

Interferências

Não Espectrais

Qualquer interferência a qual afeta o sinal da amostra diferentemente aos padrões de calibração

Espectrais

Interferências que ocorrem quando a absorção medida na amostra é errônea devido a presença de outra espécie a qual também absorve radiação no mesmo comprimento de onda

Interferências não espectrais

Matriz (físicas)

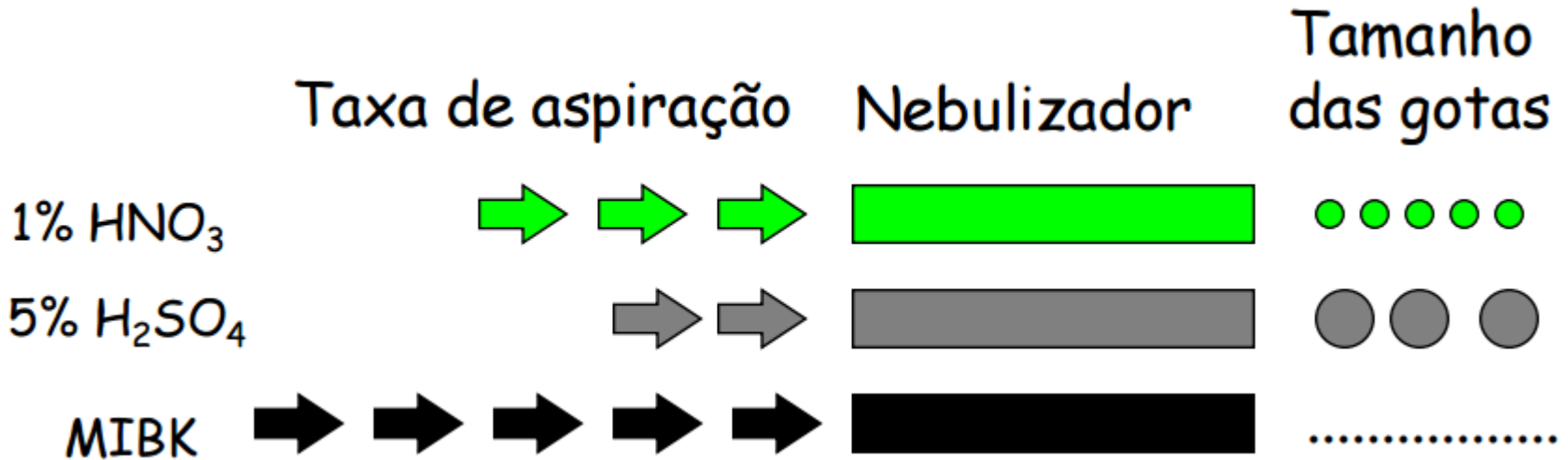
➤ Mudanças nas propriedades físicas das soluções

– Alimentação do nebulizador

- Densidade
- Viscosidade
- Tensão superficial

– Temperatura da chama

Interferências de matriz

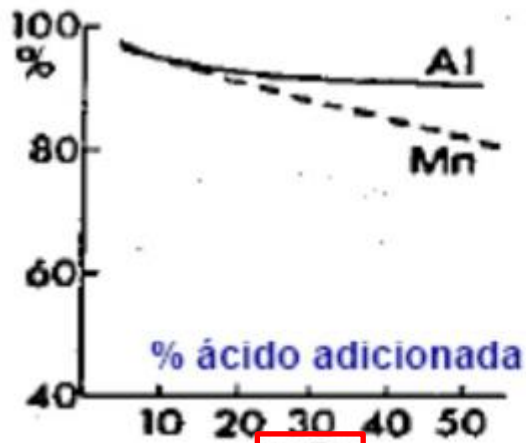


Viscosidade e a tensão superficial afetam a:

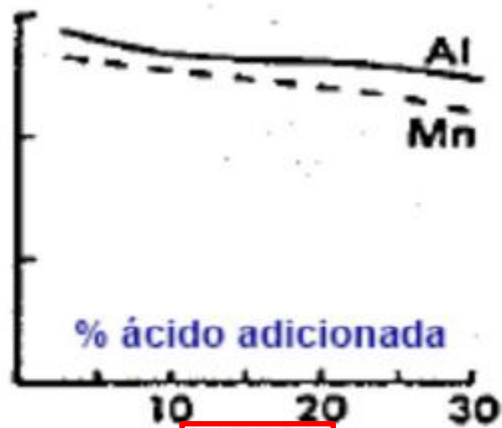
- Taxa de aspiração
- Tamanho das gotas
- Sensibilidade

Interferências de matriz

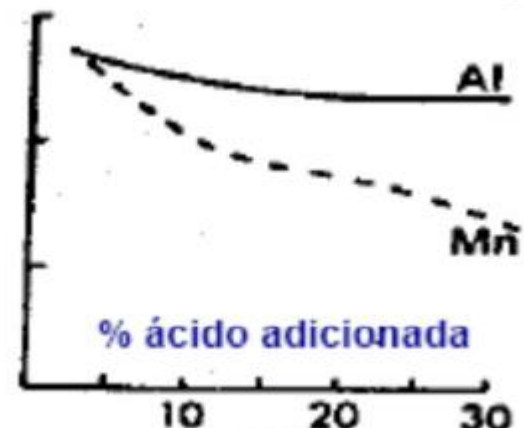
Tipos de ácidos empregados



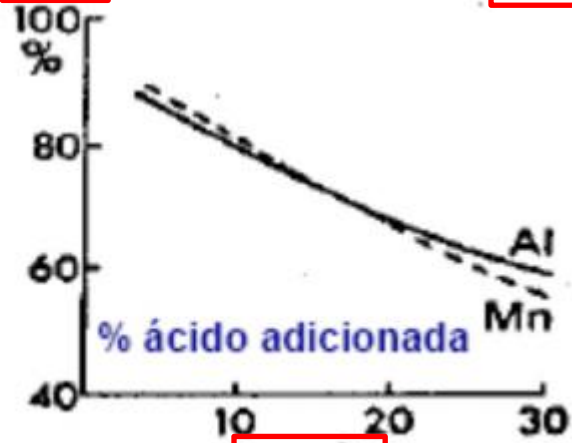
HCl



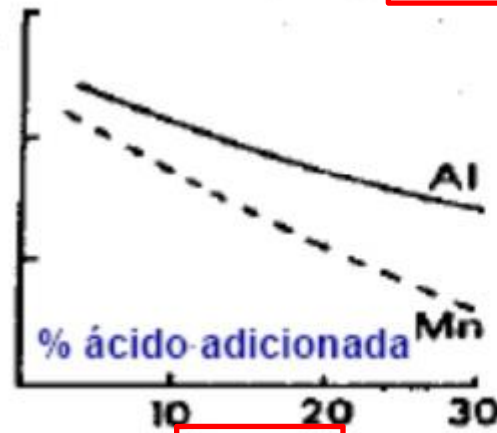
HClO₄



H₃PO₄



HNO₃



H₂SO₄

Interferências de matriz

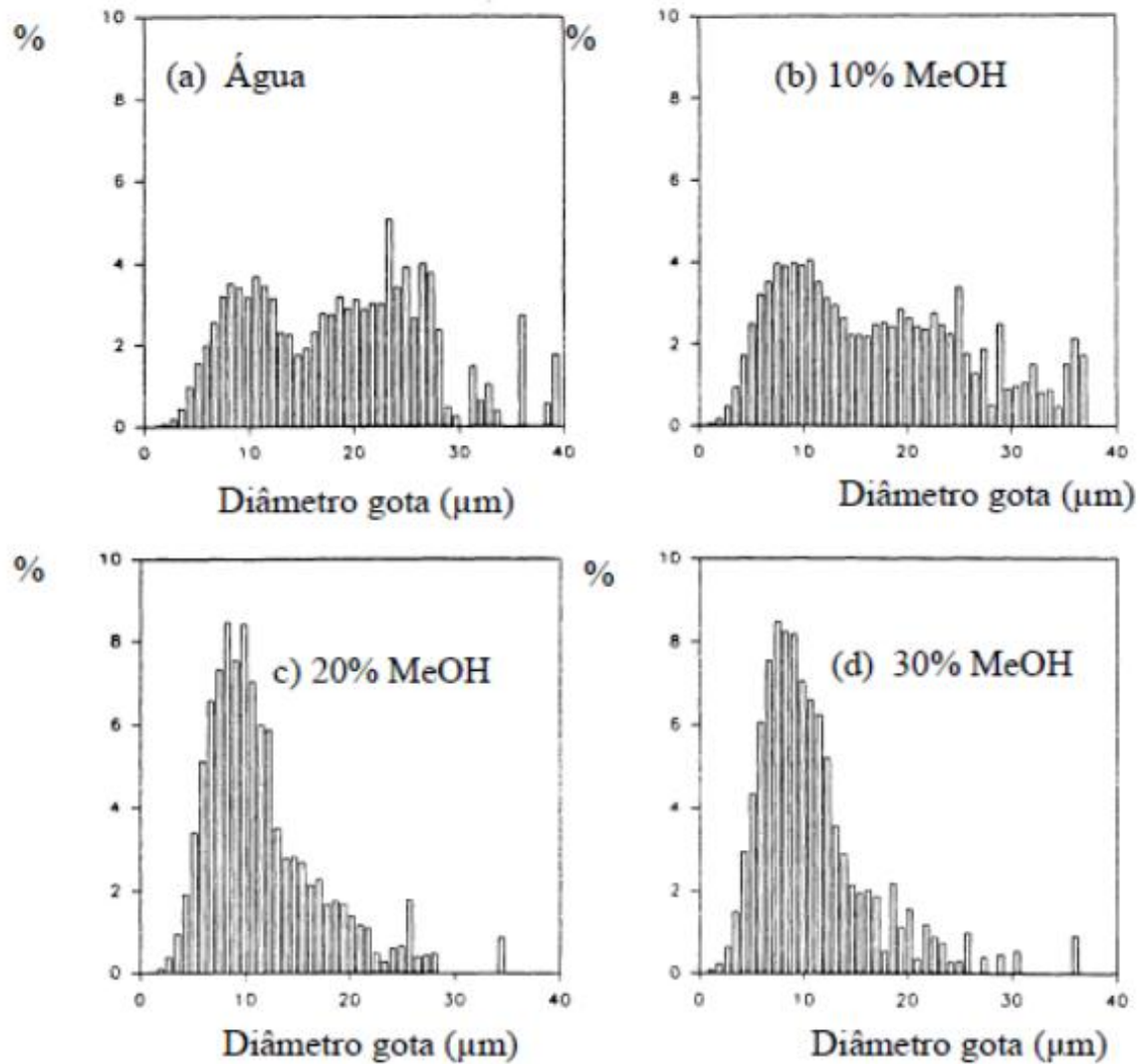


Figura 3.8 Efeito da concentração de metanol em solução aquosa na distribuição do tamanho de gotas.

Interferências de matriz

Interferências de distribuição espacial

- Partículas sólidas
- Produtos de combustão
- Expansão lateral da chama

Interferências – como corrigir?

➤ Ajuste de matriz → ajustar os padrões e o branco de acordo com a amostra

➤ Método da Adição Padrão

-Adições de quantidades conhecidas do analito na amostra (*spiking*)

-Elimina ou minimiza interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas

-A matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito.

Exemplo

A 10,0 mL de pinga foram adicionados 2,00 mL de uma solução padrão de 12 mg L^{-1} de cobre (amostra I). À outra porção igual da mesma pinga foram adicionados 2,00 mL de água destilada (amostra II). Em um espectrofotômetro de absorção atômica no qual o valor zero de absorbância foi ajustado com água destilada, as leituras foram obtidas.

Amostra I: 0,272

Amostra II: 0,191

Qual o teor de cobre na pinga? Justifique o procedimento .

Método da adição de padrão - limitações

- ✓ Todas as soluções devem estar dentro da faixa linear de trabalho
- ✓ A preparação da amostra é demorada
- ✓ O resultado da amostra é extrapolado – degrada a precisão e a exatidão, se as quantidades adicionadas não estiverem nas mesmas proporções a das amostras
- ✓ Não compensa as absorções devido ao background e interferências espectrais
- ✓ Pode não compensar interferências de matriz muito severas

Interferências químicas

Formação de compostos de baixa volatilidade

Exemplo: Íons SO_4^{2-} e PO_4^{3-} reduzem a velocidade de atomização de analitos como o Ca, pela formação de partículas refratárias de CaSO_4 e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Esse tipo de interferência química pode ser eliminada ou minimizada através dos seguintes procedimentos:

- ❖ Uso de chamas com estequiometria adequada e/ou com temperaturas mais elevadas
- ❖ Adição de *agentes de liberação* (cátions que reagem preferencialmente com o interferente). Por exemplo, Sr é usado como agente de liberação na determinação Ca na presença de PO_4^{3-}
- ❖ Adição de *agentes de proteção*, que reagem com o analito formando compostos estáveis, porém voláteis. Exemplos desses compostos são o EDTA, 8-hidroxi-quinoleína, sal de amônio de ácido 1-pirrolidinedicarboditióico

Ionização do analito

- A ionização do analito causa redução de absorção



- A ionização aumenta com a temperatura envolvida na atomização
- Os metais alcalinos são facilmente ionizados e portanto a temperatura da chama ou do forno de grafite não deve ser muito elevada durante a atomização
- A ionização pode ser reduzida através da adição de um *supressor de ionização* (espécie que ioniza-se facilmente) que inibe a ionização do analito.
- K e o Cs são comumente utilizados como supressores de ionização

Interferências espectrais

Por serem muito finas (0,005 nm) são raras as sobreposições de linhas de absorção de elementos diferentes. No entanto, quando isto ocorre a interferência é facilmente evitada através da escolha de outra linha de absorção livre de interferência.

Interferências Espectrais Típicas

Elemento	λ (nm)	Elemento	λ (nm)
Al	308,216	V	308,211
Sb	231,147	Ni	231,095
Cu	324,754	Eu	324,755
Ga	403,307	Mn	403,307
Fe	271,903	Pt	271,904
Hg	253,652	Co	253,649

Sobreposição de linhas atômicas

- Diluir a matriz

- diminui a concentração de elementos que emitem

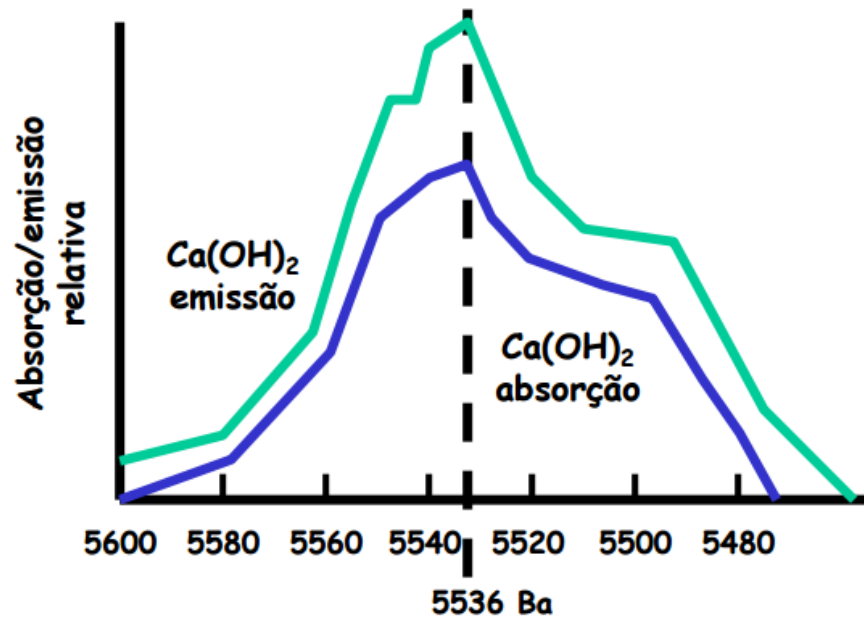
- Se possível, usar chama ar-acetileno

- a chama emite menos

- Usar fendas menores

- diminui a quantidade de radiação emitida pela chama que chega até o detector

Sobreposição de bandas moleculares



➤ Na determinação de Ba na presença de Ca, este gera bandas de absorção e emissão, devido à formação de Ca(OH)_2 , que se sobrepõem às linhas de emissão e/ou absorção atômica do Ba

➤ Este tipo de interferência pode ser evitada através de mudanças de estequiometria e temperatura da chama

Produtos particulados que espalham a radiação

-Óxidos refratários de Ti, Zr e W: partículas com diâmetros maiores que o comprimento de onda da radiação.

-Combustão incompleta da matriz orgânica

Este tipo de interferência, embora também ocorra na chama, é crítica quando se emprega a atomização eletrotérmica.

Assim como a absorção molecular o espalhamento de luz é uma interferência espectral com origem na matriz da amostra e é chamada de efeito de fundo

Absorção do Background

❖ Não ocorre com muita frequência na AA por chama

❖ Absorção do background ocorre quando:

– O comprimento de onda é menor que 250 nm

– A quantidade de sólidos dissolvidos é maior que 1%

❖ A absorção do background é mais acentuada quando o analito está presente em baixas concentrações

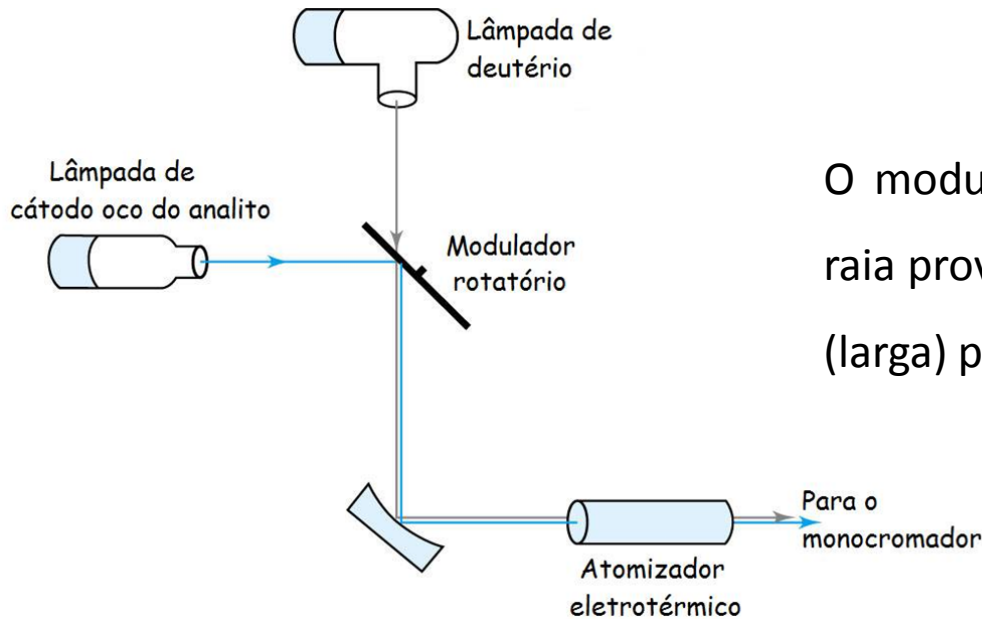
– Para baixos níveis de absorbância, mesmo uma pequena absorção do background irá proporcionalmente representar uma contribuição significativa em relação ao sinal total

Correção de fundo

- Elimina o efeito da “absorção” causada pela dispersão da radiação, compostos moleculares, etc .
- As três técnicas de correção de background mais utilizadas são:
 - Correção de fundo baseada na auto-absorção: Smith-Heftje
 - Correção por fonte contínua (Deutério)
 - Correção por efeito Zeeman

Fonte contínua

- ✓ Usa 2 lâmpadas, uma de arco de deutério de alta intensidade que emite continuamente em uma larga faixa de comprimentos de onda, e outra de cátodo oco do elemento a ser determinado.
- ✓ É usado em muitos instrumentos e é satisfatório para a correção do efeito de fundo.



O modulador rotatório alterna a incidência da radiação proveniente da LCO com a radiação contínua (larga) proveniente da lâmpada de D_2 .

Fonte contínua - vantagens

- ✓ Simples
- ✓ Baixo custo
- ✓ Não há perda de sensibilidade
- ✓ Não requer fontes primárias especiais
- ✓ Boa exatidão para a maioria das determinações por chama

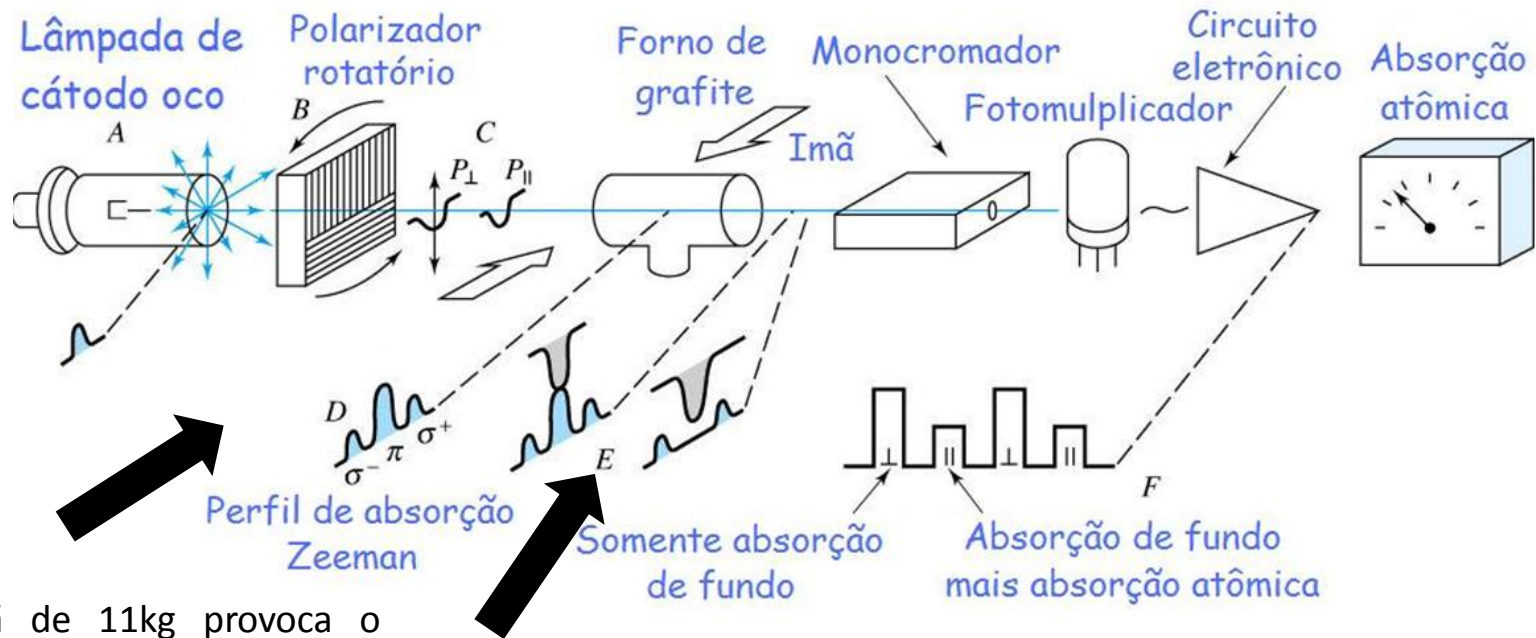
Fonte contínua - desvantagens

- ✓ Requer fonte de radiação adicional e eletrônica associada
- ✓ O corretor tradicional de deutério apresenta faixa de comprimento de onda limitado (perdas significativas acima de 320 nm). Para comprimentos de onda maiores pode ser necessário a fonte de tungstênio
- ✓ É necessário alinhar a fonte primária com a fonte contínua para obter correções exatas e precisas
- ✓ A intensidade da fonte primária e da fonte contínua devem ser aproximadamente iguais
- ✓ Pode ser inexato ou não adequado para correções de certas matrizes

Efeito Zeeman

Em um campo magnético intenso, os níveis de energia eletrônicos de um átomo dividem-se com produção de várias raias de absorção para a transição eletrônica.

Usada na absorção atômica de forno e pode reduzir a sensibilidade.



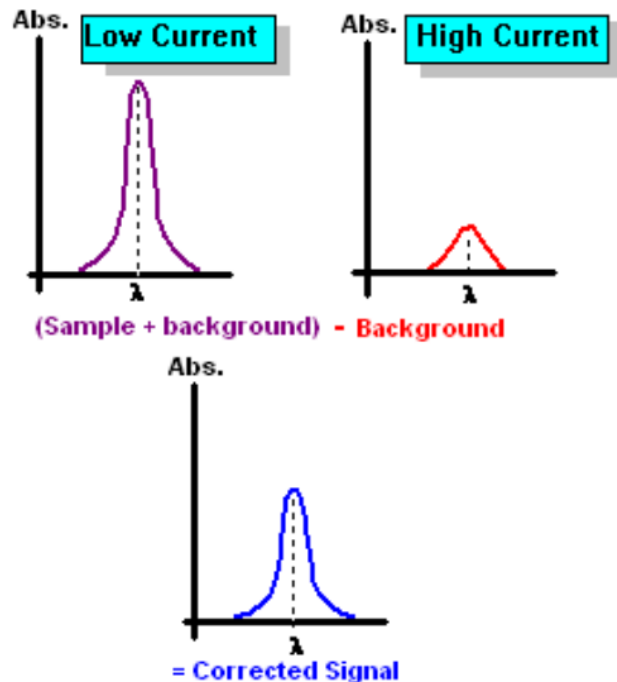
Um ímã de 11kg provoca o desdobramento dos níveis de energia eletrônico dos átomos.

Durante parte do ciclo com a radiação plano-polarizada, o analito e outras espécies absorvem. No outro ciclo somente as outras espécies absorvem.

Sistema Smith-Hieftje

Baseado na auto-absorção da radiação emitida pela LCO, quando operada em alta corrente:

- LCO baixa corrente (AA + BG)
- Pulso a alta corrente (ms)
- Correção é feita pela diferença entre os 2 sinais



Vantagens

- Simplicidade
- Correção em um amplo intervalo de comprimento de onda

Limitações

- Vida da lâmpada é reduzida
- Sistema possui somente uma fonte (problemas com alinhamento)

Aplicações

Elementos

Chama: ~64 elementos

Forno: ~55 elementos

Amostras

Ambiental: solos, águas, plantas, sedimentos...

Clínica: urina, cabelo, outros fluidos...

Alimentos: enlatados, sucos, ...

Industrial: fertilizantes, lubrificantes, minérios...

Análise quantitativa

Foi usado Mn como padrão interno para a medição de Fe por absorção atômica. Uma mistura padrão contendo $2,00 \mu\text{g Mn mL}^{-1}$ e $2,50 \mu\text{g Fe mL}^{-1}$ apresentou um quociente (sinal de Fe/sinal de Mn) = $1,05/1,00$. Foi preparada uma mistura com um volume de $6,00 \text{ mL}$ de mistura de $5,00 \text{ mL}$ de solução desconhecida de Fe com $1,00 \text{ mL}$ de uma solução contendo $13,5 \mu\text{g Mn mL}^{-1}$. A absorvância desta mistura no comprimento de onda do Mn foi $0,128$, e a absorvância no comprimento de onda do Fe foi $0,185$. Encontre a concentração molar da solução desconhecida de Fe.

Análise quantitativa

Foram medidas soluções de Ca^{2+} em água, cada uma delas contendo 1000 mg L^{-1} de cloreto de lantânio como agente de liberação, por absorção atômica de chama. Obtiveram-se os valores de absorbância a seguir. Estime o limite de detecção para Ca^{2+} neste procedimento analítico.

Absorbância	0,015	0,081	0,152	0,230	0,306
Concentração de Ca^{2+} (mg L^{-1})	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0