



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectrofotometria Atômica Fundamentos e Instrumentação

**Patrocinadores:**



**Instrutor: Nilton Pereira Alves**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Métodos Espectrofotométricos

São um conjunto de técnicas relacionadas com a interação da radiação eletromagnética e a matéria.

Existem vários tipos de métodos baseados em interações atômicas:

- **Absorção ( FAAS –GFAAS)**
- **Emissão (Fotometria de Chama (ICP-AES)**
- **Fluorescência (XRF)**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Radiação Eletromagnética

### Energia do Fóton

$$E = h\nu$$

$h$  = Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  J.S)

$\nu$  = frequência ( $\text{sec}^{-1}$ )

$$\lambda\nu = c$$

$c$  = velocidade da luz

$\lambda$  = comprimento de onda

Quando  $\lambda$  aumenta,  $\nu$  e a energia do fóton diminuem

### Unidades comuns

$$\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$$

$$\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

$$\text{Å} = 10^{-10} \text{ m}$$

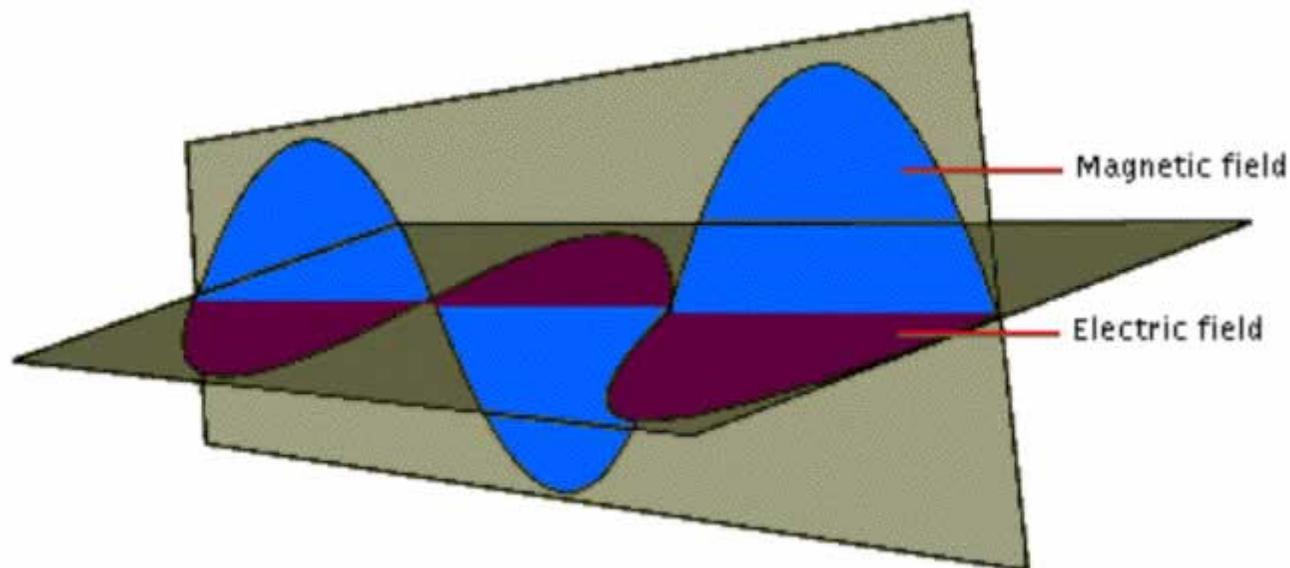


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Onda Eletromagnética - Luz

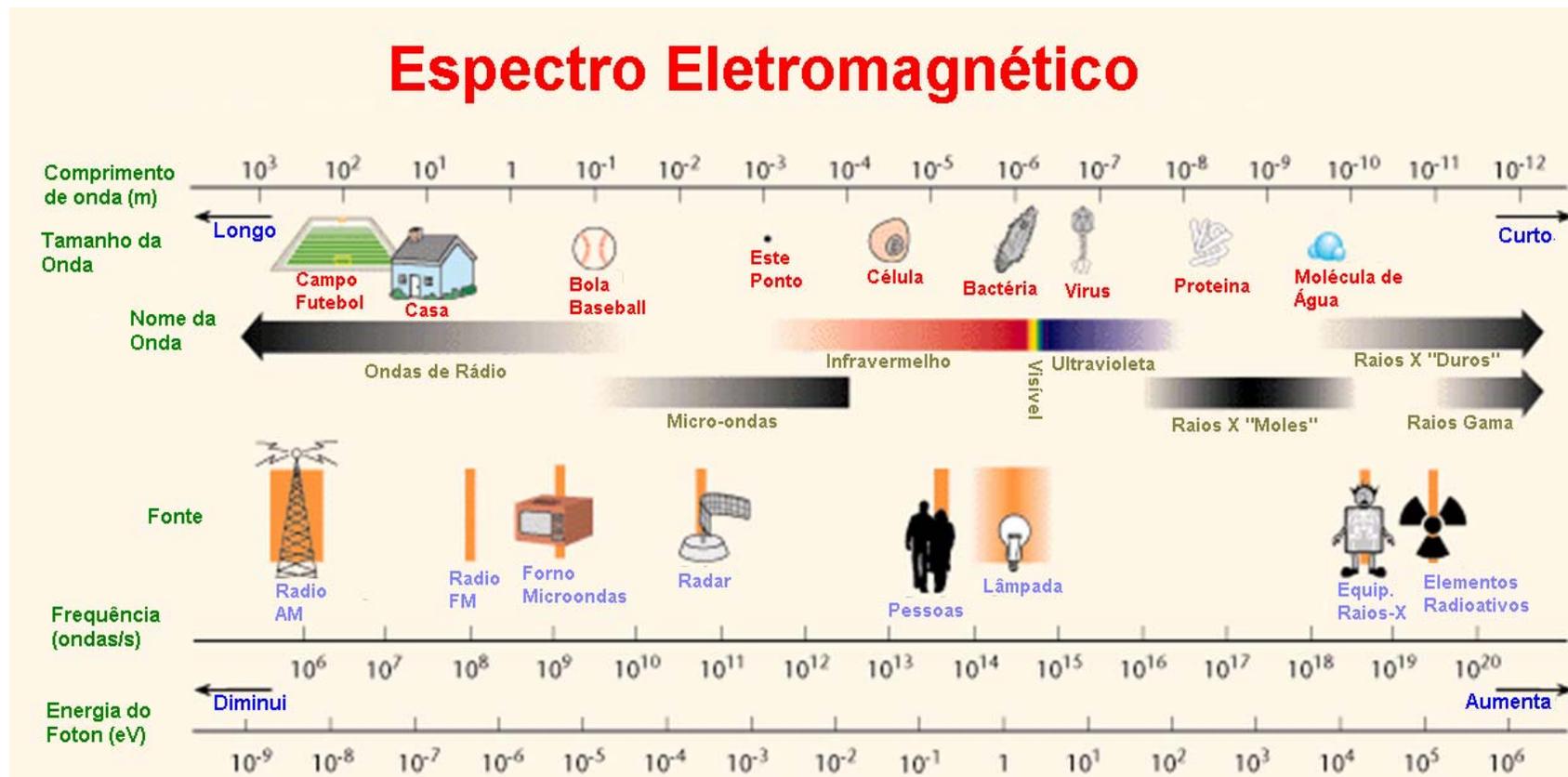


**Electromagnetic Waves**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



<b>Tipo</b>	<b>Comprimento de onda</b>	<b>Interação</b>
$\gamma$	< 10 nm	emissão nuclear
Raios -X	< 10 nm	ionização atômica
UV	10-380 nm	transição eletrônica
Vis	380-800 nm	transição eletrônica
IV	800-100 $\mu$ m	ligações
Rádio	metros	absorção nuclear

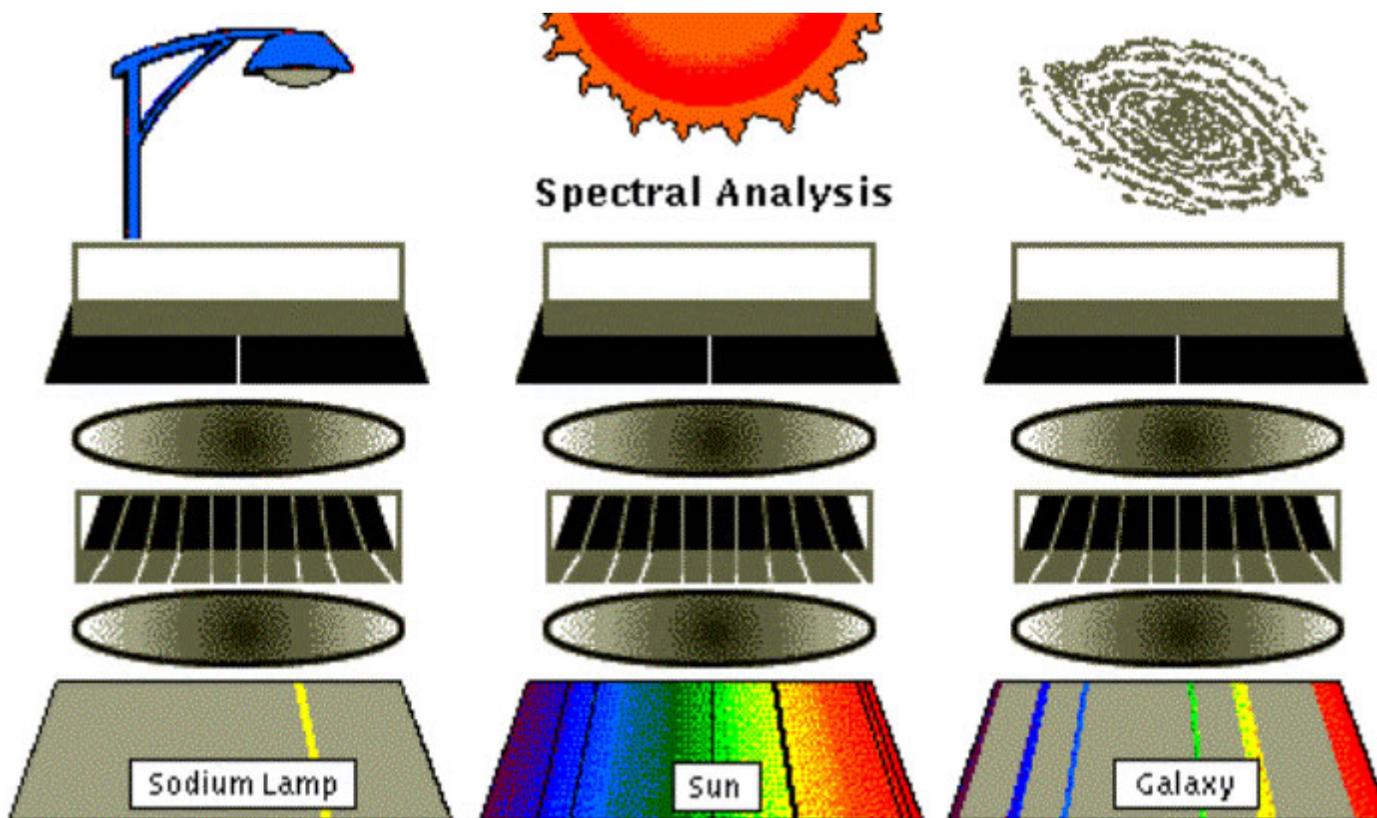


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



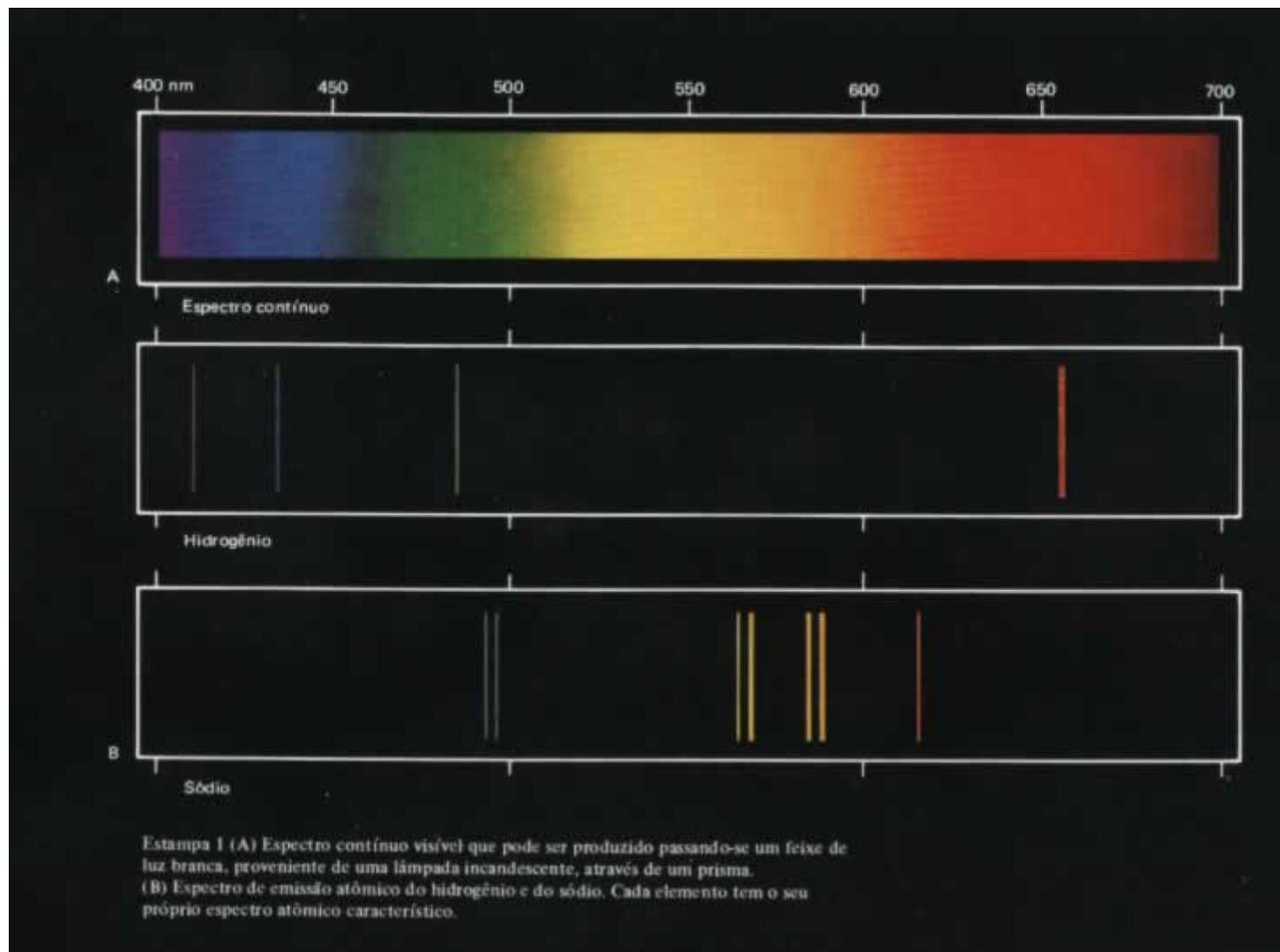
### Tipos de Espectros





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



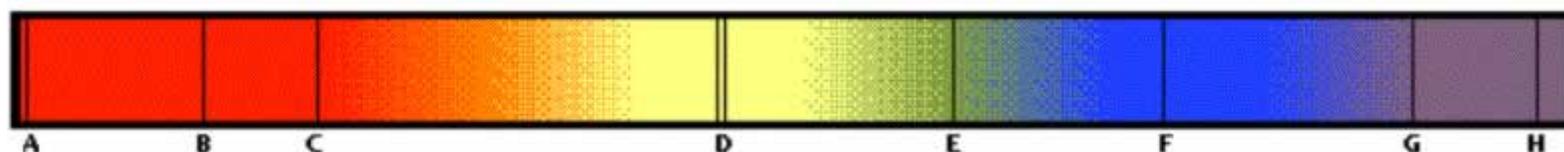


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Espectro Solar - Contínuo



A (extreme red)	Made by terrestrial oxygen
B (red)	Made by terrestrial oxygen
C (red)	Made by solar hydrogen
D <sub>1</sub> (yellow)	Made by solar sodium
D <sub>2</sub> (yellow)	Made by solar sodium
E (green)	Made by solar iron
F (blue)	Made by solar hydrogen
G (violet)	Made by solar iron and calcium group
H (extreme violet)	Made by solar calcium

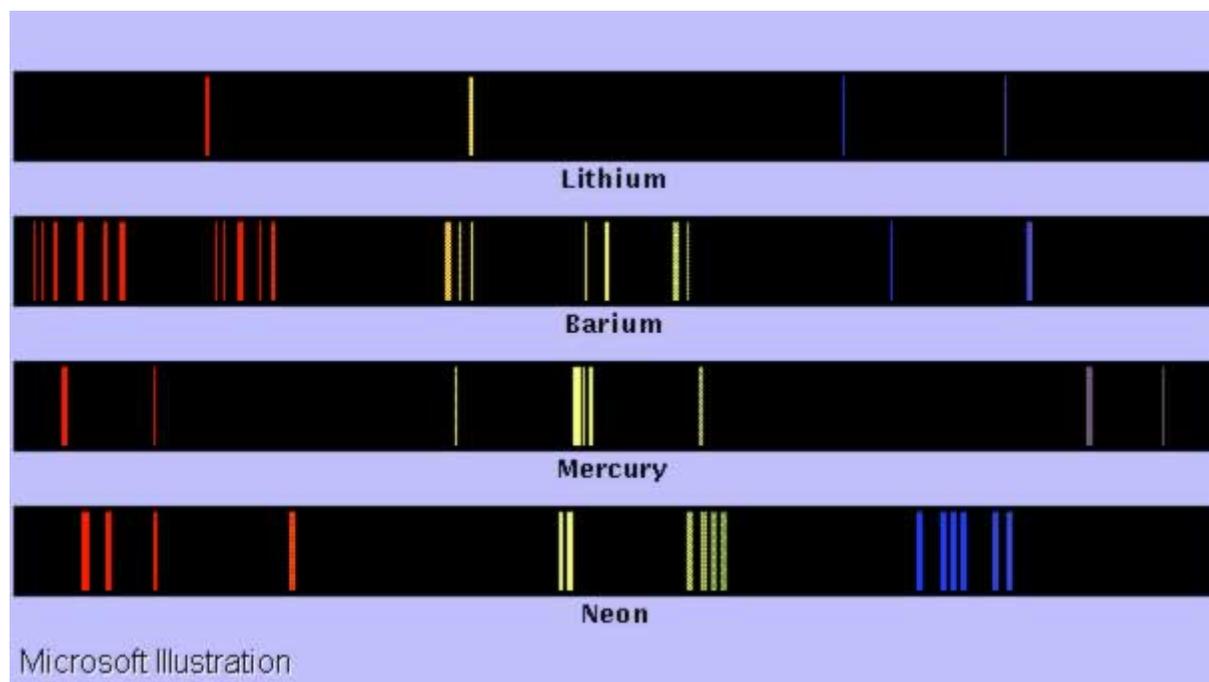
Microsoft Illustration



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectro de Linhas - Atômico





## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**Dois tipos de interações são exploradas como base dos métodos que deverão ser tratados a seguir:**

**Absorção** – a luz é absorvida por um átomo, íon ou molécula indo para um estado energético mais elevado.

**Emissão** – é a emissão de um fóton pelo átomo, íon ou molécula, retornando para um estado energético mais baixo (inclui a fluorescência)



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

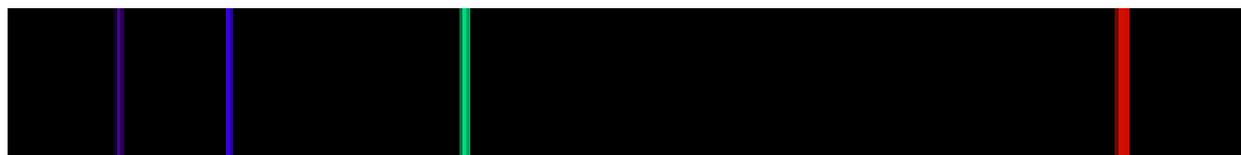
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Continuous Spectrum



## Emission Lines



## Absorption Lines





## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Espectrofotometria Atômica

- Estes métodos trabalham com a absorção ou emissão de radiação pelos átomos.
- Os métodos trabalham com átomos livres.
- Linhas espectrais são observadas.
- Linhas espectrais específicas podem ser utilizadas para análise elementar – tanto qualitativa como quantitativa.



## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



# História da Espectroscopia

**Associada com o início dos  
estudos sobre a luz no  
século XVII**

**Invenção do  
espectroscópio em 1859**

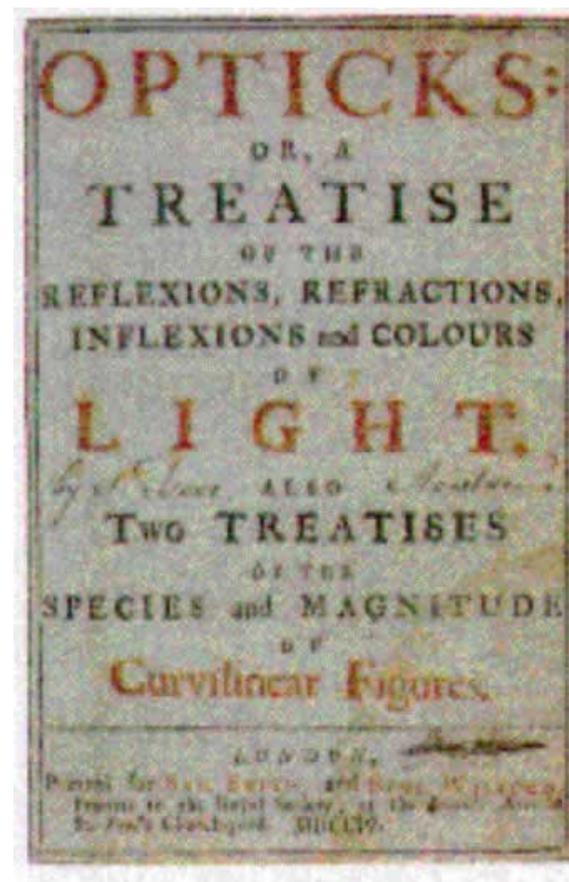
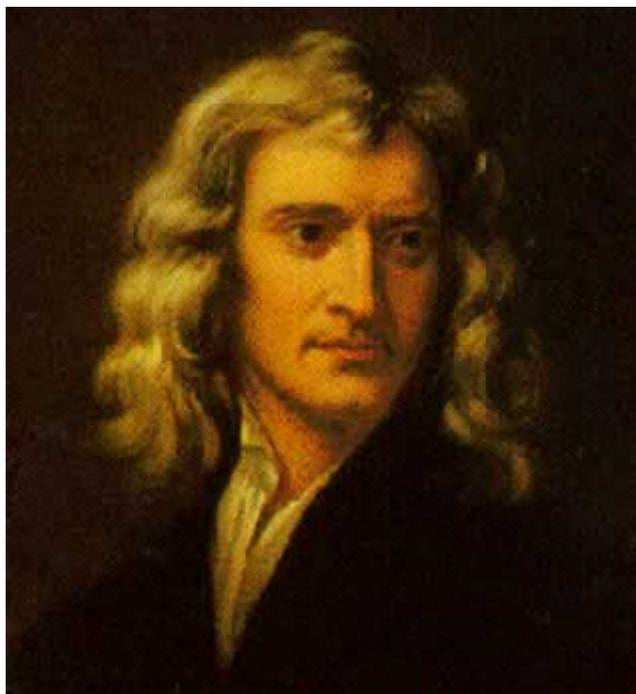


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Isaac Newton - (1643-1727)

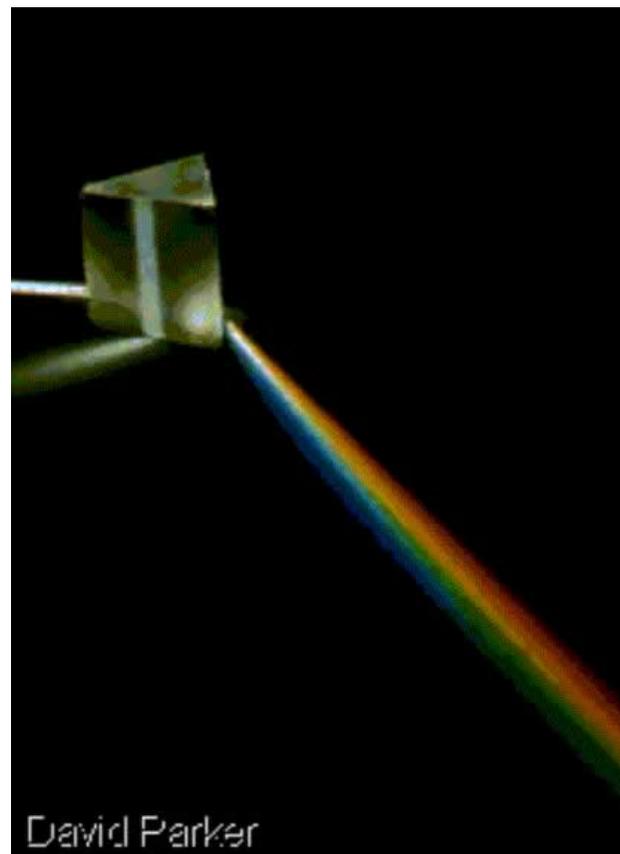




# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**Newton foi o primeiro cientista a descobrir que a luz branca é composta de outras cores de luz**





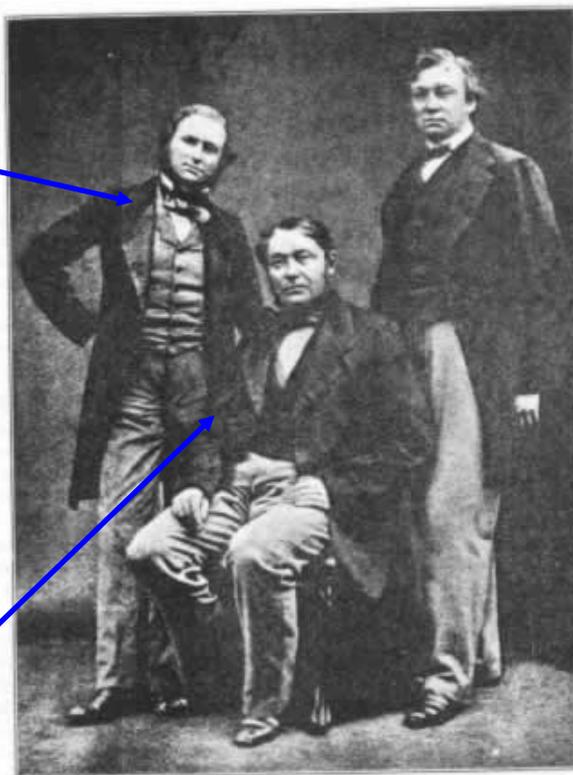
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## 1862 - Inventores do Espectroscópio e Fundadores da Análise Espectroscópica

G.

Kirchhoff



R. W.

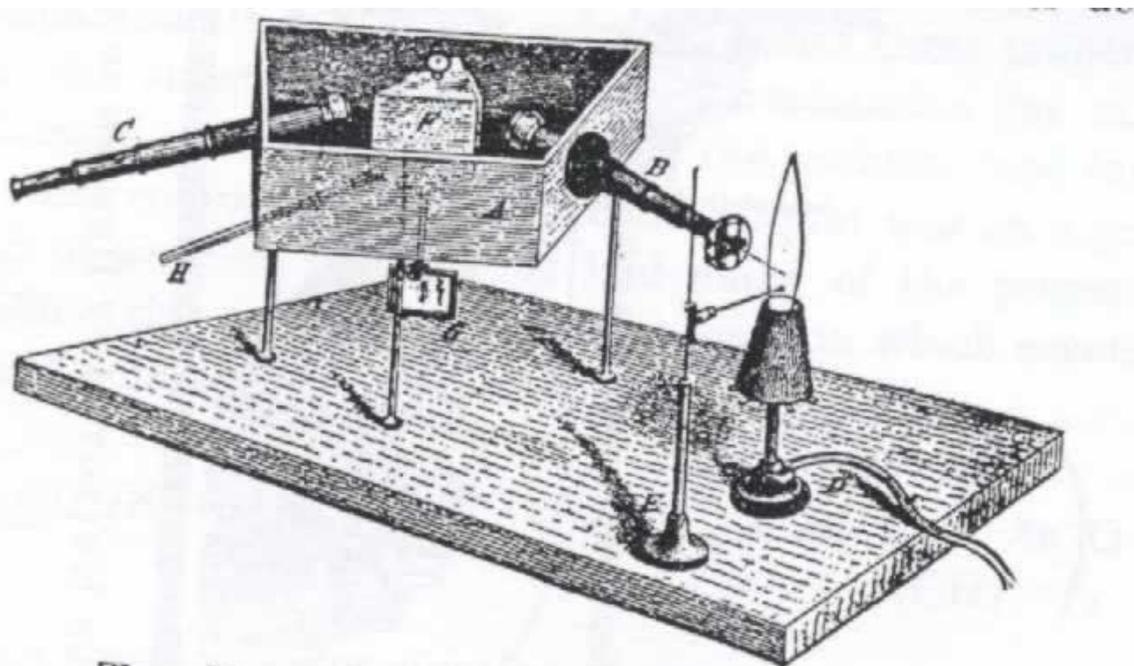
Bunsen

*(Left to right) G. Kirchhoff, R. W. Bunsen, and H. E. Roscoe, in 1862. Kirchhoff and Bunsen invented the spectroscope and founded the science of spectroscopic analysis. Roscoe collaborated with Bunsen in photochemical researches, and was the first to prepare metallic vanadium.*



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



THE FIRST FORM OF THE SPECTROSCOPE



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



Fig. XXI, 2

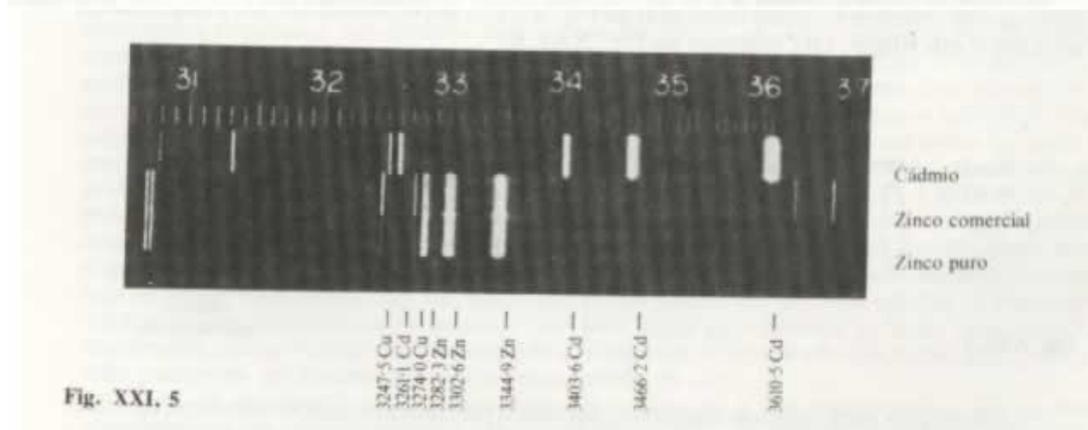


Fig. XXI, 5



## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**A partir da invenção do espectroscópio vários elementos foram descobertos:**

**Césio – 1859 – Hirschhoff e Bunsen**

**Rubídio – 1861 - Hirschhoff e Bunsen**

**Tálio – 1861 - William Crookes**

**Índio – 1863 – Ferdinand Reich**

**Hélio – 1868 – Sir Norman Lockyer (Sol)**

**Praseodímio e Neodímio – 1882 – Baron von Welsbach**

**Holmio – 1878 – Holmio - Cleve**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Coloração de chamas de alguns elementos



**Cloreto de Sódio**



**Cloreto de Estrôncio**



**Cloreto de Manganês  
(II)**

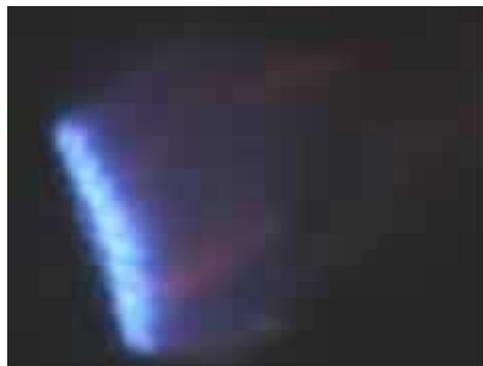


**Cloreto de Magnésio**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

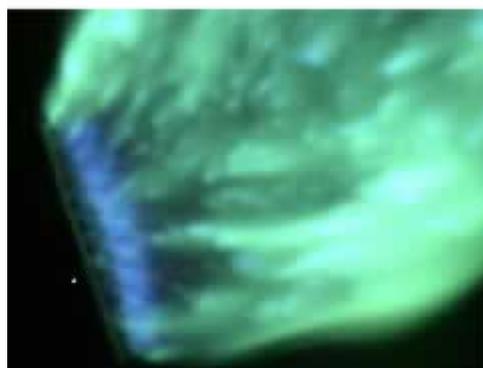
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



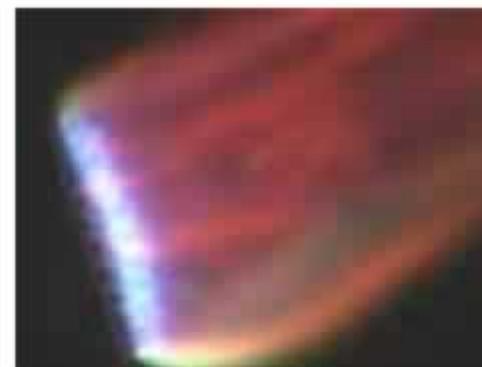
**Cloreto de Alumínio**



**Cloreto de Cálcio**



**Cloreto de Cobre**



**Cloreto de Lítio**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

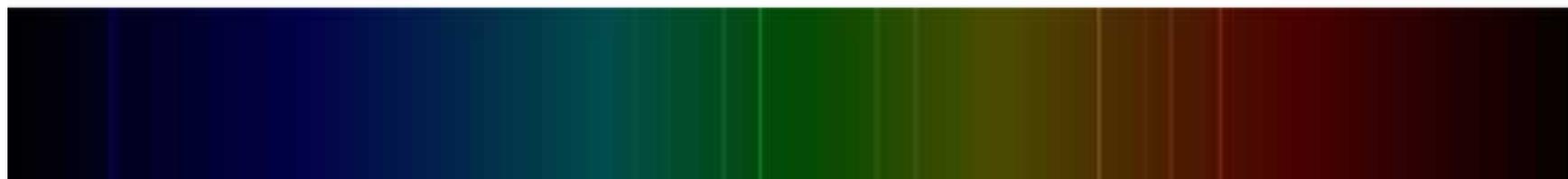
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Espectro - Césio



### Espectro - Rubídio



### Espectro - Índio



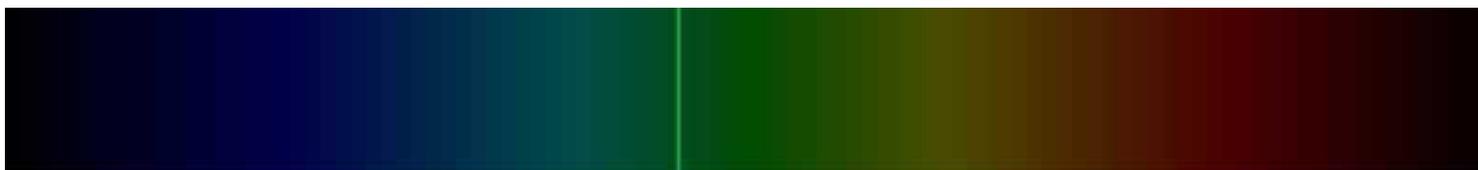


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Exemplos de Espectro de Emissão Atômico

### Tálio



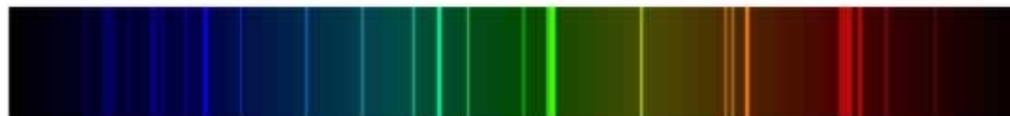
### Lítio



### Estrôncio



### Cálcio



### Sódio





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**Bário**



**Molibdênio**



**Boro**



**Fósforo**



**Zinco**



**Telúrio**

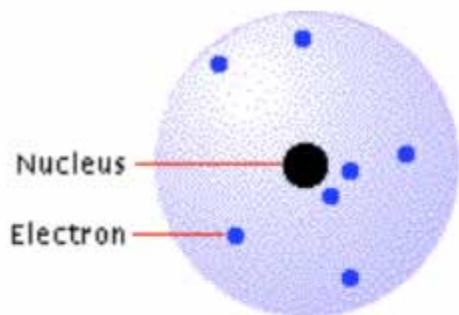


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

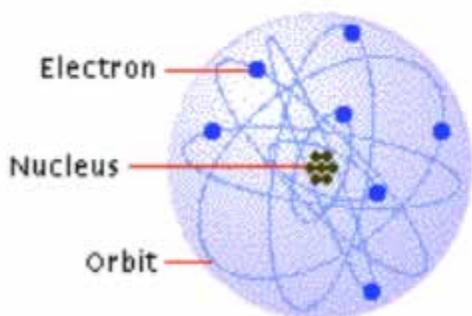
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



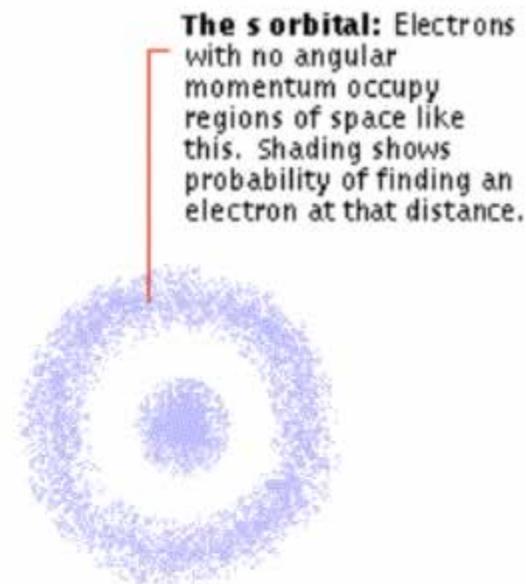
### Modelos Atômicos



**The Rutherford Model**  
pictured the atom as a miniature solar system with the electrons moving like planets around the nucleus.



**The Bohr Model**  
'quantized' the orbits in order to explain the stability of the atom.



**The s orbital:** Electrons with no angular momentum occupy regions of space like this. Shading shows probability of finding an electron at that distance.

**The Schrödinger Model**  
abandoned the idea of precise orbits, replacing them with a description of the regions of space (called orbitals) where the electrons were most likely to be found.

Microsoft Illustration



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Os Processos de Absorção

A luz é absorvida somente quando a energia corresponde a energia necessária para provocar uma transição na substância.

Transições nas substâncias podem ser:

- **Eletrônicas**
- **Vibracionais**
- **Rotacionais**

As duas últimas somente são observadas em moléculas



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Os Processos de Absorção

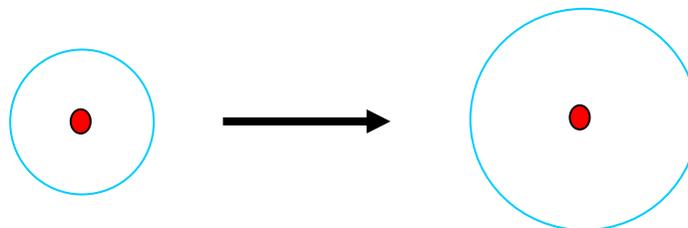
### Eletrônico

Mudanças nas distribuições dos elétrons de átomos ou moléculas.

### Molecular



### Atômico





## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### **Processos de Emissão**

**Átomos, íons e moléculas podem ser excitados por vários processos**

**Quando eles “relaxão” ocorre a “devolução do excesso de energia.**

**Em alguns casos o relaxamento resulta na emissão de radiação.**

**O tipo de emissão EM é característico da espécie.**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Tipos de Espectros

### Espectro de Linhas - Espécies Atômicas

**Linhas estreitas mas bastante complexas devido as várias transições eletrônicas e subníveis**



### Espectro de Banda - Caracteriza espécies moleculares

**Bandas relativamente largas que são bastante diferentes do espectro de linhas dos átomos**

**As moléculas possuem orbitais moleculares e também estados vibracionais e rotacionais**





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectrofotometria de Emissão Atômica (UV-VIS)



## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



- **Fluorescência:**

**absorção inicial de um fóton seguida pela emissão de um segundo fóton.**

- **Fosforescência:**

**similar a fluorescência, exceto por um retardamento antes da emissão. Esse retardamento pode ser de poucos segundos ou até de horas.**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Análise qualitativa

O método se baseia na presença de linhas de emissão específicas.

Elemento	Principal linha de emissão $\text{\AA}$
Ag	3281
Cu	3248
Hg	2537
K	3447
Zn	3345



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## **Análise Quantitativa**

**Baseada na medida da intensidade de uma linha de emissão.**

$$\text{Intensidade} = K \cdot c$$

**Erro relativo +/- 1 à 5%**

**Sensibilidade típica para metais > ou = 0,001%**

**Sensibilidade e erros são dependentes do elemento e da linha que esta sendo usada.**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Classificadas quanto as fonte de excitação:

**Arco – excitação elétrica contínua**

**Spark (centelha) – excitação de curta duração (Temperatura – 4000 à 8000 °C por centelha e Voltagem – 15000 à 40000 V)**

**Chama - Baixa temperatura**

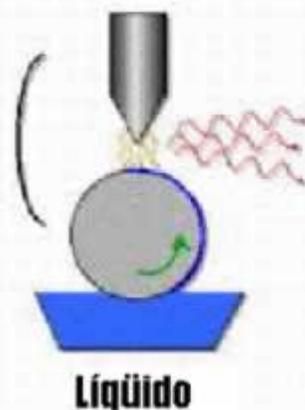
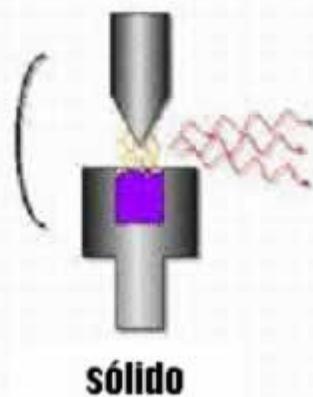
**Plasma - (ICP-AES) – Plasma Argônio com T ~ 10000°C**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**Os arranjos dos eletrodos é baseado no estado físico das amostras**

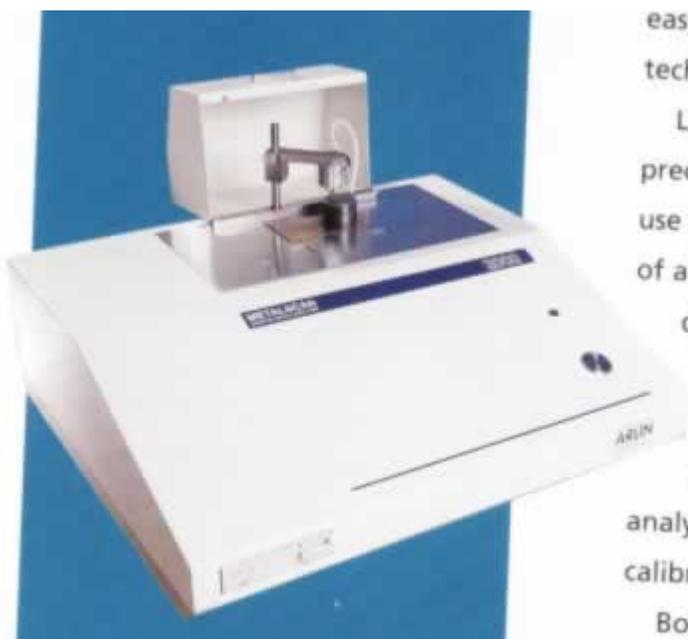




# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Equipamento de Emissão Ótica por Centelha



easy  
techr  
Lik  
preci:  
use p  
of an  
de  
a  
analys  
calibra  
Botl





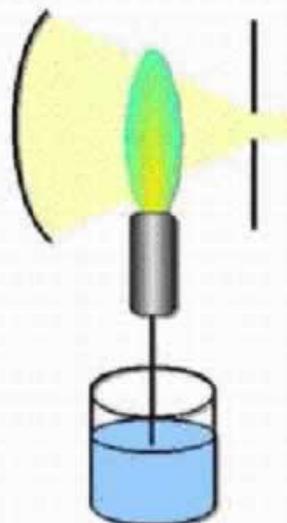
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Fonte de excitação por chama

**Esta fonte de excitação é bastante utilizada para elementos do grupo IA e IIA devido as suas facilidades de ionizações.**

**As amostras são introduzidas via aspiração na chama e por isso devem ser líquidas ou gasosas.**



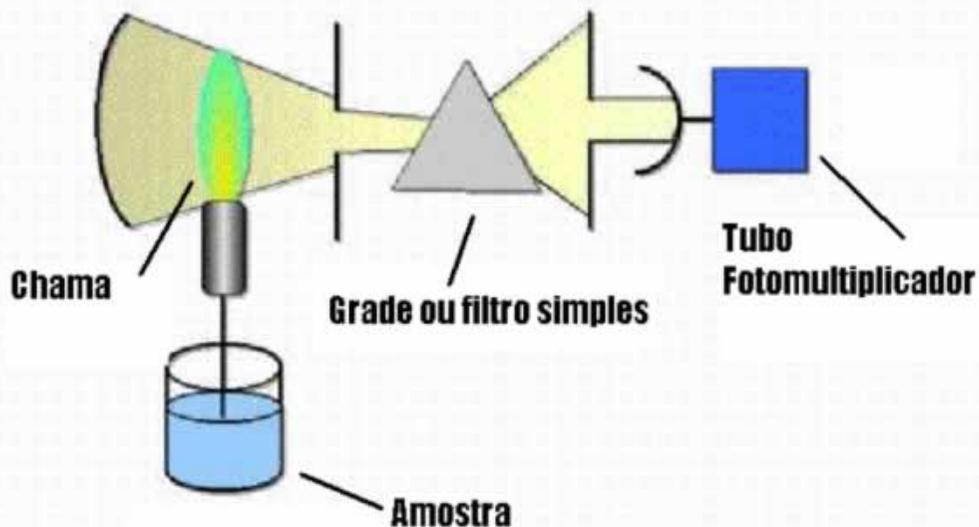


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Fotometria de Chama

- O sistema monocromador/detector para um fotômetro de chama é muito mais simples que para outros tipos de sistemas.
- São poucos elementos que podem ser analisados (Ex. Li, Na, K, Ca, Sr, etc...)
- Estes sistemas são similares em construção aos fotômetros de filtros ou espectrofotômetros de simples feixe.





## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### **Fonte de excitação por chama**

**Neste método de excitação as temperaturas são relativamente baixas.**

**Ar/hidrogênio – Temp. 2100 °C**

**Oxigênio/Hidrogênio – Temp. 2700 °C**

**Óxido Nitroso/Acetileno – Temp. 3050 °C**

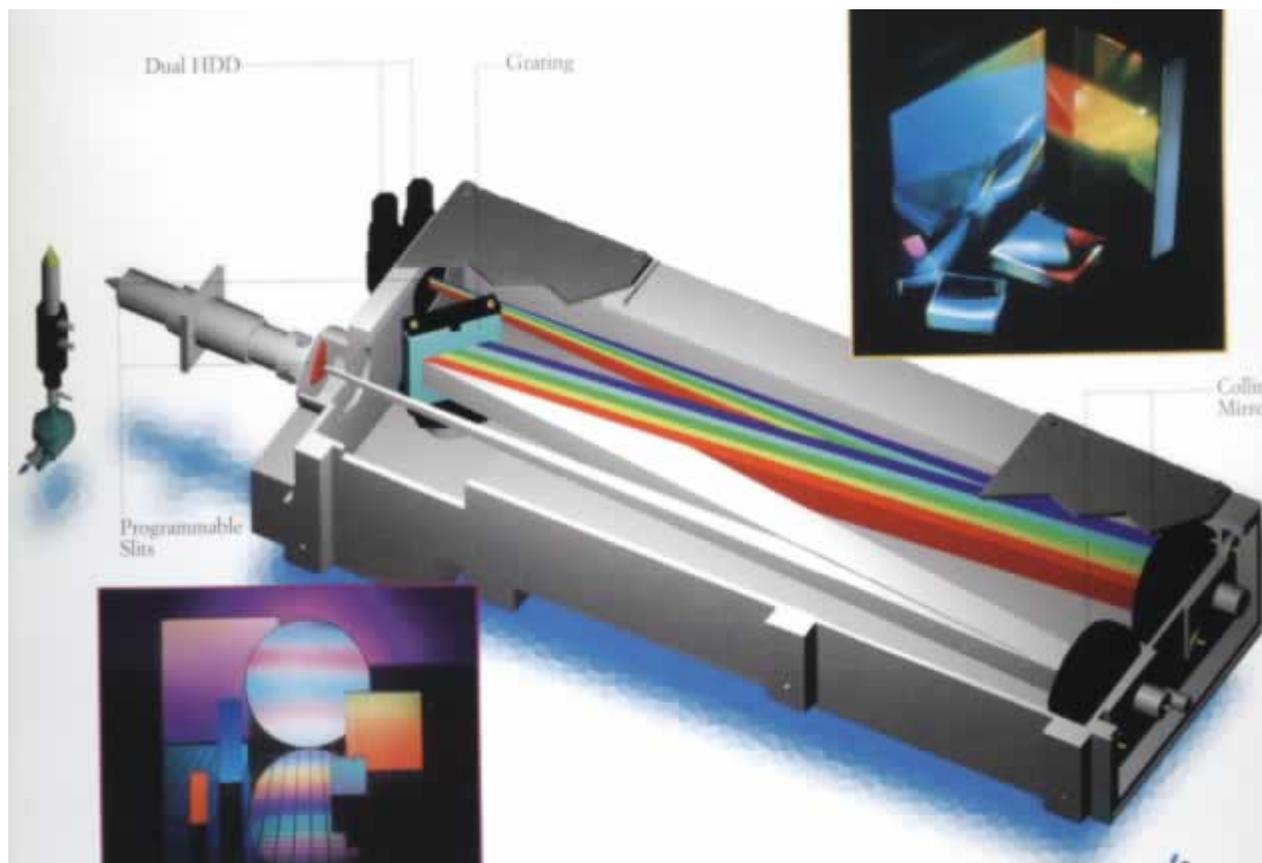
**Nestas temperaturas somente uma pequena porcentagem de átomos se encontram ionizados (<1%). Uma excitação por Plasma fornece maiores temperaturas.**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Emissão Atômica – Excitação por plasma ICP



**Nebulizador ICP**



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Emissão Atômica

#### Fonte de excitação por Plasma

**Similar a fotometria de chama.**

**Um campo RF é usado para excitar um gás inerte (tipicamente argônio) que por sua vez transfere sua energia para a amostra fazendo sua ionização.**

**Altas temperaturas são conseguidas (10000°C) e com isso se obtém melhores sensibilidades que pela utilização de chama.**



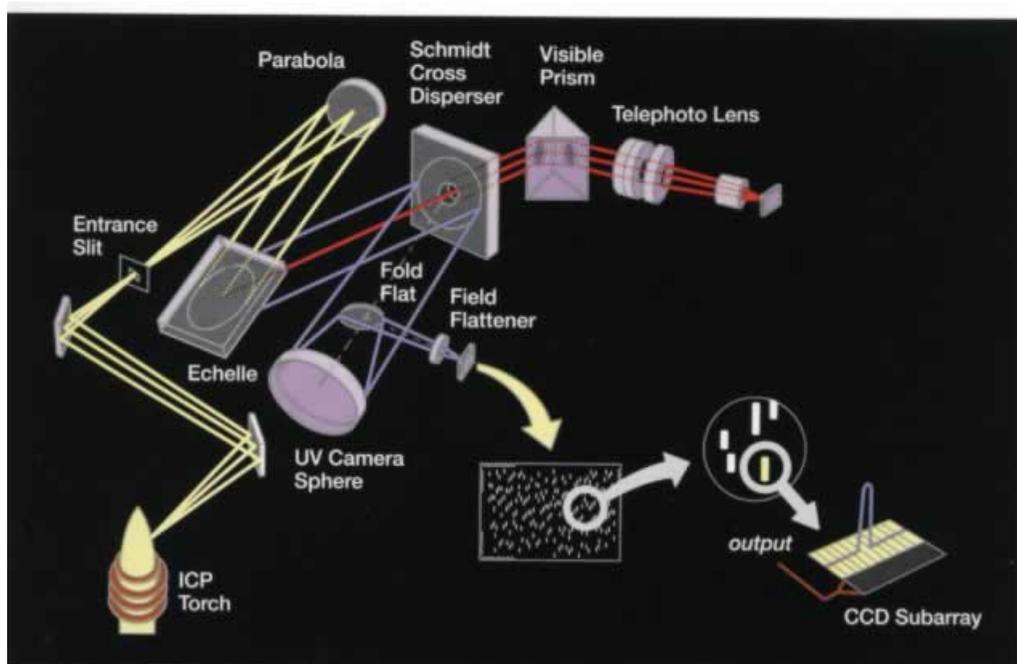
**Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP)**



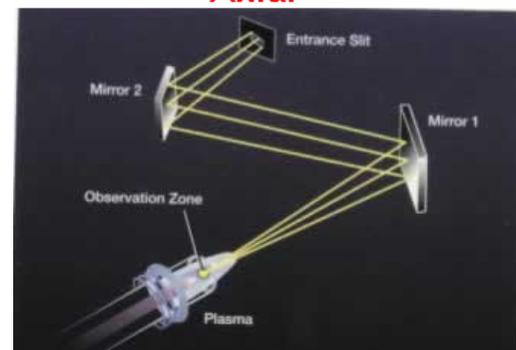
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



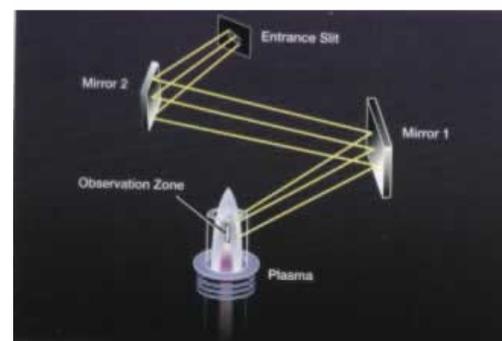
## Sistema Monocromador - Ótica



**Axial**



**Radial**





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

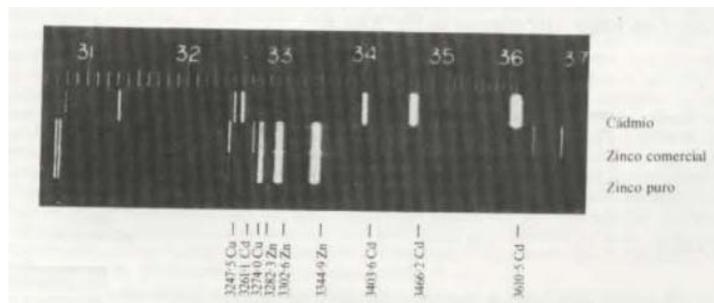
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Detecção



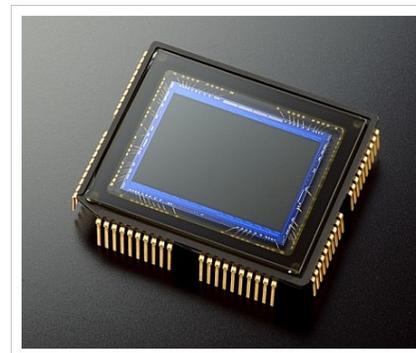
Olho



Filme  
Fotográfico



Fotomultiplicadora



CCD



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## ICP – AES Típico





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectrofotometria de Absorção Atômica (UV-VIS)



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## **Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)**

**É um método quantitativo para análise baseado na absorção de luz por átomos no estado atômico livre.**

**A análise quantitativa esta baseada na Lei de Beer – Lambert.**

**Os cálculos são idênticos aos outros métodos que empregam absorção molecular como os métodos de UV-Visível**



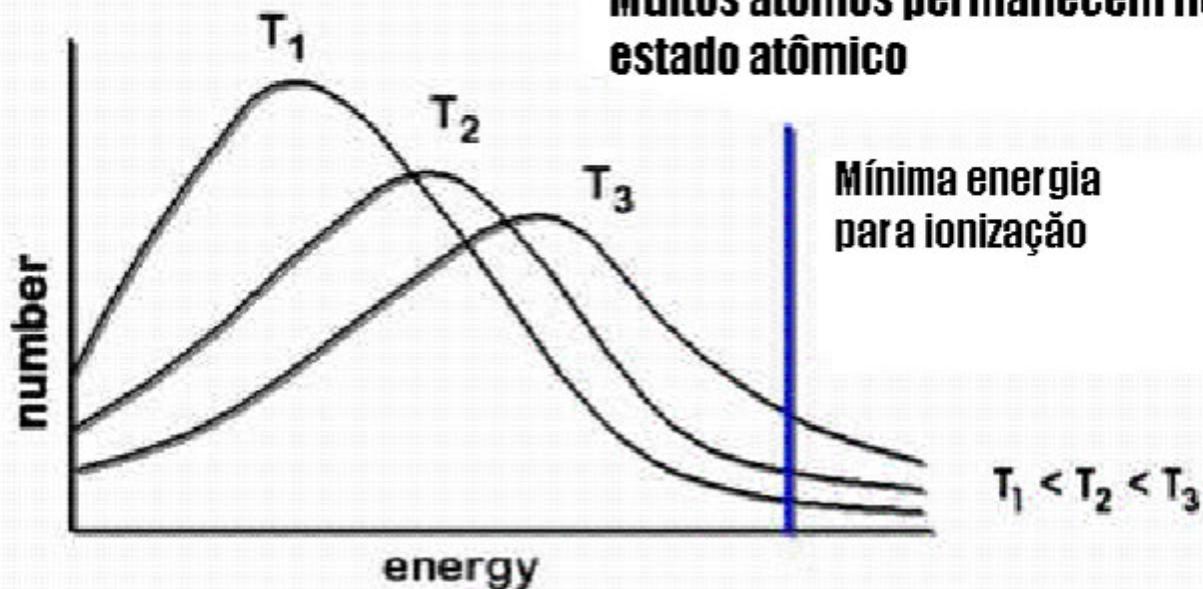
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Absorção Atômica

Com o aumento da temperatura muitos átomos são excitados. Muitos átomos permanecem no estado atômico.





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### **Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)**

#### **Vantagens sobre a Emissão:**

- **Poucos interferentes**
- **Menos dependência da temperatura**
- **Muitos elementos exibem melhor sensibilidades e acuracidades em níveis de ppb com +/-2% de acuracidade.**

#### **Desvantagens sobre a Emissão:**

- **Somente análises quantitativas**
- **Análises somente de metais**
- **Grandes dificuldades em análises de elementos que formam óxidos rapidamente.**

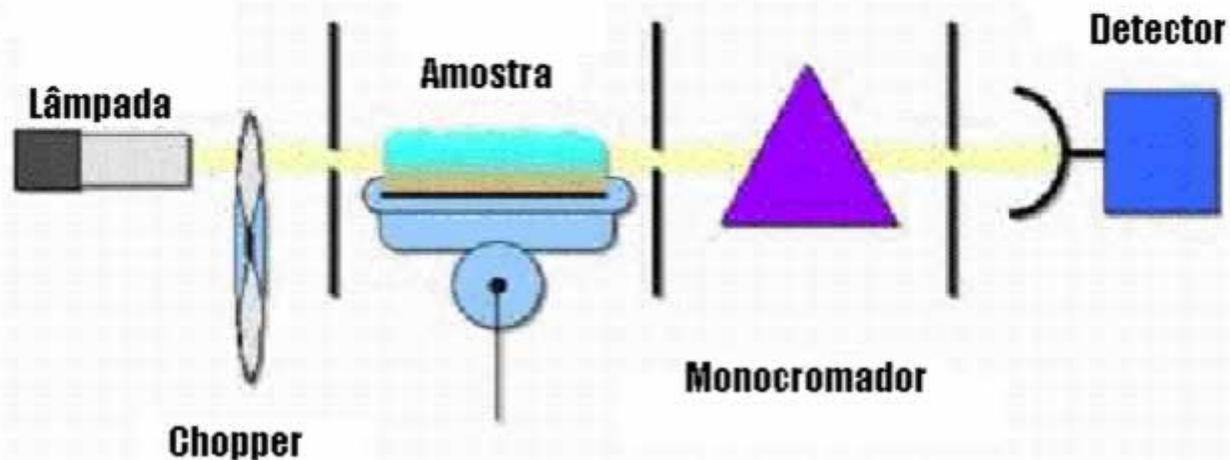


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Equipamento de Absorção Atômica

**Esquema simplificado de uma montagem AA acoplada a um espectrofotômetro de simples feixe**





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)

### Fontes

- Em um espectrofotômetro convencional se utiliza uma fonte de luz com banda relativamente larga.
- Com AA uma fonte de linhas estreitas é necessária para reduzir interferências de outros elementos e ruídos de fundo (background).

### Dois tipos de fontes são utilizadas:

- **Lâmpada de Catodo Oco – HC**
- **Lâmpada de Descarga - EDL**



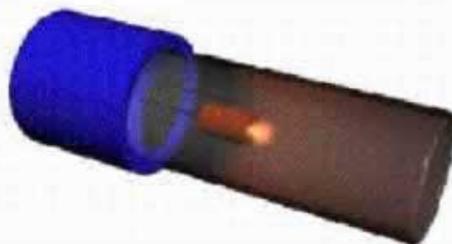
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA

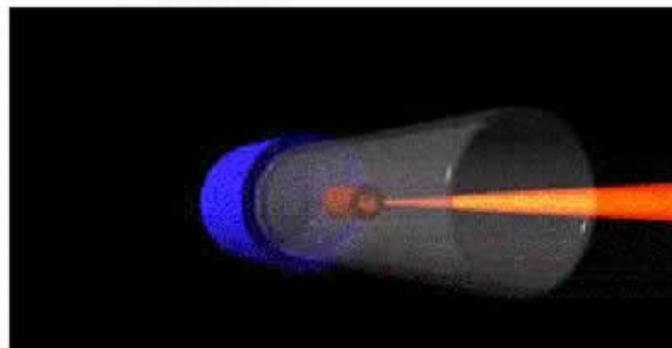


### Lâmpada de Catodo Oco

**Esta fonte produz emissão de linhas específicas do elemento usado na construção do catodo**



**O catodo deve ser capaz de conduzir a corrente para funcionar**





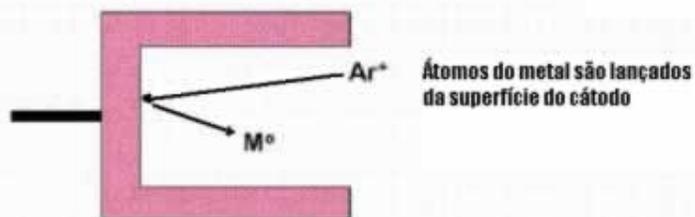
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA

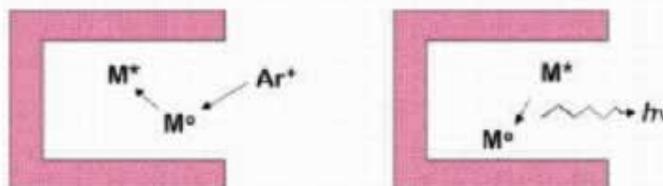


### Lâmpada de Catodo Oco

A lâmpada é cheia com um gás inerte (argônio ou neônio). Quando o potencial é aplicado o gás se torna excitado e é conduzido em direção ao cátodo.



O repetido bombardeio dos átomos do metal pelo gás causa sua excitação. Estes átomos retornando ao estado fundamental produzem emissões de linhas específicas





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Lâmpada de Cátodo Oco (HC)

- Uma lâmpada de cátodo oco deverá produzir a emissão de linhas do elemento do cátodo.
- Lâmpadas multielementares estão disponíveis, mas são limitadas.
- Nem todos os metais são adequados para cátodo e devem ter as seguintes características:

**Ser bom condutor**

**Ser relativamente volátil**

**Deve ser capaz de produzir um cátodo**

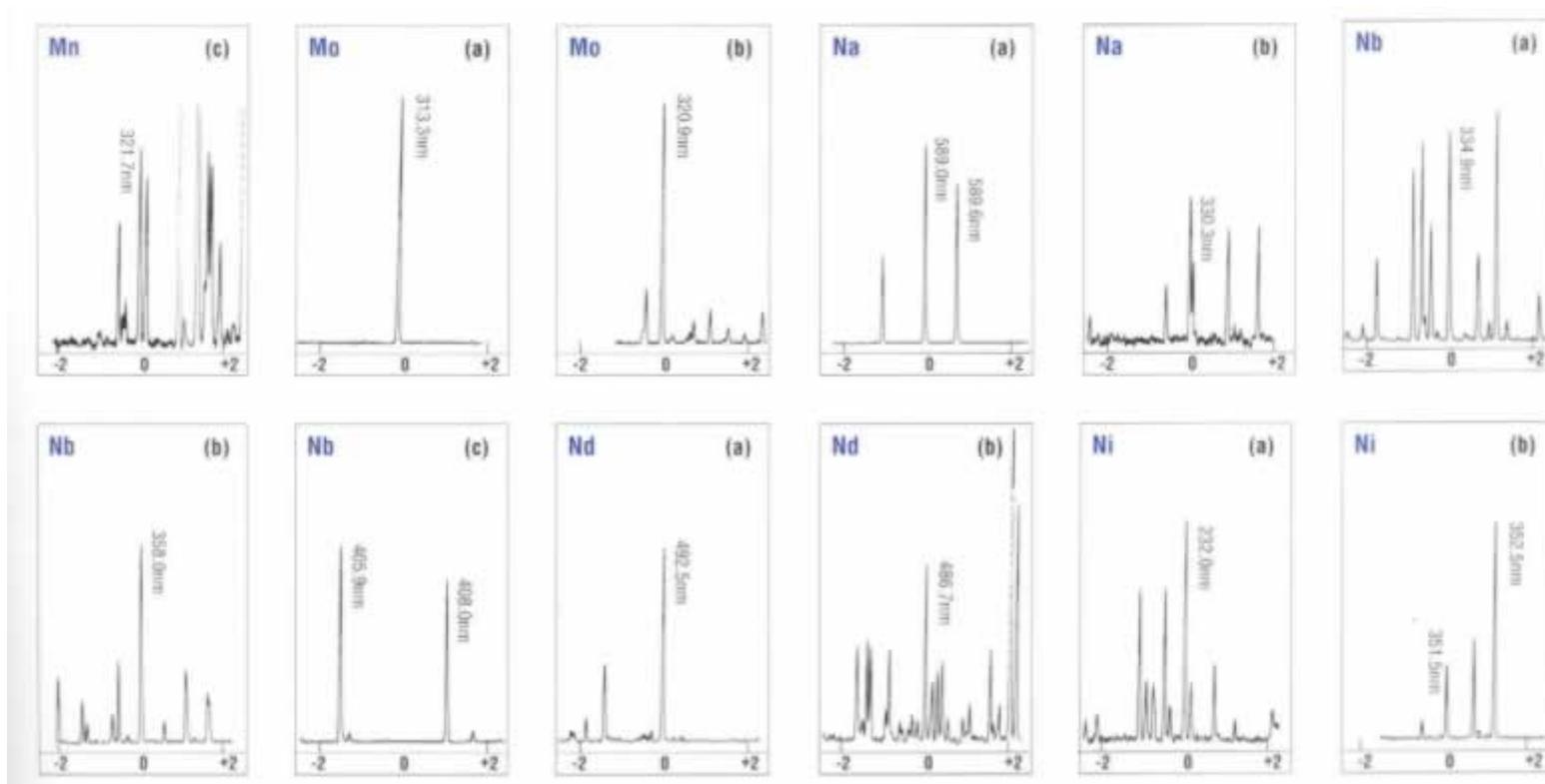


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Espectros Típicos de Lâmpadas HC





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Atomização

**Nós deveremos ser capazes de converter nossa amostra em átomos livres. Dois métodos são utilizados**

#### Atomização por Chama

**Líquidos e Gases**

#### Atomização sem chama

**Forno de Grafite**

**líquida e sólidas**





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



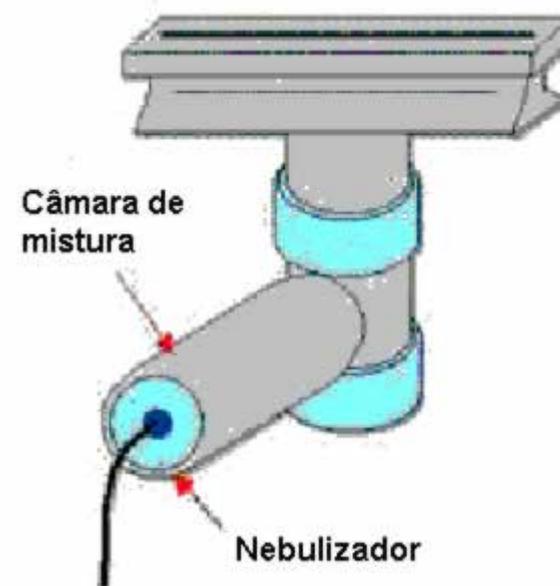
## Atomizador de chama

Um atomizador de chamas tem geralmente um queimador longo e estreito que serve de caminho para a amostra.

A amostra é introduzida via aspiração.

O nebulizador controla o fluxo de amostra, produzindo a mistura.

A câmara de mistura garante que a amostra misture com o oxidante e o combustível antes de entrar na chama.





## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Atomização de chama

- O combustível mais comum é o acetileno
- Ar ou óxido nitroso são utilizados como oxidantes, com  $N_2O$  produzindo uma chama mais quente

Mistura	Temperatura, °C
$C_2H_2/ar$	2100-2400
$C_2H_2/N_2O$	2600-2800

$N_2O$  tende a produzir uma chama com mais ruído

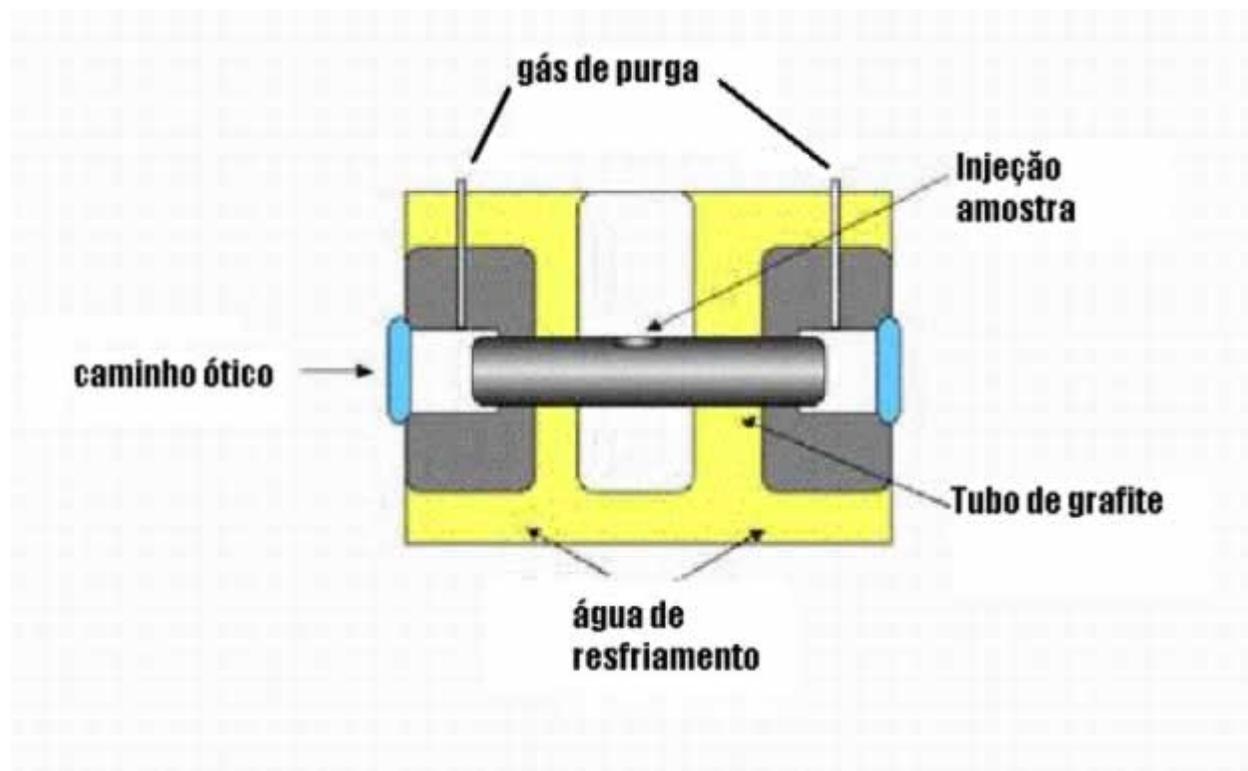


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Atomização sem Chama

- Amostra é colocada em um tubo de carbono que é aquecido eletricamente – tubo de grafite.
- O tempo de residência é maior e resulta em melhoria no limite de detecção e sensibilidade.
- Amostras solidas também podem ser analisadas.





## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Atomização sem Chama

A amostra não pode ser simplesmente aquecida a temperatura de atomização ou a amostra pode espirrar.

Para isso ser evitado deve-se usar um programa de temperatura para tornar a atomização reproduzível .

Três estágios de programação são comumente utilizados.

- Secagem: Uma temperatura fixa e tempo determinado são usados para remover o solvente (50-200°C).
- Queima: Uma segunda etapa de temperatura é utilizada para decompor a matriz (200-800°C).
- Atomização: Um aumento rápido de 2000-3000°C por poucos segundos, quando se coleta os dados.



## MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Atomização sem Chama

- Argônio é frequentemente usado como gás de purga para:
- Remover excesso de material durante a secagem e fase de queima e após atomização.
- Reduzir a oxidação no tubo
- Prover uma atmosfera inerte durante a atomização uma vez que a alta temperatura o carbono reage com o nitrogênio produzindo cianogênio, o torna necessário uma exaustão.



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectrofotômetro AA

### Chama



## Espectrofotômetro AA

### Forno de Grafite





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA

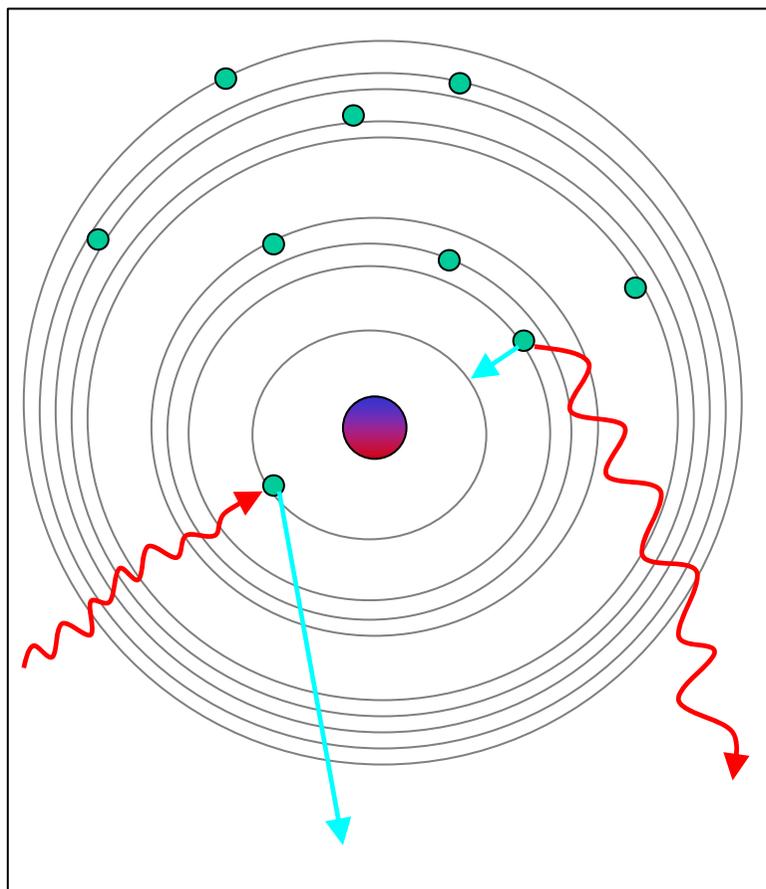


## Espectrofotometria de Fluorescência de Raios – XRF



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



- Uma fonte de raios- X atinge um eletron de camadas interiores (p.e. K e L)
- Se a energia for suficiente elevada ele é ejetado para camadas de maior energia ou fora do átomo
- Eletrons de energia mais elevadas caem em cascata para preencher a vaga emitindo fluorescência característica de Raios-X
- Usada para análises qualitativas e quantitativas de Na-U



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

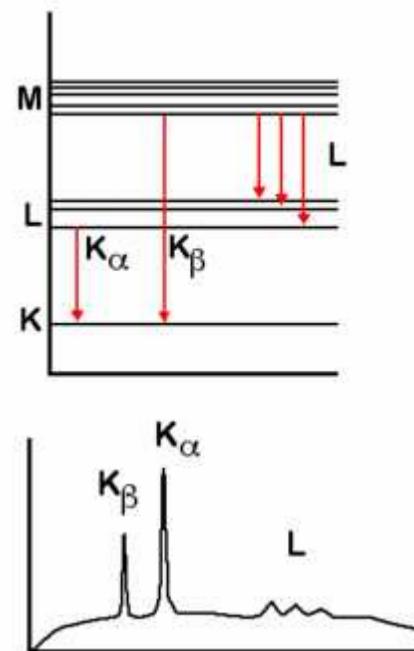
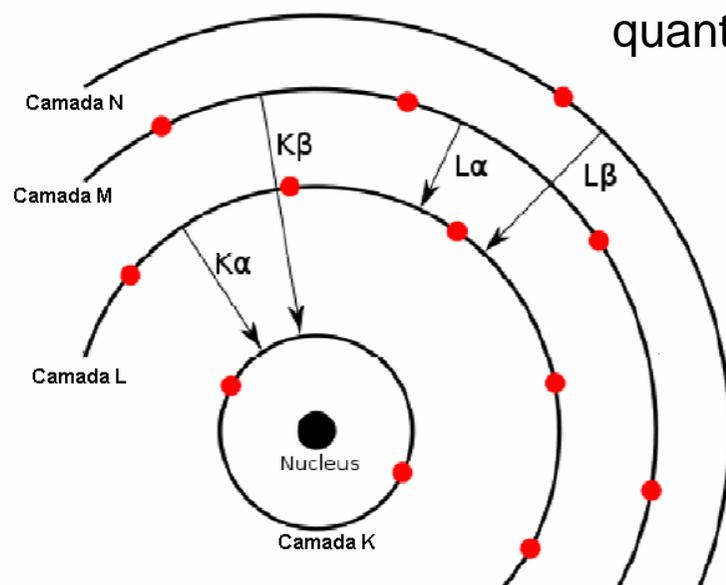
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



A emissão de Raios - X é independente da forma química. Somente depende do número atômico  $Z$ .

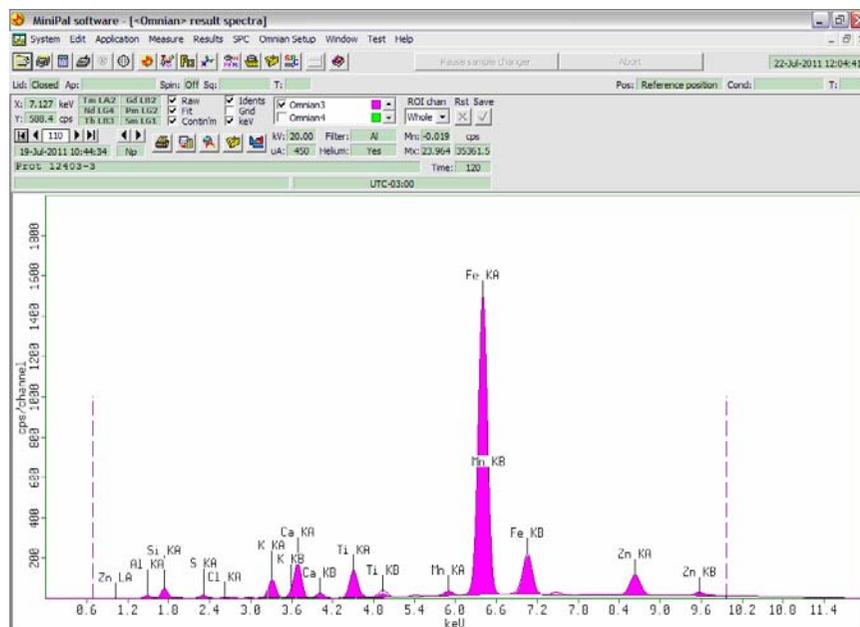
A energia da emissão pode ser usada para identificar os elementos para  $Z$  de B - U

A Intensidade da emissão permite a análise quantitativa



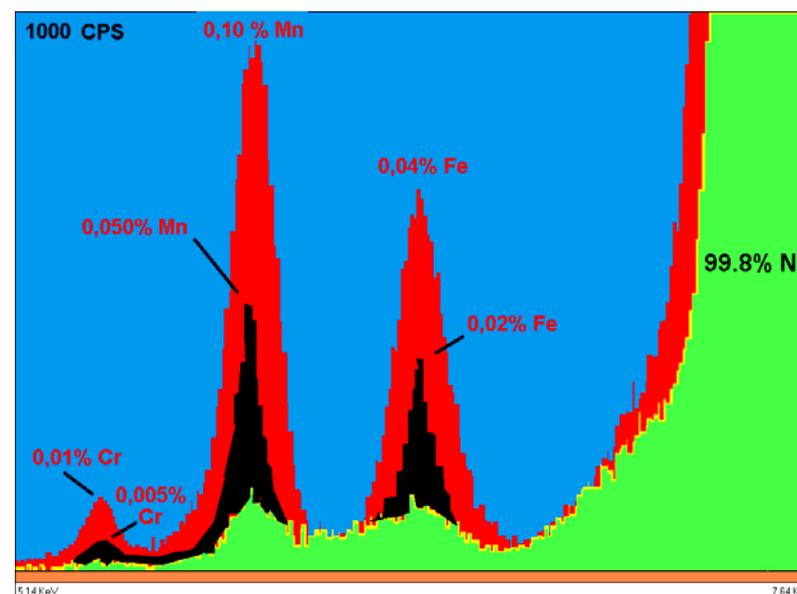


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



Analise Qualitativa

## Analise Quantitativa





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



1		Key										18																							
H 1 Hydrogen		Relative X-ray intensities		Symbol		Ru 44		Atomic number		Energy to wavelength conversion		He 2 Helium																							
		K $\alpha$ = 100 K $\beta$ = 20 L $\alpha$ = 100 L $\beta$ = 70 L $\gamma$ = 10		Principal lines keV		Ruthenium		Atomic weight		Wavelength ( $\text{\AA}$ ) = 12.3983 Energy (keV)																									
				Density $\rho$ g/cm <sup>3</sup>		101.07																													
						K $\alpha$ 19.2365 L $\alpha$ 2.5586																													
						$\rho$ 12.20																													
2	Li 3 Lithium	4	Be 4 Beryllium	5	B 5 Boron	6	C 6 Carbon	7	N 7 Nitrogen	8	O 8 Oxygen	9	F 9 Fluorine	10	Ne 10 Neon																				
3	Na 11 Sodium	12	Mg 12 Magnesium	13	Al 13 Aluminum	14	Si 14 Silicon	15	P 15 Phosphorus	16	S 16 Sulfur	17	Cl 17 Chlorine	18	Ar 18 Argon																				
4	K 19 Potassium	20	Ca 20 Calcium	21	Sc 21 Scandium	22	Ti 22 Titanium	23	V 23 Vanadium	24	Cr 24 Chromium	25	Mn 25 Manganese	26	Fe 26 Iron	27	Co 27 Cobalt	28	Ni 28 Nickel	29	Cu 29 Copper	30	Zn 30 Zinc	31	Ga 31 Gallium	32	Ge 32 Germanium	33	As 33 Arsenic	34	Se 34 Selenium	35	Br 35 Bromine	36	Kr 36 Krypton
5	Rb 37 Rubidium	38	Sr 38 Strontium	39	Y 39 Yttrium	40	Zr 40 Zirconium	41	Nb 41 Niobium	42	Mo 42 Molybdenum	43	Tc 43 Technetium	44	Ru 44 Ruthenium	45	Rh 45 Rhodium	46	Pd 46 Palladium	47	Ag 47 Silver	48	Cd 48 Cadmium	49	In 49 Indium	50	Sn 50 Tin	51	Sb 51 Antimony	52	Te 52 Tellurium	53	I 53 Iodine	54	Xe 54 Xenon
6	Cs 55 Cesium	56	Ba 56 Barium	57	La 57 Lanthanum	58	Ce 58 Cerium	59	Pr 59 Praseodymium	60	Nd 60 Neodymium	61	Pm 61 Promethium	62	Sm 62 Samarium	63	Eu 63 Europium	64	Gd 64 Gadolinium	65	Tb 65 Terbium	66	Dy 66 Dysprosium	67	Ho 67 Holmium	68	Er 68 Erbium	69	Tm 69 Thulium	70	Yb 70 Ytterbium	71	Lu 71 Lutetium		
7	Fr 87 Francium	88	Ra 88 Radium	89	Ac 89 Actinium	90	Th 90 Thorium	91	Pa 91 Protactinium	92	U 92 Uranium	93	Np 93 Neptunium	94	Pu 94 Plutonium	95	Am 95 Americium	96	Cm 96 Curium	97	Bk 97 Berkelium	98	Cf 98 Californium	99	Es 99 Einsteinium	100	Fm 100 Fermium	101	Md 101 Mendelevium	102	No 102 Nobelium	103	Lr 103 Lawrencium		

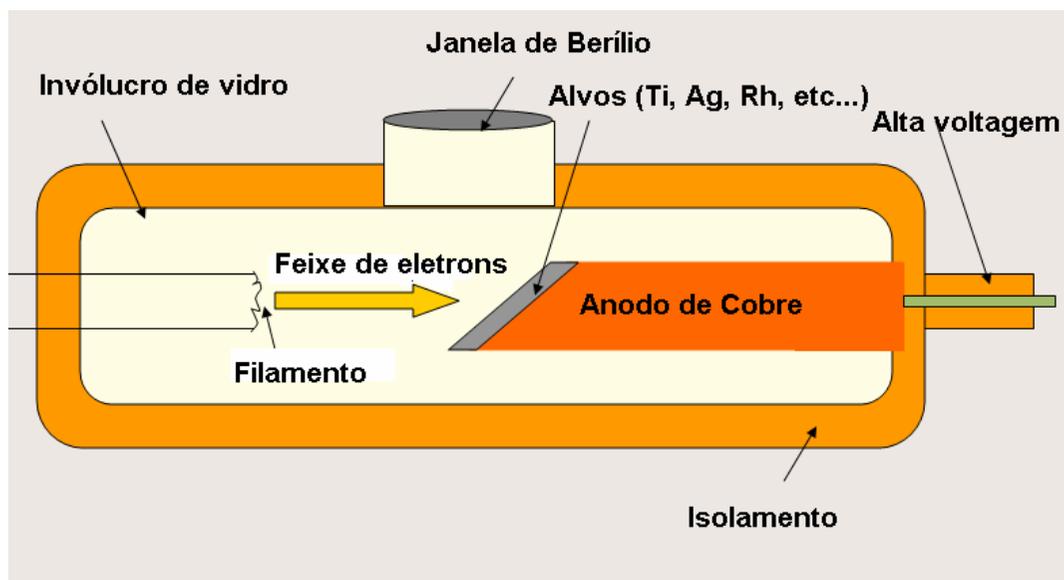


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Tubo de Raios-X



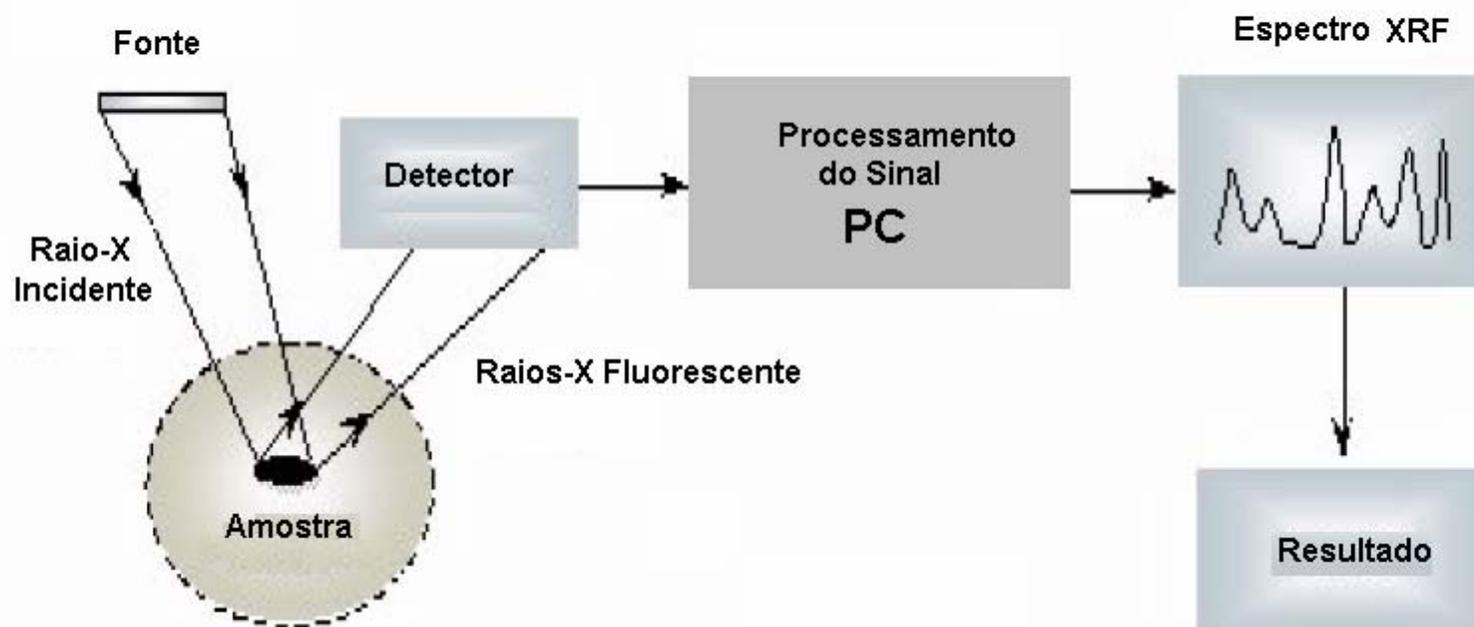


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Arranjo Típico XRF de Energia Dispersiva (EDX)



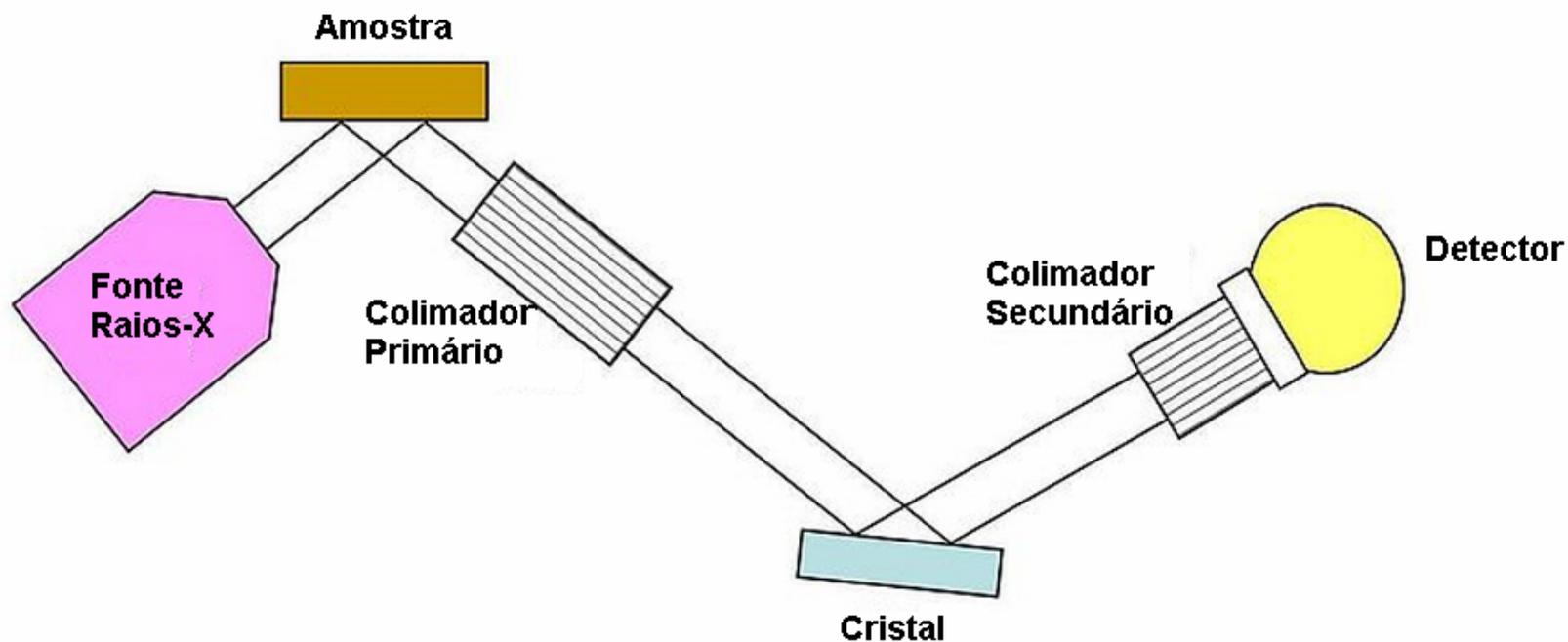


# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA

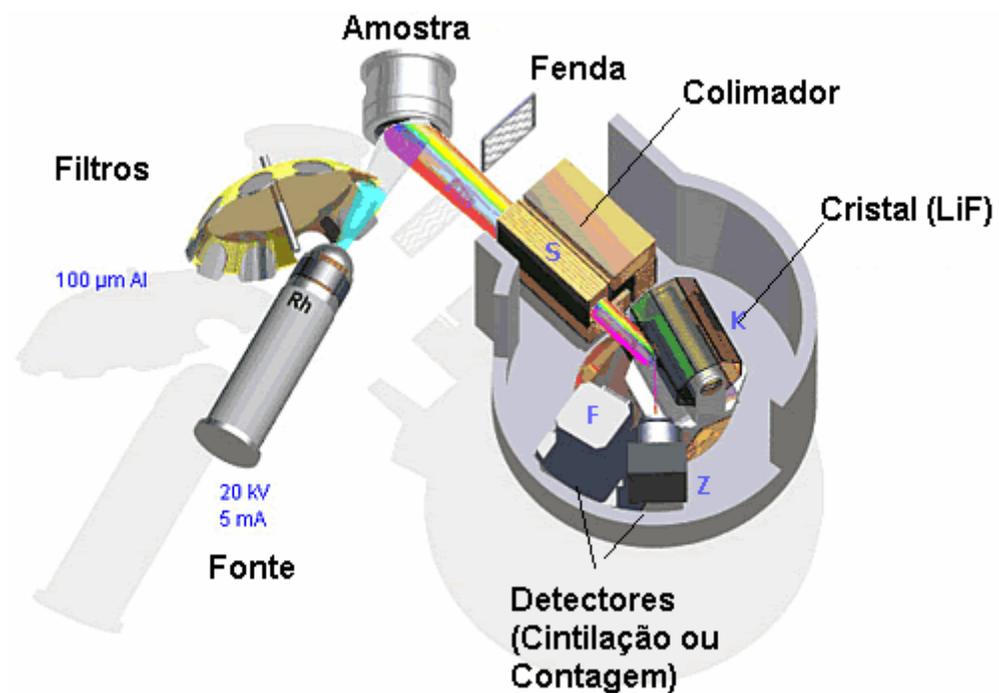


### Arranjo Típico Dispersão de Comprimento de Onda (WDX)





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

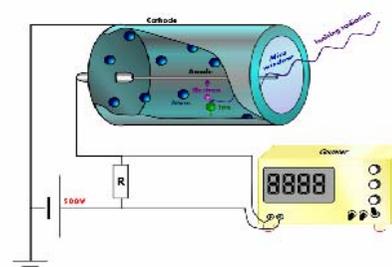
## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Detectores

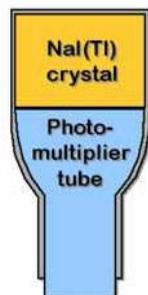
Três Tipos - Duas Classes

**Não Discriminantes**  
**Tubo de Geiger-Müller (tubo com gás)**

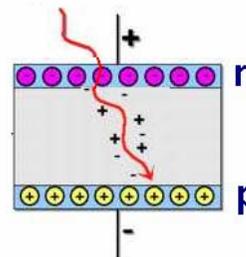


**Discriminantes - Podem resolver a energia**

**Cintilação - NaI(Tl)**



**Estado Sólido - Si(Li)**





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Tipos de Amostras e Preparações

### Pó:

Moagem (<400 mesh, se possível) pode minimizar dispersão devido ao tamanho da partícula. Além disso, moagem assegura que a medida é mais representativa de toda a amostra, contra a superfície da amostra.

Prensagem compacta mais a amostra para a área de análise e garante densidade uniforme e melhor reprodutibilidade .

### Sólidos:

Padrões e amostras devem ter o mesmo modo de orientação superficial.

Superfícies de polidas minimizam dispersão dos raios X .

Amostras planas são ideais para resultados quantitativos

### Líquidos:

As amostras devem ser homogêneas. Tempo de análise curto para não evaporar

Amostra não deve sedimentar durante a análise.

Amostra não deve conter precipitados ou sólidos em suspensão



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Espectrofotômetro Fluorescência de Raios-X (XRF)



### Preparação de Amostras





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Demonstrações:

Análise de Teor de Zinco em  
Oxisulfeto de Ítrio (Fósforo Vermelho)

## Preparação de Amostra

Idem para:

Absorção atômica (FAAS e GFAAS)

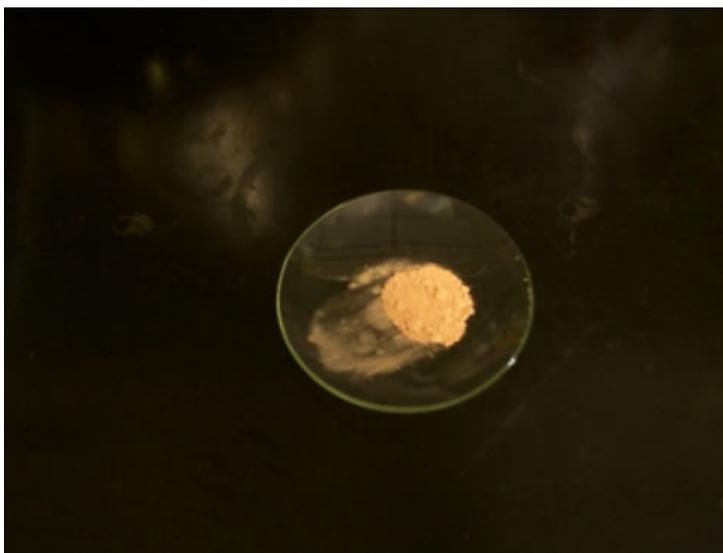
Emissão atômica (ICP-AES)



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Preparação de Amostra para análise:



Pesagem da Amostra:

1g com resolução 0,1 mg





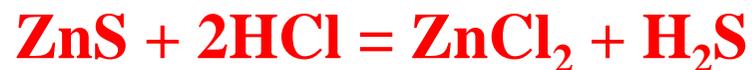
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



Adição de 50 mL de HCl 18% (1+1) e digestão até solubilização



**Reações envolvidas:**





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Transferência para balão de 50 mL





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Gases utilizados





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## AA – Vista Frontal





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## AA – Vista Frontal com compartimento de lâmpadas aberto





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Compartimento de Lâmpadas de Catôdo Oco





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Queimador

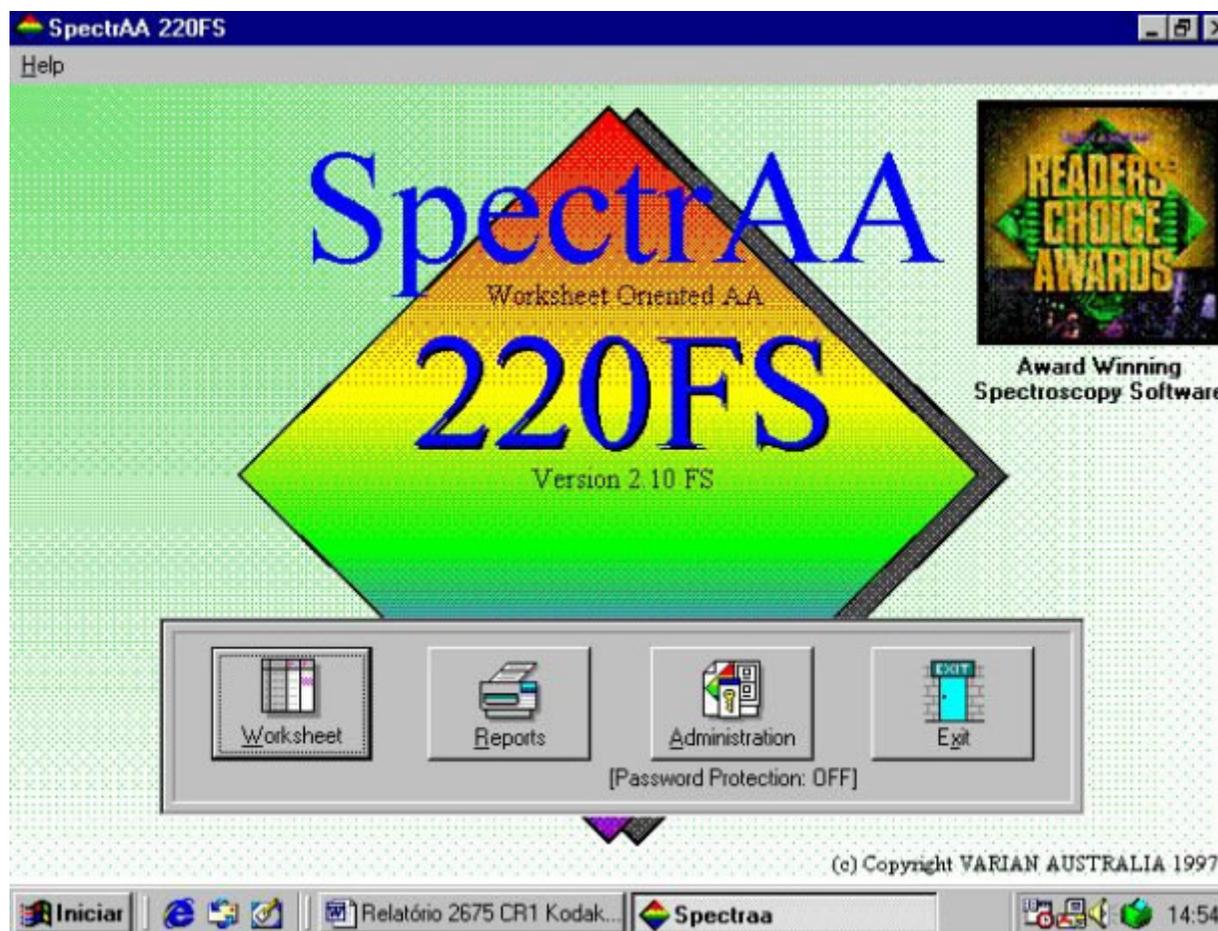
### Vista Frontal





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA





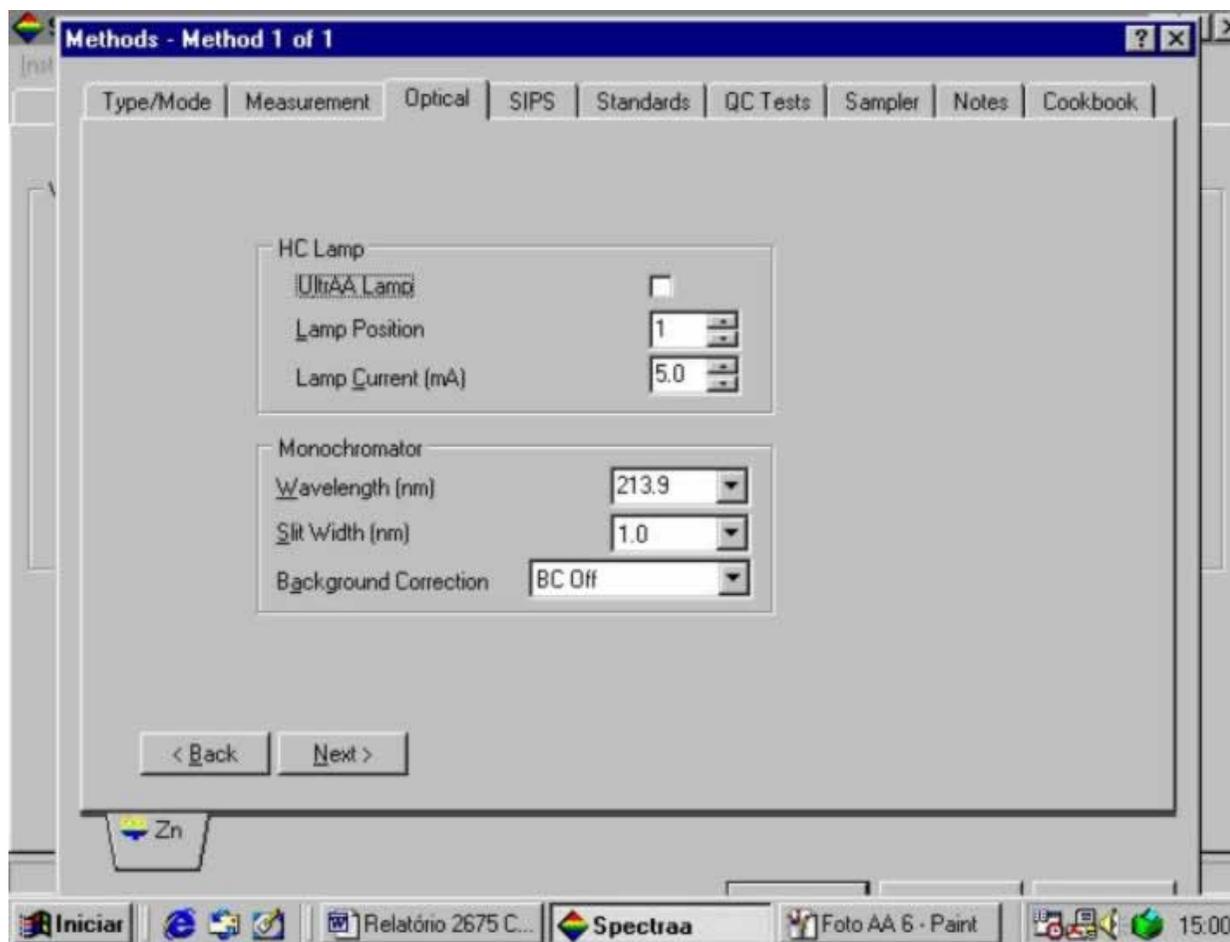
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA





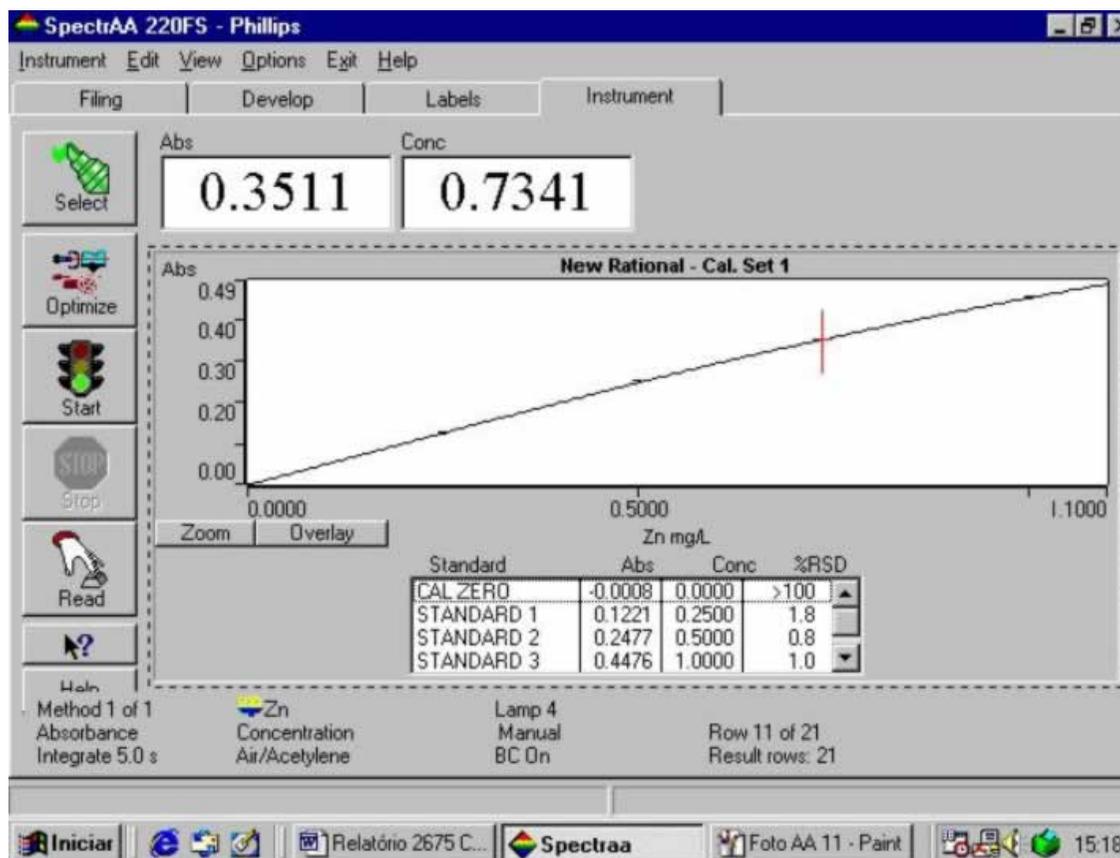
# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Seqüência Analítica:

Branco

Padrões

Amostra

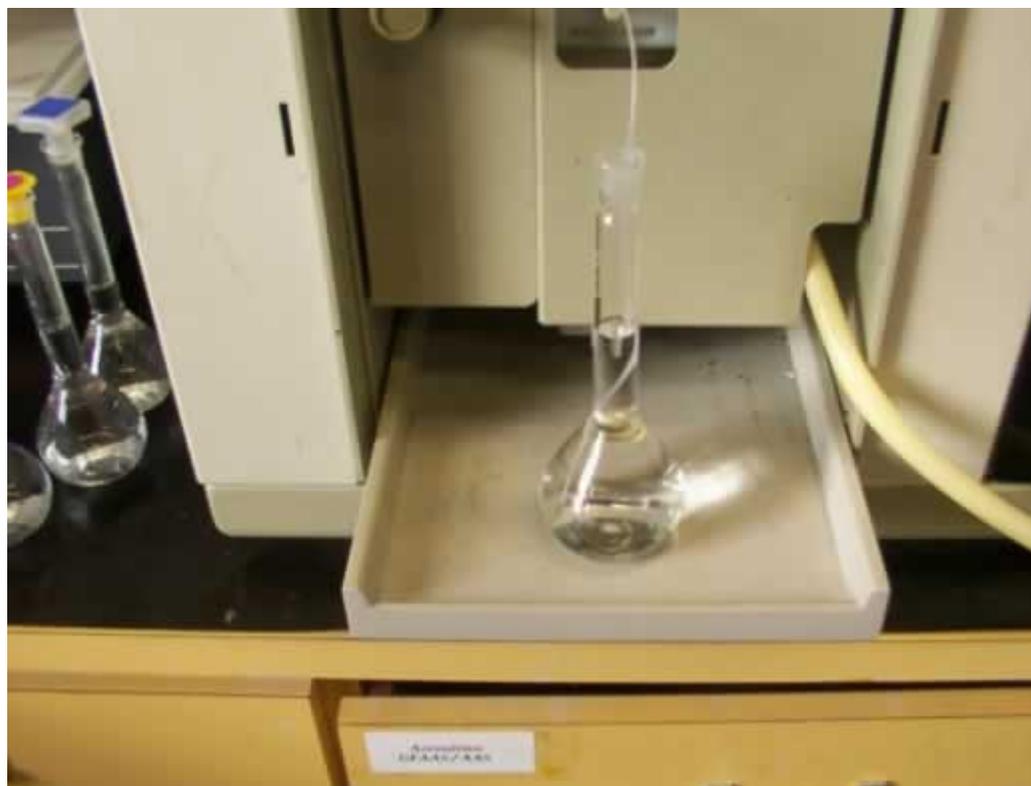
Padrões



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Aspiração da Amostra





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Atomização da amostra na chama





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Espectrofotômetro AA- Forno de Grafite

### Atomização sem chama - Eletrotérmica



**Zn** Atomic Number 30

Matrix 0.5% Nitric Acid  
Atomizer – Pyrolytic Coated Graphite Tube

**Furnace Operating Parameters:**

STEP NO.	TEMPERATURE (°C)	TIME (SEC)	GAS FLOW (L./MIN)	GAS TYPE	READ COMMAND
1	75	5.0	3.0	ALT	
2	90	60.0	3.0	ALT	
3	120	10.0	3.0	ALT	
4	120	2.0	0	ALT	
5	1900	0.9	0	ALT	*
6	1900	2.0	0	ALT	*
7	1900	1.0	3.0	ALT	
8					
9					
10					

**Instrument Parameters:**

Lamp Current 5 mA  
or  
EDL Operating Power W  
Spectral Bandwidth 1.0 nm  
Wavelength 213.9 nm  
Background Correction OFF

**Performance Data**

Typical Characteristic Concentration:  
Argon 0.25 pg. (20 µL) 0.01 ng/mL  
Nitrogen 0.25 pg. (20 µL) 0.01 ng/mL

Recommended Maximum Ash Temperature (Nitric Acid Medium): 400°C

Analytical Working Range (Argon)  
(for 20 µL) 0.1 – 2 ng/mL



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Compartimento de lâmpada do Absorção Atômica acoplado ao Forno de Grafite.





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Colocação do Forno de Grafite no AA1475





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Injeção de amostra no forno de grafite





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Atomização da Amostra no Forno de Grafite

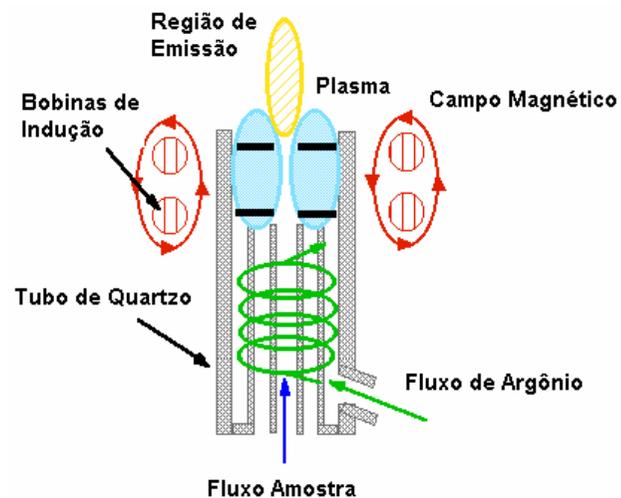
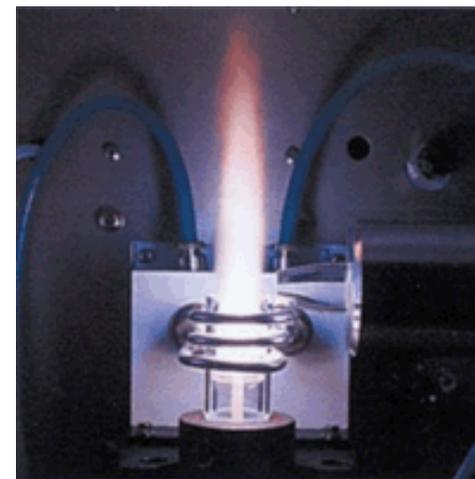




# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Emissão Atômica – Atomização a Plasma ICP-AES





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Padrões de calibração para absorção atômica e emissão atômica







# MINICURSOS CRQ-IV - 2011 ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



## Características Principais

### Concentrações e incertezas conhecidas

Serem estáveis mesmo diluídos.

Produzidas com fontes metálicas de alta pureza (mínimo 99,95%)

Produzidas com água destilada deionizada Tipo 1.

Produzidas com ácidos ultra-puros .

Acondicionados em frascos de polietileno ou polipropileno de elevada pureza

Apresentar os elementos em concentrações de 1 até 10000 mg/g (ppm)

Principais incertezas envolvidas na fabricação de soluções padrões espectroquímicas preparadas volumetricamente





# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**Dados  
Experimentais:  
FAAS**

Curva de calibração (FAAS)		
Descrição	Concentração Zn mg/L (ppm)	Absorbância
Branco	0	-0,008
Padrão 1	0,25	0,1221
Padrão 2	0,50	0,2477
Padrão 3	1,00	0,4476

Análise Amostra (AA - Chama)			
Descrição	Absorbância	Massa (g)	Diluição
Branco	0,003	0	---
Amostra 1	0,112	1,0145	1/100
Amostra 2	0,254	1,0456	1/100
Amostra 3	0,348	1,0262	1/5



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



**Dados  
Experimentais:  
GFAAS**

Curva de calibração (AA – Forno de Grafite) – 2 µL		
Descrição	Concentração Zn mg/L (ppm)	Absorbância
Branco	0	0,008
Padrão 1	0,005	0,151
Padrão 2	0,010	0,297
Padrão 3	0,015	0,430

Análise Amostra (Forno de Grafite)			
Descrição	Absorbância	Massa (g)	Diluição
Branco	0,004	0	---
Amostra 1	0,059	1,0145	1/10000
Amostra 2	0,145	1,0456	1/10000
Amostra 3	0,025	1,0262	1/5000



# MINICURSOS CRQ-IV - 2011

## ESPECTROFOTOMETRIA ATÔMICA



### Dados Experimentais: ICP-AES

Curva de calibração (ICP) – Linha 213,86 nm		
Descrição	Concentração Zn mg/L (ppm)	Contagens (Cps)
Branco	0	122
Padrão 1	0,25	7316
Padrão 2	0,5	14309
Padrão 3	1,0	29670

Análise Amostra (ICP)			
Descrição	Contagens (Cps)	Massa (g)	Diluição
Branco	108	0	---
Amostra 1	6135	1,0145	1/100
Amostra 2	15050	1,0456	1/100
Amostra 3	20450	1,0262	1/5