



Lei de Lambert-Beer → mede a absorção

Relação teórica base dos métodos que envolvem absorção de radiação

• Sem espalar a absorção → $I_0 = I_1$ → $T = 1$ (total absorção)
 $A = 0$

Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

A quantidade relativa de radiação de um determinado c.d.o. absorvida quando passa através de uma amostra depende da:

- * distância que a radiação tem de atravessar na amostra (b - percurso óptico)
- * quantidade da espécie absorvente existente na amostra (C - concentração do analito)
- * capacidade da espécie absorver a radiação (a - absorvidade)
- a - constante para um determinado comprimento de onda e solvente

a $A = a b c$

Como se pode estimar a concentração desconhecida de uma analito numa solução a partir da sua absorvância?

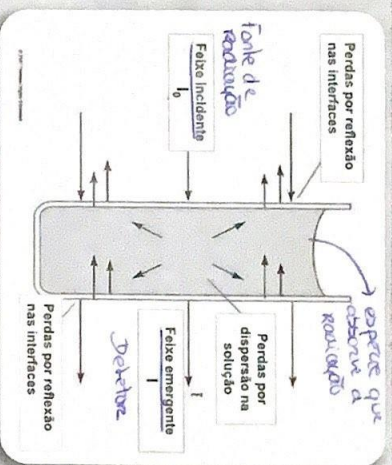
$A = a b c$

• A absorvância relativa → linearmente com a concentração

Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

Não varia linearmente, logo, não mede

Esquema dos processos que ocorrem quando um feixe de radiação incide numa célula que contém uma solução absorvente



Transmitância
 $T = I / I_0$

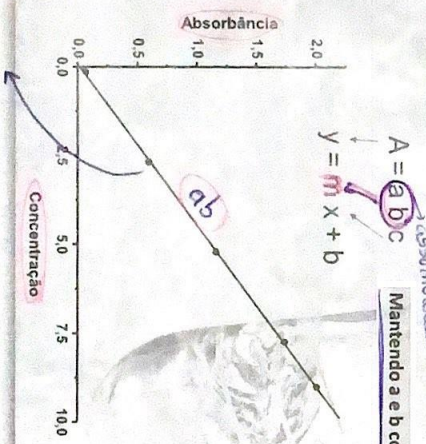
Absorvância
 $A = -\log T = -\log (I / I_0)$

Lei de Lambert-Beer
 $A = -\log T = a b c$
 em que
 a - absorvidade
 b - percurso óptico

• $I < I_0$ → parte da radiação incidente foi absorvida, logo a redução de I é menor.
 • Concentração → $\downarrow I$; $\oplus$ Absorção

Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

Curva de calibração



Mantendo a e b constantes

A vs C
 Declive $m = a b$
 absorvidade relacionada com a sensibilidade analítica

Método de alta sensibilidade: para uma determinada concentração tem um valor mais elevado para a absorvância.

• Obedece à lei de Lambert-Beer



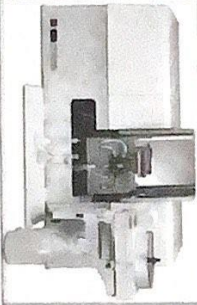
T1

Determinação do teor em cálcio por
Espectroscopia de Absorção Atômica em águas
de consumo humano

Método de calibração externa

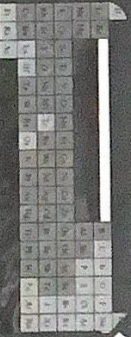
Espectrofotometria de absorção
atômica com chama – ar: acetileno

E. A. A. c/drama → espectrometria de absorção atômica com chama
para determinar metais



O que é Espectroscopia
de absorção Atômica?

O que se pode determinar com
estes métodos?



Qual o problema????

Análito:

Para



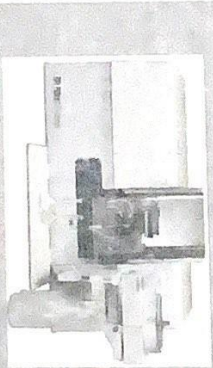
Amostragem

Amostras:



Requer a preparação das
amostras?

Qual a metodologia para resolver
o problema????



Espectrofotometria de absorção
atômica com chama – ar: acetileno

Principais Áreas de
Aplicação da
Espectroscopia
Atômica

Anál. Alimentar
Agricultura

Análises Ambientais
Biomonitorização

Oxalatos

Semicondutores

Indústria Química e
outras

Indústria Petroquímica

Anál. Ind.
Farmacêuticas

Fundamentos das técnicas de Absorção Atômica

Para proceder às medições é necessário que:

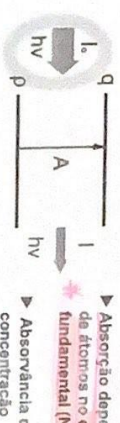
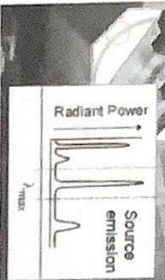
a amostra a analisar se encontre na forma de vapor atômico

Como se consegue o vapor atômico

Fornecendo energia térmica suficiente à amostra, de forma a dissociar os compostos químicos em átomos livres

Na solução não temos os átomos na forma atômica, logo o átomo pelo seu

uso da chama 1400°C



A radiação proveniente de lâmpada emite a(s) r(á)s característicos do elemento

Essa radiação é absorvida pelos átomos livres, não excitados

A absorção é medida pela diferença entre o sinal transmitido na presença e na ausência do elemento.

De estarem no estado excitado, não vão absorver radiação.

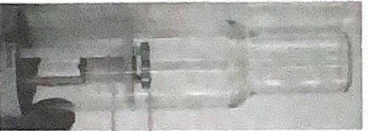
Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Sistema de Emissão.

Diagrama esquemático

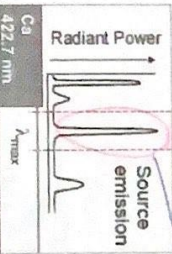
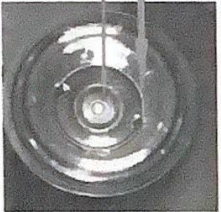


Lâmpada de cátodo oco

Ca



Ânodo de Tungstênio



Lâmpadas mais vulgares em EAA

A lâmpada emite o espectro de emissão do elemento e do gás de preenchimento

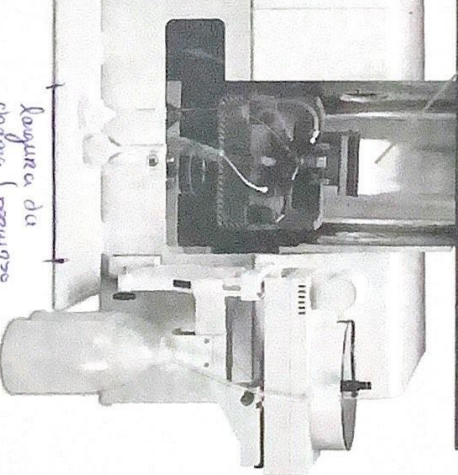
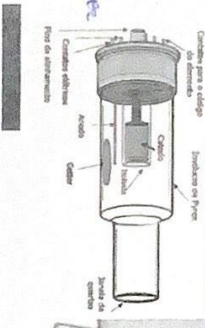
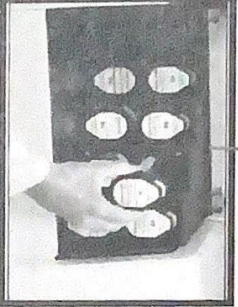
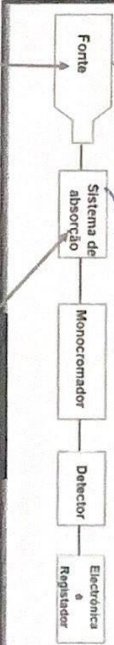
Os átomos no estado excitado têm muita energia cinética e é a emissão da radiação que vamos usar na análise.

A risca com muita intensidade parece na luz logo, devemos escolher esta.

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama

tenho a lâmpada; para cada elemento tenho que ter um espectro de emissão para cada elemento

onde tenho a amostra



longura da chama (cm)

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama

Diagrama esquemático



Atomização: Processo de conversão da amostra em átomos livres no estado gasoso

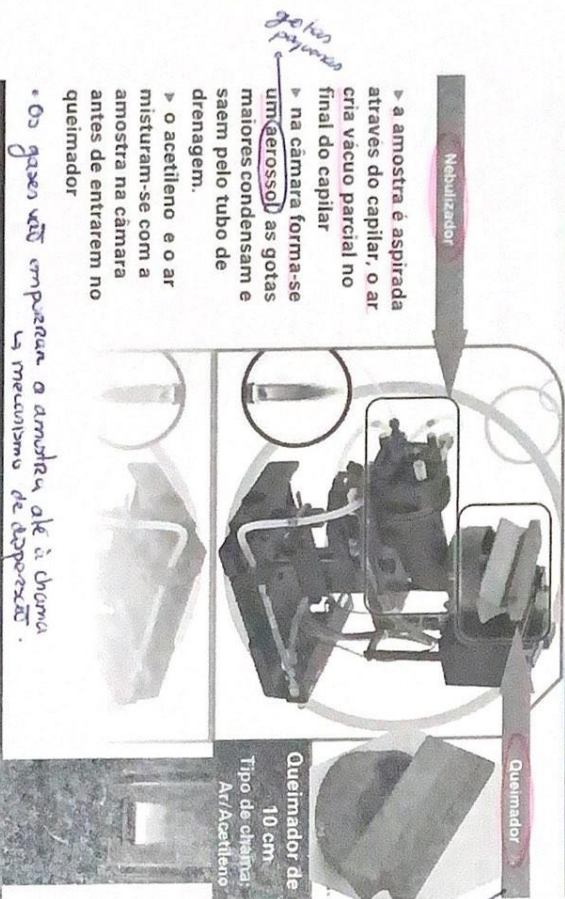
Ca no estado gasoso

Como é que a amostra é convertida em átomos no estado gasoso?

Fornecendo energia térmica Chama de ar acetileno



Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Nebulizador / Queimador

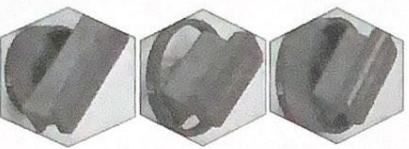


Os gases vão aquecer a amostra até à chama e mecanismos de absorção.

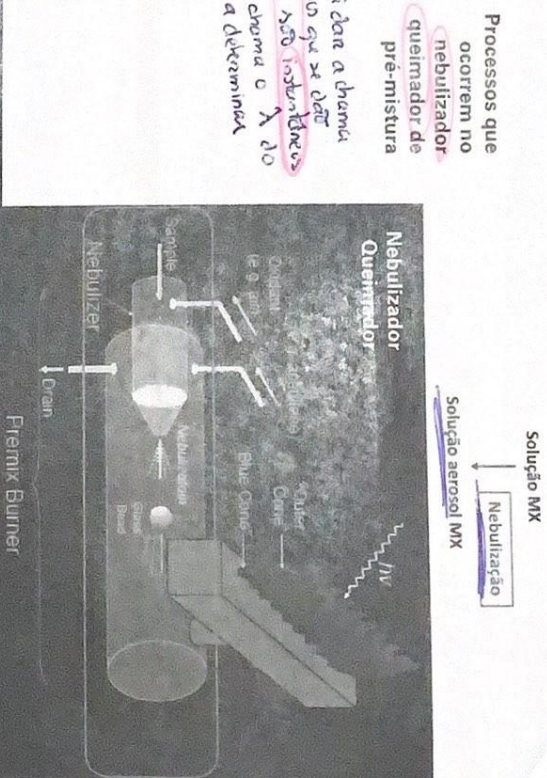
Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama

Queimador de pré-mistura

- Queimador com normalmente 5 ou 10 cm de comprimento
- Chama relativamente estável
- É bom em termos de reprodutibilidade
- Em termos de sensibilidade e limites de detecção (ppm), outros métodos de absorção/emissão atômica que serão estudados posteriormente são melhores, isto porque neste método:
 - Uma grande parte da amostra é perdida pelo tubo de drenagem, a eficiência global de conversão atômica em relação aos iões presentes na solução aspirada é cerca de 0,1%
 - O tempo de residência na chama é relativamente curto ($\sim 10^{-4}$ s)

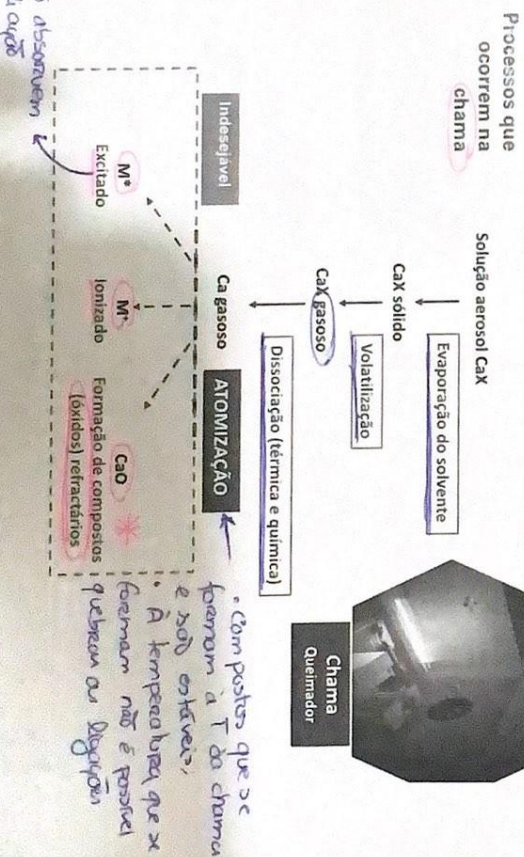


Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Nebulizador / Queimador



Os gases vão aquecer a amostra até à chama e mecanismos de absorção.

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Chama



Nota: apenas 5-10 % da amostra aspirada atinge a chama

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Chamas

Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno HC≡CH	Ar	2.400-2.700
Acetileno	Oxido nítrico, N ₂ O	2.900-3.100

Chamas mais utilizadas para fins analíticos:

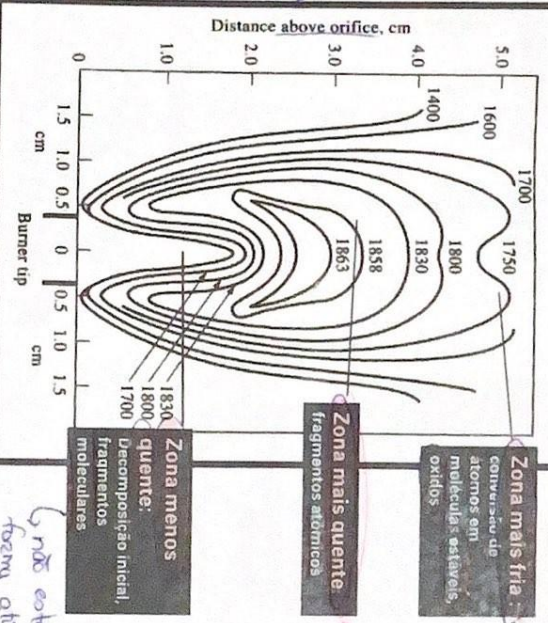
ar-acetileno (maior quantidade de ar, Temp mais elevada)
 N₂O-acetileno (T elev, redutora)
 Se houver (+) ar diminui o acetileno

Chamas com temperaturas elevadas podem causar a ionização dos átomos gasosos

Chamas com temperaturas elevadas devem ser utilizadas para elementos que formam compostos refratários

Oxigênio ↑ probabilidade de se formarem óxidos, como tal alguns chamados sem O₂, daí se chama "chama redutora"

Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - Chama vs Temperatura



Zona mais fria: contém a maioria de átomos em moléculas estáveis, óxidos

Zona mais quente: fragmentos atômicos

Zona menos quente: decomposição inicial, fragmentos moleculares

Se não estiver na forma atômica

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Chama

Chama e Temperatura

Funções da chama
 vaporizar/atomizar → EAA

Efeitos da Temperatura

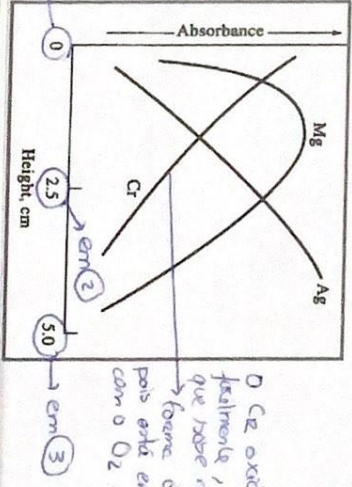
Temp. elevadas aumentam a atomização e a sensibilidade mas podem levar a ionização dos átomos

A ionização será uma vantagem ou desvantagem?

Ionização → desvantagem: não absorvem radiação.
 A ionização e flama pode aumentar a sensibilidade da técnica, mas em alguns casos, a formação excessiva de íons pode levar a interferências ou a flama instável.

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Altura do queimador

A melhor zona para a atomização não é a mesma para todos os elementos devido à maior ou menor facilidade em se oxidarem



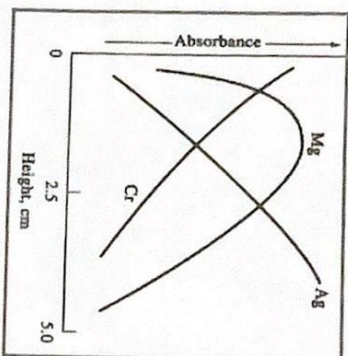
O Cu oxida facilmente, a medida que passa no queimador, forma óxido, pois está em contato com o O₂.

Elementos que se oxidam facilmente, a maior atomização ocorre na zona mais próxima/abaixo da saída do queimador

Elementos que se oxidam com menor facilidade, a maior atomização ocorre na zona mais afastada do queimador

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Altura do queimador

Perfil da absorvância em função da altura da chama



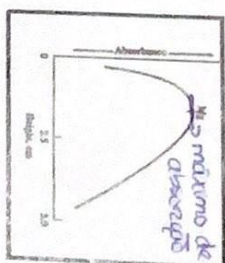
BETTER MINDS

Consequências:

- ▶ a sensibilidade varia com o elemento
- ▶ É necessária a otimização da posição do queimador para cada elemento
- ▶ torna a detecção multi-elemento difícil

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Altura do queimador

Perfil da absorvância em função da altura da chama



Ex. O Mg apresenta um máximo de absorção quando se utiliza altura do queimador de aproximadamente de 2 cm.

Inicialmente, o aumento da absorvância deve-se ao aumento do número de átomos produzidos com o aumento de tempo de exposição ao calor da chama.

Ao alcançar a zona secundária de combustão da chama, o Mg começa a oxidar-se, significativamente, diminuindo assim a absorvância, uma vez que os óxidos formados não absorvem ao mesmo comprimento de onda do átomo de Mg.

Para se obter a sensibilidade máxima, a altura do queimador deve ser ajustada de forma a se obter a absorvância máxima.

UNIVERSIDADE
FACULDADE DE
CIÊNCIAS
Departamento de
Química

T1

Determinação do teor em cálcio por Espectroscopia de Absorção Atômica em águas de consumo humano

Aspectos Experimentais

Preparação das Soluções Padrão - Método dos Padrões externos

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$



A partir da solução preparada anteriormente, preparar seis soluções padrão (50 mL) com as seguintes concentrações: 0.25; 0.5; 1.0; 1.5; 2.5; 5.0 ppm.

Optimizar a

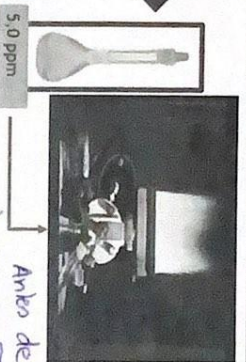
Otimização das condições operacionais

Otimizar a razão de ar-acetileno

Utilizando o padrão de concentração mais elevada

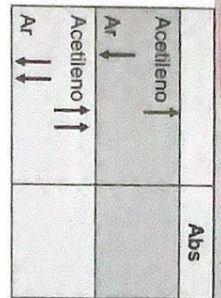


Aparelho usado no laboratório permite controlar apenas a quantidade de acetileno (ar indiretamente)



Anko de paacder
à observação da absorvância,
tñhe que otimizar.

O que se pretende:



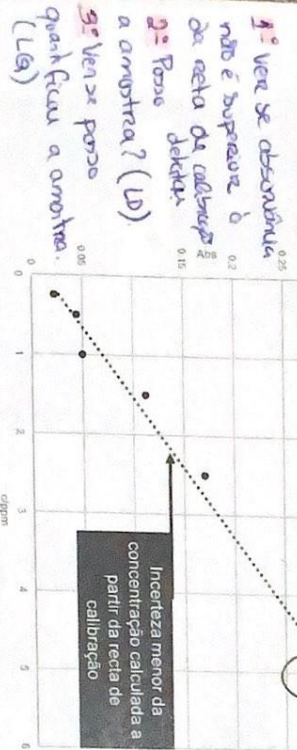
valor máximo de absorvância (para a → tñho o problema de formação da óxido de cálcio, portanto aumento maior eficiência de atomização (ou seja, a existência de um maior nº de átomos livres na chama).
↑ ar acetileno para ↓ T

Na chama ao diminuir o O₂ diminui temperatura diminui

Tratamento de Resultados – Métodos dos padrões externos

$x = 0,995 \rightarrow$ sem validação vertical, logo temo que desprezar pontos.

Abs(padrão) < 0.3



Abs(amostra) = 0.8

Leituras das soluções padrão e Amostras

Valores de absorvância obtidos para as soluções padrão (3 leituras)

Concentração (ppm)	1ª	2ª	3ª
0.30			
0.50			
1.00			
1.50			
2.50			
5.00			

1ª aspiramos o líquido para absorvemos o 3º
água destilada
2ª leitura da solução padrão

Valores de absorvância obtidos para as amostras (3 leituras)

	1ª	2ª	3ª
Água da torneira			
Água			
Sem Diluição			
Diluição 1:100			
Diluição 1:50			

Exemplo: a que se encontra no centro da calibração.
Temos que diluir quando a amostra está forte.

Tratamento de Resultados

Até os de efetuar os cálculos certifique que os valores de absorvância obtidos para as amostras são superiores aos dos limites de detecção e quantificação

Valores dos Limites de detecção e quantificação do método usado para a determinação do Ca

	Abs	Conc./ppm
Limite de detecção	0,0044	0,036
Limite de quantificação	0,010	0,121

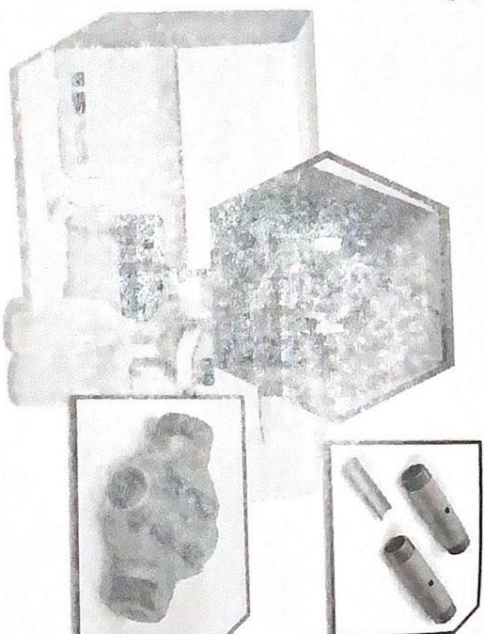
Alterativa: Utilizar uma chama redutora, pois esta não leva à formação de óxido refratados e a larg T mais elevadas.

A partir de uma determinada T, relativamente baixa, vai de ~~temperatura~~ deixar de haver energia para quebrar as ligações das moléculas, o que vai fazer com que a absorvância diminua.

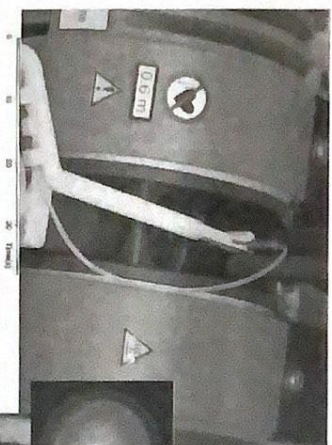
Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama



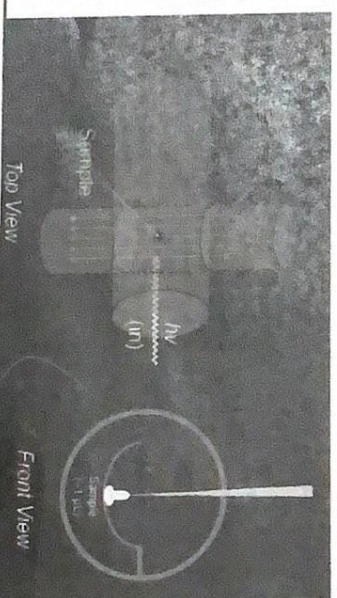
Atomizador
Electrotérmico
Câmara de Grafite



Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Câmara de Grafite



Atomizador
Electrotérmico
Câmara de Grafite

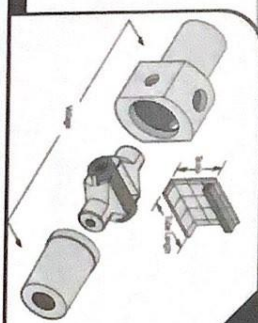


BETTER MINDS



Interior da Câmara

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama - Câmara de



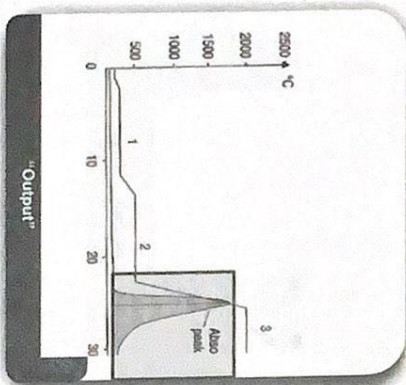
Transmissão de luz através da amostra e do sistema de absorção de luz. A luz é absorvida pela amostra e o sistema de absorção de luz. A luz é absorvida pela amostra e o sistema de absorção de luz.

(ETAC)

7. A câmara de gratic
de valcoas inferiores,
da ordem dos pp²

→ Charma: fpm

BETTER MINDS
The members know a difference



O PROCESSADOR (computador) permite identificar o sinal analítico na forma de "pico" e compará-lo com o dos padrões

x Utilizar ÁREA ou ALTURA

con a forma como coloca a ametrilha.

Nota: Se não temper convenientemente o hdo usa tu o **EFEITO MEMÓRIA** por tanto rebo de amonstra é qe vai interferir na amonstra seguinte.

Limites de detecção

Câmara de Grátis
relacion, vs Chama/
o coloca a tra pbb

Element	Phase AA	GPAA	Element	Phase AA
Ag	1.5	0.005	Mo	45
Al	45	0.1	Na	0.3
As	150	0.05	Nb	1500
As	0	0.15	Nd	1500
B	1000	20	Ni	6
Ba	15	0.35	Os	75000
Be	1.5	0.008	P	0.5
Bi	30	0.05	Ph	1.5
Br			Fe	30
C	1.5	0.01	Fy	7500
Ca	0.8	0.002	Fe	60
Cd			Ph	3
Ce			Re	750
Cl	9	0.15	Re	6
Co	3	0.004	Ru	180
Cu	15		Sa	
Cu	1.5	0.014	Se	45
Dy	50		Se	30
Er	60		Se	100
Eu	30		Si	90
Fe	5		Sm	5000
Fe	75	0.06	Sn	150
Gd			Te	3
Ge			Ta	1500
Ge	1000		Tb	9000
Ge	300		Tb	30
Ge	300		Th	
Ge	300	0.6	Th	75
Ge	60		Th	
Ge	30		Th	15
Ge	300		Th	15000
Ge	30		Th	60
Ge	30		Th	0.1

inflections
open

- Durante a metulose, a cintra é introduzida

uma névica de gotículas
finas, aumentadas a

disponível para a abrangência
Na etapa da abrangência,

Esses átomos, agora no estado gasoso, podem absorver a radiação emitida por outros átomos da amostra. São chamados de átomos de reserva.

2) A amostra líquida é transformada em vapor antes de ser introduzida na câmara de gás.

- **NEBULIZAÇÃO** → envolve a transformação de amostra líquida em uma névoa fina de gotículas
- **ATOMIZAÇÃO** → conversão de amostras líquidas em gotículas individuais

É importante não confundir os processos de "nebulização" e de "atomização".

- 1- Descreva o processo de nebulização e de atomização na chama?

a) apenas uma / do que as pre-filas na forma

5) A EAAGS utiliza uma chama eletrolítica (+) queima e estale o que fornece a cabo magado,

Comparando a E. absorção atômica com chama (EAAC) e câmara de grafite (EAACG), explique por que é que :

a) a eficiência de atomização é muito baixa na chama.

b) a EAACG é mais sensível do que EAAC.

c) a análise utilizando EAACG é geralmente mais lenta (>2-3 minutos/amostra) do que a efectuada por EAAC (alguns segundos).

c) Na EACG passa a radiografar sem que os dentes sejam como na chuma

Tempo de resposta → tempo que os alunos ficam na sala final

e mais
demorando
porque tem
que deixar
que o fno
que o fno
que o fno

Atomização com Câmara de Grafite

Vantagens

- ▶ Toda a amostra é atomizada e isto tem duas vantagens

- ▶ Podem ser analisadas amostras pequenas

- ▶ Obtem-se sensibilidades mais elevadas



Qual o problema de se adicionar toda a amostra ao tubo?

- ▶ Estamos a adicionar tb a matriz, cujos produtos da sua queima podem bloquear o percurso óptico e interferir com as medidas de absorção.

Desvantagens

- ▶ Efeitos de memória
- ▶ Contaminação com a amostra anterior quando o tubo não é limpo convenientemente entre análises



Qual o inconveniente de ter que efectuar um programa de temperatura?

- ▶ Perdas do analito por volatilização do analito sob forma de sais sobretudo em presença halógenos (Adição de modificadores de matriz)

- ▶ Perdas do analito por volatilização do analito sob forma de sais sobretudo em presença halógenos (Adição de modificadores de matriz)

Espectroscopia de Absorção Atômica

EAA

Chama vs Câmara de grafite

ppm

←

Chama	Câmara de grafite
Sinal Contínuo (*)	Sinal Pulsado
1-5% da amostra aspirada é atomizada	100% da amostra atomizada
mL de amostra	µL de amostra
Tempo de residência curto (ms)	Tempo de residência longo (s)
Menor sensibilidade	Maior sensibilidade

→ ppb

Limite de detecção: 1-20 ng/mL (0,001-0,02 ppm)	Limite de detecção: 0,002-0,01 ng/mL (2-10 ppb)
Maior precisão (~1%)	Menor precisão (~5-10%)
Análise de amostras líquidas	Análise de amostras líquidas e sólidas

(*) existem aparelhos mais recentes que permitem sinais pulsados

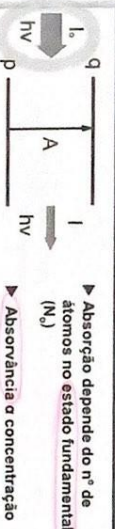
Espectroscopia de Emissão Atômica

Fundamentos

Para proceder às medições é necessário que a amostra a analisar se encontre na forma de vapor atômico, o que se consegue fornecendo energia térmica suficiente à amostra, de forma a dissociar os compostos químicos em átomos livres

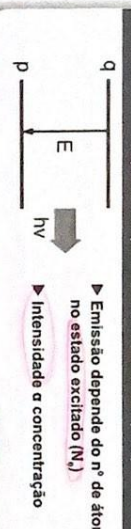
é como se encontra numa panela de átomos

Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)



- ▶ Absorção depende do n° de átomos no estado fundamental (N_0)
- ▶ Absorvância $\propto$ concentração

Espectroscopia de Emissão Atômica (EEA)



- ▶ Emissão depende do n° de átomos no estado excitado (N_q)
- ▶ Intensidade $\propto$ concentração

Espectroscopia de emissão atômica com chama

Espectroscopia de Emissão Atômica

EAA Absorvância proporcional ao nº de átomos no estado fundamental N_0

A concentração é proporcional a N_T

EEA

Intensidade proporcional ao número de átomos que estão excitados N_e

Função de distribuição de Boltzmann

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_e}{g_0} e^{-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}$$

Peso estatístico representa a probabilidade de um e estar num dado nível (nível 0 e e) (calculado da mecânica quântica)

Estimar: população relativa do estado fundamental (N_0) e o estado excitado (N_e) a uma dada temperatura da chama

Qual dos átomos é que seria provável que se conseguisse analisar por emissão atômica?
 $\rightarrow Na \rightarrow \uparrow$ nº de átomos no estado excitado

3000K
 • o nº de átomos no estado excitado aumenta significativamente mas ainda há no estado fundamental bastante átomos.
 No estado excitado continuam a ser poucos.

Impacto da distribuição de Boltzmann

Valores de N_e/N_0 para diferentes linhas de ressonância

Line (nm)	2000 K	3000 K	10,000 K
Na 589.0	9.9×10^{-6}	5.9×10^{-4}	2.6×10^{-1}
Ca 422.7	1.2×10^{-7}	3.7×10^{-3}	1.0×10^{-1}
Zn 213.8	7.3×10^{-10}	5.4×10^{-6}	3.6×10^{-3}

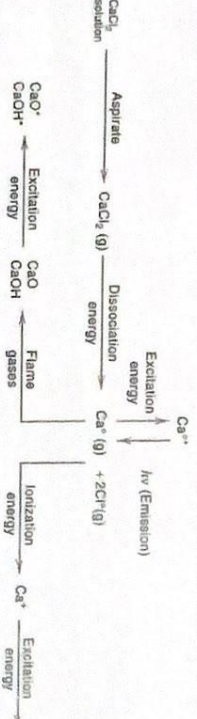
Os átomos, no estado gasoso, estão quase todos no estado fundamental (99% no estado fundamental)

Fracção de átomos excitados depende da temperatura, mas para T const

• Abs. proporcional ao N_T
 • Abs. Relativamente independente da Temp.
 • $N_e = N_T \cdot K$
 proporc. à concentração (proporc. a intensidade da radiação emitida)

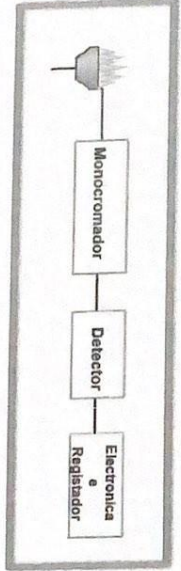
Espectroscopia de Emissão Atômica

Processos que ocorrem na chama



análise-se a altas temperaturas

Diagrama esquemático de um Espectrofotômetro de Emissão Atômica com chama



Espectroscopia de Emissão Atômica

Para a emissão atômica é necessário tempo de chama mais elevadas

Porquê???

↑ e mais átomos

Percurso óptico mais pequenos, reduz problemas com auto-absorção

O que será a auto-absorção???

A emissão de chama é apenas preferível para os metais alcalinos e alcalino-terrosos

BETTER MINDS



Limites de repres
 EAA



Limites de detecção representativos

para EAA e EEA com chama AA

Element	Wavelength (nm)	Detection Limit (ppm)	
		AAS*	FES*
Ag	328.1	0.001(A)	0.01
Al	309.3	0.1(N)	0.08
As	396.2	0.03(N)	
Ba	242.8		
Ca	267.7	0.003(A)	3
Cu	422.7	0.006(A)	0.0003
Eu	324.8	0.06(N)	0.01
Hg	459.4	0.06(N)	0.0008
K	233.6	0.8(A)	15
Mg	766.5	0.004(A)	0.00008
Na	285.2	0.004(A)	0.1
Pb	589.0	0.001(A)	0.0008
Tl	276.8	0.03(A)	
Zn	535.0		0.03
	213.9	0.001(A)	15

*Fuel is acetylene. Lintex in paraboloids indicates oxidant: A = air; N = nitrous oxide.

*Nitrous oxide-acetylene flame.

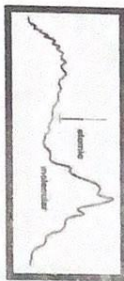
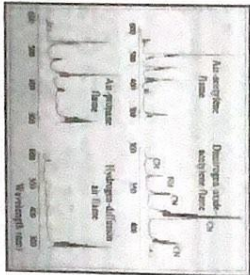
importante para fazer com duas análises

- ▶ EAA é melhor para elementos que emitem na zona do UV
- ▶ EEA pode ser melhor para elementos na zona do visível

Interferências Espectrais

Interferências Espectrais

- ▶ Absorções ou emissão de espécies interferentes que se sobrepõem ao sinal do analito
- ▶ provém de outros elementos ou moléculas
- ▶ espécies provenientes da chama ou câmara de grafite (radiação de fundo)



Técnicas de correção da radiação do fundo

- ▶ Alguns aparelhos vêm equipados para fazer correções da radiação do fundo automaticamente, e podem ser:
- ▶ Interrupção mecânica do feixe
- ▶ Correção com lâmpada de Deutério
- ▶ Correção por efeito de Zeeman

Espectroscopia de emissão / absorção atômica

Interferências

Interferências espectrais

Exemplo

- ▶ Cu (324,754 nm) e Eu (324,753 nm)

Correção

- ▶ Escolha de riscas não interferentes Cu (327,4 nm)
- ▶ Separação prévia do interferente



O que são
interferências químicas?

Exemplo?

*pernita-se
eliminar os
óxidos refractários*

Formação de outros
compostos
indesejáveis

Interferências Químicas

Determinação de cálcio na presença de fosfatos

▶ Ex. Formase $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (estrutura incerta)
refractário

▶▶▶ Usar um agente libertador → $\text{Sr}(\text{I})$ ou $\text{La}(\text{III})$

Complexar o PO_4^{3-} com Sr^{2+} ou La^{3+}
libertando assim o Ca

▶▶▶ Usar um agente protector → EDTA

Complexo EDTA-Ca

Evita a reacção do Ca com o fosfato
Decompõe-se facilmente na chama



Determinação de cálcio na
presença de fosfatos
(interferente)

Efeito da adição de La

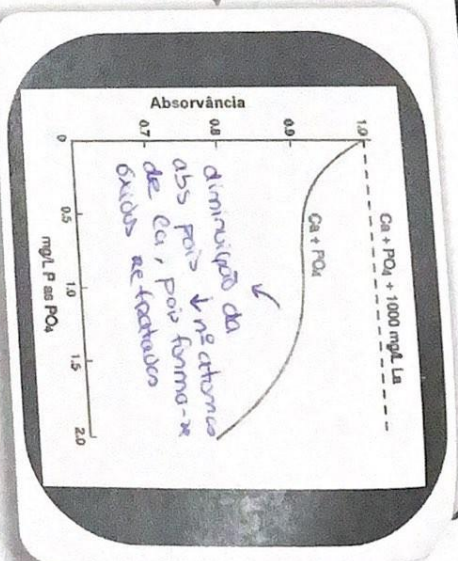
Usando a chama arc-acélio

A medida que a concentração de
fosfato aumenta a absorvância
do cálcio diminui

▶ Para corrigir esta interferência
química, pode:

usar-se uma chama N_2O -acetileno
e/ou
adicionar-se uma concentração
elevada de lantânio

chama redutora



La liga-se ao PO_4^{3-} e liberta o Ca,
tornando a abs. independente da
quantidade de PO_4^{3-}

Agente libertador

Interferências
Químicas

Chama

Minimização
dos
interferentes

As Interferências Químicas são produzidas pela
formação de qualquer composto que impede, pelo menos
parcialmente, a atomização de um dado elemento

Vários processos químicos podem ocorrer durante a
atomização. Alguns destes processos podem ser controlados
pela escolha criteriosa das condições operacionais

1 Formação de espécies refractárias
(compostos estáveis, T_{eb} elevadas):
ex. óxidos e hidróxidos refractários/sulfatos e fosfatos
de Cálcio

▶▶ podem ser minimizados aumentando a T da chama

▶▶ podem ser minimizados usando agentes modificadores da
matriz:

Agentes protectores - formam espécies voláteis com o analito
Agentes libertadores - reagem com os interferentes

Interferências Químicas

Camara de Grafite

A **pirólise** (destruição da matriz) é a etapa que elimina os compostos interferentes, assim, quanto maior a temperatura melhor. No entanto, ao aumentar a temperatura, também, aumenta o perigo de vaporizar os elementos que queremos medir.



Perda do analito por volatilização o que reduz a eficiência da atomização

► Adicionar **modificadores de matriz**

Aumentar a volatilidade da matriz

Restringir a volatilidade dos elementos a analisar.

BETTER MINDS



Interferência de ionização

Interferência de ionização



O que são **interferências de ionização**?

Interferências → reagem-se a situações em que a ionização de espécies na amostra afeta a precisão das medidas a serem feitas.

Interferências de ionização

Potencial - energia que precisa para se ionizar

Supressão de ionização → escolhemos os elementos e elevamos a sua concentração.

Elemento	Potencial Ionização	Concentração mg/L	% Ionizado	
Ba	9,3	2	Ar/Retileno	N2O/Retileno
Mg	7,5	2	0	6
Ca	6,1	5	3	43
Sr	5,7	5	13	84
Ba	5,2	30	-	86
K	4,3	-	-	-

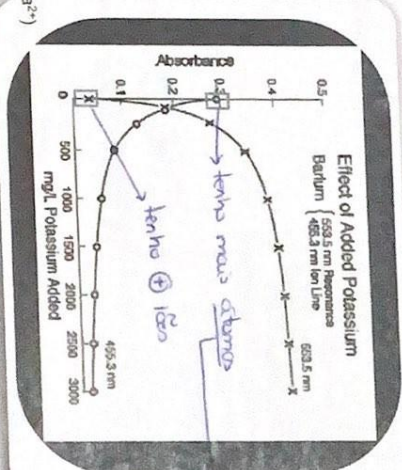
Potencial de ionização baixo → ioniza-se facilmente



Determinação de Ba
Efeito da adição de K
Usando a chama ac-selênio

Aumentando a quantidade de K adicionada

aumento da Abs (553,5 nm) → Ba
diminuição da Abs (455,3 nm) → (Ba²⁺)



Aumento do n° de átomos no estado fundamental à medida que a formação do íon é suprimida com a adição de uma concentração elevada de K

Interferência de ionização

Interferências de ionização

Os metais alcalinos e alcalino terrosos ionizam mais rapidamente (a energia para a ionização é baixa)

potencial de energia de ionização é baixo

As interferências de ionização ocorrem quando a temperatura da chama tem energia suficiente para provocar a remoção de um electrão do átomo, criando assim um ião, diminuindo assim o nº de átomos que estão:

- x no estado fundamental (na absorção atómica) - reduzindo o sinal na absorção de radiação
 - x no estado excitado (na emissão atómica) - reduzindo o sinal na emissão de radiação
- diminuição da sensibilidade e linearidade

A interferência de ionização pode ser controlada pela adição de um excesso de um elemento que ionize facilmente aos brancos e às soluções padrão e amostras.

A adição de soluções de um elemento facilmente ionizável adicionará e livres a chama o que suprimirá a ionização do elemento em estudo.

Interferência de ionização

Interferências - Grau de ionização dos metais às temperaturas das

Element	Ionization Potential, eV	Fraction of atoms ionized	
		2000 K	3500 K
Ca	3.893	0.01	0.06
Rb	4.176	0.004	0.14
K	4.339	0.003	0.66
Na	5.138	0.0003	0.26
Li	5.390	0.0001	0.18
Ba	5.210	0.0006	0.41
Sr	5.692	0.0001	0.21
Ca	6.111	3×10^{-5}	0.11
Mg	7.644	4×10^{-7}	0.01

Os elementos mais problemáticos no que diz respeito a este tipo de interferência são os átomos de metais alcalinos e alcalino-terrosos porque se ionizam facilmente.

Interferência de ionização



Q1
Este tipo de interferência poderá ser mais problemática para a técnica de absorção atómica ou de emissão atómica?

Q2
Podem ser usadas chammas mais frias para eliminar as interferências de ionização?

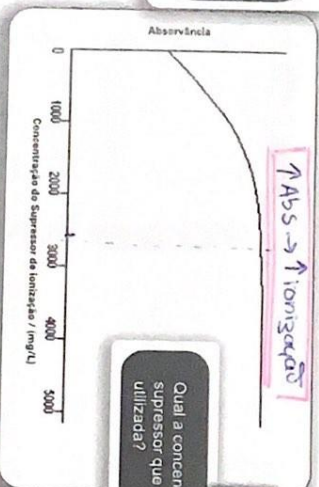
Quais as possíveis consequências?

Q1 → Para a de emissão, uma vez que usamos T mais elevadas;

Q2 → Sim podemos usar para diminuir as interferências, no entanto estas afetam a corrente. O mais eficaz é utilizar suportes de ionização.

Indicada o valor da concentração de cada elemento B, as tabelas soluções com igual concentração de B e a concentração crescente de um supressor de ionização.

- exatidão de 2500 mg/L



Q1
Qual a concentração do supressor que deve ser utilizada?



Supressores de ionização

Usam-se: metais alcalinos (Ca, K, Na, Rb, etc) que têm potenciais de ionização muito baixos (ver tabela)

Na prática: Adiciona-se aos brancos, às amostras e aos padrões a mesma quantidade do supressor de ionização. A concentração do supressor deve ser elevada.

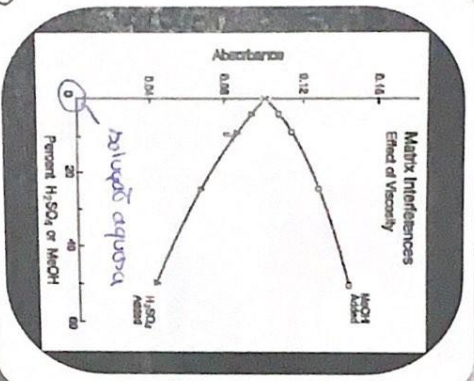
Interferência de Matriz



Interferência de matriz – Efeito da viscosidade
- Efeito da presença de Metanol ou de ácido sulfúrico

- ▶ A adição de metanol aumenta o sinal de absorvância porque aumenta a eficiência de nebulização a assim aumenta a quantidade da amostra que entra na chama
- ▶ A adição de H_2SO_4 aumenta a viscosidade da solução e diminui a absorvância

Compensar interferências de matriz, as soluções amostra e padrão devem ter matrizes semelhantes



Preparação das amostras

- ▶ Soluções aquosas não necessitam de tratamento especial
- ▶ Amostras sólida – analisadas em solução aquosa/ meio ácido
- ▶ Amostras inorgânicas – pode ser necessário digestão ácida (Ex. HF)
- ▶ Amostras orgânicas / biológicas
 - pode ser necessário digestão ácida (ex. mistura de ácidos: HNO_3 / HCl / H_2SO_4)
 - combustão
 - digestão com micro-ondas – reduz drasticamente os tempos de digestão e a quantidade de ácidos usada
- ▶ ▶ ▶ Pode ser necessário usar metodologias para pré-concentrar as amostras.



Interferências Físicas

Recorre à adição de padrões quando não sei os constituintes da amostra? e temo efeitos máting

Correcções

- ▶ Variação do fluxo do gás
- ▶ Variação na viscosidade da amostra devido à T ou à variação do solvente
- ▶ Variação na temperatura da chama (mais importante para emissão atômica) etc.
- ▶ As soluções amostra e padrão tem que ser preparadas com o mesmo solvente
- ▶ As soluções amostra e padrão devem ter uma matriz o mais próximo que seja possível
- ▶ Geralmente ultrapassado por calibrações frequentes e método de adição padrão



temos que ter os elementos no eixo do espectro

Espectrometria de emissão com plasma indutivo

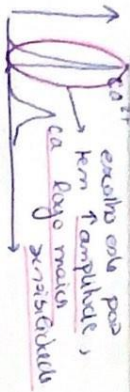
56 preciso de saber para que serve e a sua potencialidade!

Impacto da distribuição de Boltzmann

Fracção de átomos excitados depende da temperatura, mas para T const:

Valores de N_u/N_0 para diferentes linhas de ressonância

Line (nm)	2000 K	3000 K	10,000 K
Na 589.0	9.9×10^{-6}	5.9×10^{-4}	2.6×10^{-1}
Ca 422.7	1.2×10^{-7}	3.7×10^{-5}	1.0×10^{-1}
Zn 213.8	7.3×10^{-15}	5.4×10^{-10}	3.6×10^{-3}



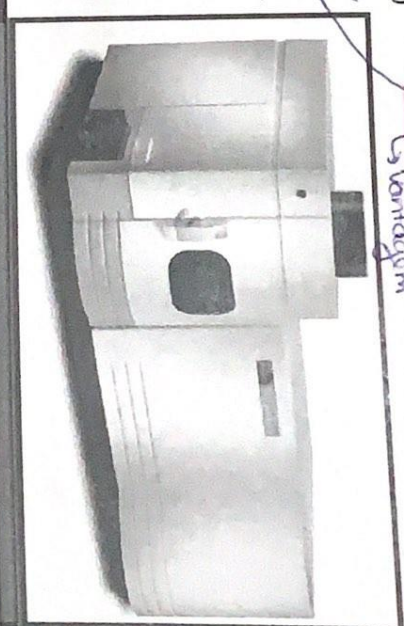
A excitação não aumenta significativamente. Se tiver uma técnica que atinja 10000 K, posso determinar todo por emissões atômicas, pois há muito átomos excitados (pendem de e-).

não se justifica usar este método apenas para analisar o elemento.

Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy

Espectrometria de emissão acoplada a plasma indutivo (ICP-AES)

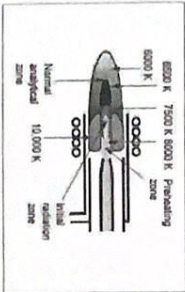
Base: O plasma de Ar gera átomos excitados e iões, estes emitem radiação característica. Analisa mais de 70 elementos (em princípio simultaneamente).



Produção do plasma

Plasma é uma pequena nuvem quente de gás Ar, formado por mecanismos de colisão entre átomos, iões e electrões num campo magnético induzido por radiofrequências

Temp. no plasma, perto da bobine indutora, 10,000 K

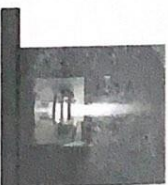


- Mais átomos estão excitados e pode ser utilizado para análise multi-elementar
- Geram-se linhas iónicas para além das atómicas



Vantagens do plasma

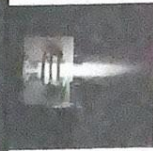
- Os átomos permanecem ~ 2 s a 4000-8000 K (~ 2-3 x mais tempo do que na chama)
- Atomização e ionização mais completa
- Menos interferências químicas
- Ambiente quimicamente inerte para a atomização
- Previne a formação de produtos secundários (ex. Óxidos refractários)
- Temperatura uniforme
- Previne a auto-absorção
- Curvas de calibração lineares num intervalo alargado de concentrações (praticamente 5 ordens de grandeza)



- Digo ao aparelho que que quero (aquecimento) e o aparelho identifica as linhas de excitação com o elemento

Vantagens do plasma

- Com uma determinada condição operacional é possível determinar dezenas de elementos simultaneamente
- Existência de várias linhas espectrais intensas para quase todos os elementos
- Permite a determinação de elementos não-metálicos (ex. Cl, Br, I, S)
- Maior sensibilidade e limites de detecção menores do que EEA ou EAA com chama



Como é que as interferências diferem da chama

- ▶ Interferências espectrais
Mais porque energias mais elevadas permitem mais transições electrónicas.



Não tem interferências químicas porque o plasma é água) Logo não tem O₂ e porque a nível T elevada.

- ▶ Interferências químicas
Menos porque temperaturas mais elevadas quebra "tudo" a átomos
este tipo de interferência é também minimizado devido à atmosfera inerte em que o processo de atomização ocorre e às temperaturas muito elevadas da fonte



Desvantagens

Interferência de matriz

- ▶ Mais complicado e mais caro em termos operacionais
- ▶ Requer uma grande especialização em termos técnicos
- ▶ O principal problema com o ICP-AES como é muito eficiente em termos de atomização e ionização obtém-se um espectro muito complexo
- ▶ Se as amostras têm uma matriz complexa, os componentes desta podem também excitar e emitir luz a c.d.o. próximos do analito

consulta de tabelas de comprimentos de onda de ICP para despiste de riscas adjacentes

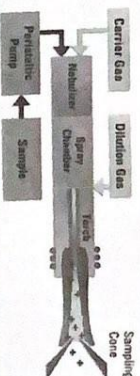
ICP-MS

Espectrometria de

Massa Acoplada a Plasma Indutivo

As pessoas para submeterem esta técnica têm de estar bem equipadas para não contaminar a atmosfera do laboratório

- A Espectrometria de Massa Acoplada a um Plasma Indutivo é uma técnica analítica multi-elementar, rápida, precisa e exacta para a quantificação de elementos vestigiais em amostras líquidas e sólidas.
- Conseguem-se analisar em simultâneo cerca de 20 a 30 elementos numa amostra.
- No plasma de Argon, os elementos presentes no analito ionizam devido às colisões com Ar⁺ e são direccionado para um espectrómetro de massas, que separa e mede os iões presentes pela razão massa/carga



Limites de Detecção Típicos do ICP-MS



http://as.parkscience.com/pdf/Download/BIO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf

Comparação entre as várias técnicas – Intervalos de detecção e de trabalho

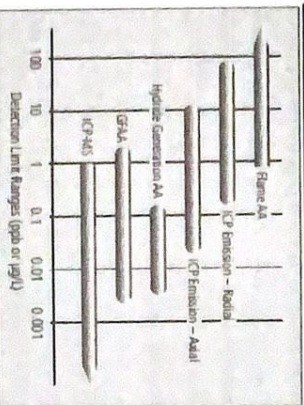


Figure 6. Typical detection limit ranges for the major atomic spectroscopy techniques

BETTER MINDS

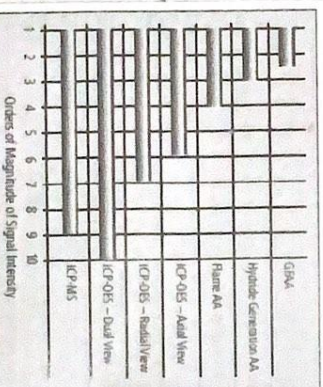


Figure 7. Typical analytical working ranges for the major atomic spectroscopy techniques

http://www.parkscience.com/pdf/Download/BIO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf

Comparação entre as várias técnicas - Escala

Table 1. Technique decision matrix.

	Flame AA	GFAA	ICP-OES	ICP-MS
How Many Elements?				
Single				
Few				
Many				
What Levels?				
High ppb				
Sub ppb				
Sub ppb-ppm				
Sub ppt				
How Many Samples?				
Very few				
Few				
Many				
How Much Sample?				
> 5 mL				
< 1-2 mL				

http://www.parkscience.com/pdf/Download/BIO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf

Exercícios
Dicas para a resolução

UV 400nm Visual 800nm CALHA

Pretende-se analisar o teor em

- A-sódio (589 nm) numa água com níveis na ordem dos mg/L
- B-magnésio (285,2 nm) numa água com níveis na ordem dos mg/L
- C-césio (852,1 nm) na ordem dos ng/L e de PPT
- D-cromo (357,9 nm) com níveis na ordem dos µg/L.

Qual(is) a(s) técnica(s) a utilizar?

- EAA com chama (UV; ppm)
- EAA com câmara de grafite
- EAA com chama (V; ppm)
- ICP-AES
- ICP-MS (PPT)

- Nesta exercício tenho que ler em conta:*
 → zona do UV e visual;
 → µg/L e mg/L
- A) EAA c/ chama
 ⇒ ppm = mg/L
 ⇒ zona do visual
 - B) EAA c/ chama
 ⇒ ppm = mg/L
 ⇒ zona do UV
 - C) ICP-MS
 ⇒ ng/L = PPT
 - D) EAA c/ chama de grafite
 ⇒ ppb = µg/L

Soluções analisadas	Abs
Ca ²⁺ (10 ppm)	0,50
Ca ²⁺ (10 ppm) + Co ²⁺ (100 ppm)	0,49
Ca ²⁺ (10 ppm) + Al ³⁺ (100 ppm)	0,14
Ca ²⁺ (10 ppm) + Al ³⁺ (100 ppm) + EDTA (2000 ppm)	0,15
Ca ²⁺ (10 ppm) + Al ³⁺ (100 ppm) + 8-hidroquinolina (2000 ppm)	0,48
Co ²⁺ (100 ppm)	0
Al ³⁺ (100 ppm)	0

Na optimização de um método para a determinação de cálcio por EAA com chama
 Potenciais interferentes: Co²⁺ ou Al³⁺ → *misturas de Abs não tem a ver com end / PPT da>*
 Modificadores químicos/matriz - EDTA e 8-hidroquinolina
 Os valores de absorvância obtidos, lidos ao c.d.o. de 422,7 nm

temos a ver com a ver com end / PPT da>
 com end / PPT da>
 com end / PPT da>

Na optimização de um método para a determinação de cálcio por EAA com chama
 Potenciais interferentes: Co²⁺ ou Al³⁺
 Modificadores químicos/matriz - EDTA e 8-hidroquinolina.
 Os valores de absorvância obtidos, lidos ao c.d.o. de 422,7 nm

Soluções analisadas	Abs
Ca ²⁺ (10 ppm)	0,50
Ca ²⁺ (10 ppm) + Co ²⁺ (100 ppm)	0,49
Ca ²⁺ (10 ppm) + Al ³⁺ (100 ppm)	0,14
Ca ²⁺ (10 ppm) + Al ³⁺ (100 ppm) + EDTA (2000 ppm)	0,15
Ca ²⁺ (10 ppm) + Al ³⁺ (100 ppm) + 8-hidroquinolina (2000 ppm)	0,48
Co ²⁺ (100 ppm)	0
Al ³⁺ (100 ppm)	0

Ca²⁺ (10 ppm) → Abs obtida sem a presença de interferentes
 Abs mais elevada → > n° de átomos na chama (maior eficiência de atomização)
 Abs baixa → existência de interferentes → Al³⁺
 Modificador químico eficaz → Elimina o efeito do interferente → Abs = 0,48 (Cl. 0,50)
 > 8-hidroquinolina

constante de formação

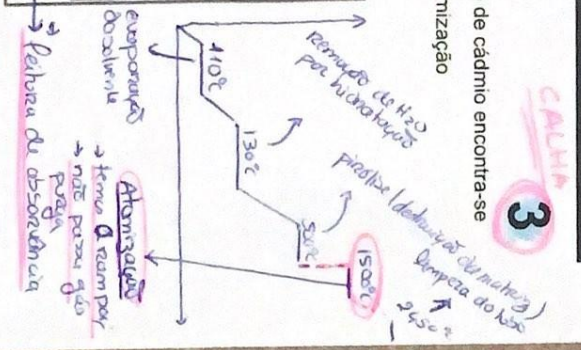
$$K_f (Ca-8-hidro) \ll K_f (Al-8-hidro)$$

$$Al^{3+} + 8-hidro \rightleftharpoons Al-8-hidro$$

$$K_f = \frac{[Al-8-hidro]}{[Al^{3+}][8-hidro]}$$

tanto pode ser agente proteitor como libertador, não temos dados suficientes para afirmar se é um ou se é o outro.
 ⇒ agente libertador de se água do Ca.
 ⇒ agente proteitor de se água do Ca.
 Rampa de 1 segundo, duração 30 segundos

THGA Furnace Program				
Temp	Ramp	Hold	Read	How
°C	s	s		mL/min
110	1	30		250
130	15	30		250
500	10	20		250
1500	0	3	X	0
2450	1	3		250

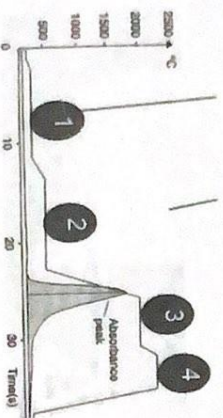


Discuta os resultados obtidos em termos dos interferentes e da eficácia dos modificadores de matriz estudados.

O pirólise é a etapa do programa de temperaturas que elimina os compostos interferentes existentes na matriz

Temperaturas de pirólise elevadas $\Rightarrow$ garantem que estes interferentes são removidos, antes do passo de atomização.

Aumenta o perigo de volatilizar os elementos-análitos que se pretendem medir.



BETTER MINDS

Alguns sais de Cd, Zn (sobretudo os sais halogenados) volatilizam a temperaturas a volta dos 600°C

4

5

A estratégia a adotar para ultrapassar este problema será:

Converter as espécies interferentes numa forma mais volátil, o que permitirá a sua eliminação a uma temperatura de pirólise mais baixa

Garante que os interferentes são removidos, antes do passo de atomização.

4 Quando se pretende analisar o teor em Pb, Zn e Cd numa água do mar por espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite, adiciona-se à amostra NH_4NO_3 . Qual o papel deste composto?

(Sugestão: $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNO}_3$)

Alguns sais de Cd, Zn (sobretudo os sais halogenados) volatilizam a temperaturas a volta dos 600°C

NH_4NO_3	NaCl	NH_4Cl	NaNO_3
$T_{\text{decomposição}} = 230^\circ\text{C}$	$T_{\text{ebulição}} = 1465^\circ\text{C}$	$T_{\text{decomposição}} = 338^\circ\text{C}$	$T_{\text{decomposição}} = 380^\circ\text{C}$

A estratégia a adotar para ultrapassar este problema será:

Converter o analito numa forma que não seja facilmente volatilizada (estabiliza termicamente o analito)

temperatura de pirólise pode ser mais alta, o que levará a uma eliminação mais eficaz dos interferentes, sem que ocorra perdas do analito.

5 As condições instrumentais para a determinação de cádmio por espectrometria de absorção atômica com câmara de grafite encontram-se na tabela. Indique, justificando, por que razões se adicionaram modificadores de matriz/químicos.

Como actuam estes modificadores de matriz/químicos.

Instrument Conditions	
Lamp	EDL
Wavelength	228.8 nm
Slit	0.7 nm
BGC	2.0 s
Read	3.0 s
Graphical Title	Real-capped THGA
Volume	20 μL
Modifier	5 μg Pd + 3 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
Chlor Mass	1.0 pg

A estratégia a adotar para ultrapassar este problema será:

Converter o analito numa forma que não seja facilmente volatilizada (estabiliza termicamente o analito)

temperatura de pirólise pode ser mais alta, o que levará a uma eliminação mais eficaz dos interferentes, sem que ocorra perdas do analito.

5 Indique, justificando, por que razões se adicionaram modificadores de matriz/químicos.

No interior do tubo de grafite:

Pd $\Rightarrow$ Forma liga metálica com o Cd que é estável até à volta de 1400°C

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \Rightarrow$ Forma uma estrutura cristalina de MgO e o Cd vai estar incorporado, nessa estrutura (aprisionado), estrutura estável até cerca de 1400°C

Modifier	5 μg Pd + 3 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
----------	---