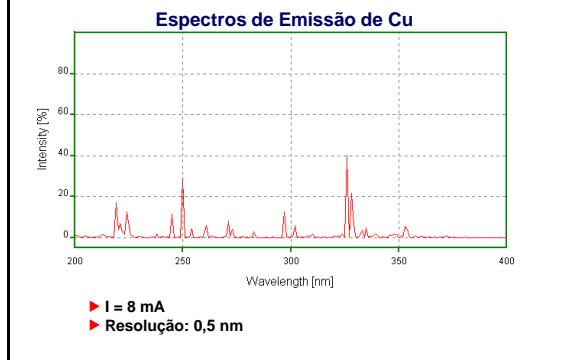
36

### Lâmpada de catodo oco, HCL



37

### Fontes de radiação



38

### O experimento

- Determinar concentração de Cu em cachaça por espectrometria de absorção atômica
- Construir curva de calibração com solução aquosa (Calibração externa)
- Construir curva de calibração em meio de 50% de amostra (Calibração com adição de padrão)
- Calcular e discutir os resultados (Taxa de aspiração, viscosidades, LOD)



<https://youtu.be/VWeFzSGBUSU>

39

### Curva analítica de calibração externa

Solução estoque:  
Cu = 100 mg/L

$C_i \times V_i = C_f \times V_f$

100 mg/L X Vi = 2 mg/l X 50ml

Vi = 1 ml

V<sub>final</sub> = 50 mL

40

### Curva analítica de calibração com adição de padrão

Solução estoque:  
Cu = 100 mg/L

50 % cachaça

+ 25 mL de cachaça

Vi = 1 ml + 25 mL de cachaça

Vi = 2 ml + 25 mL de cachaça

Vi = 3 ml + 25 mL de cachaça

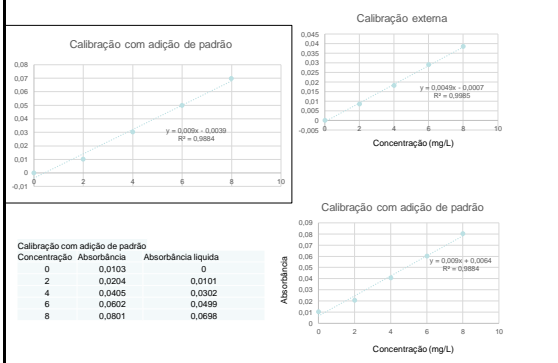
Vi = 4 ml + 25 mL de cachaça

V<sub>final</sub> = 50 mL

41

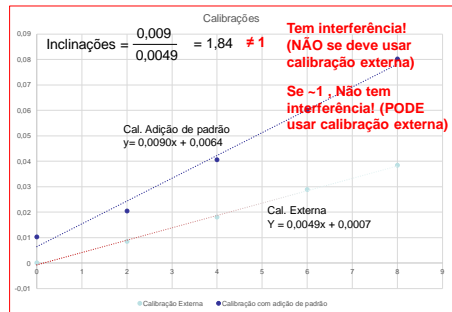
### Resultados

Video instrumental AAS: <https://youtu.be/VWeFzSGBUSU>



42

### Resultados



Conclusão: Não podemos usar calibração externa pois há interferência de matriz!

43

### Tensão superficial e viscosidade (20 °C)

Solvente	Tensão superficial (dynes/cm)	Viscosidade (cP)
Água	73,05	1,002
Etanol	22,75	1,074
Etanol/Água (34%)	33,24	2,829
Etanol/Água (48%)	30,1	2,85

44

### Interferência física ou de transporte

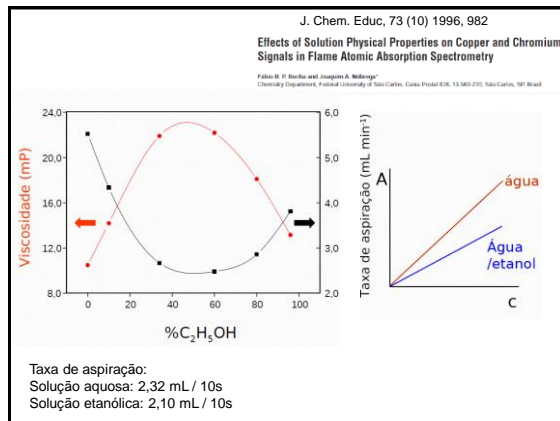
Em geral ocorre quando a solução da amostra apresenta composição muito diferente das soluções de calibração, afetando a eficiência do processo de nebulização.

↓  
Interferência física

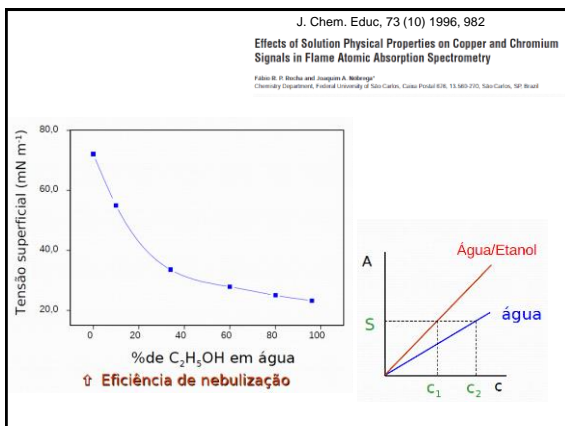
Fatores mais importantes a serem considerados:

- ▶ viscosidade
- ▶ tensão superficial
- ▶ porcentagem de sólidos dissolvidos (> 5% problemas)

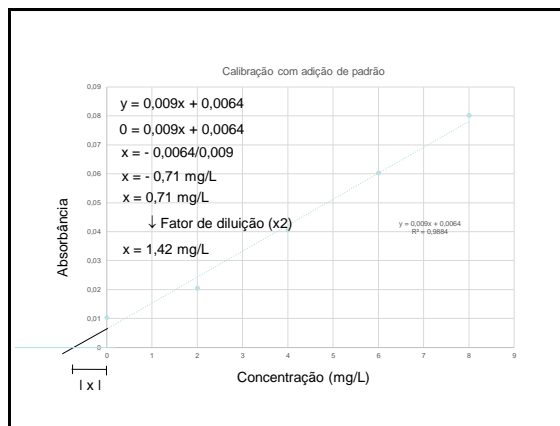
45



46



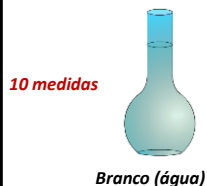
47



48



## Limite de detecção, LOD



“menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada”

$$LOD = \frac{3 \cdot \text{Desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} = X \text{ mg.L}^{-1}$$

49

## Limite de detecção, LOD

Limite de detecção	
1	0,0021
2	0,001
3	0,0025
4	0,0015
5	0,0018
6	0,0001
7	0,0024
8	0,0009
9	0,0006
10	0,0012
Meda	0,00141
SD	0,000792254

$$LOD = \frac{3 \cdot \text{Desvio padrão}}{\text{coeficiente angular}} = \frac{3 \cdot 0,000792}{0,0090} = 0,264 \text{ mg.L}^{-1}$$

<https://www.youtube.com/watch?v=b-j3CLuZPE&t=78s>

50

## Referências

- SKOOG (Fundamentals, 7ª edição, cap. 26)
- SKOOG (Princípios, 5ª ed., Cap.9)
- HARRIS (cap. 22)
- EWING (capítulo 8)
- KELLNER (cap. 8.2)
- J. Chem. Educ, 73(10), 1996, 982

51

## Exercício

\*Amostra e calibração com adição de padrão:  
25ml de amostra para volume final de 50ml

### Dados da Calibração Externa

Cu(mg/L)	Absorbância
0	0,002
2	0,0105
4	0,0201
6	0,0309
8	0,0404

### Dados da Calibração Externa

Cu(mg/L)	Absorbância					
	G1 e G7	G2 e G8	G3 e G9	G4 e G10	G5 e G11	G6 e G12
0	0,0156	0,0206	0,0206	0,0206	0,0206	0,0206
2	0,03	0,03	0,0293	0,0343	0,03	0,0343
4	0,042	0,0402	0,0347	0,045	0,0402	0,045
6	0,06	0,046	0,04	0,0602	0,051	0,0602
8	0,076	0,0598	0,0451	0,0801	0,0598	0,0801

1. Apresentar as curvas de calibrações (externa e com adição de padrão) com as respectivas equações
2. Há interferência de matriz? Explique?
3. Qual estratégia de calibração será adotada? Por quê?
4. Calcular o teor de Cu na amostra.

52