



Faculdade de Ciências Farmacêuticas
de Ribeirão Preto - USP

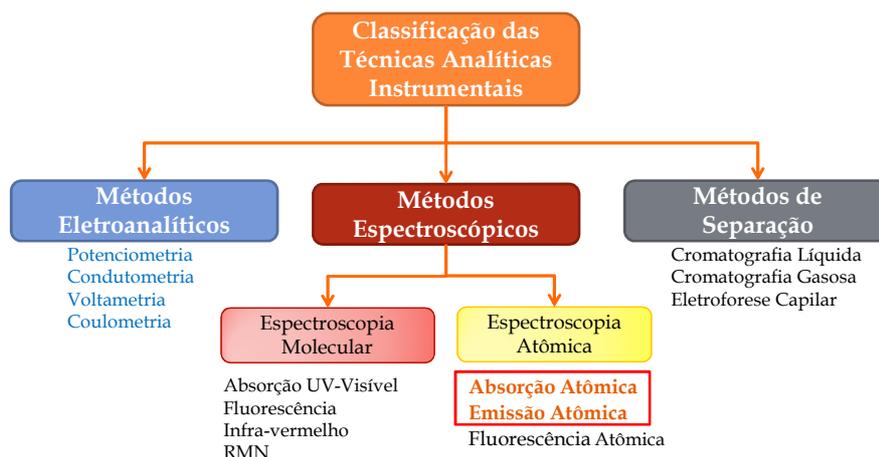
INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA ATÔMICA

CGF2036
ANÁLISE QUÍMICA I: FÍSICO QUÍMICA

2022

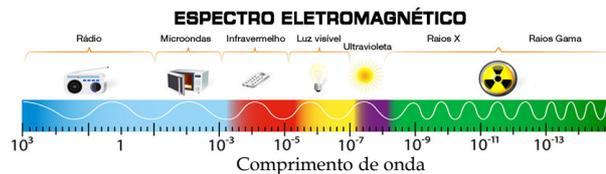
Profa. Dra. Alessandra Vincenzi Jager
alejager@usp.br

Técnicas Analíticas Instrumentais



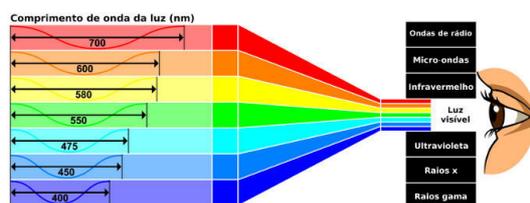
Definições

Os **métodos espectroscópicos** são fundamentados na medida da **interação** entre a **radiação eletromagnética** e os átomos ou as moléculas do analito, ou ainda a **produção** de radiação pelo analito.



O termo **luz** deveria ser utilizado somente à radiação eletromagnética visível

Luz



SKOOG, D.A., WEST, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo, Thomson Learning, 2007.



Emissão Atômica

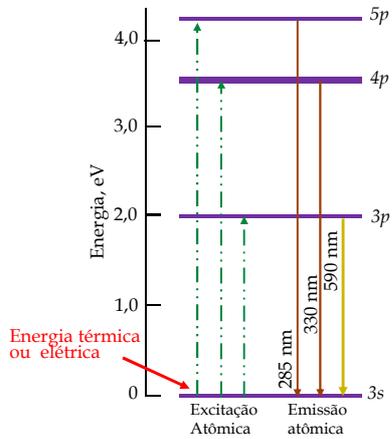


Diagrama parcial de energia para o sódio atômico.

Transição de ressonância: Transição para ou de um estado fundamental

Linha de ressonância: Linha espectral resultante da transição

Cada elemento emitirá as linhas correspondentes ao nível energético de excitação / emissão



Espectroscopia de Emissão Atômica



Teste de chama

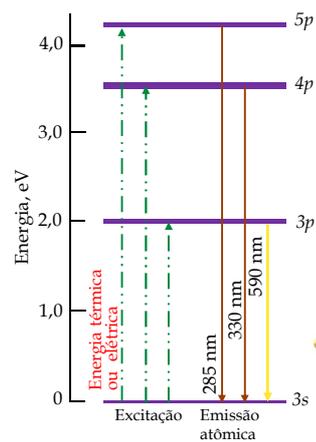


Diagrama parcial de energia para o sódio atômico.



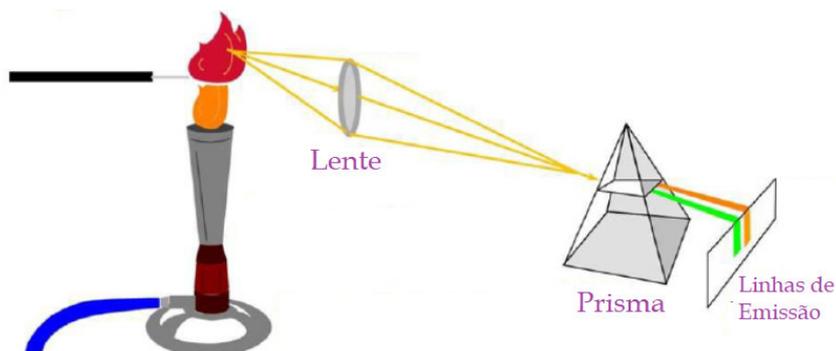
Espectroscopia de Emissão Atômica



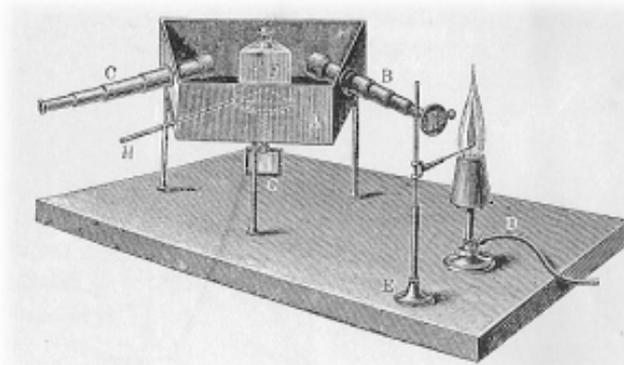
O teste de chama é utilizado na **Análise Qualitativa** para a identificação de cátions presentes nas amostras (testes confirmatórios)



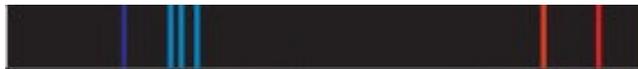
Espectroscopia de Emissão Atômica



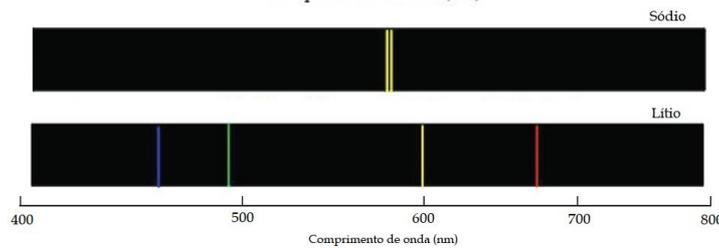
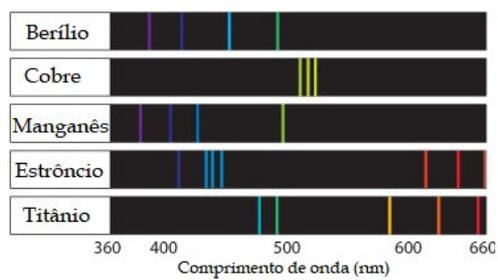
Espectroscopia de Emissão Atômica



Gustav Kirchhoff (esquerda) e Robert Bunsen, 1850



Espectroscopia de Emissão Atômica



Espectroscopia de Emissão Atômica

Na Espectroscopia Atômica Instrumental a amostra analisada é decomposta em átomos por meio de uma **chama**, **plasma** ou um **forno** (Atomização).

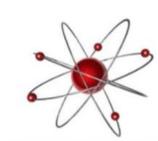


AMOSTRA

Líquida
Sólida ou
Gases



Técnica destrutiva

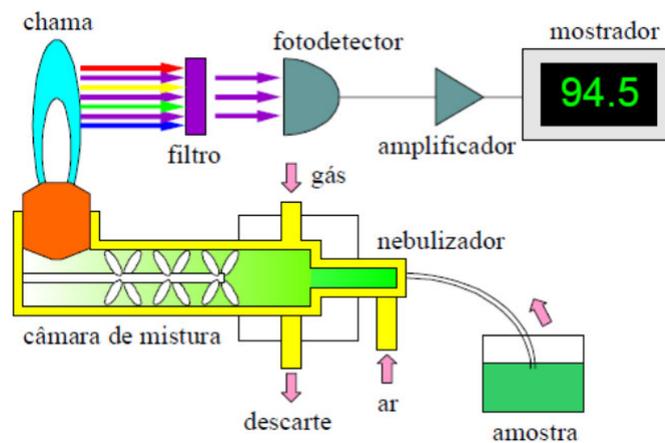


ÁTOMOS

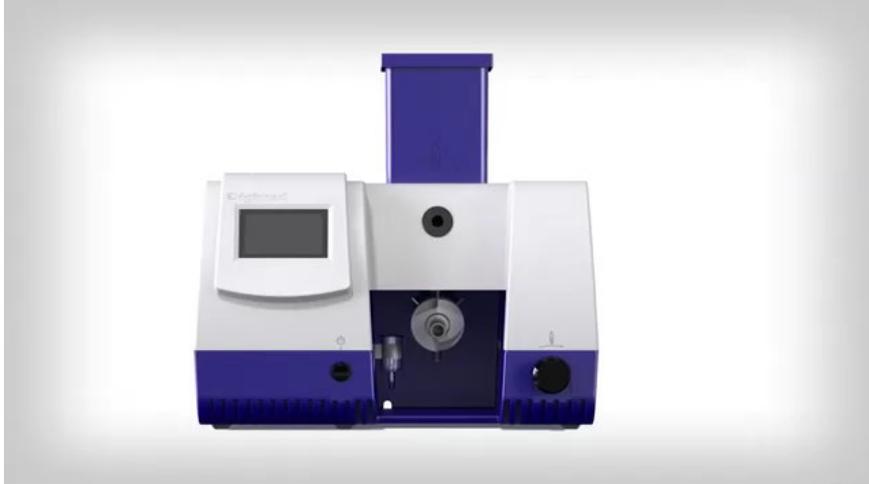
A **quantidade de cada elemento** é determinada pela **intensidade da emissão** de radiação dos átomos no estado gasoso



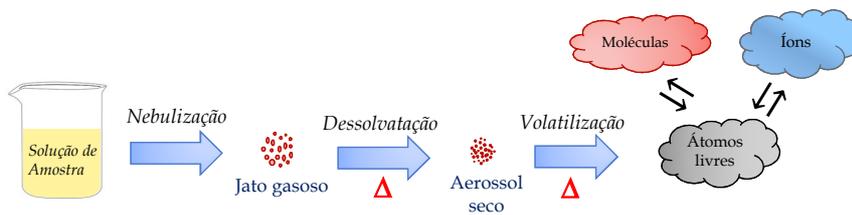
Fotômetro de chama



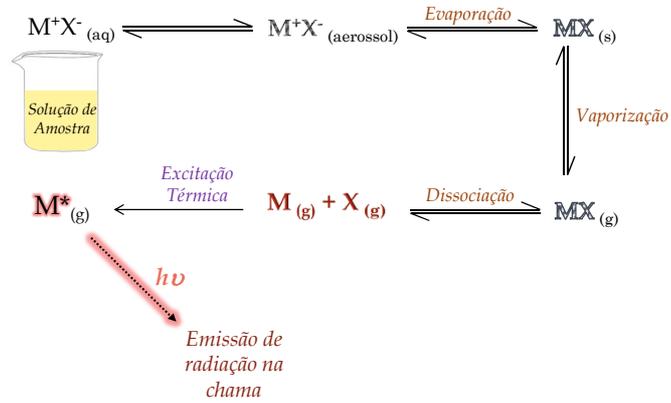
Fotômetro de chama



Espectroscopia de Emissão Atômica



Espectroscopia de Emissão Atômica



Fotômetro de chama



Utilizados na determinação de

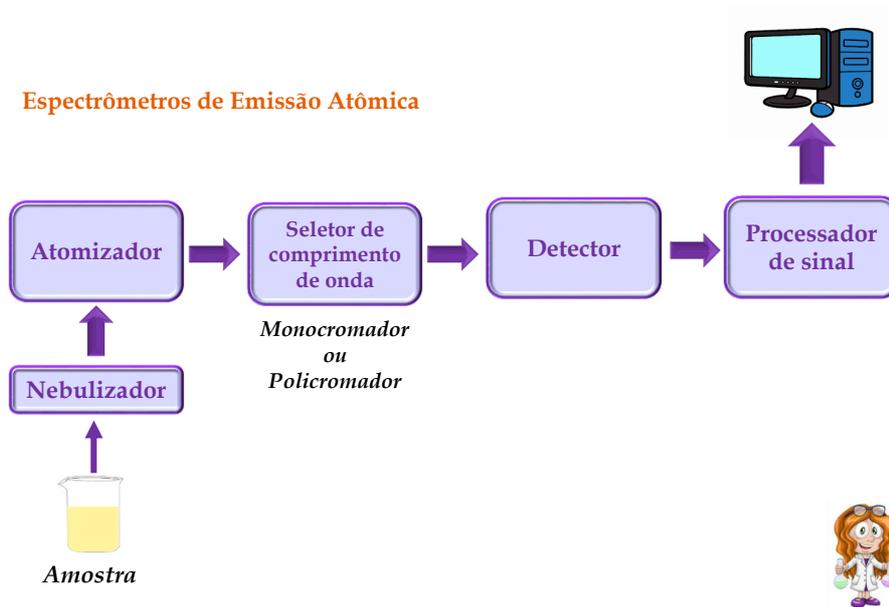
Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} e Ba^{2+}

Em amostras de alimentos, solos, águas minerais e amostras biológicas



Espectroscopia de Emissão Atômica

Espectrômetros de Emissão Atômica



Espectroscopia de Emissão Atômica

Atomizadores de Chama

- ✓ Converter a amostra em estado de vapor
- ✓ Decompor a amostra em átomos
- ✓ Excitar os átomos

Combustível / Oxidante	Temperatura, ° C
Propano ou gás natural / ar	1.700 - 1.900
H ₂ / ar	2.000 - 2.100
Acetileno (C ₂ H ₂) / ar	2.100 - 2.400
Propano ou gás natural / O ₂	2.700 - 2.800
H ₂ / O ₂	2.500 - 2.700
Acetileno (C ₂ H ₂) / O ₂	3.050 - 3.150
Acetileno (C ₂ H ₂) / N ₂ O	2.600 - 2.800

Metais alcalinos e alcalinos terrosos (ar é oxidante);

Metais pesados (O₂ ou N₂O) são empregados como o oxidante;

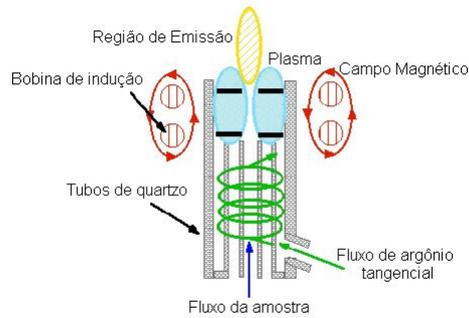


Espectroscopia de Emissão Atômica

Atomizadores de plasma

ICP – OES - Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry

ICP – AES - Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry



Um **plasma** é um gás quente parcialmente ionizado, que contém uma concentração relativamente alta de elétrons e íons.



Espectroscopia de Emissão Atômica



Espectroscopia de Emissão Atômica

Atomizadores de plasma



- ✓ 6000 a 8000 K, podendo chegar a 10.000 K
- ✓ Dessolvatação e vaporização mais completas e a atomização mais eficiente
- ✓ Temperatura é uniforme



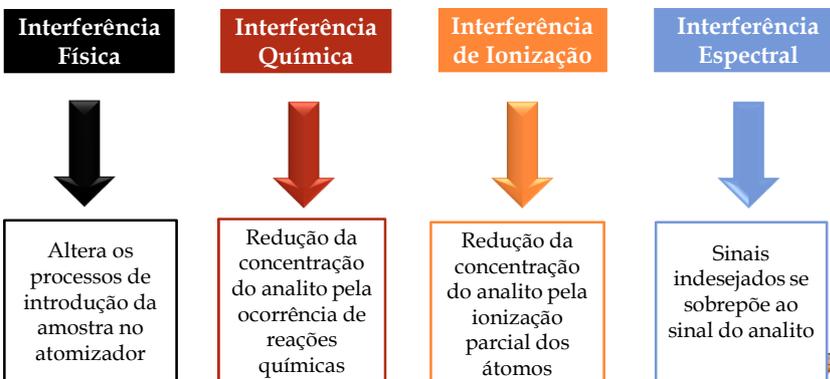
- ✓ Não é muito tolerante a solventes orgânicos
- ✓ Depósitos de carbono no tubo de quartzo
- ✓ Custo elevado



Espectroscopia de Emissão Atômica

Interferências

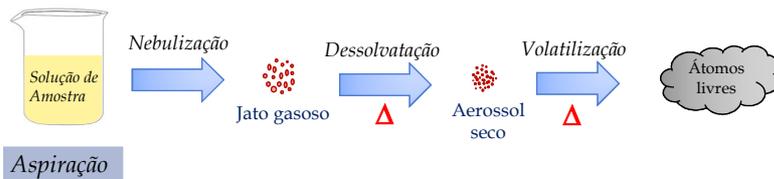
Qualquer efeito que **modifica o sinal** enquanto a **concentração** do analito permanece **constante**



Espectroscopia de Emissão Atômica

Interferência Física

Alteram os processos que ocorrem na chama ou no plasma:



Ocasionada por:

Substâncias que alteram a viscosidade

Substâncias combustíveis (solventes orgânicos)



Espectroscopia de Emissão Atômica

Interferência Química

Ocorre por qualquer constituinte da amostra que **diminua a extensão de atomização** do analito.

Exemplo: Na determinação de Ca^{2+} , os ânions SO_4^{2-} e PO_4^{3-} dificultam a atomização do analito pela formação de sais não-voláteis.

Como resolver?

- Usar temperatura mais altas
- Adição de **agentes de liberação** minimizam este efeito



Exemplos:

EDTA e 8-hidroxiquinolina protegem o Ca^{2+} dos efeitos de interferência dos íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} ;

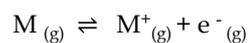
La^{3+} , que reage com o PO_4^{3-} , liberando o Ca^{2+}



Espectroscopia de Emissão Atômica

Interferência de Ionização

Comum na análise de **metais alcalinos** em temperaturas relativamente baixas.



$$[K] = \frac{[M^+] \cdot [e^-]}{[M]}$$

Os sinais dos íons são diferentes dos sinais dos átomos neutros

A 2450 K:

Sódio está 5% ionizado

Potássio está 33 % ionizado



Como resolver?

Utilizar supressores de ionização

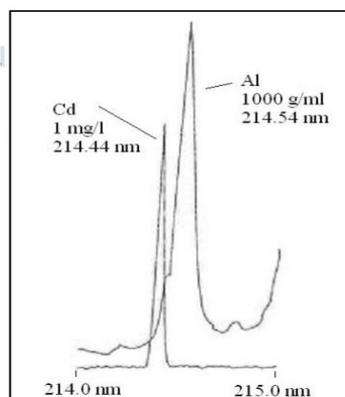
Exemplo: Adição de CsCl para análises de Potássio
O Cs é mais facilmente ionizado e suprime a ionização do Potássio



Espectroscopia de Emissão Atômica

Interferência Espectral

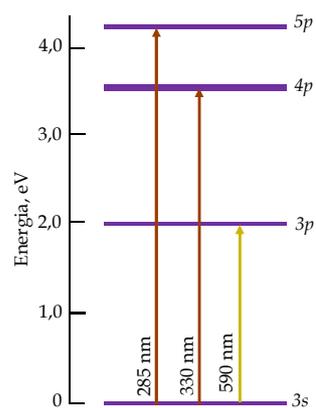
Superposição do sinal do analito com o sinal de outros componentes da amostra



Espectroscopia de Absorção Atômica



Espectroscopia de Absorção Atômica

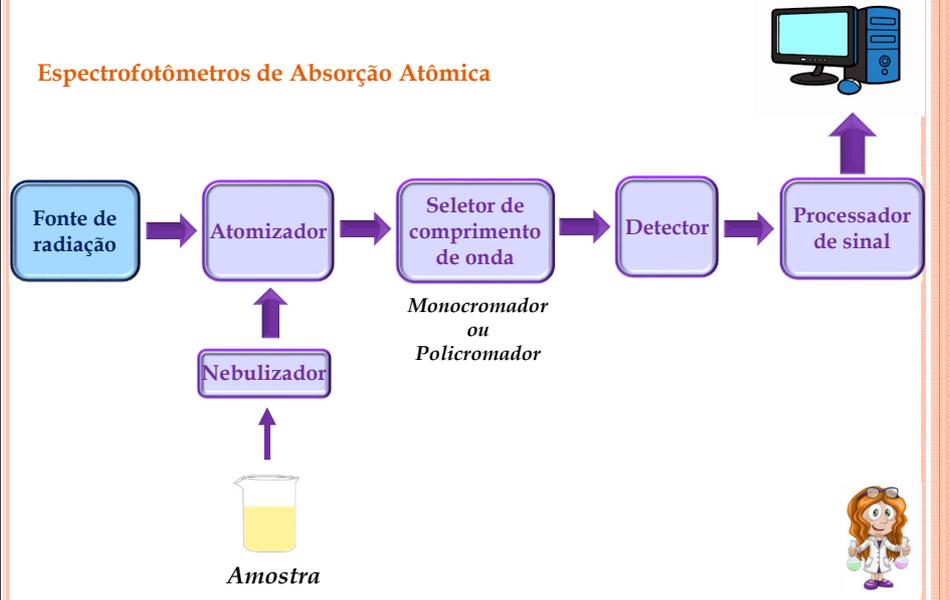


O átomo de sódio apresenta um espectro de absorção de poucas linhas



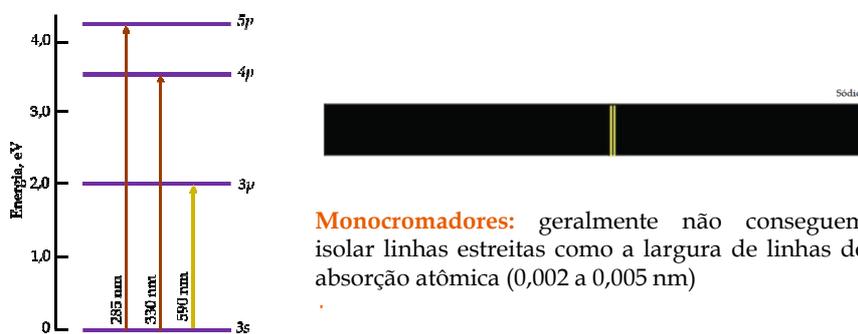
Espectroscopia de Emissão Atômica

Espectrofotômetros de Absorção Atômica



Espectroscopia de Absorção Atômica

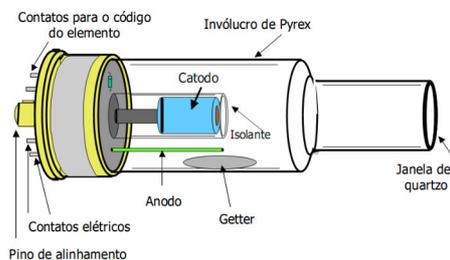
Seleção das fontes de linhas



Monocromadores: geralmente não conseguem isolar linhas estreitas como a largura de linhas de absorção atômica (0,002 a 0,005 nm)



Lâmpada de Catodo Oco



Contém gases **Ne** ou **Ar**, em uma pressão de ~130 – 700 Pa (1 – 5 Torr)

Cátodo: feito do elemento cujas linhas de emissão são desejadas

- ~500 V aplicados entre o ânodo (Tungstênio) e o cátodo (metal do analito): **gás é ionizado e cátions do Argônio são acelerados na direção do cátodo**

- Cátions atingem o cátodo **expelindo átomos metálicos do cátodo para a fase gasosa**



Lâmpada de Catodo Oco



átomos metálicos expelidos podem voltar para o catodo ou depositar nas paredes da lâmpada

Átomos na fase gasosa: são excitados por meio de colisões com elétrons de alta energia



Fótons emitidos tem a mesma frequência que a radiação absorvida pelos átomos do analito em uma chama (Atomizador)

Linha de emissão da lâmpada mais estreita que linha dos átomos na chama
≈ **MONOCROMÁTICA**

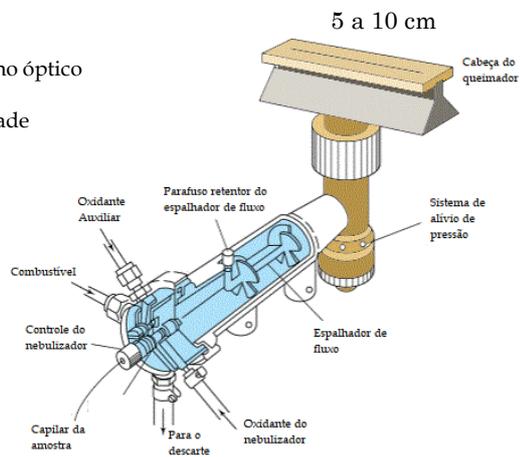


Espectroscopia de Absorção Atômica

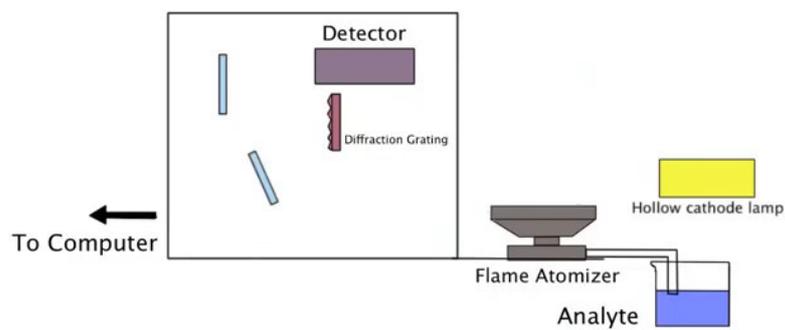
Atomizadores de chama

Queimador de fluxo laminar

- ✓ Fluxo estável e longo caminho óptico
- ✓ Aumentam a sensibilidade
- ✓ Aumentam a reprodutibilidade

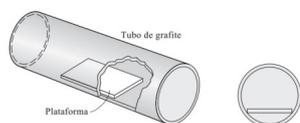
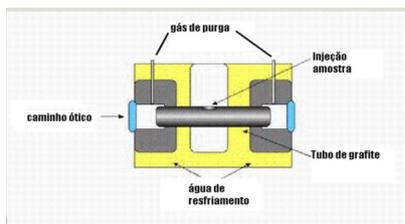


Espectroscopia de Absorção Atômica



Atomizadores Eletrotérmicos

Forno de Grafite (GF AAS)

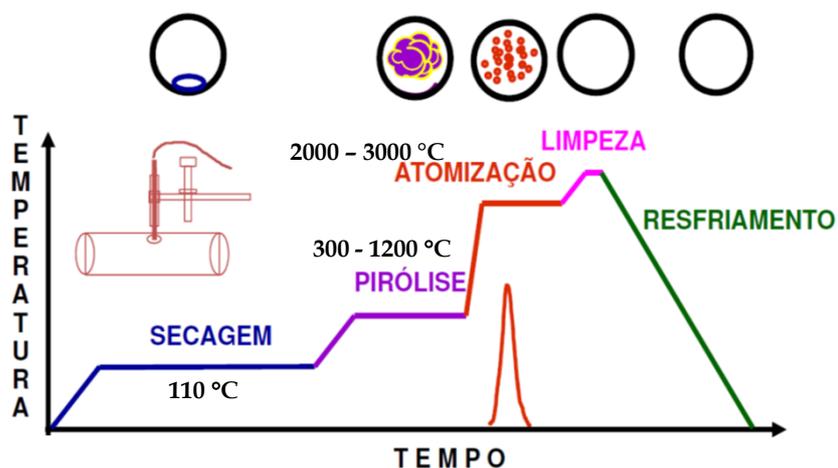


- ✓ Fornos tubulares pequenos e aquecidos eletricamente
- ✓ 5 cm de comprimento e diâmetro interno em torno de 1 cm
- ✓ A atomização ocorre em um tubo cilíndrico aberto em suas duas extremidades e que contém um orifício central para a introdução da amostra

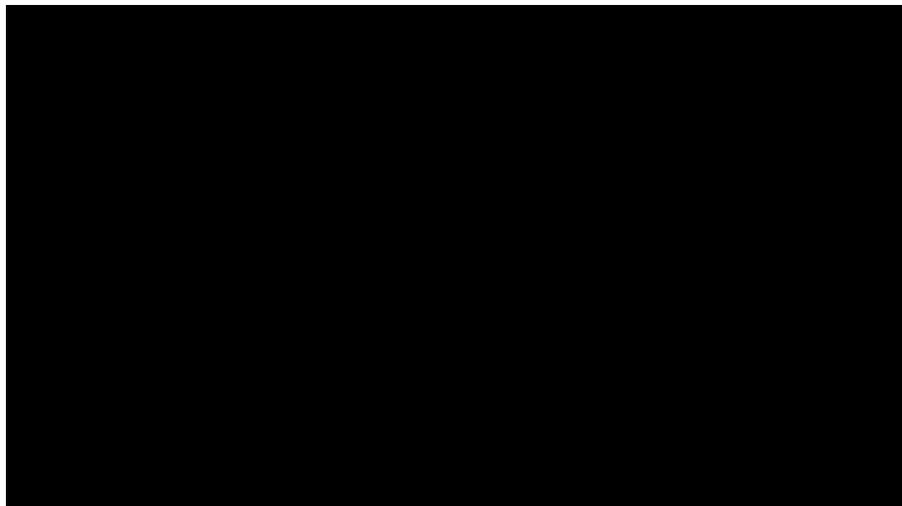


Atomizadores Eletrotérmicos

Etapas do Forno de Grafite (GF AAS)



Atomizadores Eletrotérmicos



EAA com Chama *vs* EAA Forno de Grafite



- ✓ Só se poder aplicar em soluções
- ✓ É necessário um volume de amostra superior ao utilizado na câmara de grafite
- ✓ Boa precisão
- ✓ Mais rápido



- ✓ Sensibilidade cerca de 100 a 1000 vezes maior
- ✓ Permite efetuar as determinações com volumes de amostra menores (10 – 20 μL)
- ✓ Permite fazer determinações diretamente em amostras sólidas
- ✓ Equipamento de maior custo



Aplicações da Espectroscopia Atômica

- **Análises clínicas:** sangue, urina, cabelo
- **Análises forenses:** Pb (projéteis), elementos tóxicos (envenenamentos)



- **Medicamentos e cosméticos**



- **Amostras ambientais:** águas, solos, rochas, sedimentos, ar atmosféricos (chaminés)

- **Alimentos naturais e/ou processados**



Preparo de Amostra



o Preparo de amostras

- Solubilização
- Extração
- Diluição
- Pré-concentração

Objetivo

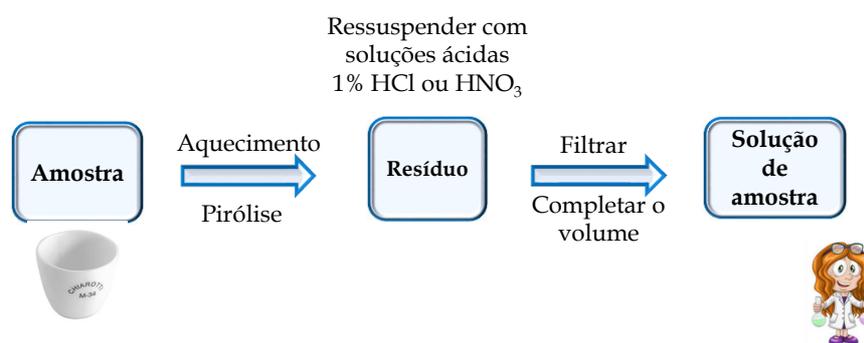
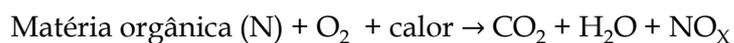
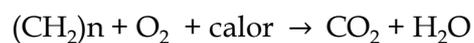
Decomposição da matéria orgânica que possa impedir a determinação dos elementos de interesse (analitos)

90 - 95 % da amostra é composto por material orgânico, como carboidratos, proteínas e gorduras



Preparo de Amostra

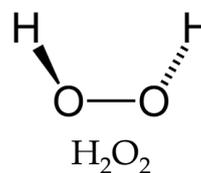
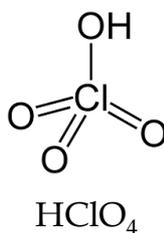
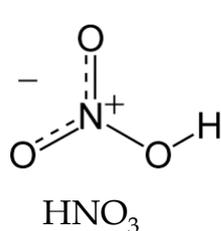
Decomposição por via seca (em muflas)



Preparo de Amostra

Decomposições por via úmida

Agentes oxidantes



Preparo de Amostra

Sistema aberto



Digestão por 3 - 12 h ou mais.....

Baixo custo de instrumentação



Sistema fechado

Menor contaminação pelo ar

Não há perdas de elementos por volatilização

Menor consumo de ácidos de alta pureza



Preparo de Amostra

Sistema fechado assistido por micro-ondas



Menor tempo de preparo de amostras

Menores teores de carbono residual



Análise Quantitativa

Atomic Absorption Spectroscopy

Espectroscopia atômica



Fornecer informação sobre a composição elementar da amostra

UV/Vis e Infravermelho, fornecem informação sobre grupos funcionais da molécula, mas nenhuma informação elementar

- **Espectroscopia atômica:** empregada na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos
- Métodos rápidos e de alta seletividade
- Determinação simultânea de vários elementos
- Métodos automatizados
- Primeira etapa é a **atomização** (amostra convertida em átomos ou íons em fase gasosa) - **ETAPA CRÍTICA**
- Átomos no estado gasoso não rotacionam nem vibram ⇒ **só transições eletrônicas** ⇒ maior seletividade



Referências



SKOOG, D.A., WEST, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R. Fundamentos de Química Analítica. São Paulo, Thomson Learning, 2007.

VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa, Guanabara, Rio de Janeiro , 1992.

HARRIS, Daniel C. Análise Química Quantitativa, Edição. LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro-RJ, 2005.

