

Aspectos teóricos e práticos da espectroscopia de emissão em chama

Nivaldo Baccan (in memoriam) ^(a)

João Carlos de Andrade*

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Informações sobre o artigo

Histórico

Submetido em 22 de agosto de 2024

Aceito em 29 de setembro de 2024

Palavras-chave:

Espectroscopia de emissão atômica

Fotometria de chama

Lei de distribuição de Boltzmann

Atomização e ionização

Instrumentação analítica

Interferentes

Parâmetros e variáveis

Experimentos

Resumo

Quando excitados por uma fonte de energia externa, como uma chama, um arco elétrico ou uma faísca, os elétrons dos átomos em seus estados fundamentais são excitados para outros estados mais energéticos e, quando retornam aos seus estados de energia mais baixos, emitem fótons. O uso desse processo físico para fins analíticos quantitativos é conhecido como espectroscopia de emissão atômica e, se uma chama for usada como fonte de energia, é chamado de espectroscopia de emissão atômica em chama, ou simplesmente fotometria de chama. Os processos físicos envolvidos são muito rápidos porque os tempos de vida dos estados excitados são curtos. No entanto, eles ainda podem ser usados em experimentos didáticos em laboratórios de ensino de Química Geral e Química Analítica. Atualmente equipamentos modernos de espectroscopia de emissão são amplamente utilizados em geoquímica e mineralogia, análise de água e minerais, análise de solo, planta e fertilizantes, bioquímica e medicina. Na indústria, é rotineiramente empregado para o controle de qualidade de reagentes e de outros produtos, como ligas metálicas, vidro, cimento e cerâmica. Neste artigo, as características, usos e limitações da espectroscopia de emissão atômica de chama como uma técnica analítica são apresentadas de forma simples e direta, e experimentos educacionais bem conhecidos são usados para ilustrar a teoria. Ao longo do texto, algumas questões destacadas são apresentadas para encorajar o leitor a buscar respostas na literatura.



Introdução

Quando submetidos a uma fonte de energia suficientemente intensa, os elétrons que populam os estados fundamentais dos átomos são excitados para estados (níveis) de energia mais elevados, os quais, ao regressarem ao estado fundamental, emitem a energia que têm em excesso na forma de energia radiante. Como eles só podem ocupar estados (níveis) definidos de energia, a emissão atômica ocorre em comprimentos de ondas bem definidos e, quanto maior a energia de excitação, mais numerosas serão as linhas do espectro resultante. A medida da intensidade de emissão nesses comprimentos de onda característicos, quando comparados com padrões adequados, permite que se elabore métodos de análise quantitativos.

^(a) Esse artigo foi escrito em homenagem ao Prof. Nivaldo Baccan, por ocasião do décimo aniversário do seu falecimento. Ele foi baseado em algumas das suas anotações e propostas experimentais.

Se a fonte de excitação for uma chama, essa técnica é chamada de espectroscopia de emissão em chama ou, em casos mais simples, de fotometria de chama. A chama é a manifestação física de um processo químico, a combustão, e os bicos de Bunsen são a mais antiga e mais simples fonte de radiação (excitação). Dos experimentos realizados em laboratórios de Química Geral, sabe-se que a chama se torna colorida quando alguns sais simples de, por exemplo, sódio, potássio e cálcio, são introduzidos em uma chama alimentada por uma mistura ar-butano (argás de cozinha). A Figura 1 mostra essas cores, bem como o diagrama dos níveis de energia para átomos de sódio.

O processo de emissão em chama

A emissão atômica requer um meio para converter as espécies em solução em átomos livres no estado gasoso e, geralmente, essa mesma fonte de energia térmica usada para a atomização serve como fonte de excitação. Por muito tempo a chama foi utilizada em espectroscopia atômica como única fonte de atomização e excitação, mas atual-

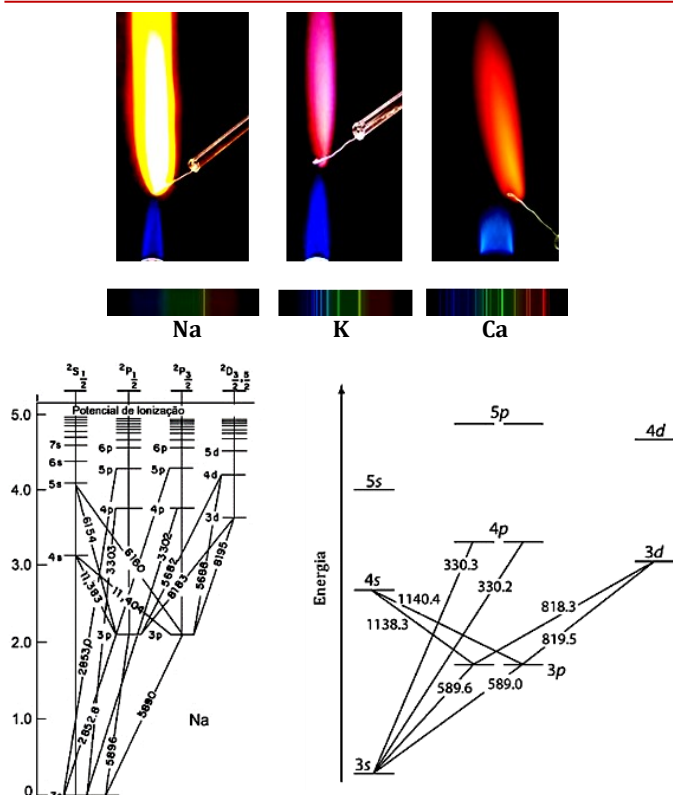


Figura 1. Acima, as colorações das chamas em um bico de Bunsen quando nelas são introduzidos cristais de cloreto de sódio, de cloreto potássio e de cloreto cálcio, acompanhadas dos seus respectivos espectros atômicos, uma série de linhas discretas que determinam os comprimentos de onda que correspondem à diferença de energia entre dois orbitais atômicos. Abaixo, à esquerda, o diagrama completo para os níveis de energia do elemento sódio. Abaixo, à direita, o diagrama simplificado da sua camada de valência. A linhas de emissão, um **dublete** em 589,0 e 589,6 nm são as mais intensas no espectro atômico do sódio. Um dublete é uma banda (raia) espectral constituída por dois componentes de comprimento de onda muito próximos. Os comprimentos de onda de emissão e as probabilidades de transição para vários elementos podem ser encontradas online, em <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.

mente outros plasmas se mostraram mais eficientes, permitindo a utilização dessa técnica em análises multielementares.

Por definição, plasma (do grego, *plásma*, exprime a ideia de *moldar, dar forma*) é a parte de uma descarga gasosa onde o gás aquecido se apresenta parcialmente ionizado, mas em um estado eletricamente neutro. Ele é caracterizado pelo seu grau de ionização, provocado por qualquer sistema em alta temperatura, como os criados por arcs, faíscas, lasers, tochas de alta frequência, fornos aquecidos eletricamente ou mesmo por chamas. Nesse ambiente existem partículas (neutras ou ionizadas), elétrons e fótons onde, havendo energia cinética suficiente, ocorrem fenômenos de dissociação, excitação, ionização e recombinação. As chamas situam-se no limite inferior do intervalo de temperatura e, portanto, constituem-se em plasmas com o mais baixo grau de ionização.

Apesar de bem descritos em textos disponíveis em mídia física [1,2] ou online [3-6] e ainda que pese os inúmeros trabalhos publicados sobre as aplicações da emissão atô-

mica em análises químicas, dos quais apenas alguns são destacados nesse texto a título de exemplo [7-10], estudos adicionais ainda seriam necessários para esclarecer melhor os processos que ocorrem durante a excitação atômica e explicar os mecanismos de interferência que ocorrem nos plasmas, inclusive nas chamas.

Atualmente a espectroscopia de emissão em chama é bem menos utilizada, exceto para a determinação de metais alcalinos e (eventualmente) do cálcio. Quando excitados em uma chama, esses átomos emitem poucas linhas intensas de emissão na região do visível e seus espectros estão relativamente livres da interferência da emissão de outras espécies. Em função dessa simplicidade espectral, o isolamento das linhas espectrais pode ser realizado até mesmo por filtros ópticos de absorção, simplificando o projeto instrumental (fotômetros de chama).

Teoricamente, a razão entre o número de átomos no estado excitado e o número de átomos no estado fundamental é determinada pela *Lei da Distribuição de Boltzmann* [3]

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp(-\Delta E/kT)$$

sendo

N_0 , N_1 = número de átomos no estado fundamental e no primeiro estado excitado (com energia E_1).

g_0 , g_1 = pesos estatísticos do estado fundamental e do primeiro estado excitado, respectivamente. Em outras palavras, são fatores estatísticos que respondem pelo número de níveis de energia equivalentes para o estado fundamental e no primeiro estado excitado.

ΔE = energia de excitação (diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental)

k = constante de Boltzmann ($1,380662 \times 10^{-23}$ J K^{-1})

T = temperatura, (K)

A relação entre a intensidade da luz emitida e o número de átomos no estado excitado pode ser descrita por

$$I = iN_1$$

em que:

I = intensidade da radiação observada

i = intensidade da radiação emitida por um átomo no estado excitado

N_1 = número de átomos no estado excitado

A combinação destas equações resulta em:

$$I = iN_0 \frac{g_1}{g_0} \exp(-\Delta E/kW) = N_0 k'$$

onde k' é uma constante de proporcionalidade global. Dessa equação é possível deduzir que estados excitados com energias mais baixas são mais populados e apresentam linhas de emissão mais intensas. Também se espera que a intensidade da emissão aumente com a temperatura.

O instrumental analítico

O funcionamento de um fotômetro de chama consiste em aspirar a amostra em solução para o interior de uma

chama na forma de uma névoa (spray), onde ela é evaporada, dissociada, e termicamente excitada.

Atualmente, os processos de atomização e excitação na emissão atômica de chama são realizados em um conjunto constituído de uma câmara de nebulização conectada diretamente a um queimador tipo Meeker, semelhante ao bico de Bunsen, mas projetado para criar uma chama de diâmetro maior e atingir temperaturas mais altas. A atomização da amostra deve ser feita em condições cuidadosamente controladas, regulando-se os controle de pressão e do fluxo dos gases. Os instrumentos mais antigos usavam um queimador de consumo total, no qual a amostra era retirada da solução por meio de um tubo capilar e injetada diretamente na chama, resultando em chamas mais turbulentas e com maior ruído de fundo.

O esquema operacional de um fotômetro de chama é mostrado na figura 2 e o detalhamento de um fotômetro de chama comercial é mostrado na figura 3.

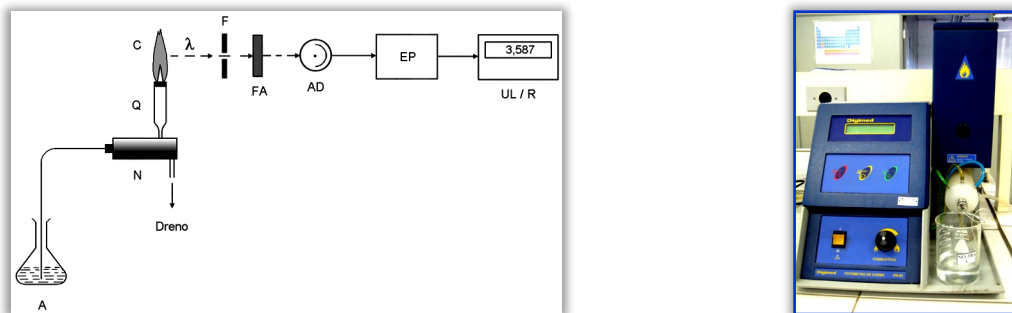


Figura 2. À esquerda, esquema operacional de um fotômetro de chama, onde A=Amostra em solução, N=Nebulizador, Q=Queimador, C=Chama, λ =Radiação emitida pela chama, F=fenda de entrada, FA=Filtro óptico de absorção, AD=conversor analógico-digital. Os demais blocos referem-se à eletrônica associada para o registro do sinal analítico. À direita, a foto de um equipamento comercial.



Figura 3. Detalhamento de um fotômetro de chama. À esquerda: 1- conexão dos sistemas do gás combustível; 2- ar comprimido (comburente); 3- corpo de fotômetro. À direita: A- módulo de controle; B- botão Liga/Desliga; C- Controle de vazão do combustível; D- sistema de nebulização; E- sistema Queimador/Detector.

O processo de atomização/ionização é mostrado a figura 4, juntamente com a arquitetura do sistema de nebulização/atomização atualmente utilizado no fotômetros de chama comerciais. Neles, o queimador é diretamente acoplado à câmara de nebulização.

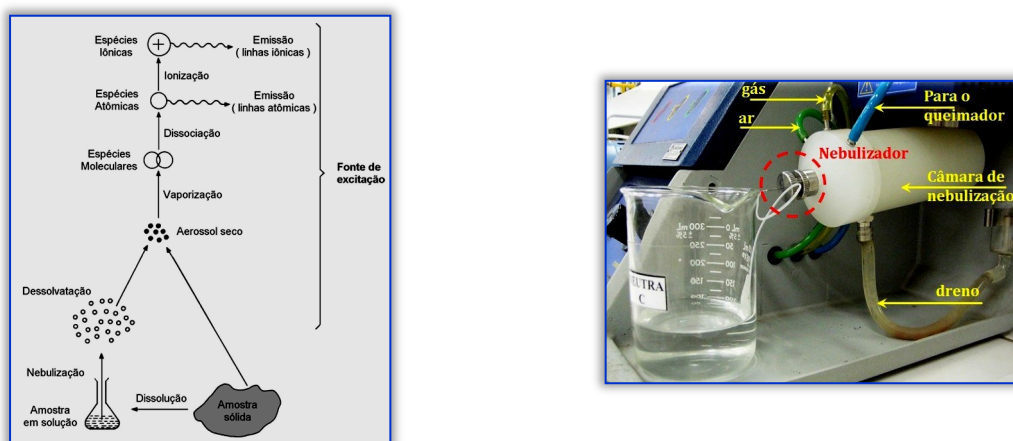


Figura 4. À esquerda, esquema mostrando as etapas de atomização e de excitação que ocorrem em medidas usando a espectroscopia atômica. Sendo a chama uma fonte de excitação de baixa energia, o espectro de emissão é mais simples, contendo algumas poucas linhas. À direita, detalhamento do sistema de nebulização de um fotômetro de chama. A sua função é separar as gotículas maiores presentes na névoa (spray) da amostra, antes dela atingir a chama.

A influência dos parâmetros físico-químicos

O uso da fotometria de chama depende de vários parâmetros físico-químicos, pois os processos de atomização no interior da chama estão sujeitos a muitos equilíbrios associados a fenômenos cinéticos.

Por exemplo, a pressão dos gases que alimentam a chama e a velocidade de atomização são altamente dependentes das características instrumentais, como do diâmetro da cabeça do queimador e do capilar de aspiração (por quê?), dentre outros. Teoricamente, as condições experimentais devem ser estabelecidas para cada tipo de instrumento e, quando forem usadas para medir a concentração de vários elementos, as otimizações devem ser feitas separadamente. Porém, na prática, em uma análise multielementar, os ajustes efetuados para um determinado elemento podem ser aplicados aos outros, exceto nos casos em que a análise requiera sensibilidade máxima.

O intervalo de concentração típico a ser considerado em medidas que empregam a fotometria de chama deve ser mantido entre 10^{-2} e 10^{-6} mol L⁻¹. Como esses valores são relativamente baixos, deve-se ter muita atenção e cuidado ao se preparar e manipular a amostra e as soluções de referência. Por exemplo, nestas concentrações, é contraindicado a estocagem de soluções por um período muito longo, mesmo deixadas em geladeiras (por quê?). Assim, os padrões devem ser preparados um pouco antes de serem usados, por diluição direta das soluções estoque de pelo menos 1,000 mg mL⁻¹, pois as paredes dos frascos de armazenamento construídos em vidro absorvem íons presentes na solução (por quê?). A experiência sugere que soluções-padrão de metais sejam mantidas em frascos de polietileno lavados anteriormente com solução de HNO₃ 10% v/v, por 12 h (por quê?).

Normalmente, o atomizador e o queimador constituem uma unidade compacta e a solução da amostra deve ser atomizada na chama em condições cuidadosamente controladas. As chamas mais comumente utilizadas são as de oxigênio-hidrogênio (T~2.650 °C), de ar-hidrogênio (T~2.050 °C), de ar-acetileno (T~2.300 °C) e ar-propano (T~1.920 °C) e a de ar-gás de cozinha (butano; T~1.900 °C). Nas experiências a serem propostas nesse artigo será usada uma chama ar-gás de cozinha.

A ação dos interferentes

Basicamente, as interferências podem ser classificadas em duas categorias: química e espectral. A interferência química ocorre quando espécies presentes na chama reagem com espécies atomizadas formando produtos estáveis que podem resultar no decréscimo apreciável da intensidade de emissão. Por exemplo, se uma solução contendo íons cálcio e fosfato for nebulizada em uma chama, a concentração dos átomos de cálcio livres na chama diminui devido à formação do fosfato de cálcio (sólido), espécie química não emissora, que ocasiona uma queda significativa do sinal instrumental.

Por outro lado, as interferências espectrais são observadas quando ocorre a emissão de radiação de uma outra

espécie presente na chama, no mesmo comprimento de onda da espécie que está sendo determinada. Por exemplo, considere uma solução contendo íons cálcio e sódio, na qual o objetivo é a determinação de sódio em 589 nm. Dos resultados experimentais nota-se que, aparentemente, haveria mais sódio do que realmente deveria existir em solução, pois os átomos de cálcio também emitem radiação neste comprimento de onda. Mas a intensidade de emissão também é fortemente influenciada por outros fatores inerentes da própria solução.

As variáveis importantes

A eficiência de um nebulizador depende da tensão superficial e da viscosidade da solução que, por sua vez, dependem da temperatura e da presença de determinadas substâncias orgânicas dissolvidas no líquido. Essas variáveis serão analisadas individualmente a seguir.

Tensão superficial: Quando substâncias orgânicas, tais como álcoois (ex.: etanol), são adicionados à solução salina a ser nebulizada, o brilho da chama aumenta. Esse efeito é atribuído a um decréscimo na tensão superficial da solução e, conseqüentemente, a uma diminuição do tamanho das gotículas do aerossol obtido, gerando uma eficiência maior no processo de nebulização. No entanto, a extensão desse efeito depende da natureza da substância orgânica e da sua concentração, como também da natureza do íon metálico em solução. Isto é ilustrado numericamente pelos valores mostrados na Tabela 1, para o caso da presença dos álcoois metílico e etílico.

Tabela 1. Intensidade relativa de emissão atômica em chama, em função da concentração da concentração da concentração de dois tipos de álcoois e da concentração de diferentes íons metálicos.

Álcool adicionado	Intensidade de emissão			
	C (% m/v)	Na ⁺ 6,6 mg L ⁻¹	K ⁺ 3,9 mg L ⁻¹	Ca ²⁺ 2,0 mg L ⁻¹
Solução aq.	-	1,00	1,00	1,00
metílico	10	1,31	1,25	1,45
metílico	90	1,72	6,81	2,55
etílico	50	2,36	5,00	2,14

Além de melhorar o processo de nebulização devido a um decréscimo na tensão superficial da solução, outra possível razão para explicar a ação do álcool adicionado é a mudança na temperatura da chama, uma vez que o combustível adicional (o álcool) nela introduzido muda a razão entre as quantidades relativas de combustível e comburente. De fato, a introdução de álcool muda a forma da chama na qual o cone interno se apresenta mais alongado.

Viscosidade: Os efeitos causados pela variação na viscosidade das soluções é um fator importante a ser considerado na análise de fluidos biológicos (sangue e soro) e de óleos minerais, principalmente se forem introduzidos diretamente na chama em solução, juntamente com um solvente orgânico. Muitas substâncias orgânicas, tais co-

mo o glicerol, a sacarose, proteínas etc., aumentam a viscosidade da solução e, nestes casos, observa-se queda na eficiência da nebulização e na diminuição do brilho da emissão do elemento na chama.

Verifica-se que a presença de glicerol ($C \sim 5 \text{ mg mL}^{-1}$) em uma solução aquosa contendo íons sódio na concentração de 5 mg L^{-1} , reduz a intensidade da emissão em $\sim 24\%$, variação aparentemente causada pelo aumento dos tamanhos das partículas do aerossol formados pelo nebulizador, associada a um decréscimo da concentração da espécie emissora na chama. Entretanto, quando se tem uma substância orgânica passível de sofrer combustão, o decréscimo na intensidade de emissão da chama deve ser atribuído a uma soma dos efeitos causados, simultaneamente, pela ação da viscosidade e pela queima da substância orgânica. Ambos os fatores reduzem a temperatura da chama, o que diminui a eficiência do processo de excitação do elemento metálico em solução. Por exemplo, ao se adicionar cerca de $40\% \text{ m/v}$ de sacarose a uma solução aquosa contendo íons sódio, o sinal da emissão atômica em chama diminui a 40% , aproximadamente.

Pressão dos gases: Variações na pressão dos gases, combustível e/ou comburente, introduzidos no nebulizador têm efeitos definidos no valor do sinal medido. A grandeza deste efeito depende de vários fatores, dentre outros, do elemento a ser excitado, da sua concentração na solução, da natureza da linha espectral, da natureza dos gases, do tipo de queimador e do fotômetro em si.

De um modo geral, um aumento na temperatura da chama leva a um aumento na intensidade de emissão de um elemento na chama (**por quê?**). Sabe-se que, mantendo constante a pressão do combustível, um aumento na pressão do gás comburente deve melhorar o processo de nebulização e, conseqüentemente, deve aumentar a quantidade de solução que é introduzida na chama. Mas, além de aumentar a quantidade da amostra introduzida na chama, também provocará um aumento da sua temperatura e da sua forma. Inicialmente, a temperatura do cone externo sobe com o aumento na vazão de entrada do comburente, o qual fica mais brilhante, acarretando mudanças na posição e nas dimensões da secção da chama que ilumina o seletor de comprimento de ondas do instrumento, fazendo variar o sinal que registra a intensidade de emissão.

Para cada valor de pressão do combustível é possível selecionar uma pressão do comburente na qual se obtém valores máximos de leitura da intensidade de emissão e onde, dentro de certos limites, o sinal é praticamente invariante. A escolha desse valor ótimo de pressão é importante nos trabalhos práticos, mas esse fator não é tão significativo quando se usa um espectrofotômetro de chama de alta sensibilidade.

Escolha da chama: Dependendo do elemento a ser determinado, a natureza da chama também é relevante. Por exemplo, ao se mudar de uma chama de ar-acetileno para ar-propano/butano, a intensidade de emissão do potássio diminui quatro vezes, do sódio e do lítio diminuem oito vezes e do cálcio de 20 a 60 vezes. A comparação destes dados indica que se metais alcalinos devem ser determinados na presença de cálcio ou de outros íons metálicos

que possuem altos potenciais de excitação usando instrumentos de baixa seletividade (ex.: fotômetros de chama com filtros), é aconselhável usar uma chama de ar - propano/butano, uma vez que, neste caso, o brilho relativo da emissão dos metais alcalinos é maior do que a dos alcalinos terrosos. O ganho obtido deste modo é geralmente menor, porém a escolha da chama pode algumas vezes ser de importância decisiva, uma vez que alguns elementos (ex.: terras raras) são dificilmente excitados em chamas de baixas temperaturas.

Mascaramento: É uma técnica utilizada para impedir a interferência espectral de certos elementos presentes em uma matriz. Como nas análises que usam a espectrofotometria de absorção molecular, onde é possível mascarar espécies metálicas potencialmente interferentes introduzindo um agente complexante na solução, também na fotometria de chama é possível “imobilizar” metais alcalinos terrosos na forma de compostos não-voláteis. Por exemplo, na determinação de metais alcalinos em presença de cálcio, adiciona-se um excesso de nitrato de alumínio (diluição final contendo 1.000 mg mL^{-1} em alumínio) à solução da amostra, provocando a formação do aluminato de cálcio, que não é volatilizado quando introduzido numa chama de baixa temperatura.

Diluição: O método da diluição é amplamente usado em análises de amostras com composições semelhantes, como por exemplo, os materiais biológicos (sangue, soro e urina). Fazendo uso da alta sensibilidade do método, é possível diluir o líquido a ser analisado em 25 a 50 vezes ou, em alguns casos, até em 500 vezes, diminuindo consideravelmente a ação de alguns fatores físico-químicos, tais como a viscosidade, a tensão superficial, a densidade etc., pois isso reduz as diferenças entre as amostras e os padrões. Nestes casos, não somente as diferenças nas propriedades físicas serão reduzidas, mas também a concentração de substâncias estranhas que possam estar presentes na solução da amostra, diminuindo consideravelmente seus efeitos interferentes nos resultados. Com este método, verifica-se que o intervalo útil de concentrações é geralmente de $0 - 10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para o sódio, de $0 - 15 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para o potássio e de $0 - 250 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ para o cálcio, desde que utilize um instrumento de medida sensível (de boa qualidade) e que as diluições sejam feitas usando somente água destilada e desionizada, especialmente nas soluções que contêm sódio e potássio.

Apesar de todas as restrições, a espectroscopia de emissão em chama permite determinar muitos elementos com uma exatidão de 2 a 4%, suficiente para a maioria dos propósitos práticos, mas, em alguns casos, pode chegar até a uma exatidão de 0,5 a 1%.

Experimental

Objetivos

Os aspectos teóricos da espectroscopia de emissão em chama são aplicados na prática realizando-se atividades de laboratório. De início serão observadas os efeitos interferentes dos íons alumínio e fosfato na determinação de

íons cálcio por fotometria de chama. Então, baseados em experimentos já bastante utilizados em laboratórios de ensino [11], serão propostos roteiros experimentais para a determinação de potássio em fertilizantes e a determinação de cálcio, potássio e sódio em vinhos.



Atenção: Cuidados operacionais

Obter todas as informações a respeito dos reagentes serem utilizados no experimento. Muito cuidado ao manusear as soluções concentradas. As Fichas de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ (ou, do inglês, Material Safety Data Sheet - MSDS) de todas as substâncias empregadas no experimento deverão ser consultadas. Essa informações podem ser encontradas na URL <http://www.ilpi.com/msds/index.html#Internet>

Nas aulas de laboratório, por razões diversas, os alunos são geralmente solicitados apenas a seguir o roteiro experimental e conduzir o experimento proposto, sem prestar a devida atenção na importância do preparo das soluções a serem utilizadas. Geralmente essas soluções já se encontram disponíveis, passando para os alunos a ideia errada de que eles nunca irão necessitar se confrontar com tal necessidade. Por essa razão, de alguma forma e caso haja tempo disponível, sugere-se incluir o preparo das soluções de trabalho no roteiro a ser seguido durante a aula.

O preparo das soluções

Tabela 2. Reagentes e o preparo de algumas das soluções de trabalho

Solução	Preparação
Solução estoque de sódio 10.000 mg L ⁻¹	Dissolver 25,4090 g de NaCl anidro (seco em estufa a 90-110 °C por 90 min) em água deionizada e diluir para um litro em balão volumétrico de 1L.
Solução estoque de potássio 1.000 mg L ⁻¹	Dissolver 1,9060 g de KCl anidro (seco em estufa a 90-110 °C por 90 min em água desionizada e diluir para um litro em balão volumétrico de 1L.
Solução estoque de cálcio 1.000 mg L ⁻¹	Dissolver 2,4963 g de CaCO ₃ em uma quantidade mínima de HCl 5% v/v e diluir para um litro em balão volumétrico de 1L.
Solução estoque de fosfato 10.000 mg L ⁻¹	Transferir 7,3 mL de H ₃ PO ₄ 85% m/v (com bureta de 10 mL ou de 25 mL) para um balão volumétrico de 1L e elevar o volume.
Solução estoque de alumínio 1.000 mg L ⁻¹	Dissolver 13,8936 g de Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O em água desionizada e diluir para um litro.
Solução estoque de fósforo 1.000 mg L ⁻¹	Dissolver 3,7142 g de NH ₄ H ₂ PO ₄ em água desionizada e diluir para um litro.
Solução saturada de oxalato de amônio	Dissolver 70 g do sal em água desionizada e elevar para um litro (não filtrar o excesso).
Solução de glicerina 10% m/v	Diluir 10 g (procurar a densidade da glicerina para fazer os cálculos) em água e elevar para 100 mL em balão volumétrico.
Solução de lantânio 10% m/v	Dissolver 11,73 g de La ₂ O ₃ em 20mL de HCl concentrado a quente (cuidado !), e elevar o volume até 100 mL, com água desionizada, em balão volumétrico.
Solução de EDTA 0,01 mol L ⁻¹	Dissolver 3,72 g de Na ₂ EDTA.2H ₂ O em água e diluir para um litro.
etanol absoluto	- x-
HCl concentrado	- x-
NH ₃ concentrada	- x-
HNO ₃ concentrado	- x-

Experimentos

A. Os efeitos interferentes na chama

a) dos íons alumínio e fosfato na determinação de cálcio

Preparar cinco soluções de 50 mg L⁻¹ de cálcio, em balão de 100 mL, contendo cada uma delas, separadamente, zero, 10, 30, 50 e 80 mg L⁻¹ de alumínio (usar a solução de 1.000 mg L⁻¹ de Al). Medir as intensidades de emissão e construir um gráfico *signal vs. C_{Al}*. Observe os resultados e explique.

Preparar outras cinco soluções contendo 50 mg L⁻¹ de cálcio, também em balões de 100mL, e adicionar em cada uma delas, respectivamente, 10, 20, 50, 100 e 200

mg L⁻¹ de fosfato, a partir de diluições da sua solução estoque de 10.000 mg L⁻¹. Medir as intensidades de emissão e construir um gráfico *signal vs. C_{fosfato}*. Observe os resultados e explique.

b) do mascaramento de interferentes químicos

Usando uma outra série de 5 soluções, idênticas àquelas preparadas para o teste com fosfato, adicionar 10 mL da solução de La 10% m/v em cada balão e diluir até 100mL.

Repetir o mesmo procedimento, mas em lugar da solução de lantânio, usar 10mL da solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹.

Medir as intensidades de emissão das duas séries de soluções e construir os gráficos *signal vs. C_{la}* e *signal vs. C_{EDTA}*.

Observe os resultados e explique. Comparar também os resultados do gráfico *senal vs. C_{fosfato}*, lembrando que em ambos os casos o teor do agente mascarante é constante. Qual deles é o mais eficiente? Explique como eles agem.

c) dos processos de ionização

Preparar outra série de soluções contendo de 5 mg L⁻¹ de K⁺, e adicionar a cada uma delas, respectivamente, zero, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 mg L⁻¹ de Na⁺, a partir da solução estoque de cloreto de sódio. Medir as intensidades de emissão e construir um gráfico *senal vs. C_{Na}*. Observe os resultados e explique.

e) da mistura de solventes orgânicos e da viscosidade

Preparar uma série de quatro soluções de 50 mg L⁻¹ de sódio, cada uma contendo, respectivamente, zero, 10, 20 e 30% v/v de etanol. Medir as intensidades de emissão dessas soluções, cada uma delas tendo o "branco" como referência. Construir um gráfico *senal vs. %v/v de etanol* e explique os resultados.

Refazer o mesmo procedimento usando zero, 5, 10 e 15 mL da solução de glicerina 10% m/v no lugar do etanol. Medir as intensidades de emissão dessas soluções, cada uma delas tendo o "branco" como referência. Construir um gráfico *senal vs. mL de glicerina* e explique os resultados.

B. Roteiro experimental para a determinação de potássio em fertilizantes

a) Informações preliminares

O teor de potássio em fertilizantes varia de 5 a 10% m/m, mas muitas vezes é necessário determinar até 60% m/m de potássio, como K₂O. Além do potássio, as soluções obtidas de fertilizantes contêm cálcio, amônio e fósforo em concentrações próximas àquela do potássio e o sódio em pequenas quantidades. Em lugar de fertilizantes sólidos se pode usar preparações líquidas, mais fáceis de manipular e, muitas vezes, de maior pureza.

Existem vários métodos para eliminar o efeito da composição do fertilizante nos resultados das medidas fotométricas. Uma proposta é a de efetuar a diluição da solução até uma concentração de potássio de 2 a 10 µg mL⁻¹.

Sabe-se que em uma chama ar - acetileno, até 100 mg mL⁻¹ de Ca²⁺, 100 mg mL⁻¹ de Mg²⁺, 200 mg mL⁻¹ de NH₄⁺, 250 mg mL⁻¹ de PO₄³⁻ e 500 mg mL⁻¹ de SO₄²⁻, tomados individualmente, não mostram um efeito apreciável na intensidade de emissão de uma solução contendo 5 mg mL⁻¹ de K⁺. Apenas os íons sódio apresentam uma séria interferência. Por exemplo, o sinal de emissão de uma solução contendo 5 mg mL⁻¹ de K⁺ é aumentado em cerca de 25% quando medido na presença de uma concentração de sódio de 100 mg mL⁻¹. Entretanto, como o teor de Na⁺ em fertilizantes é geralmente cerca de 5 mg mL⁻¹, sua presença na solução da amostra não causa uma séria interferência na determinação do potássio.

b) Procedimento experimental

Utilizando um vidro de relógio, pesar precisamente (em balança analítica) 2 g de uma amostra de fertilizante sólido (sintético) adquirido em um supermercado. Transferir quantitativamente a amostra para um béquer de 250 mL, adicionar 50 mL da solução saturada de oxalato de amônio e mais 100 mL de água desionizada. Deixar a mistura ferver cuidadosamente numa chapa de aquecimento por aproximadamente 30 minutos (por quê?). A seguir a mistura é resfriada cuidadosamente em água corrente, e adiciona-se 1 ou 2 gotas de uma solução concentrada de amônia (por quê?) e, após atingir a temperatura ambiente, filtrar a mistura diretamente para um balão volumétrico de 250 mL, usando papel de filtro Whatman 545. Antes de elevar o volume do balão com água, adicionar 3 a 4 gotas de ácido nítrico concentrado (por quê?).

Se os teores de cálcio e de magnésio no fertilizante forem muito baixos ou ausentes, não é necessário tratar a amostra com a solução de oxalato de amônio. Basta dissolver a amostra em 2 a 3 mL de ácido nítrico com mais 10 mL de água desionizada e filtrar em seguida.

Preparar uma curva de calibração com concentrações entre 0 e 15 mg mL⁻¹ de K⁺, a partir de uma solução 100 mg mL⁻¹ de potássio. Com os resultados, calcular o teor de K na amostra, reportando os resultados em mg mL⁻¹ de potássio e em %K₂O.

Usualmente é preciso diluir esta solução, pois o teor de potássio na amostra é muito alto. Para isso, tomar 2,0 mL desta solução, diluir com água desionizada e homogeneizar em um balão volumétrico de 250 mL. O sinal obtido para o potássio nesta solução deve cair dentro da curva de calibração, mas, caso isso não ocorra, outras diluições devem ser feitas e consideradas nos cálculos.

C. Determinação de cálcio, potássio e sódio em vinhos

A fotometria de chama permite um estudo rápido do teor dessas espécies em vinhos, proporcionando um meio simples para compilar dados suficientes para o tratamento estatístico de vários vinhos de muitas diferentes localidades. Para vinhos da Europa e América, os teores desta espécie situam-se nos intervalos mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Faixas de concentração de sódio, potássio e de cálcio encontradas em vinhos da Europa e dos Estados Unidos da América.

Na	de 5 a 400 mg mL ⁻¹
K	de 100 a 1700 mg mL ⁻¹
Ca	de 80 a 140 mg mL ⁻¹

a) Determinação de sódio e de cálcio

Pipetar 10 mL do vinho (natural ou sintético) para uma cápsula de porcelana de 100 mL e evaporar cuidadosamente até secar, a 100 °C numa placa de aquecimento. Em seguida, calcinar numa mufla para destruir toda matéria orgânica numa temperatura de 550 °C por 30 a 40 minu-

tos. Remova os últimos traços de carvão, umidecendo repetidamente e recalcinando a amostra.

Adicione 2 mL de HCl 1 mol L⁻¹ (preparado a partir do ácido concentrado) à cinza e evapore a solução até aproximadamente 0,5 mL, na chapa de aquecimento. Resfrie e transfira o conteúdo da cápsula para um balão volumétrico de 50 mL e ajuste o volume.

Dependendo da concentração destes metais haverá necessidade de diluições posteriores. Geralmente dilui-se de 5 a 10 vezes e, então, pipetam-se 10,0 mL desta solução para outro balão volumétrico de 50 mL. É possível que seja necessário diluições diferentes para cálcio e sódio, devido seus distintos teores. Por exemplo, 10 mL da solução preparada da amostra será diluída para 25 mL e não para 50 mL, na determinação do sódio. Preparar os padrões para a curva de calibração de sódio de 0 a 10 mg mL⁻¹ e, para o cálcio, de 0 a 100 mg mL⁻¹. Reportar os valores das concentrações de sódio e de cálcio no vinho testado, em mg mL⁻¹.

b) Determinação de potássio

Diluir 5 mL do vinho 200 vezes com água desionizada (5 mL elevado a um litro em balão volumétrico). Após esta diluição pode-se ler diretamente no instrumento (por quê?). Aqui também não há necessidade do uso do tampão de ionização (por quê?). Preparar uma curva de calibração de 0 a 15 mg mL⁻¹ de K. Reportar o valor da concentração do potássio no vinho em mg mL⁻¹.

Referências

- 1- **Slickers K.** Automatic Emission Spectroscopy. Brühlsche Universitätsdruckerei, D-6300 Gieben, English version, 1980, 243 pp.
- 2- **Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA.** Princípios de Análise Instrumental. ARTEMED Editora, Porto Alegre, 2002, Cap. 10.
- 3- **Spudich T, Scheeline A.** Atomic Emission Spectroscopy. Disponível em <https://www.asdlib.org/learningModules/AtomicEmission/index.html>.
- 4- **NIST Atomic Spectroscopy Databases.** Disponível em <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectroscopy-databases>
- 5- **NIST Atomic Spectra Bibliographic Databases.** Disponível em <https://www.nist.gov/pml/nist-atomic-spectra-bibliographic-databases>
- 6- **NIST Physical Reference Data.** Disponível em <https://www.nist.gov/pml/productsservices/physical-reference-data>
- 7- **Winefordner JD, Svoboda V, Cline LJ.** Critical Comparison of Atomic Emission, Atomic Absorption, and Atomic Fluorescence Flame Spectrometry. Crit. Rev. Anal. Chem., 1970, 1: 233-274.
- 8- **Scott RH, Fassel VA, Kniseley RN, David E. Nixon DE.** Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Analytical Spectrometry: A Compact Facility for Trace Analysis of Solutions. Anal. Chem., 1974: 46: 75-80.
- 9- **Scheeline A.** Sampling Processes in Emission Spectroanalytical Chemistry: A Fundamental Review. Mikrochim. Acta, 1990, I: 247-285
- 10- **Pohl P.** Hydride Generation - Recent Advances in Atomic Emission Spectrometry, Trends in Anal. Chem., 2004, 23: 87-101.
- 11- **Goodney DE.** Determination of Sodium in Salt Substitute by Flame Emission Spectroscopy. J. Chem. Educ., 1982, 59: 875-876.

Referências complementares

Murayama S, Matsuno H, Yamamoto M. "Excitation of Solutions in a 2450 MHz Discharge, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc., 1968, 23: 513-514.

Valente SE, Schrenk WG. Design and Some Emission Characteristics of an Economical dc arc Plasmajet Excitation Source for Solution Analysis. Appl. Spectrosc., 1970, 24: 197-205.

Beenakker CIM. A Cavity for Microwave-Induced Plasmas Operated in Helium and Argon at Atmospheric Pressure. Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc., 1976, 31: 483-486.

Walters JP. Spark Discharge: Application to Multielement Spectrochemical Analysis. Science, 1977: 198: 787-797.

Ng RCL, Horlick G. Practical Aspects of Fourier Transform and Correlation Based Processing of Spectrochemical Data, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc., 1981: 36B, 529-542 (1981).

Jin Q, Zhu C, Border MW, Hieftje GM. A Microwave Plasma Torch Assembly for Atomic Emission Spectrometry, Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc., 1991, 46: 417-430.

Scheeline A, Bye CA, Miller DL, Rynders SW, Owen RC, Jr. Design and Characterization of an Echelle Spectrometer for Fundamental and Applied Emission Spectrochemical Analysis," Appl. Spectrosc., 1991, 45: 334-341.

Brandl PG, Carnahan JW. Charge Transfer in Analytical Helium Plasmas. Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc., 1994, 49: 105-115.

Brenner IB, Zander AT. Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas - a Critical Review. Spectrochim. Acta Part B: Atomic Spectrosc., 2000, 55: 1195-1240.

Spudich TM, Utz CK, Kuntz JM, DeVerse RA, Hammaker RM, McCurdy DL. Potential for Using a Digital Micro-mirror Device as a Signal Multiplexer in Visible Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 2004, 57: 733-736.

Wiltsche H, Brenner IB, Knapp G, Prattes K. Simultaneous Determination of As, Bi, Se, Sn and Te in High Alloy Steels - Re-evaluation of Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. Atomic Spectrom.*, 2007, 22: 1083-1088.