

Análise Quantitativa de Misturas Binárias Usando a Espectroscopia de Absorção Molecular

João Carlos de Andrade *

andradej@unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações sobre o artigo

Histórico

Submetido em 06 de maio de 2025

Aceito em 16 de junho de 2025

Palavras-chave:

Espectroscopia molecular

Lei de Lambert-Beer

Mistura binária

Determinações simultânea

Método algébrico

Espectroscopia em duplo comprimento de onda

Método da adição padrão no ponto H

Resumo

A absorção molecular na região espectral entre 160 e 780 nm é causada pela excitação eletrônica das espécies absorventes. Em comprimentos de onda abaixo de 400 nm a energia da radiação incidente é suficiente para quebrar ligações químicas, enquanto na região infravermelha (acima de 780 nm) são observadas principalmente vibrações moleculares. Como as espécies químicas poliatômicas que absorvem na região UV-Vis do espectro eletromagnético têm bandas de absorção largas, as determinações simultâneas de múltiplas espécies são mais complicadas, dada a dificuldade em encontrar comprimentos de onda apropriados que permitam a medida direta da concentração individual de cada componente na mistura. Considerando a situação mais simples, onde a amostra consiste em apenas duas espécies absorventes em solução, os procedimentos mais diretos e eficientes que podem ser usados para resolver esse problema são o método algébrico, o método de espectroscopia de comprimento de onda duplo e o método de adição padrão no ponto H (HPSAM). Destes, o último parece ser mais eficiente, pois permite eliminar ou reduzir erros sistemáticos. Procedimentos experimentais e cálculos associados a esses métodos serão apresentados neste trabalho, tomando como exemplo a determinação simultânea das concentrações de dois íons distintos em uma solução aquosa ácida.



Introdução

A espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis (ultravioleta-visível) é uma técnica de análise bem conhecida [1-5] e ainda em uso para determinações quantitativas de rotina, geralmente empregada na determinação da concentração de uma única espécie absorvente em solução, se presente em concentrações mais baixas ($C \lesssim 0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Como é do conhecimento geral, a lei fundamental que rege essa técnica é a lei de Lambert-Beer [6],

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot b \cdot C_i$$

onde A_{λ} é o valor da absorbância medida da espécie i no comprimento de onda λ , b é o caminho óptico (largura da cela espectrofotométrica, geralmente 1,00 cm) e ϵ_{λ} é a absortividade molar da espécie i (em $\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) no comprimento de onda (λ) utilizado nas medidas espectrais. Lembrar que

$$\epsilon_{\lambda} = f(\lambda)$$

e que λ se refere ao comprimento de onda de uma radiação monocromática. Para se aproximar da condição, na

prática, devem ser empregados espectrofotômetros que possuam boa resolução espectral.

A lei de Lambert-Beer é também aditiva [1-6], de modo que, se essa característica for obedecida, a absorbância total de um sistema multicomponente em um determinado comprimento de onda é simplesmente a somatória das absorbâncias individuais de cada espécie. Isso é descrito pela equação

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n \epsilon_i b C_i = b \sum_{i=1}^n \epsilon_i C_i$$

em que

(b) é a espessura da cela espectrofotométrica, em [cm].

(ϵ_i) é o coeficiente de absorção molar da i ésima espécie em [$\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$]

(C_i) é a concentração da i ésima espécie, em [mol L^{-1}].

No entanto a aplicação prática dessa técnica requer atenção, uma vez que:

1. O sistema multicomponente deve obedecer a lei de Beer e não devem existir interações entre as espécies em solução;
2. Quanto maior a similaridade espectral das espécies envolvidas, mais difícil e imprecisa é a análise;
3. A interação das espécies com o solvente deve ser excluída;
4. Ao realizar as medidas, procurar escolher sempre regiões de máximo espectral, pois valores de ϵ obtidos nos flancos das curvas são mais imprecisos (grandes valores de $dA/d\lambda$);
5. Sempre que possível, evitar a utilização de valores muito altos ou muito baixos da absorbância nos cálculos, pois isso diminui a precisão fotométrica;
6. Impurezas absorventes ou materiais em suspensão presentes podem causar erros consideráveis, e
7. A resolução do espectrofotômetro deve ajustada (ex.: ajuste da fenda), de modo a permitir melhor resolução espectral.

Para resolver esse sistema de equações univocamente, é necessário que todos os valores de ϵ_λ sejam conhecidos (determinados experimentalmente) e que cada valor de ϵ_λ esteja associado exclusivamente a uma única espécie. Entretanto, em função das restrições elencadas, a determinação simultânea direta de dois (ou mais componentes) na mesma amostra só poderia ser feita se houvesse regiões no espectro da amostra onde cada componente fosse a única espécie absorvente. A Figura 1 mostra um exemplo em que essa situação *quase* acontece, mas, esse é um caso que geralmente não ocorre na prática.

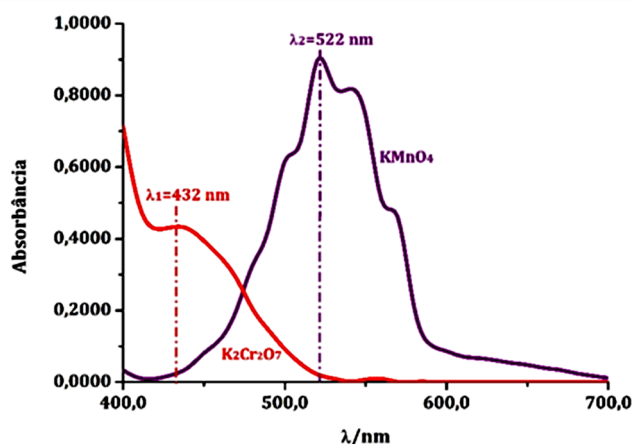


Figura 1. Espectros de soluções de KMnO_4 ($2,4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido. Observar que os espectros dos componentes em solução exercem pouca influência mútua nas medidas da absorbância da mistura nos comprimentos de onda centrados nos máximos de absorção individuais. Mesmo nesses casos, em favor de uma determinação mais precisa, os valores de ϵ_1 e ϵ_2 devem ser determinados experimentalmente.

Observados esses detalhes, matematicamente, seria fácil determinar a composição de uma mistura binária em solução. Para isso bastaria determinar absorbância da solução no ponto de máximo do espectro de cada espécie, que resulta em um sistema de duas equações e duas incógnitas

$$\begin{aligned} A_{\lambda 1} &= \epsilon_{1(\lambda 1)} b C_1 + \epsilon_{2(\lambda 1)} b C_2 = b(\epsilon_{1(\lambda 1)} C_1 + \epsilon_{2(\lambda 1)} C_2) \\ A_{\lambda 2} &= \epsilon_{1(\lambda 2)} b C_1 + \epsilon_{2(\lambda 2)} b C_2 = b(\epsilon_{1(\lambda 2)} C_1 + \epsilon_{2(\lambda 2)} C_2) \end{aligned}$$

de forma, que bastaria calcular os valores dos coeficientes de absorção molar ($\epsilon_{1(\lambda 1)}$, $\epsilon_{2(\lambda 1)}$, $\epsilon_{1(\lambda 2)}$ e $\epsilon_{2(\lambda 2)}$) nos comprimentos de onda escolhidos (λ_1 e λ_2) e resolver o sistema de duas equações e duas incógnitas, no qual a absorbância da mistura em cada comprimento de onda ($A_{\lambda 1}$ e $A_{\lambda 2}$) seria a soma das absorbâncias individuais dos componentes nos comprimentos de onda escolhidos.

Tomando como exemplo os espectros mostrados na Figura 1 e aplicando as equações e os conceitos já explicitados, é possível escrever que

$$\begin{aligned} A_{\lambda 1} &= b(\epsilon_{1(\lambda 1)} C_1 + \epsilon_{2(\lambda 1)} C_2) \\ A_{\lambda 2} &= b(\epsilon_{1(\lambda 2)} C_1 + \epsilon_{2(\lambda 2)} C_2) \end{aligned}$$

em que C_1 e C_2 seriam as concentrações das espécies iônicas dicromato e permanganato (em mol L^{-1}), respectivamente, e ϵ_1 e ϵ_2 os seus coeficientes de absorção molar em cada comprimento de onda escolhido ($\lambda_1 = 432$ e $\lambda_2 = 522$ nm).

Alternativamente, a determinação binária de analitos em misturas também pode ser realizada utilizando a espectroscopia em duplo comprimento de onda, técnica instrumental introduzida em 1951 para a análise de amostras bioquímicas que apresentavam turbidez [7]. Diferentemente da espectroscopia em um único comprimento de onda, que mede a absorbância ou emissão em um único ponto do espectro, a técnica de duplo comprimento de onda usa a diferença de absorbância entre dois comprimentos de onda. Ela é usada para melhorar a sensibilidade e reduzir interferências, como a absorção de mais de uma espécie em solução e o espalhamento de luz ou absorções de fundo.

Na prática, um espectrofotômetro é utilizado para medir a absorbância da solução “problema” em dois comprimentos de onda distintos (λ_1 e λ_2) e a diferença

$$(\Delta A = A_{\lambda 1} - A_{\lambda 2})$$

é então calculada. Geralmente o comprimento de onda λ_1 é escolhido onde o analito de interesse absorve fortemente, enquanto o comprimento de onda λ_2 é observado em uma região onde o analito absorve pouco ou onde os interferentes têm absorção constante. Com isso é possível determinar a diferença entre os valores de absorbância ($\Delta A = A_{\lambda 1} - A_{\lambda 2}$), ou seja, “subtrair” o ruído de fundo da medida original. Esse procedimento reduz o impacto de interferências inespecíficas, aumenta a especificidade e a precisão da determinação em análises de amostras complexas e, em muitos casos, não exige separação prévia dos componentes. A escolha dos comprimentos de onda a serem empregados e os princípios desse procedimento e sua aplicação em análises de misturas binárias foram bem detalhados por Shibata et alii. [8,9].

Em uma simulação, suponha que uma amostra contenha os componentes X e Y e que se deseja determinar X eliminando (ou reduzindo) a influência de Y. Para isso basta escolher dois comprimentos de onda nos quais Y apresente a mesma absorbância, pois a linha base que passa por esses comprimentos de onda será constante ($A_{Y\lambda 1} = A_{Y\lambda 2}$) e

paralela ao eixo das abscissas, independentemente de variações na concentração do componente X.

Sendo assim, conhecendo-se o espectro do interferente, o erro introduzido por esse componente na leitura da absorvância no comprimento de onda de absorção do componente alvo (analito) pode ser reduzido (ou eliminado) selecionando-se um outro comprimento de onda de referência, no qual a absorvância da espécie interferente seja a mesma da observada no comprimento de onda escolhido para a medida da concentração do analito. Em outras palavras, subtraindo a absorvância medida no comprimento de onda selecionado para o interferente da absorvância medida no comprimento de onda usado para a determinação do analito, a absorvância resultante será aquela devida apenas pelo analito, como mostra a Figura 2. O principal problema é estabelecer os critérios de escolha dos dois comprimentos de onda. Esse procedimento de eliminação de interferência é chamado *Método da Isoabsorvância*, também conhecido como *Método da Equiabsorção*.

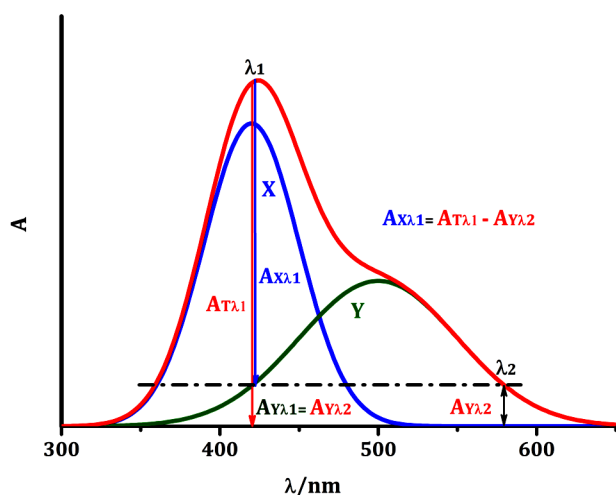


Figura 2. Simulação de superposição das bandas espectrais de dois componentes (X=Analito e Y=Interferente) em uma mistura em solução. A linha vermelha é o espectro medido da mistura. Considere que Lei de Lambert-Beer seja obedecida.

Essa técnica somente pode ser utilizada quando apenas um interferente estiver presente e não deve ser empregada se os espectros do analito e do interferente forem muito similares. Por outro lado, ela é útil para corrigir as respostas instrumentais sujeitas a limitações de caráter inespecífico, como o espalhamento de radiação causado por substâncias desconhecidas ou indeterminadas (ex.: sólidos em suspensão) contidas na própria matriz⁽¹⁾.

Contudo, para corrigir possíveis desvios na resposta instrumental causados por efeitos inespecíficos, é preciso assumir que as bandas de absorção não são muito largas e que a absorção de fundo varia (quase) linearmente abaixo do pico da banda de absorção, ou seja ($A_{\lambda 3,E} \cong A_{\lambda 1}$, ver

⁽¹⁾ Matriz é o conjunto de todos os constituintes da amostra no qual o(s) analito(s) de interesse está(ão) contido(s). O chamado "efeito de matriz" são todos os fenômenos que possam, de alguma forma, interferir na resposta instrumental, incluindo os efeitos inespecíficos, tal como o espalhamento da radiação na cela espectrofotométrica durante uma medida instrumental. Notar que muitos interferentes podem ser eliminados durante o processamento da amostra.

Figura 3). Morton e Stubbs [10], propuseram usar um procedimento alternativo para melhorar a aplicabilidade desse método, fixando uma "linha de base", em uma distância menor, em ambos os lados do máximo de absorção.

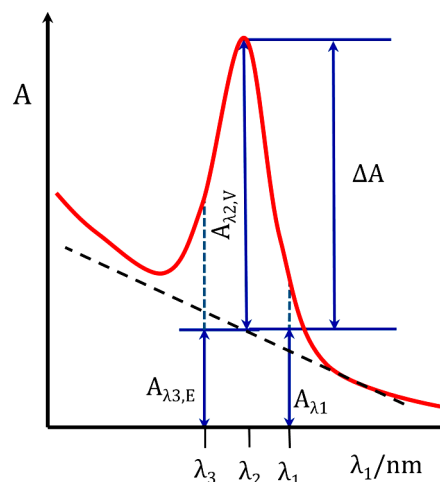


Figura 3. Simulação da correção da interferência causada por ruído de fundo provocado pela turbidez, segundo a proposição de Morton e Stubbs[10]. São situações comuns observadas em sistemas biológicos e fisiológicos. Notação: $A_{\lambda 2,V}$ é absorvância verdadeira (em λ_2) e $A_{\lambda 3,E}$ é contribuição do espalhamento da radiação na medida da absorvância do analito.

Na situação descrita na Figura 3, o valor da absorvância devida à amostra seria

$$\Delta A = (A_{\lambda 3,E} + A_{\lambda 2,V}) - A_{\lambda 1} = A_{\lambda 2,V}$$

pois ($A_{\lambda 3,E} - A_{\lambda 1}$) = 0. Ainda assim, essa abordagem só poderá ser aplicada se distância entre ambos os lados do máximo do pico de absorção do analito for relativamente pequena, de tal forma que se possa assumir um valor (quase) constante da absorvância da linha de base ($A_{\lambda 3,E} - A_{\lambda 1} \cong 0$). O método de Morton e Stubbs [10] foi originalmente aplicado na estimativa da concentração de vitamina A em óleos de fígado de peixe e, nessas circunstâncias particulares, escolheram um intervalo de comprimento de onda ($\lambda_3 - \lambda_1$) de cerca de 25 nm.

Mas, mesmo usando equipamentos modernos, o valor absoluto da resposta instrumental pode variar de um dia para outro (ou mesmo de um experimento para o outro), principalmente se os instrumentos empregados nas medidas fornecerem respostas diretamente proporcionais à concentração do analito, como ocorre quando se emprega a absorção atômica, os métodos eletroquímicos e a espectrofotometria UV-Vis. Nesses casos, para garantir a exatidão do método de análise, se emprega concomitantemente um outro procedimento experimental para a eliminação de interferências, chamado método da adição padrão [11] (ou método da adição de padrões).

Por esse método, já abordado em um artigo anterior [12], quantidades conhecidas de um padrão do analito são adicionadas diretamente à amostra e a resposta analítica é medida após cada adição. A concentração original do analito é determinada por extrapolação. Ele é usado principalmente quando é difícil ou impossível reproduzir a matriz da amostra em laboratório ou quando a matriz da amostra

afeta o sinal analítico, tornando imprecisa a calibração externa (com padrões puros)⁽²⁾.

Outra possibilidade a ser considerada para a determinação simultânea de componentes em misturas binárias é o método da adição padrão no ponto H (HPSAM- *do inglês, H Point Standard Addition Method*), que provém da associação da espectroscopia em duplo comprimento de onda com o método de adição de padrões. Desenvolvido por Reig e Falcó [16-17] e rapidamente difundido na literatura [18-24], além da determinação da concentração de um analito em uma amostra na presença de interferentes, também permite quantificar o erro ou contribuição do interferente no sinal analítico. Ele é particularmente útil em técnicas espectroscópicas (como a de UV-Vis) quando há sobreposição de sinais entre o analito de interesse e outras espécies na matriz. Por ser uma técnica baseada em medidas em dois comprimentos de onda, é necessário que o espectro do interferente seja conhecido. As suas vantagens incluem a eliminação de efeitos de matriz da amostra, a redução da ocorrência de erros sistemáticos e a diminuição do número de medidas. Esse método pode, inclusive, permitir análises espectrofotométricas de misturas ternárias com espectros sobrepostos [25].

Parte Experimental

Objetivos

Nesse artigo se pretende abordar de modo simples e didático os métodos analíticos mais comuns empregados na determinação simultânea de dois analitos em solução. Especificamente, a partir da proposta experimental descrita por Pandey et alii [26], utilizada para a determinação simultânea das concentrações dos íons Cr(III) e Co(II) presentes em uma solução aquosa ácida, serão detalhados os conceitos e os procedimentos de cálculo das concentrações desses íons em solução usando o método algébrico (duas equações e duas incógnitas), o método do duplo comprimento de onda e o método espectroscópico de adição de padrão de ponto H (HPSAM). Esse experimento também pode servir como treinamento das operações unitárias básicas empregadas em um laboratório de análise.



Atenção: Cuidados operacionais

Obter todas as informações a respeito dos reagentes a 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>. Descartar os resíduos de acordo com os procedimentos previstos pelas Normas de Segurança da sua instituição de Ensino.

Materiais e soluções

Para este experimento, foram utilizados:

- a- Espectrofotômetro de duplo feixe Shimadzu, modelo 1601PC. Porém, qualquer espectrofotômetro que opere na região UV-Vis do espectro eletromagnético pode ser empregado na realização das medidas espectrais.
- b- Cubetas espectrofotométricas de 10 mm, de vidro ou de policarbonato.
- c- Balões volumétricos de 50,00 mL e de 100,00 mL
- d- Pipetas volumétricas de volume variável de 10,00 e de 5,00 mL (Recomendável).
- e- Bureta de 25,00 mL (ou pipeta volumétrica calibrada de 15,00 mL), para transferência de volumes.
- f- solução (estoque) de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ com concentração de $0,0500 \text{ mol L}^{-1}$
- g- solução (estoque) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ com concentração de $0,188 \text{ mol L}^{-1}$
- h- uma solução contendo concentrações desconhecidas de íons Cr^{3+} e Co^{2+} ("amostra para análise"), contidas em um balão volumétrico de 100,00 mL. Observar que a soma dos espectros das espécies contidas nessa solução deve obedecer a lei de Lambert-Beer.

Detalhamento do procedimento operacional

Usando uma bureta ou uma pipeta (preferencialmente uma pipeta de volume variável), transferir 10,00, 15,00, 20,00 e 25,00 mL da solução estoque de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ para os balões volumétricos de 50,00 mL numerados de 1 a 4, individualmente, e diluir até a marca com água destilada. Após a homogeneização se tem soluções de trabalho com concentrações de $0,0100$, $0,0150$, $0,0200$ e $0,0250 \text{ mol L}^{-1}$ em Cr(III). Repetir a operação transferindo 5,00, 10,00 e 20,00 mL da solução estoque de Co(II) para os balões numerados de 5 a 7 que, após a diluição e homogeneização com água destilada, resultarão em soluções de trabalho com concentrações de $0,0188$, $0,0376$ e $0,0752 \text{ mol L}^{-1}$ de Co(II). Na sequência, completar o volume da "amostra para análise" recebida com água destilada e homogeneizar. Em seguida, transferir volumes de 15,00 mL dessa solução em cada um dos demais cinco balões volumétricos de 50,00 mL, numerados de 8 a 12. Diluir a primeira solução (número 8) até a marca com apenas água destilada e homogeneizar. Aos demais balões, numerados de 9 a 12, adicionar respectivamente 5,00, 10,00, 15,00 e 20,00 mL da solução $0,188 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e completar os volumes com água destilada. Após os procedimentos de diluição e homogeneização, as soluções numeradas de 9 a 12 conterão íons Co(II) nas concentrações de $0,0188$, $0,0376$, $0,0564$ e $0,0752 \text{ mol L}^{-1}$. Esses dados estão agrupados na Tabela 1.

⁽²⁾ Durante muito tempo se discutiu a respeito da autoria método da adição padrão. De acordo com um estudo muito detalhado [13], agora se sabe que este procedimento foi originalmente desenvolvido pelo químico Hans Hohn (1906-1978), que o descreve em seu livro "Chemische Analysen mit dem Polarograph", publicado em 1937 [14]. O termo "adição padrão" foi usado pela primeira vez em um artigo científico escrito em inglês somente em 1941 [15].

Tabela 1 – Soluções de trabalho de Co(II), de Cr(III) e das misturas de cátions, preparadas de acordo com as instruções indicadas acima. Os valores de absorvância nos comprimentos de onda especificados foram medidos experimentalmente.

Sol. #	V _{amostra} / mL	V _{Co(II)} / mL	C _{Co(II)} / mol L ⁻¹	V _{Cr(III)} / mL	C _{Cr(III)} / mol L ⁻¹	A/ 369 nm	A/ 454 nm	A/ 520 nm	A/ 632 nm
1	0	0	0	10,00	0,0100	0,0779	0,0896	0,0745	0,0778
2	0	0	0	15,00	0,0150	0,1067	0,1172	0,1040	0,1074
3	0	0	0	20,00	0,0200	0,1459	0,1479	0,1342	0,1353
4	0	0	0	25,00	0,0250	0,2001	0,1952	0,1816	0,1813
5	0	5,00	0,0188	0	0	0,0048	0,0485	0,0890	0,0067
6	0	10,00	0,0376	0	0	-0,0015	0,0897	0,1715	0,0095
7	0	20,00	0,0752	0	0	0,0098	0,1897	0,3516	0,0238
8	15,00	0	0	0	0	0,1025	0,2499	0,3696	0,1212
9	15,00	5,00	0,0188	0	0	0,0964	0,2916	0,4581	0,1252
10	15,00	10,00	0,0376	0	0	0,0864	0,3428	0,5563	0,1337
11	15,00	15,00	0,0564	0	0	0,0754	0,3774	0,6310	0,1344
12	15,00	20,00	0,0752	0	0	0,0817	0,4218	0,7175	0,1398

Sob rigor analítico, as soluções estoque de Cr(NO₃)₃ e de Co(NO₃)₂ devem ser padronizadas. Entretanto, como o principal objetivo desse experimento é mostrar a funcionalidade experimental dos métodos de análise e a consistência dos resultados obtidos e, em função do tempo disponível para a prática em laboratório, pode ser aceitável considerar a preparação das soluções iniciais de Co(II) e de Cr(III) a partir dos sais sólidos, eliminando o procedimento de padronização. Nesse caso, para minimizar os erros e melhorar a consistência dos dados, além de empregar reagentes de boa qualidade (mínimo, PA) e realizar as pesagens em balanças analíticas precisas (± 1 mg), se deve cuidar para que as transferências de massa e de volumes e as diluições sejam bem-feitas [1,27].

Para pensar: Quais as diferenças conceituais quando se escreve íons Co(II) ao invés íons Co²⁺ (ou íons Cr³⁺ ao invés de íons Cr(III))? Explique.

Também é conveniente relembrar que, na maioria dos textos didáticos, quando sais inorgânicos simples como o Co(NO₃)₂ e o Cr(NO₃)₃, são dissolvidos em água, se diz que “*haverá a formação de íons Co²⁺ e íons Cr³⁺ em solução*”. Entretanto, fundamentalmente, ao se realizar a operação de dissolução de um sal desse tipo em água, ocorre rapidamente a formação de ligações entre os íons metálicos e as moléculas do solvente para formar complexos de coordenação, os aquocomplexos do tipo [M(H₂O)_x]ⁿ⁺, fracamente solvatados pelas demais moléculas de solvente circundante (camada de solvatação). No caso em questão, são formados os íons hexaaquocromo(III), [Cr(H₂O)₆]³⁺, que apresentam apenas a simetria octaédrica, e aquocompostos de Co(II), que podem formar complexos tanto com simetria octaédrica como com simetria tetraédrica [28]



Entretanto, os íons complexos hexaaquocobalto (II), octaédricos, são largamente predominantes [29]. Nesse texto,

para simplificar a escrita, os íons cromo em solução serão designados simplesmente como Cr(III), e os íons cobalto como Co(II).

As medidas espectrais e cálculos preliminares

Os espectros de todas as soluções foram obtidos entre os comprimentos de onda de 350 e 700 nm, após o ajuste da linha base da região espectral usando o solvente (água), como recomendado. Foram observados os cuidados operacionais básicos, como o uso de cubetas limpas e bem-posicionadas no aparelho, a eliminação de eventuais bolhas de ar presas dentro das cubetas para evitar possíveis espalhamento de luz e o fechamento correto da tampa do compartimento das amostras, para impedir os efeitos da luz espúria nas medidas. Entretanto, o instrumento não foi previamente calibrado com padrões espectrais (ex.: solução 4% m/v de Óxido de Hólmio (III) em HClO₄ 10% v/v, selado em uma cubeta de quartzo, ou com uma solução de KMnO₄ de concentração entre 20 e 40 mg L⁻¹), procedimento requerido para medidas de alta precisão. O esquema óptico do espectrofotômetro utilizado no experimento é descrito na Figura 4.

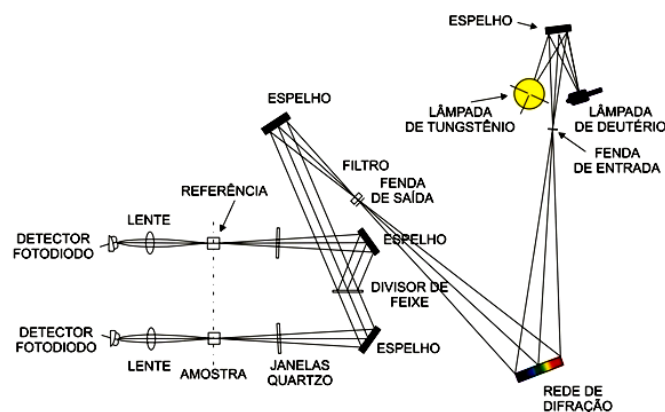


Figura 4. Esquema óptico do espectrofotômetro de duplo feixe Shimadzu, modelo 1601PC

Inicialmente devem ser obtidos os espectros das soluções 0,0500 mol L⁻¹ de Cr(NO₃)₃ e 0,188 mol L⁻¹ de Co(NO₃)₂, para se determinar o formato das suas curvas espectrais, seus pontos de máxima absorção, além do formato da curva resultante da soma espectral, como mostrado na Figura 5.

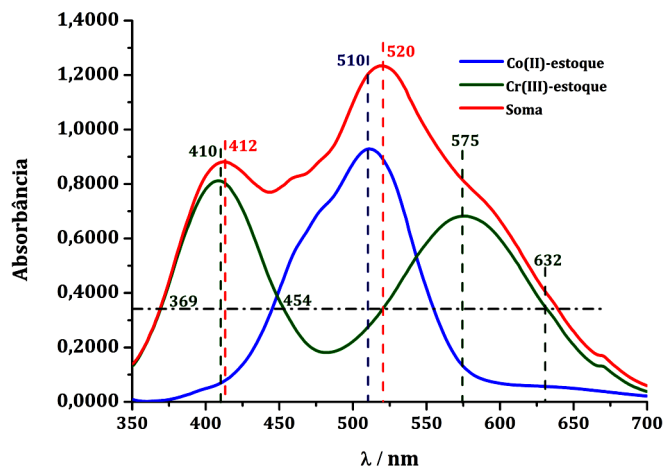


Figura 5. Espectros das soluções estoque de **cobalto** (linha azul), de **cromo** (linha verde) e da **soma espectral** (linha vermelha), obtidas durante a realização do experimento. O máximo de absorção da solução estoque dos íons Co(II) ocorre ao redor de 510 nm e os máximos da solução estoque do Cr(III), ao redor de 410 e 575 nm. Os máximos de absorção da soma espectral são observados em 412 e 520 nm. Notar que a linha paralela ao eixo das abscissas que intercepta o ponto localizado em 520 nm (região de máximo da soma espectral), também intercepta os pontos localizados em 632 nm, em 454 nm e em 369 nm no espectro da solução estoque de cromo. Essa é uma das linhas de isoabsorbância que definem os comprimentos de onda do espectro dos íons Cr(III) que podem ser usados em associação com a espectroscopia em duplo comprimento de onda ou com o método de adição de padrão de ponto H (HPSAM).

Pelas curvas espectrais mostradas na Figura 5, nota-se que o espectro de uma amostra contendo íons Co(II) e Cr(III) será sempre a *soma* dos espectros individuais desses íons, de modo que não se pode determinar a concentração de Co(II) ignorando a contribuição espectral dos íons Cr(III) no resultado.

Isso implica que a determinação simultânea das concentrações de Co(II) e de Cr(III) em uma mistura contendo essas duas espécies em solução deverá envolver, necessariamente, o emprego de um dos métodos de análise destacados nesse artigo. Em qualquer caso, é preciso determinar previamente os coeficientes de absorção molar (ϵ_λ) dos íons cromo e cobalto em determinados comprimentos de onda. Em princípio, esses valores podem ser obtidos diretamente da equação (ϵ_λ) = A_λ/bC (que se reduz a (ϵ_λ) = A_λ/C quando $b=1$ cm), em qualquer comprimento de onda, usando as curvas espectrais das soluções estoque de cobalto e de cromo (ver Apêndice e Figura 5). Entretanto, independentemente dos comprimentos de onda escolhidos, os valores de (ϵ_λ) também podem ser determinados a partir das soluções de trabalho de Co(II) e de Cr(III) (geralmente usando a mais concentrada) ou então por regressão linear dos valores de absorbância, determinados pelas curvas espectrais das soluções puras desses íons (ver Tabela 1), mostradas na Figura 6.

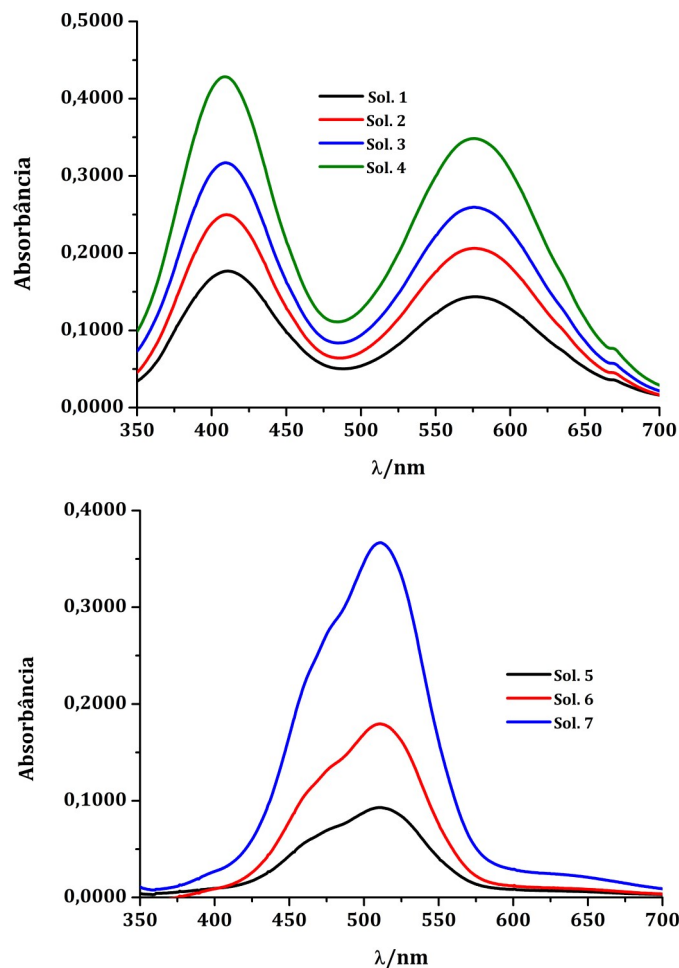


Figura 6. Acima, os espectros das soluções de Cr(III) e abaixo, os espectros das soluções de Co(II), nas concentrações indicadas na Tabela 1.

Para comparação, foram calculados os valores de (ϵ_λ) no máximo de absorção observado para os íons cobalto e para os íons cromo, nos comprimentos de onda centrados em 410 nm, 510 nm e em 575 nm. Para isso foram utilizadas tanto as curvas espectrais das soluções estoque (mostradas nas Figuras 5), como as curvas espectrais das soluções de trabalho mais concentradas, tanto do cromo (solução #4 - S_{#4}) como a do cobalto (solução #7 - S_{#7}), mencionadas na Tabela 1. Esses valores de (ϵ_λ) também foram determinados por regressão linear, empregando os dados espectrais observados nesses comprimentos de onda, obtidos a partir das curvas espectrais das soluções de trabalho de cromo e de cobalto mostradas na Figura 6. Os valores de absorbância obtidos a partir das suas curvas espectrais para essas soluções, nesses comprimentos de ondas, estão listados na Tabela 2.

Quando colocados em gráficos (Figura 7), esses valores se mostram como retas, cujos coeficientes angulares são os valores de (ϵ_λ) nos comprimentos de onda escolhidos. Para fins de comparação, os coeficientes de absorção molar (ϵ_λ) dos íons cromo e cobalto determinados nos comprimentos de onda escolhidos são mostrados na Tabela 3.

Nota-se que os valores de (ϵ_λ) calculados utilizando os diferentes procedimentos experimentais são bem semelhantes entre si, mas, nesse texto, para permitir possíveis comparações dos resultados, serão utilizados apenas os

Tabela 2. Valores das absorvâncias em alguns comprimentos de onda escolhidos, obtidas a partir dos espectros das soluções de trabalho de Cr(III) (de S_{#1} a S_{#4}; Tabela 1) e de Co(II) (de S_{#5} a S_{#7}; Tabela 1). Esses resultados experimentais não constam do Apêndice.

Cr								
C/ mol L ⁻¹	A/ 369 nm	A/ 410 nm	A/ 454 nm	A/ 510 nm	A/ 520 nm	A/ 575 nm	A/ 632 nm	A/ 640 nm
0,0100	0,0779	0,1768	0,0896	0,0624	0,0745	0,1436	0,0778	0,0660
0,0150	0,1067	0,2498	0,1172	0,0854	0,1040	0,2062	0,1074	0,0898
0,0200	0,1459	0,3169	0,1479	0,1110	0,1342	0,2594	0,1353	0,1135
0,0250	0,2001	0,4281	0,1952	0,1501	0,1816	0,3483	0,1813	0,1520

Co								
C/ mol L ⁻¹	A/ 369 nm	A/ 410 nm	A/ 454 nm	A/ 510 nm	A/ 520 nm	A/ 575 nm	A/ 632 nm	A/ 640 nm
0,0188	0,0048	0,0110	0,0485	0,0930	0,0890	0,0138	0,0067	0,0063
0,0376	-0,0015	0,0127	0,0897	0,1793	0,1715	0,0222	0,0095	0,0090
0,0752	-0,0015	0,0341	0,1897	0,3666	0,3516	0,0515	0,0238	0,0227
0,0250	0,2001	0,4281	0,1952	0,1501	0,1816	0,3483	0,1813	0,1520

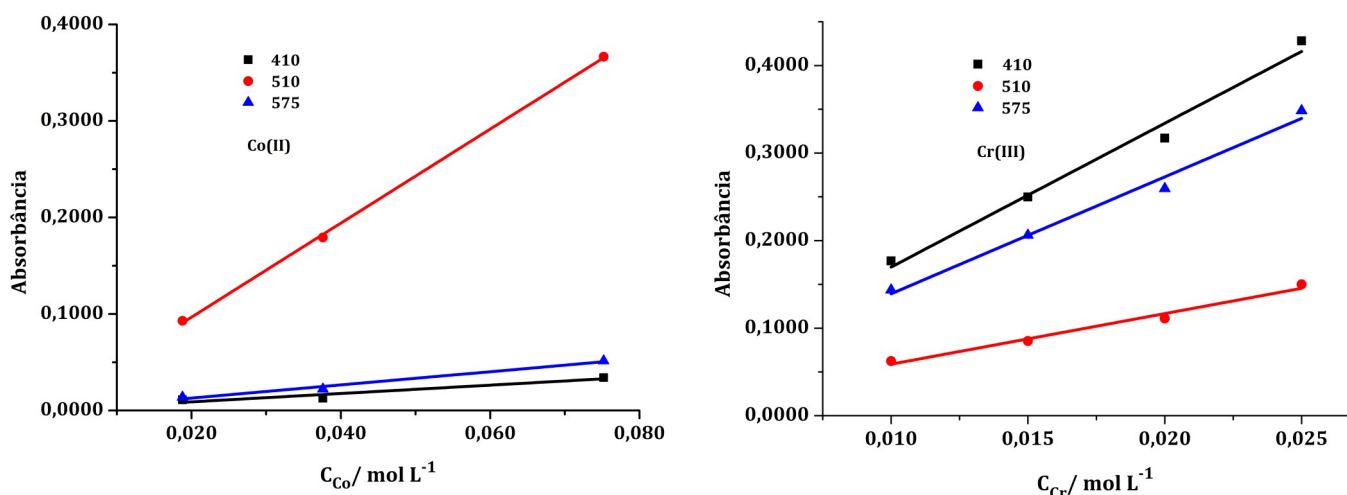


Figura 7. Curvas de regressão para o Co(II) e o Cr(III) em 410 nm, 510 nm e 575 nm, obtidas com os dados mostrados na Tabela 2. Equações de regressão: Para o **Co(II)**: $A_{410}=0,43C_{Co}+0,0003$; $A_{510}=4,87C_{Co}-0,0006$ e $A_{575}=0,68C_{Co}-0,0009$. Para o **Cr(III)**: $A_{410}=16,42C_{Cr}+0,0056$; $A_{510}=5,77C_{Cr}+0,0012$ e $A_{575}=13,35C_{Cr}-0,0058$. Os coeficientes de absorção molar são os coeficientes angulares dessas curvas.

Tabela 3. Comparação dos valores dos coeficientes de absorção molar determinados para as soluções de Co(II) e de Cr(III), obtidos a partir dos dados experimentais disponibilizados acima. Os valores de absorvância para as soluções de trabalho constam da Tabela 1 e para as soluções estoque podem ser encontradas no Apêndice.

Solução	C _{Co} ml L ⁻¹	A _{Co(510)}	ε _{Co(510)}	C _{Cr} /mol L ⁻¹	A _{Cr(510)}	ε _{Cr(510)}
Estoque	0,188	0,9283	4,94	0,0500	0,2742	5,48
Trabalho	0,0752	0,3666	4,88	0,0250	0,1501	6,00
Regressão			4,87			5,77

Solução	C _{Co} ml L ⁻¹	A _{Co(575)}	ε _{Co(575)}	C _{Cr} /mol L ⁻¹	A _{Cr(575)}	ε _{Cr(575)}
Estoque	0,188	0,1302	0,69	0,0500	0,6819	13,64
Trabalho	0,0752	0,0515	0,69	0,0250	0,3483	13,93
Regressão			0,68			13,35

Solução	C _{Co} ml L ⁻¹	A _{Co(410)}	ε _{Co(410)}	C _{Cr} /mol L ⁻¹	A _{Cr(410)}	ε _{Cr(410)}
Estoque	0,188	0,0685	0,36	0,0500	0,8109	16,22
Trabalho	0,0752	0,0341	0,45	0,0250	0,4281	17,12
Regressão			0,43			16,42

valores dos coeficientes de absorção molar calculados por regressão, obtidos a partir das curvas espectrais das soluções de Cr(III) e de Co(II), mostrados na Figura 6. Os valores das absorbâncias nos comprimentos de onda escolhidos são encontrados na Tabela 2.

Resultados e Discussão

A presença dos íons Cr(III) na solução deve ser claramente vista como interferente na determinação de Co(II), e o método algébrico (duas equações e duas incógnitas) é procedimento mais direto para a determinação simultânea da concentração de ambos os íons na solução da amostra recebida. Assim, se pode escrever que

$$A_{\lambda,1} = b(\varepsilon_{1(\lambda,1)}C_1 + \varepsilon_{2(\lambda,1)}C_2)$$

$$A_{\lambda,2} = b(\varepsilon_{1(\lambda,2)}C_1 + \varepsilon_{2(\lambda,2)}C_2)$$

Desde que a Lei de Lambert-Beer seja integralmente obedecida, essas equações podem ser aplicadas experimentalmente em qualquer comprimento de onda da faixa espectral utilizada. Escolhendo os comprimentos de onda do máximo espectral dos íons Co(II) (centrado ao redor de $\lambda=510$ nm) e do máximo espectral dos íons Cr(III) (centrado ao redor de $\lambda=575$ nm), é possível calcular os seus coeficientes de absorção molar nesses comprimentos de onda (Tabela 3). Tomando os valores dos *coeficientes de absorção molar obtidos por regressão*, se pode escrever

$$A_{s\#8}^{510} = \varepsilon_{Co}^{510} \cdot C_{Co} + \varepsilon_{Cr}^{510} \cdot C_{Cr}$$

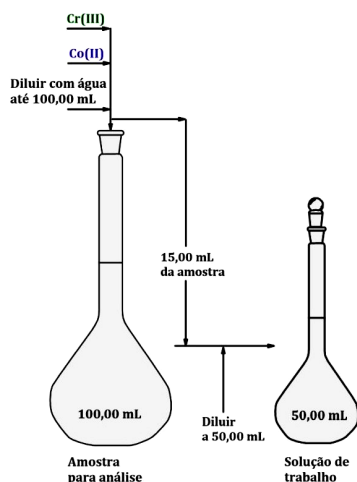
$$A_{s\#8}^{575} = \varepsilon_{Co}^{575} \cdot C_{Co} + \varepsilon_{Cr}^{575} \cdot C_{Cr}$$

que, em termos numéricos, resultam em

$$0,3605 = 4,87C_{Co} + 5,77C_{Cr}$$

$$0,2460 = 0,68C_{Co} + 13,35C_{Cr}$$

Os valores das absorbâncias da solução #8 (S#8) medidas em $\lambda=510$ nm e $\lambda=575$ nm constam do Apêndice. Resolvendo esse sistema algébrico, as concentrações de íons cobalto e de íons cromo na solução de trabalho (S#8 - sem a adição de íons cobalto - Tabela 1) foram determinadas como sendo $C_{Co}=0,0556$ mol L⁻¹ e $C_{Cr}=0,0156$ mol L⁻¹. Mas, como a solução de trabalho é preparada por diluição da amostra para análise, conforme o esquema abaixo,



a quantidade de matéria (ou quantidade de substância) [30,31] de Co(II) existente nos 50,00 mL da solução de trabalho é determinada como

$$n_{Co} = C_{Co} \cdot V_{am} = 0,0556 \cdot 0,050 = 0,00278 \text{ mols de Co(II)}$$

Mas essa é também a quantidade de matéria de Co(II) existente nos 15,00 mL tomados da amostra para análise ("solução problema"), de modo que a *quantidade de matéria* (total) dos íons Co(II) na amostra recebida é

$$n_{Co}^t = (0,100 \cdot 0,00278) / (0,015) = 0,0185 \text{ mols de Co(II)}$$

Contudo, como o volume total da amostra recebida para análise é de 100,00 mL, a concentração de Co(II) na amostra recebida para análise ("solução problema") é

$$C_{Co}^{Am} = 0,0185 / 0,100 = 0,185 \text{ mol L}^{-1}$$

De modo análogo, a quantidade de matéria (ou quantidade de substância) de Cr(III) existente nos 50,00 mL da solução de trabalho é determinada como

$$n_{Cr} = C_{Cr} \cdot V_{am} = 0,0156 \cdot 0,050 = 0,000780 \text{ mols de Cr(III)}$$

Mas essa é também a quantidade de matéria de Cr(III) existente nos 15,00 mL tomados da amostra para análise ("solução problema"), de modo que a *quantidade de matéria* (total) dos íons Cr(III) na amostra recebida é

$$n_{Cr}^t = (0,100 \cdot 0,000780) / (0,015) = 0,00520 \text{ mols de Cr(III)}$$

Então, sabendo que o volume total da amostra recebida para análise é de 100,00 mL, a concentração de Cr(III) na amostra deve ser

$$C_{Cr}^{Am} = 0,00520 / 0,100 = 0,0520 \text{ mol L}^{-1}$$

Exercício: utilizando os dados da Tabela 2, determinar os demais coeficientes de absorção molar para as soluções de Co(II) e de Cr(III) e repetir os cálculos mostrados acima com esses novos valores. Comparar os resultados encontrados.

Na presente circunstância, a espectroscopia em duplo comprimento de onda também pode ser aplicada na determinação simultânea da mistura binária de Co(II) e Cr(III). Considerando o Co(II) como o analito de interesse, sua determinação deve ser feita escolhendo-se dois comprimentos de onda de modo que $A_{Cr,\lambda,1} = A_{Cr,\lambda,2}$ (linha de isoabsorbância) e que a diferença entre os coeficientes de absorção molar do Co(II) nesses comprimentos de onda seja a maior possível. Como mostra a Figura 5, os íons Cr(III) possuem duas bandas espectrais bem definidas, centradas em 410 nm e em 575 nm e os pares de comprimentos de onda que mostram intersecções no espectro dos íons cromo e atendem a exigência $A_{Cr,\lambda,1} = A_{Cr,\lambda,2}$ (linha de isoabsorbância) estão localizados em 520 nm e 632 nm e em 454 e 369 nm.

Observando apenas o par de comprimentos de onda centrados em 520 nm e em 632 nm, verifica-se pelos dados espectrais experimentais que as absorbâncias observadas

para amostra não dopada (solução #8 - Figura 8) são $A=0,3696$ em 520 nm e $A=0,1212$ em $\lambda=632$ nm, respectivamente (ver Apêndice ou Tabela 1). Então o valor da absorbância devida apenas aos íons cobalto na solução de trabalho da amostra em 520 nm pode ser calculada como

$$A_{Co,St}^{520} = A_{S\#8}^{520} - A_{S\#8}^{632} = 0,3696 - 0,1212 = 0,2484$$

em que os subíndices (Co,St) e (S#8) significam “concentração de íons Co(II) contidos na solução de trabalho” e “solução #8”, respectivamente.

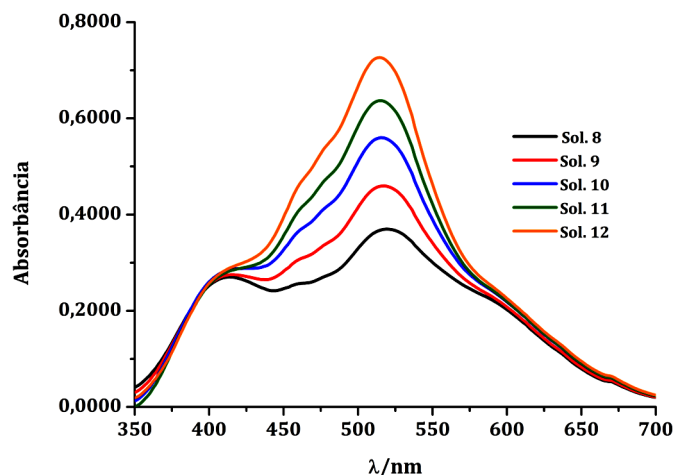


Figura 8. Espectros das soluções de trabalho (de S#8 a S#12, Tabela 1) entre 350 e 700 nm. Os espectros das soluções de trabalho de #9 a #12, mostram que elas foram dopadas com Co(II). Esses dados podem ser encontrados no Apêndice.

Mas para calcular as concentrações de Co(II) e de Cr(III) também é preciso conhecer os valores dos seus coeficientes de absorção molar em 520 nm e em 632 nm. Então, a partir dos dados experimentais contidos na Tabela 2, verifica-se que os valores dos coeficientes de absorção molar dos íons cobalto e dos íons cromo nesses comprimentos de onda, calculados por regressão linear, são respectivamente $4,68 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ e $6,77 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$.

Exercício: usando os dados contidos na Tabela 2 e empregando uma planilha de cálculo, calcular os valores dos coeficientes de absorção molar dos íons cobalto e dos íons cromo em todos os comprimentos de onda nela indicados.

Utilizando então o valor da absorbância devida apenas aos íons cobalto presentes na solução de trabalho da amostra em 520 nm ($A=0,2484$), determina-se que sua concentração na solução de trabalho da amostra deve ser

$$C_{Co,St} = \frac{A_{Co,St}^{520}}{\epsilon_{Co}^{520}} = \frac{0,2484}{4,68} = 0,0531 \text{ mol L}^{-1}$$

Por consequência, a quantidade de matéria de Co(II) presente nos 50,00 mL da solução de trabalho é

$$n_{Co} = C_{Co} \cdot V_{am} = 0,0531 \cdot 0,050 = 0,00265 \text{ mols de Co(II)}$$

que é também a mesma quantidade de matéria de Co(II) existente nos 15,00 mL tomados da amostra para análise (“solução problema”). Logo, a quantidade de matéria total de íons Co(II) na “solução problema” é

$$n_{Co}^{tp} = (0,100 \cdot 0,00265) / (0,015) = 0,0177 \text{ mols de Co(II)}$$

e, como o volume da amostra recebida para análise é de 100,00 mL, a concentração de Co(II) na “solução problema” é

$$C_{Co}^{Am} = 0,0177 / 0,100 = 0,177 \text{ mol L}^{-1}$$

Por outro lado, utilizando o valor da absorbância da solução #8 em 632 nm ($A=0,1212$) e o coeficiente de absorção molar dos íons cromo ($\epsilon_{632}=6,77 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$), obtido por regressão nesse comprimento de onda, calcula-se a concentração de cromo na solução de trabalho

$$C_{Cr}^{Am} = \frac{0,1212}{6,77} = 0,0179 \text{ mol L}^{-1}$$

Repetindo-se o mesmo raciocínio utilizado acima para a determinação da concentração de Co(II), verifica-se que a concentração de Cr(III) na amostra recebida (“solução problema”) é

$$C_{Cr}^{Am} = 0,00597 / 0,100 = 0,0597 \text{ mol L}^{-1}$$

Finalmente, considerar o método da adição padrão no ponto H (HPSAM- *do inglês, H Point Standard Addition Method*) para a resolução desse problema. Como esse método também faz uso do conceito de isoabsorção, é imprescindível que a determinação do Co(II) seja feita escolhendo-se dois comprimentos de onda que satisfaçam a condição $A_{Cr,\lambda 1} = A_{Cr,\lambda 2}$ e que a diferença entre os coeficientes de absorção molar do Co(II) nesses comprimentos de onda seja a maior possível.

Para o sistema químico em destaque, o par de comprimentos de onda centrados em $\lambda_1=520$ nm e em $\lambda_2=632$ nm, são os que melhor atendem as exigências teóricas, mas, como mostra a Figura 5, há também um outro par de comprimentos de onda, centrados em $\lambda'_1=369$ nm e em $\lambda'_2=454$ nm, que podem ser empregados. É de se esperar que resultados parecidos sejam obtidos, apesar da segunda condição ser menos satisfatória.

A aplicação do HPSAM é bastante simples. Basta empregar a técnica de adição de padrão [16] ao analito (no caso os íons cobalto) nos dois comprimentos de onda escolhidos. O que se faz na prática é registrar os espectros de todas as soluções de trabalho da amostra (Figura 8), e determinar os valores da absorbância em 520 e 632 nm para as soluções numeradas de 8 a 12 (dados disponíveis na Tabela 1 ou Apêndice). Ao se aplicar então o método da adição de padrões para o Co(II) nos dois comprimentos de onda escolhidos e colocando os resultados em um gráfico A vs C_{Co} (Figura 9), se obtém duas retas que se encontram em um ponto nas coordenadas (x,y), onde a coordenada x definirá o valor da concentração de íons Co(II) na amostra de trabalho (em módulo) e a coordenada y, o valor da absorbância da solução devida apenas aos íons Cr(III).

O “ponto H” nada mais é do que esse ponto de intersecção (ponto de isoabsorção) das retas geradas pelo método de adição de padrão nesses dois comprimentos de onda.

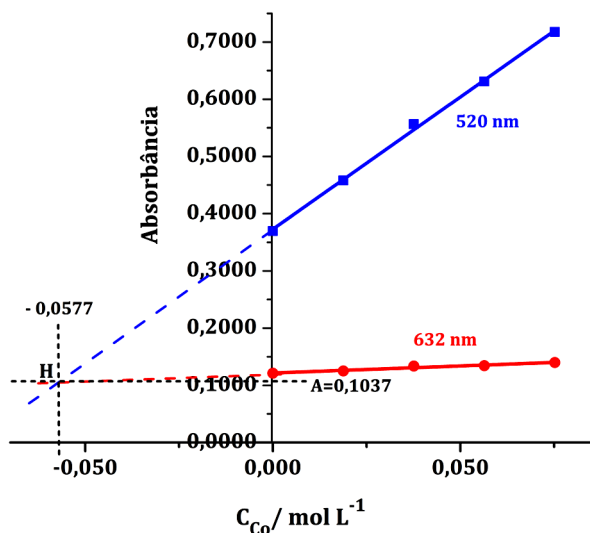


Figura 9. Gráfico mostrando as duas retas de adição padrão dos íons Co(II), em 520 nm (azul) e em 632 nm (vermelha). As equações de regressão dessas retas são $A_{520}=4,62C_{Co} + 0,3728$ e $A_{632}=0,24C_{Co} + 0,1216$.

Algebricamente, considerando a condição de isoabsorbância ($A_{520}=A_{632}$), tem-se

$$4,62C_{Co} + 0,3728 = 0,24C_{Co} + 0,1216$$

de modo que

$$C_{Co} = -0,0575 \text{ mol L}^{-1}$$

Como não existem concentrações negativas, esse valor deve ser interpretado como sendo a concentração (em módulo, obviamente) de Co(II) existente originalmente nos 50,00 mL da solução de trabalho da amostra ($S_{\#8}$), ou seja, $|C_{Co}| = 0,0575 \text{ mol L}^{-1}$. Note que o valor obtido graficamente ($|C_{Co}| = 0,0577 \text{ mol L}^{-1}$; ver Figura 9) é apenas ligeiramente diferente do calculado algebricamente. Entretanto, nos cálculos subsequentes, somente serão utilizados os valores obtido algebricamente.

Conhecendo-se a concentração de cobalto, $C_{Co}=0,0575 \text{ mol L}^{-1}$, a sua quantidade de matéria (ou quantidade de substância) existente na solução de trabalho é

$$n_{Co}=C_{Co} \cdot V_{am}=0,0575 \cdot 0,050=0,00288 \text{ mols de Co(II)}$$

Seguindo-se a mesma linha de raciocínio já detalhada anteriormente, calcula-se então que a quantidade de matéria de Co(II) existente na amostra para análise ("solução problema") é

$$n_{Co}^t = (0,100 \cdot 0,00288) / (0,015) = 0,0192 \text{ mols de Co(II)}$$

e, sabendo que o volume total da amostra para análise recebida é de 100,00 mL, tem-se que a concentração de Co(II) na "solução problema" é

$$C_{AmCo}^t = 0,0192 / 0,100 = 0,192 \text{ mol L}^{-1}$$

Aplicando o valor $C_{Co} = -0,0575 \text{ mol L}^{-1}$ (calculado algebricamente) à equação $A_{632}=0,24C_{Co} + 0,1216$, encontra-se que o valor da absorvância em $\lambda = 632 \text{ nm}$ é $A_{632}=0,1078$,

também muito próximo do valor obtido graficamente ($A=1037$). Com esse valor calculado algebricamente, é possível calcular a concentração de cromo usando a lei de Lambert-Beer:

$$A_{632} = \epsilon_{Cr}^{632} \cdot C_{Cr}$$

$$C_{Cr} = \frac{A_{632}}{\epsilon_{Cr}^{632}} = \frac{0,1078}{6,77} = 0,0159 \text{ mol L}^{-1}$$

Com esse valor da concentração de cromo e seguindo-se a mesma linha de raciocínio já detalhada para os íons cobalto, verifica-se que a concentração de Cr(III) na amostra recebida ("solução problema") é

$$C_{AmCr}^t = 0,00530 / 0,100 = 0,0530 \text{ mol L}^{-1}$$

Comparação dos resultados

Como o objetivo principal desse trabalho é o de demonstrar a utilização dos dados espectrais experimentais em determinações simultâneas em misturas binárias, ao invés de replicatas, como seria essencial em um trabalho analítico, apenas uma única determinação foi realizada. Isso impede tecer considerações a respeito da exatidão⁽³⁾ dos métodos empregados, mas é possível comparar a precisão relativa dos resultados encontrados. Além disso, como a composição de uma amostra real é sempre desconhecida, decidiu-se que a composição amostra recebida para análise nesse experimento não seria revelada.

Para isso estabeleceu-se como referência o método algébrico (duas equações e duas incógnitas). Na Tabela 4 resumiram-se os resultados das concentrações de Co(II) e de Cr(III), obtidos com os três métodos cálculo em discussão.

Tabela 4. Comparação dos resultados obtidos

Analito	Método de cálculo		
	Algébrico		
Co(II)	0,185	0,177	0,192
Er/(%)	---- x ----	-4,3	+3,8
Cr(III)	0,0520	0,0597	0,0530
Er/(%)	---- x ----	+14,8	+1,9

Verifica-se claramente que resultados mais consistentes e precisos foram obtidos ao se empregar o método da adição padrão no ponto H (HPSAM). Notar que, a partir desses resultados, se pode inferir que a amostra foi preparada de modo a conter concentrações de Co(II) e de Cr(III) próximas às concentrações individuais das soluções estoque.

⁽³⁾ A precisão indica a proximidade dos resultados obtidos entre si, enquanto a exatidão se refere à proximidade do resultado obtido ao do valor real. Como nunca se tem certeza a respeito do valor real, a exatidão deve ser tratada estatisticamente e está sempre relacionada com a média e o desvio padrão do conjunto amostral.

Exercício: refazer os cálculos para os métodos “Duplo λ ” e “Ponto H” utilizando o outro par de comprimentos de onda ($\lambda'_1=369$ nm e $\lambda'_2=454$ nm) e comparar os resultados.

Outros métodos

A aplicação do *método generalizado de adições padrão*, GSAM, [32,33] associado ao HPSAM [16] resultou no chamado *método generalizado de adições padrão no ponto H* (HPGSAM) [34,35], o qual é uma alternativa útil para a análise de um determinado espécie química (analito) em uma matriz desconhecida. Em contraste com o HPSAM, o HPGSAM não requer conhecimento do(s) espectro(s) do(s) interferente(s) mas, ainda assim, permite a determinação da concentração do analito livre de erros sistemáticos, proporcionais ou constantes⁽⁴⁾. Entretanto, caso o problema analítico se mostre mais complexo e/ou envolva um número maior de componentes, deve-se optar pelo uso de métodos quimiométricos [36], ou empregar a espectroscopia derivativa [37].

Referências

- 1- **Vogel AI.** Análise Química Quantitativa, Ed.: Jeffery GH, Bassett J, Mendham J, Denney RC., Editora Guanabara Koogan, 5ª ed., Rio de Janeiro, 1992.
- 2- **Christian, GD.** Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 5th ed., New York, 1994.
- 3- **Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA.** Princípios de Análise Instrumental, ARTEMED Editora, Porto Alegre, 2002.
- 4- **Harris DC.** Análise Química Quantitativa, 7ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2008.
- 5- **Malhotra P.** Analytical Chemistry- Basic Techniques and Methods, Springer Nature Switzerland AG, Switzerland, 2023. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-26757-4>
- 6- **Custodio R, Kubota LT, Andrade JC de.** Lei dos processos de absorção da radiação, Rev. Chemkeys, 2000, 3: 5 pp. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9615>
- 7- **Chance, B.** Rapid and Sensitive Spectrophotometry. III. A Double Beam Apparatus, Rev. Sci. Instrum. 1951, 22: 634-638. <https://doi.org/10.1063/1.1746021>
- 8- **Shibata S, Furukawa M, Goto K.** Dual Wavelength Spectrophotometry, Part I: General Method. Anal. Chim. Acta, 1969, 46: 271-279.
- 9- **Shibata S, Furukawa M, Goto K.** Dual Wavelength Spectrophotometry, Part II: The Determination of Mixtures. Anal. Chim. Acta, 1971, 53: 369-37.
- 10- **Morton RA, Stubbs AL.** Photoelectric spectrophotometry applied to the analysis of mixtures, and vitamin A oils. Analyst, 1946, 71: 348; (1947); Biochem. J., 1947, 41:525: **APUD: Maddams, WF.** Numerical methods of data analysis. **IN:** Knowles, A., Burgess, C. (eds), Practical Absorption Spectrometry: Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry. Springer, Dordrecht, Chap 10, 1984. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5550-9_10
- 11- **Bader M.** A Systematic Approach to Standard Addition Methods in Instrumental Analysis, J. Chem Educ., 1980, 57: 703-706.
- 12- **Andrade JC de.** Aplicação Quantitativa da Espectroscopia de Absorção Molecular I: Determinação de um Único Componente, Rev. Chemkeys, 2024, v.6(e024003), 9pp. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v6i00.19959>
- 13- **Kelly WR, Pratt, KW, Guthrie, WF, Martin KR.** - Origin and early history of *Die Methode des Eichzusatzes* or The Method of Standard Addition with primary emphasis on its origin, early design, dissemination, and usage of terms. Anal. Bioanal. Chem., (2011) 400:1805-1812. doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4908-4>
- 14- **Hohn, H.** Chemische Analysen mit dem Polarograph, Springer-Verlag, Berlin, 1937, p.51, **APUD: Referência 13.**
- 15- **Lingane JJ, Kerlinger H.** Polarographic Determination of Nickel and Cobalt: Simultaneous Determination in Presence of Iron, Copper, Chromium, and Manganese, and Determination of Small Amounts of Nickel in Cobalt Compounds, Ind. Eng. Chem., 1941, 13: 77-80
- 16- **Bosch-Reig F, Campins-Falcó P.** H-point standard additions method. Part 1. Fundamentals and application to analytical spectroscopy, Analyst, 1988, 113:1011-1016.
- 17- **Falcó PC, Bosch-Reig F, Bent AM.** Spectrophotometric analysis of mixtures of two components with extensively or completely overlapping spectra by the H-point standard additions method. Fresenius J. Anal. Chem., 1990, 338: 16-21.
- 18- **Bosch-Reig F, Campins-Falcó P, Sevillano-Cabeza A, Herraiz-Hernandez R, Molins-Lagua C.** Development of the H-Point Standard-Additions Method for Ultraviolet-visible Spectroscopic Kinetic Analysis of Two-Component Systems. Anal. Chem., 1991, 63: 2424-2429 <https://doi.org/10.1021/ac00021a008>
- 19- **Campins-Falcó P, Bosch-Reig F, Verdú-Andrés J.** Evaluation and elimination of the "blank bias error" using the H-point standard addition method. Application to spectrophotometric determinations using absorbent blank. Anal. Chim. Acta, 1992, 270: 253-265.

⁽⁴⁾ De um modo simplificado, o erro sistemático proporcional é aquele que não depende do tamanho da amostra. Ele aumenta ou diminui proporcionalmente ao tamanho da amostra, mas o erro relativo permanece inalterado. Exemplo: a presença de contaminantes e interferentes. Por outro lado, o erro sistemático constante é aquele que depende do tamanho da amostra. Ele se torna mais sério quanto menor for a amostra. Exemplo: erros cometidos na lavagem de um precipitado.

- 20- **Bosch-Reig F, Verdú-Andrés J, Campins-Falcó P, Molins-Legua C.** Study of the Behaviour of the Absorbent Blanks in Analytical Procedures by Using the H-Point Standard Additions Method (HPSAM), *Talanta*, 1994, 41: 39-52.
- 21- **Safavi A, Abdollahi H.** Application of the H-point standard addition method to the speciation of Fe(II) and Fe(III) with chromogenic mixed reagents, *Talanta*, 2001, 54: 727-734.
- 22- **Abdollahi H, Zeinali S.** Spectrophotometric study of complexation equilibria with H-point standard addition and H-point curve isolation methods, *Talanta*, 2004, 62: 151-163.
- 23- **Shams E, H. Abdollahi H, Yekehtaz M, Hajian R.** H-Point Standard Addition Method in the Analysis by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry: Simultaneous Determination of Lead and Tin. *Talanta*, 2004, 63: 359-364.
- 24- **Steliopoulos P.** Extension of the standard addition method by blank addition, *MethodsX*, 2015, 2: 353-359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mex.2015.09.001>
- 25- **Verdú-Andrés J, Bosch-Reig F, Campins-Falcó P.** H-Point Standard Additions Method for Analyte Determination in Ternary Mixtures, *Analyst*, 1995, 120: 299-304
- 26- **Pandey S, Powell JR, McHale MER, Acree Jr, WE.** Quantitative Determination of Cr(III) and Co(II) Using a Spectroscopic H-Point Standard Addition Method, *J. Chem. Educ.*, 1997, 74: 848-850.
- 27 - **Baccan N, Andrade JC de, Godinho OES, Barone JS.** Química Analítica Quantitativa Elementar, 3ª ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo, Editora Edgard Blucher, 2008.
- 28- **Cotton FA, Wilkinson G.** Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text. Interscience Publishers, New York, 1972, p.644.
- 29- **Swift TJ.** The Kinetics of Structural Transformation of Hydrated Cobalt(II) and Zinc(II) Ions in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.*, 1964, 3: 526-529.
- 30- **Andrade JC de, Custodio R.** Quantidade de matéria e concentração. *Rev. Chemkeys*, 2000, 3: 3pp. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9648>
- 31- **Bassi, ABMS.** Quantidade de substância, *Rev. Chemkeys*, 2005, 9: 3pp. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i9.9659>
- 32- **Saxberg BEH, Kowalski BR.** Generalized Standard Addition Method, *Anal. Chem.*, 1979, 51: 1031-1038.
- 33- **Raymond M, Jochum C, Kowalski B.R.** Optimal Multi-component Analysis Using the Generalized Standard Addition Method. *J. Chem. Educ.*, 1983, 60: 1072-1073.
- 34- **Tortajada-Genaro LA, Campins-Falcó P, Blasco-Gómez F, Bosch-Reig F.** The Generalized H-Point Standard-Additions Method to Determine Analytes Present in two Different Chemical Forms in Unknown Matrix Samples. Part I. General Considerations, *Analyst*, 2000, 125: 771-776.
- 35- **Tortajada-Genaro LA, Campins-Falcó P, Blasco-Gómez F, Bosch-Reig F.** The Generalized H-Point Standard-Additions Method to Determine Analytes Present in two Different Chemical Forms in Unknown Matrix Samples. Part II. Cr(VI) Determination in Water Samples by Absorption Spectrophotometry, *Analyst*, 2000, 125: 777-782.
- 36- **Adams, MJ.** Chemometrics in Analytical Spectroscopy, RCS Analytical Spectroscopy Monographs, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Cambridge, England, 1995.
- 37- **Eskandari H.** H-Point Standard Addition Method: First Derivative Spectrophotometry for Simultaneous Determination of Palladium and Cobalt, *Spectrochim. Acta*, Part A, 2006, 63: 391-397.

Apêndice

Part A, 2006, 63: 391-397.

Um arquivo contendo os dados experimentais espectrais das soluções das misturas (soluções de #8 a #12) e das soluções estoque está disponível para consulta em <https://osf.io/3cg8m>