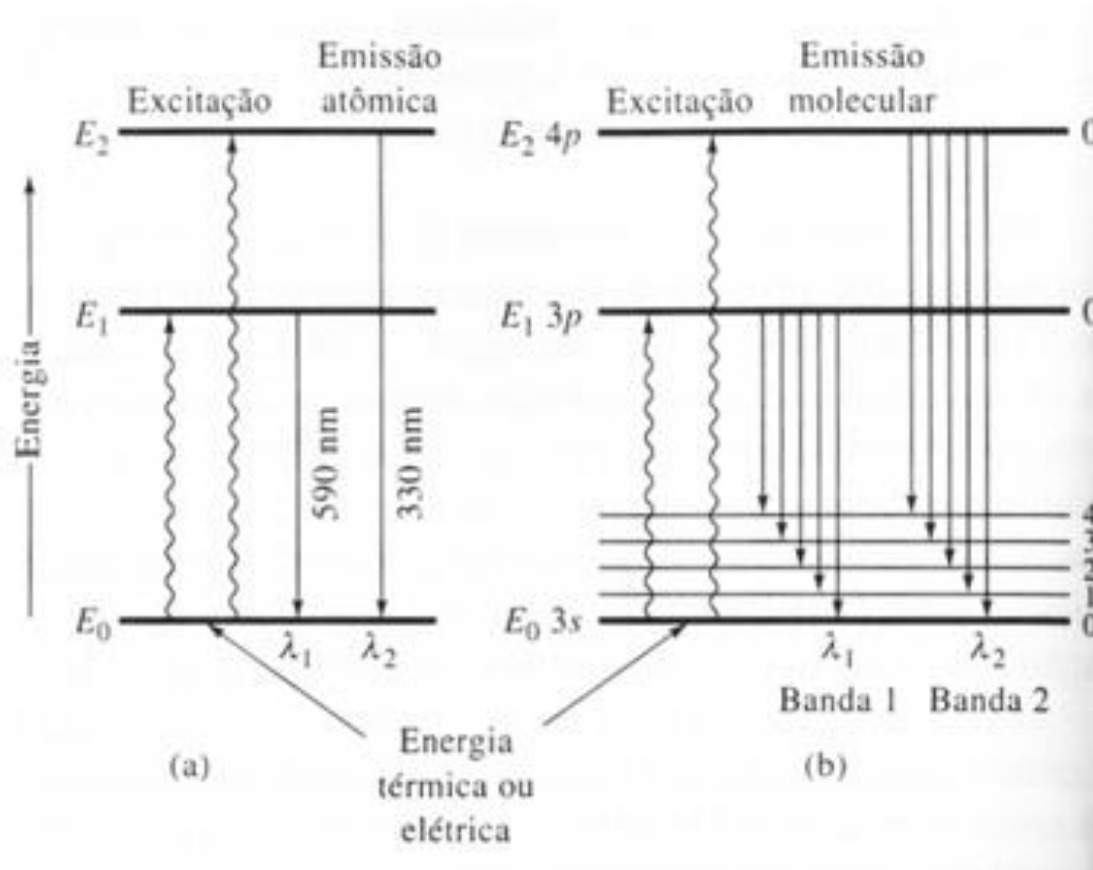


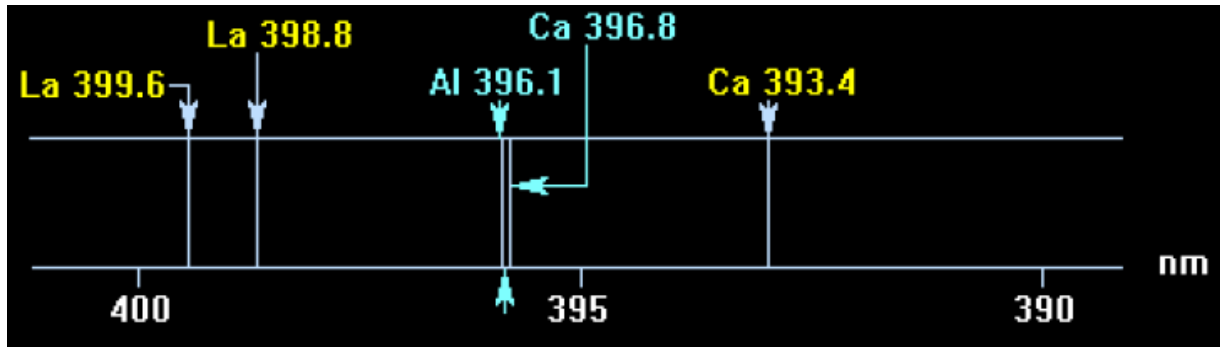
# Espectrometria de emissão atômica

Técnica analítica que se baseia na emissão de radiação eletromagnética das regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético por átomos neutros ou átomos ionizados excitados.



(a) átomo e (b) molécula

# Comprimento de onda característico



Estados bem definidos de energia → apenas certas transições são possíveis → existe um número limitado de comprimentos de onda possíveis no espectro de emissão.

Quanto maior for a energia da fonte de excitação, maior será a energia dos elétrons excitados e maior o número de linhas observadas.

O espectro de um átomo ionizado é diferente do de um átomo neutro.

As linhas do espectro de um elemento ocorrem sempre em posições fixas.

# Fontes de excitação

➤ Arco ou Centelha

➤ Chama

➤ Plasma

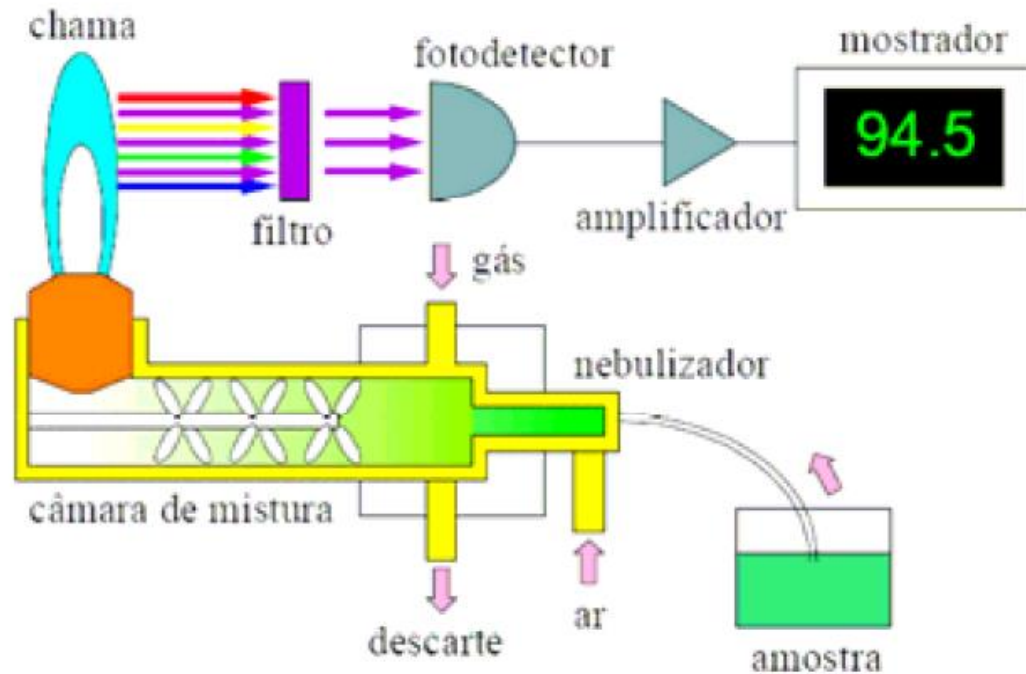
- Corrente direta (DCP – Direct Current Plasma)

- Microondas

- Indutivamente acoplado (ICP – Inductively Coupled Plasma)

➤ Laser-induced breakdown (LIBS)

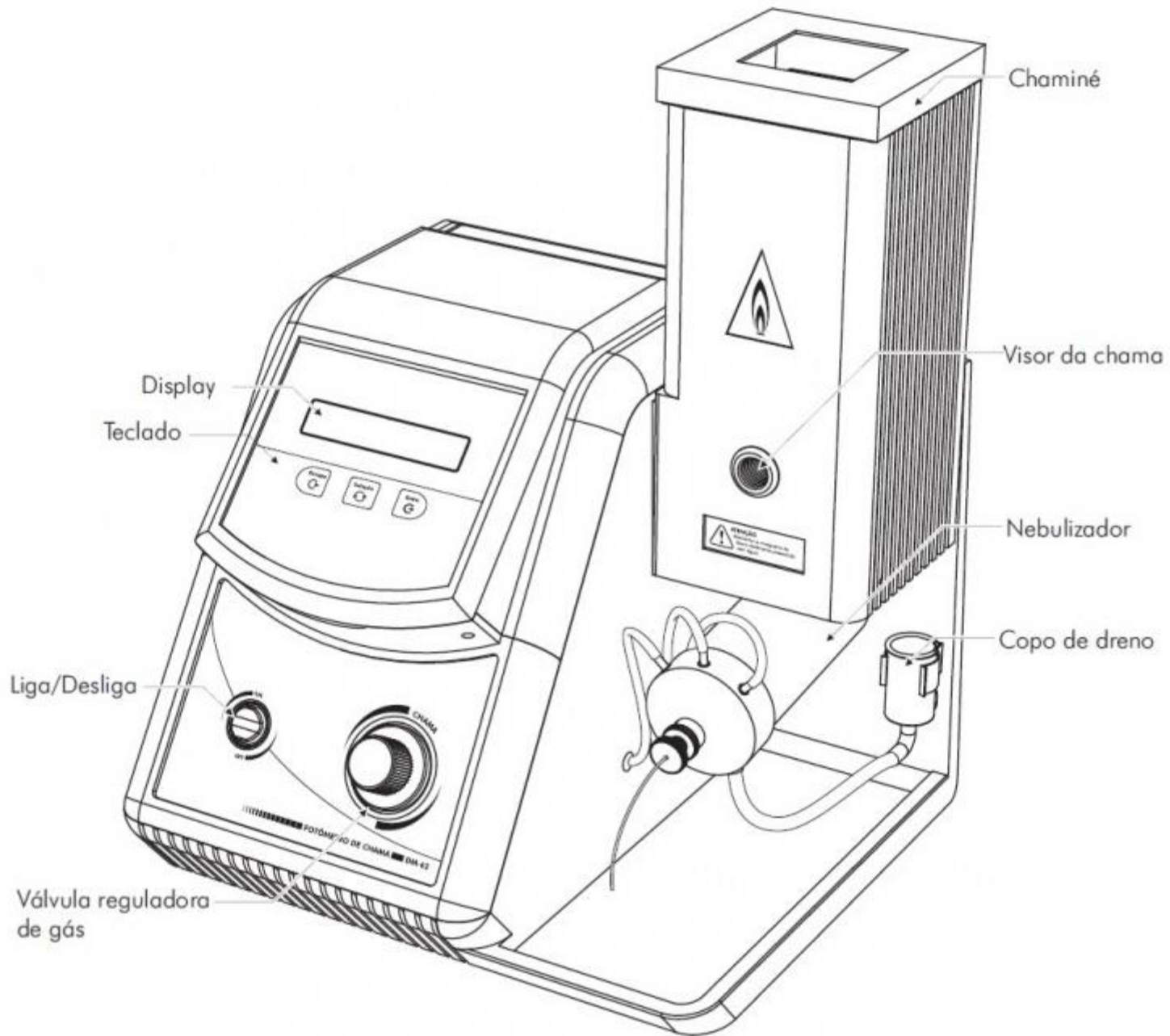
# Emissão em chama - Fotometria de chama



-Ar/GLP ou Ar/acetileno

-Usado, principalmente na análise de metais alcalinos.

-A chama é uma fonte de energia muito mais fraca do que outras fontes elétricas de excitação → a chama produz um espectro de emissão mais simples, com menos linhas.



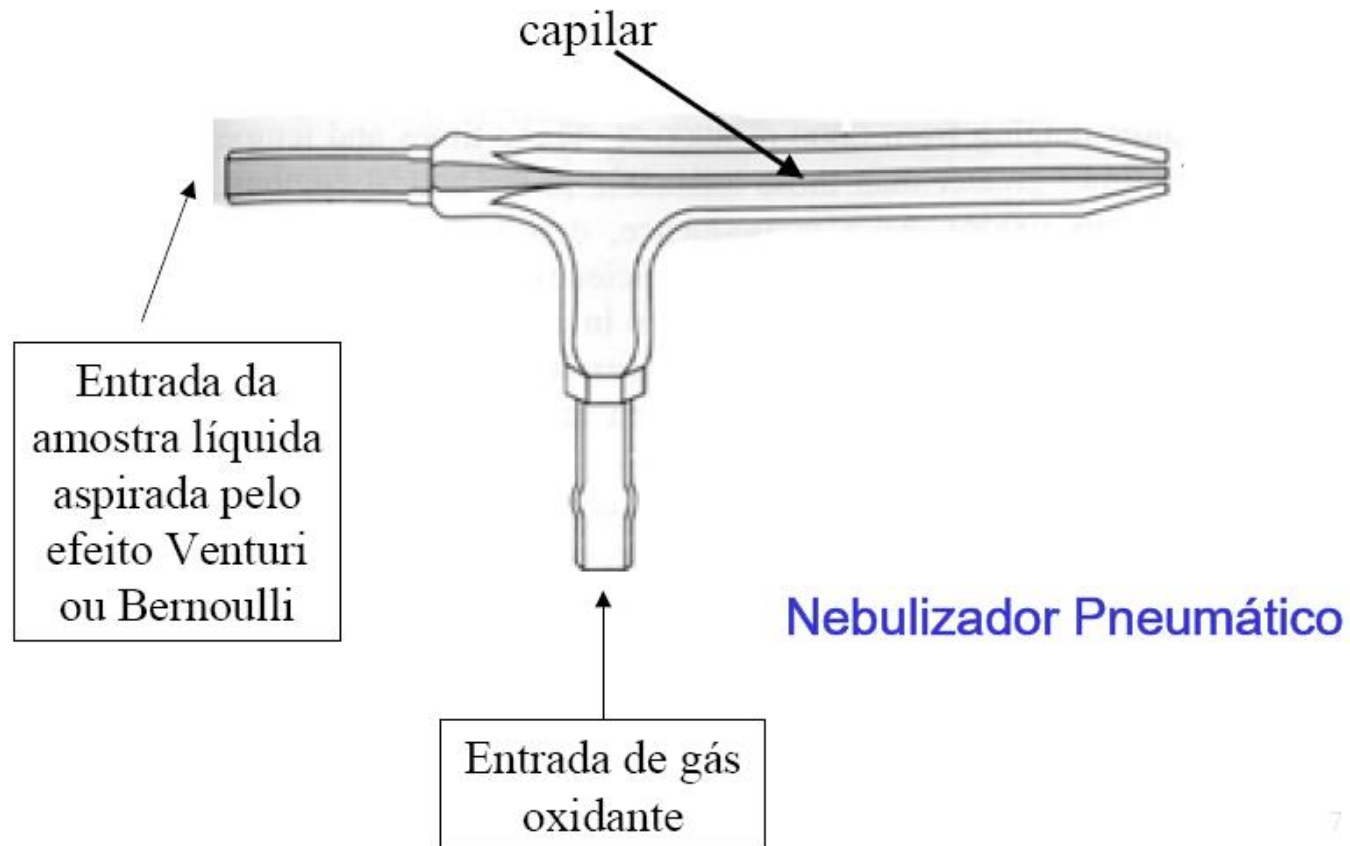
# Instrumentação – componentes básicos

-Reguladores de pressão → para os gases da chama (atomizador)

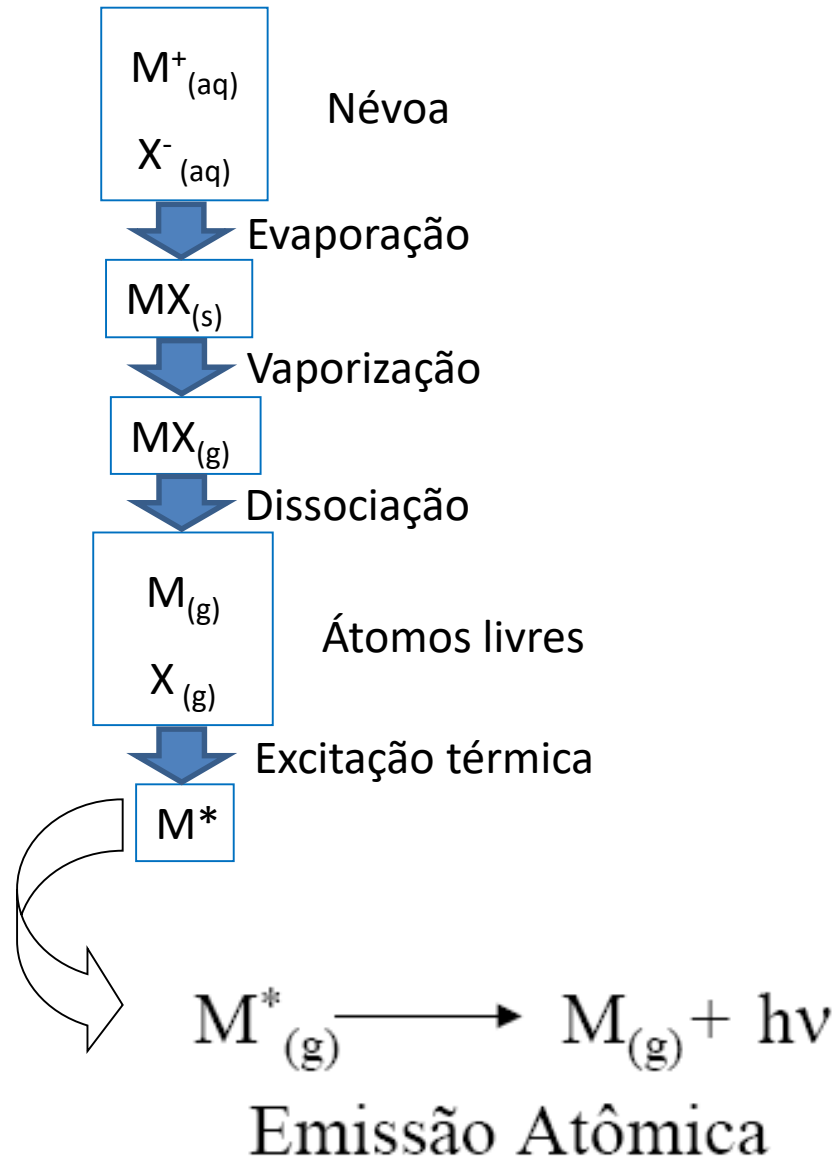
-A pressão deve ser constante → emissão constante (atomizador)

-Nebulizador/Câmara de nebulização → para introduzir a amostra na chama na forma de vapor

# Introdução da amostra - nebulizador



# Atomização e excitação em chama

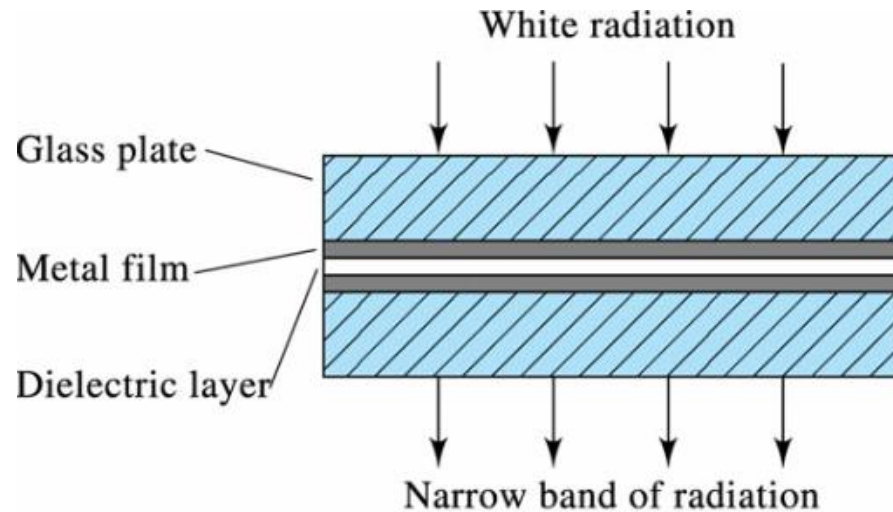




# Seleção de comprimento de onda

**Filtros de interferência** são os dispositivos mais empregados, embora em equipamentos mais sofisticados é comum o uso de **monocromadores**

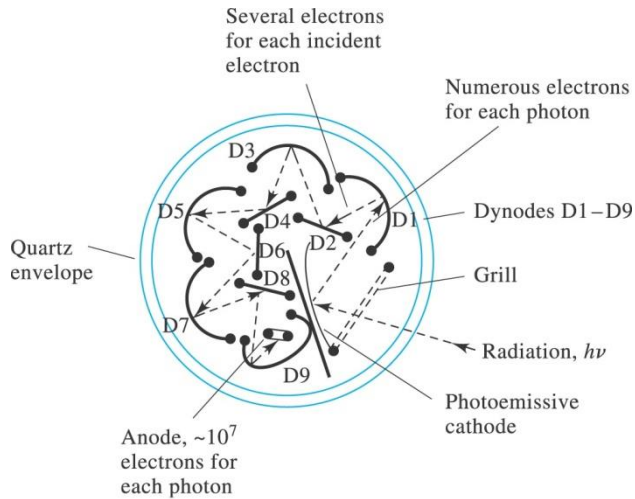
**Filtros de interferência:** estão disponíveis para as regiões UV, VIS e infravermelho do espectro. Utilizam a interferência óptica para fornecer bandas estreitas de radiação.



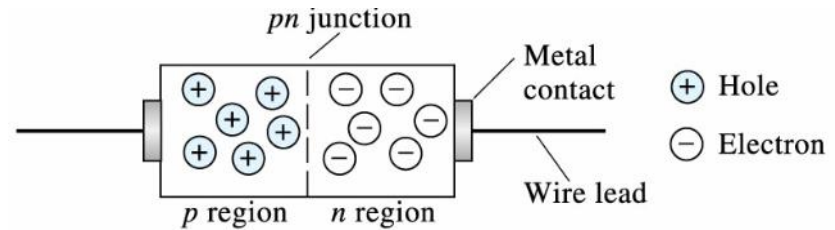
# Detecutores

**Células fotovoltaicas e fotodiodos** são amplamente empregados.

Quando se necessita de alta sensibilidade espectral **fotomultiplicadoras** são utilizadas.



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



# Vantagens e desvantagens

## **Vantagens:**

- é uma técnica bem conhecida.
- os custos de manutenção e de análise são baixos.
- pode ser usada em muitos fluidos.

## **Limitações:**

- amostra líquida
- auto-absorção (alta concentração)

# Interferências

**Matriz:** grau de atomização

**Química:**

-Formação de compostos estáveis

-Ionização: redução na intensidade de emissão (tampão espectroscópico)

**Espectral:** baixa temperatura (poucos elementos são excitados),  
equipamento

# Métodos de avaliação

Pode-se usar os seguintes métodos para converter as medidas de emissão em concentração de analito:

## **-Curvas de calibração**

*Sinal vs. Concentração do padrão*

## **-Método da adição de padrão**

*Sinal vs. Concentração do padrão adicionado*

## **-Método do padrão interno**

*Razão sinal analito/padrão interno vs. Concentração do analito nas soluções padrão*

# Exemplo - curva de calibração

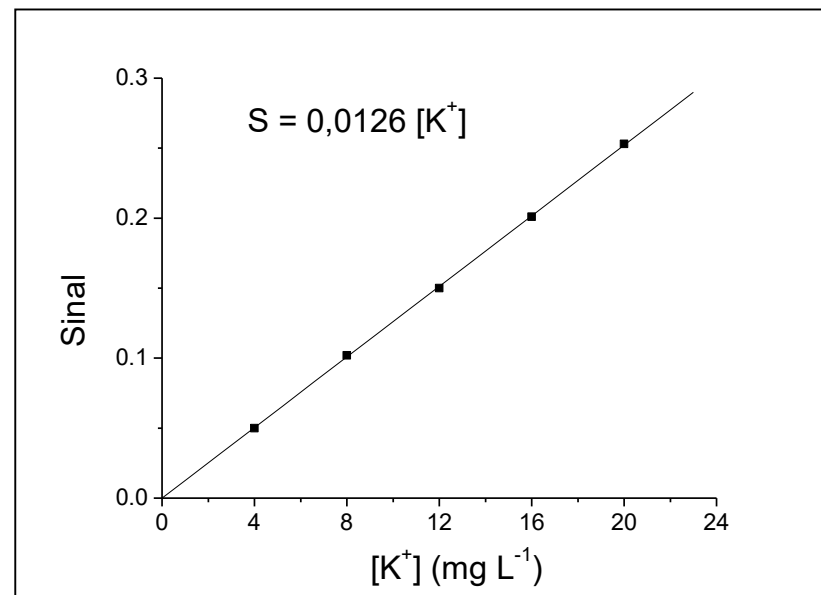
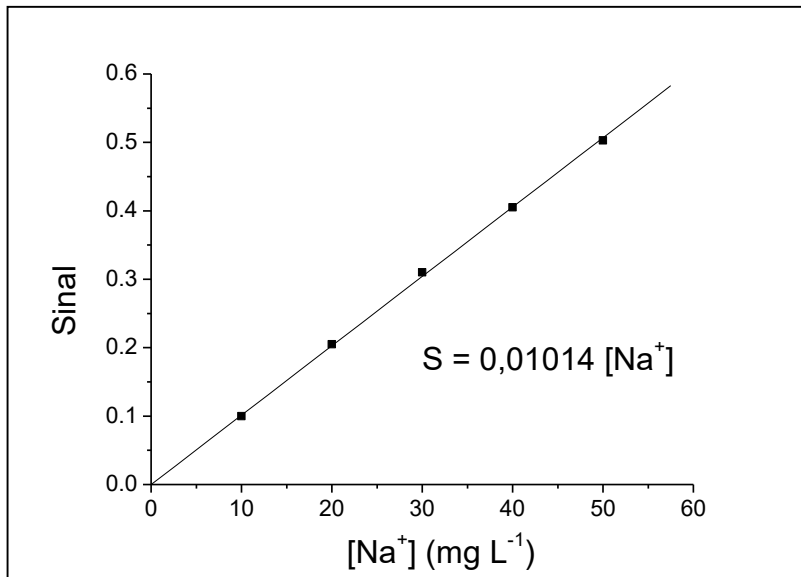
Uma análise de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  em suco de fruta foi requerida. Um analista procedeu da seguinte maneira:

- Preparou 5 soluções padrão de  $\text{Na}^+$
- Preparou 5 soluções padrão de  $\text{K}^+$
- Diluiu a amostra de suco 100x para a análise de  $\text{Na}^+$  e 10x para a análise  $\text{K}^+$

O analista obteve os seguintes resultados para as soluções padrão:

Sinal	$[\text{Na}^+]$ (mg L <sup>-1</sup> )	Sinal	$[\text{K}^+]$ (mg L <sup>-1</sup> )
0,100	10	0,050	4
0,205	20	0,102	8
0,310	30	0,150	12
0,405	40	0,201	16
0,503	50	0,253	20

O sinal obtido para amostra diluída 100x foi 0,200 e para a amostra diluída 10x foi 0,154. Quais as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  no suco de fruta?



## Exemplo – método adição de padrão

Uma determinação de lítio em sangue por fotometria de chama foi realizada pelo método da adição de padrão. 100  $\mu\text{L}$  do sangue diluídos a 1 mL, forneceram sinal de 0,200. Uma solução semelhante, à qual foram adicionados 10  $\mu\text{L}$  de solução 0,010 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Li}^+$ , forneceu sinal de 0,450. Determinar concentração de lítio no sangue em  $\text{mg L}^{-1}$ . Dado P.A. (Li) = 6,94 g  $\text{mol}^{-1}$



# Exemplo – método padrão interno

Em uma análise fotométrica de sódio, construiu-se curva de calibração com soluções contendo 0, 2, 4, 6, 8, 10 mg L<sup>-1</sup> de Na<sup>+</sup>, às quais também se adicionou 10 mg L<sup>-1</sup> de Li<sup>+</sup>. Para cada um dos 6 balões foram lidos os sinais de emissão para Na<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup> utilizando-se filtros apropriados e obteve-se o seguinte conjunto de dados:

C <sub>Na<sup>+</sup></sub> (mg L <sup>-1</sup> )	I <sub>Na<sup>+</sup></sub> / I <sub>Li<sup>+</sup></sub>
2	0,19
4	0,40
6	0,61
8	0,80
10	0,99

I<sub>Na<sup>+</sup></sub> = intensidade de emissão para Na<sup>+</sup>

I<sub>Li<sup>+</sup></sub> = intensidade de emissão para Li<sup>+</sup>

- Explique como a introdução de Li<sup>+</sup> aos padrões de Na<sup>+</sup> e posterior determinação da razão I<sub>Na<sup>+</sup></sub> / I<sub>Li<sup>+</sup></sub> elimina problemas associados à flutuação na pressão dos gases.
- Uma amostra de urina foi diluída 10x e à solução resultante adicionou-se Li<sup>+</sup> 10 mg L<sup>-1</sup>. Qual seria o valor da razão I<sub>Na<sup>+</sup></sub> / I<sub>Li<sup>+</sup></sub> para esta solução se a concentração de Na<sup>+</sup> na urina fosse 1 mmol L<sup>-1</sup>? Massa molar Na = 23 g mol<sup>-1</sup>

# Aplicações

- ✓ Determinação de metais alcalinos e alcalinos terrosos em amostras diversas (solubilizadas em água ou solventes orgânicos)
- ✓ Existem equipamentos dedicados à determinação de Na, K, Li e Ca em amostras biológicas, tais como soro sanguíneo, urina e outros fluídos biológicos
- ✓ Para a determinação de outros elementos a fotometria de chama vem sendo substituída com vantagens por métodos de emissão atômica com fonte de plasma.

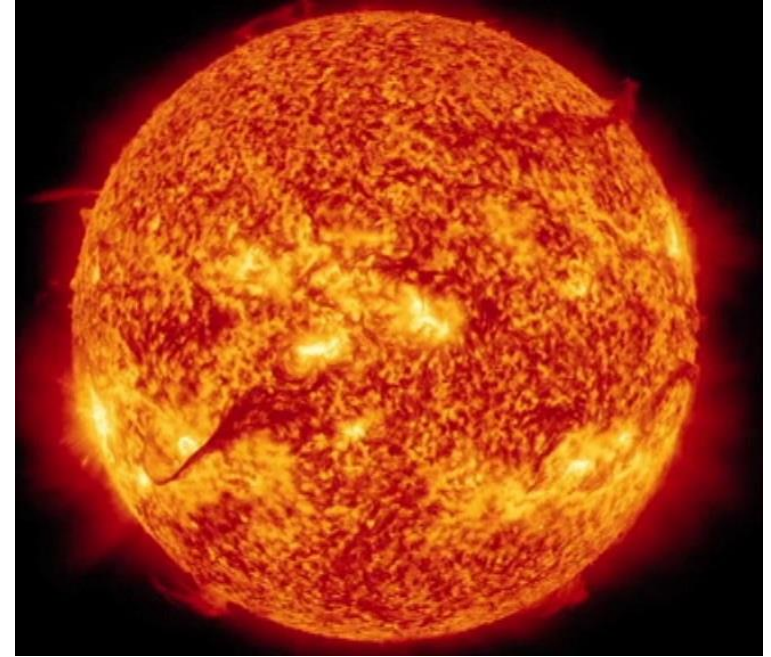
# Plasma

Um **plasma** pode ser definido como uma **nuvem de gás altamente ionizado, formado por íons, elétrons e partículas neutras.**

# Emissão em plasma



Descarga atmosférica

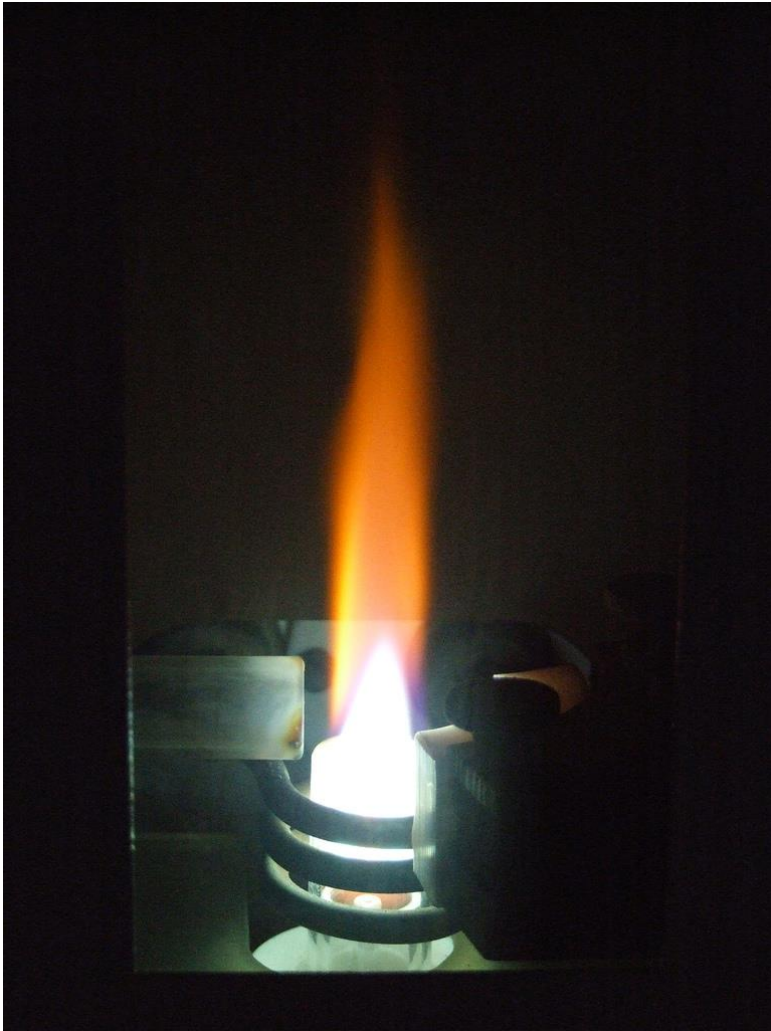


Descarga solar



Lâmpada de  
plasma

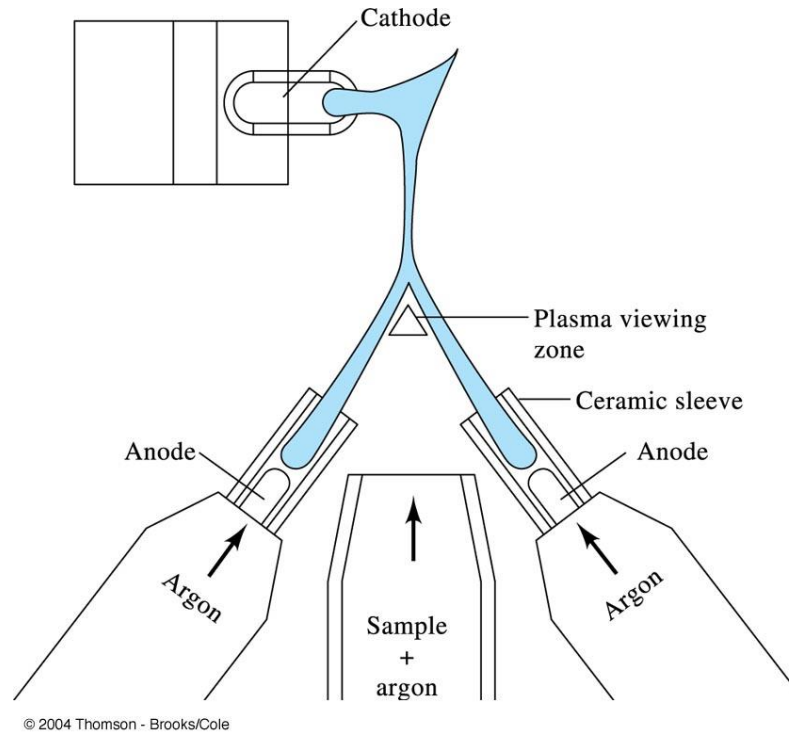
# Plasma de argônio



# Argônio

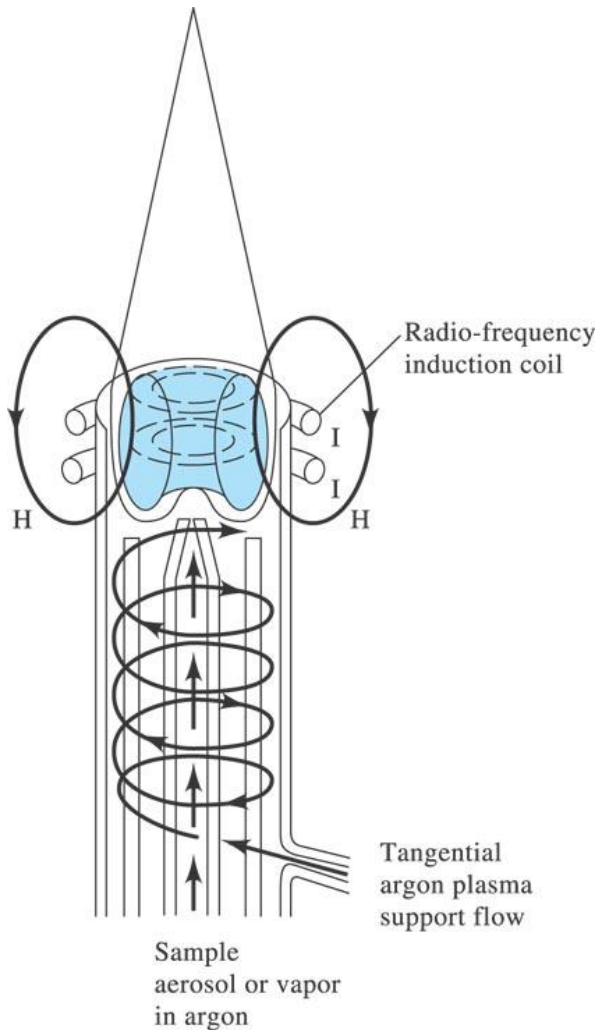
- ❖ No plasma de argônio a movimentação dos íons  $\text{Ar}^+$  é responsável pela manutenção das **altas temperaturas** alcançadas.
- ❖ elevado potencial de ionização
- ❖ condutividade térmica
- ❖ custo
- ❖ pureza: 99,96 % de pureza

# Fonte de plasma - DCP



- Dois anodos de grafite e um catodo de tungstênio, em forma de Y invertido
- Plasma é formado, colocando-se momentaneamente os eletrodos em contato
- Ocorre ionização, gerando corrente de  $\sim 14$  A
- Temperatura de 10000K (5000K na região de observação)

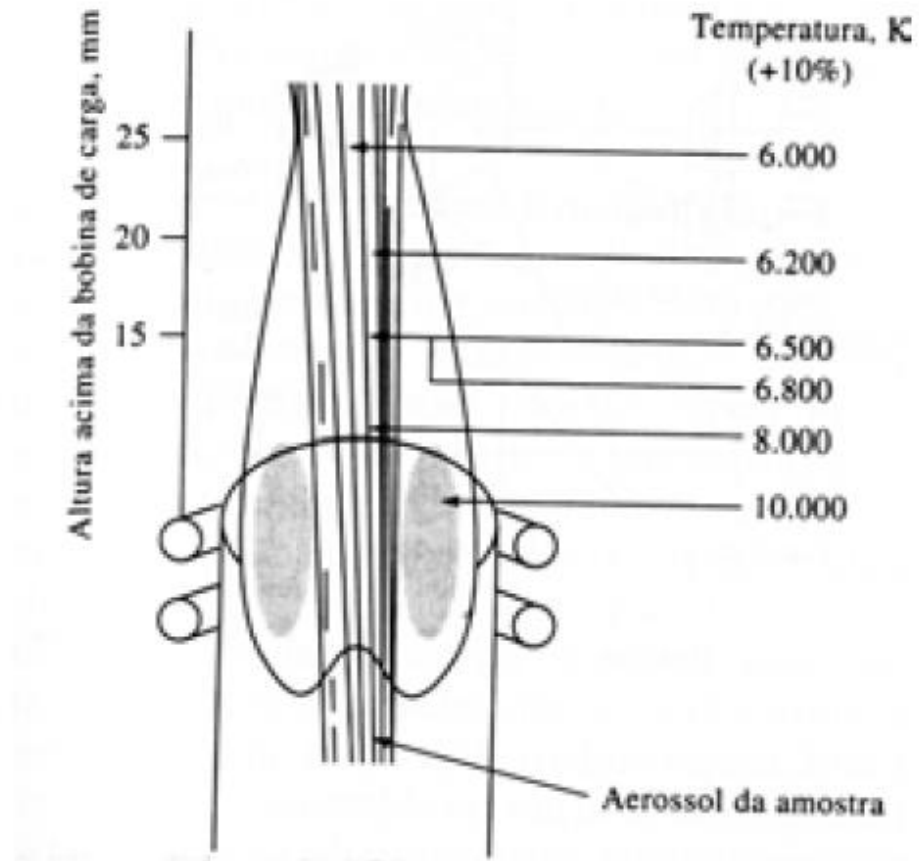
# Fonte de plasma - ICP



- Tocha: 3 tubos de quartzo concêntricos
- Vazão Ar: 11-17 L min<sup>-1</sup>
- Radio-Freqüência: 27MHz, potência 2 kW
- Íons e elétrons interagem com o campo magnético, ocorrendo aquecimento
- Fluxo de Ar tangencial: resfriar os tubos (vazão de 5-15 L min<sup>-1</sup>)



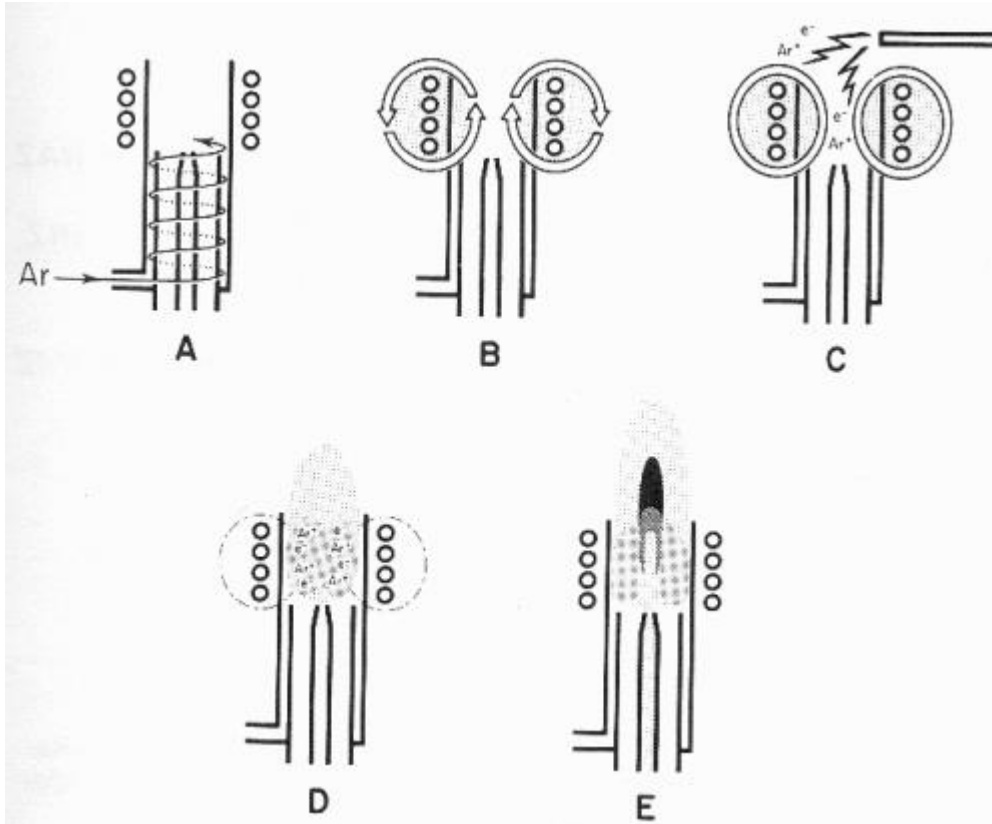
# Perfil de temperatura de um plasma indutivamente acoplado



# Vantagens do plasma em relação à chama

- ✓ Alcança temperaturas superiores às obtidas com uma chama.
- ✓ As temperaturas obtidas são capazes de atomizar e excitar a maioria dos elementos (ideal para determinações multielementares)
- ✓ As interferências químicas e espectrais (radiação de fundo) são menores devido às altas temperaturas e aos espectros de emissão serem mais ricos em linhas características
- ✓ Apresenta maior estabilidade e menor radiação de fundo
- ✓ É um meio inerte
- ✓ Maior eficiência de decomposição de óxidos e compostos refratários.

# Processo de formação do ICP



A—entrada de ar (He, Xe, etc.)

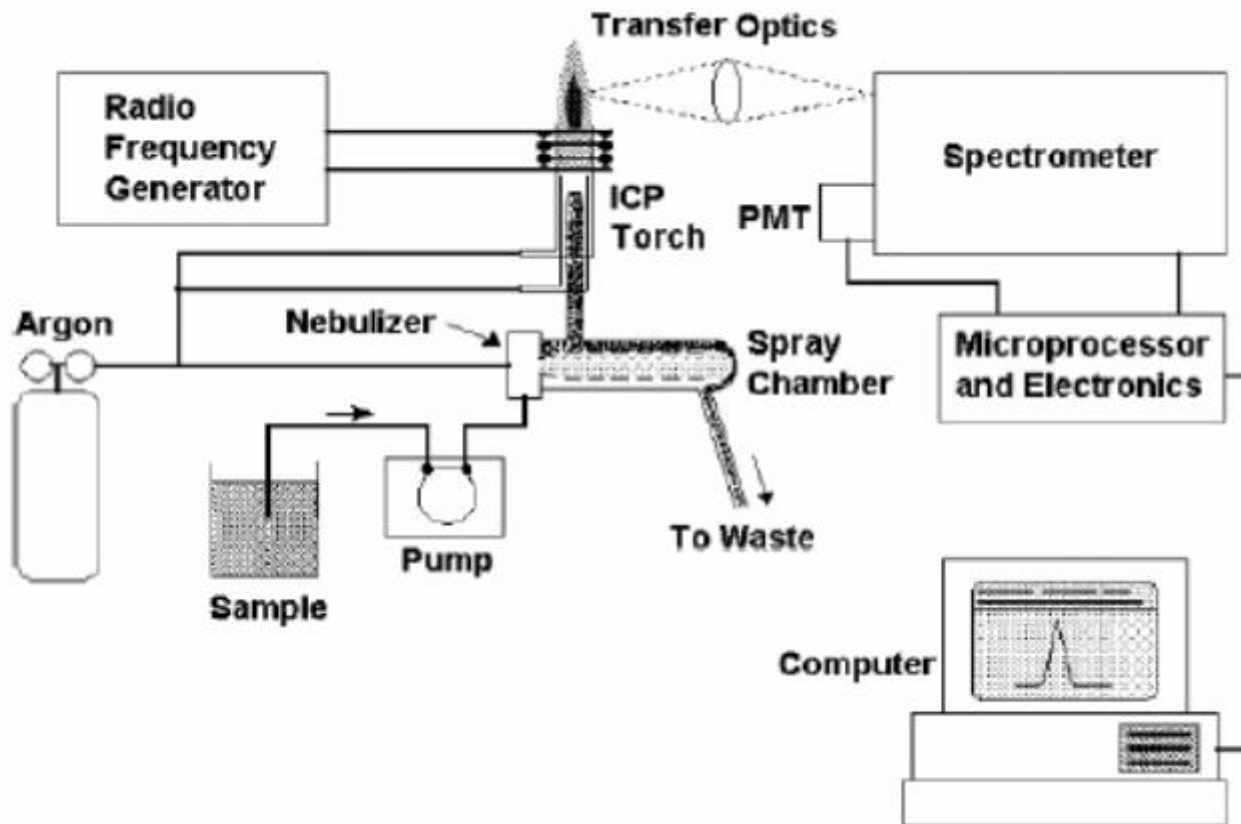
B—aplicação de campo de rádio-frequência, 27 ou 40MHz

C—geração de alguns elétrons livres (bobina tesla)

D—efeito cascata

E—plasma

# Instrumentação



# Introdução da amostra

“Amostras sólidas ou líquidas devem ser introduzidas no plasma de forma que elas possam ser realmente atomizadas”

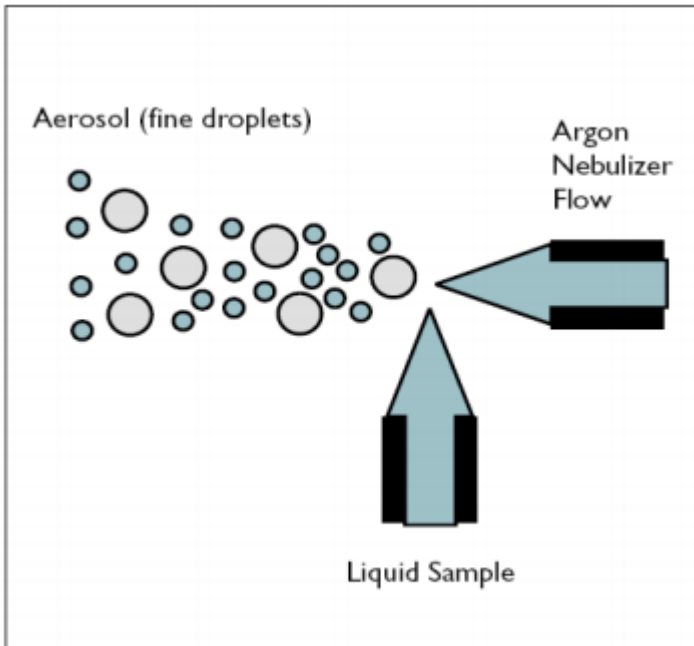
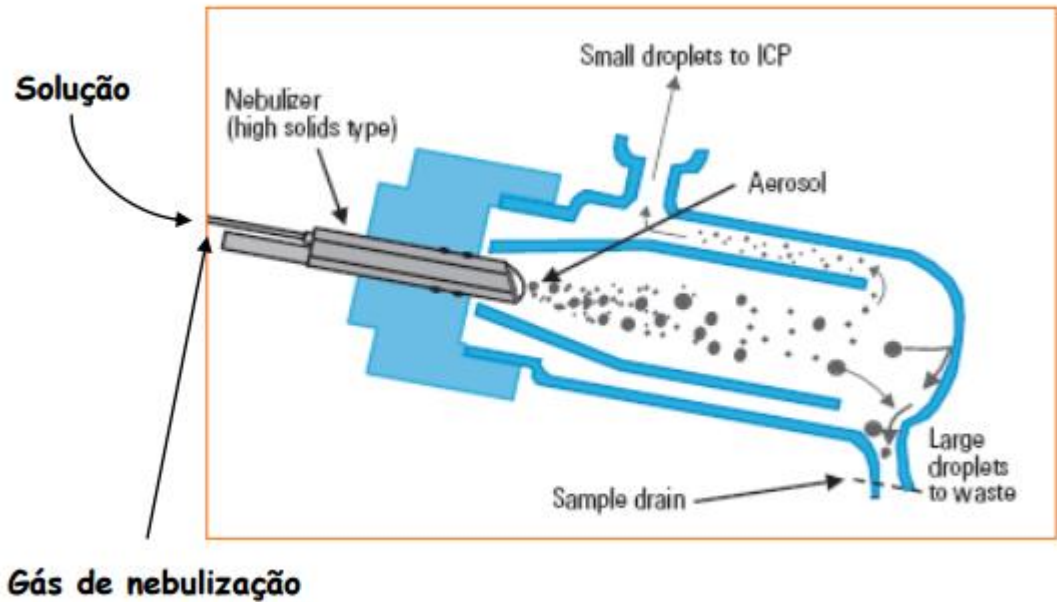


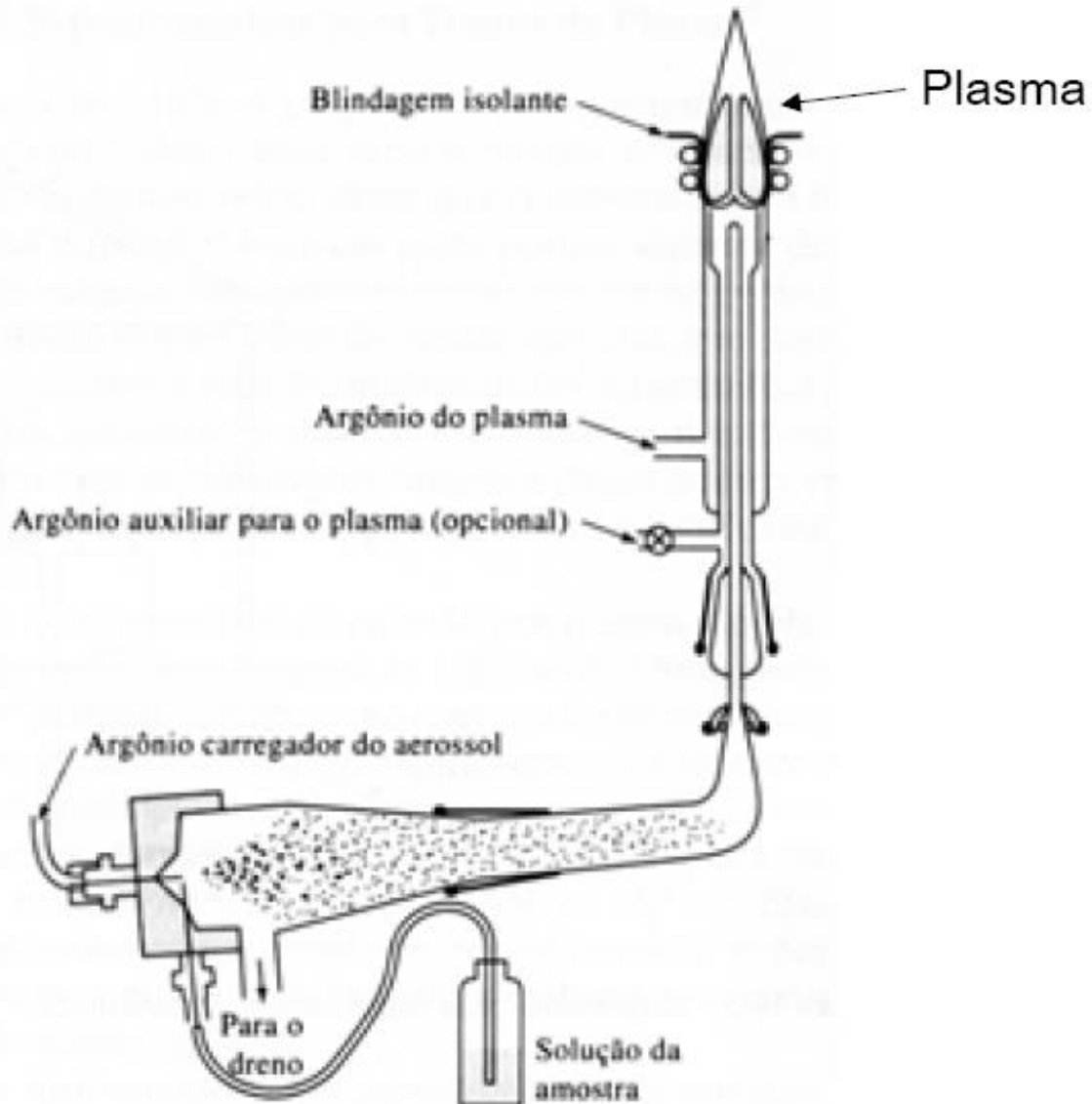
Figure 3. Cross-flow nebulizer.



*Câmara de nebulização*: seleção das gotas analiticamente úteis para serem convertidas em átomos e íons

*Nebulizadores*: usam um fluxo gasoso em alta velocidade para criar um aerossol

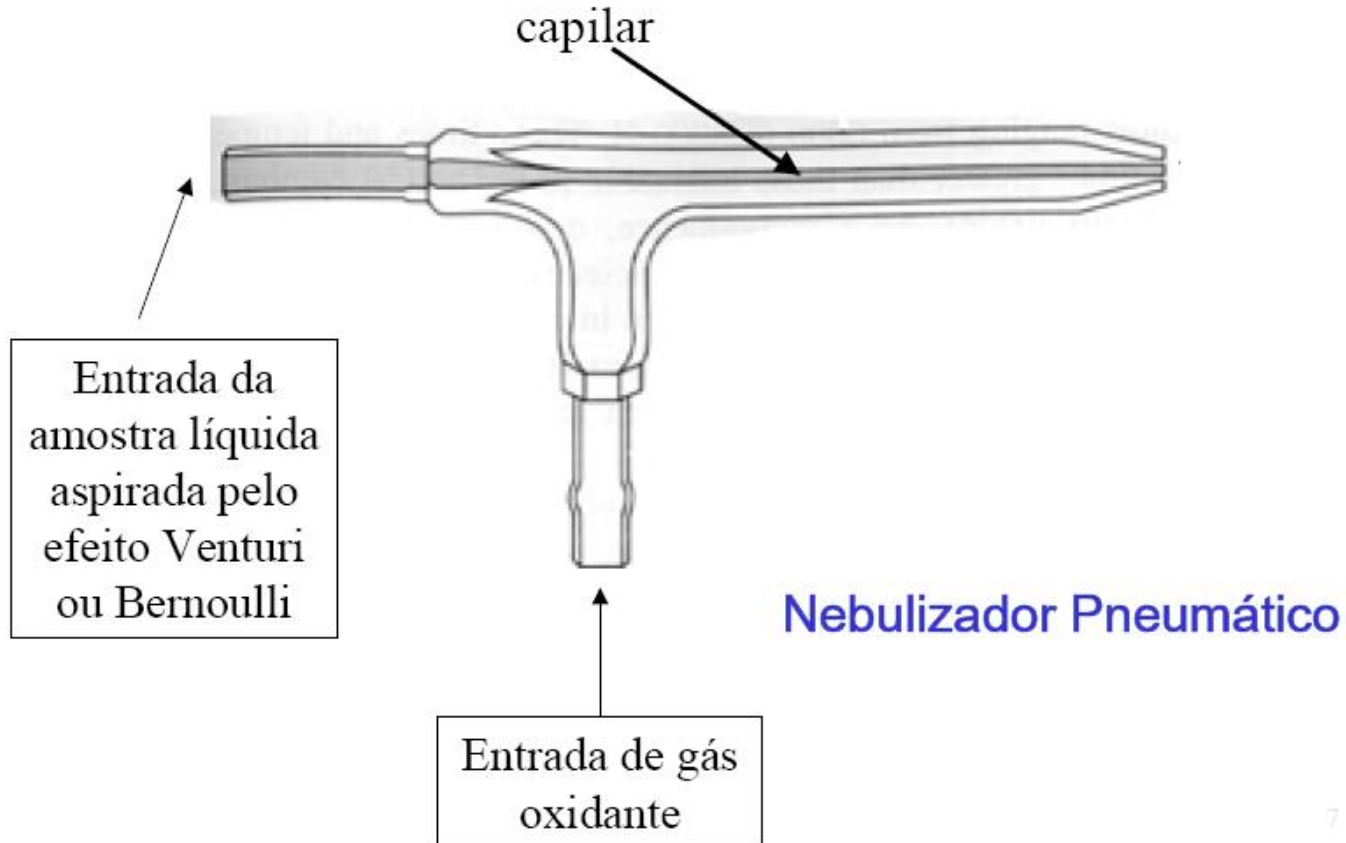
# Introdução da amostra – nebulização pneumática



# Introdução da amostra – nebulização pneumática

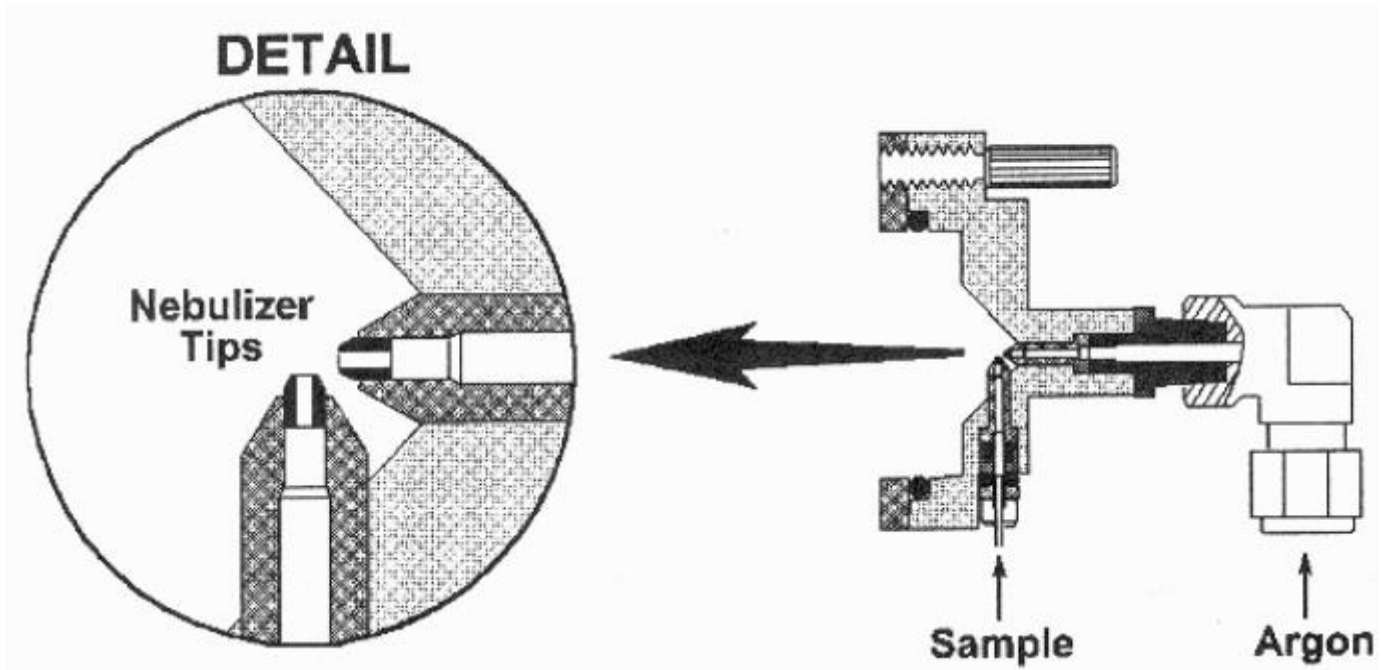
- Baixa concentração de sólidos dissolvidos (concêntricos)
- Média concentração de sólidos (cross-flow)
- Alta concentração de sólidos (Babington)

# Concêntrico

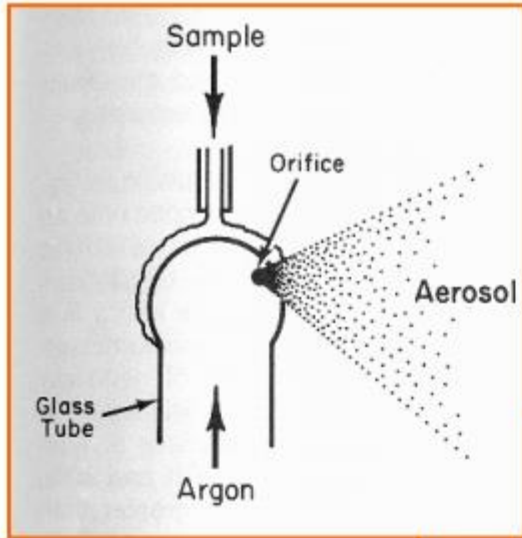




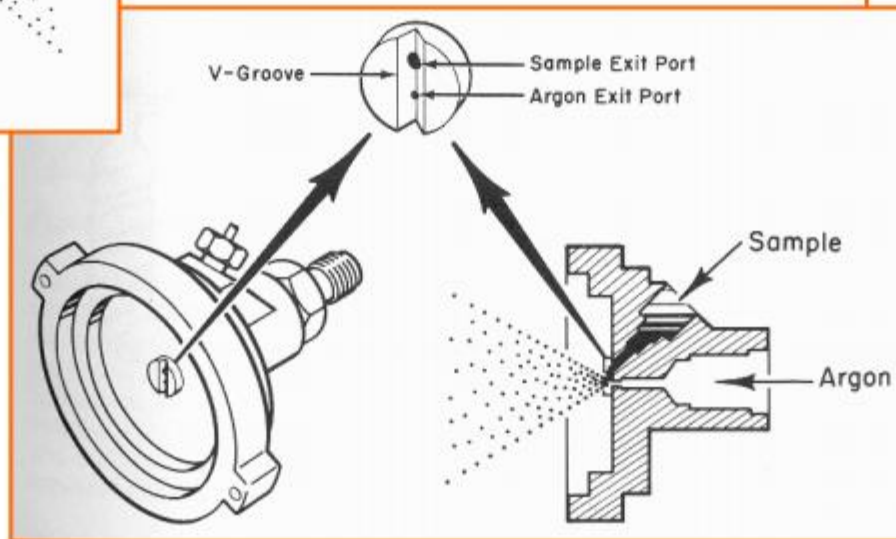
# Fluxo cruzado



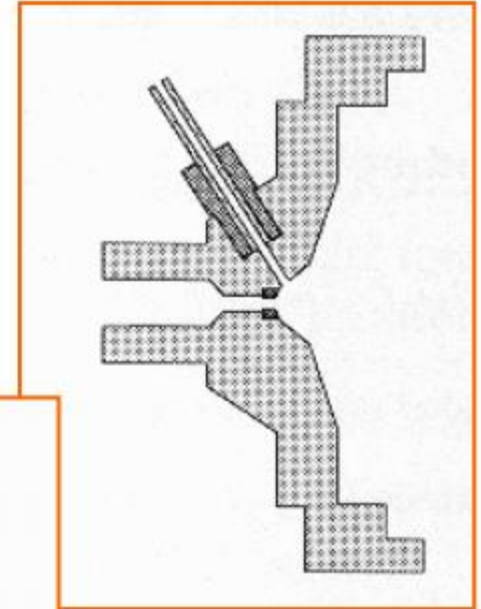
# Alta concentração de sólidos



Babington

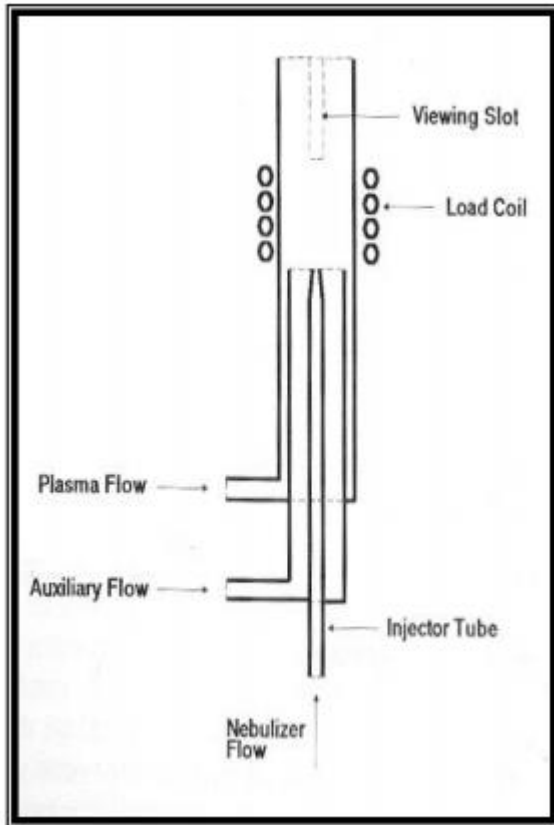


V-groove



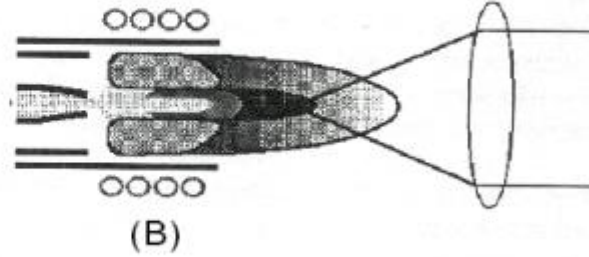
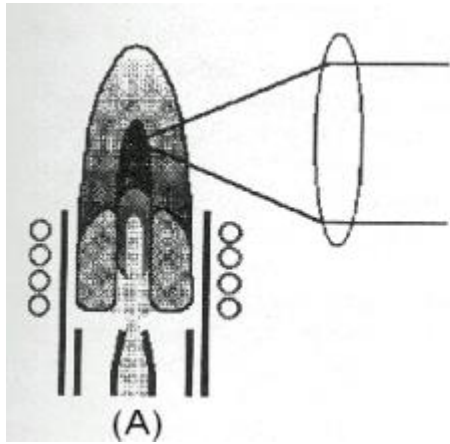
Conespray

# Tocha



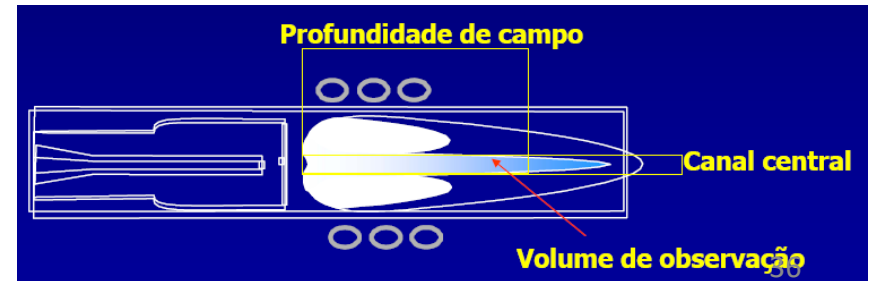
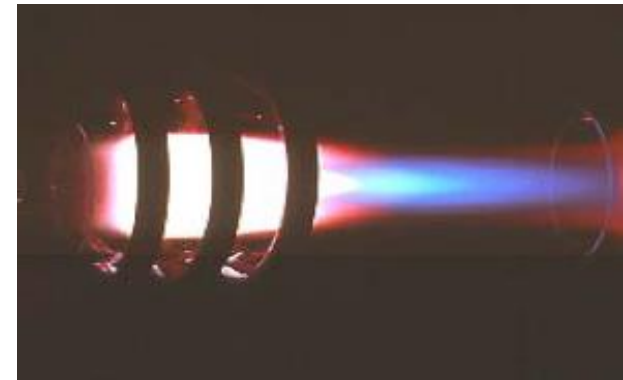
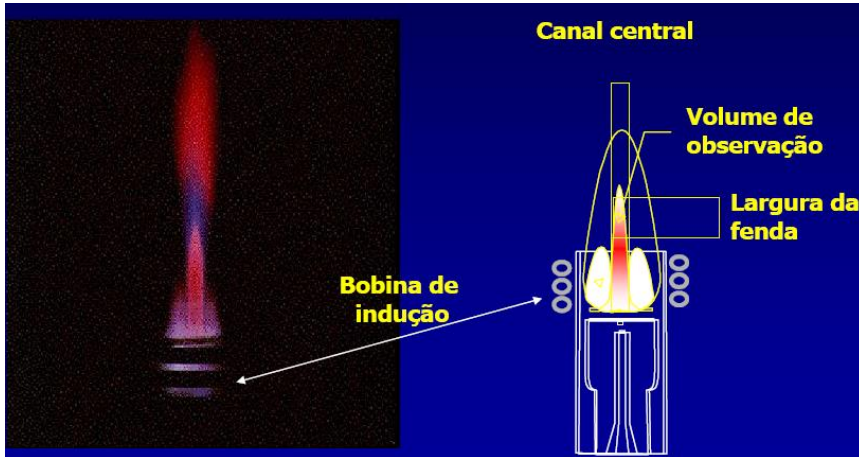
- **Fluxo do plasma**
  - Mantém o plasma
  - Proteção das paredes de quartzo
  - Fluxo:  $15 \text{ L min}^{-1}$
  
- **Fluxo auxiliar**
  - Direcionar o aerossol da amostra
  - Fluxo:  $0,5 - 1,0 \text{ L min}^{-1}$
  
- **Fluxo nebulizador**
  - Geração e condução do aerossol
  - Tempo de residência
  
- **Gerador de RF**
  - Potência do plasma ( $0,7 - 1,5 \text{ kW}$ )
  - Frequência: 27 ou 40 MHz

# Configuração da tocha



A – visão radial

B – visão axial



# Radial x axial

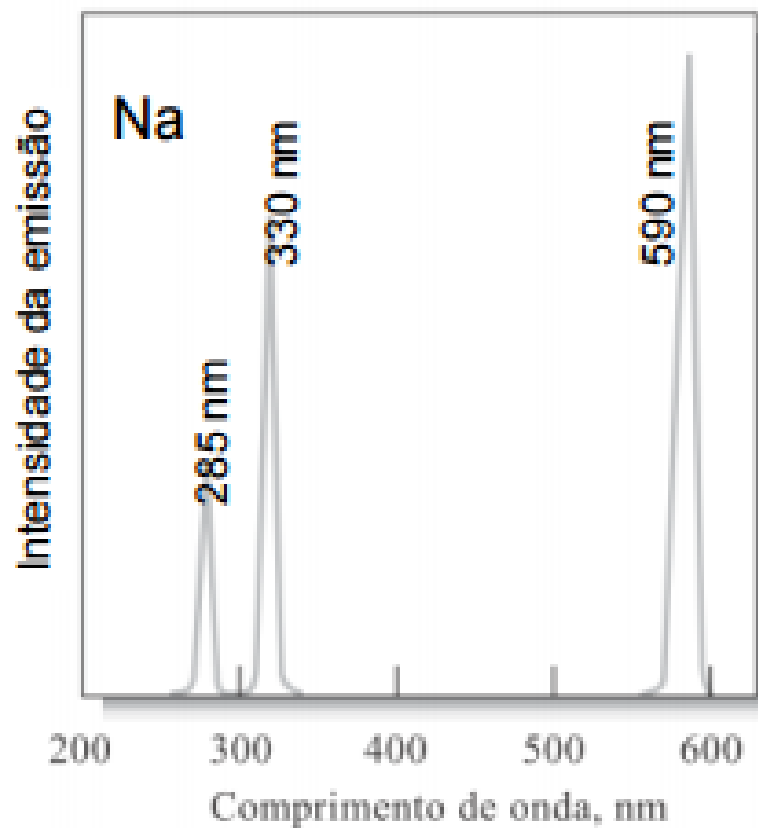
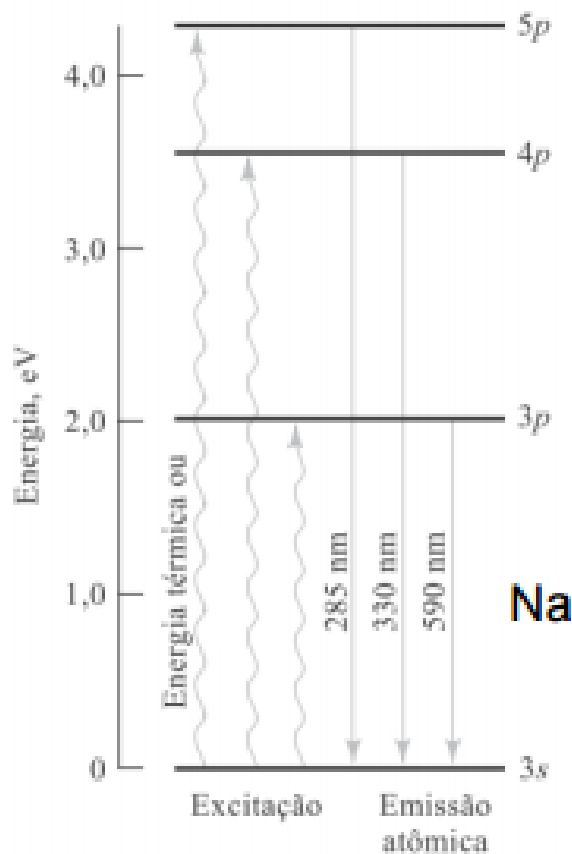
## Axial

- Melhora razão sinal/ruído e melhora a sensibilidade (menor ruído de fundo)
- Limites de detecção 3-20 vezes melhores que plasma com visão radial
- Faixa de resposta linear é menor
- Aumenta as interferências de atomização e ionização
- Menor tolerância para amostras mais complexas (com alto teor de sólidos dissolvidos totais e orgânicos)

## Radial

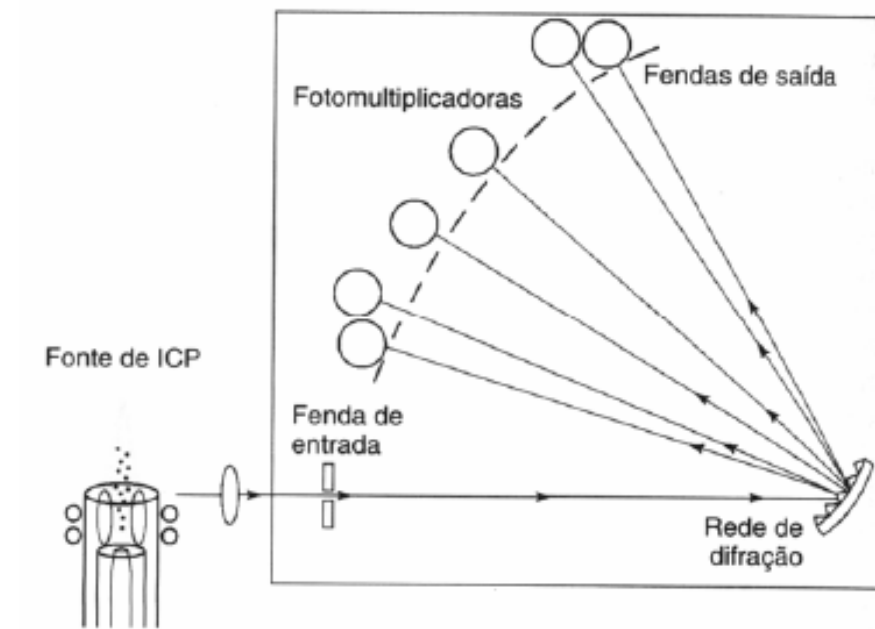
- Aumenta a faixa de trabalho

# Excitação do analito no plasma



Origem de três linhas de emissão do sódio

# Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e detecção multicanal empregando fotomultiplicadoras



Principal vantagem: análises simultâneas

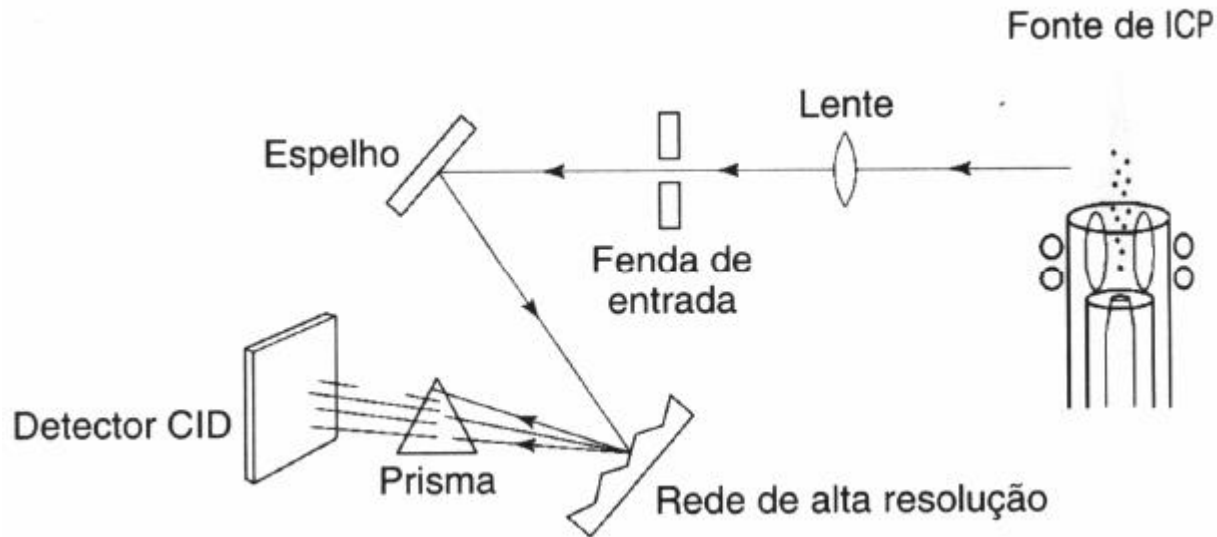
Desvantagens:

-as fendas de saída são fixas → impede o uso de outros  $\lambda$  → impossibilitando a análise de outros elementos

-25 fendas → 25 fotomultiplicadores → complexo e caro

# Espectrômetro para análise simultânea de vários elementos

- Apresenta detector sensível (dispositivo de injeção de carga) com vários comprimentos de onda
- Analisa amostras condutoras de eletricidade

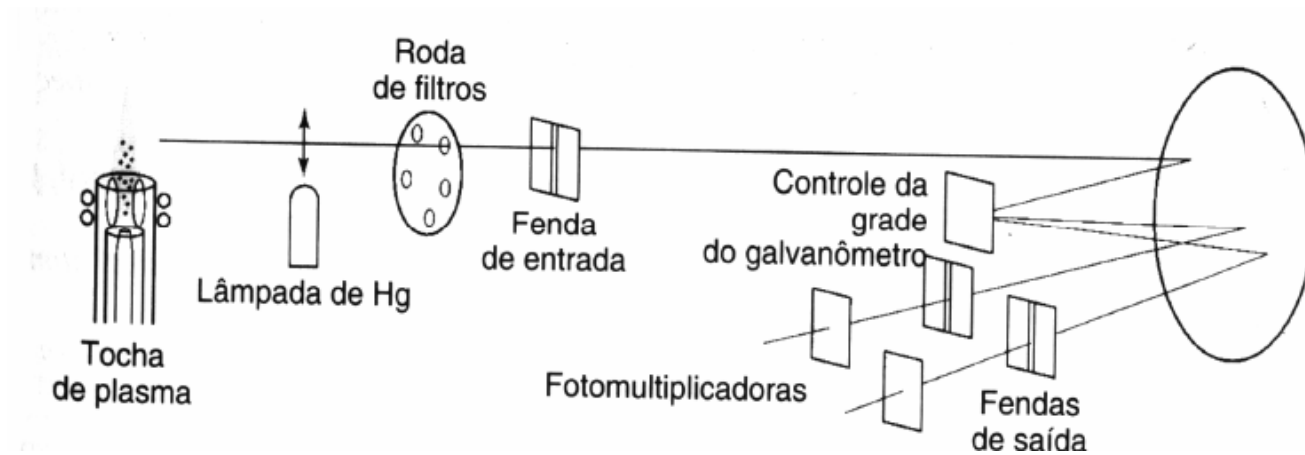


CID: Dispositivo de Injeção de Carga (Charge Injection Device)

Uma grande vantagem: é possível selecionar o  $\lambda$  ótimo para cada elemento em qualquer tipo de amostra.



# Espectrômetro para análise seqüencial



➤ Versatilidade: 20 ms (165 e 800 nm)

➤ Não há restrições quanto ao número de elementos.

➤ Custo de aquisição menor que um simultâneo.

# Vantagens e limitações do ICP OES

## Vantagens

- Técnica multielementar
- Análises simultâneas ou análises seqüenciais rápidas
- Sensibilidade aumentada
- Faixa linear de trabalho: 0,1-1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$
- Métodos de vaporização: amostras sólidas

## Limitações

- Alto custo operacional
- 1 m<sup>3</sup> de argônio para cada hora de operação

# Determinação de elementos por ICP OES

- ❖ Determinação de mais de 60 elementos metálicos e semimetálicos
- ❖ Não é apropriada para metais alcalinos, pois as condições de operação exigidas não são compatíveis com as dos outros elementos, além disso as linhas mais intensas desses metais localizam-se no infravermelho próximo e não são detectadas facilmente pelos detectores usuais.
- ❖ Amostras solubilizadas em meio aquoso ou orgânico são geralmente empregadas
- ❖ A linearidade das curvas de calibração é afetada pela auto absorção apenas em altas concentrações do analito (linearidade de 5 ordens de grandeza pode ser alcançada)
- ❖ O uso de padrão interno é comum
- ❖ As interferências são pequenas, porém como o espectro ICP para muitos elementos é rico em linhas, interferências espectrais podem ocorrer

# ICP – MS

Íons gasosos gerados no plasma indutivo são introduzidos no espectrômetro de massas, os quais são separados em função da razão massa/carga através do transporte sob ação de campos elétricos e magnéticos que modificam as suas trajetórias.

Duas diferenças básicas na geração de sinais:

1. ICP-MS: íons devem ser transferidos para o espectrômetro de massas; ICP OES: propagação de radiação;
2. Emissão de radiação: população de átomos e íons excitados;  
Espectro de massas: população de íons.

# Qual o atrativo do ICP – MS?

- ICP: fonte de íons
- MS: separação de íons ( $m/z$ )
- Sensibilidade: GFAAS
- Caráter multielementar: ICP OES
- Nova capacidade: análise isotópica

# Isótopos

Mesma espécie química com diferentes quantidades de nucleons, ou seja, átomos que têm o mesmo número atômico, mas diferentes números de massa.

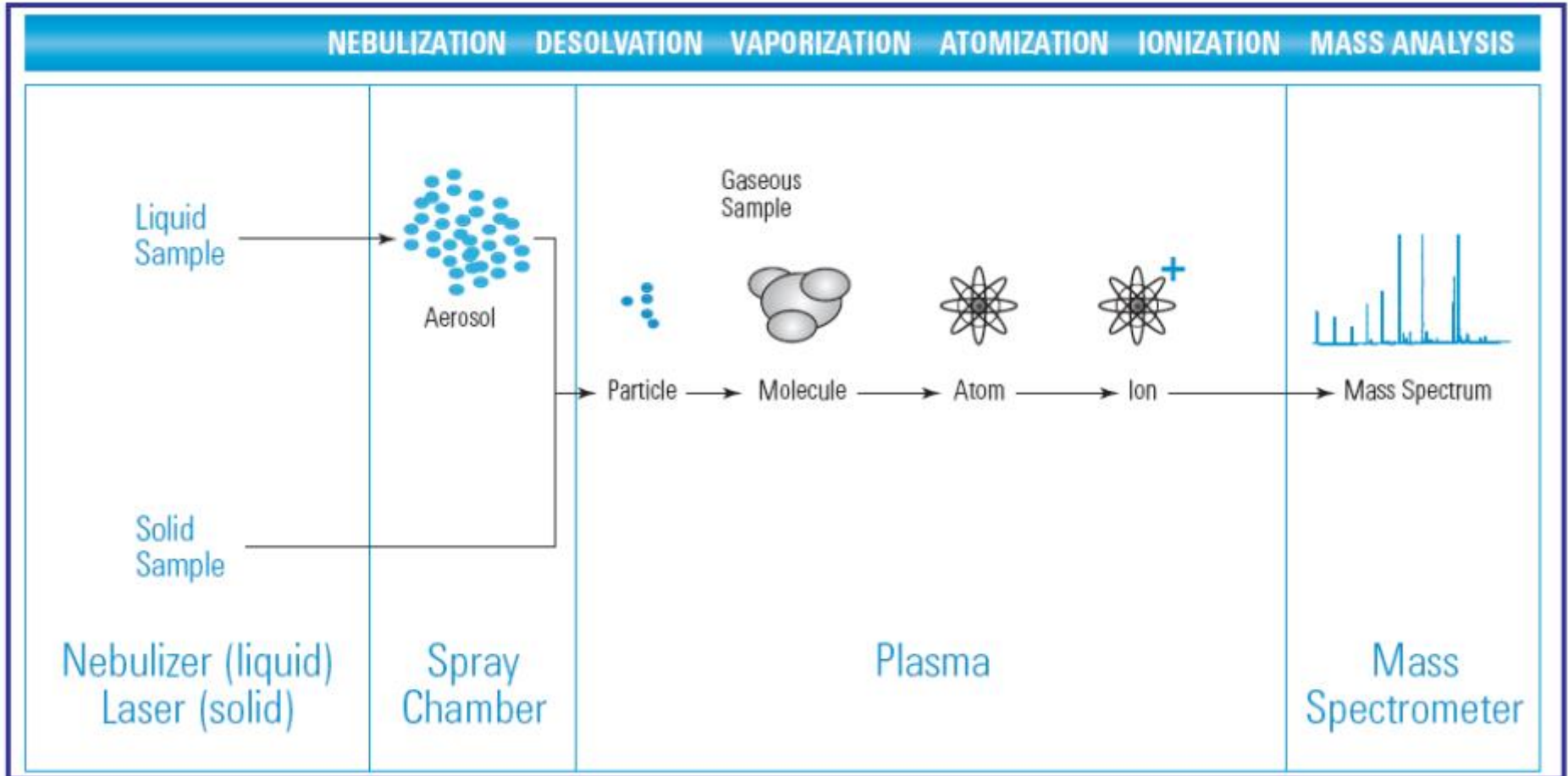
Abundância isotópica:

Hidrogênio	Oxigênio	Cloro	Urânio
${}^1_1\text{H} = 99,985\%$	${}^{16}_8\text{O} = 99,759\%$	${}^{35}_{17}\text{Cl} = 75,4\%$	${}^{234}_{92}\text{U} = 0,0050\%$
${}^2_1\text{H} = 0,015\%$	${}^{17}_8\text{O} = 0,037\%$		${}^{235}_{92}\text{U} = 0,751\%$
${}^3_1\text{H} = \text{Traço}$	${}^{18}_8\text{O} = 0,204\%$	${}^{37}_{17}\text{Cl} = 24,6\%$	${}^{238}_{92}\text{U} = 99,28\%$

## Complexidade espectral – ICP OES x ICP-MS

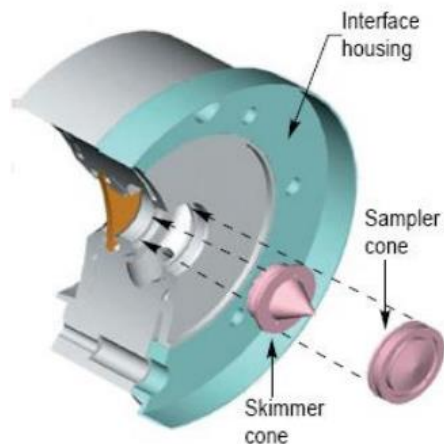
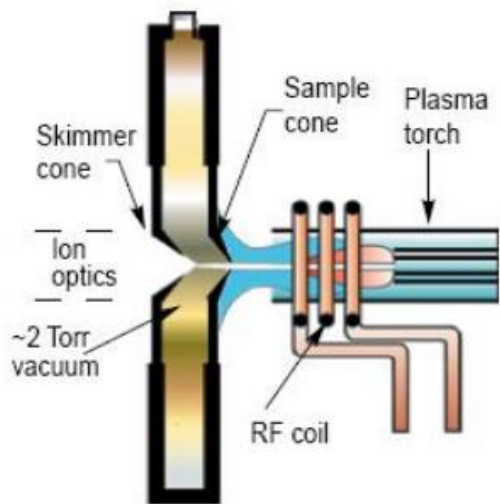
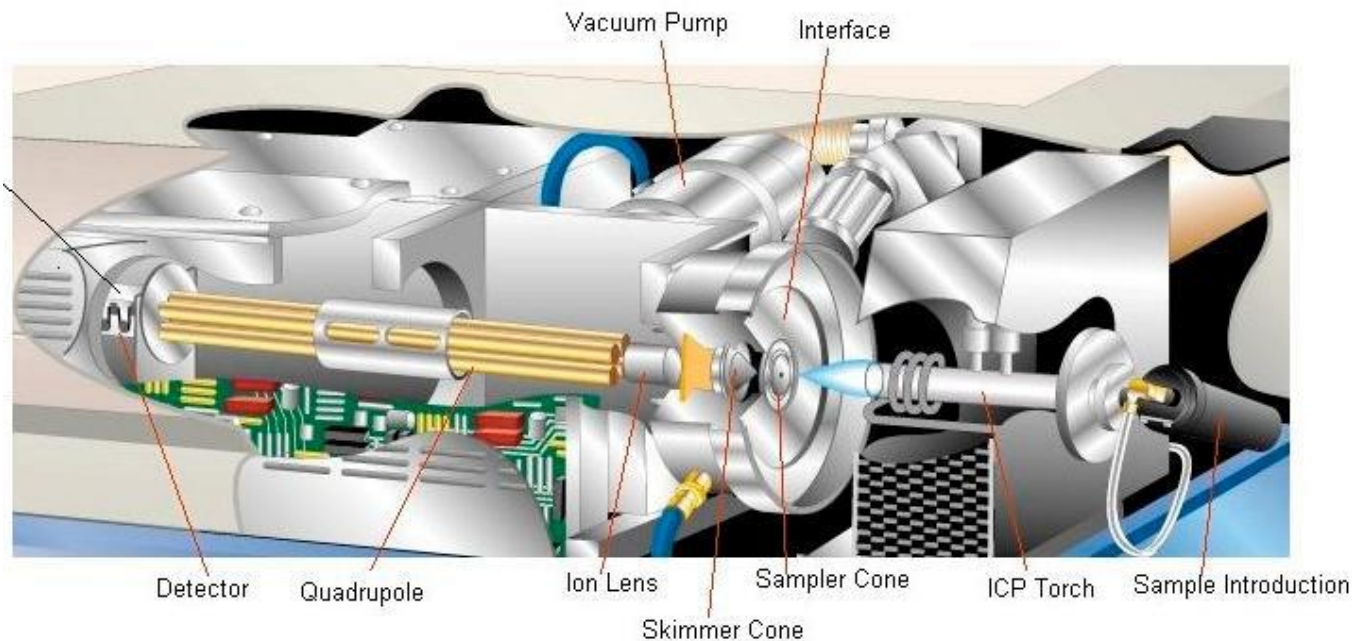
Elemento	Linhas de emissão	Isótopos
Li	30	2
Cs	645	1
Mg	173	3
Ca	662	6
Cr	2277	4
Fe	4757	4
Ce	5755	4

# Processos ocorrendo no plasma





# Instrumentação



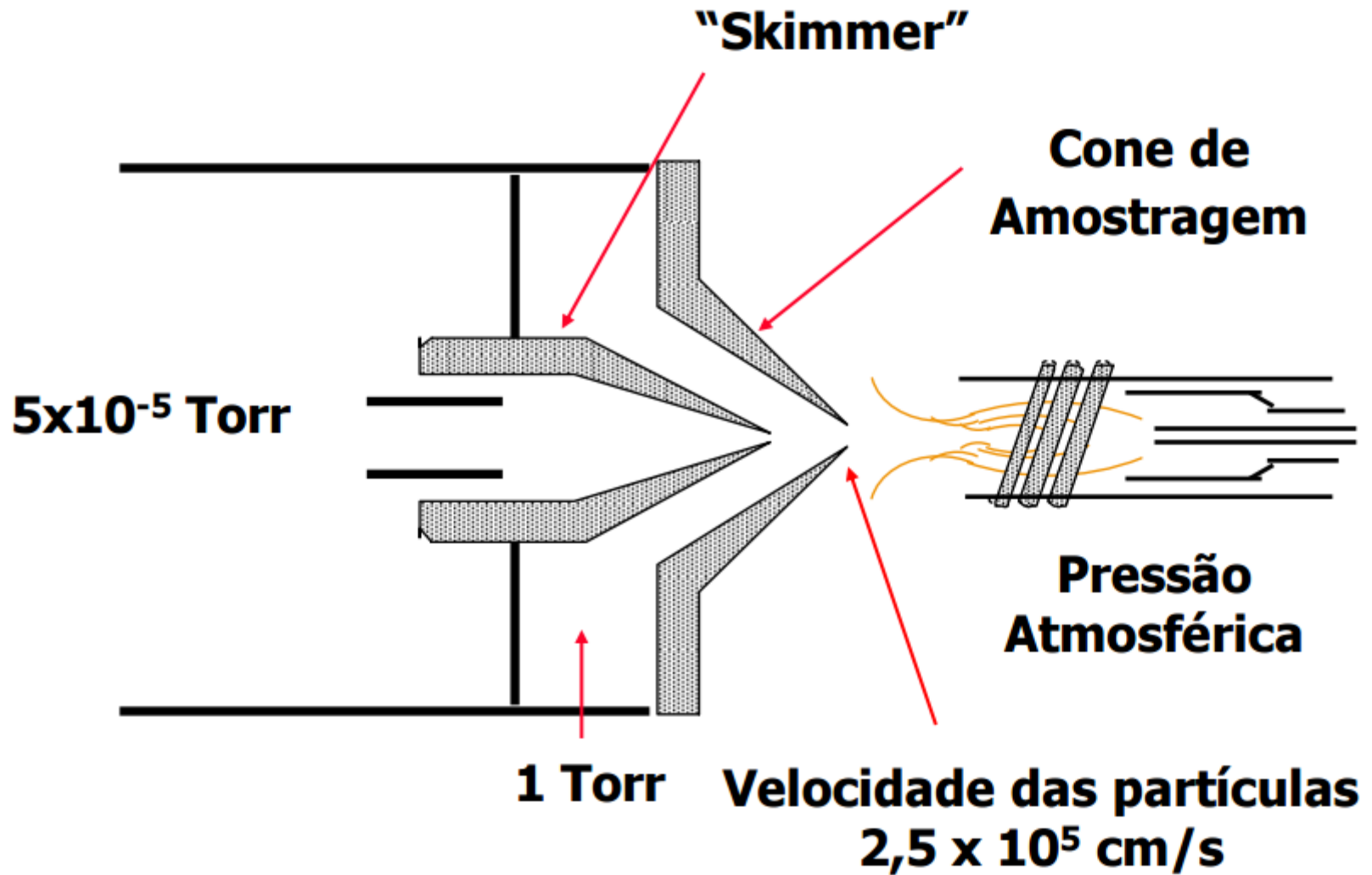
Íons carregados positivamente são extraídos do plasma

Cones: platina/níquel

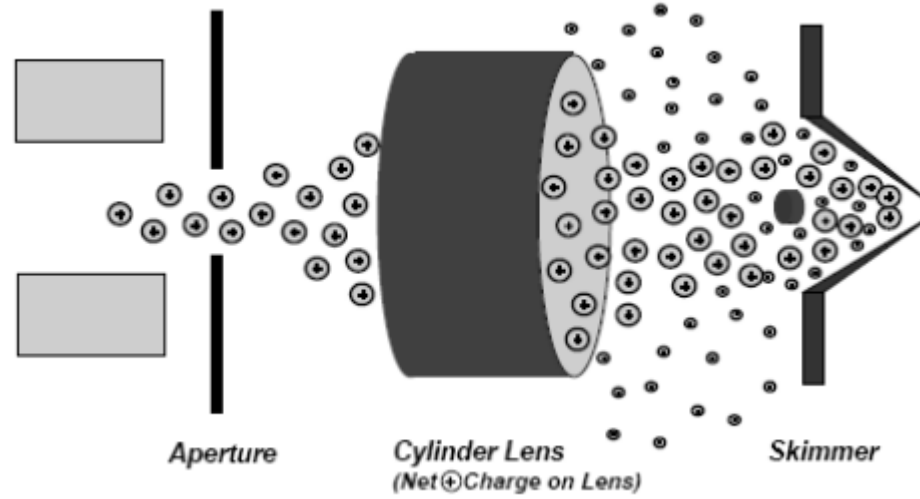
Orifícios de passagem de íons: 1 mm

Vácuo: 0,0022 atm (entre os cones)

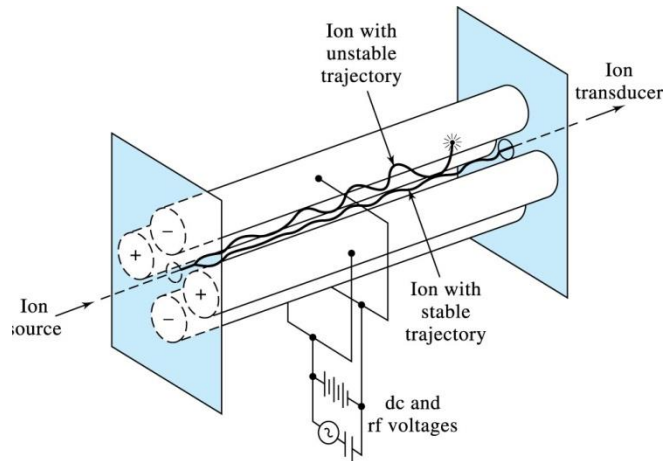
# Interface



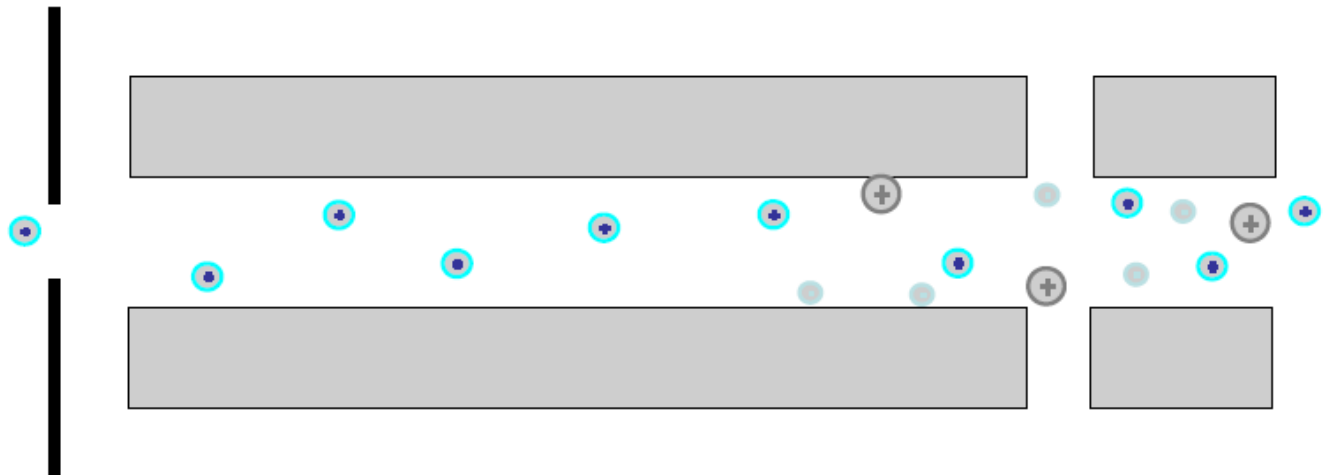
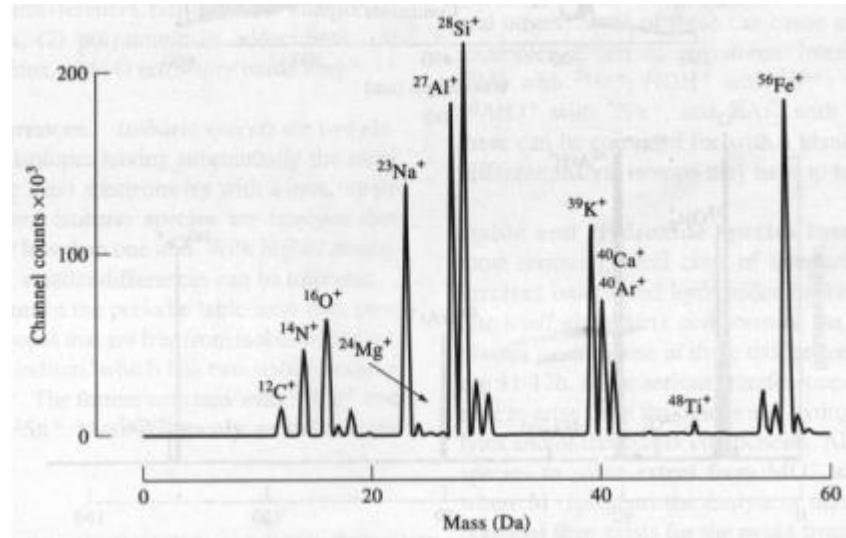
# Lentes iônicas



# Filtro de massas - Quadrupolo

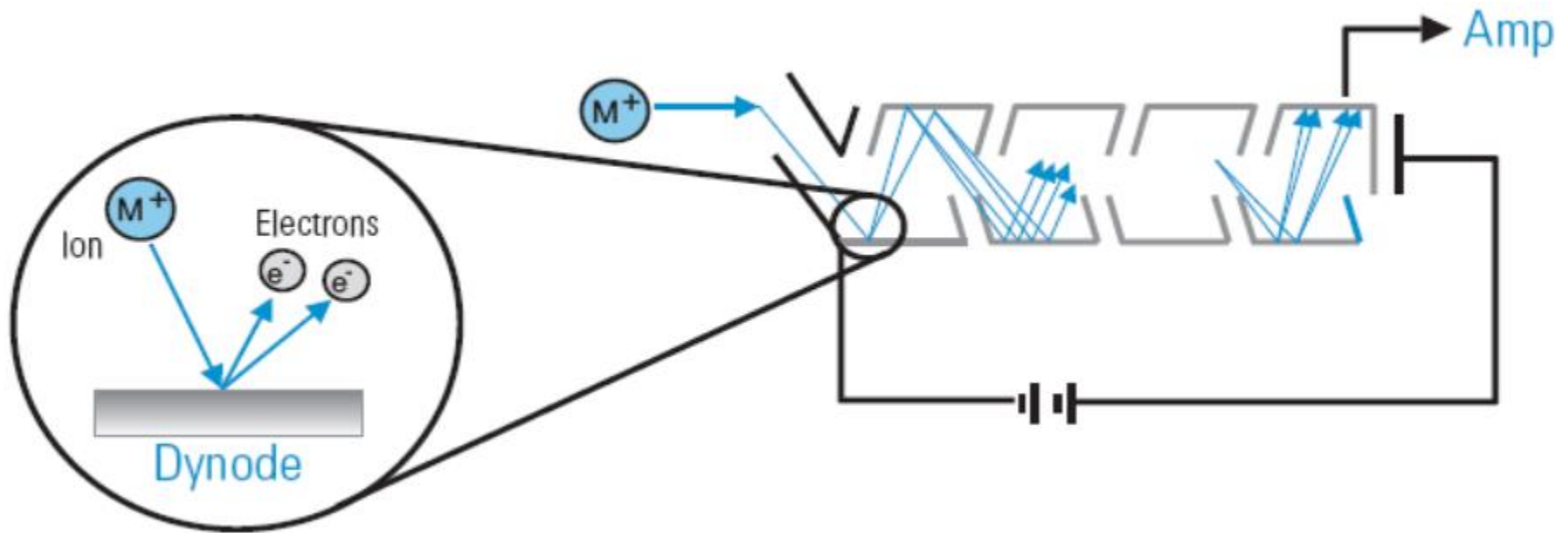


© 2004 Thomson - Brooks/Cole



● Apenas íons com trajetória estável atravessam o quadrupolo

# Detector



*Deteção do Íon:*

- Multiplicador de elétrons (EM)
- Conta e estoca o sinal total de cada  $m/z$ , criando um espectro de massas
- A magnitude de cada pico é proporcional a concentração

# Interferências

## Espectrais:

-isobáricas (ex: O<sub>2</sub> e S → massa = 32)

-poliatômicas (condições químicas e/ou físicas do plasma/interface podem resultar na formação de íons moleculares/poliatômicos: OH, CO, ArH, etc)

## Matriz:

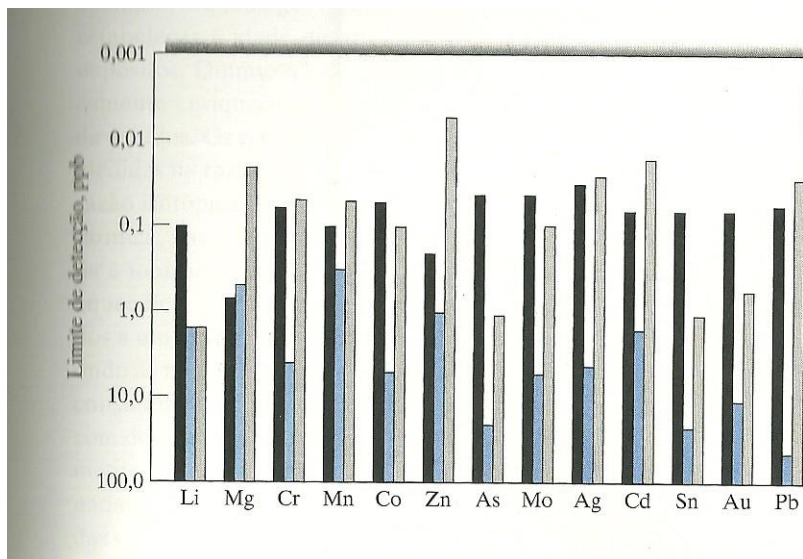
-efeito carga/espço

-efeito do fluxo de gás do nebulizador

Potencial Interferente	Analito
<sup>40</sup> Ar	<sup>40</sup> Ca
<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O, <sup>40</sup> Ca <sup>16</sup> O	<sup>56</sup> Fe
<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C, <sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>52</sup> Cr
<sup>40</sup> Ar <sup>13</sup> C, <sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C <sup>1</sup> H	<sup>53</sup> Cr
<sup>35</sup> Cl <sup>40</sup> Ar	<sup>75</sup> As
<sup>15</sup> N <sup>16</sup> O, <sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	<sup>31</sup> P
<sup>87</sup> Sr	<sup>87</sup> Rb
<sup>204</sup> Hg	<sup>204</sup> Pb
<sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	<sup>32</sup> S

# Performance

Método	Número de elementos detectados em concentrações de				
	<1ppb	1-10ppb	11-100ppb	101-500ppb	>500ppb
Emissão em ICP	9	32	14	6	0
Emissão atômica por chama	4	12	19	6	19
Absorção atômica por chama	1	14	25	3	14



**FIGURA 11-17** Limites de detecção para elementos selecionados por ICP-MS (barras pretas) comparados com aqueles por ICP OES (barras azuis) e por ET AAS (barras cinza), colocados em um gráfico com escala logarítmica em concentrações de ppb (ou mg/L). Como os limites de detecção por ET AAS são expressos em unidades de massa (pg), eles foram convertidos para concentração, assumindo uma amostra de 20- $\mu$ L. (De M. Selby and G. M. Hieftje, *Amer. Lab.*, 1987 (8), 20. Com permissão.)

# Aplicações

- ✓ Ambientais
- ✓ Metalúrgicas
- ✓ Biológicas
- ✓ Forense
- ✓ Combustíveis
- ✓ Agronômicas
- ✓ Etc.