

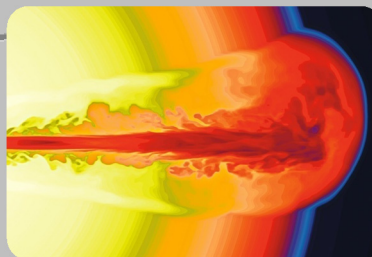


Ciências
ULisboa
Faculdade
de Ciências
da Universidade
de Lisboa

11 & 18 de Dezembro de 2018

Espectrometria Atómica

- Espectrometria de absorção, emissão ou fluorescência atómica
- Atomização com chama, electrotérmica ou plasma



Ricardo Bettencourt da Silva
[rjsilva@fc.ul.pt]

Faculdade de Ciências
UNIVERSIDADE DE LISBOA

Índice

1. Introdução
2. Espectrometria Atómica
3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma
4. Instrumentação
5. Técnicas de preparação de amostras
6. Bibliografia recomendada

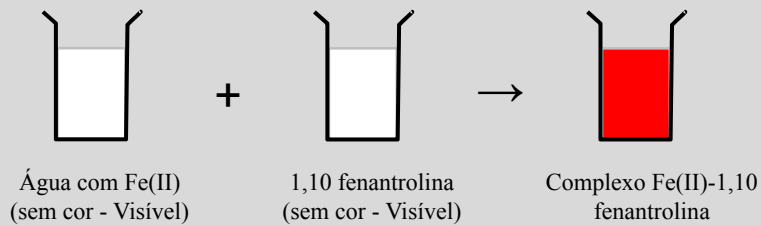
1. Introdução

Espectrometria Molecular (UV/Vis):

- ▶ Espectro de banda (~100 nm): Pouco selectivo

Em Química Analítica, esta falta de selectividade é ultrapassada através do desenvolvimento de reacções colorimétrica selectivas:

Ex.: Determinação de ferro em água:



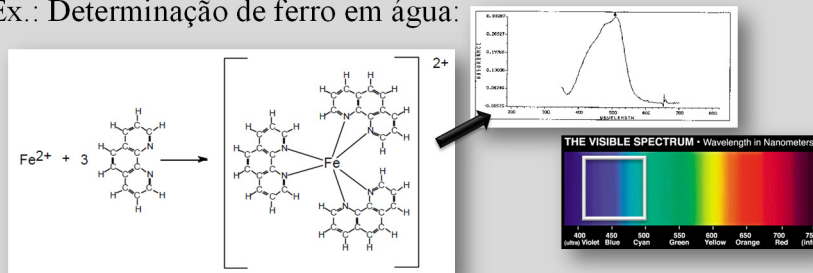
1. Introdução

Espectrometria Molecular (UV/Vis):

- ▶ Espectro de banda (~100 nm): Pouco selectivo

Em Química Analítica, esta falta de selectividade é ultrapassada através do desenvolvimento de reacções colorimétrica selectivas:

Ex.: Determinação de ferro em água:



1. Introdução

Espectrometria Atômica (UV/Vis):

As amostras são vaporizadas a 2000-8000 K e decompostas em átomos :

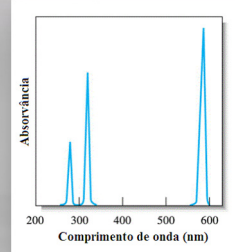
↳ Espectros de absorção, emissão e fluorescência de riscas estreitas (~0,001 nm);

↳ A concentração dos átomos é medida sem grandes interferências espectrais;

↳ Permite a análise multi-elementar com elevada selectividade;

↳ São técnicas de eleição para a análise de metais totais em concentrações de mg/kg a ng/g;

↳ A instrumentação é cara mas permite análises multi-elementares económicas.

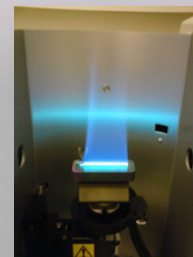


2. Espectrometria Atômica

A atomização pode ser realizada numa chama:

Fenómenos que ocorrem na chama:

- 1) Evaporação do solvente;
- 2) Atomização do sólido;
- 3) Nalguns casos: excitação dos átomos no estado gasoso.



2000 – 3000 K

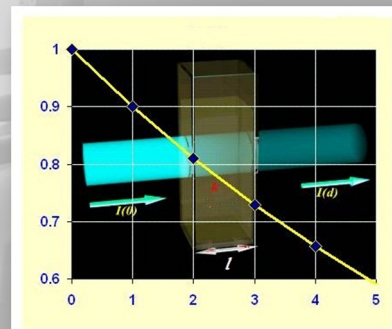
2. Espectrometria Atómica

A atomização pode ser realizada numa chama:

O fenómeno espectral mais usado é a absorção atómica:

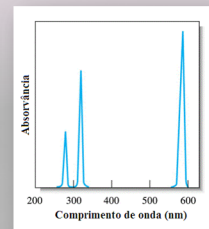
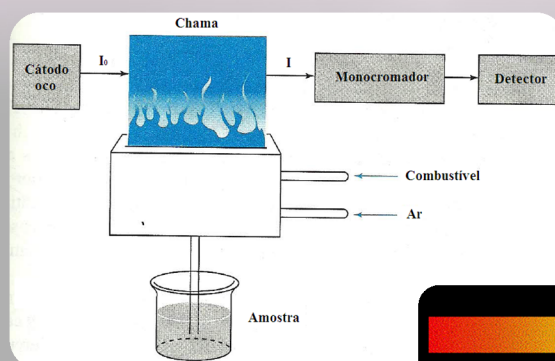
- ↳ Percurso óptico (l): largura da chama (habitualmente 10 cm);
- ↳ São usadas lâmpadas de cátodo oco: emissão do elemento estudado;

- Segue a lei Lambert-Beer:
- $A = -\log T = -\log (I/I_0)$;
- $A \propto l \cdot c$ (c = concentração).



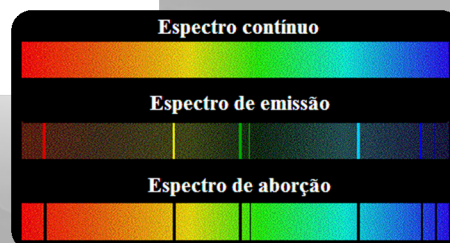
2. Espectrometria Atómica

Espectrometria de absorção atómica com chama:



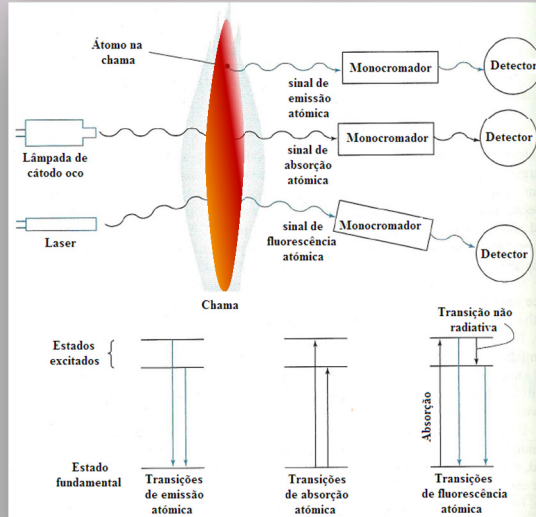
Espectro de absorção

Diferença entre espectros
de absorção e emissão



2. Espectrometria Atômica

Emissão e fluorescência em chama:



- A fluorescência pode ser 100 vezes mais sensível que a absorção;
- A emissão em chama é usada na determinação de metais alcalinos (Na e K).

2. Espectrometria Atômica

Emissão e fluorescência em chama:



- A fluorescência pode ser 100 vezes mais sensível que a absorção;
- A emissão em chama é usada na determinação de metais alcalinos (Na e K).

2. Espectrometria Atómica

Atomização à temperatura ambiente:

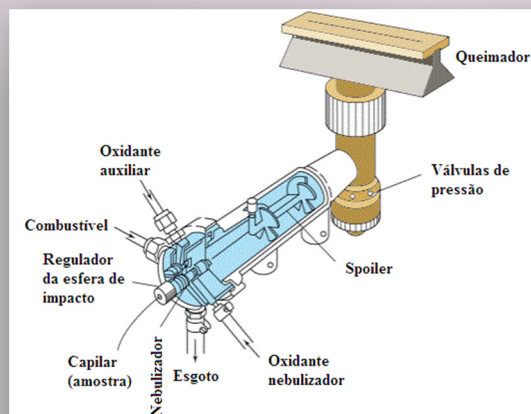
Alguns elementos podem se atomizados à temperatura ambiente.

O Hg (II) é reduzido a Hg(0) com SnCl₂ num reactor em linha.



3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma

3.1. Atomização em chama:



- atomização muito popular;
- a nebulização antecede a atomização;
- Rendimento da nebulização ~ 5 %.



<https://www.youtube.com/watch?v=-fCX8OFBO-A>

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.1. Atomização em chama:

A mistura combustível/oxidante mais comum é o acetileno/ar:

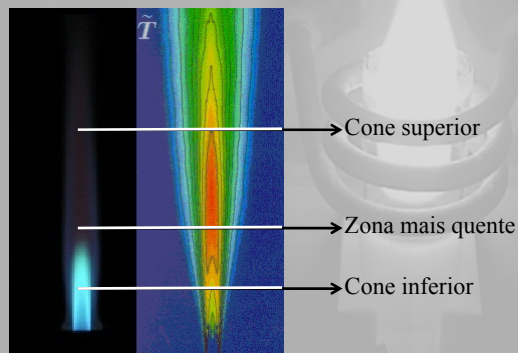
Combustível	Oxidante	Temperatura (K)
Acetileno, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Ar	2400-2700
Acetileno	Óxido nitroso, N_2O	2900-3100
Acetileno	Oxigénio	3300-3400
Hidrogénio	Ar	2300-2400
Hidrogénio	Oxigénio	2800-3000

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.1. Atomização em chama:

As chamas mais quentes são utilizadas para a análise de compostos mais refractários.



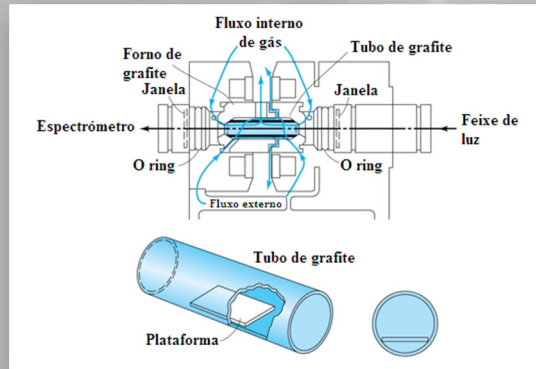
- A emissão da chama deve ser descontada;
- No cone superior formam-se óxidos e hidróxidos dos metais;
- Deve otimizar-se a mistura de gases e a zona de leitura para cada elemento.

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.2. Atomização electrotérmica:

Procede-se a um aquecimento electrotérmico da amostra.



- Sinal transiente (~10 s);
- Mais sensível que a chama;
- Menos preciso que a chama;
- Requer apenas 1-100 μL de amostra;

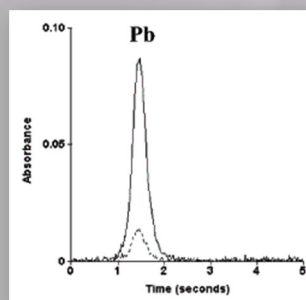
- Aquecimento em atmosfera de árgon (temperatura recomendada $2550\text{ }^\circ\text{C}$ por menos de 7 s).

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.2. Atomização electrotérmica:

Procede-se a um aquecimento electrotérmico da amostra.



- A atomização ocorre em poucos segundos após um aquecimento brusco da amostra (...)



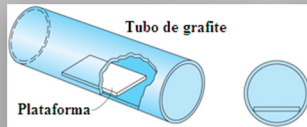
A atomização é realizada após um tratamento térmico inicial (...)

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



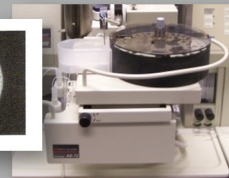
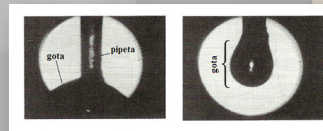
3.2. Atomização electrotérmica:

Procede-se a um aquecimento electrotérmico da amostra.



- Fornos com plataforma de L'vov:

- ▶ permite um aquecimento mais brusco da amostra;
- ▶ A amostra é introduzida no forno com uma micropipeta manual ou automática.

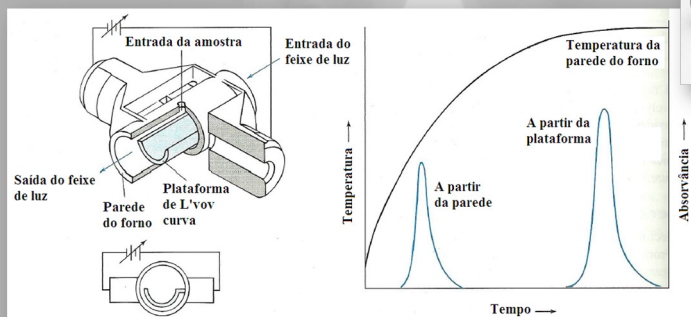


3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.2. Atomização electrotérmica:

O aquecimento transversal do forno assegura uma maior homogeneidade da temperatura na plataforma:

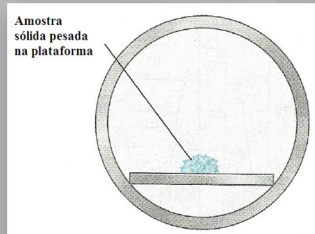


3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.2. Atomização electrotérmica:

É possível proceder à introdução directa de sólidos:



3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma

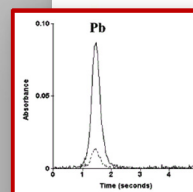
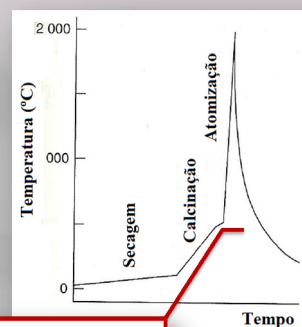


3.2. Atomização electrotérmica:

Programação das rampas de temperatura:

O aquecimento é realizado com vista ao cumprimento das seguintes fases:

- 1) Evaporação: ~ 100 °C (~ 20 s);
- 2) Calcinação: 400-500 °C (~ 60 s);
- 3) Atomização: 2100-2600 °C (~ 10 s)
[Paragem do fluxo de argón];
- 4) Limpeza: > 2600 °C (~ 3 s).



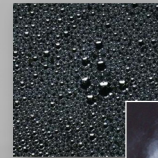
3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.2. Atomização electrotérmica:

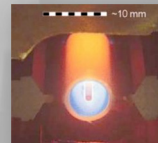
A atomização electrotérmica é mais susceptível a interferências de matriz. A utilização de modificadores de matriz resolve muitos destes efeitos:

-Estabilização do metal analisado: Ex. adição de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ para formação de ligas metálicas com paládio;



-Volatilização de interferentes: Ex. adição de NH_4NO_3 para a volatilização de NaCl da água do mar na forma de NH_4Cl e NaNO_3 .

Os fornos têm uma vida limitada: 200-400 atomizações.

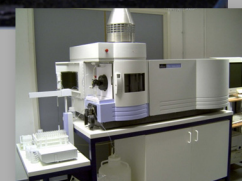
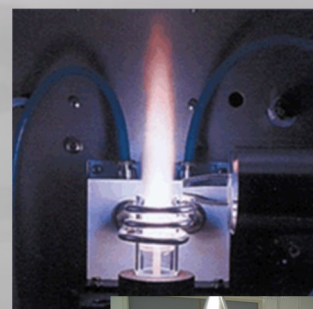
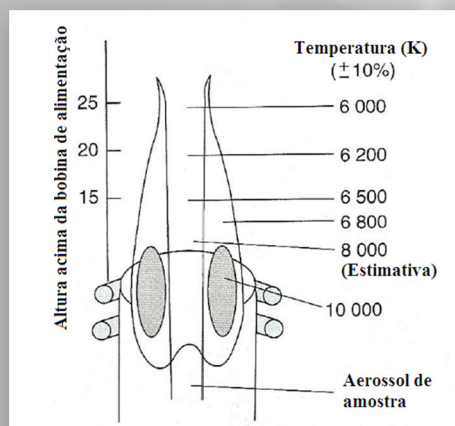


3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

O plasma é duas vezes mais quente que a chama mais quente.

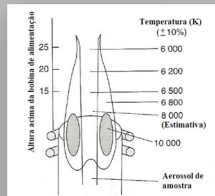


3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

O plasma é duas vezes mais quente que a chama mais quente.



- A temperatura permite uma excitação eficaz de todos os elementos;
- A temperatura elevada e o ambiente inerte de argón elimina a maioria das interferências;
- Permite a análise multi-elementar sequencial ou simultânea;
- Instrumentação e consumíveis mais caros que em espectrometria atómica de chama.

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

O plasma é duas vezes mais quente que a chama mais quente.



(...)

-O plasma é iniciado com uma faísca e posteriormente alimentado com radiofrequências através de uma bobina de indução;



-O plasma pode consumir 15 L de argón por minuto;

(...)



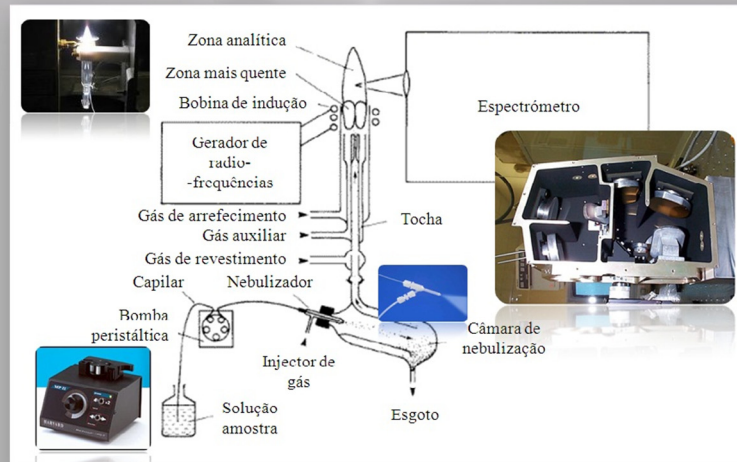
<https://www.youtube.com/watch?v=prqI9tY64zk>

3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

(...) as soluções são nebulizadas antes de entrarem no plasma:



3. Atomização em chama, electrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

Seleção de riscas:

As riscas devem ser seleccionadas em função da sensibilidade pretendida e da vulnerabilidade a interferências espectrais considerando a matriz analisada.

Os equipamentos têm listas das riscas de emissão e das possíveis interferências espectrais.

Quando são analisados teores elevados → usar riscas menos sensíveis.

Alguns sites têm essa informação disponível:



<http://www.inorganicventures.com/tech/periodic-table/>

3. Atomização em chama, eletrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

Seleção de riscas:



<http://www.inorganicventures.com/tech/periodic-table/>

Interactive Periodic Table

Aluminum (Al)
Atomic Weight: 26.98154
Oxidation State: +3

Aluminum [Close] [Periodic Table]

Location: Group 13, Period 3
Atomic Weight: 26.98154
Coordination Number: 6
Chemical Form in Solution: $Al(H_2O)_6^{3+}$

Storage & Handling: Keep tightly sealed when not in use. Store and use at 20 ± 4°C. Do not pipet from container. Do not return portions removed for pipetting to container.

Chemical Compatibility: Soluble in HCl, HNO₃, HF and H₂SO₄. Avoid neutral media. Soluble in strongly basic NaOH forming the $Al(OH)_4(OH)_2$ species. Stable with most metals and inorganic anions. The phosphate is insoluble in water and only slightly soluble in acid.

Stability: 2-100 ppb levels stable for months in 1% HNO₃ / LDPE container. 1-10,000 ppm solutions chemically stable for years in 2-9% HNO₃ / LDPE container.

Al Containing Samples (Preparation & Solution): Metal (is best dissolved in HCl/HNO₃); Al_2O_3 (Na_2CO_3 fusion in HF); γ - Al_2O_3 (soluble in acids such as HCl); Oxide (carbonate fusion in HF followed by HCl dissolution); Organic Matrices (sulfuric / peroxide digestion or nitric / sulfuric / perchloric acid decomposition, or dry ash and dissolution in dilute HCl).

Atomic Spectroscopic Information: (red text indicates errors at - concn)

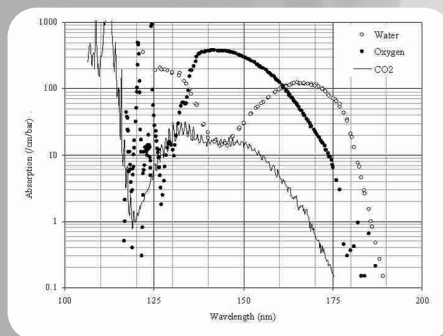
Technique / Line	Estimated D.L.*	Order	Type	Interferences
ICP-OES 394.401 nm	0.051/066 µg/mL	1	atom	Li, Ca
ICP-OES 396.152 nm	0.033/066 µg/mL	1	atom	Mn, Zr, Ce
ICP-OES 167.078 nm	0.1/009 µg/mL	1	ion	Fe
ICP-MS 27 amu	30 ppt	n/a	M*	$^{23}Na^{24}Mg$, $^{26}Mg^{27}Si$, $^{27}Al^{27}Si$, $^{27}Al^{27}S$, $^{27}Al^{27}P$, $^{27}Al^{27}Cl$, $^{27}Al^{27}Br$, $^{27}Al^{27}I$, $^{27}Al^{27}F$

3. Atomização em chama, eletrotérmica e plasma



3.3. Atomização com plasma-ICP (Inductively Coupled Plasma):

Também é possível determinar teores totais de F, Cl, Br, I e S por emissão de plasma. No entanto, estas emissões são tão energéticas que caem na zona do UV que é absorvido pelo O₂.



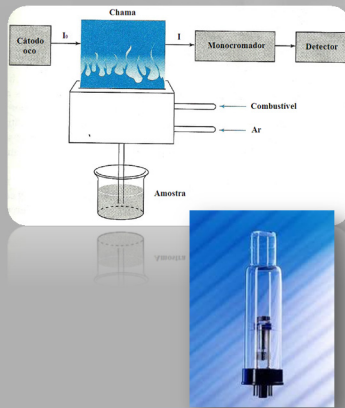
Abaixo de 189 nm é necessário purgar o espectrómetro com argon ou azoto.

4. Instrumentação



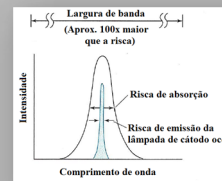
4.1. Tipos de espectrômetros:

Os espectrômetros atômicos são constituídos pelos mesmos componentes com pequenas diferenças [Revisão]:



• Em espectrometria de emissão não são usadas lâmpadas;

• As lâmpadas de cátodo oco permitem a obtenção de radiação tão monocromática quanto o necessário porque as lâmpadas são mais frias que a chama.



4. Instrumentação

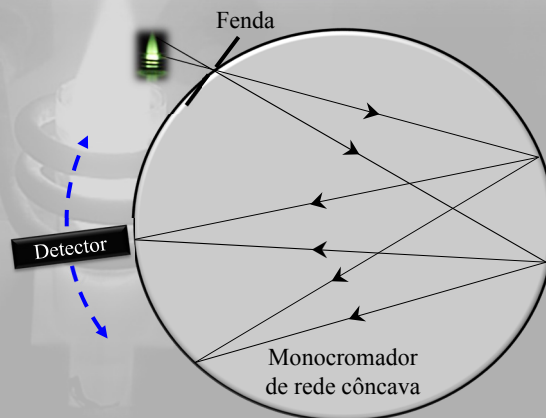


4.1. Tipos de espectrômetros:

Existem dois tipos de detectores em espectrometria de emissão atômica com plasma ICP:

i) Detector sequencial:

Estes detectores são mais baratos mas demoram alguns segundos a medir a emissão a diferentes c.d.o. através da deslocação do detector (análise de 3 a 4 riscas por minuto).



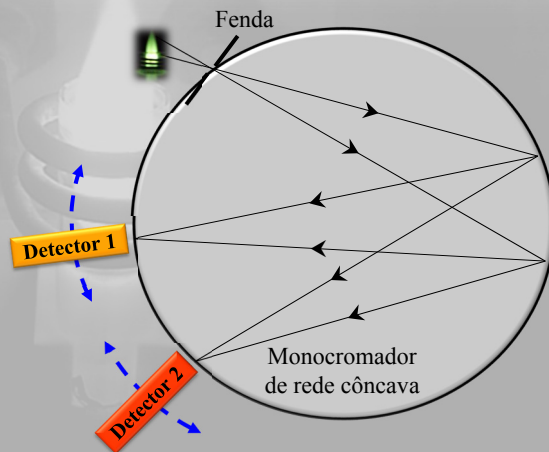
4. Instrumentação



4.1. Tipos de espectrómetros:

Existem dois tipos de detectores em espectrometria de emissão atômica com plasma ICP:

ii) Detectores multicanais ou simultâneos: Estes detectores podem medir, em simultâneo, a emissão a vários (por vezes dezenas) c.d.o.

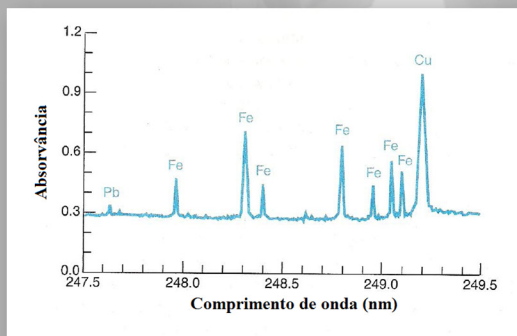


4. Instrumentação



4.2. Correção de fundo

Os espectrómetros atômicos têm de ser capazes de distinguir o sinal do analito da absorção, emissão e dispersão de radiação da matriz da amostra e da fonte de atomização.



Neste sinal de Espectrometria da Absorção Atômica Electrotérmica (EAAEt), os elementos absorvem sobre um fundo de 0,3 u.a.

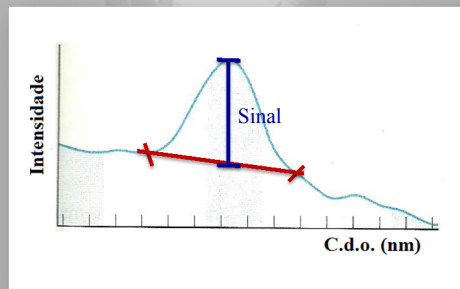
4. Instrumentação



4.2. Correção de fundo

4.2.1. Correção da linha de base:

Em EAAEt e Espectrometria de Emissão Atómica com Plasma de ICP (EEAP-ICP) a correção da absorção e emissão do fundo é baseada na subtração da linha de base:



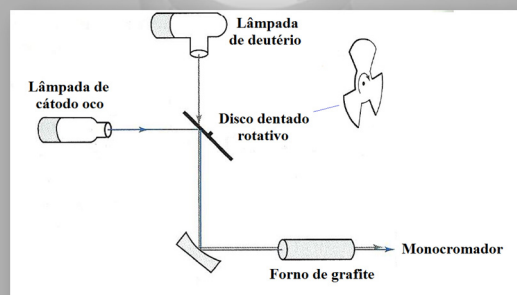
4. Instrumentação



4.2. Correção de fundo

4.2.2. Correção com lâmpada de deutério

Em absorção atómica, a medição alternada da absorção na chama de radiação de um lâmpada de cátodo oco e de uma lâmpada de deutério (espectro contínuo) permite corrigir a emissão e dispersão de radiação na chama:



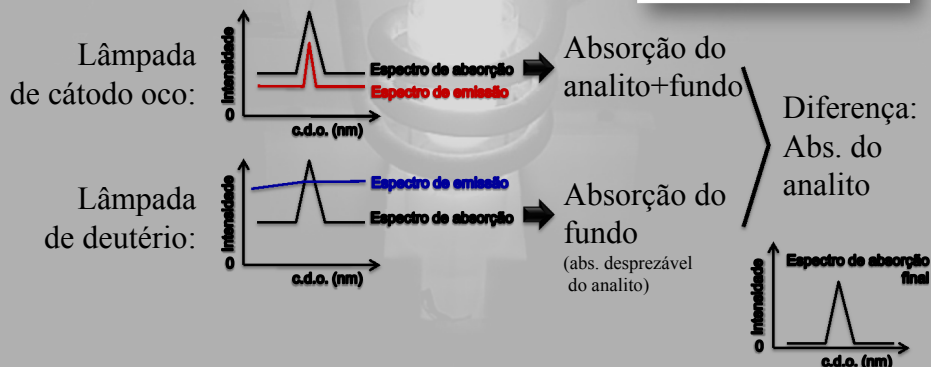
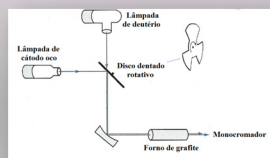
4. Instrumentação



4.2. Correção de fundo

4.2.2. Correção com lâmpada de deutério

(...)



4. Instrumentação



4.3. Limites de detecção

Limite de detecção (LD):

Menor concentração que se distingue da ausência de sinal:

LD (EAAC) > (...)

LD (EEAP-ICP) > (...)

LD (EAAEt).

Ele- -mento	Limite de Detecção (ng/ml)				
	EAAC	EAAEt	EEAC	EEAP- -ICP	EFAC
Al	30	0.1	5	0.2	5
As	200	0.5	—	2	15
Ca	1	0.25	0.1	0.0001	0.4
Cd	1	0.01	2000	0.07	0.1
Cr	4	0.03	5	0.08	0.6
Cu	2	0.05	10	0.04	0.2
Fe	6	0.25	50	0.09	0.3
Hg	500	5	—	—	5
Mg	0.2	0.002	5	0.003	0.3
Mn	2	0.01	—	0.01	1
Mo	5	0.5	100	0.2	8
Na	0.2	0.02	0.1	0.1	0.3
Ni	3	0.5	600	0.2	0.4
Pb	8	0.1	200	1	5
Sn	15	5	300	—	200
V	25	1	200	0.06	25
Zn	1	0.005	50000	0.1	0.1

4. Instrumentação



4.3. Limites de detecção

Limite de detecção (LD):



Queen Mary 2: 150 000 Ton

1 ppm



Capitão: 150 kg

1 ppb



Chapéu: 150 g

4. Instrumentação



4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

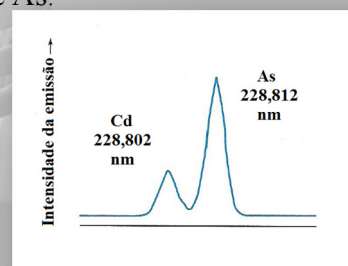
4.4.1. Interferências espectrais: Resultam da utilização de riscas afectadas pela presença de riscas de outros elementos.

Exemplo: riscas de emissão de Cd e As.

Solução: Utilizar outra risca;

Nota 1: Este efeito é função da concentração do interferente.

Nota 2: A emissão e absorção de bandas moleculares, discutida atrás, também é classificada como interferência espectral.





4. Instrumentação

4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

4.4.2. Interferências químicas: Ocorrem quando um componente da matriz reduz o rendimento da atomização.

Exemplo: O ião sulfato e o ião fosfato reduzem a disponibilidade do ião cálcio para a atomização (formam-se sais pouco voláteis).

Solução 1: Adição de lantânio (La^{3+} liga-se preferencialmente ao fosfato);

Solução 2: Utilizar uma chama de acetileno/óxido nitroso.



4. Instrumentação

4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

4.4.3. Interferências de ionização: Podem ocorrer na análise de metais alcalinos a baixa temperatura e em outros elementos a altas temperaturas. A 2450 K, o sódio e o potássio estão ionizados a 5 % e 33 % respectivamente. Esta ionização reduz a emissão ou absorção atômica.

Exemplo: A ionização do potássio pode ser eliminada através da adição de 1000 mg/L de cloreto de cério: tampão de ionização.

4. Instrumentação

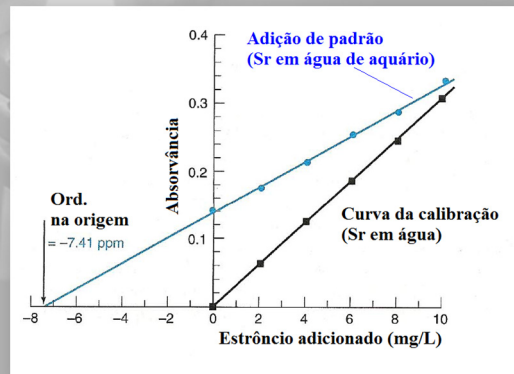


4.4. Interferências

As medições de espectrometria atômica podem ser afectadas por vários tipos de interferências:

4.4.4. Gestão de efeitos de matriz nas amostras:

- i) Calibração com padrões de matriz ajustada;
- ii) Método de adição de padrão:



5. Técnicas de preparação de amostras

5.1. Introdução:

A determinação do teor em metais totais em amostras líquidas com matrizes complexas ou em amostras sólidas pode envolver uma destruição prévia da matriz.



5. Técnicas de preparação de amostras

5.1. Introdução

A maior parte dos compostos inorgânicos solubiliza-se em ácidos. No entanto, alguns podem volatilizar-se no processo.



A maioria dos materiais orgânicos podem ser decompostos por ácidos ou numa calcinação a seco (não adequada para elementos voláteis).

Numa digestão ideal obtém-se uma solução límpida (...)

5. Técnicas de preparação de amostras

5.2. Digestão em via húmida em sistema aberto

Consiste na destruição da matriz da amostra por intermédio da adição de reagentes num vaso aberto para a atmosfera;

Este sistema é induzido a reagir com um aquecimento de placa ou banho Maria (temperatura máxima: ponto de ebulição dos reagentes – salvaguardando situações de secura);

Reagentes mais usados: ácido minerais (na maioria oxidantes);

Elimina interferentes (...);

O ácido sulfúrico torna as soluções muito viscosas (...);



5. Técnicas de preparação de amostras

5.3. Digestão em via húmida em sistema fechado

Evita a volatilização de alguns elementos.

Protege a amostra de contaminações.

Torna a decomposição 3 a 10 vezes mais rápida visto que a temperatura atinge valores superiores ao ponto de ebulição à pressão atmosférica;

As temperatura atingidas são limitadas pela resistência física e química dos vasos (vasos PTFE e PFA podem atingir temperaturas acima dos 200 °C);

Habitualmente são usados os seguintes ácidos: nítrico, clorídrico, perclórico e fluorídrico.



Bomba PTFE clássica: Recipiente de Teflon (20-125 ml) contido num copo de níquel ou aço inox.

5. Técnicas de preparação de amostras

5.4. Combustão em sistema aberto

O método mais simples: calcinação numa mufla a 400-800 °C;

Este método pode levar a perdas de muitos elementos! (ex. acima de 500 °C podem ocorrer perdas de Pb e Cd devido à formação dos seus halogenetos);

A calcinação de alguns materiais pode ser muito lenta!

Por vezes é difícil retomar os materiais calcinados;

Vantagem: Não necessita de reagentes e da intervenção do operador



6. Bibliografia recomendada

1 – D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company, New York, USA, 2007.

2 – D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6th Ed., Thomson Higher Education, USA, 2007.