

# 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)

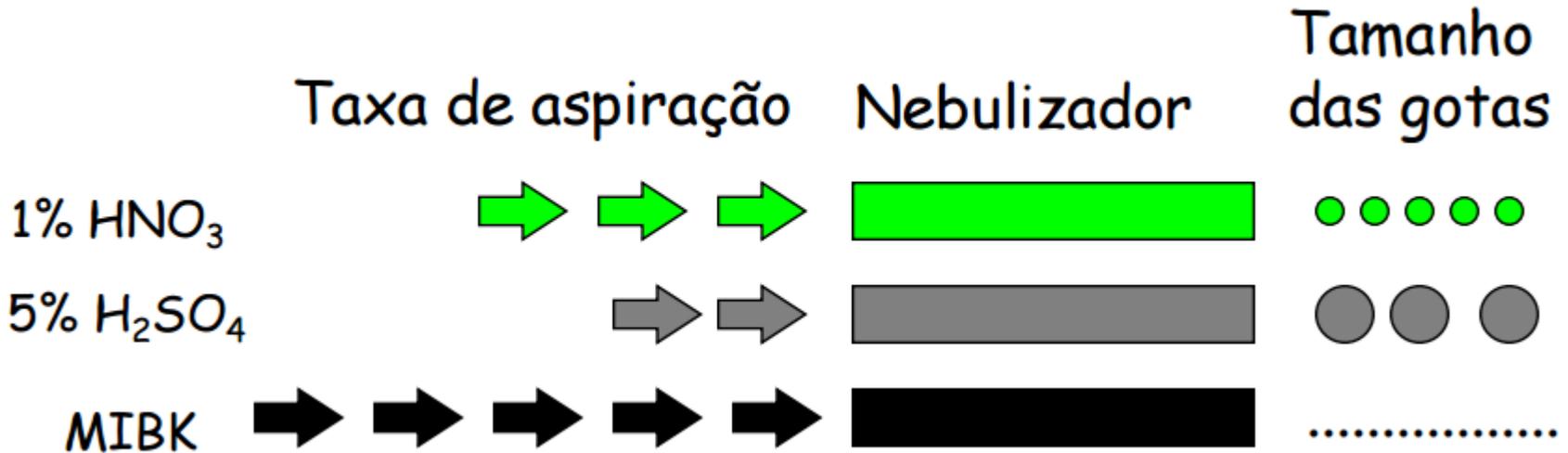
➤ Mudanças nas propriedades físicas das soluções

– Alimentação do nebulizador

- Densidade
- Viscosidade
- Tensão superficial

– Temperatura da chama

# Interferências de matriz

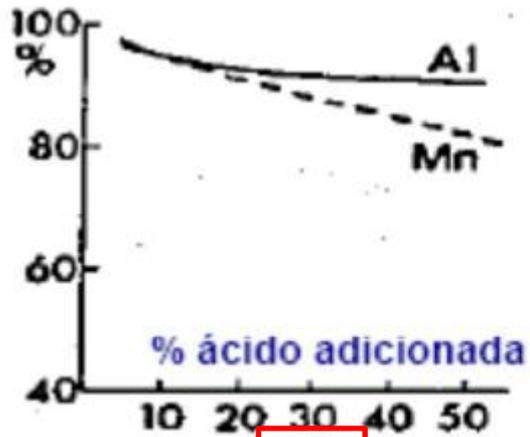


Viscosidade e a tensão superficial afetam a:

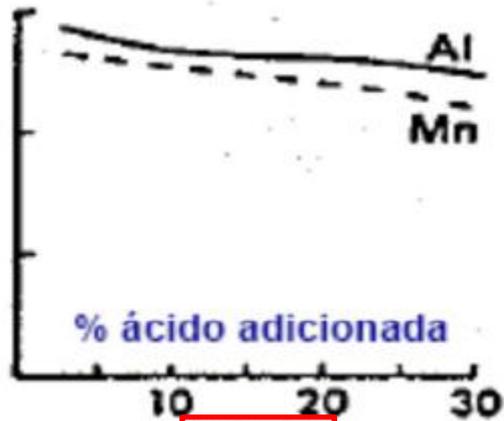
- Taxa de aspiração
- Tamanho das gotas
- Sensibilidade

# Interferências de matriz

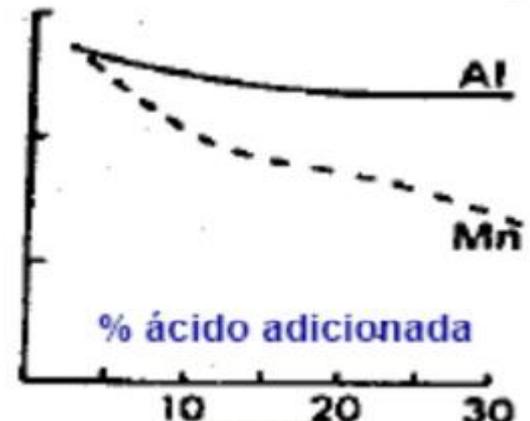
Tipos de ácidos empregados



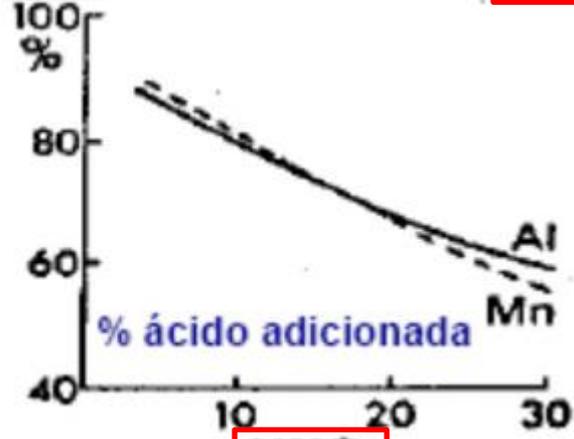
HCl



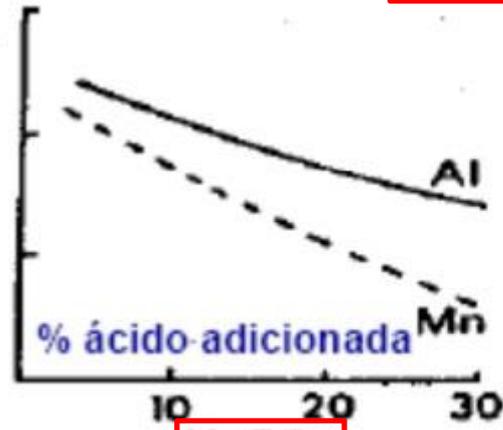
HClO<sub>4</sub>



H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>



HNO<sub>3</sub>



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

# Interferências de matriz

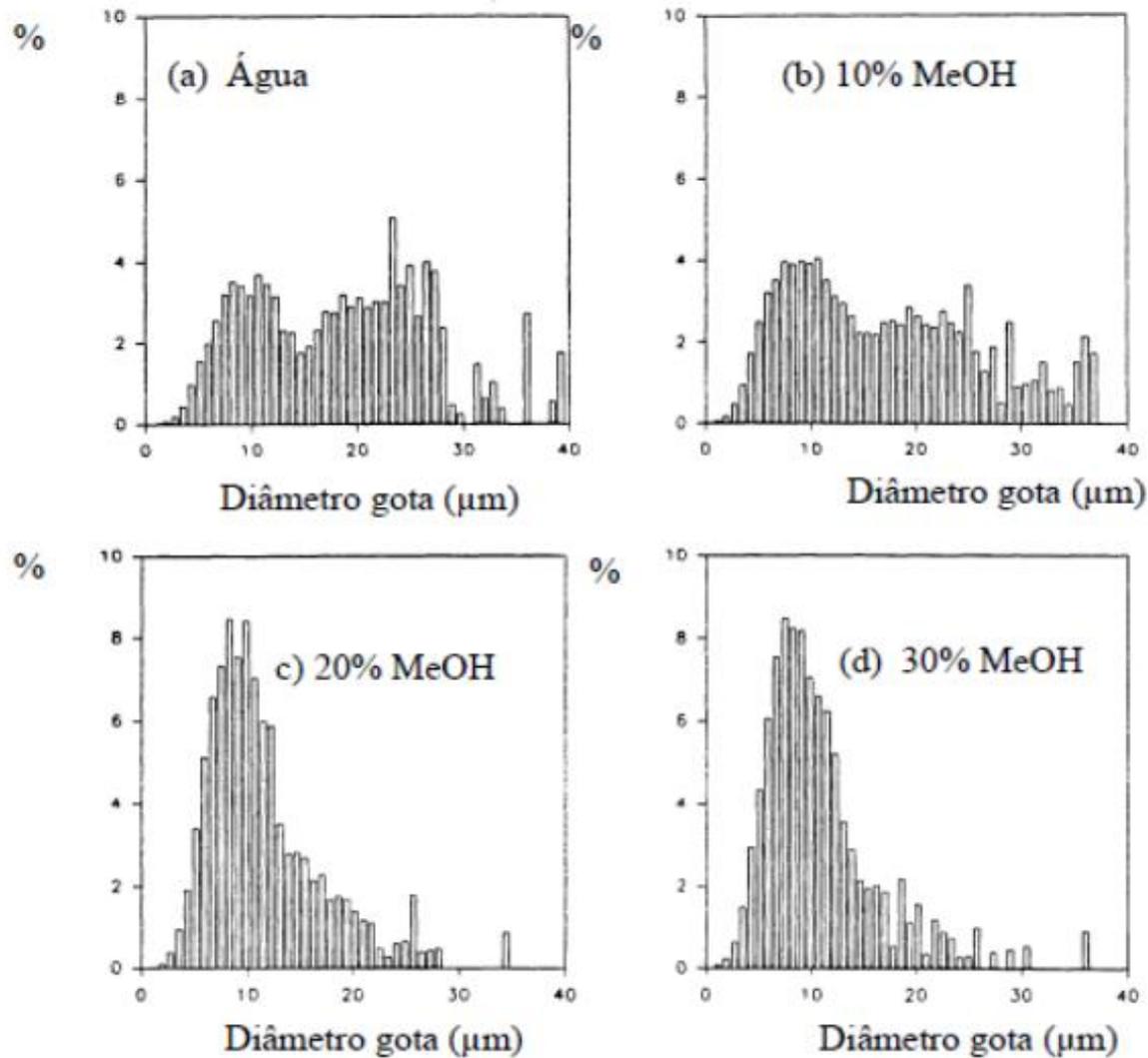


Figura 3.8 Efeito da concentração de metanol em solução aquosa na distribuição do tamanho de gotas.

# 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  $12 \text{ mg L}^{-1}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  reduzem a velocidade de atomização de analitos como o Ca, pela formação de partículas refratárias de  $\text{CaSO}_4$  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  $\text{PO}_4^{3-}$
- ❖ 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	$\lambda$ (nm)	Elemento	$\lambda$ (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

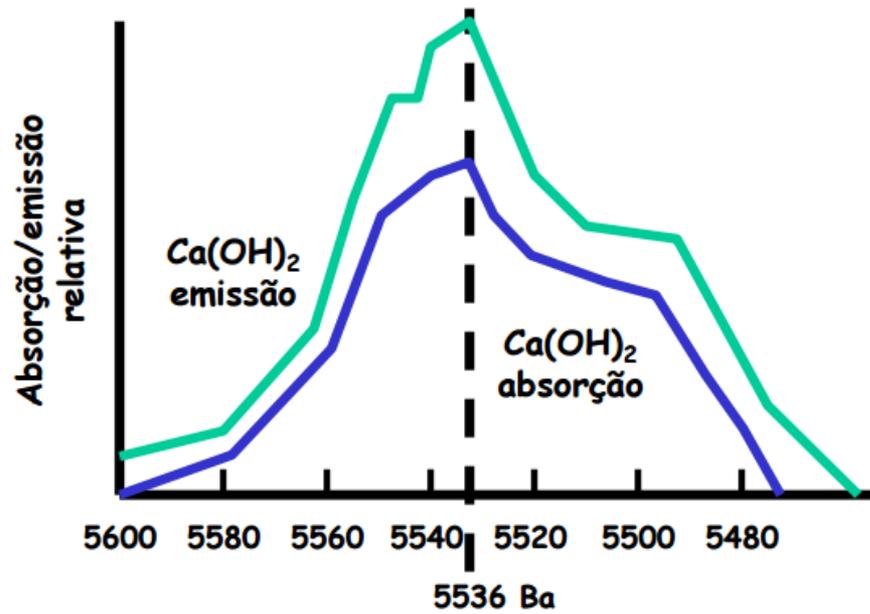
- Se possível, usar chama ar-acetileno

- 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  $\text{Ca(OH)}_2$ , 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

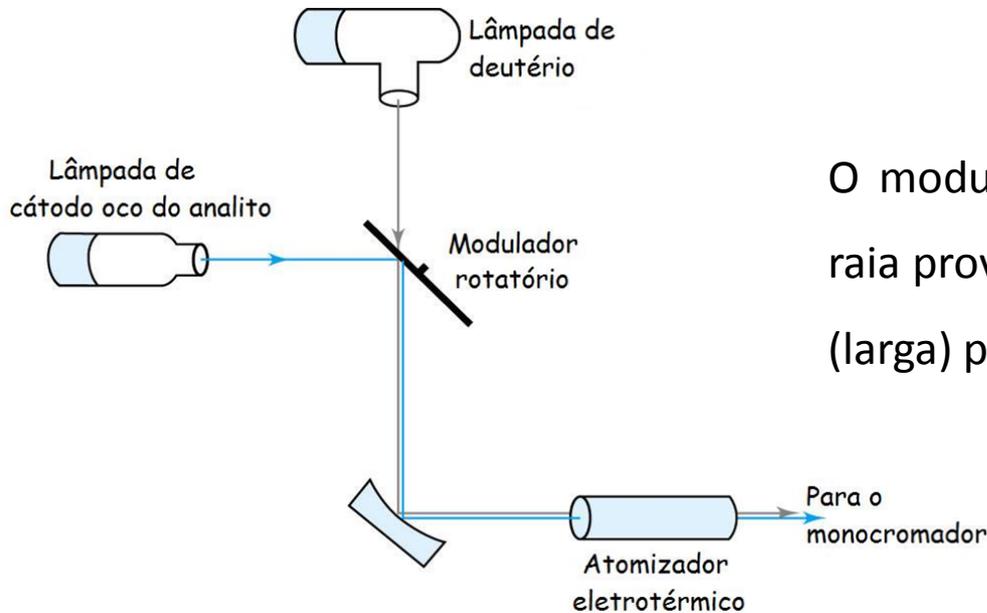
# Correção de fundo

- 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

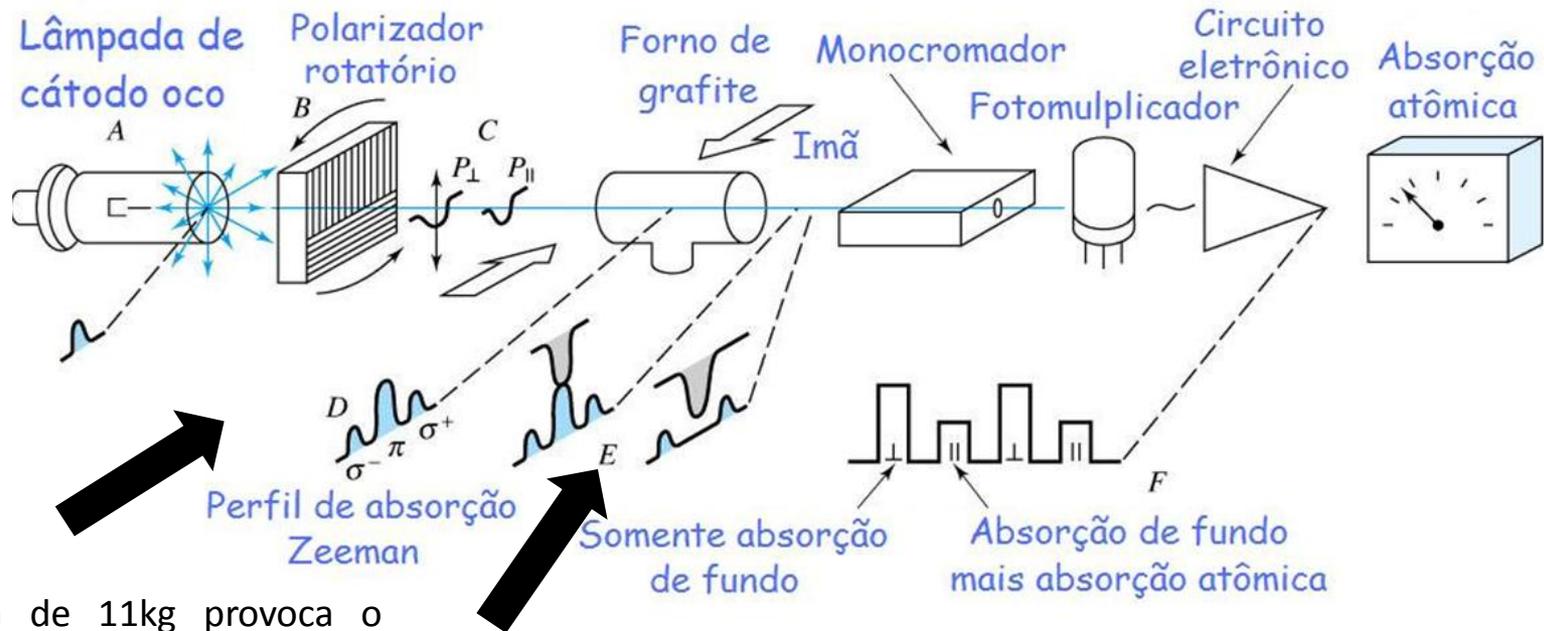
# Fonte contínua - desvantagens

- ✓ 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.



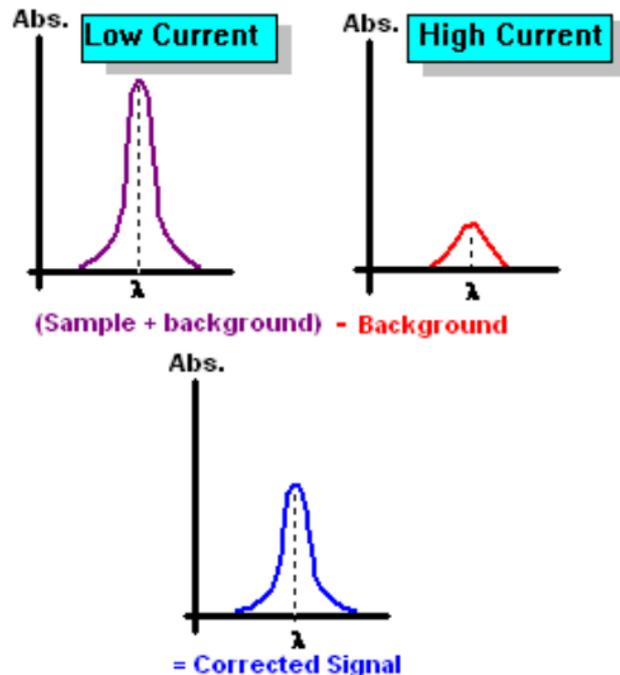
Um ímã de 11kg provoca o desdobramento dos níveis de energia eletrônico dos átomos.

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  $\text{Ca}^{2+}$  em água, cada uma delas contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  neste procedimento analítico.

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