

Espectrometria de absorção atômica: Fundamentos, figuras de mérito, otimização do instrumento e aspectos práticos

Daniela Schiavo
Química de Aplicações

daniela.schiavo@agilent.com

Agenda

- Conceitos gerais
- Instrumentação
- Diferentes tipos de atomizadores
- Figuras de mérito: limites de detecção e quantificação e exatidão
- Aspectos Práticos

Espectrometria de absorção atômica

- FAAS: espectrometria de absorção atômica chama
- GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
- HG AAS (geração de hidretos)
- CV AAS (vapor frio)

Conceitos gerais

“A espectrometria de absorção atômica (AAS) é um técnica espectroanalítica para determinações quantitativas de elementos baseada na absorção da radiação por átomos livres no estado gasoso”.

Atomic Absorption Spectrometry

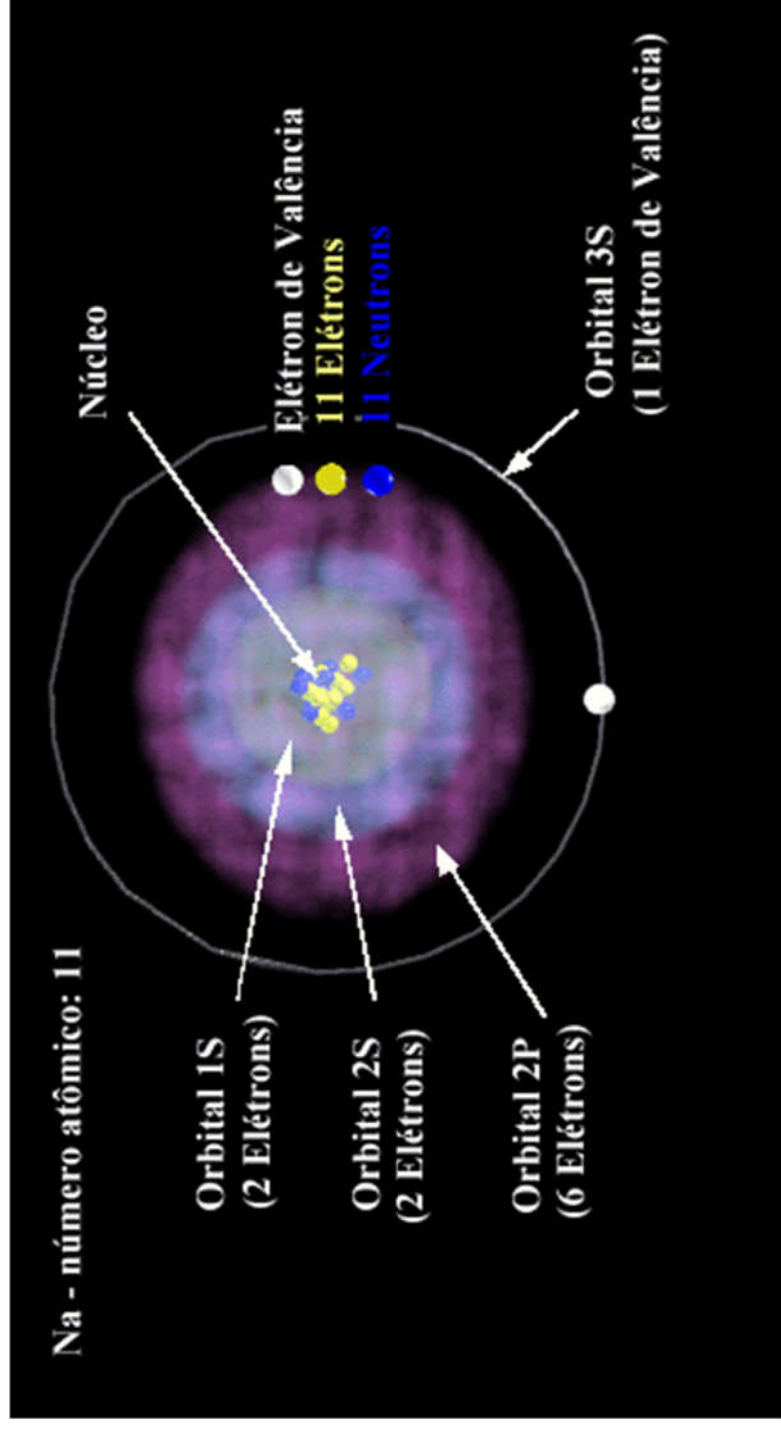
**B. Welz and M. Speling, Wiley-VCH, Weinheim, Germany,
1999**

Conceitos gerais

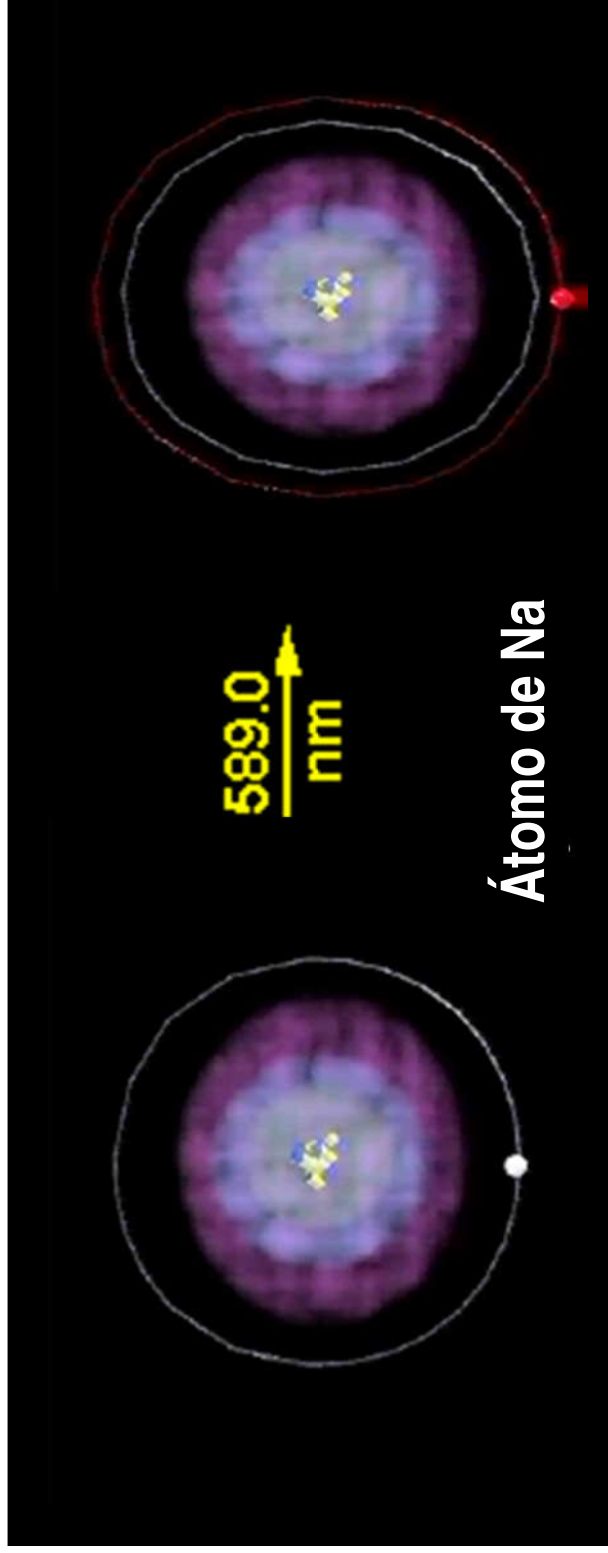
Princípios básicos da espectrometria de absorção atômica:

- Gerar nuvem de átomos no estado fundamental
- Incidir na nuvem de átomos radiação com comprimento de onda adequado
- Diferenciar sinal de absorção atômica de sinal de absorção de fundo (absorção molecular e espalhamento de radiação)

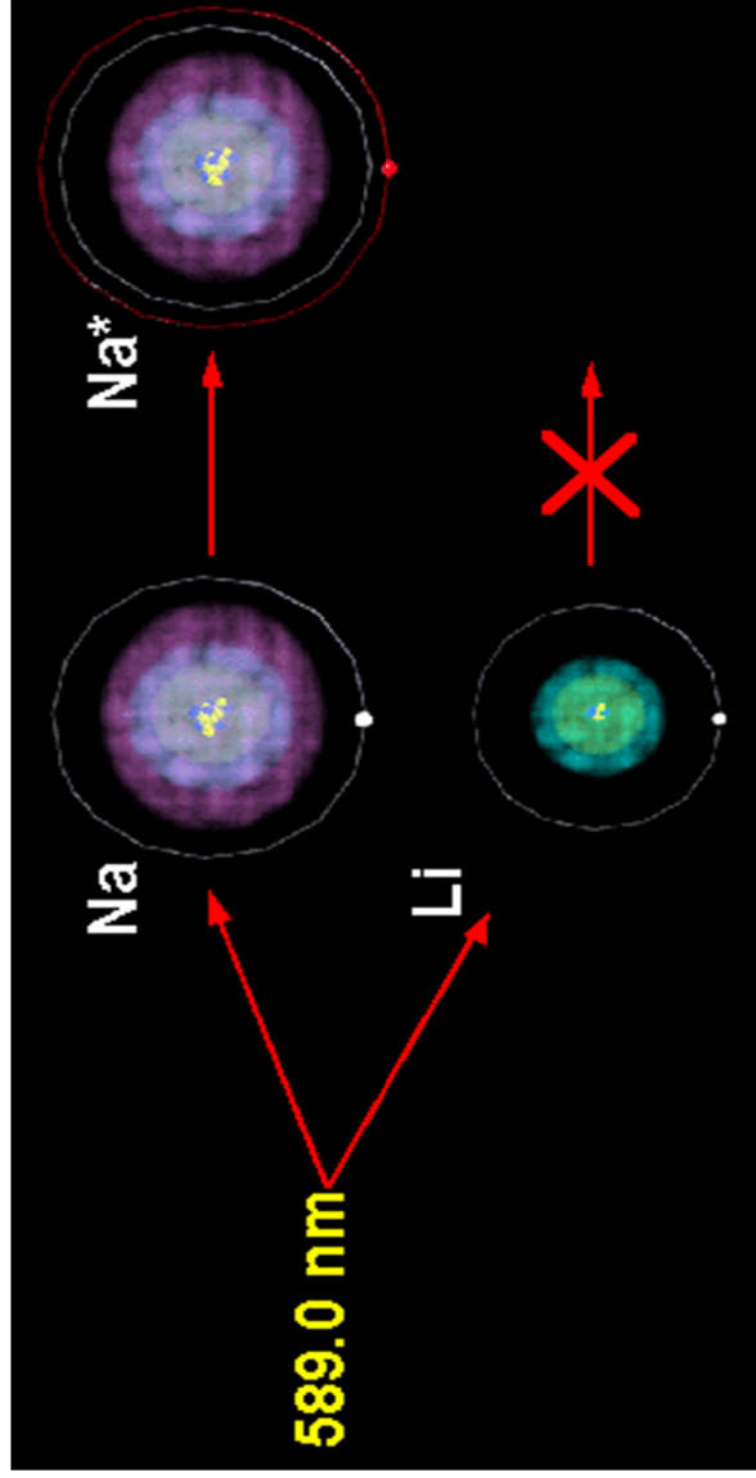
Conceitos gerais



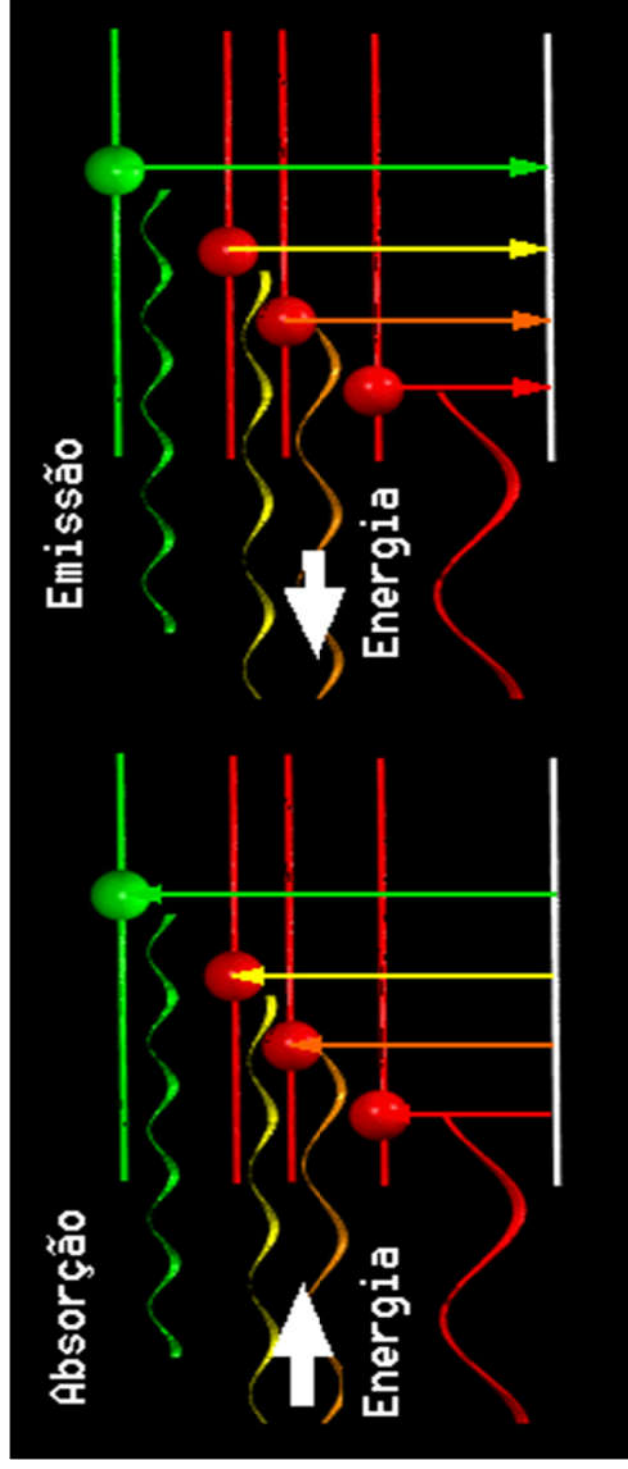
Conceitos gerais



Conceitos gerais

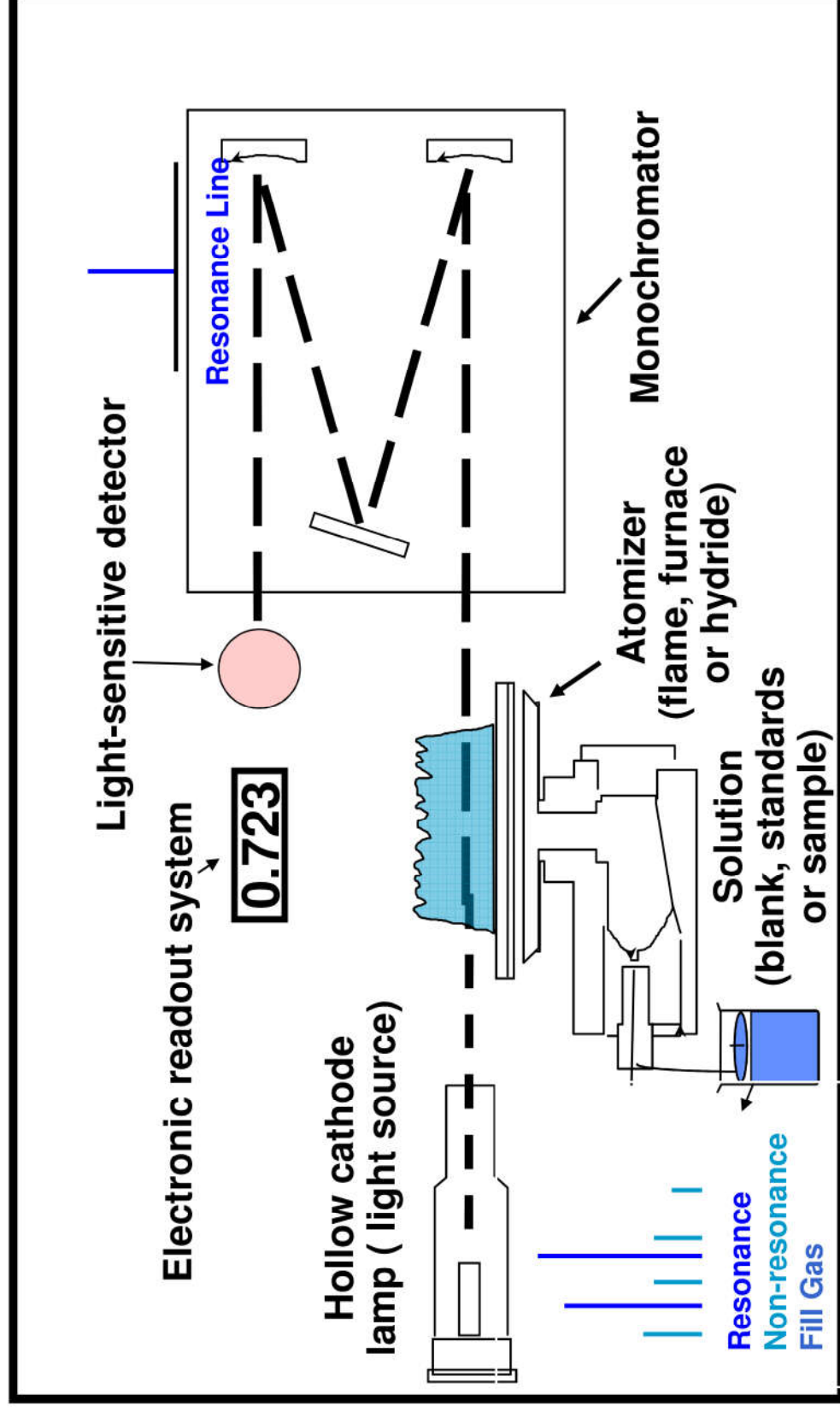


Conceitos gerais

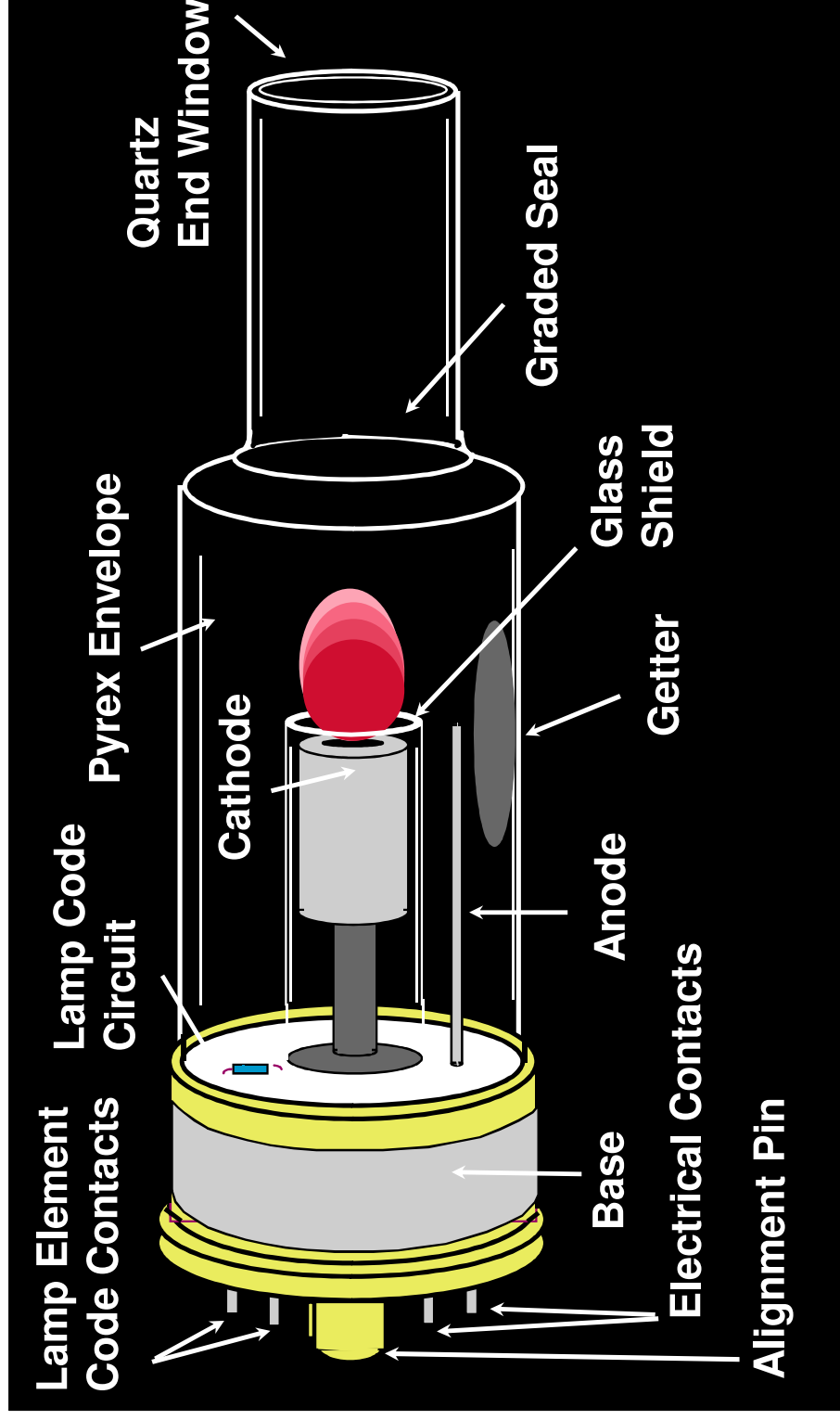


Os comprimentos de onda no qual estas variações de energia ocorrem são exatamente os mesmos para emissão e absorção.

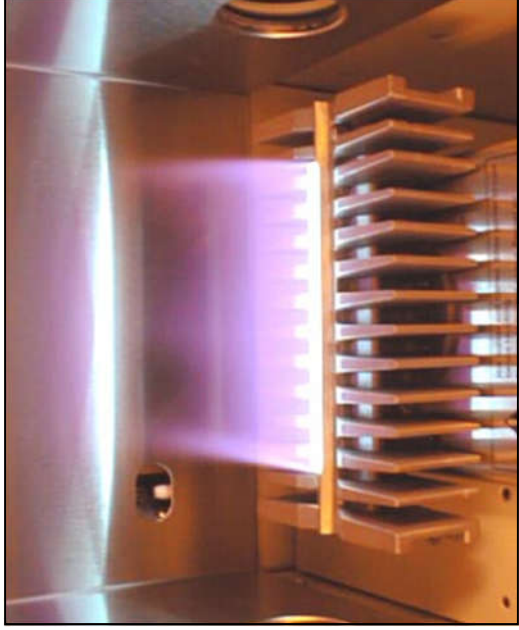
Instrumentação



Lâmpada de catodo oco



Instrumentação



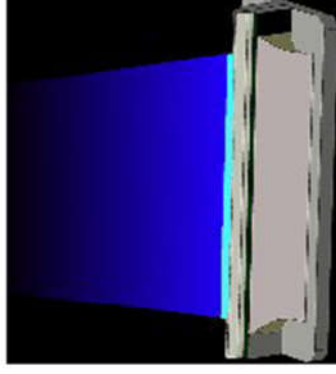
Atomizadores

Atomizadores e temperaturas de atomização

Atomização com Chama

C_2H_2 – ar (2250 °C)

C_2H_2 – N_2O (2850° C)



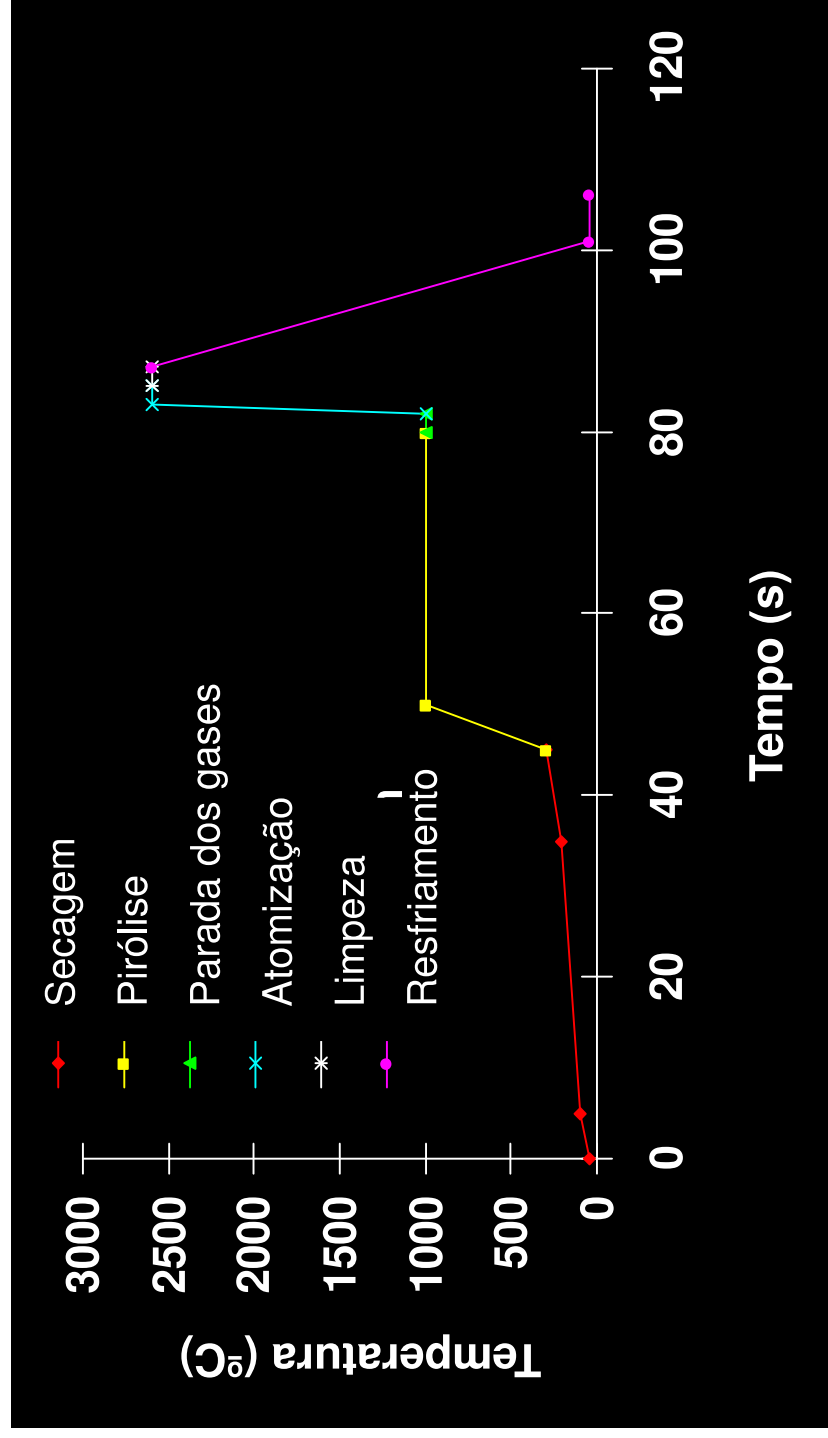
Atomização eletrotérmica

Forno de grafite (1600–3000 °C)

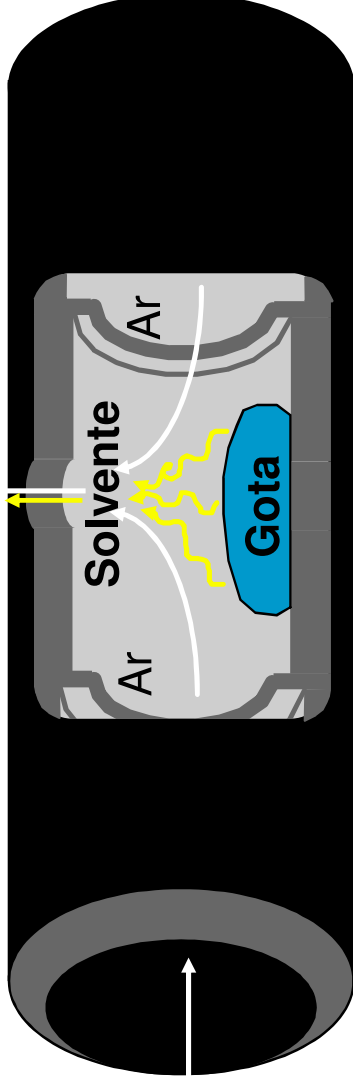
Superfícies metálicas (1600–3000 °C)



Forno de grafite

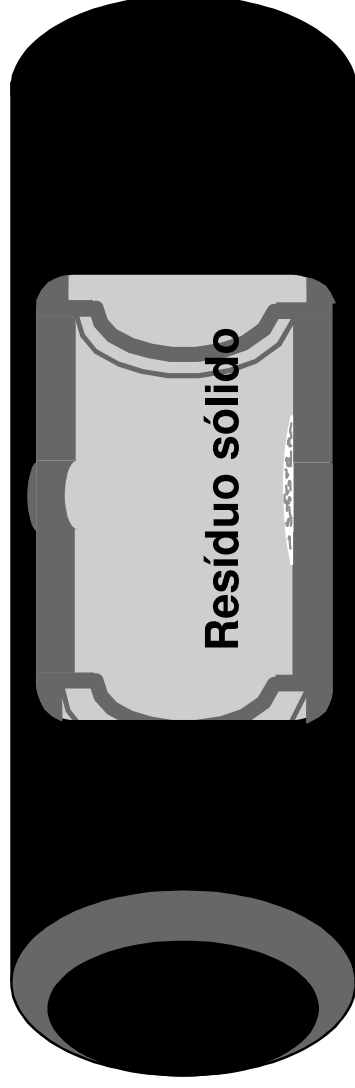


Forno de grafite



Secagem abaixo do ponto de ebulição
do solvente (80-200 °C)

SECAGEM

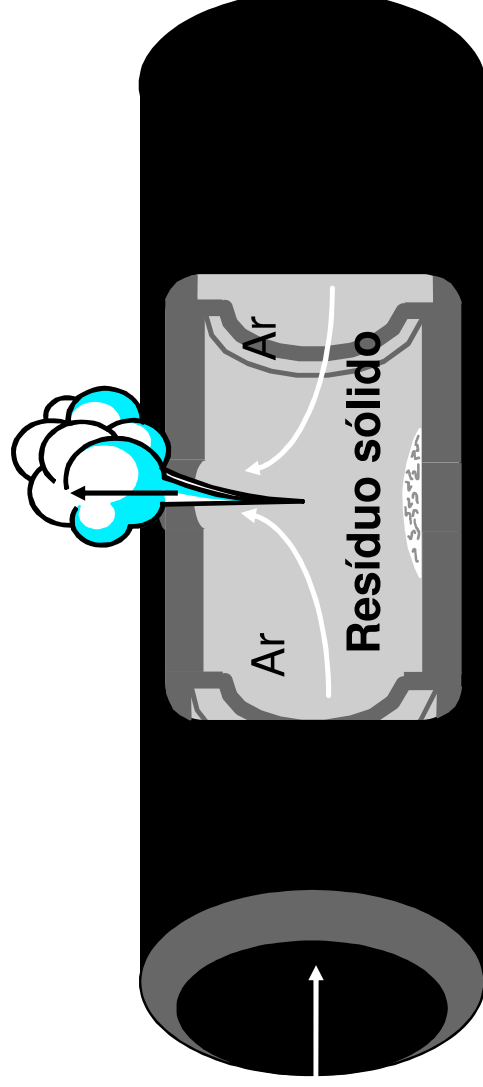


Evaporação do solvente resulta em um filme sólido
do material depositado na superfície do tubo



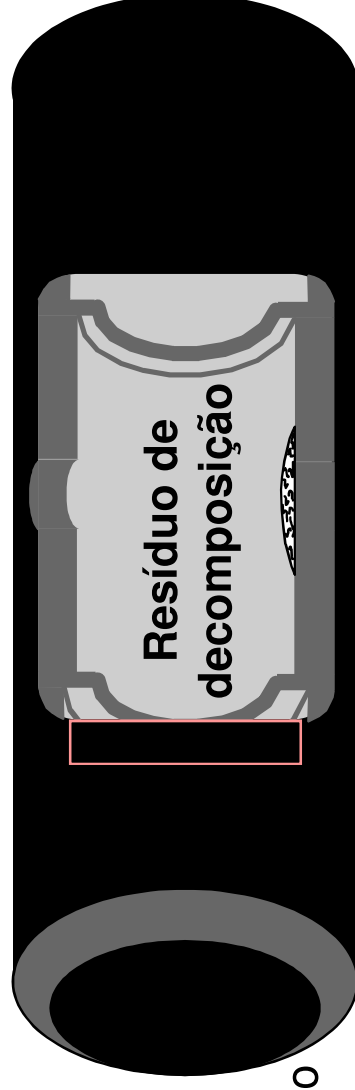
Agilent Technologies

Forno de grafite



Aquecimento para máxima
remoção da matriz (350-
1600°C)

PIRÓLISE

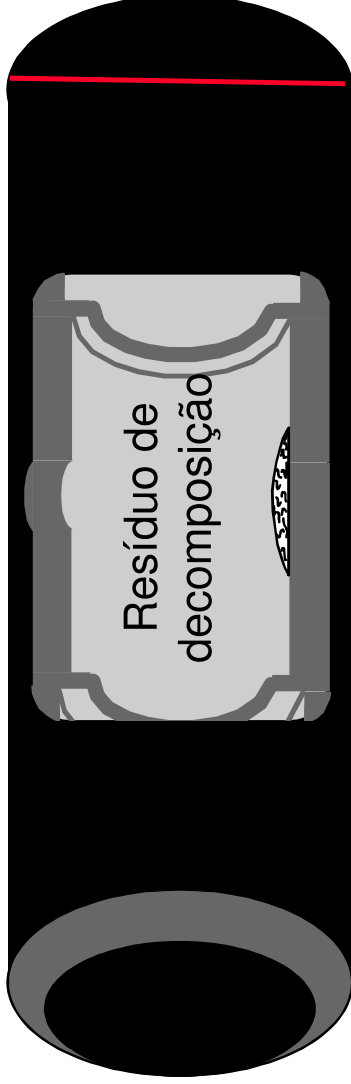


Compostos refratários são
formados na forma de óxidos



Agilent Technologies

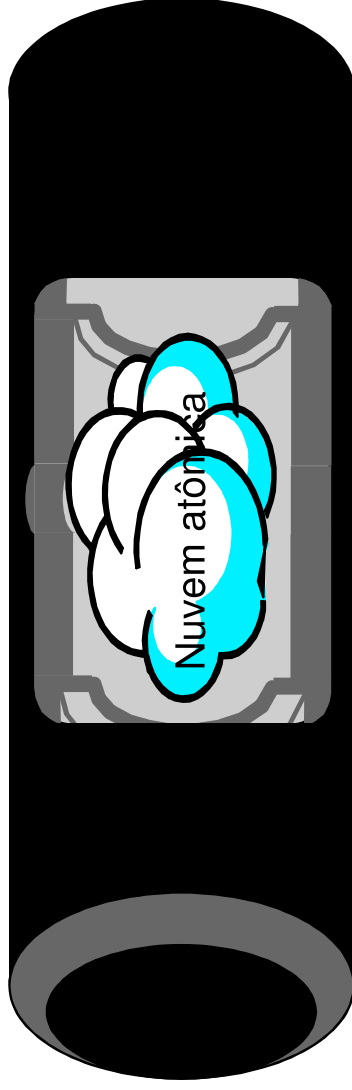
Forno de grafite



Parada no fluxo
de gases

Aquecimento rápido do
forno (1000°-2000°C/sec)

ATOMIZAÇÃO

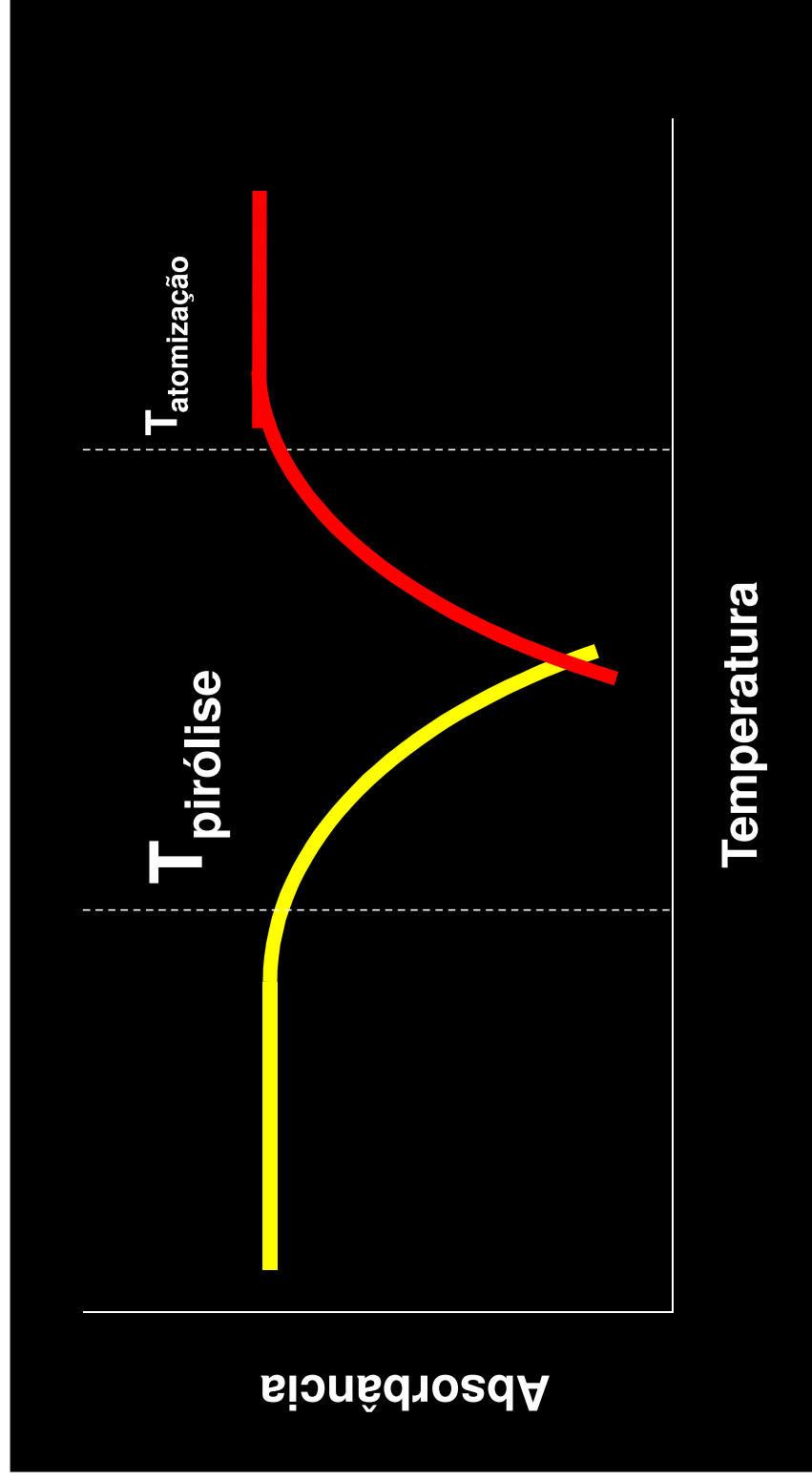


Vaporização do resíduo
sólido em uma nuvem
atômica no caminho ótico
(1800-3000 °C)



Agilent Technologies

Forno de grafite

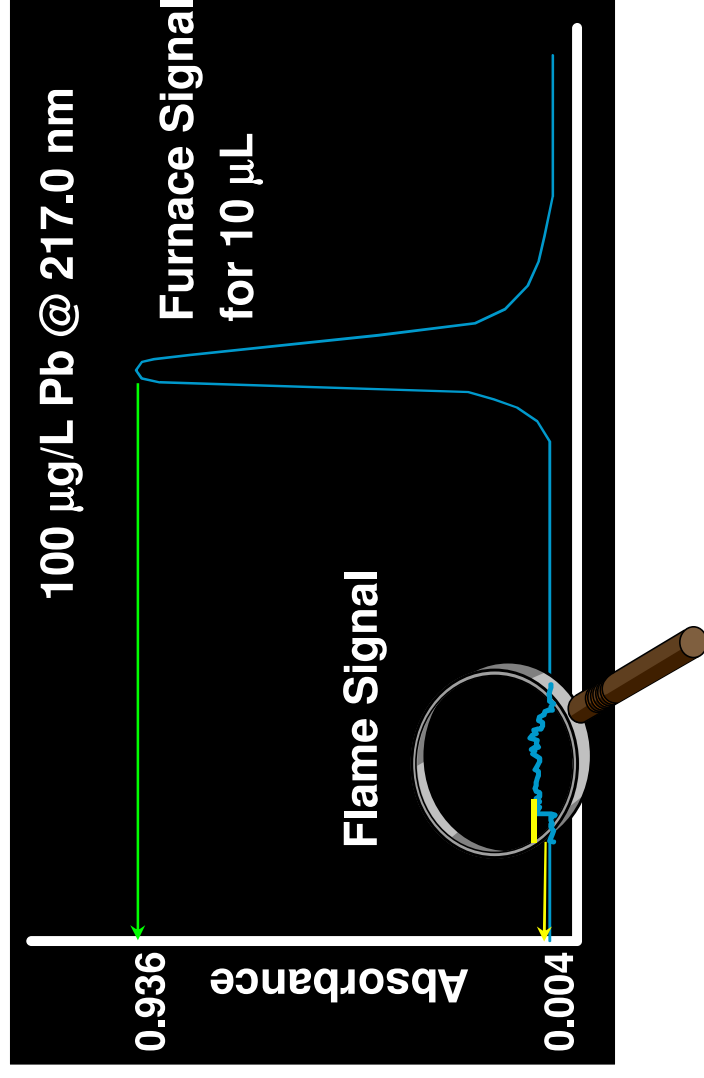


Por que usar o forno de grafite para atomização?

Introdução de 100% da amostra

Sensibilidade

Menor volume de amostra



Absorção Atômica

- Geração de hidretos



Suporte com cela de quartzo



Cela para análise de Hg

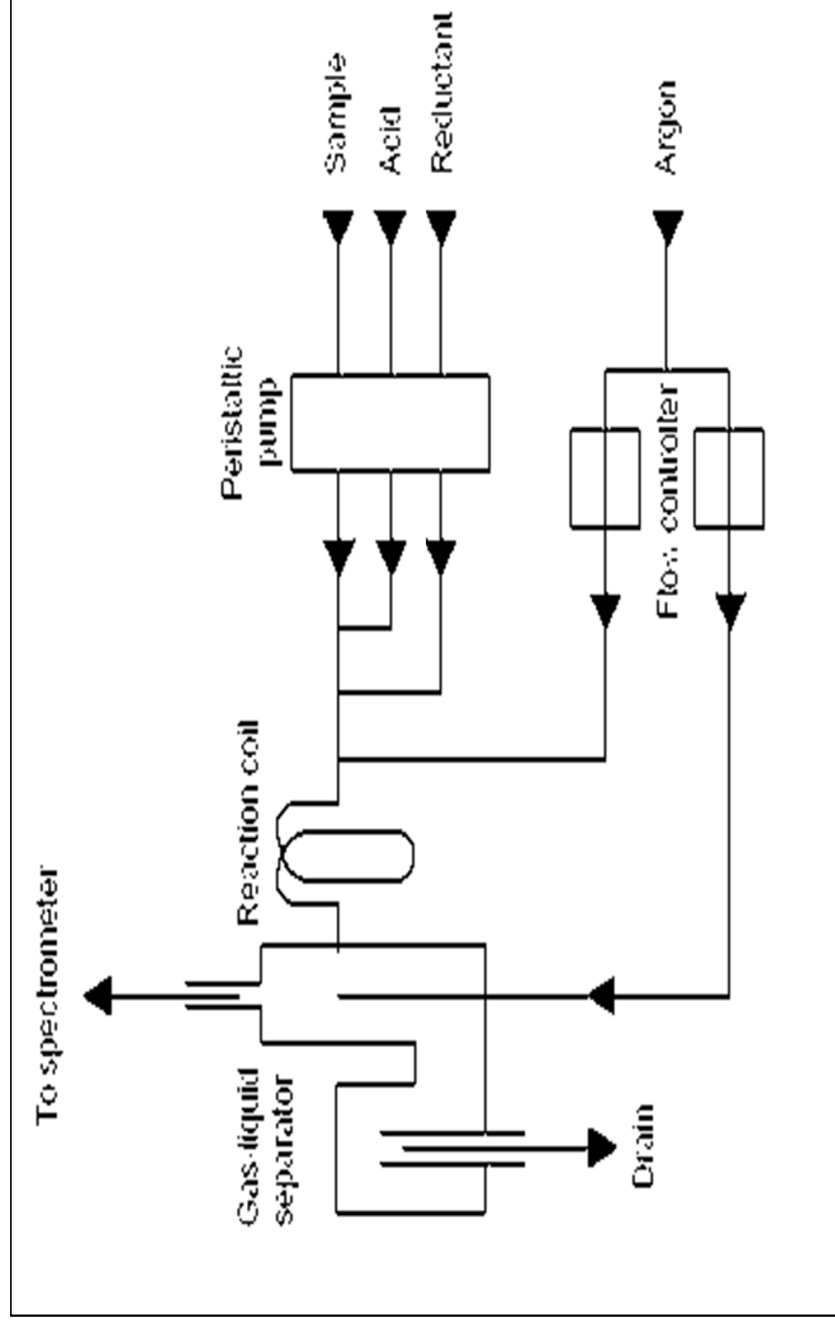


Separador gás/líquido



Cela para análise de Hidretos

AA Acessórios – Geração de Hidretos

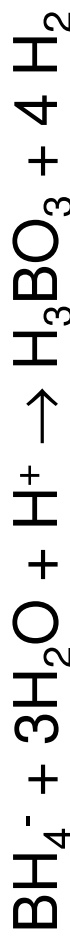


GERADOR DE HIDRETOS/VAPOR FRIO

GERADOR DE HIDRETOS

- As (III) – AsH₃(g)
- Se(VI) → Se(IV) – SeH₂(g)
- Sb(III) – SbH₃(g)
- Bi(III) – BiH₃(g)
- Ge (IV) – GeH₄(g)
- Pb(IV) – PbH₄(g)

Reação química



VAPOR FRIO

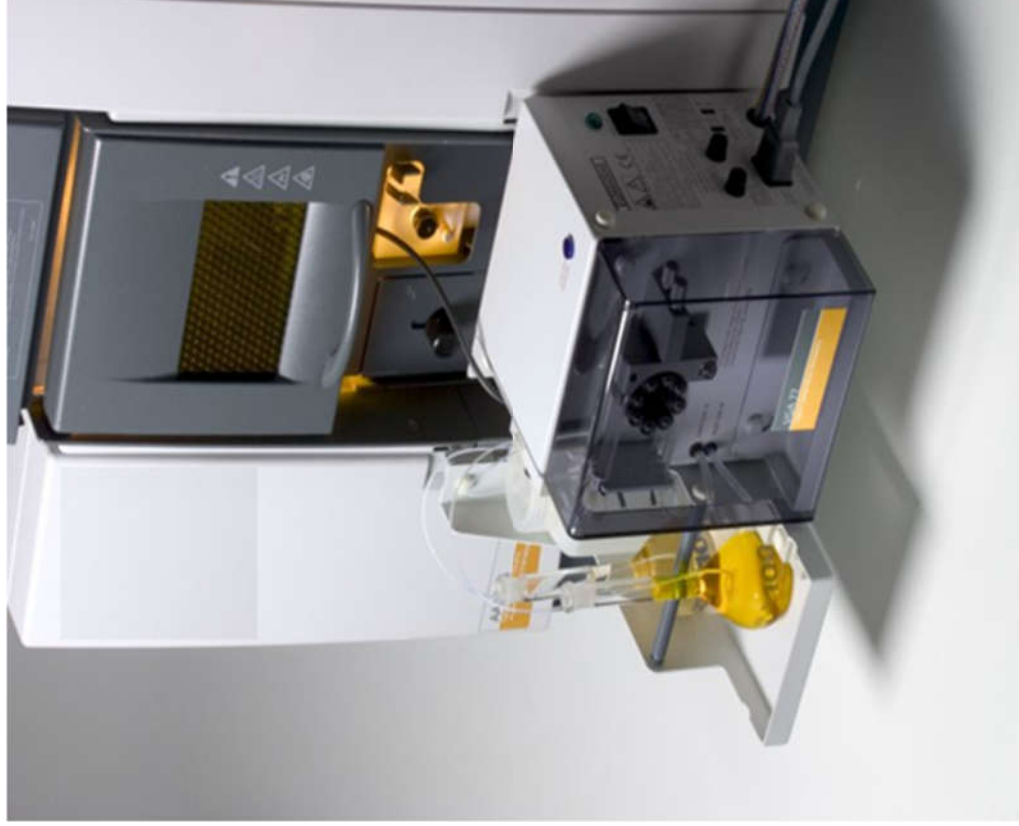
- Hg – único elemento que a P ambiente forma um gás
- Agente redutor: Sn²⁺/H⁺ ou NaBH₄/H⁺

Reação química



Agilent Technologies

Geração de Hidretos



Determinação de Hg (vapor frio)

Determinação de metais que formam hidretos

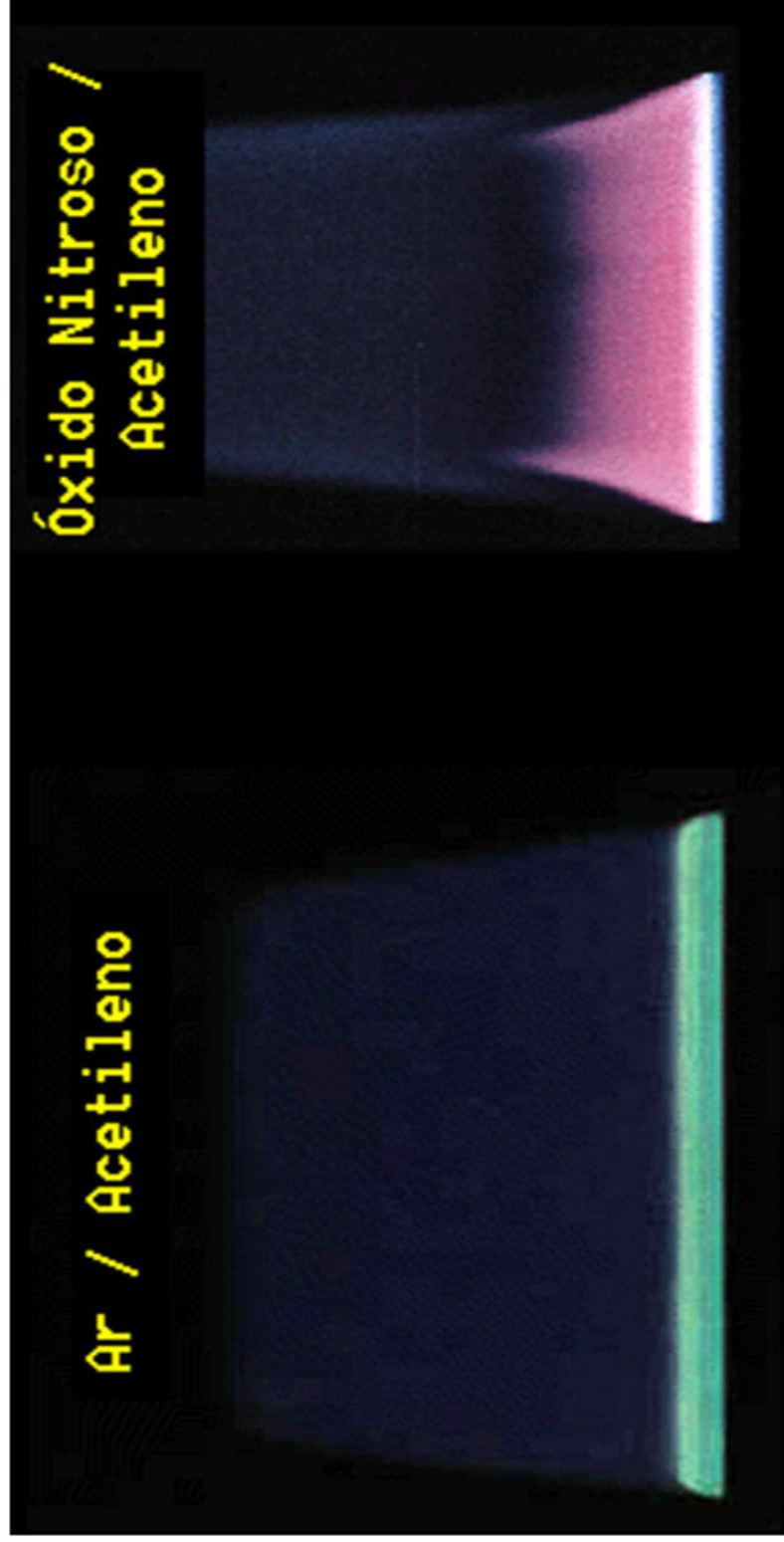
- As, Se, Sb, Bi, Te, Sn

Técnica extremamente sensível

Reduzir quimicamente o elemento ao hidreto gasoso ou Hg livre

Dissociar o hidreto com aquecimento na cela de quartzo (exceto Hg)

Chama química – temperaturas



N₂O é utilizado para: Al, As, B, Ba, Be, Ca, Dy, Er, Eu, Gd, Ge, Hf, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Os,

P, Pr, Re, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Ti, Tm, V, W, Y, Yb & Zr



Agilent Technologies

Chama química – estequiometria

Chamas Redutoras:

Excesso de gás combustível (C_2H_2)

*Utilizadas na determinação de elementos com tendências a formar óxidos refratários (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Mo, Cr, Sn)

-limitações: alta emissão devido aos carbonos não queimados

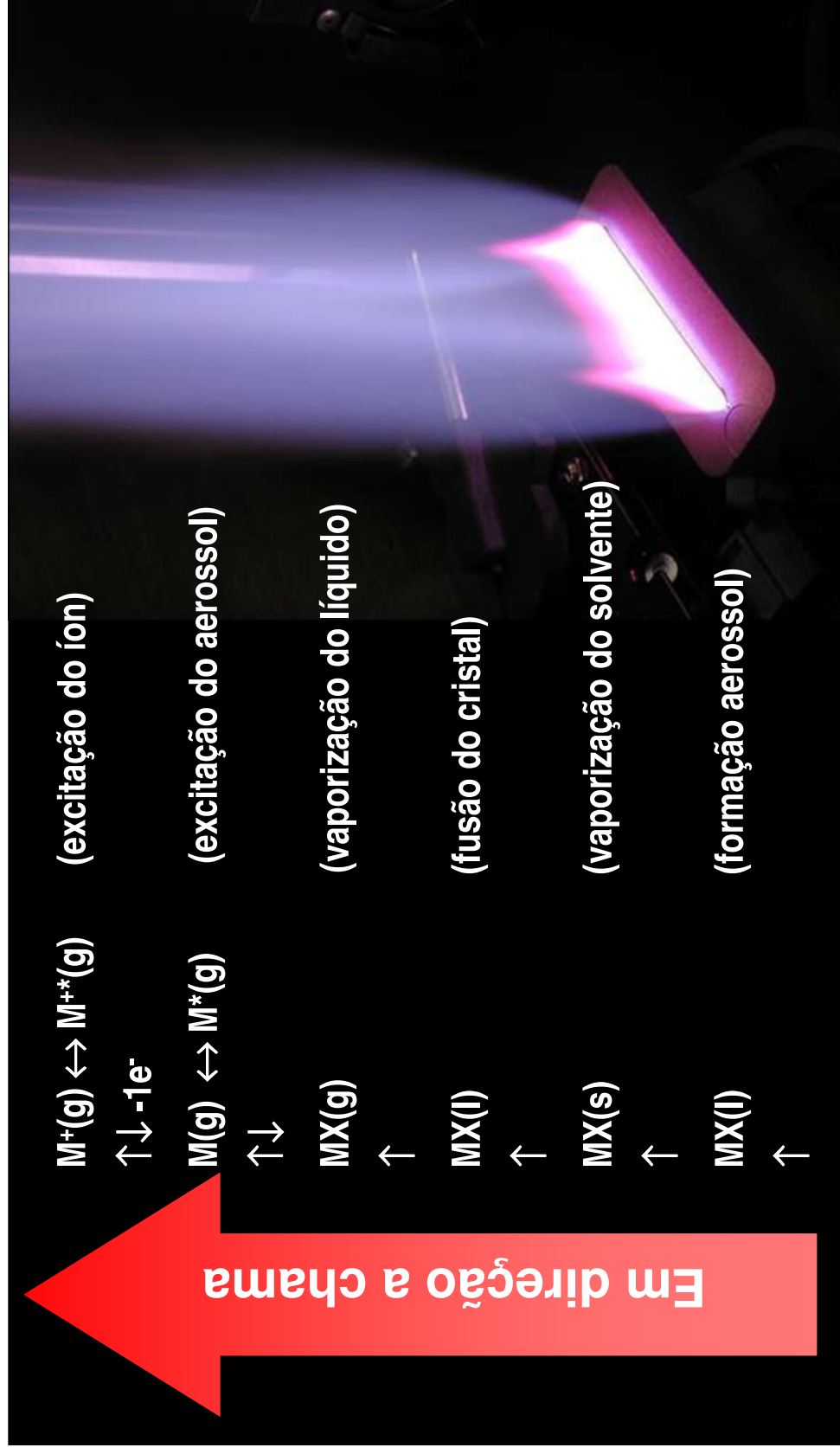
Chamas Oxidantes:

Pouco gás combustível (C_2H_2)

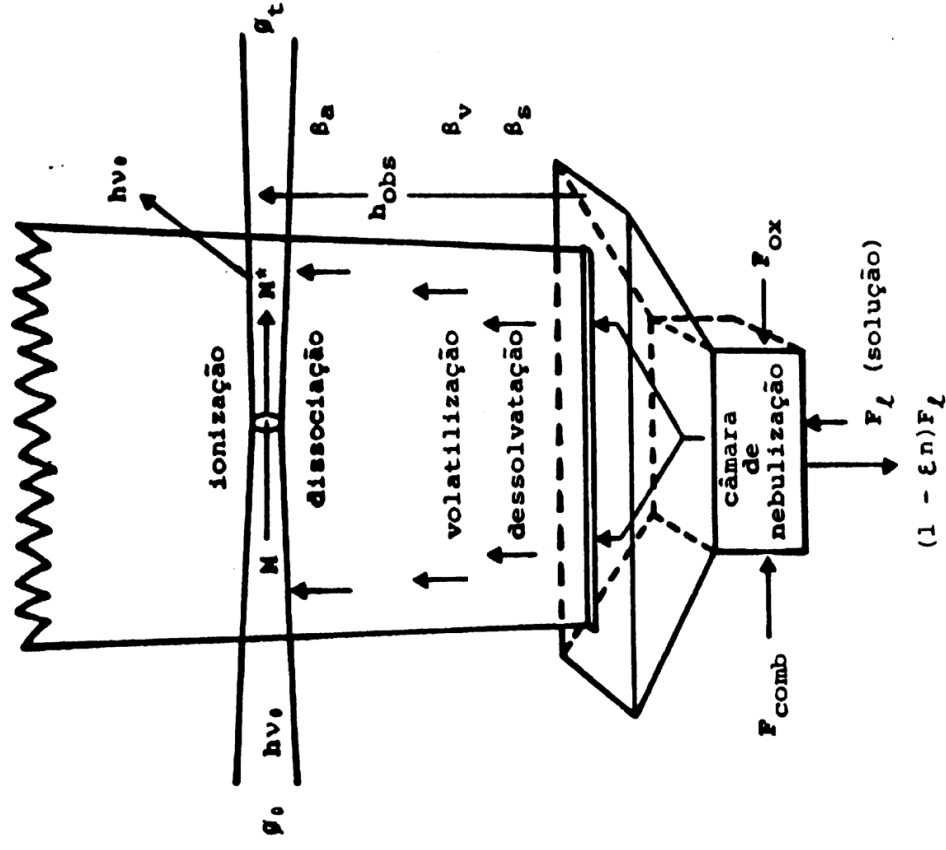
*Utilizadas na determinação de elementos com características mais voláteis e metais nobres (Au, Ir, Pd, Pt, Rh, etc)



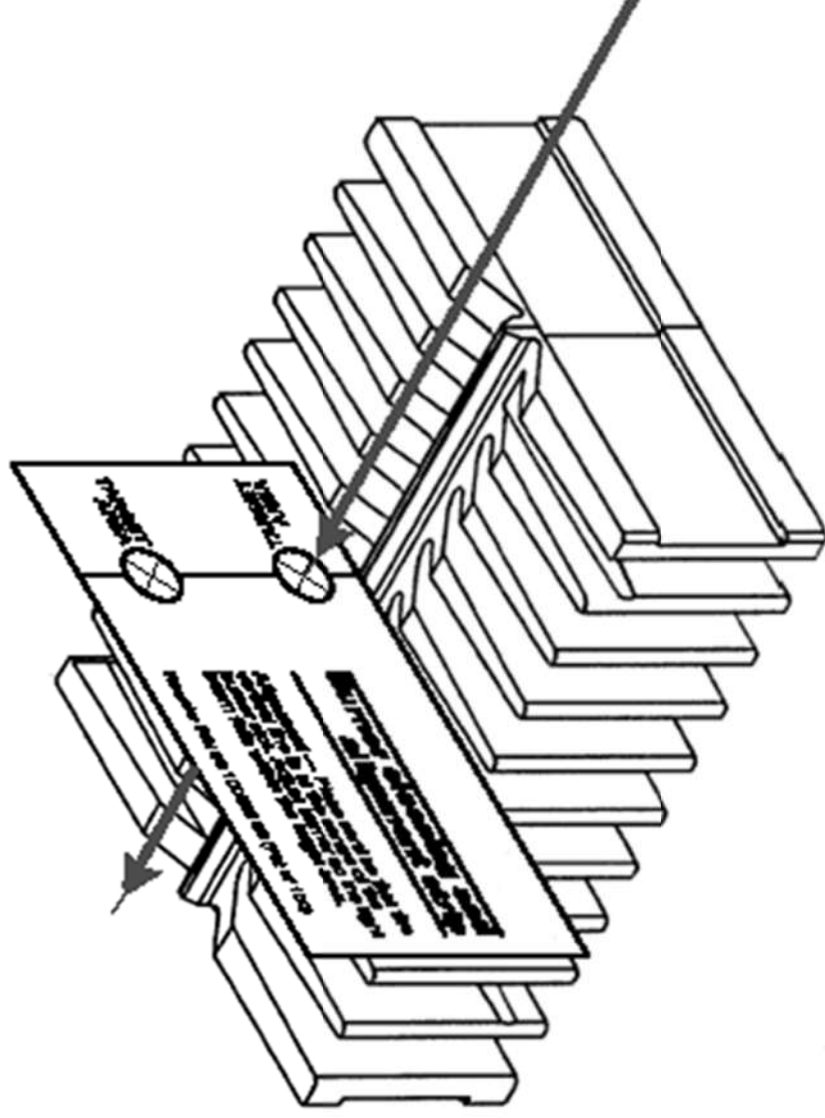
Chama química – processos



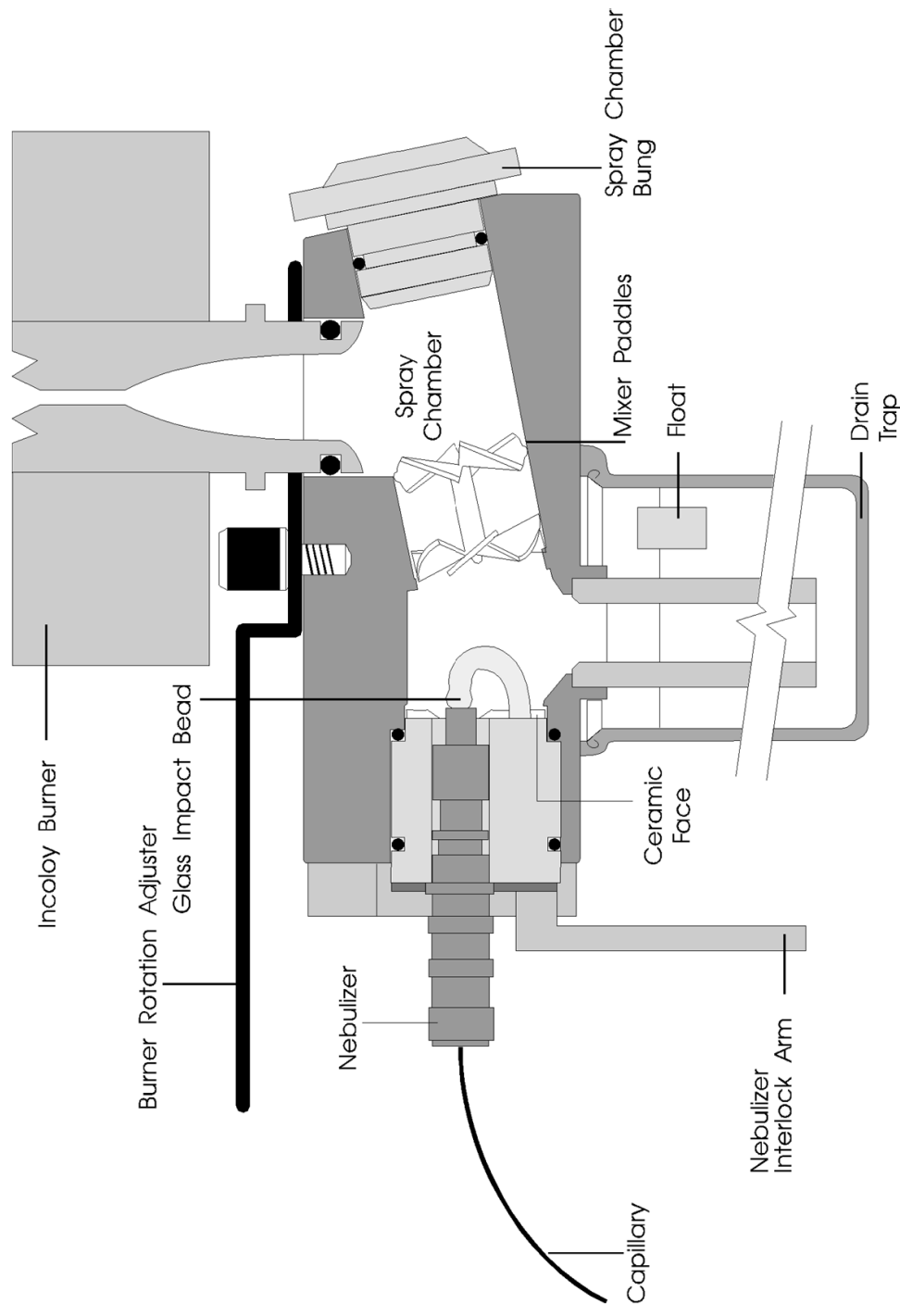
Chama química – processos



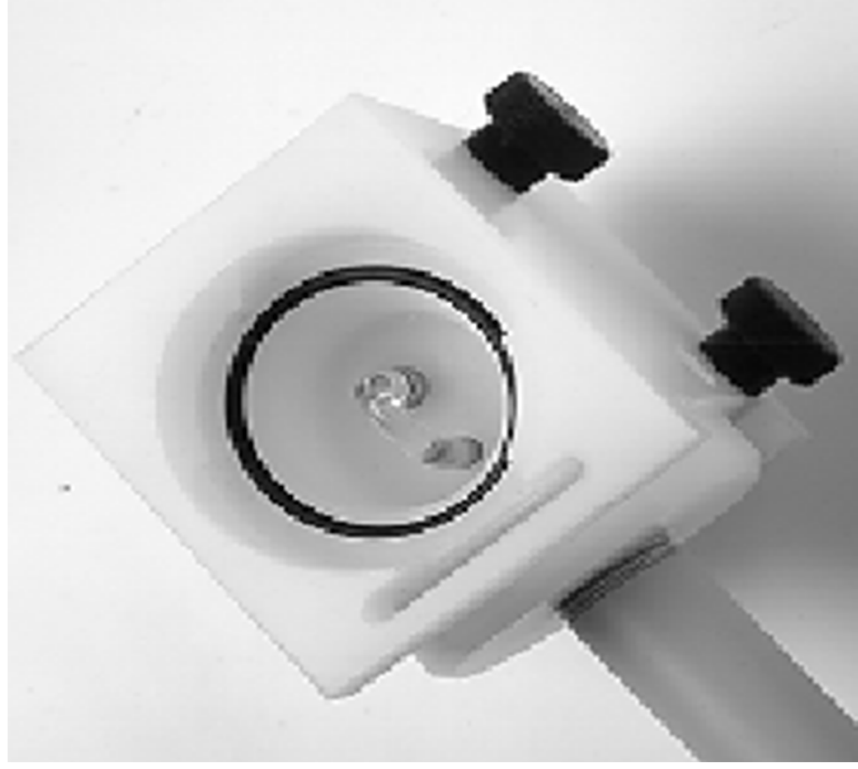
Chama química – otimização



Absorção atômica - nebulização



Absorção atômica – nebulização

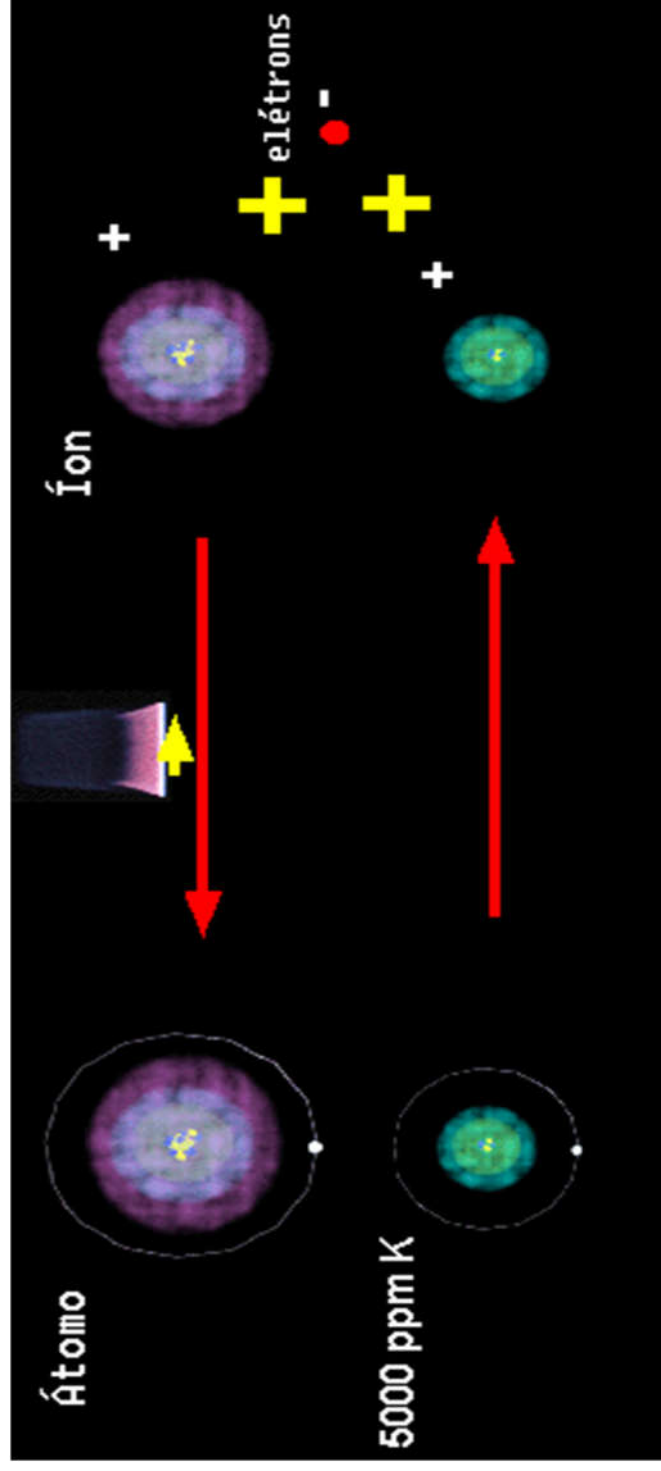


Afeta a nebulização e, consequentemente,
a sensibilidade

Chama química – ionização

Elemento	Potencial Ionização	Concentração mg/L	% ionizado	
			Ar/Acetileno	N2O/Acetileno
Be	9.3	2	0	0
Mg	7.6	2	0	6
Ca	6.1	5	3	43
Sr	5.7	5	13	84
Ba	5.2	30	---	88
K	4.3	---	---	---

Chama química – ionização



$$K_{\text{ion}} = \frac{[M^+][e^-]}{[M^0]}$$

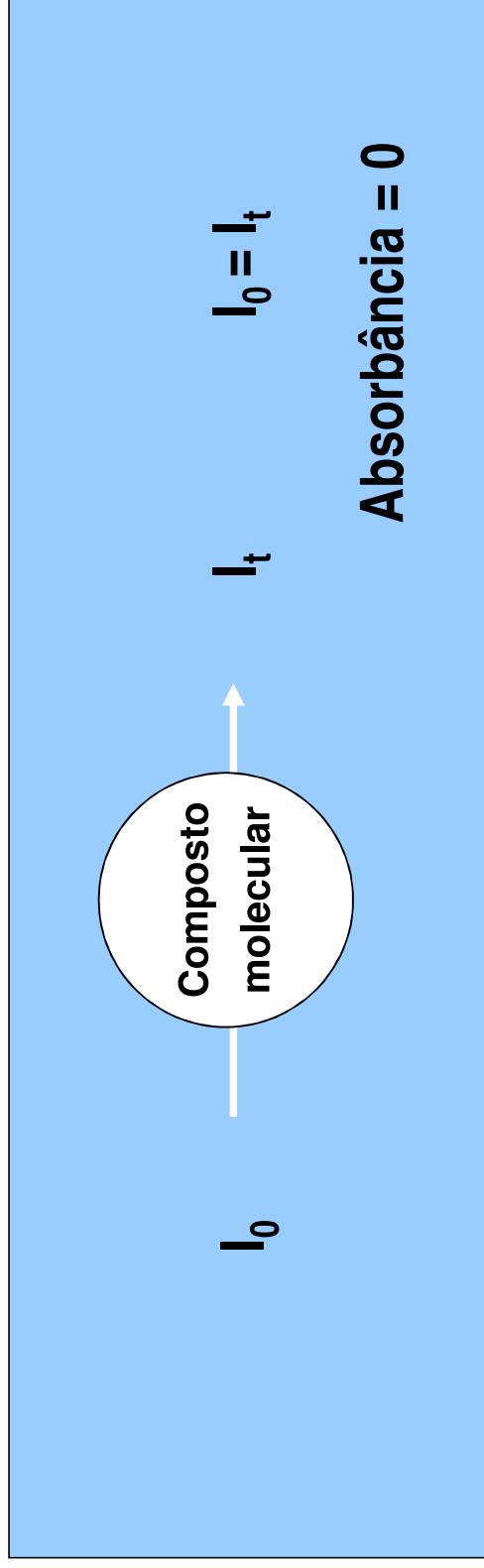


Agilent Technologies

Chama química – interferência química

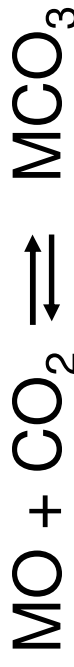
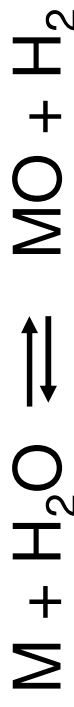
Reação entre um concomitante da matriz com o elemento de interesse alterando a taxa de formação de átomos no estado fundamental.

Formação de óxidos ou carbetos refratários



Chama química – interferência química

Reações secundárias em chama



Chama química – interferência química

Como identificar uma interferência química ?

- Estratégia experimental (diluição)
- Estratégia instrumental (usar outro comprimento de onda)
- Avaliação dos resultados obtidos para amostras certificadas
- Avaliação da recuperação do analito adicionado
- Avaliação das curvas analíticas obtidas na ausência e presença da amostra (Adição de analito)

Chama química – interferência química

A supressão da interferência química pode ser feita através:

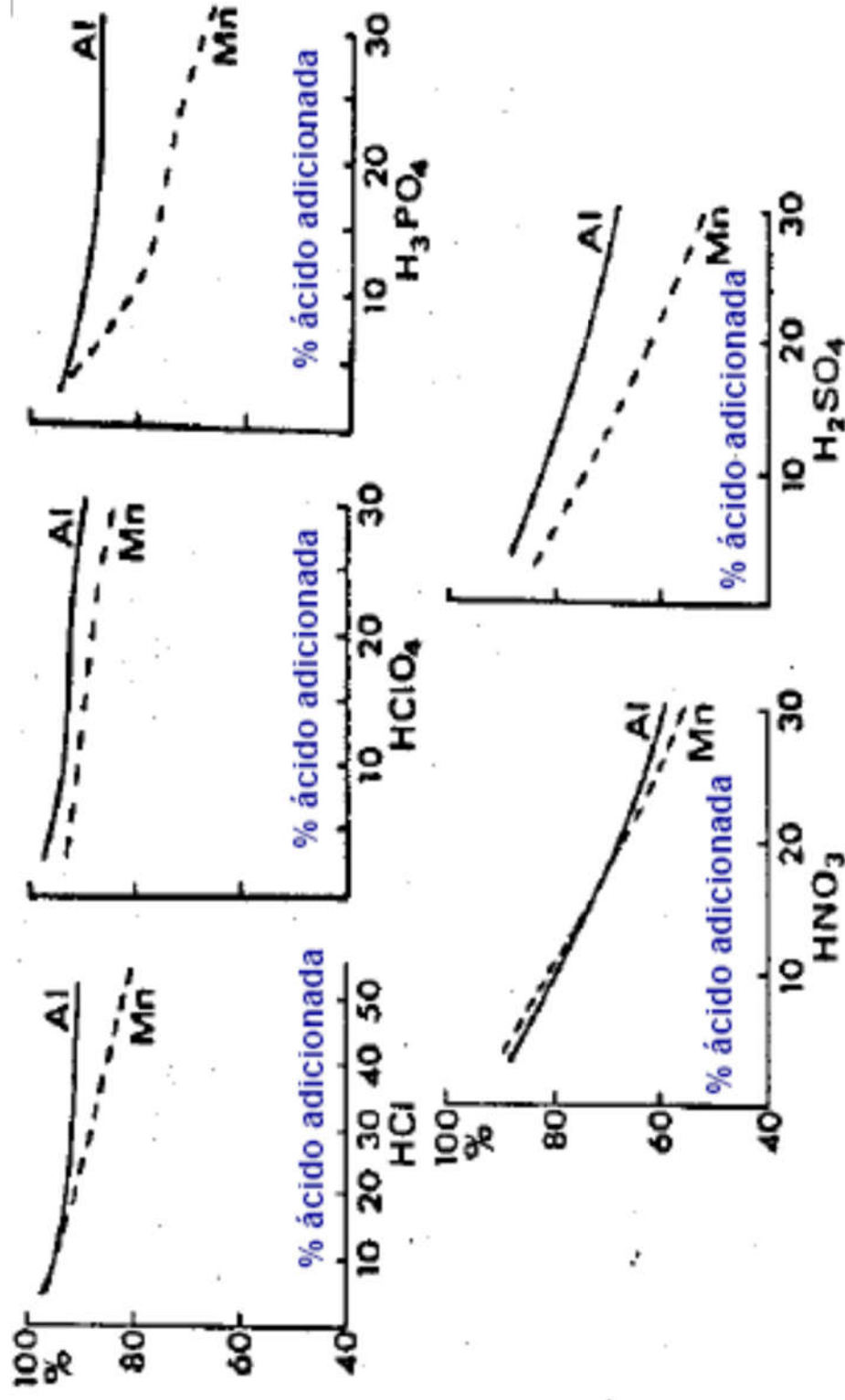
- Mudança da chama
- Uso de agentes seqüestantes (Sr ou La)
- Uso de agentes protetores (EDTA)
- Separações químicas – etapa de preparo
- Compatibilização de matriz
- Adição de analito

Chama química – interferência física

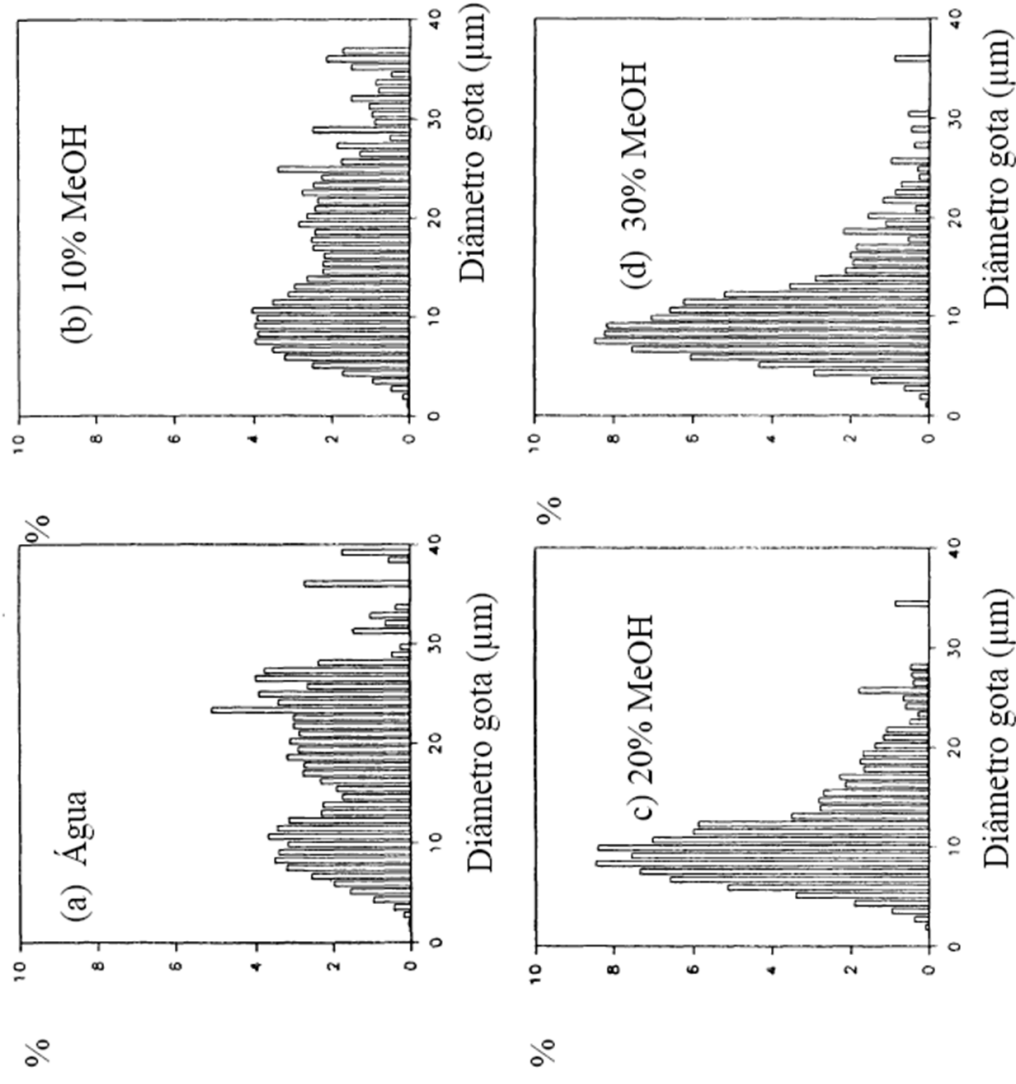
- Causada pela troca da tensão superficial e viscosidade das amostras, como uso de solventes e soluções viscosas
- Baixa viscosidade e tensão superficial aumentam a taxa de nebulização
- A correção são realizadas pela técnica de adição de analito ou uso de padrão interno

Chama química – interferência física

- Interferência física



Chama química – interferência física



Chama química – interferência espectral

- Separação incompleta da radiação absorvida pelo analito de outras radiações ou absorção de radiação detectadas e processadas pelo espectrômetro.
 - Sobreposição de comprimento de onda (analito e outro elemento)
 - Absorção de radiação no comprimento de onda do analito pelos concomitantes
 - Espalhamento de radiação causado por partículas

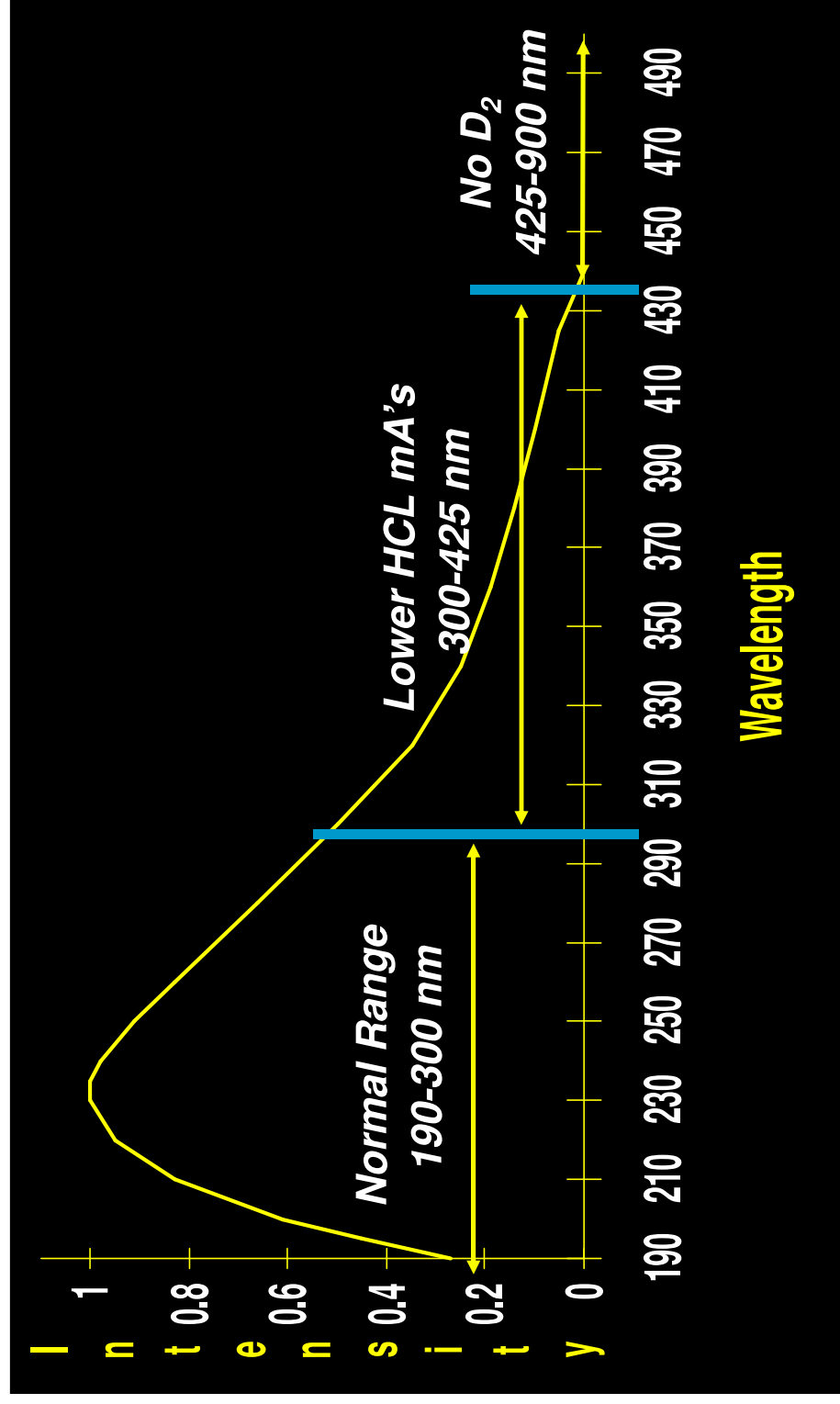
Chama química – interferência espectral

Sobreposição das linhas analíticas do Fe utilizadas em absorção atômica

Elemento	$\lambda(\text{nm})$	Interferente	$\lambda(\text{nm})$
Fe	271,903	Pt	271,904
Fe	279,470	Mn	279,482
Fe	285,213	Mg	285,213
Fe	287,417	Ga	287,424
Fe	302,064	Cr	302,067
Fe	324,728	Cu	324,754
Fe	327,445	Cu	327,396
Fe	338,241	Ag	338,289
Fe	352,424	Ni	352,454
Fe	396,114	Al	396,153

Absorção Atômica

- Corretor de fundo



Comparação entre os limites de detecção (µg/L)

<u>Elemento</u>	<u>Chama</u>	<u>Forno</u>
Ag	1.7	0.020
Al	20.0	0.10
As	42.0	0.22
Cd	1.5	0.010
Cr	5.0	0.04
Ni	5.8	0.40
Pb	14.0	0.20
Tl	15.0	0.25

Figuras de Mérito

O QUE SÃO FIGURAS DE MÉRITO?

- Parâmetros utilizados para caracterizar um método de análise elemental
- Em AA: diagnóstico das condições de operação e desempenho instrumental



Figuras de Mérito

QUAIS SÃO AS FIGURAS DE MÉRITO DE AA?

- Limite de detecção
- Limite de quantificação
- Exatidão
- Repetibilidade
- Reprodutibilidade



Figuras de Mérito

- **Limites de detecção e quantificação**
 - ✚ Limite de detecção: é a menor concentração que pode ser detectada e diferenciada do sinal do branco. Trata-se de um valor estimativo.
 - ✚ Limite de quantificação: é a mínima concentração com repetibilidade desejável. Trata-se de um valor quantitativo.



Figuras de Mérito

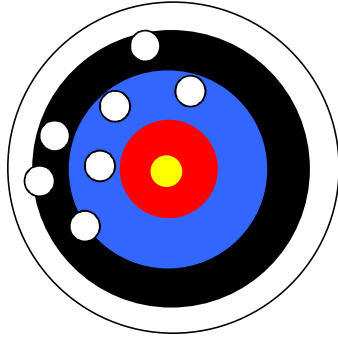
- **Exatidão**

Exatidão: aproximação entre o valor medido experimentalmente e o valor correto.

Estimativa: uso de materiais de referência certificados



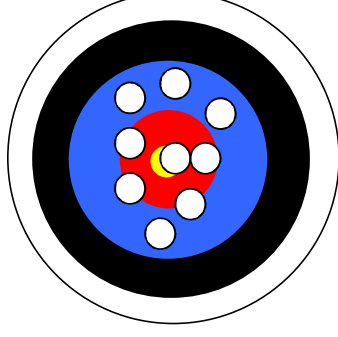
Figuras de mérito – Exatidão e Precisão



Precisão



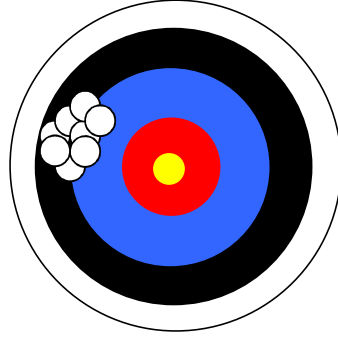
Exatidão



Precisão



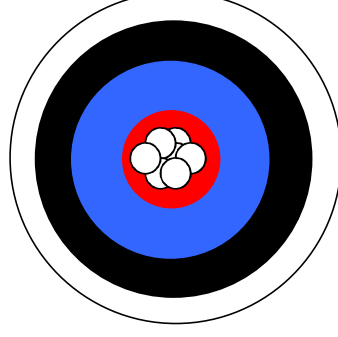
Exatidão



Precisão



Exatidão



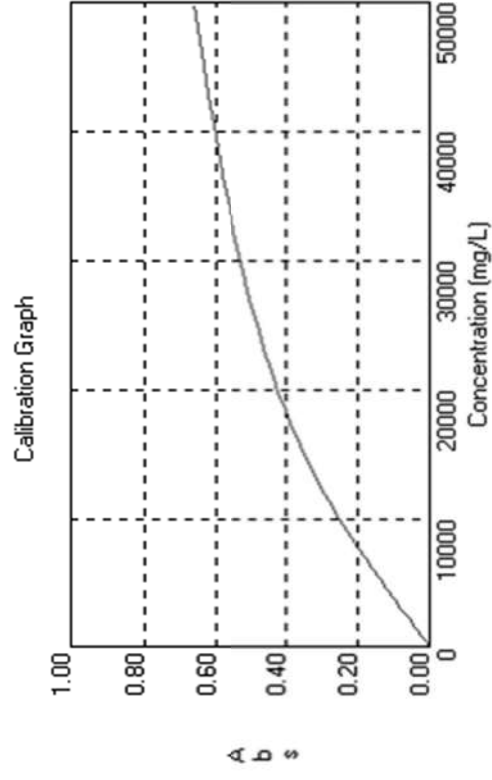
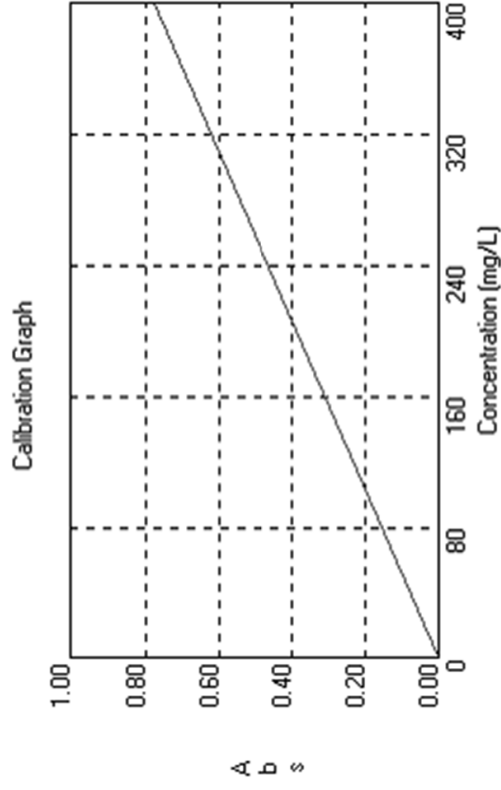
Precisão



Exatidão

Absorção Atômica – Aspectos Práticos

- Linearidade



Obrigada! Questões?



Agilent MP-AES



Agilent AA



Agilent ICP-OES



Agilent ICP-MS

The Market Leaders in Atomic Spectroscopy

daniela.schiavo@agilent.com