

Espectroscopia de Emissão Ótica

TÓPICOS

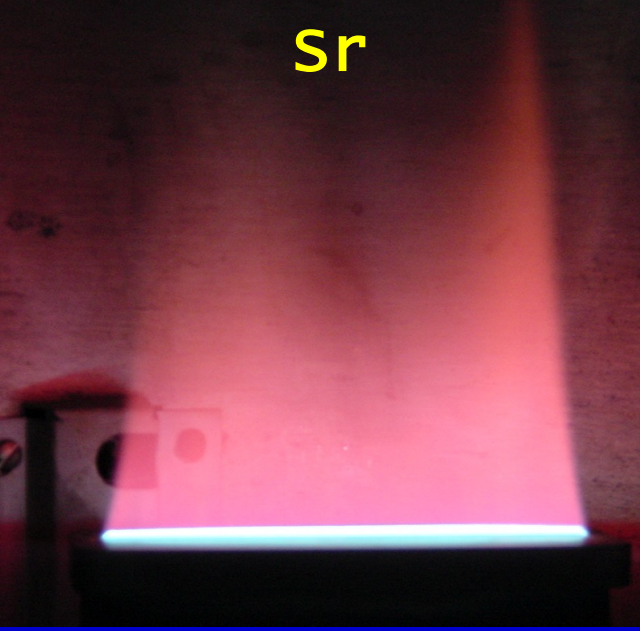
1. Teoria de espectroscopia atômica
2. Instrumentação:
 - fontes de energia
 - montagens óticas
3. Aplicações em Química Analítica
 - interferências e efeitos de matriz

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



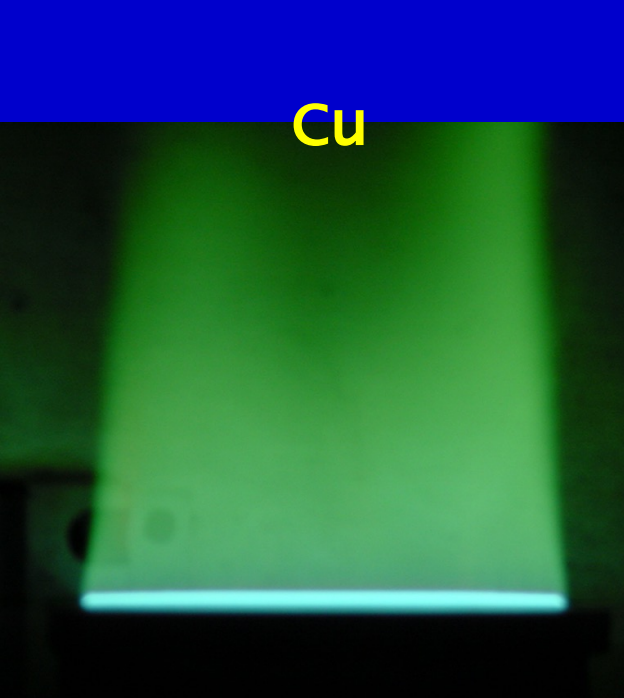
Y



Ca



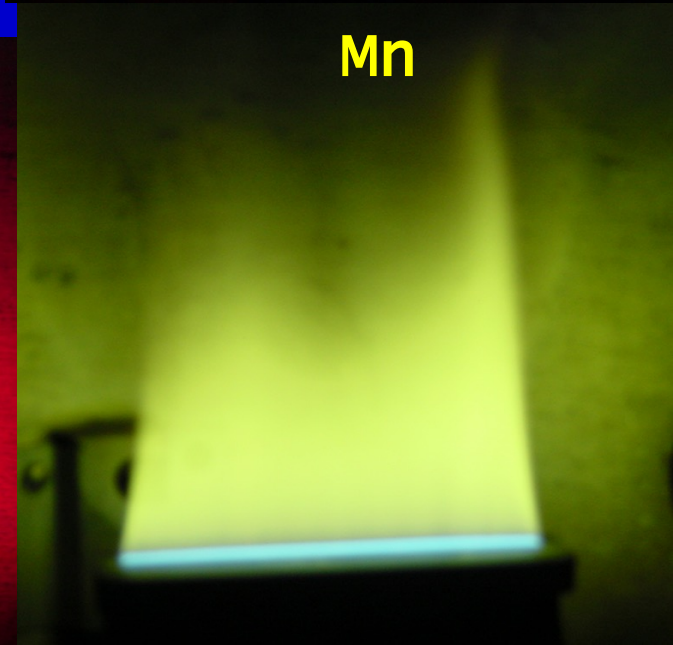
Cu

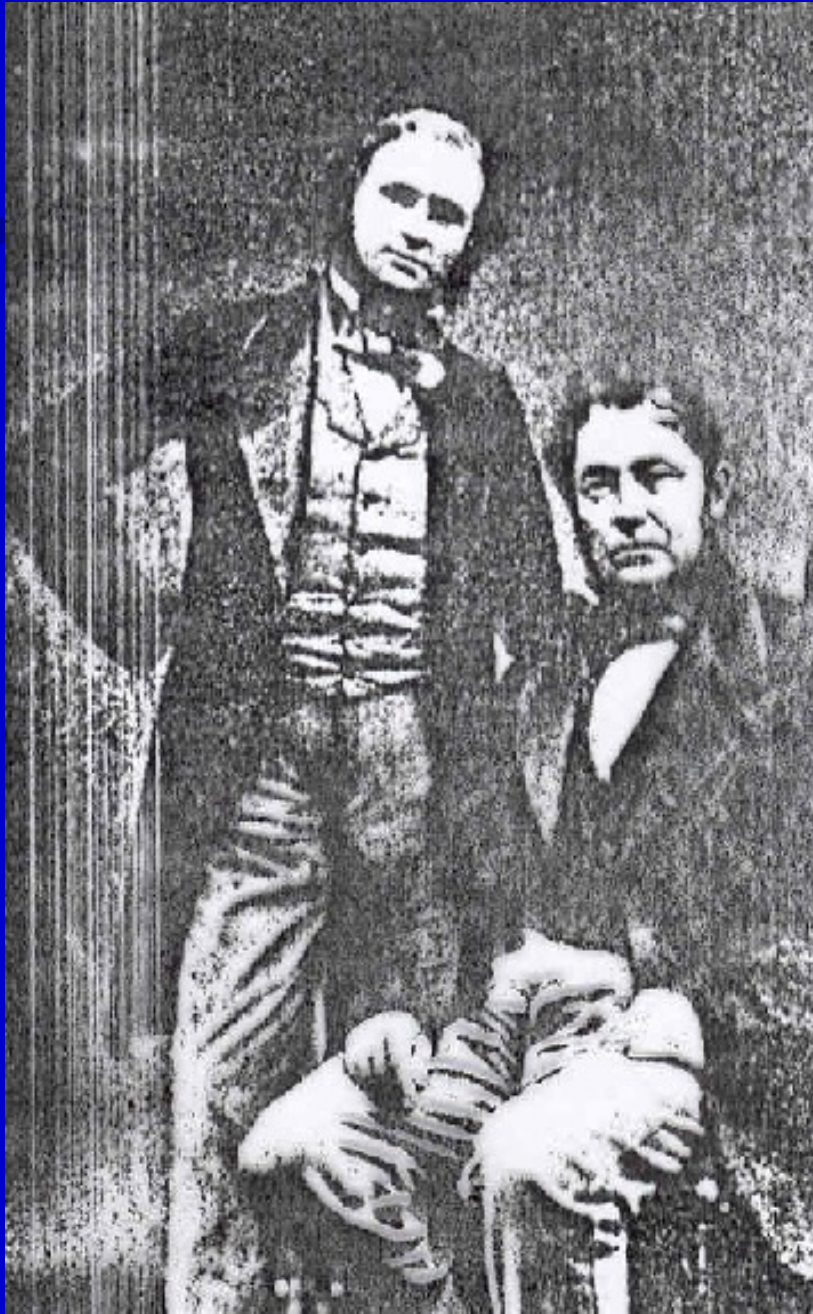


Li



Mn



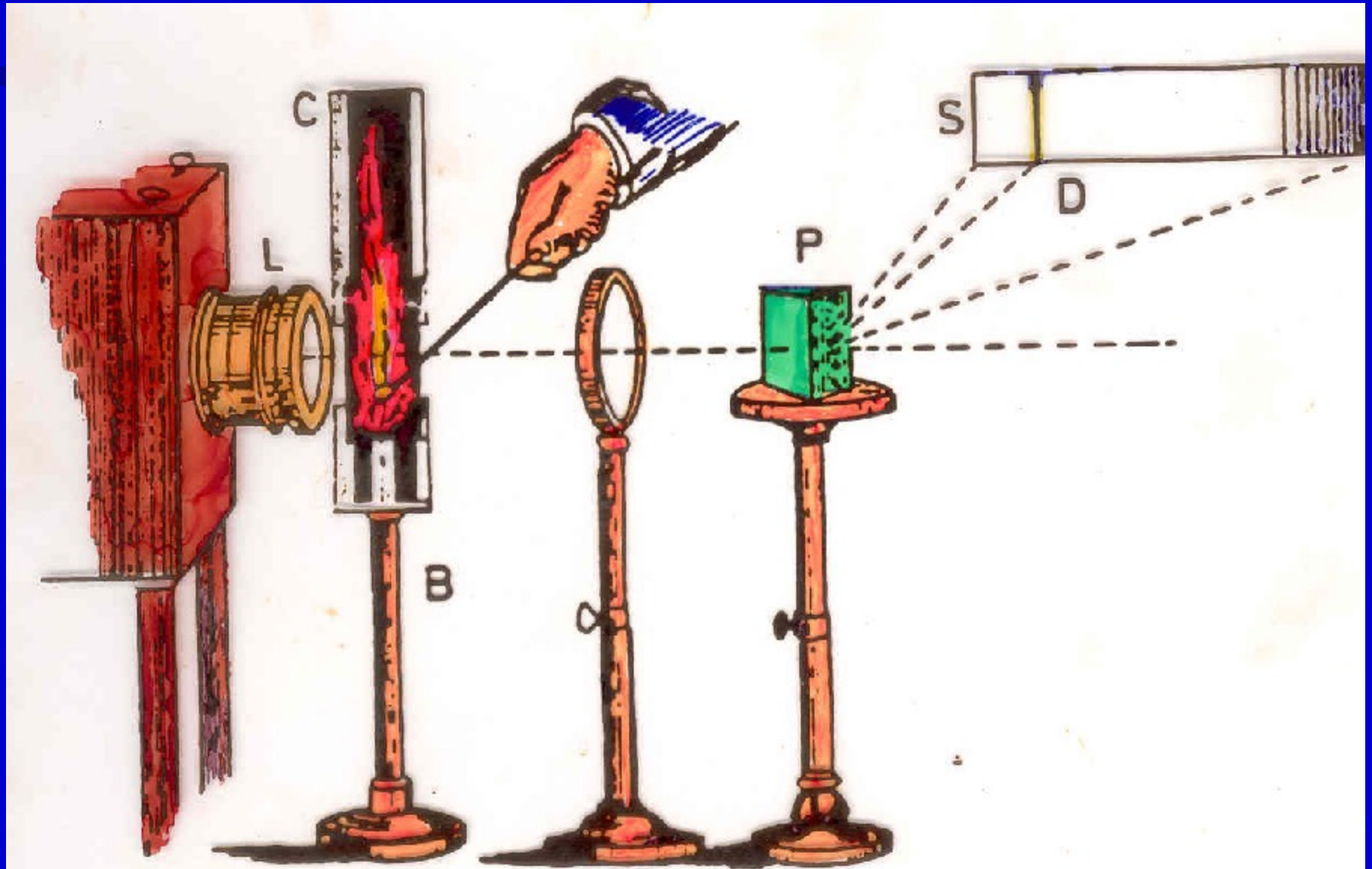


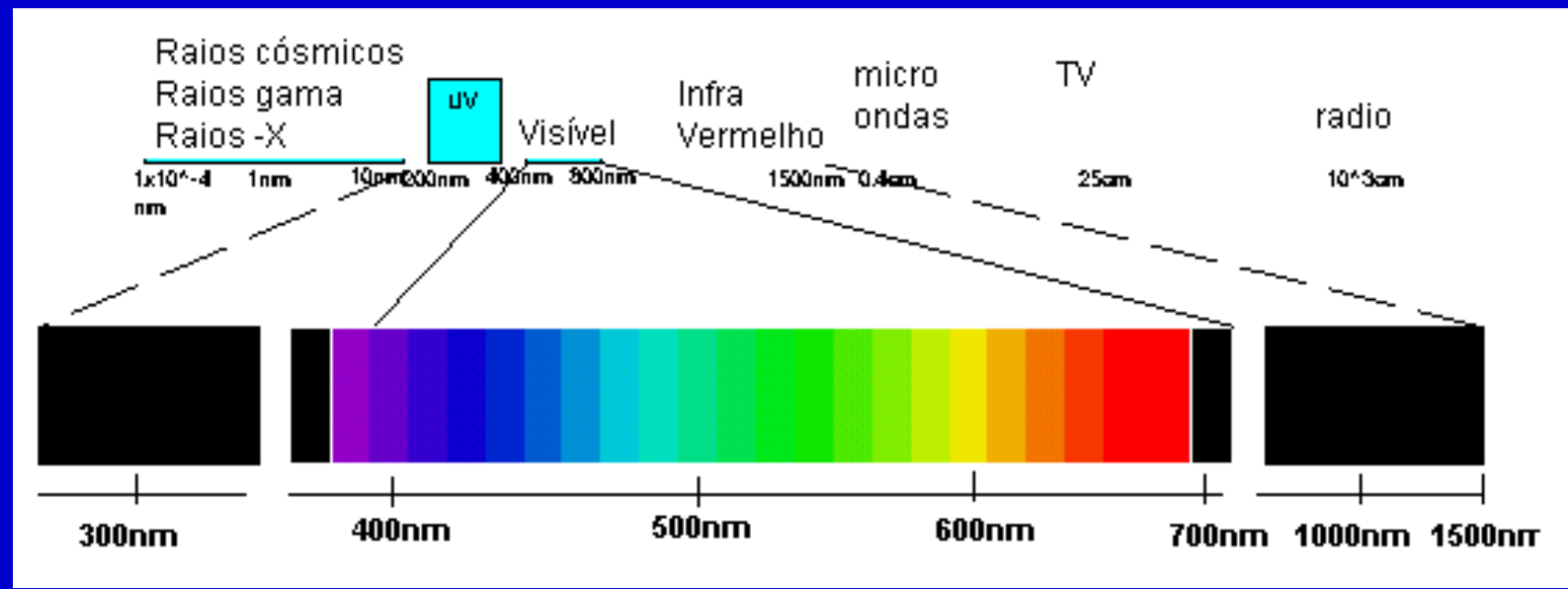
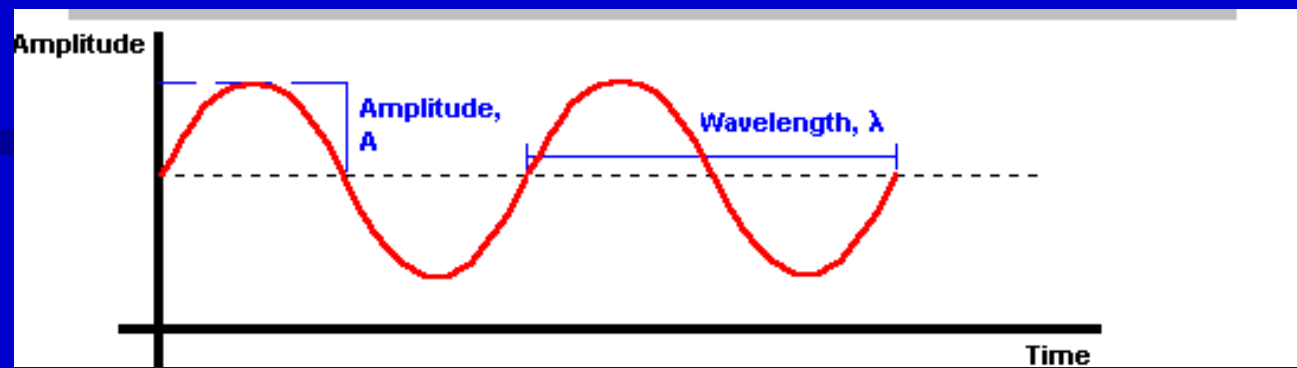
KIRCHOFF e BUNSEN

1860

EMISSÃO - ABSORÇÃO
ATÔMICA

EXPERIMENTO DE KIRCHOF E BUNSEN





Teoria de Espectroscopia Atômica

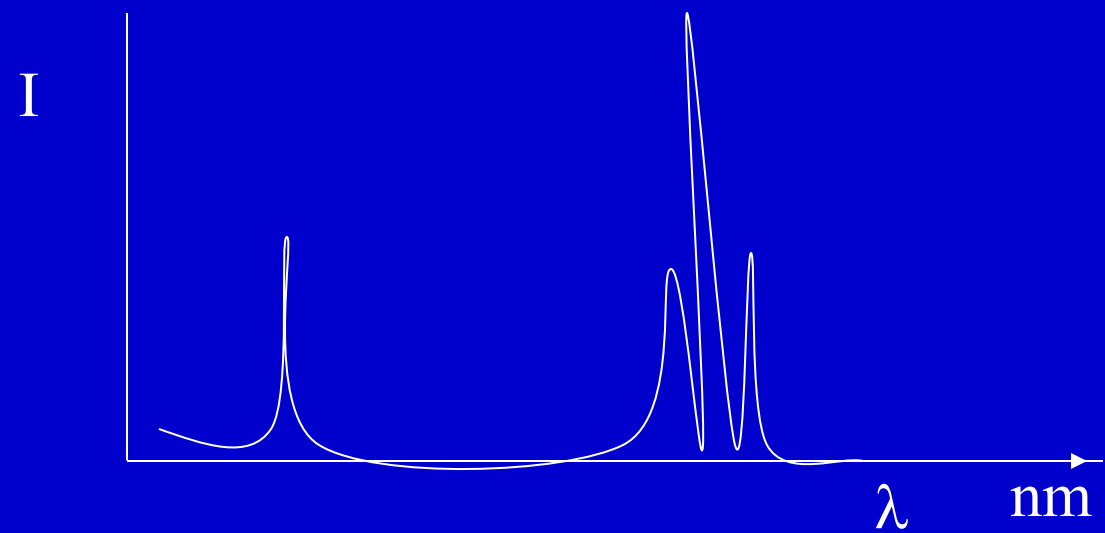
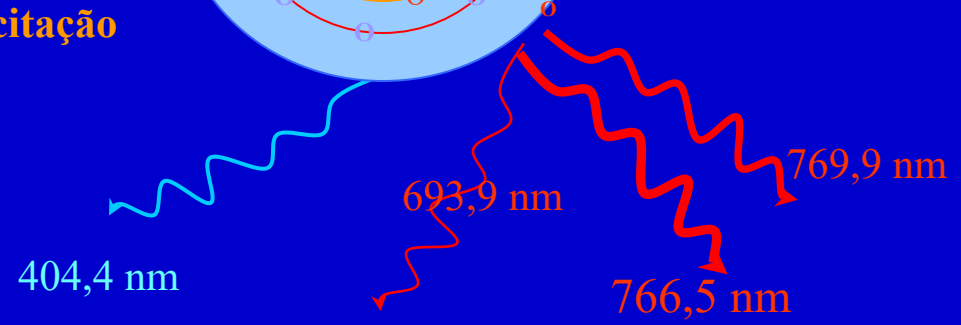
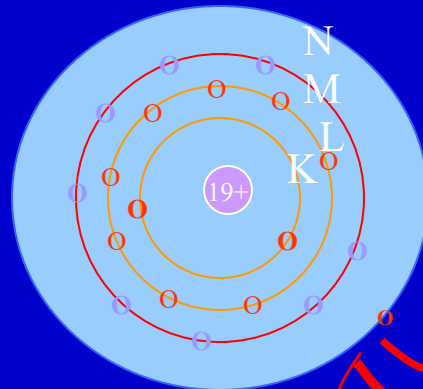
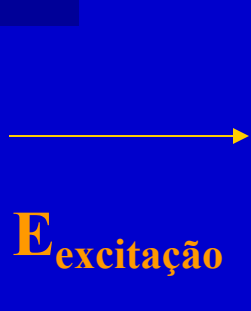
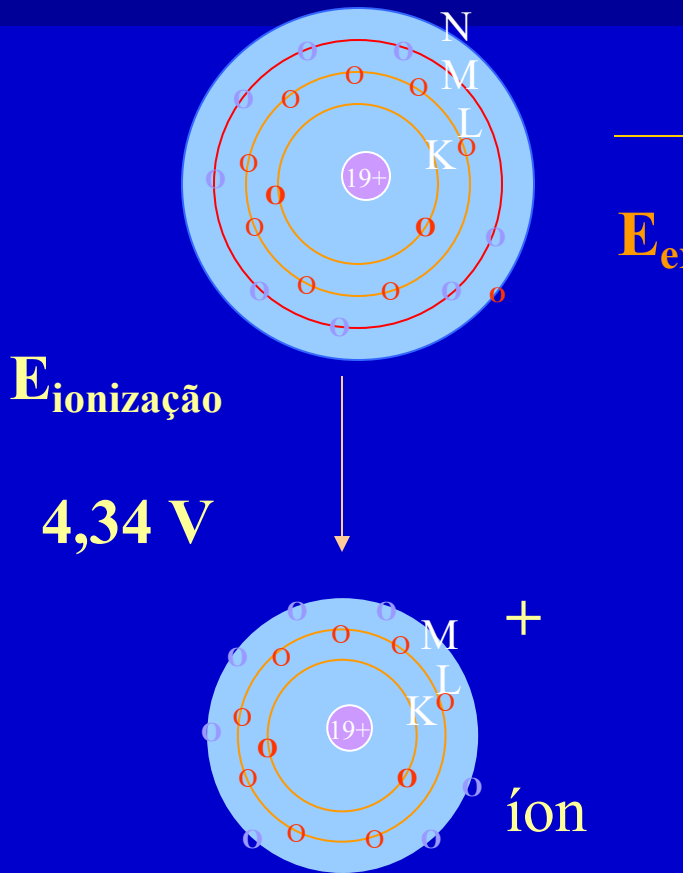
Átomo neutro de K

Átomo excitado

$E_{\text{ionização}}$

4,34 V

$E_{\text{excitação}}$



Elétrons na última camada

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

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f ²	4f ³	4f ⁴	4f ⁵	4f ⁶	4f ⁷	4f ⁷	4f ⁹	4f ¹⁰	4f ¹¹	4f ¹²	4f ¹³	4f ¹⁴	4f ¹⁴
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
6d ²	5f ²	5f ³	5f ⁴	5f ⁶	5f ⁷	5f ⁷	5f ⁸	5f ¹⁰	5f ¹¹	5f ¹²	5f ¹³	5f ¹⁴	5f ¹⁴

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		2s			2p			3s		3p			3d	

Configuração eletrônica



Lithium



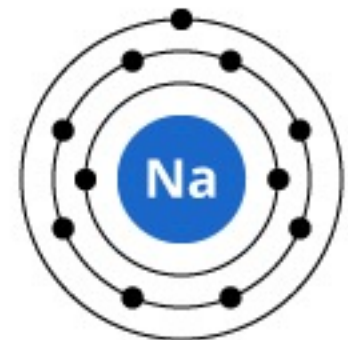
Oxygen



Flourine



Neon



Sodium

Configuração Eletrônica

Element	Total Electrons	Orbital Diagram				Electron Configuration
		1s	2s	2p	3s	
Li	3	$\uparrow\downarrow$	\uparrow	\square \square \square	\square	$1s^2 2s^1$
Be	4	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\square \square \square	\square	$1s^2 2s^2$
B	5	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \square \square	\square	$1s^2 2s^2 2p^1$
C	6	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \square	\square	$1s^2 2s^2 2p^2$
N	7	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	\uparrow \uparrow \uparrow	\square	$1s^2 2s^2 2p^3$
Ne	10	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\square	$1s^2 2s^2 2p^6$
Na	11	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	\uparrow	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

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

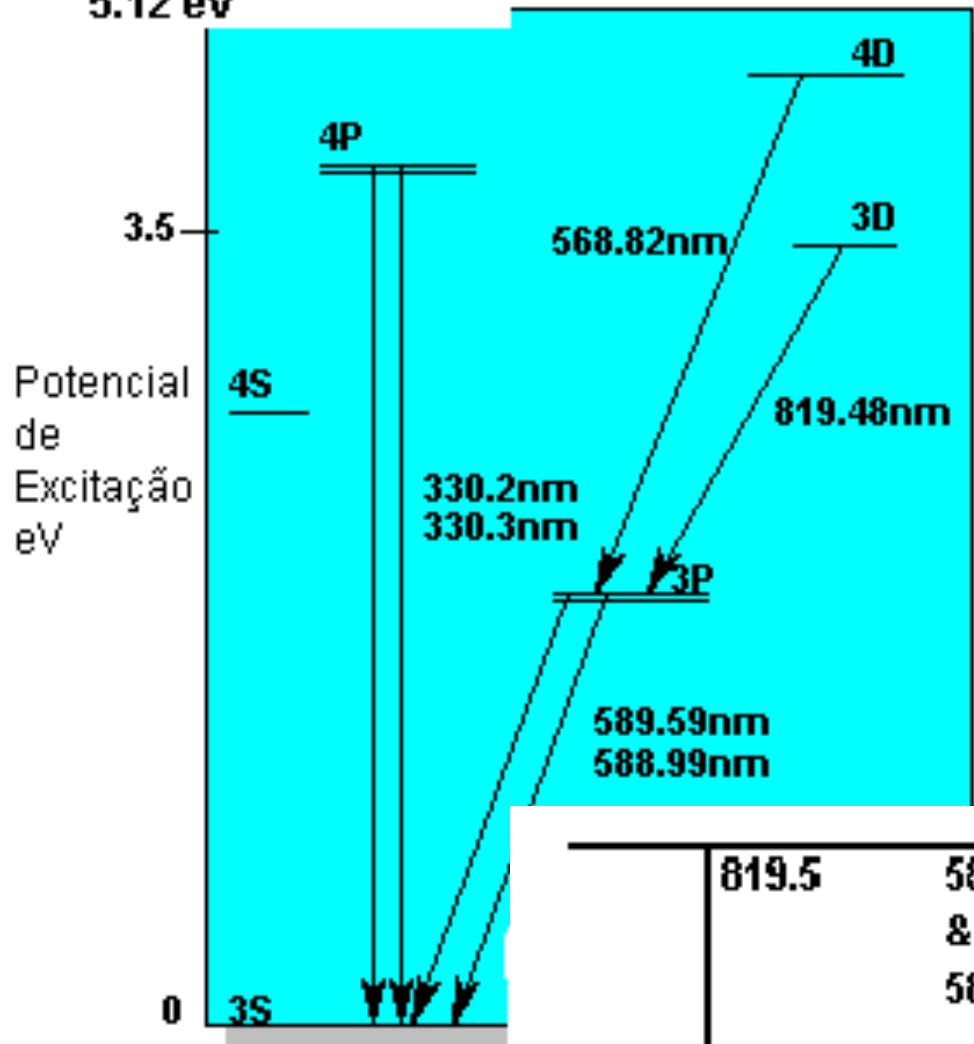
c = velocidade da luz no vácuo 3.00×10^8 m/s,

λ = comprimento de onda, m

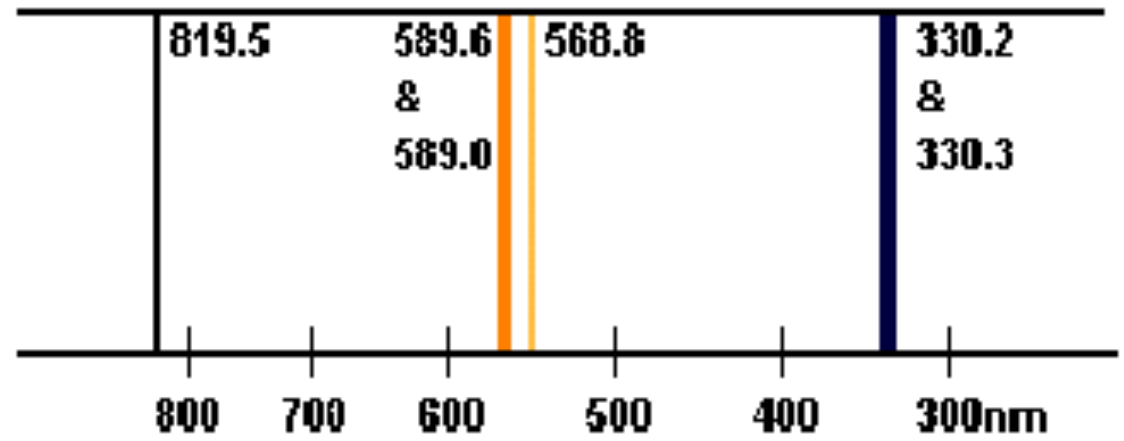
As espécies que emitem podem ser átomos ou íons em seus estados excitados. Os comprimentos de onda emitidos pelo átomo indica-se com I (Ca I) e dos íons com uma carga II (Ca II), duplamente carregados III (Ca III), etc.

Potencial de ionização

5.12 eV

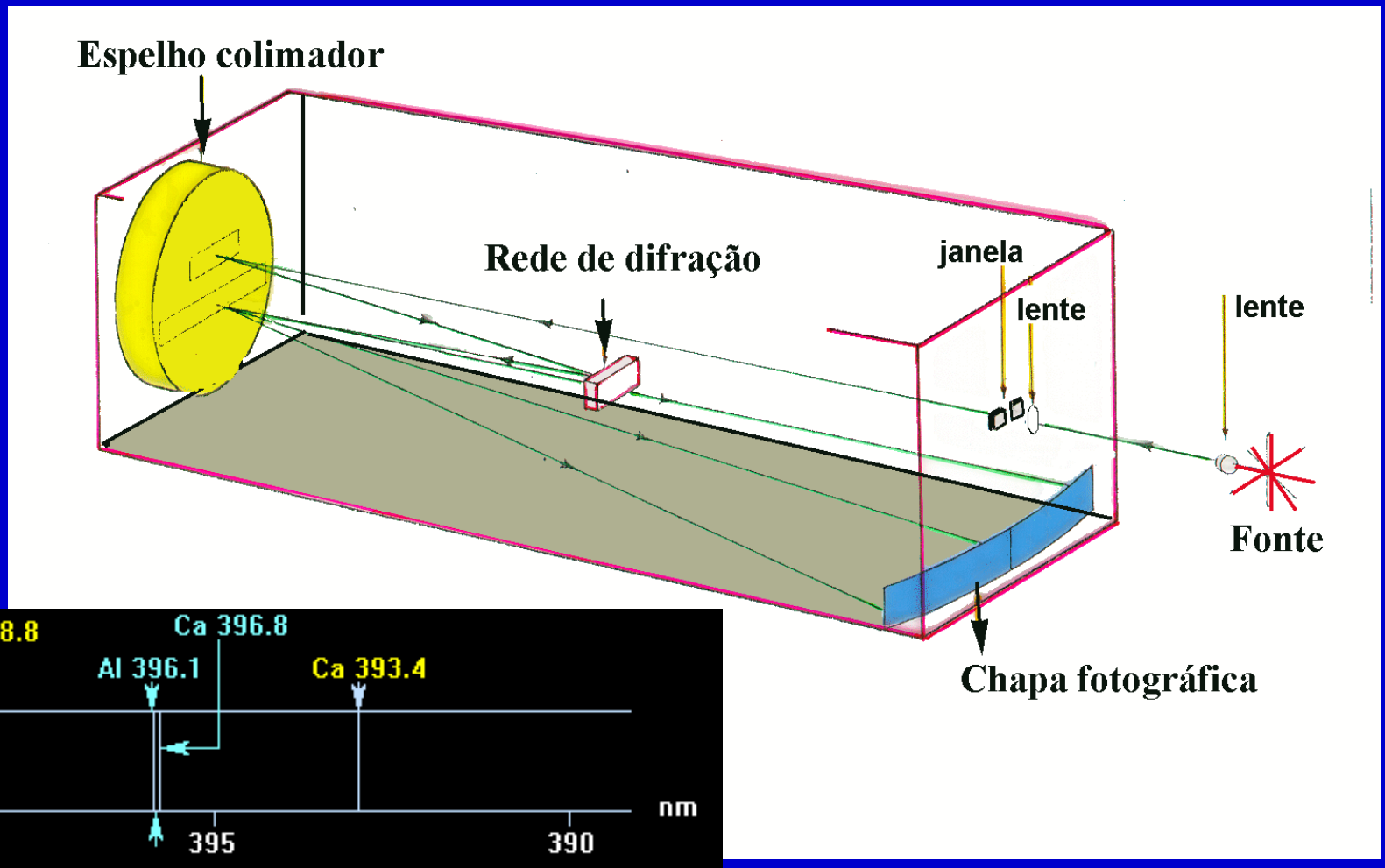


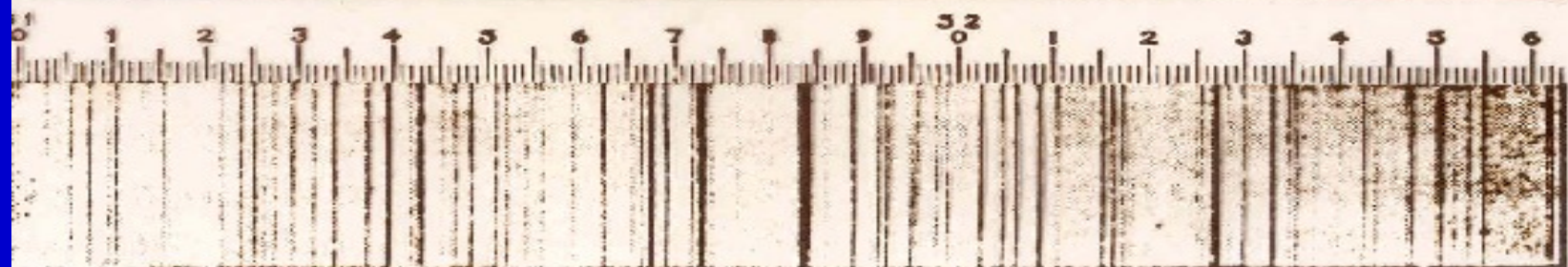
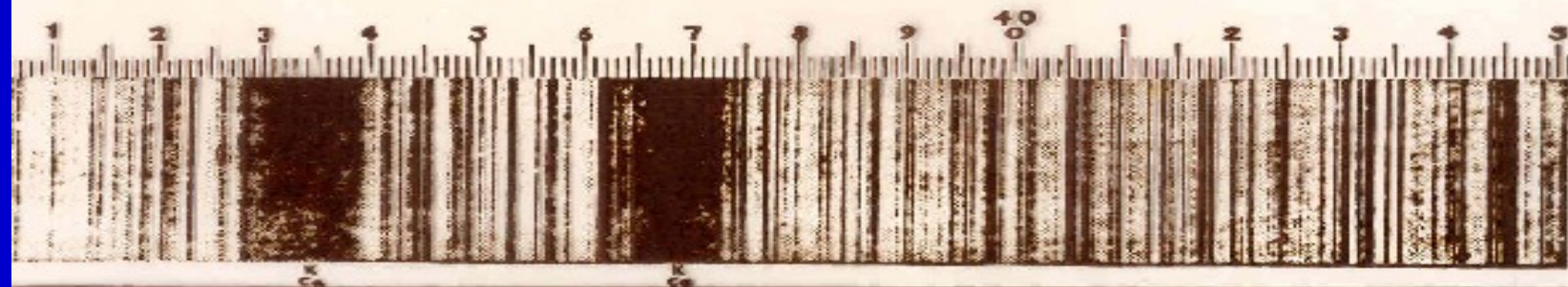
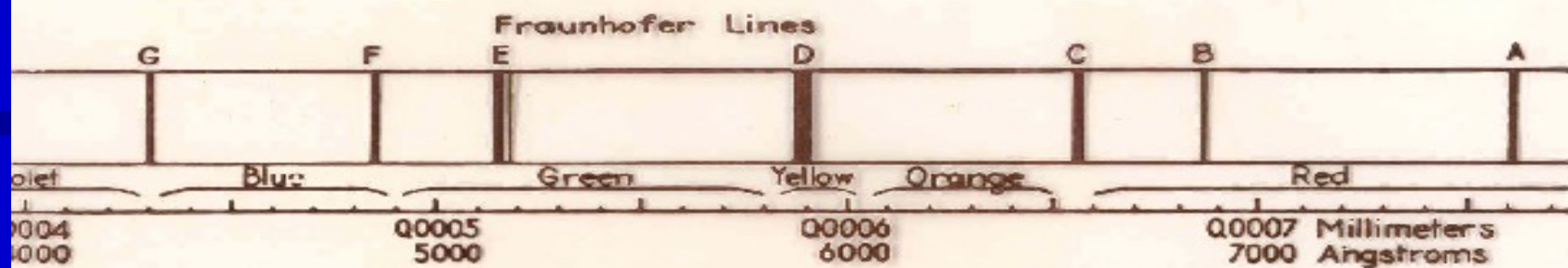
Níveis de energia e Espectro para Sódio



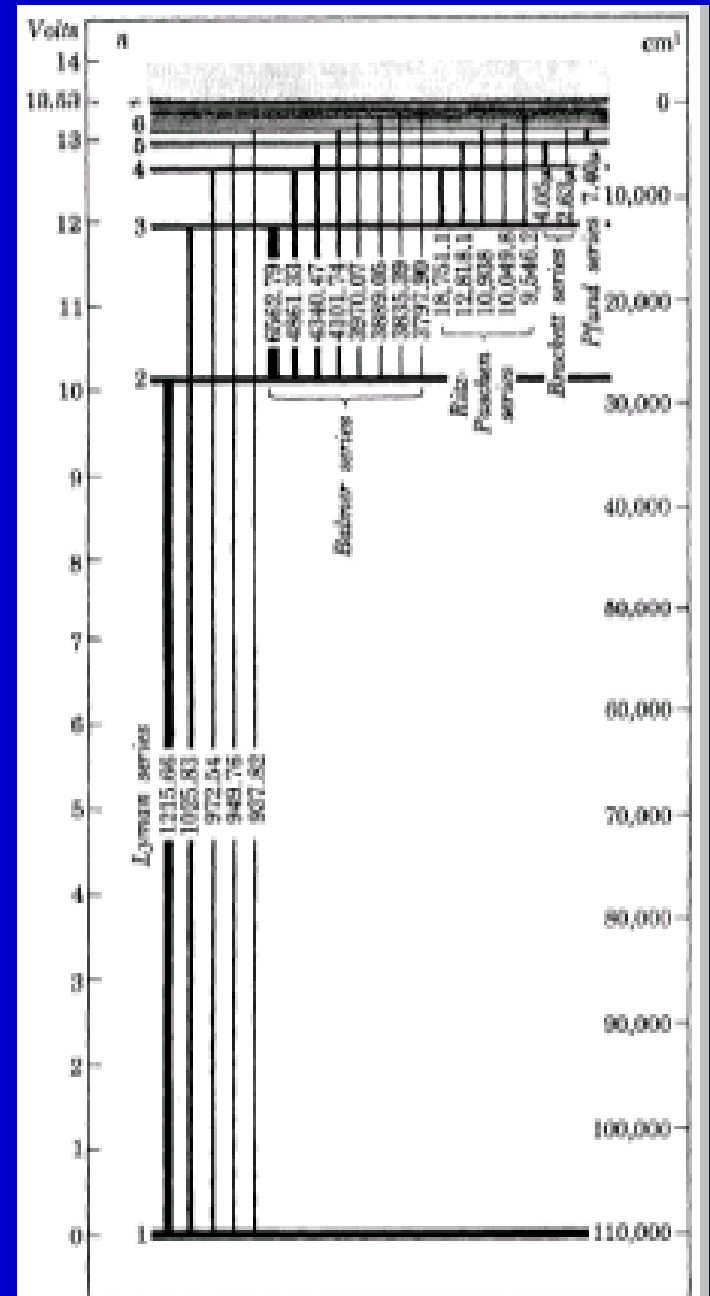
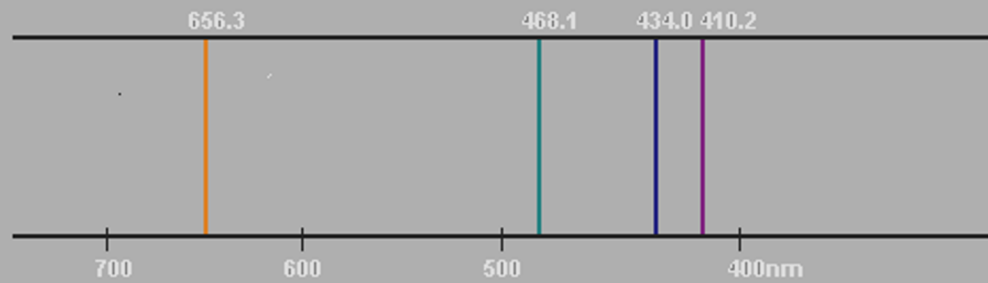
Espectrógrafo para fonte de arco e faísca

Com chapa fotográfica

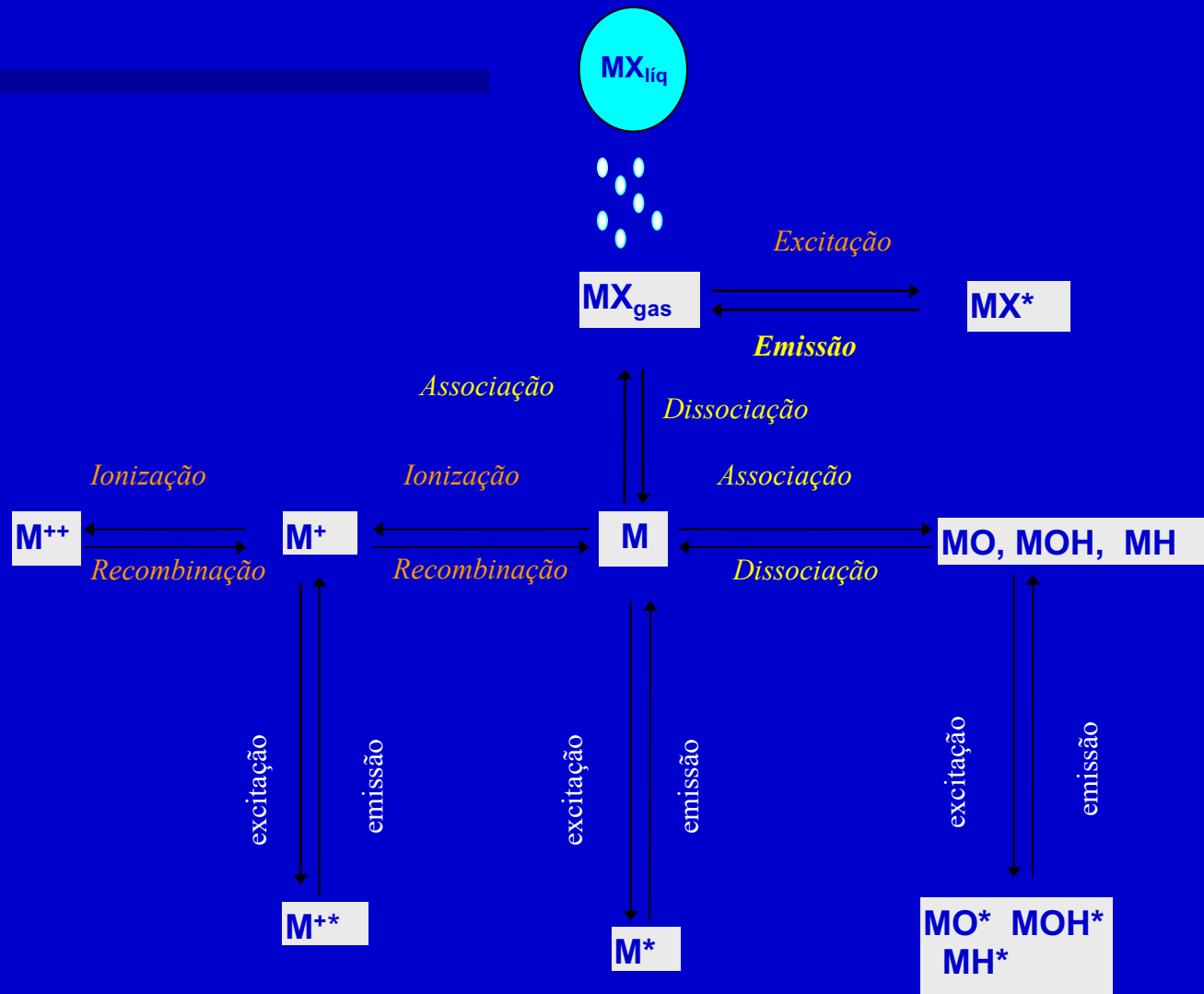




Espectro do hidrogênio

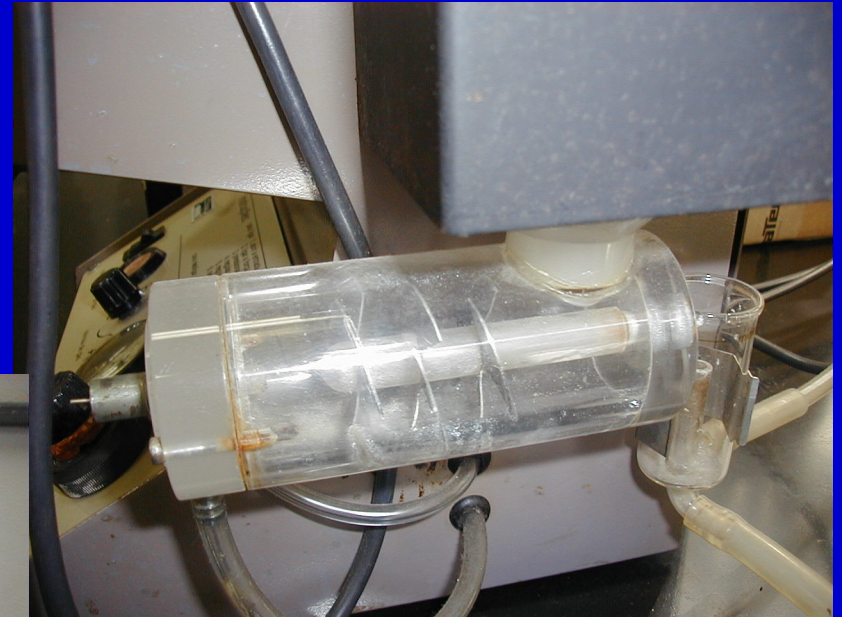


ESQUEMA DOS PROCESSOS E ESPÉCIES NO EQUILÍBRIO DA FASE GASOSA



FOTÔMETRO DE CHAMA

Li, Na e K



Gás GLP

Fotômetro de Chama

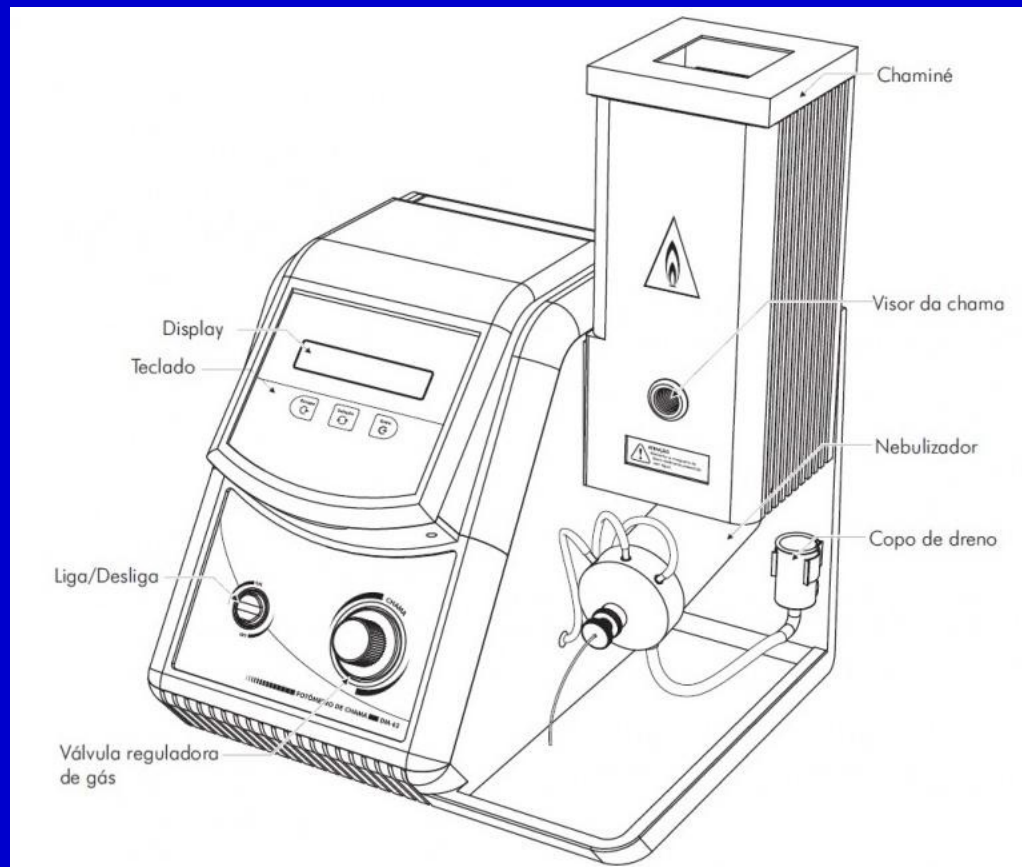
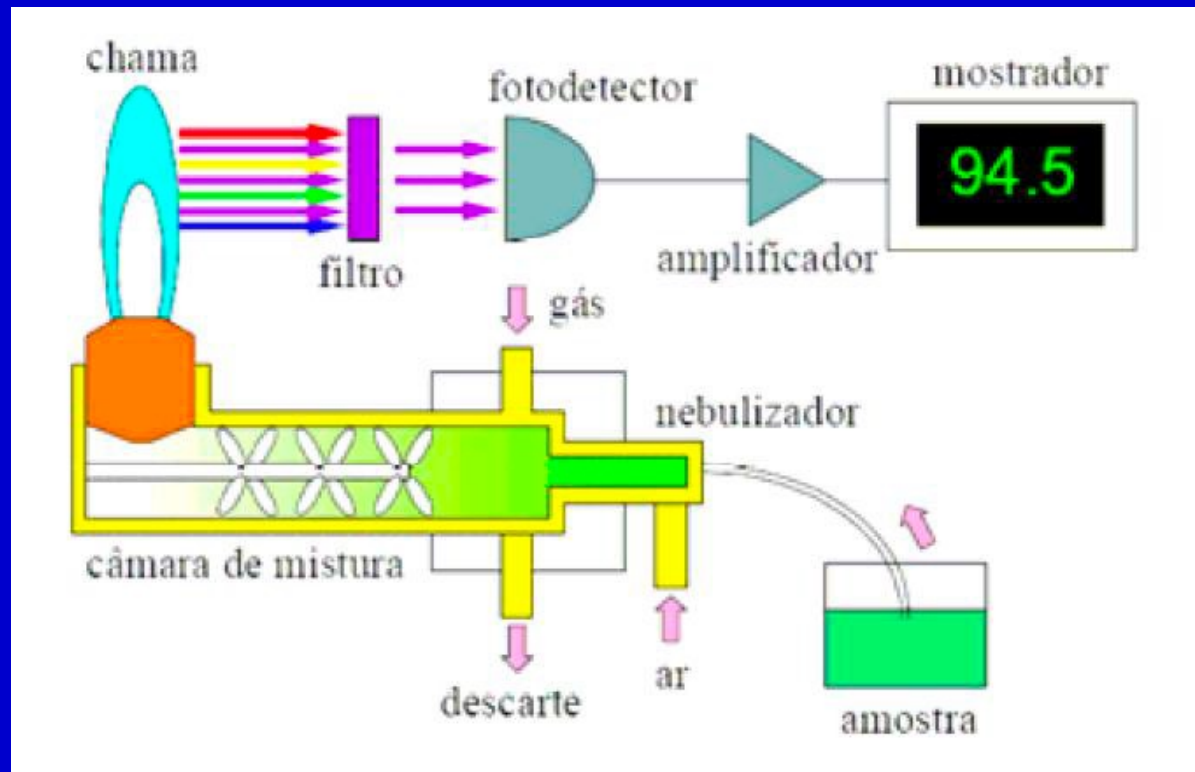


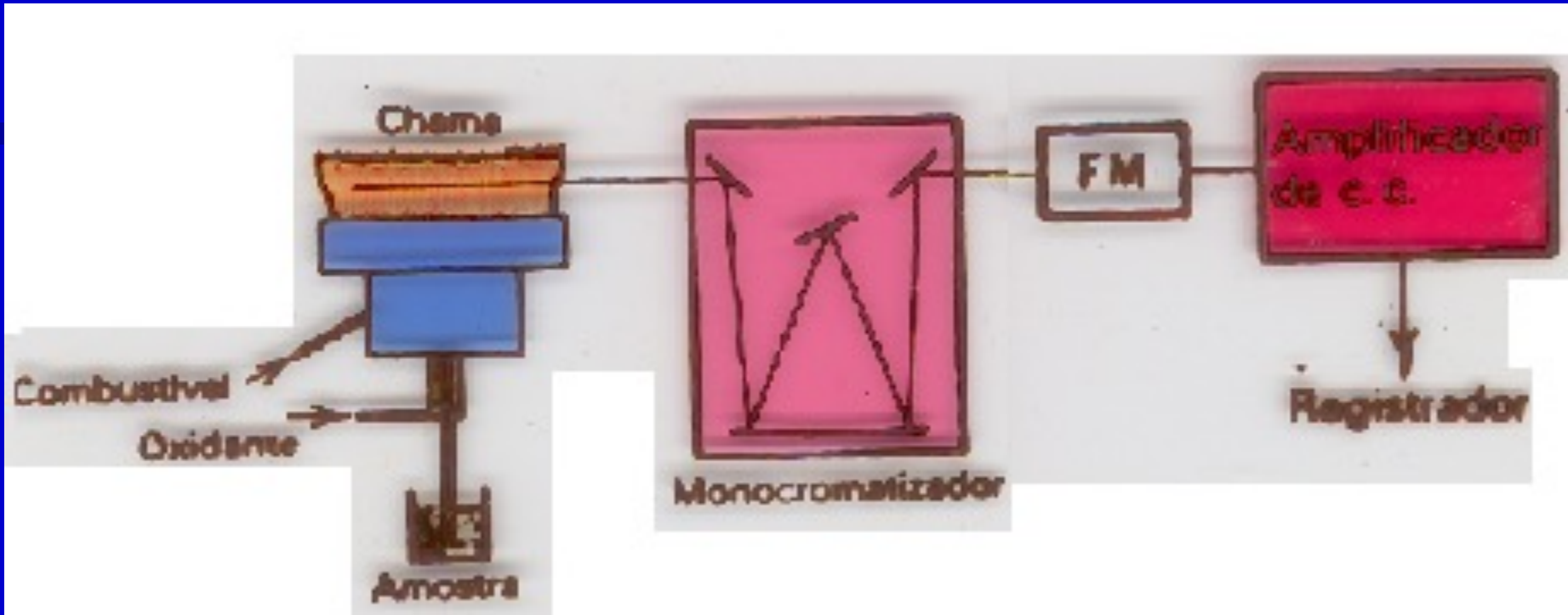
Diagrama Esquemático AES



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



Emissão atômica



Espectro do átomo de Zn

Espectro do átomo de Fe

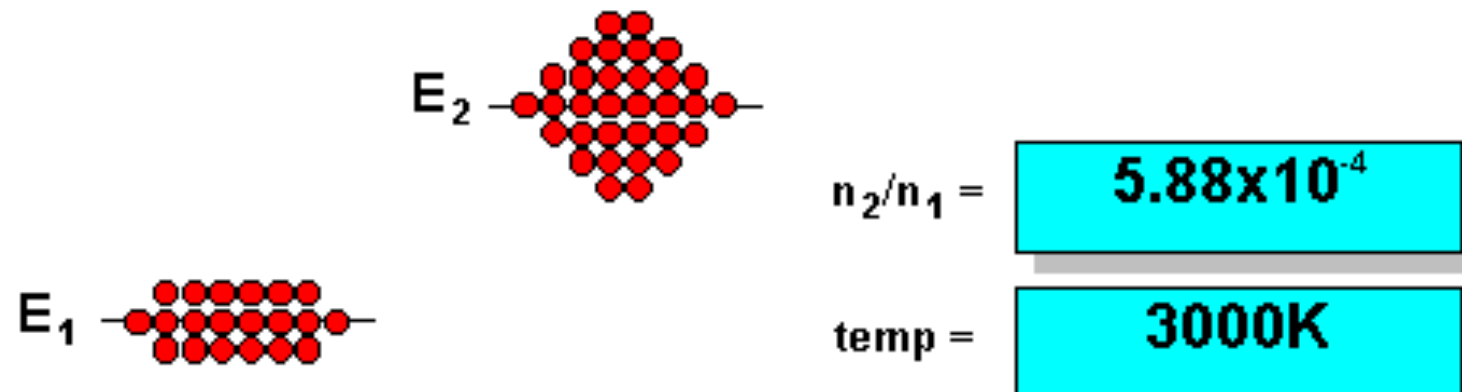
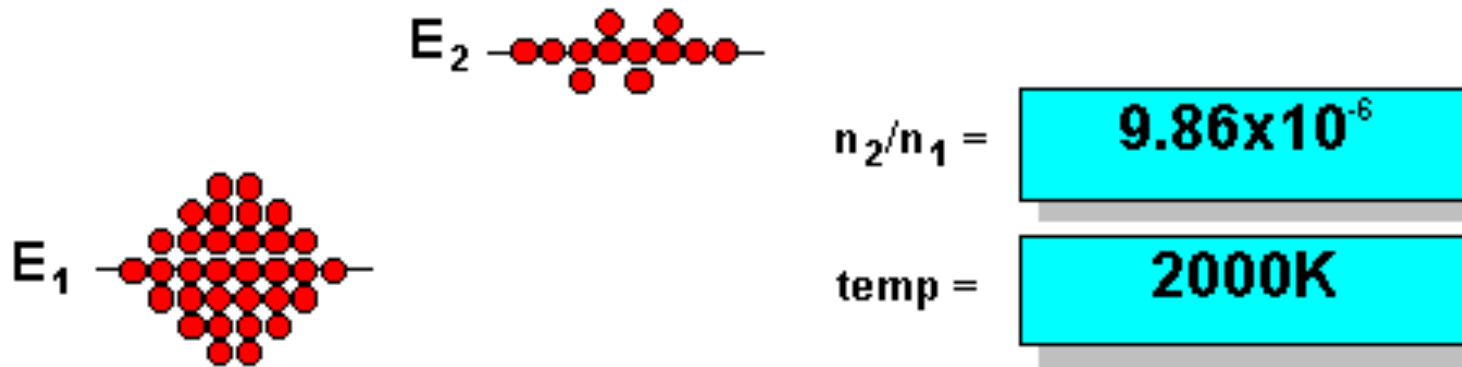
Espectros complexos



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																
1 H 13.598													III B	IV B	V B	V I B
3 Li 5.392	4 Be 9.322											5 B 8.298	6 C 11.260	7 N 14.534	8 O 13.618	
11 Na 5.139	12 Mg 7.646	III A	IV A	V A	V I A	V I I A	V I I I A			IB	IIB	13 Al 5.986	14 Si 8.151	15 P 10.486	16 S 10.360	
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)

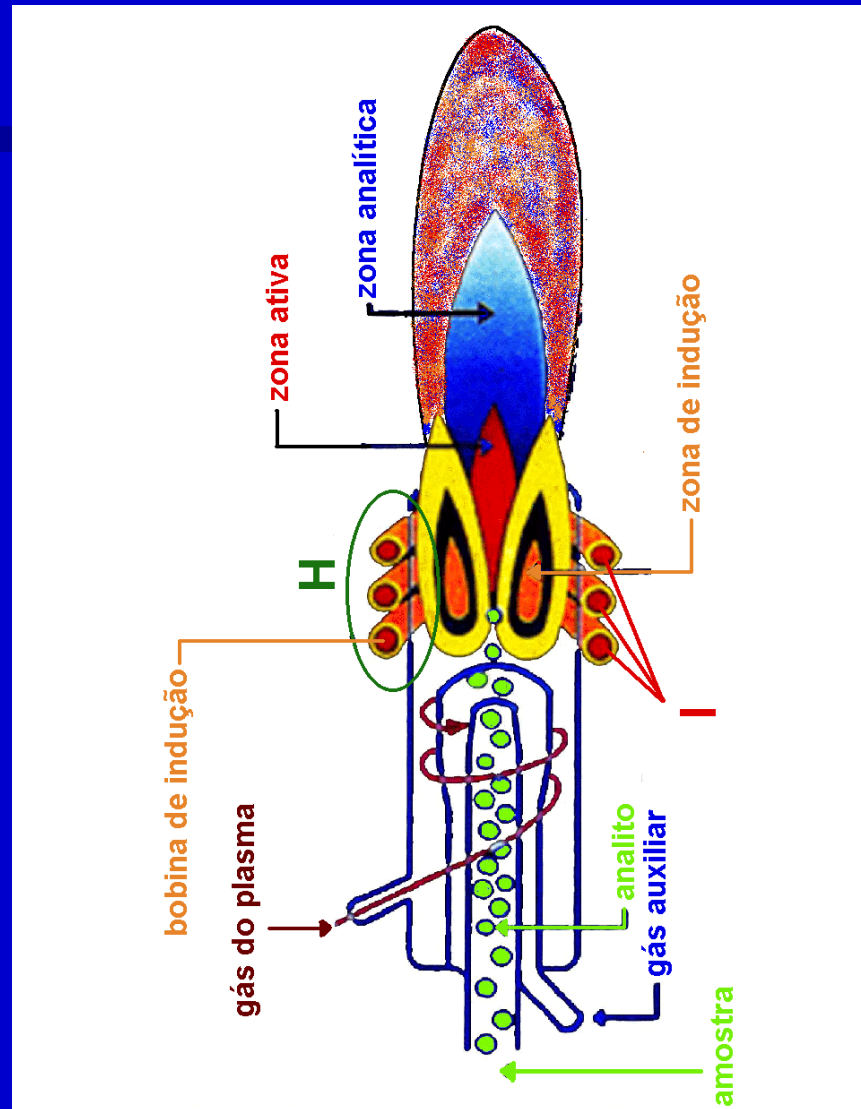
FONTES DE PLASMA

**Temperaturas entre
5000 e 10000 K**

**Emissão dos
átomos e íons**



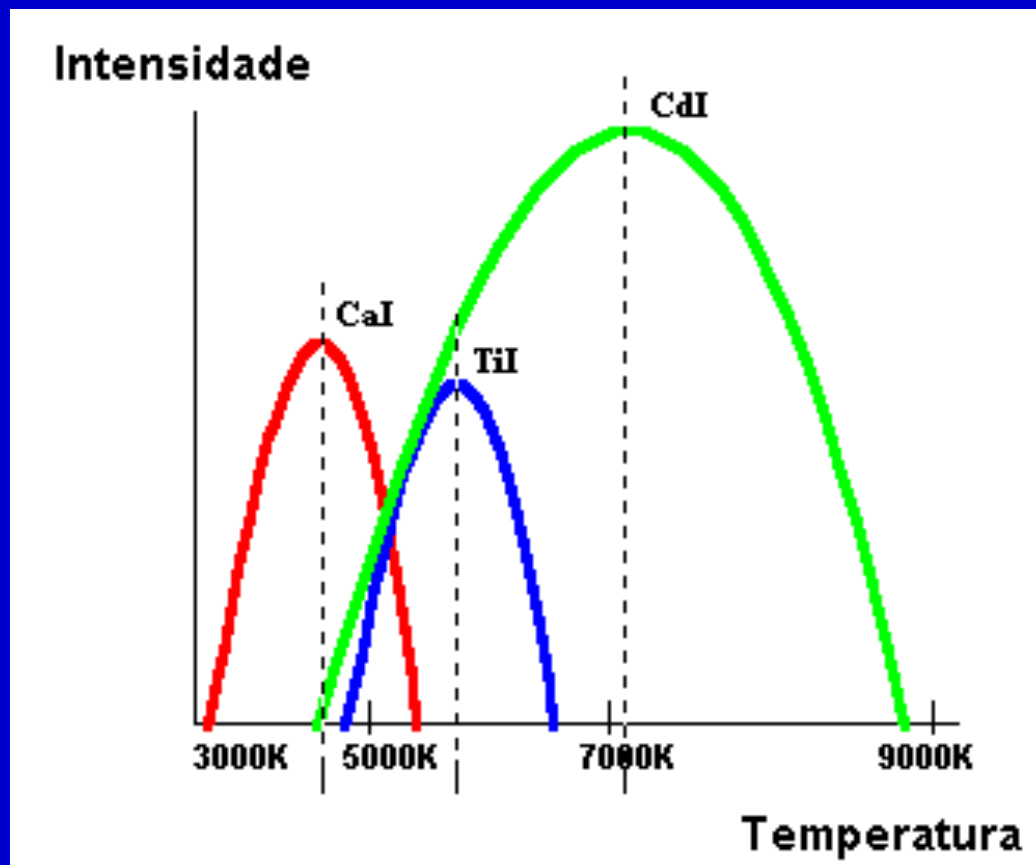
Fonte de plasma induzido. Na qual, I representa a corrente fornecida pela fonte de radiofrequência e H a linha do campo magnético oscilante induzido (Esteban^[ii]).



[ii]. 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



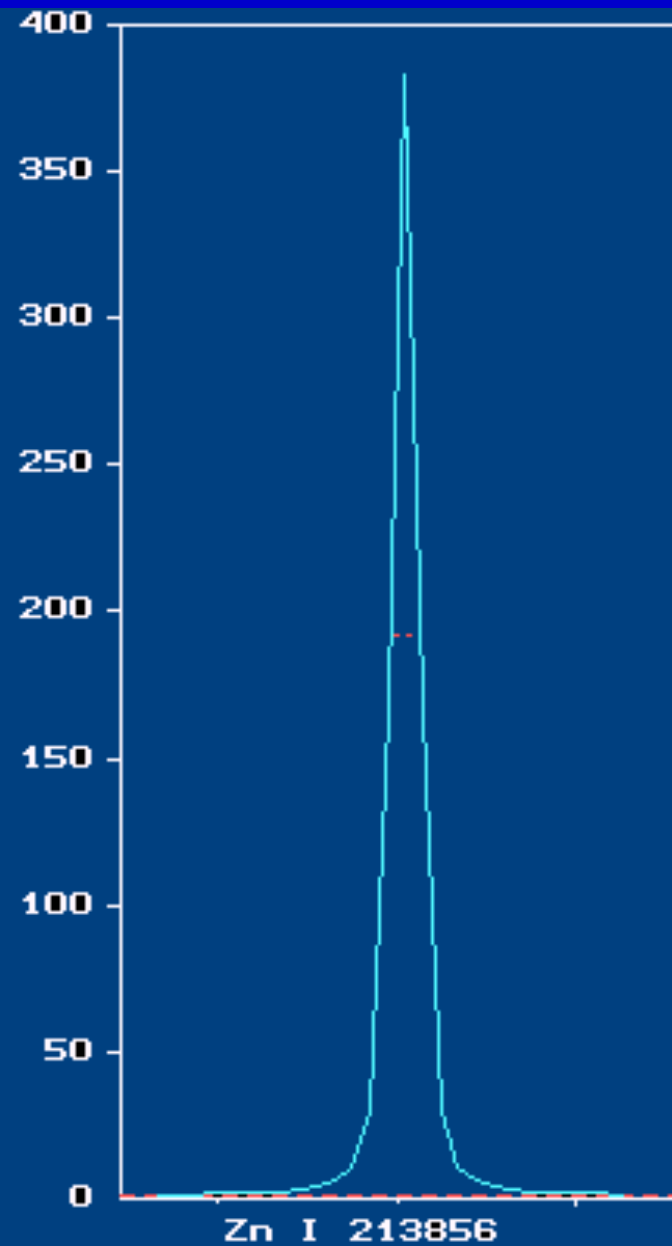
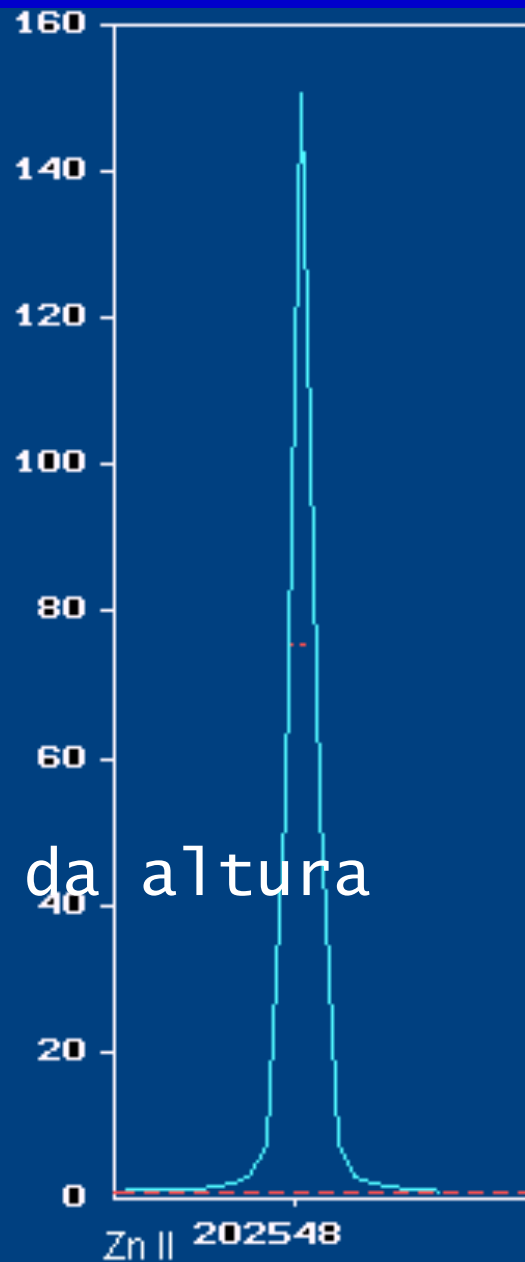
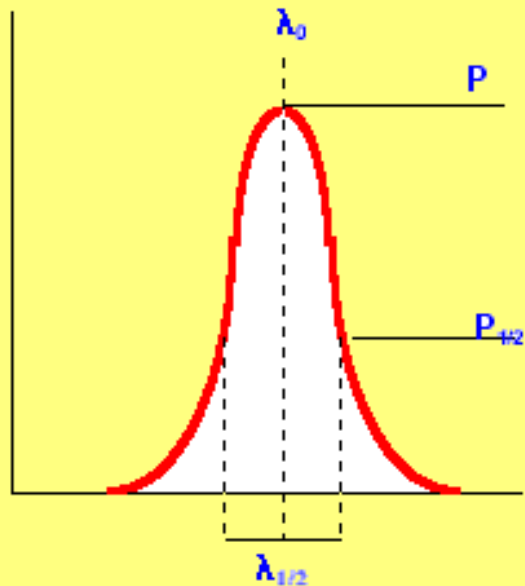
Ca 422,67 nm

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

Cd 228,80 nm

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

FORMA DAS LIHAS DE EMISSÃO



Largura na metade da altura

Linhas de Mn a Temperatura de 6300 K

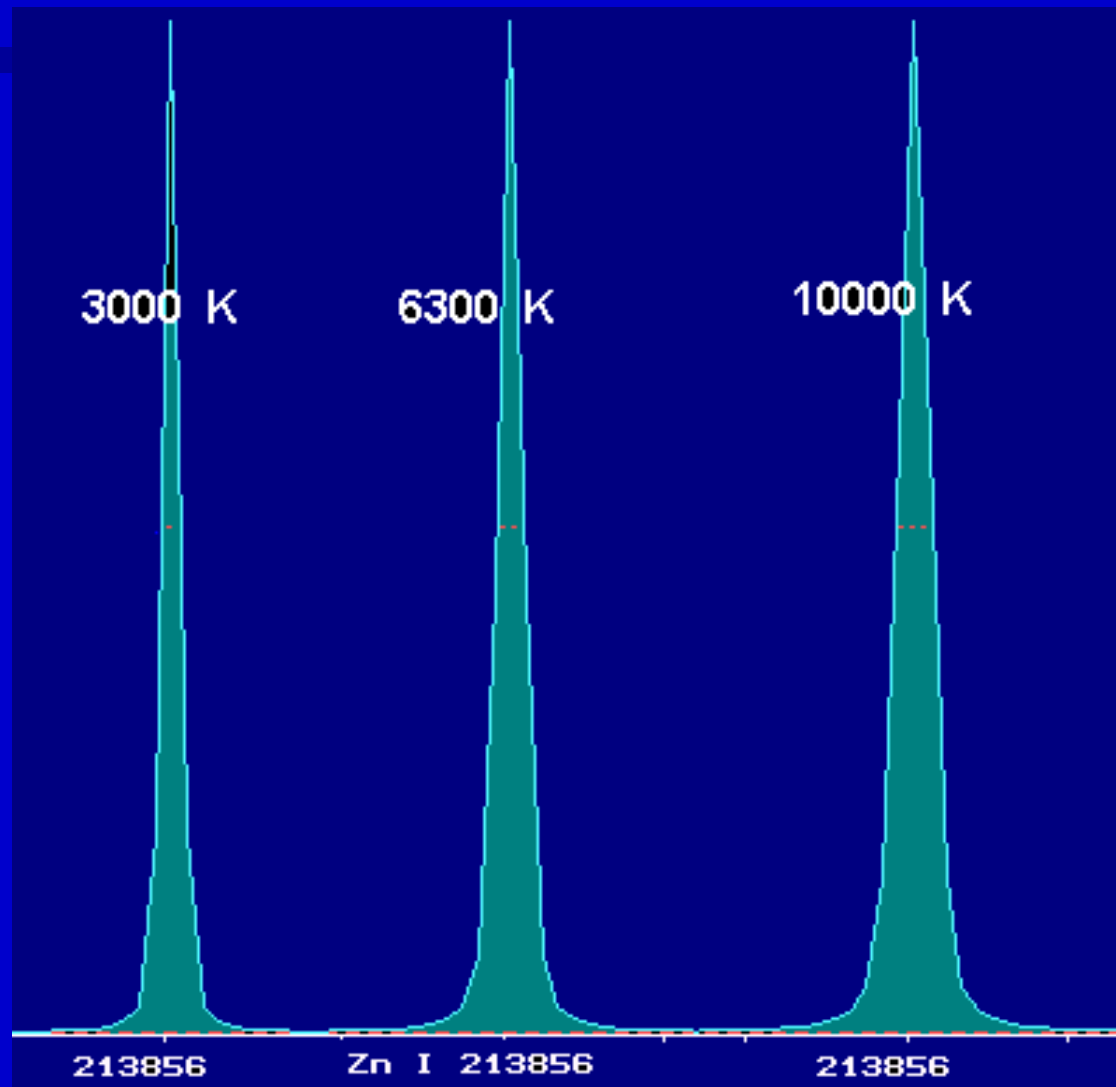
Mn I 403076
BECmax (ppb) : 55.23
SBRmax : 18.11

403076

Mn II 257610
BECmax (ppb) : 1.27
SBRmax : 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.