



Disciplina: 7500043 -  
Análise Instrumental I

Ano: 2023/1

# Curso: Análise Instrumental I

Aula 3: Introdução à análises quantitativas.  
Componentes dos instrumentos ópticos

Professores da disciplina:

Laís Canniatti Brazaca

Emanuel Carrilho

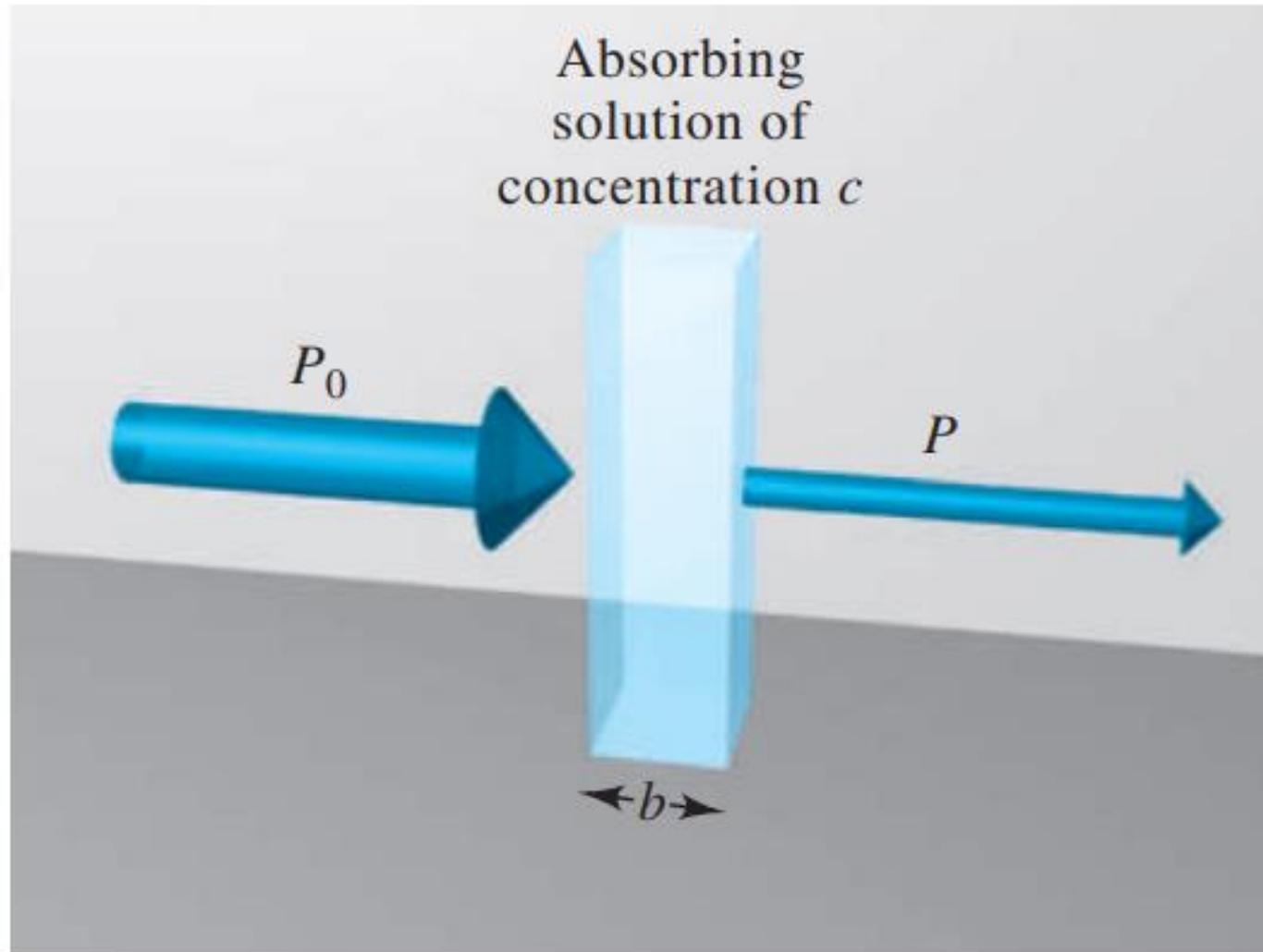
# Aspectos quantitativos de medições espectroquímicas

- Objetivo é medir a potência da radiação incidindo sobre uma área por unidade de tempo
- Em um instrumento, a potência radiante (P) é convertida em sinal elétrico (S):

$$S = kP + k_d$$

- Classes de métodos espectroquímicos

Classe	Potência Radiante Medida	Relação com concentração	Tipos de Métodos
Emissão	Emitida, $P_e$	$P_e = kc$	Emissão atômica
Luminescência	Luminescente, $P_l$	$P_l = kc$	Fluorescência, fosforescência e quimilumin. atômica e molecular
Espalhamento	Espalhada, $P_{esp}$	$P_{esp} = kc$	Espalhamento Raman e turbidimetria
Absorção	Incidente, $P_o$ e transmitida, $P$	$-\log P/P_o = kc$	Absorção molecular e atômica



$$T = \frac{P}{P_0}$$

$$A = \log \frac{P_0}{P}$$

# Métodos de absorção

- É necessário a determinação da potência radiante em duas situações:
  - Antes do analito ( $P_0$ )
  - Depois do analito ( $P$ )
- A relação entre  $P_0$  e  $P$  pode ser expressa em termos de
  - Transmitância
  - Absorbância

$$T = P/P_0$$

$$\%T = P/P_0 \times 100\%$$

$$A = -\log_{10} T = \log P_0/P$$

Microsoft Excel - 1 - Cálculo de absorbância (A).xls							
Arquivo Editar Exibir Inserir Formatar Ferramentas Dados Janela Ajuda							
D6 fx							
	A	B	C	D	E	F	
1	<b>Cálculo da absorbância a partir da transmitância</b>						
2	%T	T	A				
3	0,1	0,001	3,000				
4	1,0	0,010	2,000				
5	5,0	0,050	1,301				
6	10,0	0,100	1,000				
7	20,0	0,200	0,699				
8	30,0	0,300	0,523				
9	40,0	0,400	0,398				
10	50,0	0,500	0,301				
11	60,0	0,600	0,222				
12	70,0	0,700	0,155				
13	80,0	0,800	0,097				
14	90,0	0,900	0,046				
15	100,0	1,000	0,000				
16							
17	<b>Fórmulas utilizadas</b>						
18	<b>células da:</b>			<b>Observações:</b>			
19	coluna B	<b>=A3/100</b>		<i>converte %T em T</i>			
20	coluna C	<b>=-LOG(B3)</b>		<i>converte T em A</i>			
21	ou						
22	coluna C	<b>=2+(-LOG(A3))</b>		<i>converte %T diretamente em A</i>			
23							
24							

# Lei de Beer

- Para uma radiação monocromática

$$A = abc$$

**a = absorvidade [L g<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]**

**b = caminho ótico [cm]**

**c = concentração [g L<sup>-1</sup>]**

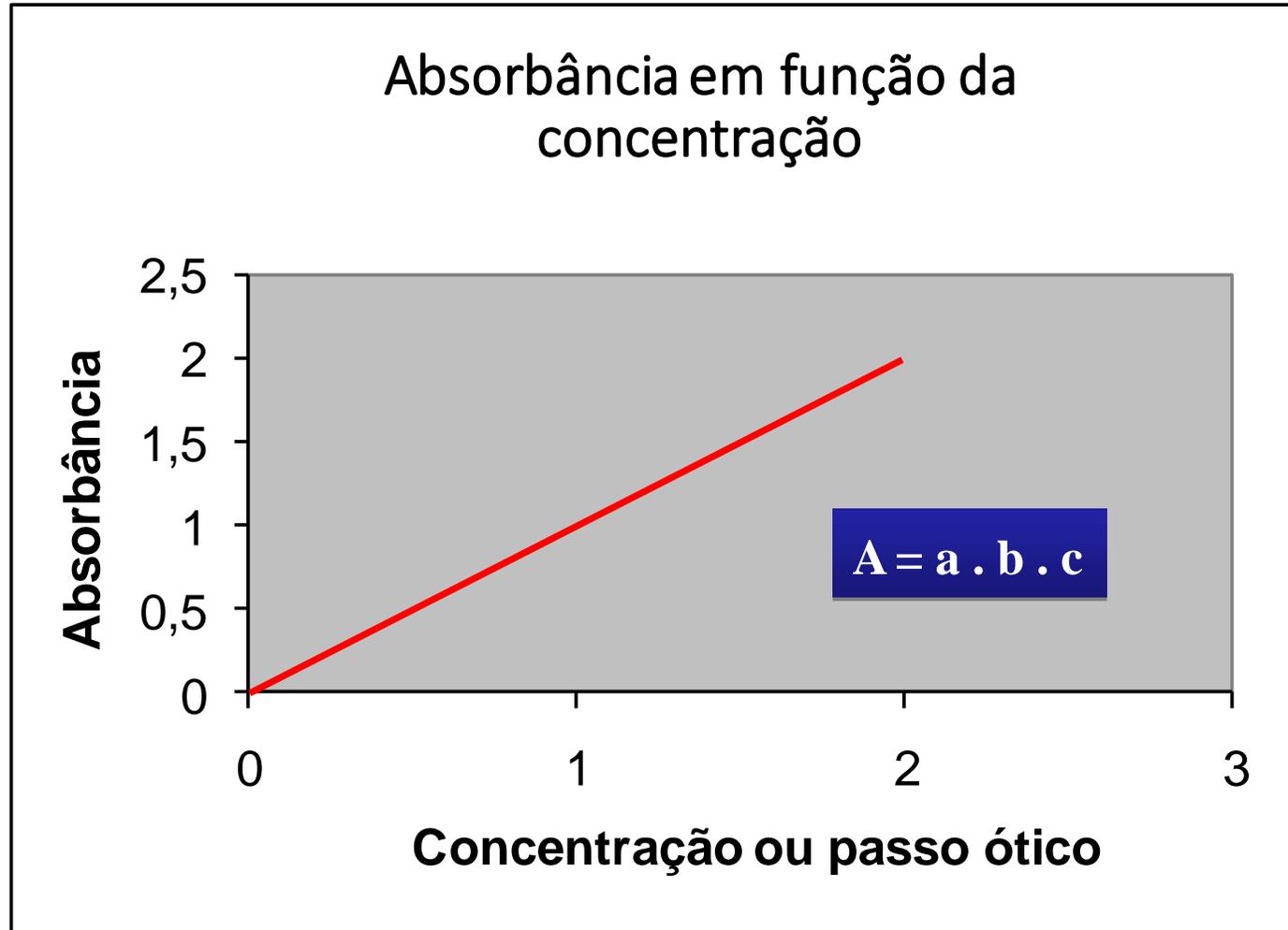
$$A = \epsilon bc$$

**$\epsilon$  = absorvidade molar [L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>]**

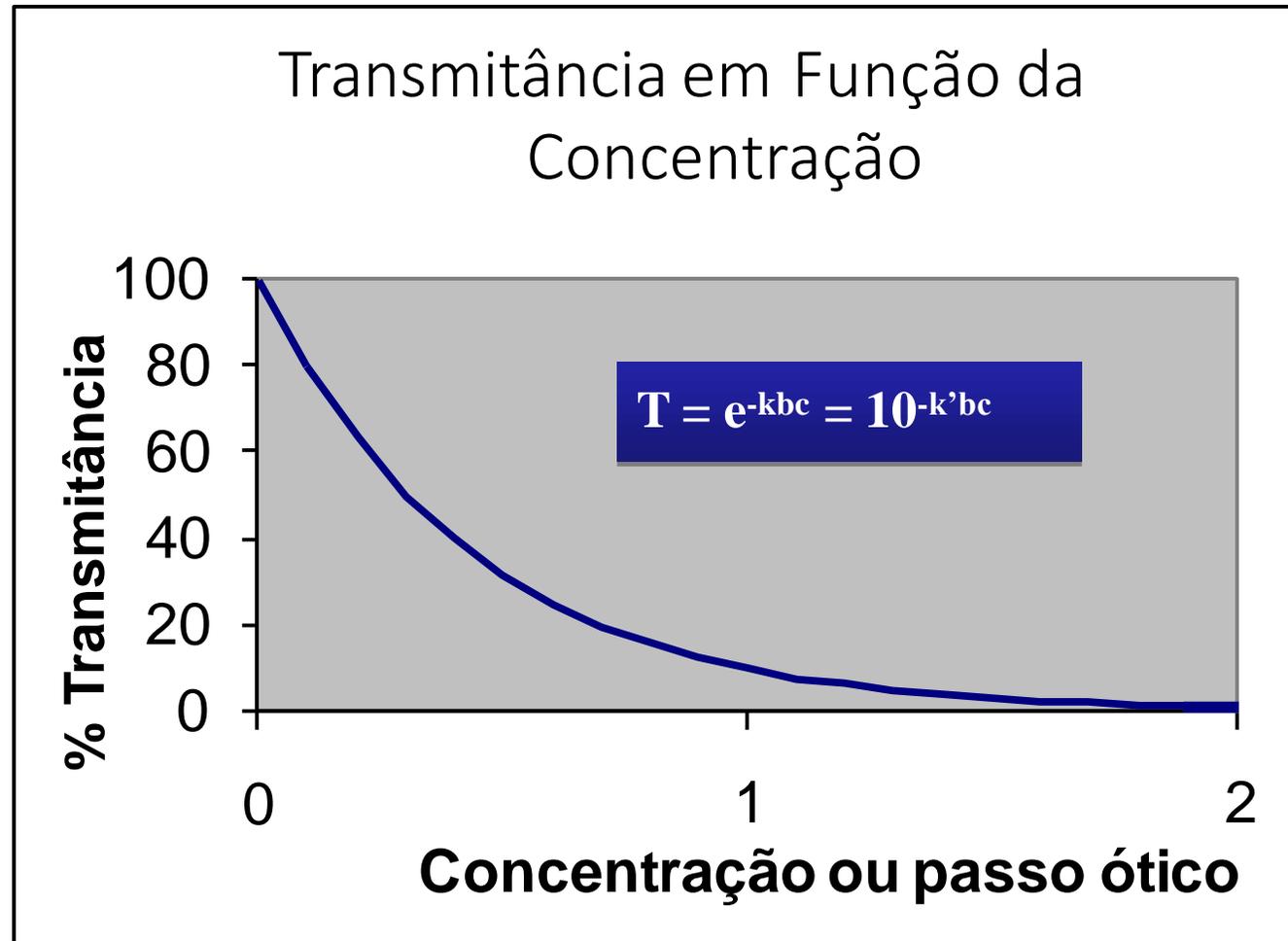
**b = caminho ótico [cm]**

**c = concentração [mol L<sup>-1</sup>]**

# Absorbância em função da concentração



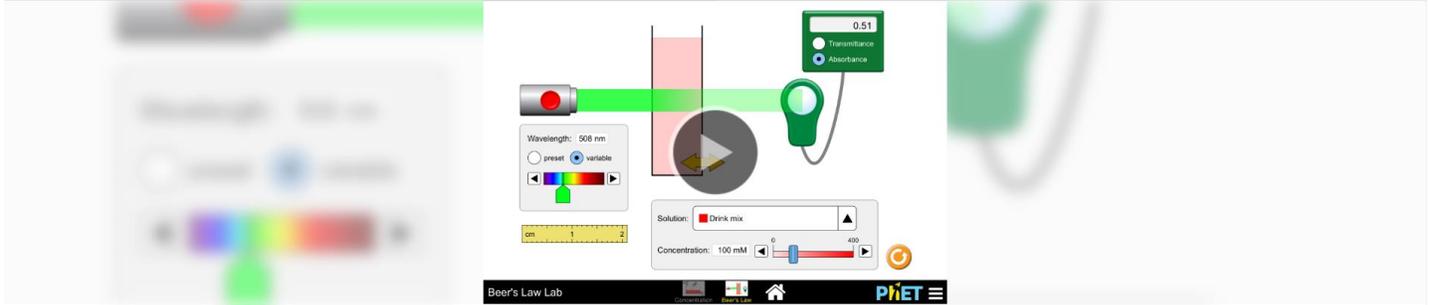
# Transmitância em função da concentração



# Lei de Beer

- Simulação

<https://phet.colorado.edu/en/simulations/beers-law-lab>

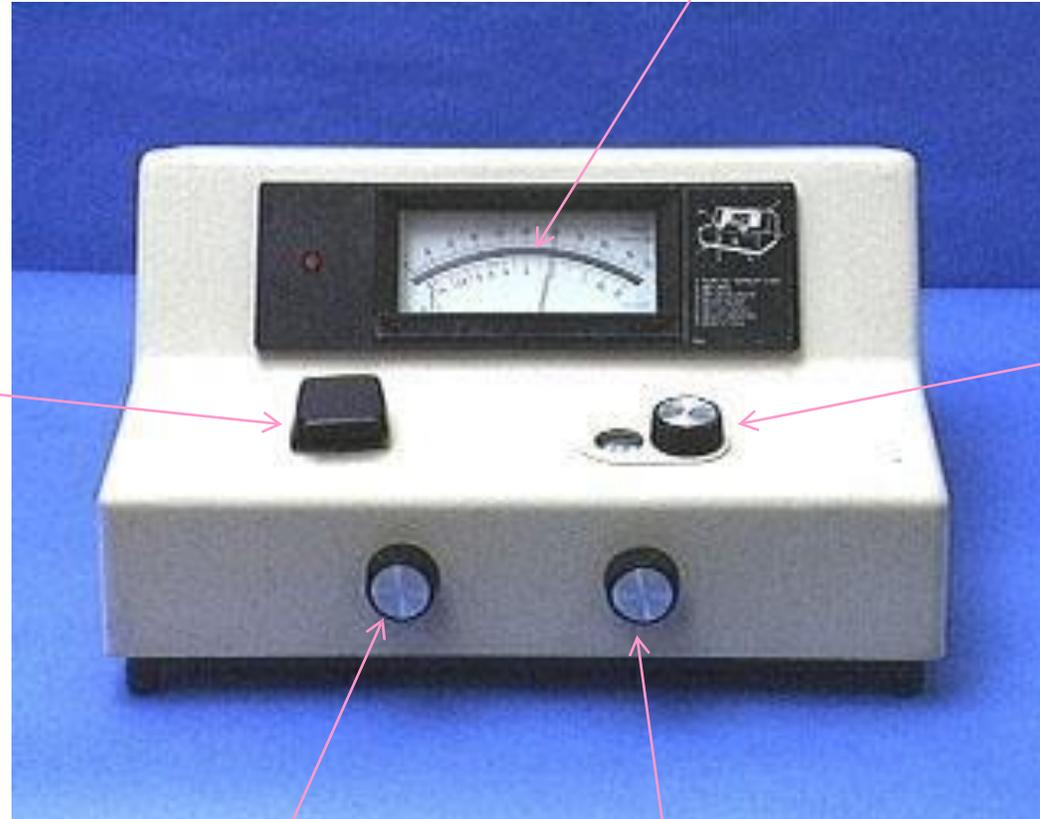


The screenshot shows the PhET Beer's Law Lab simulation interface. At the top left is the PhET logo (University of Colorado Boulder) and the text 'INTERACTIVE SIMULATIONS'. On the top right are navigation links: SIMULATIONS, TEACHING, RESEARCH, INITIATIVES, and a DONATE button. The main simulation area features a central diagram of a light beam passing through a pink liquid in a cuvette. A green detector is positioned to the right, displaying a reading of 0.51. Below the cuvette is a play button. To the left of the cuvette, there are controls for 'Wavelength: 508 nm' with 'preset' and 'variable' options, and a color spectrum slider. Below that is a ruler showing 1 cm. To the right of the cuvette, there are controls for 'Solution: Drink mix' and 'Concentration: 100 mM' with a slider ranging from 0 to 400. A 'Beer's Law Lab' title bar is at the bottom of the simulation area. Below the simulation area, there are social media icons (download, code, user, Facebook, Twitter) and a navigation menu with links: About, Teaching Resources, Activities, Translations, and Credits. At the bottom, there are three small thumbnail images of the simulation and the text 'Topics'. On the far right, there is a logo for 'GORDON AND BETTY MOORE FOUNDATION' with the text 'PhET is supported in part by' above it.

# Componentes dos instrumentos ópticos

Leitura de absorvância/transmitância

Local p/  
amostra

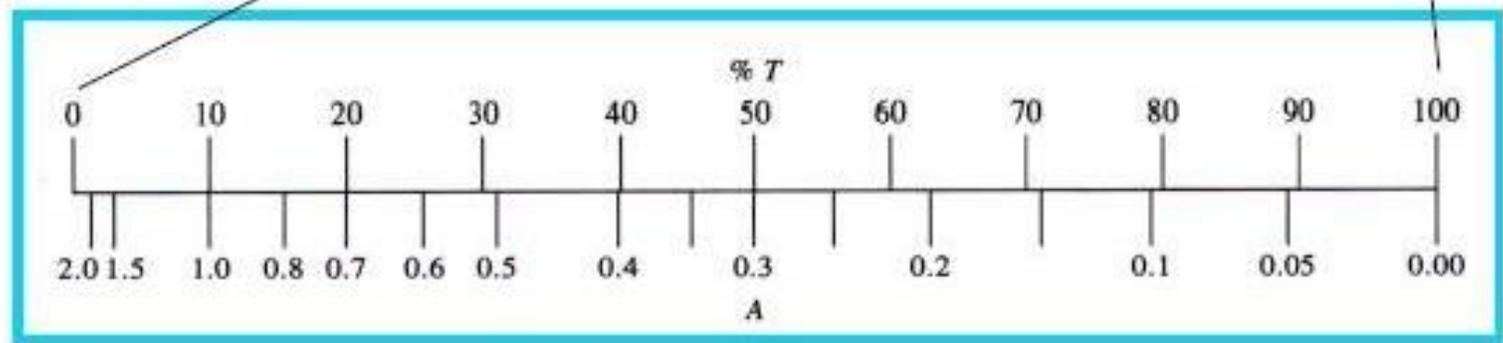
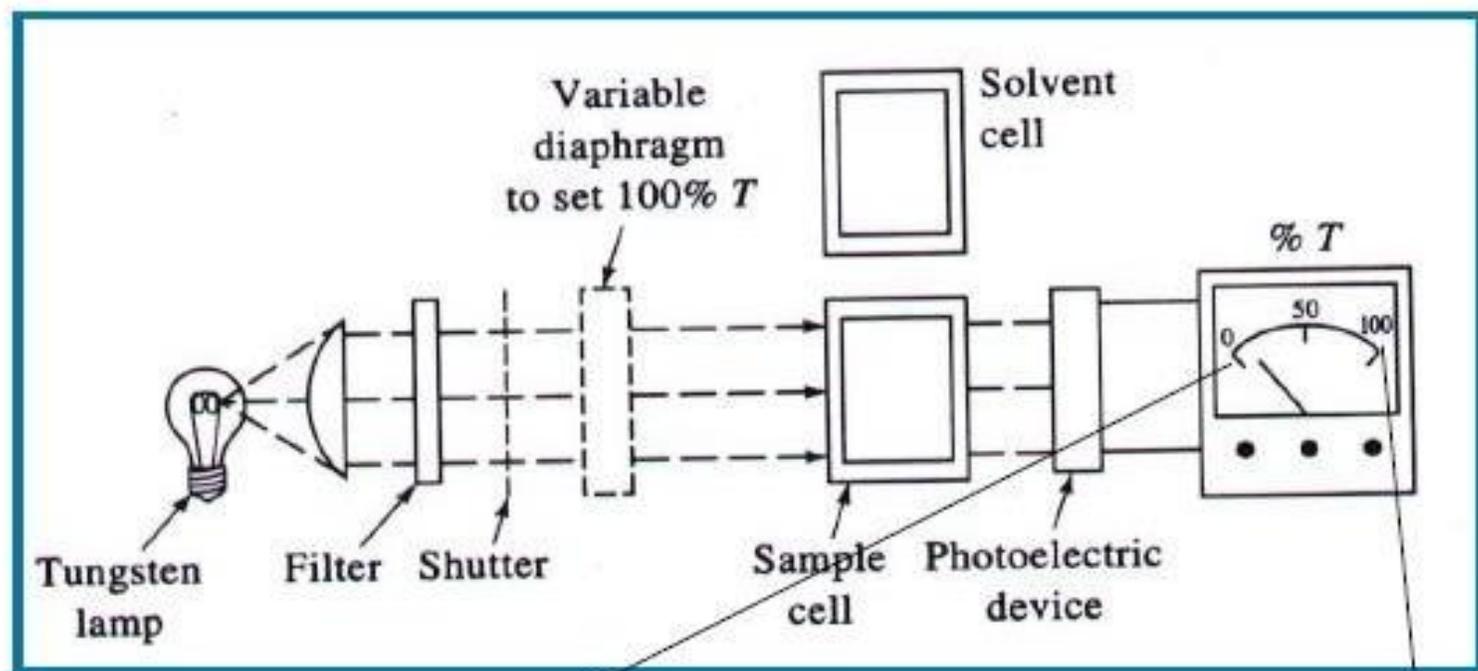


Seletor de  
comprimento  
de onda

Ajuste do zero

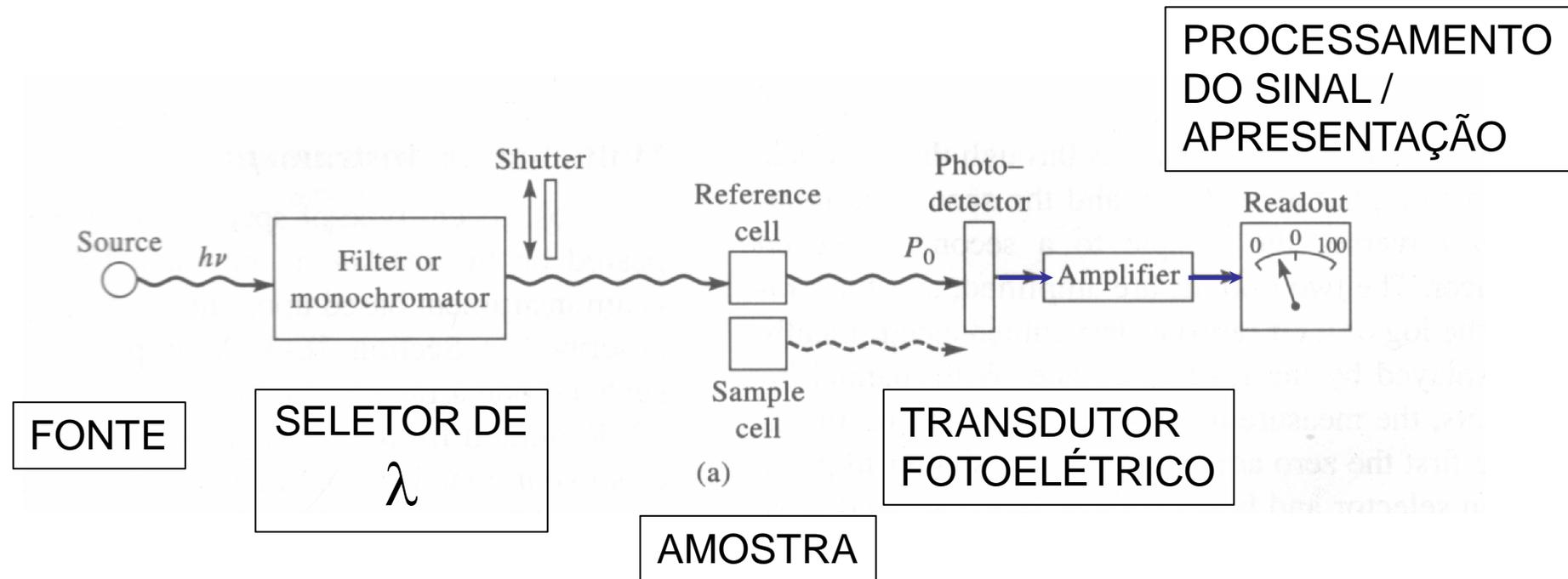
Ajuste do 100% de transmitância

## Espectrofotômetro



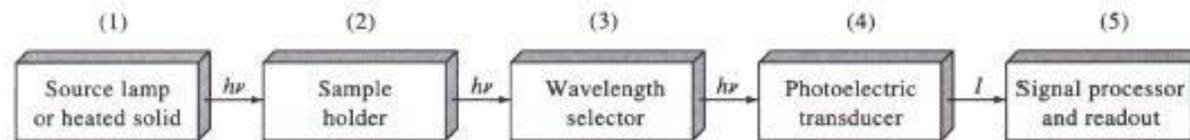
# Diagrama de blocos

- Colorimetria fotoelétrica (fotômetro Vis)
- Espectrofotometria UV/Vis

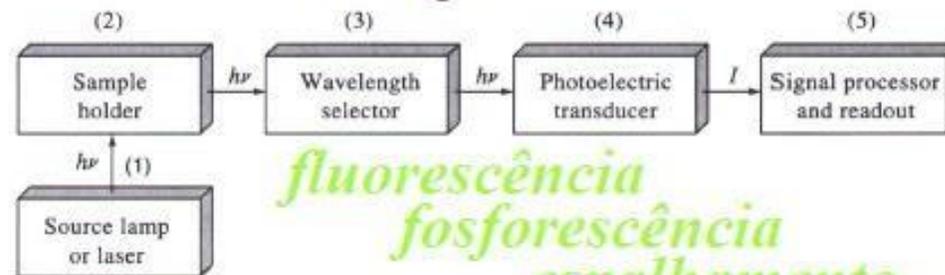


# Componentes de instrumentos ópticos

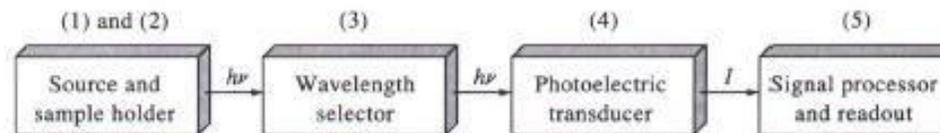
- Desenho geral de equipamentos ópticos
  - Características similares somente entre UV-Vis-IV



*absorção*

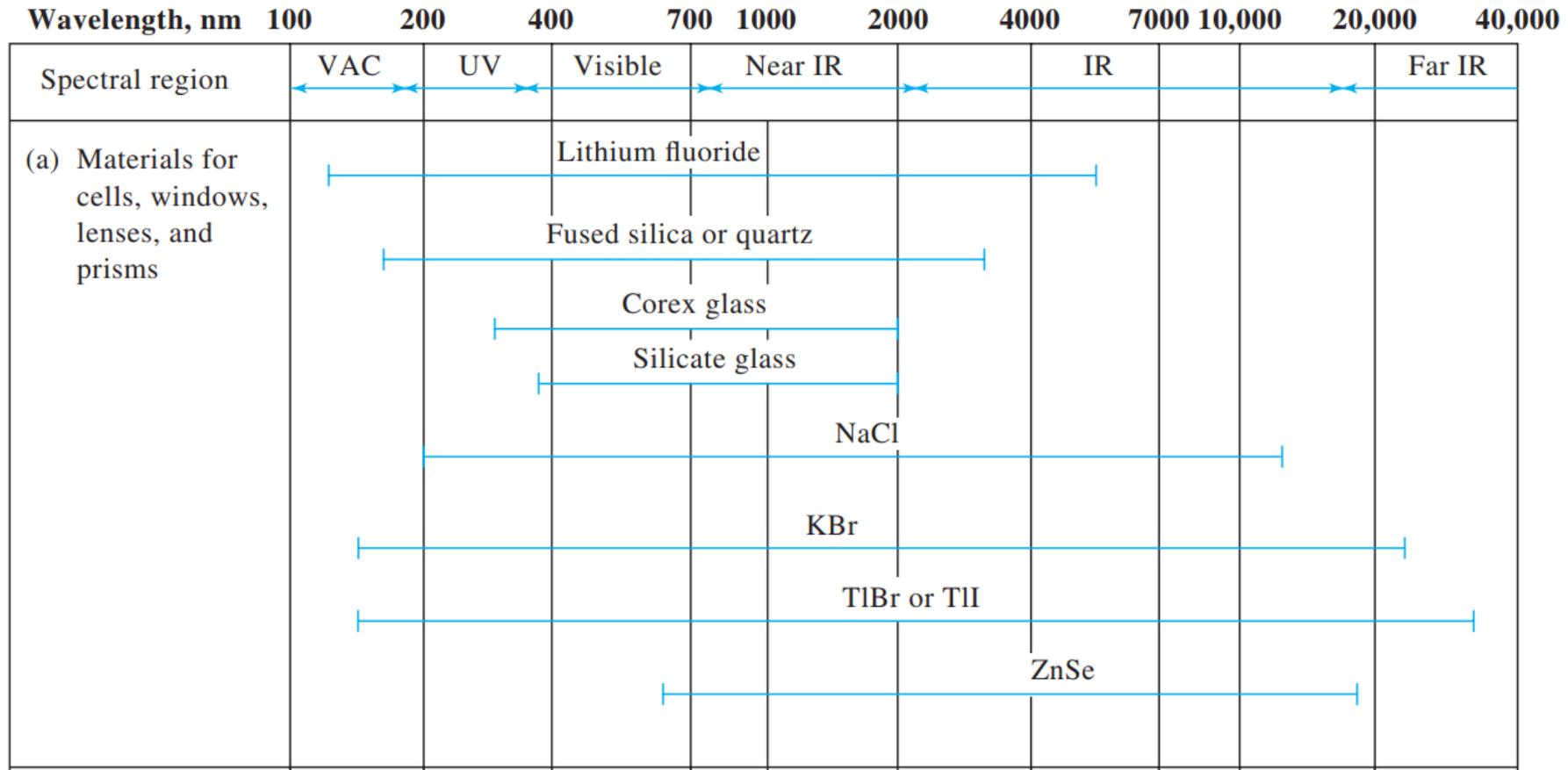


*fluorescência*  
*fosforescência*  
*espalhamento*



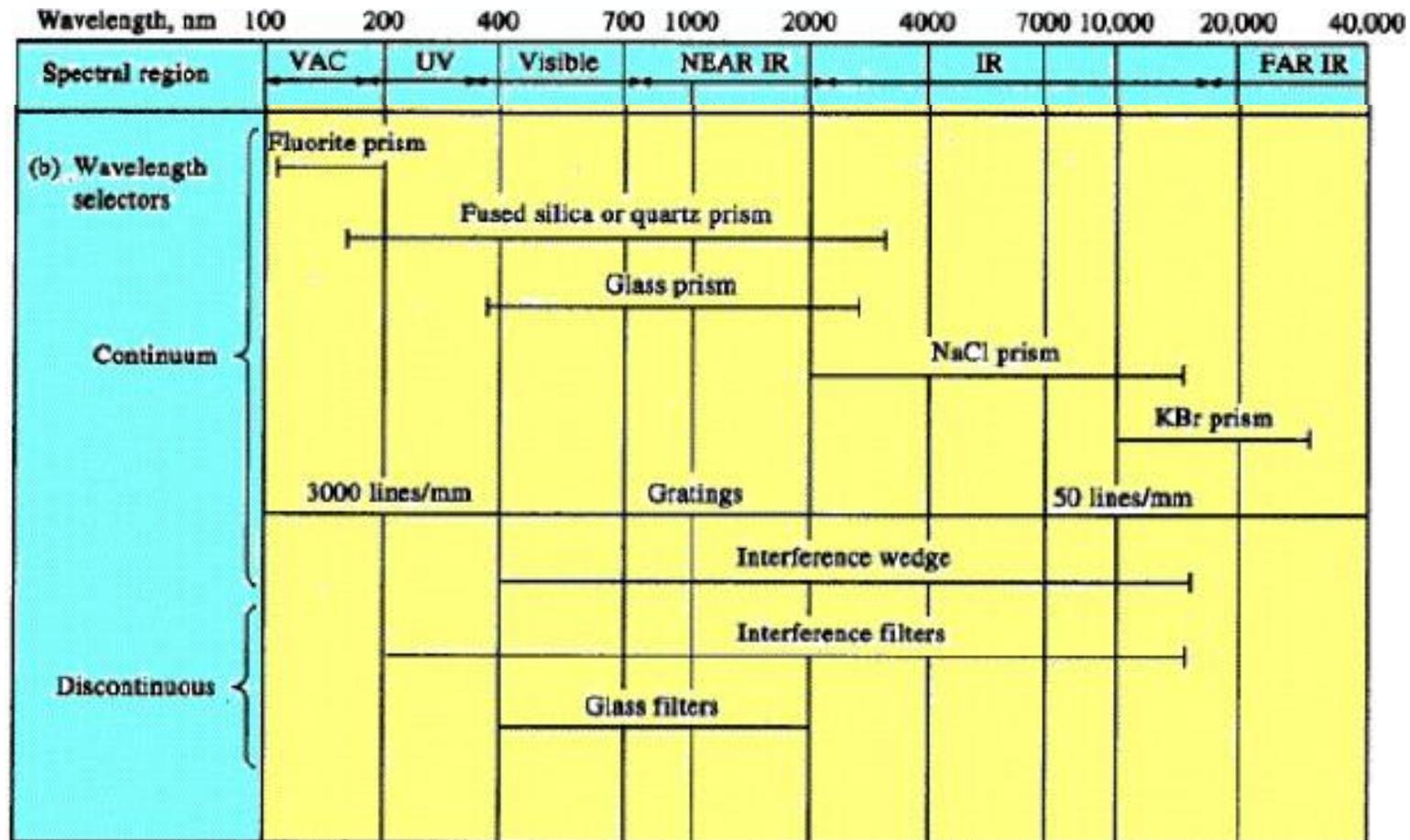
*emissão e quimiluminescência*

# Materiais ópticos

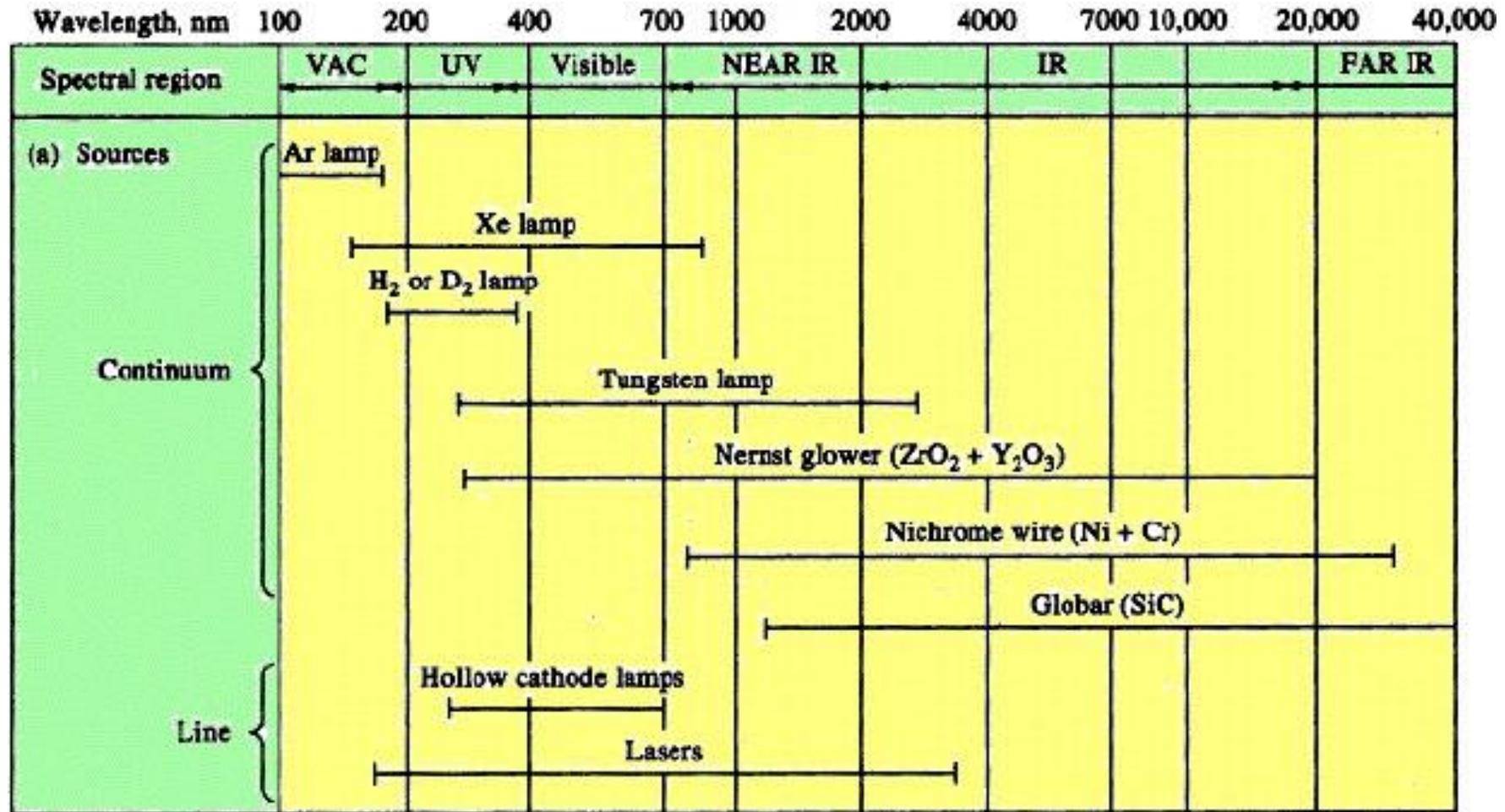


# Materiais ópticos

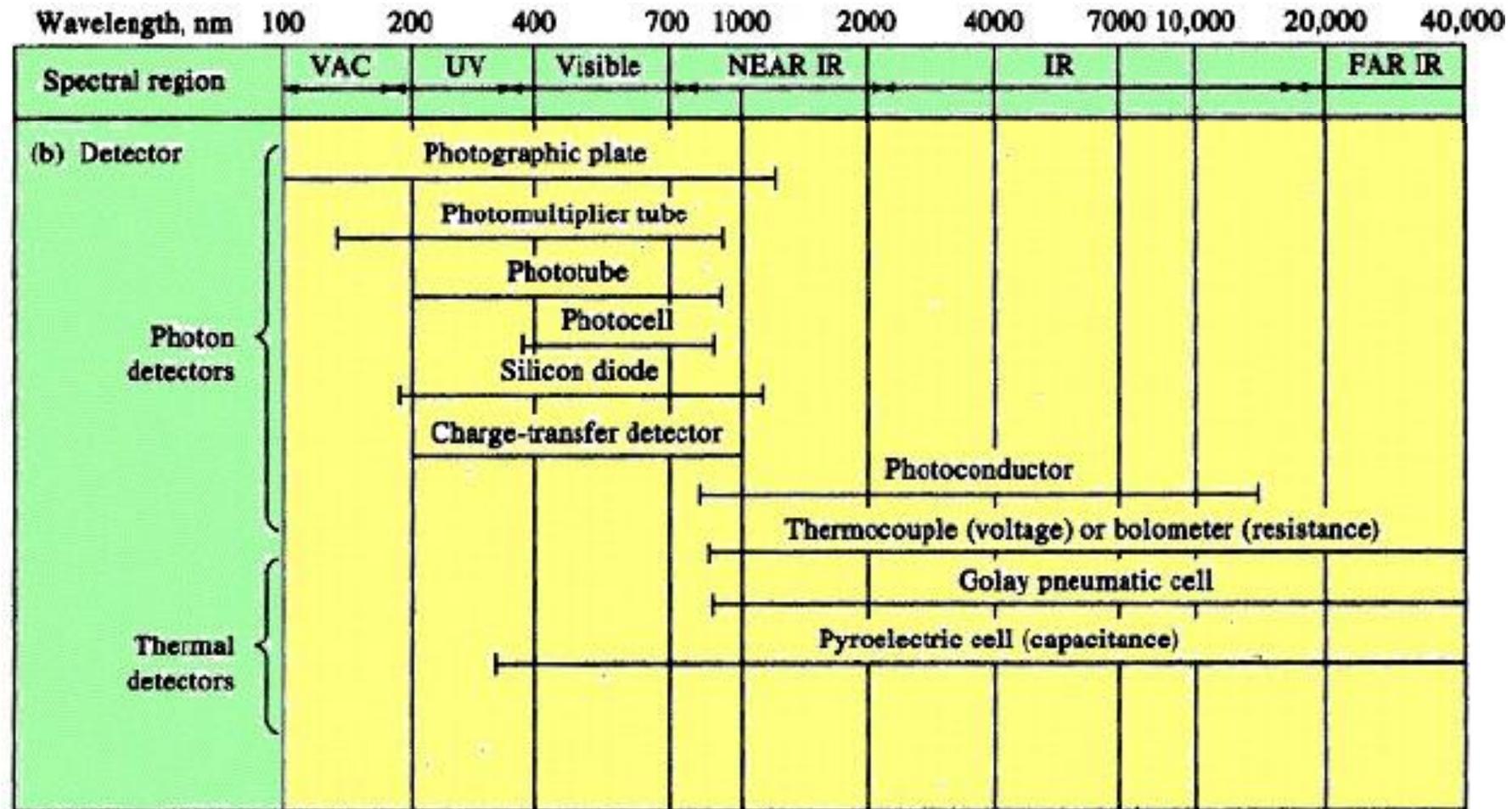
- Seletores de comprimento de onda



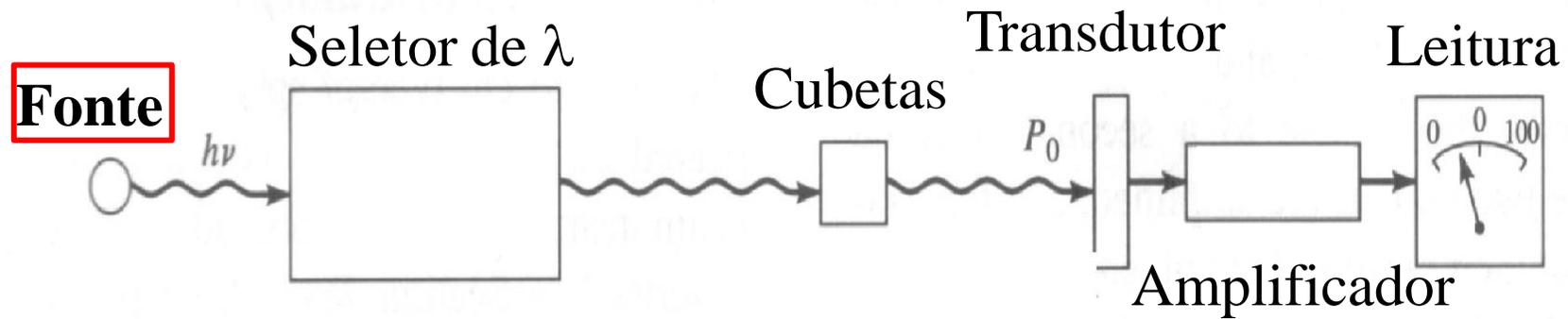
# Fontes e detectores



# Fontes e detectores

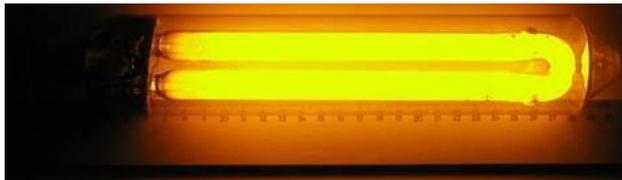


# 1. Fontes de radiação



# Fontes de radiação

- Deve produzir um feixe de radiação com potência e estabilidade adequadas
  - Fontes contínuas
    - Lâmpadas de gás – argônio, xenônio, mercúrio
    - Lâmpadas de filamento – tungstênio
  - Fontes de linhas
    - Lâmpadas de vapor de sódio e mercúrio
    - Lâmpadas de cátodo oco



Fonte:

[http://wapedia.mobi/pt/L%C3%A2mpada\\_de\\_vapor\\_de\\_s%C3%B3dio](http://wapedia.mobi/pt/L%C3%A2mpada_de_vapor_de_s%C3%B3dio)

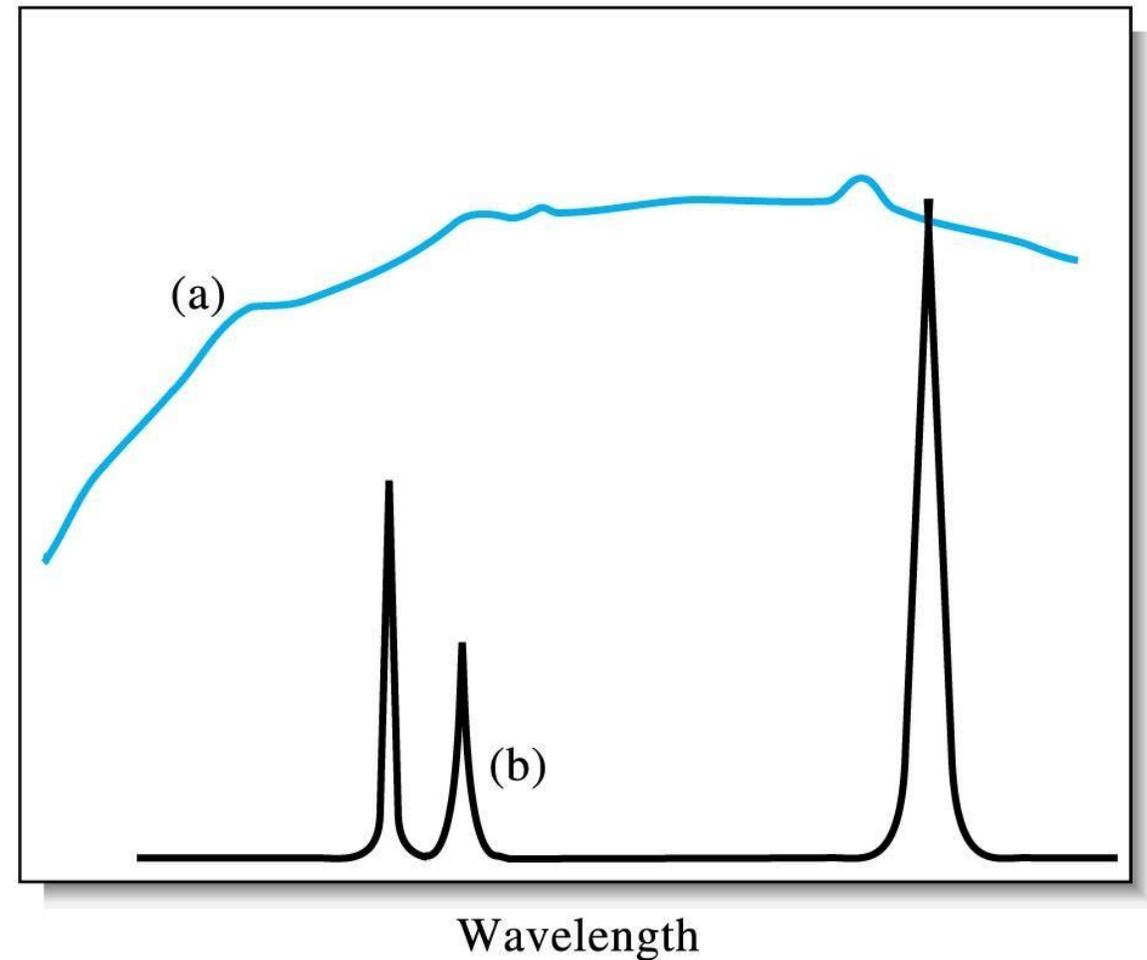
**Table 10.3** Common Sources of Electromagnetic Radiation for Spectroscopy

Source	Wavelength Region	Useful for
H <sub>2</sub> and D <sub>2</sub> lamp	continuum source from 160–380 nm	UV molecular absorption
tungsten lamp	continuum source from 320–2400 nm	Vis molecular absorption
Xe arc lamp	continuum source from 200–1000 nm	molecular fluorescence
Nernst glower	continuum source from 0.4–20 $\mu\text{m}$	IR molecular absorption
globar	continuum source from 1–40 $\mu\text{m}$	IR molecular absorption
nichrome wire	continuum source from 0.75–20 $\mu\text{m}$	IR molecular absorption
hollow cathode lamp	line source in UV/Vis	atomic absorption
Hg vapor lamp	line source in UV/Vis	molecular fluorescence
laser	line source in UV/Vis	atomic and molecular absorption, fluorescence and scattering

*Abbreviations:* UV: ultraviolet; Vis: visible; IR: infrared.

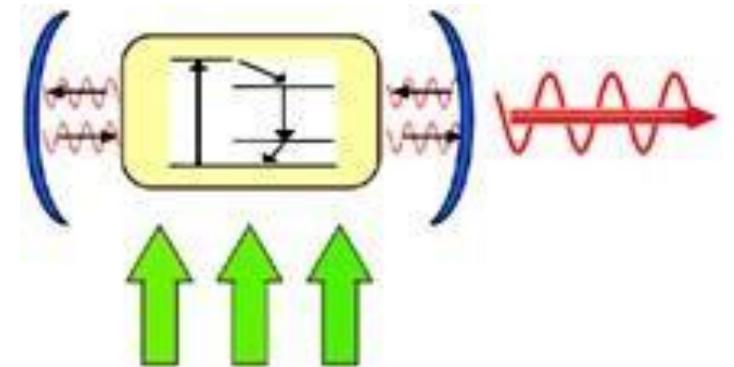
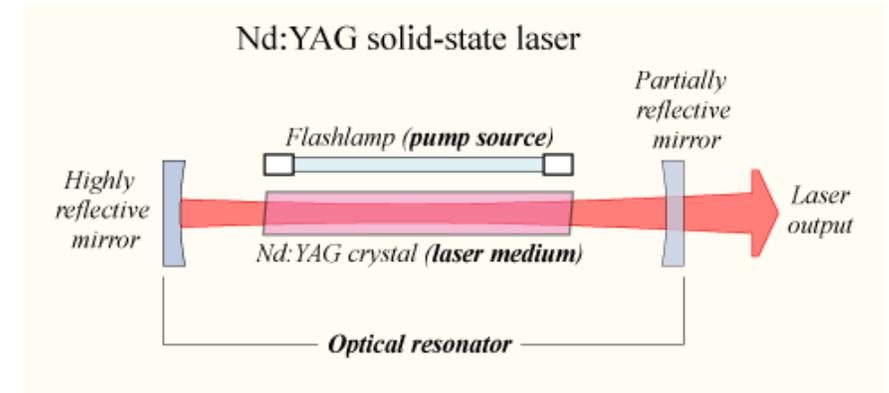
# Fontes de radiação

- Fonte contínua
- Fonte de linhas (descontínua)

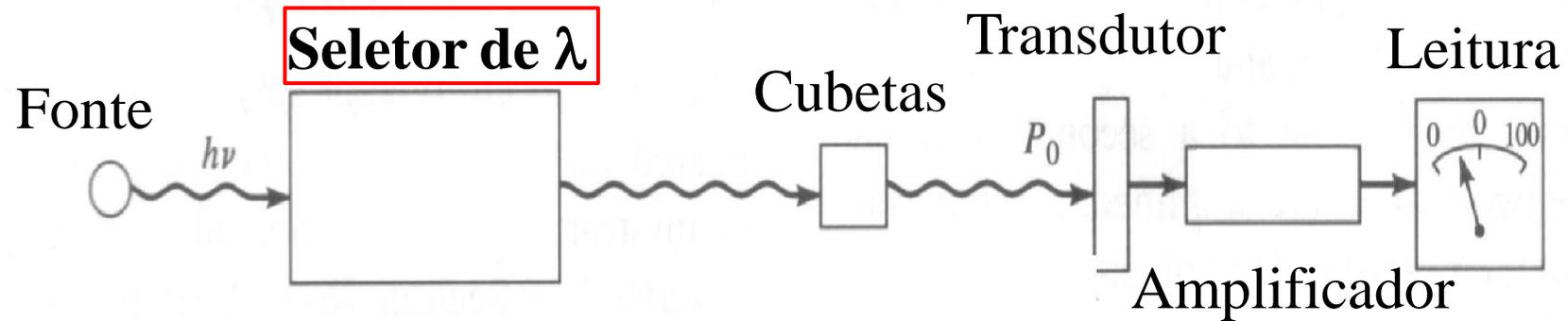


# Fontes de laser

- Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
- Alta intensidade
- Especialmente reduzidos
- Altamente monocromático
- Altamente coerente
- Pulsado
- Contínuo
- Número reduzido de comprimentos de onda



## 2. Seletores de comprimento de onda

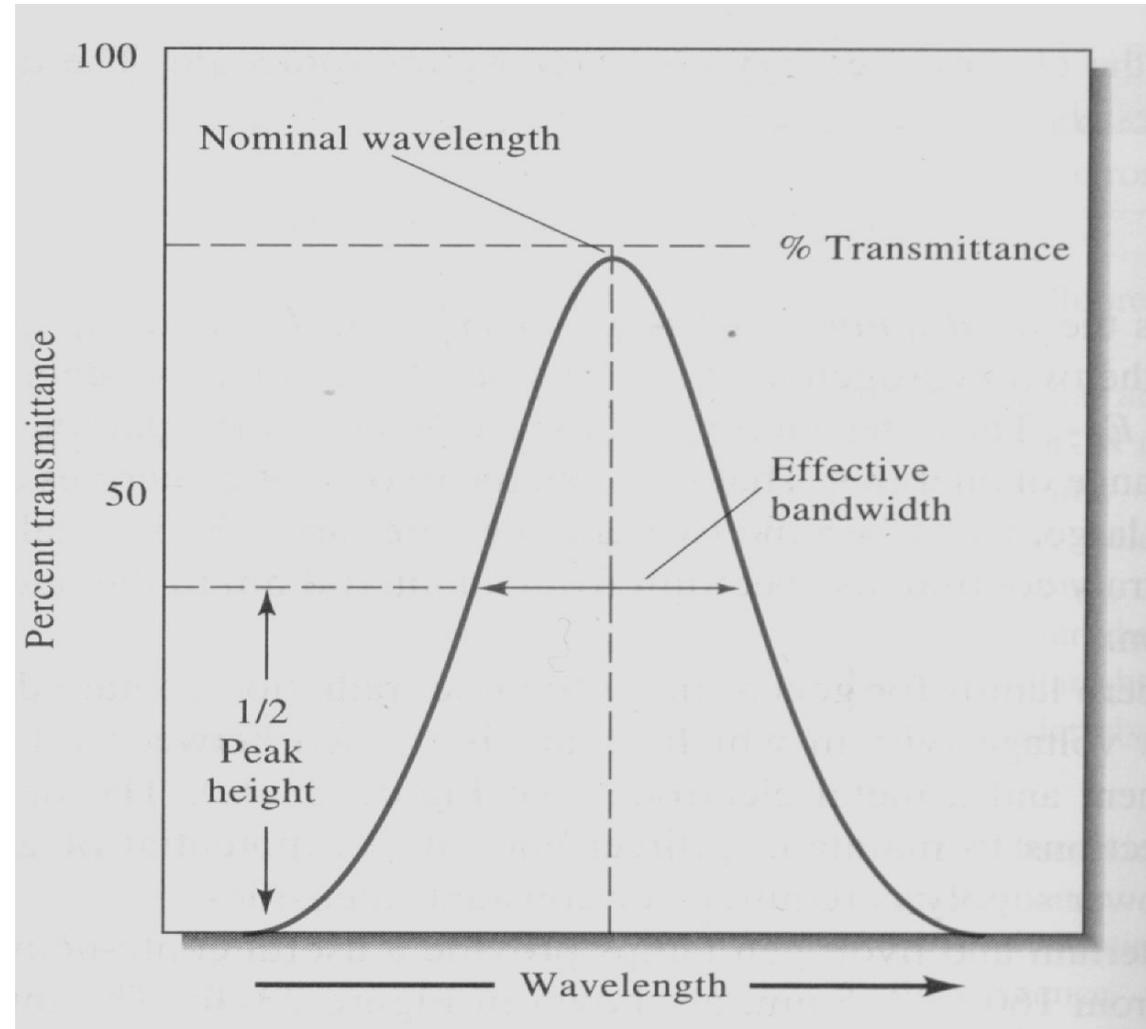


# Seletores de comprimento de onda

- Para a maioria das análises espectroscópicas é fundamental obter uma faixa discreta e estreita de comprimentos de ondas → banda
- Obtendo-se uma largura de banda estreita:
  - Seletividade na análise
  - Fundamental para a linearidade em função da concentração
- Porém:
  - Radiação monocromática longe da idealidade;
  - A distribuição da radiação é geralmente gaussiana na saída de um seletor
  - Largura de banda efetiva → largura a meia altura
- Dois tipos:
  - Filtros
  - Monocromadores

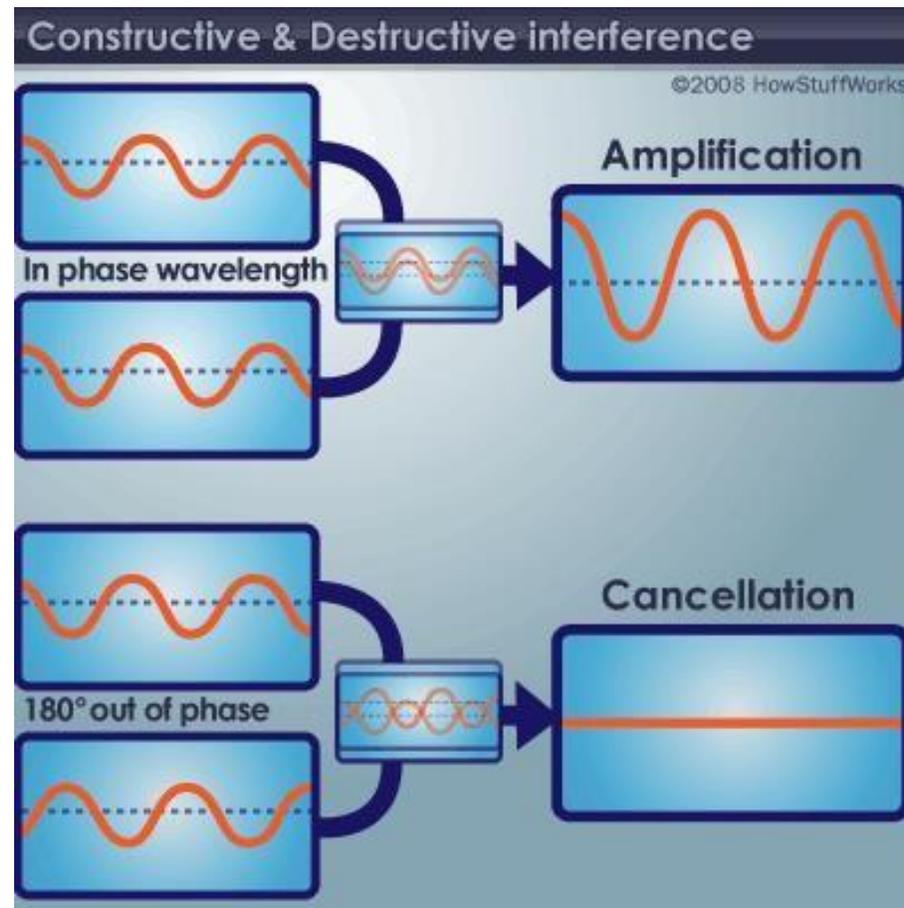
# Seletores de comprimento de onda

- Largura espectral



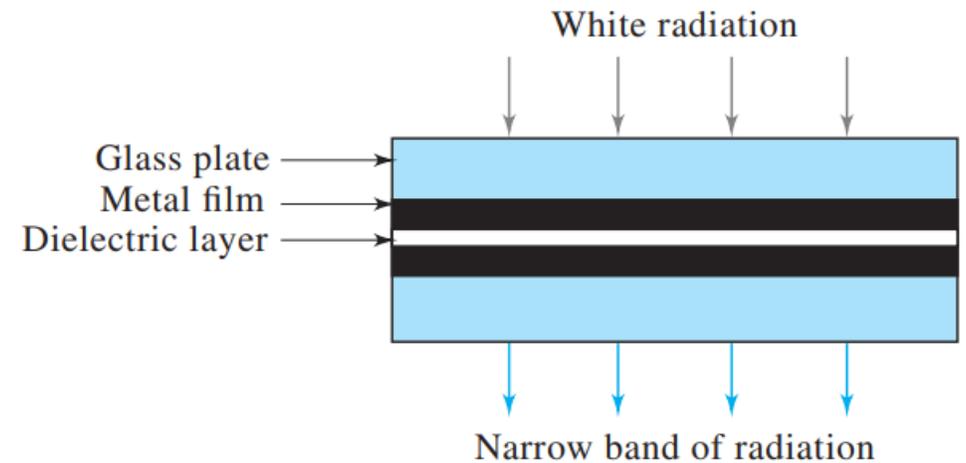
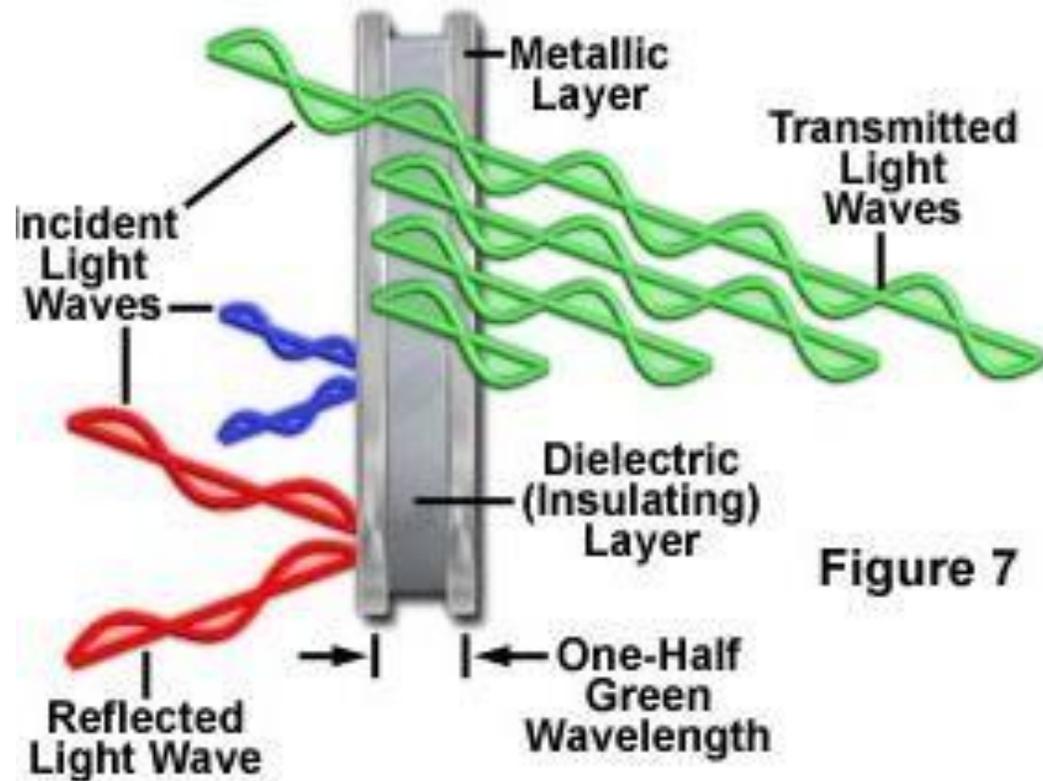
# Seletores de comprimento de onda

- Fenômeno da interferência



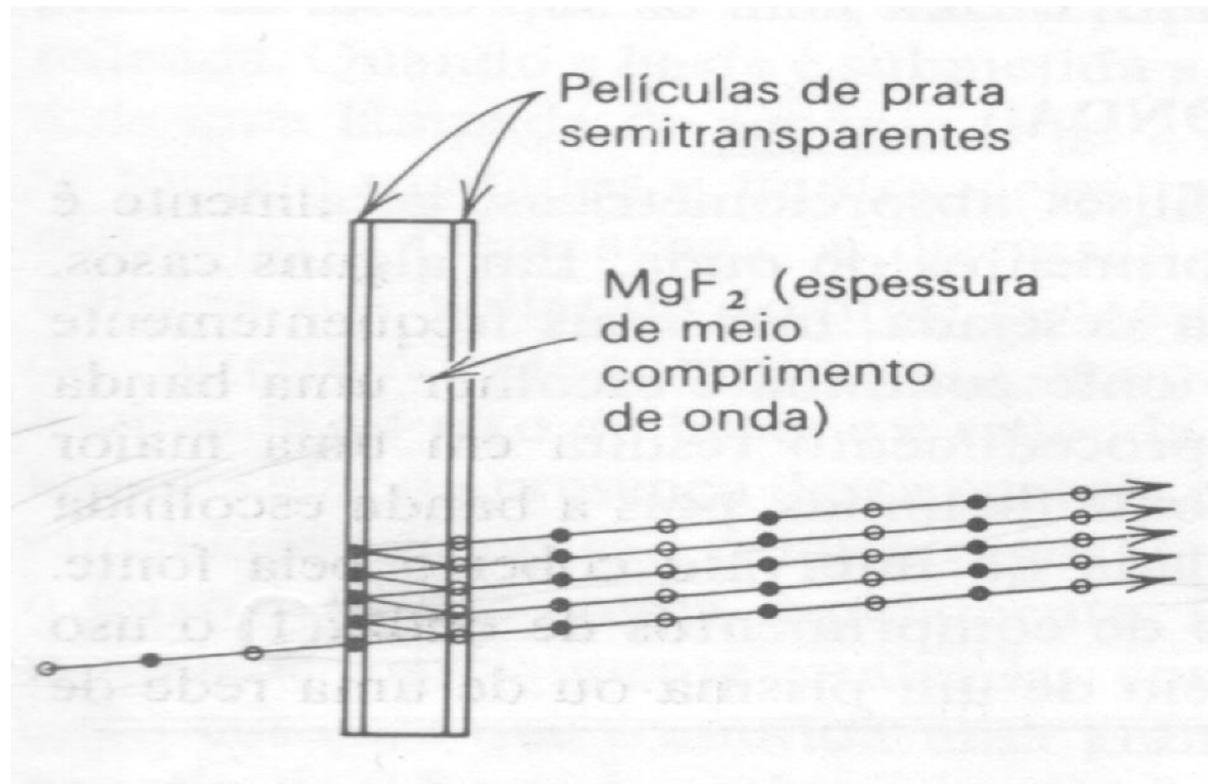
# Seletores de comprimento de onda

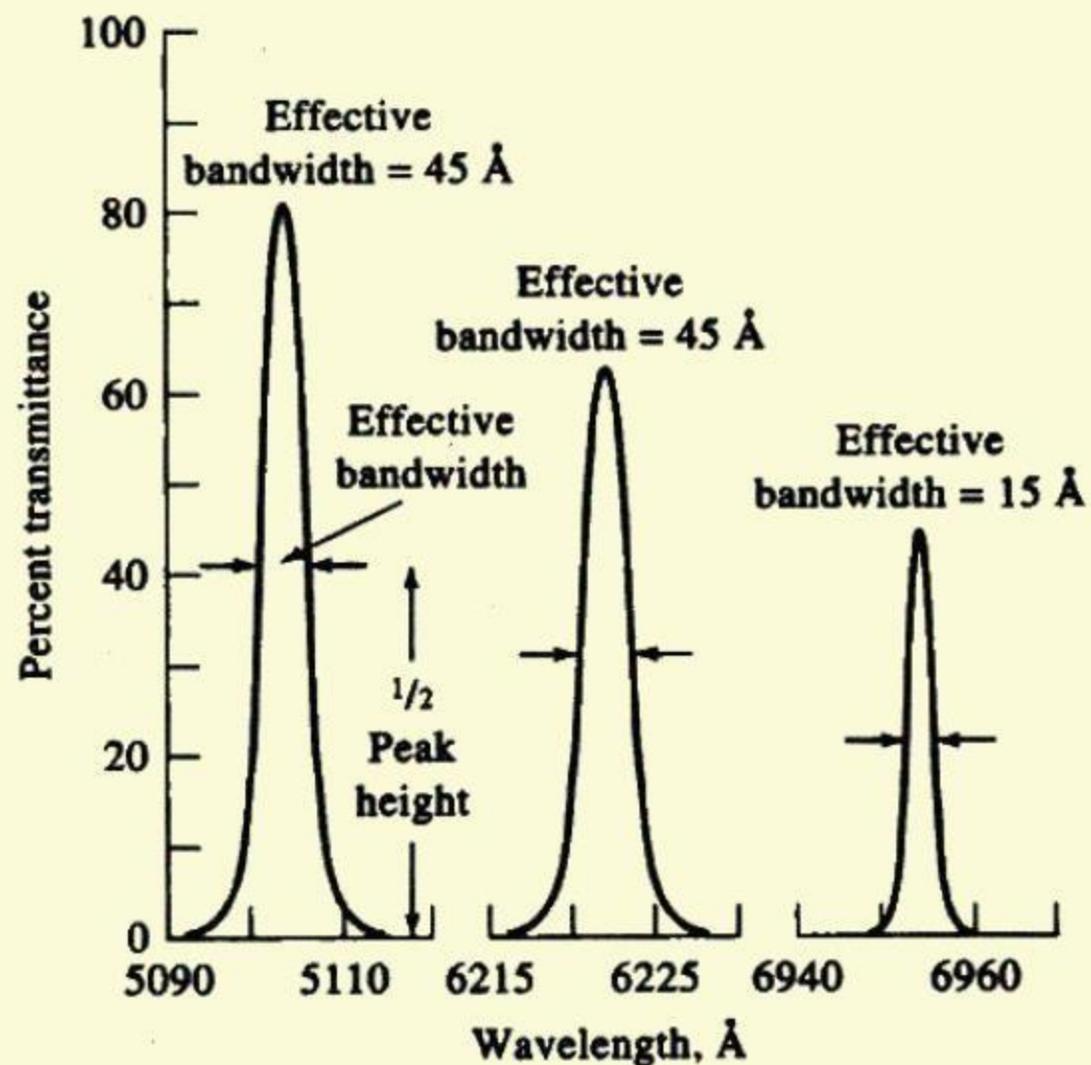
- Funcionamento do filtro de interferência



# Seletores de comprimento de onda

- Filtro de interferência:  $\lambda = 2dn/\mathbf{n}$ , sendo  $d$  a espessura do dielétrico,  $n$  o índice de refração do dielétrico e  $\mathbf{n}$  a ordem de interferência (inteiros - 1, 2, 3...)





**Figure 7-13** Transmission characteristics of typical interference filters.

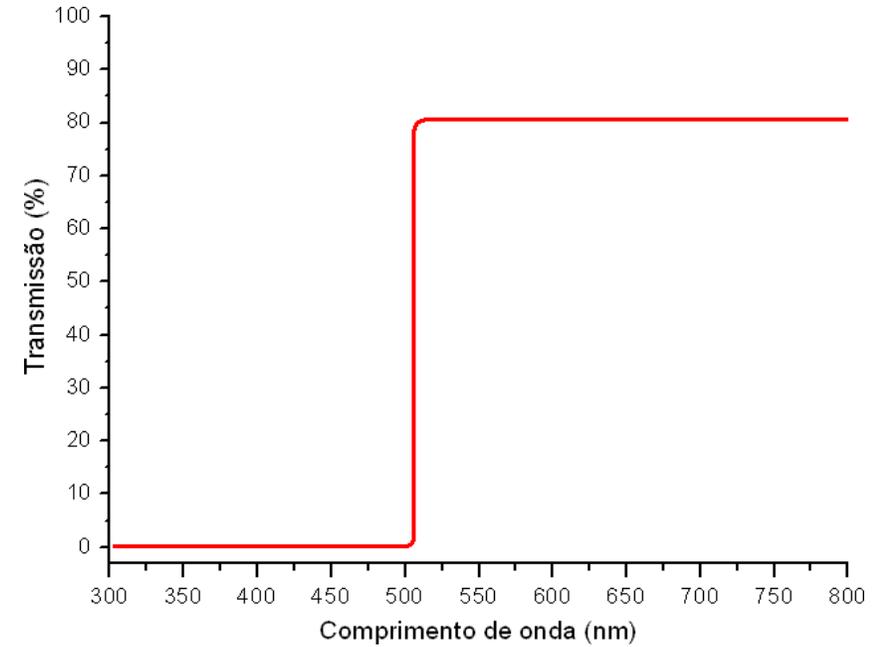
# Seletores de comprimento de onda - filtros

- Filtros de absorção
  - Vidros coloridos
  - Pigmentos orgânicos
  - Pigmentos inorgânicos
  - Gelatinas



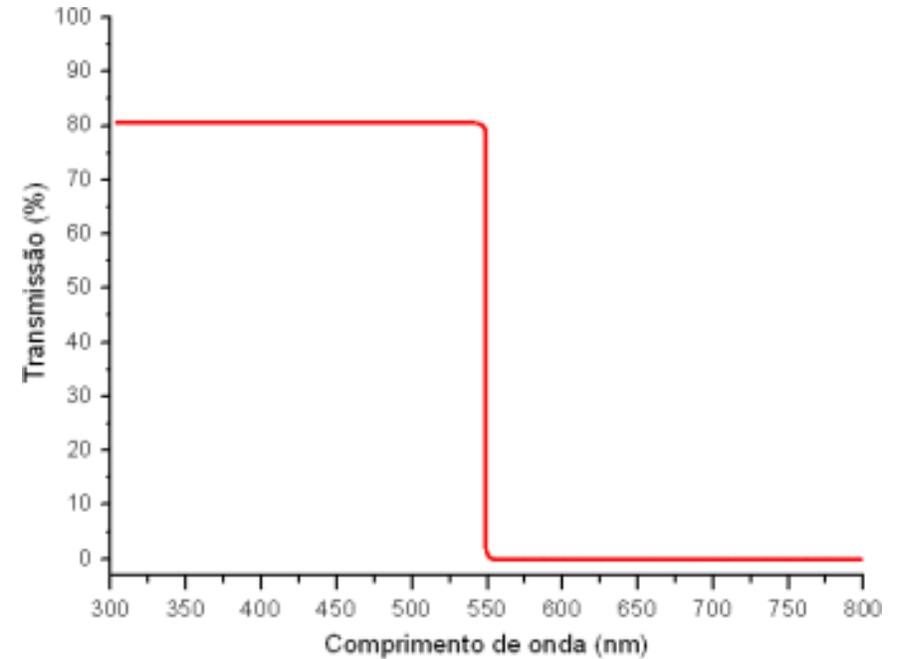
# Filtros

- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante



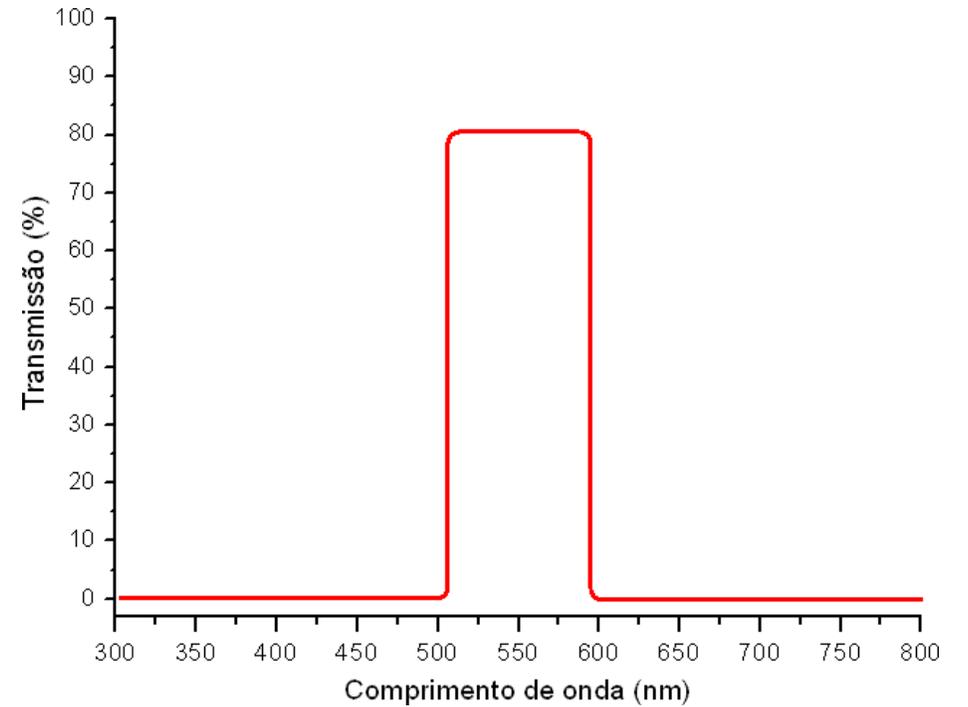
# Filtros

- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante

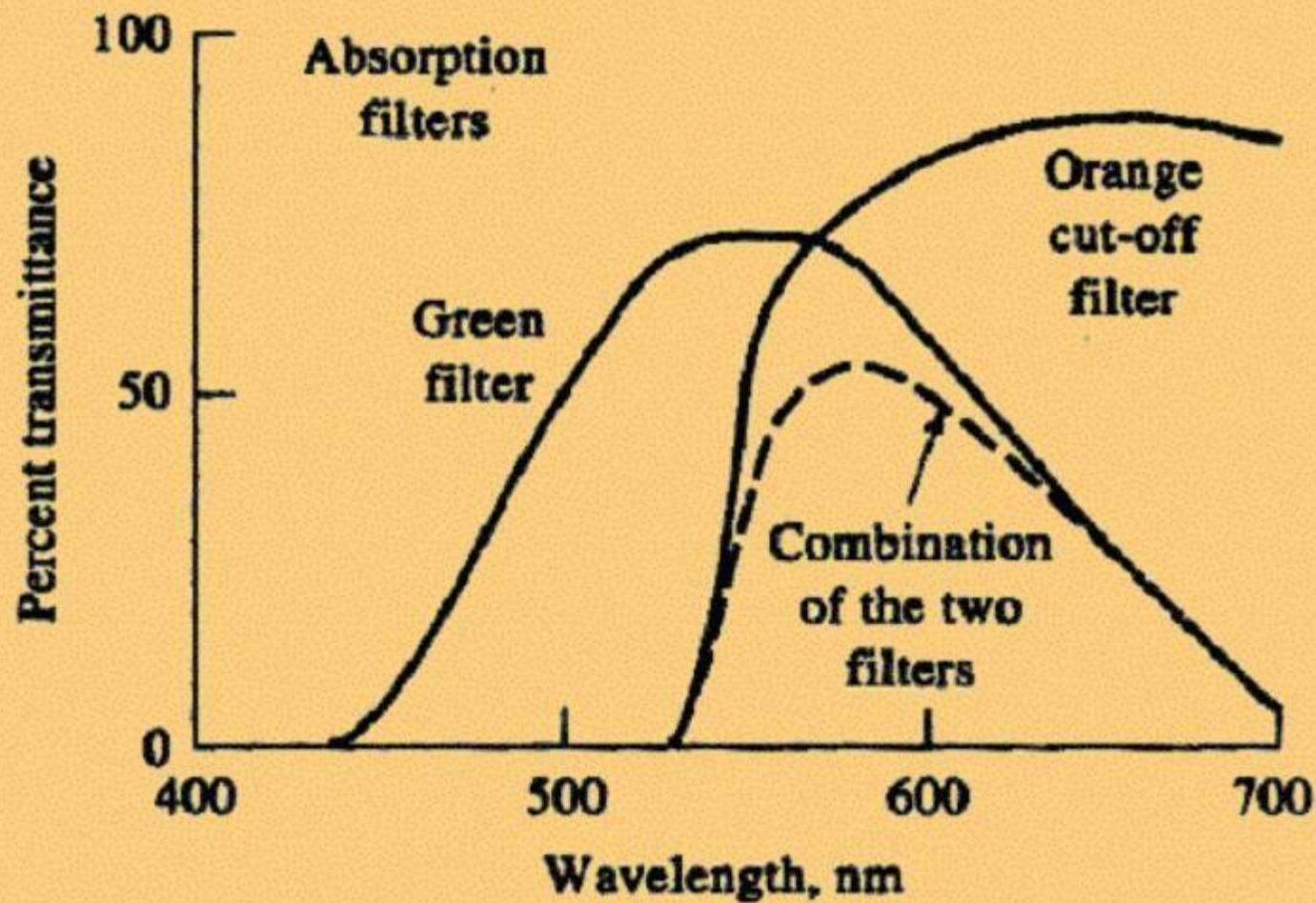


# Filtros

- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante



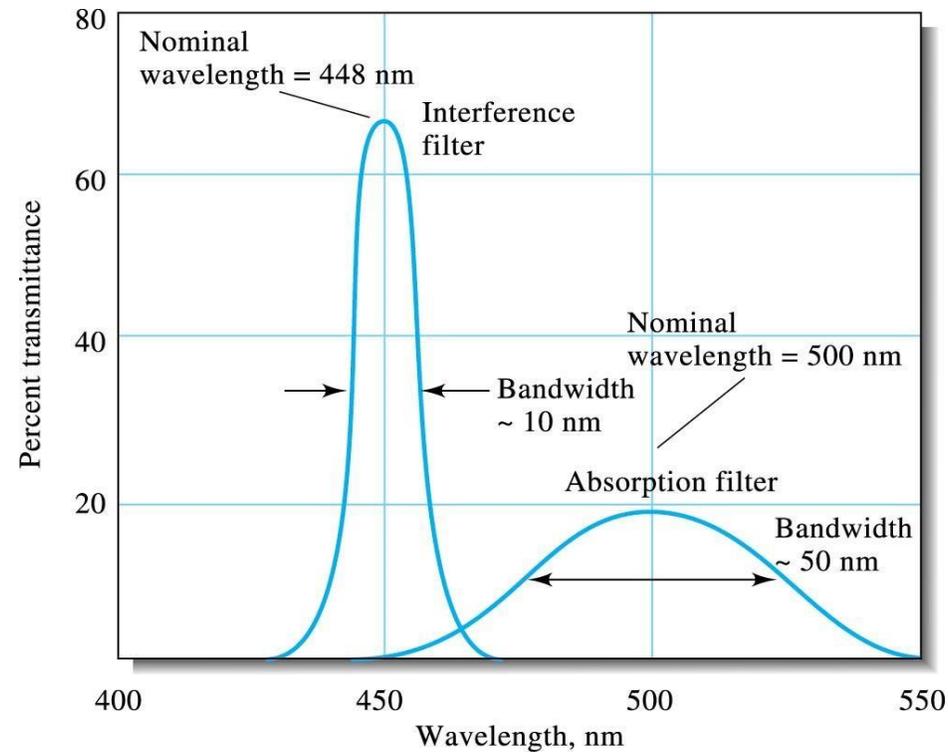
[http://www.biopdi.com.br/filtros\\_opticos\\_24.html](http://www.biopdi.com.br/filtros_opticos_24.html)



**Figure 7-15** Comparison of various types of filters for visible radiation.

# Seletores de comprimento de onda

- Filtro de interferência vs. Filtro de absorção



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

**Influência do filtro na largura da banda.**

# Monocromadores

- Em muitas situações uma faixa de comprimentos de onda não é suficiente
- Por exemplo, para obter-se um espectro é necessário variar constantemente o  $\lambda \rightarrow$  fazer a varredura do espectro
- Monocromadores: capazes de isolar um dado  $\lambda$  com uma dada tolerância
- Similares para UV, Vis e IV

# Componentes de um monocromador

- 1) Fenda de entrada → obtenção de imagem óptica retangular
- 2) Lentes ou espelhos colimadores → para produzir um feixe paralelo de radiação
- 3) Prisma ou grade/rede de difração → para dispersão da radiação em seus vários  $\lambda$
- 4) Lente de focalização → recriação da imagem de entrada
- 5) Fenda de saída no plano focal → para isolar a banda espectral desejada

# Seletores de comprimento de onda

- Monocromador com rede de difração

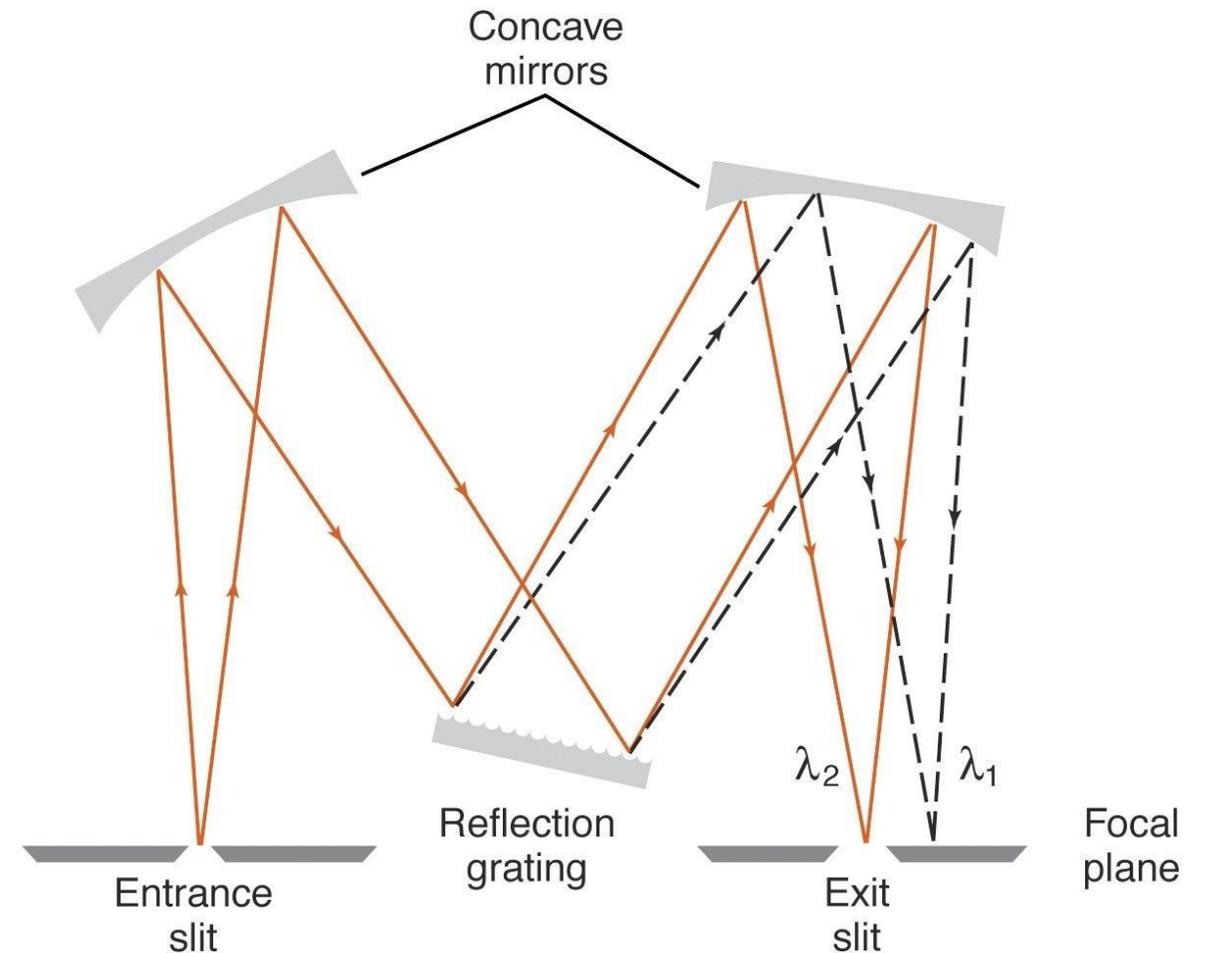
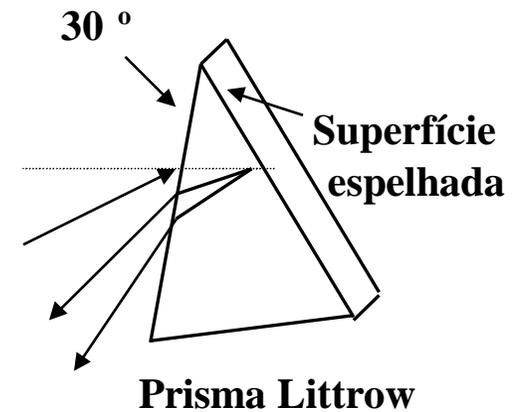
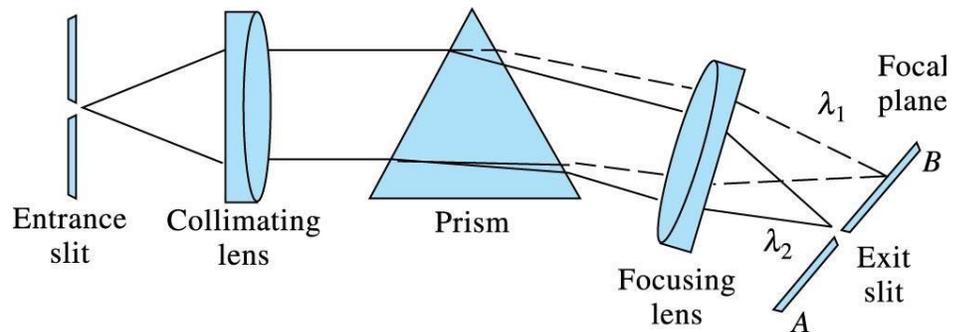
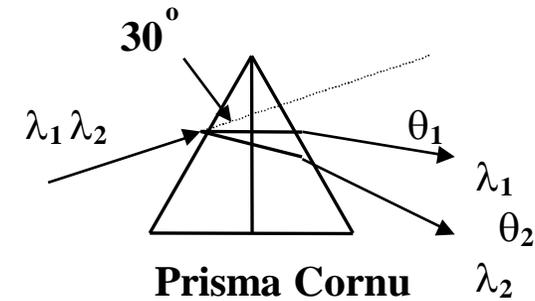
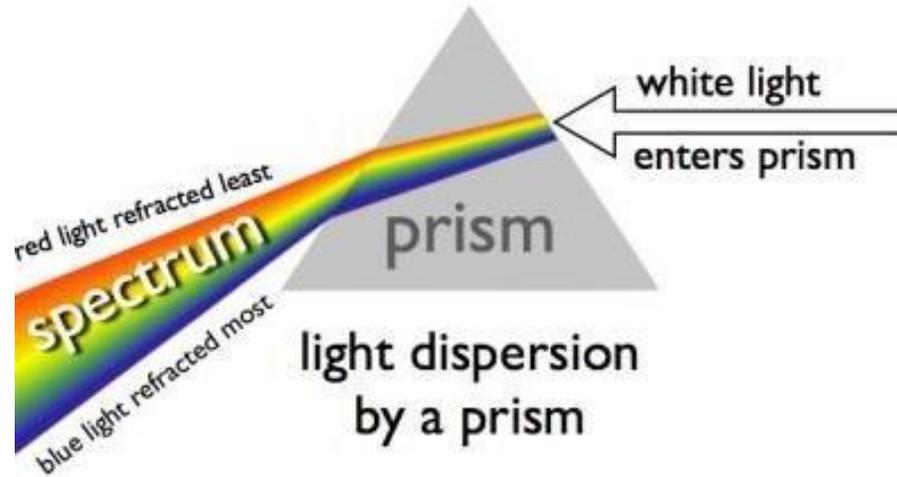
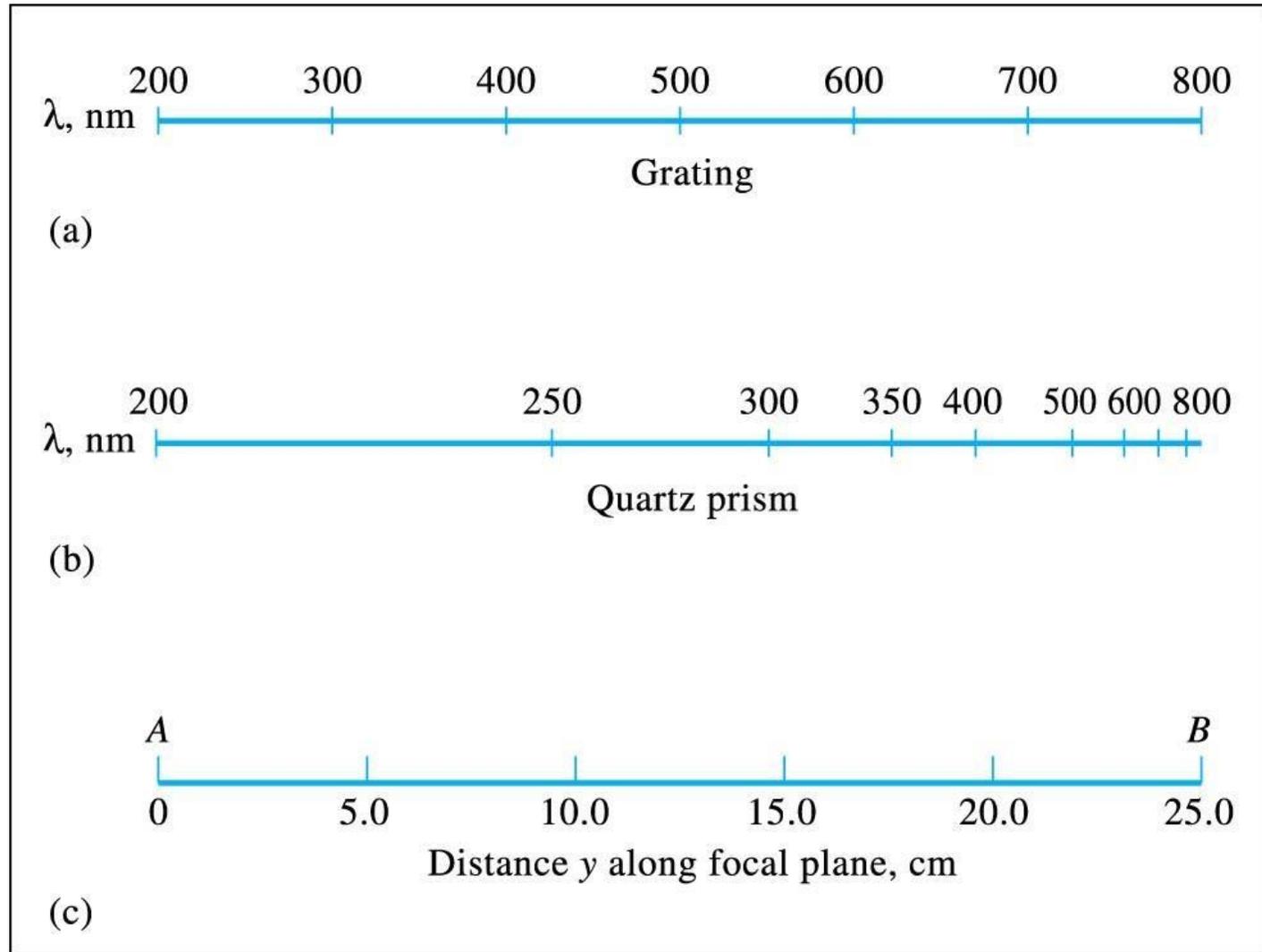


Diagram of a Czerny-Turner grating monochromator.

# Seletores de comprimento de onda - monocromadores

## Monocromador com prisma

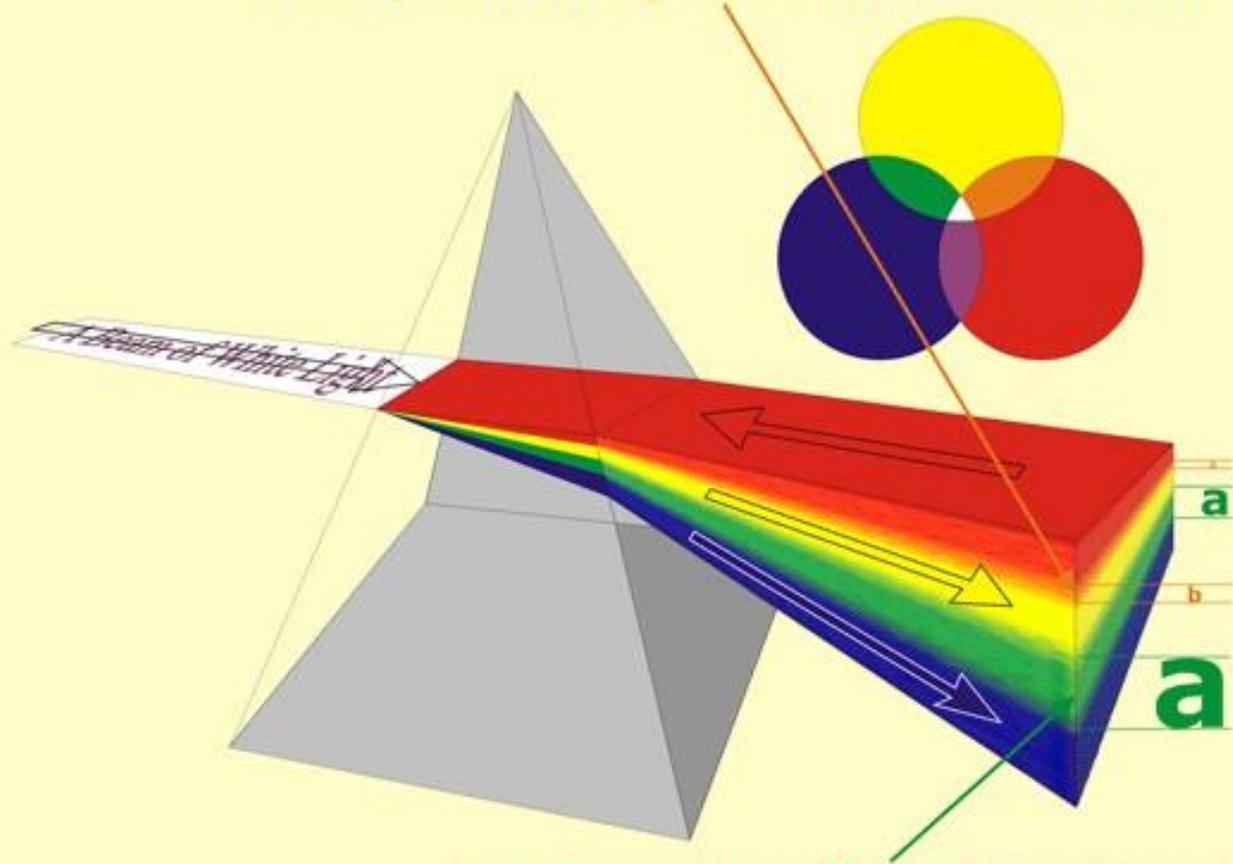




© 2004 Thomson - Brooks/Cole

**Dispersão da radiação ao longo do plano focal. (a) típica de uma rede echellette de difração, (b) típica de um prisma de quartzo, (c) distância ao longo do plano focal.**

**A very slim orange colour-mixture band.**



**A wide green colour-mixture band.**

# Grades de difração

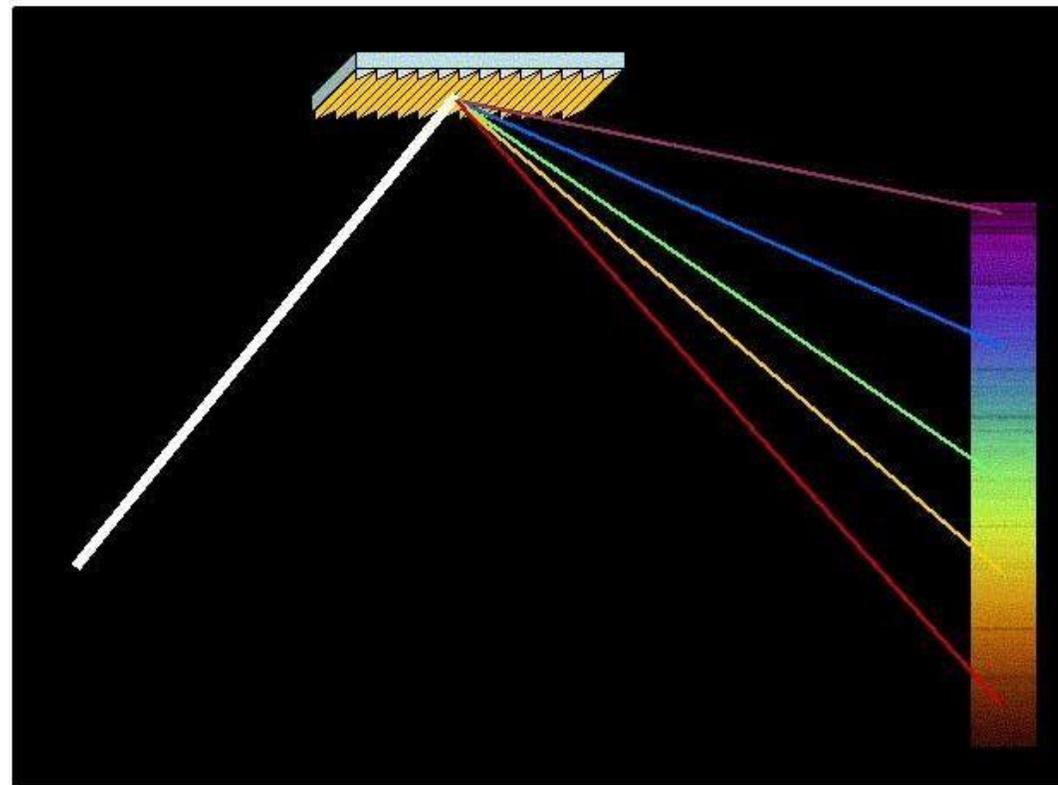
- Grades de transmissão → transparentes
  - Grades de reflexão → metalizadas
  - Grades côncavas → dispersa e focaliza
  - Grades holográficas → laser e fotolitografia
- 
- UV → 300 a 2000 ranhuras/mm
  - IV → 10 a 200 ranhuras/mm

# Grades de difração

- Fabricação: molde mestre de alta qualidade e cópias por moldagem
- Funcionamento: interferência construtiva entre os feixes de radiação  
→ o caminho óptico de cada raio difere por um múltiplo inteiro  $n$  de comprimento de onda  $\lambda$  do raio incidente

# Seletores de comprimento de onda

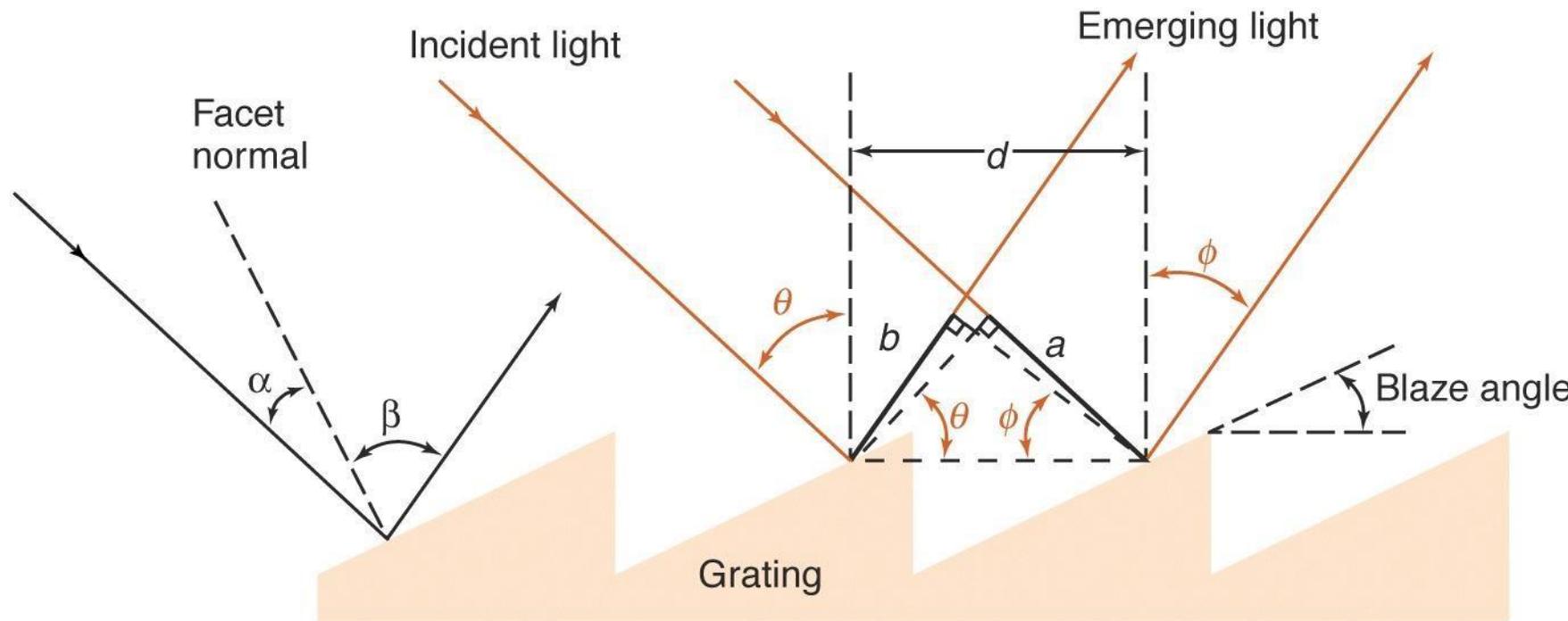
- Monocromador com rede de difração



**REFLEXIVA**

# Seletores de comprimento de onda

- Monocromador com rede de difração



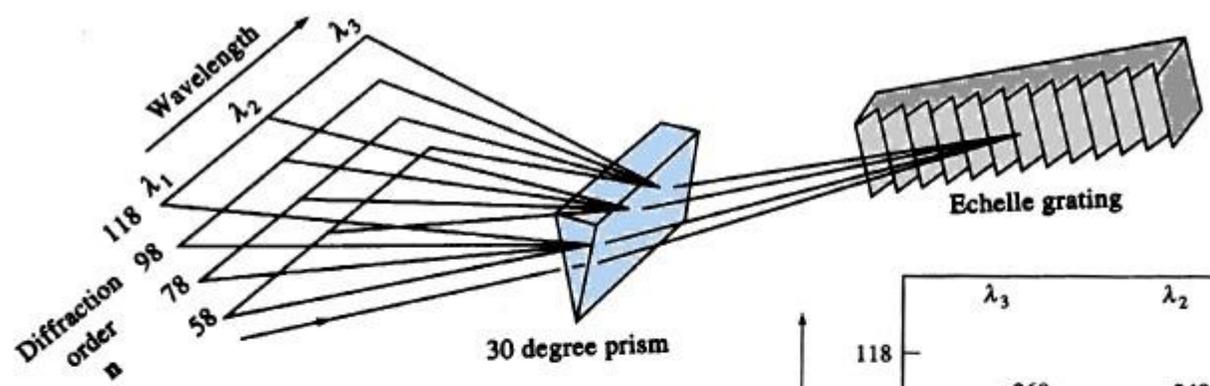
Schematic diagram of diffraction from a grating.

$$n\lambda = (a - b)$$

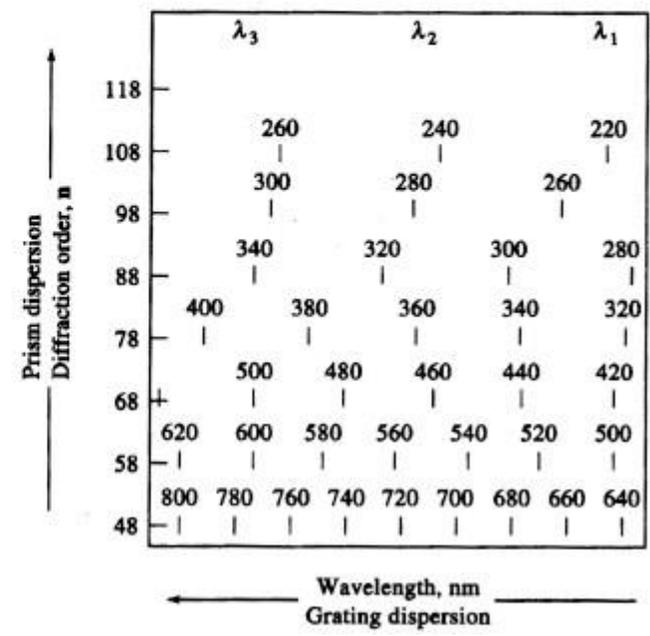
$$d \sin \theta = a$$

$$-d \sin \phi = b$$

$$n\lambda = d (\sin \theta + \sin \phi)$$



$$n\lambda = 2d \sin \beta$$



Um bom exemplo: CDs



# Resolução e velocidade de monocromadores

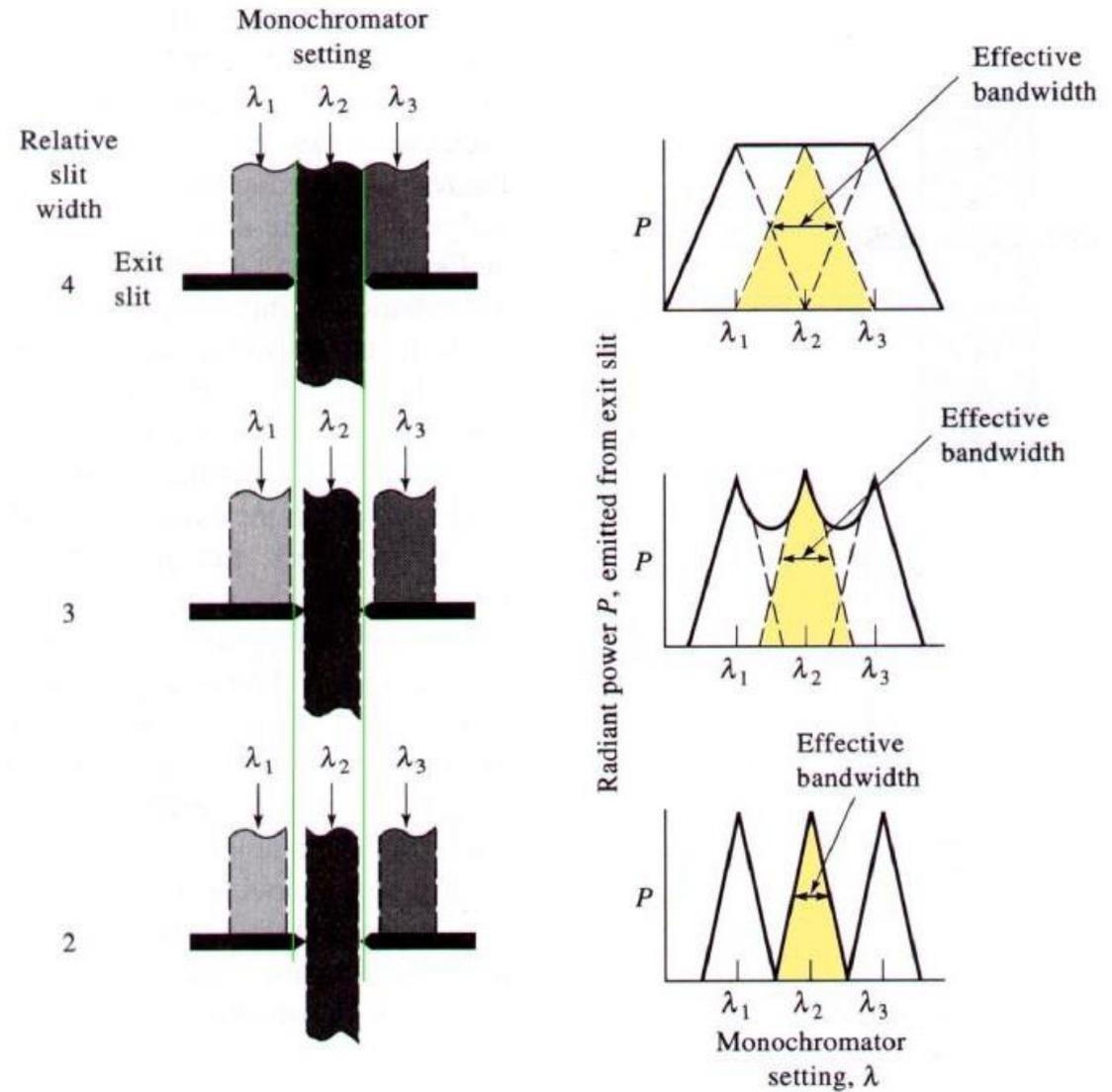
- Resolução R descreve o limite de separação entre dois comprimentos de onda

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$$

- Tipicamente  $10^3 - 10^4$
- Equivalente a 0,5 a 0,05 nm em 500 nm

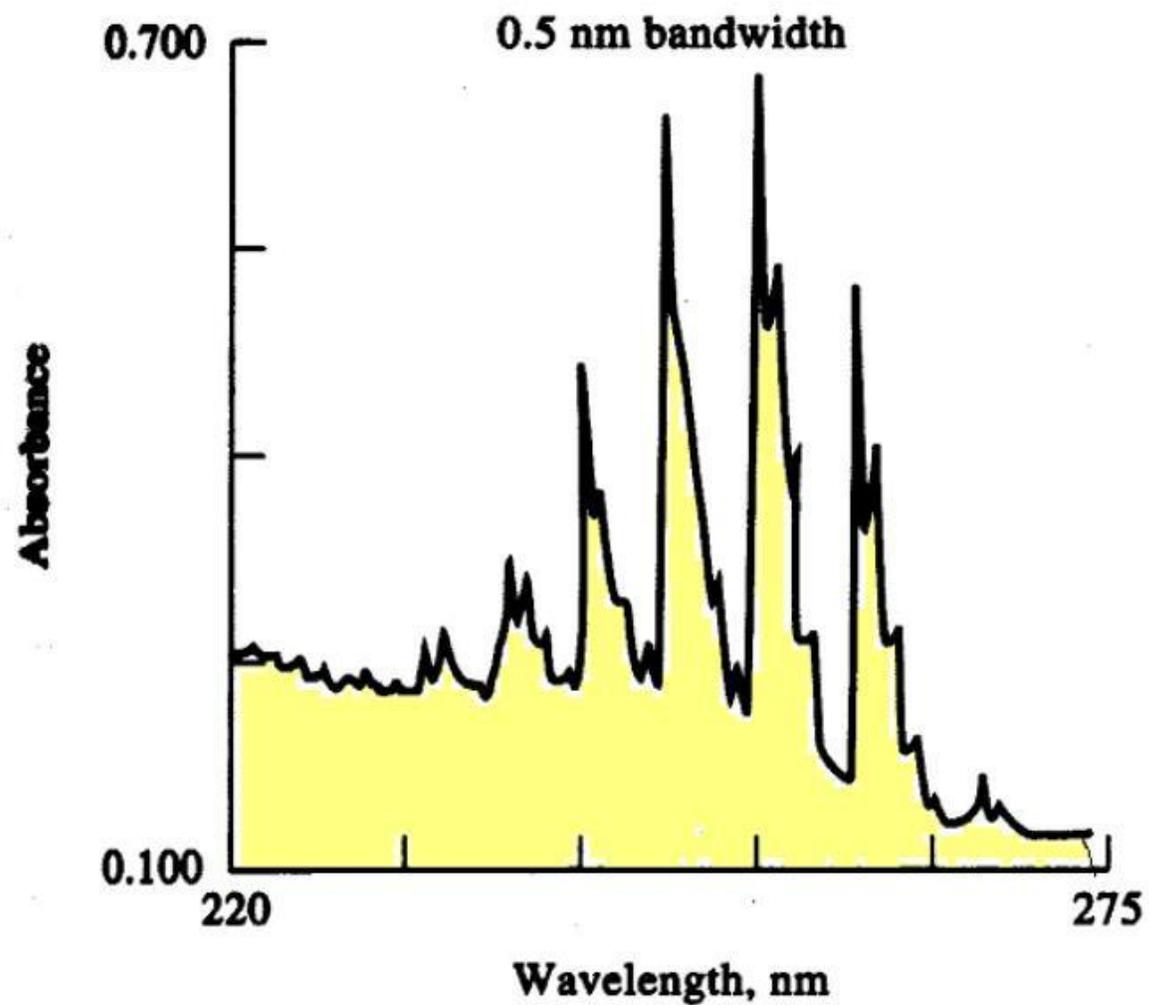


# Abertura efetiva

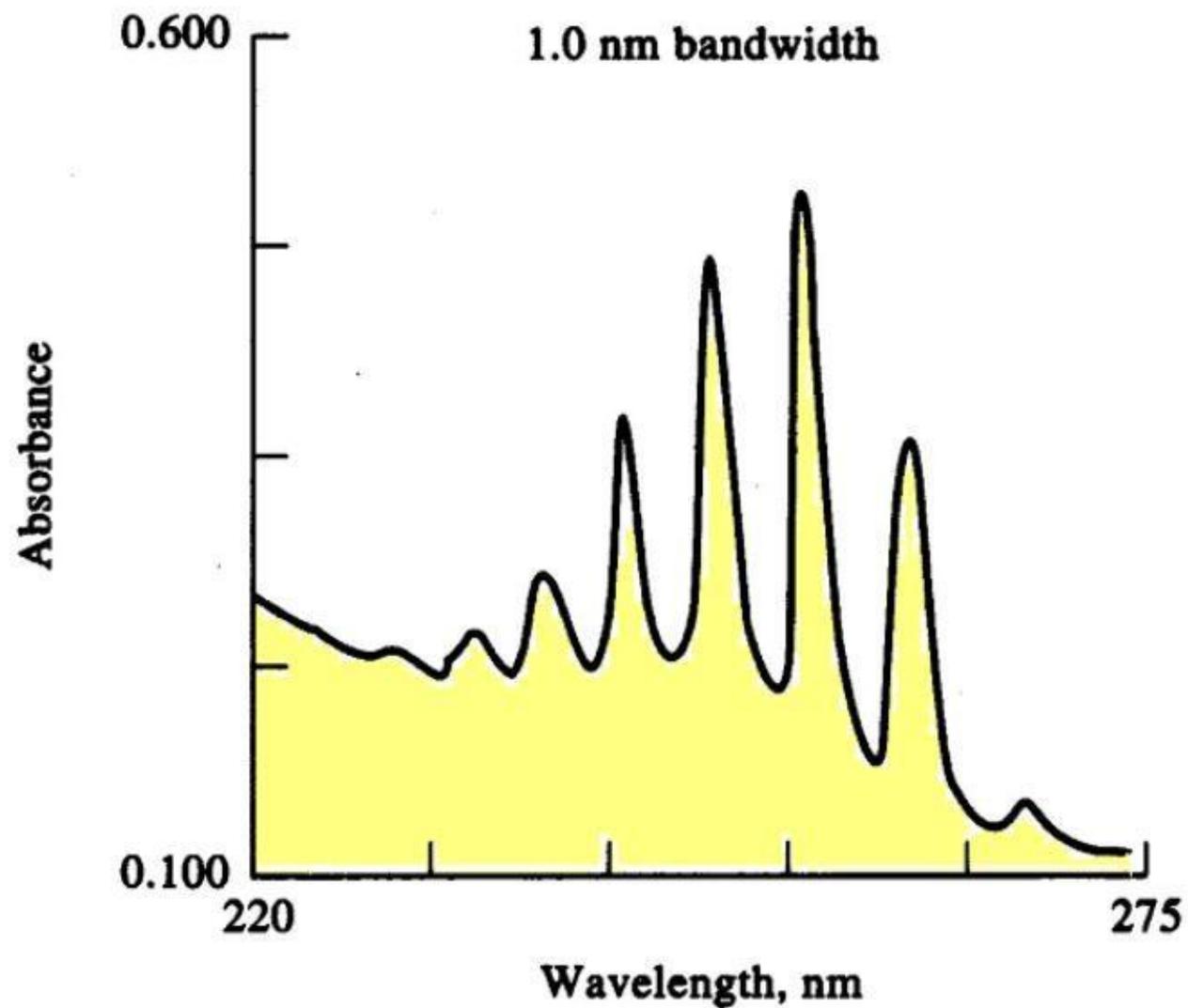


**Figure 7-23** The effect of the slit width on spectra. The entrance slit is illuminated with  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ , and  $\lambda_3$  only. Entrance and exit slits are identical. Plots on the right show changes in emitted power as the setting of monochromator is varied.

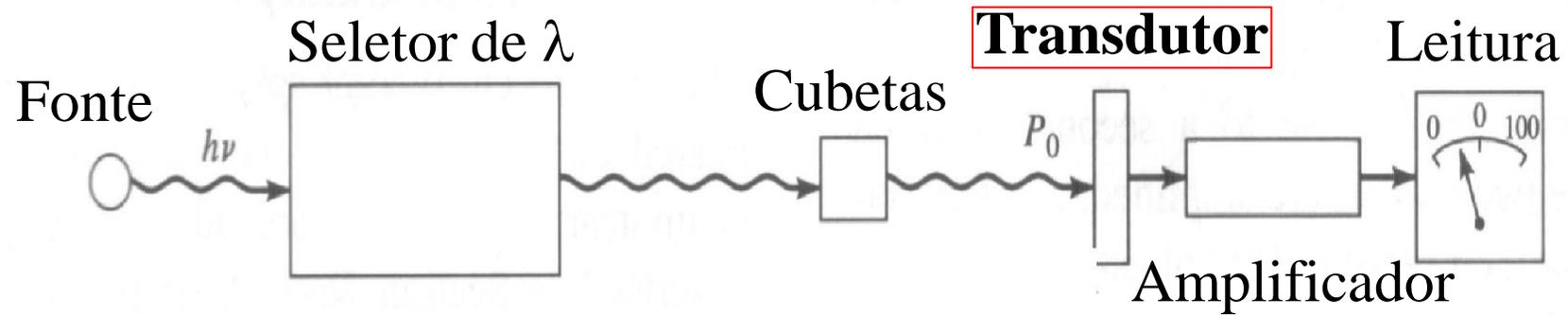
# Efeito da fenda no espectro



# Efeito da fenda no espectro



# 4. Transdutores



# Transdutores

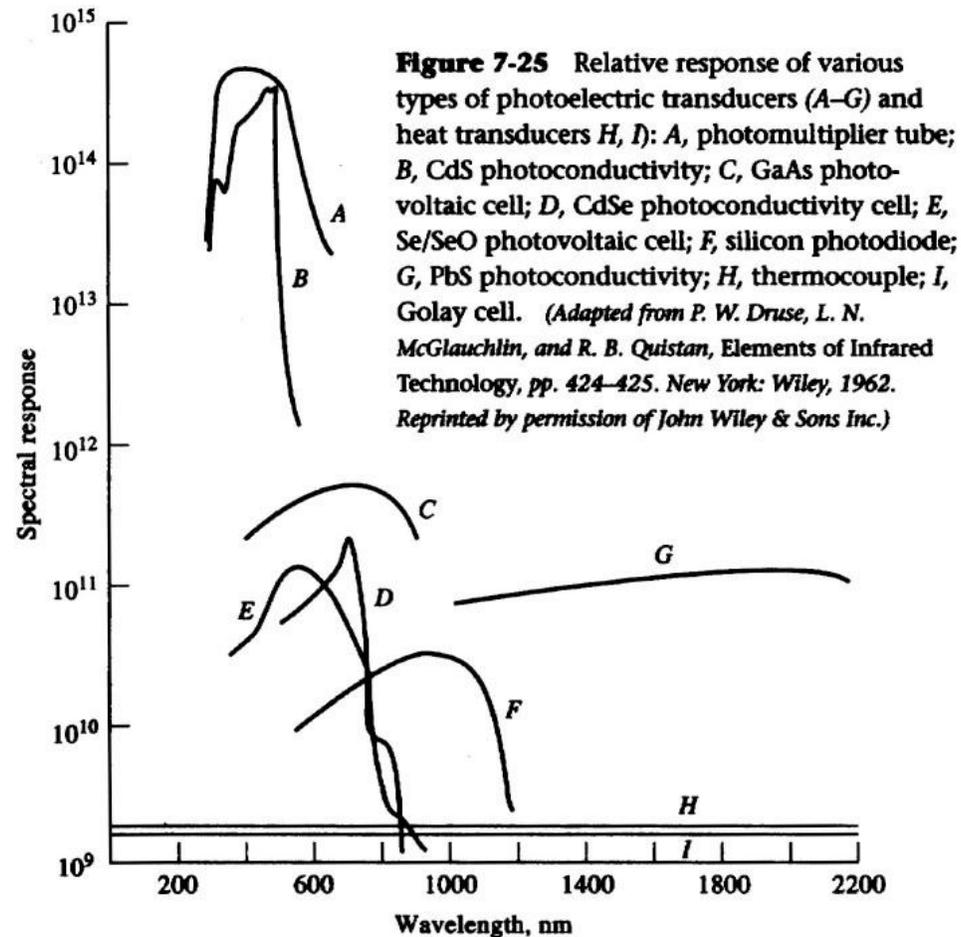
- Detector: dispositivo que indica a presença de um fenômeno físico
- Transdutor: é um tipo especial de detector que converte sinais químicos ou físicos (ex. intensidade de luz) em sinais elétricos tais como em corrente elétrica, carga elétrica ou voltagem.
- Características desejáveis:
  - Resposta rápida mesmo para baixos níveis de radiação incidente
  - Responder com boa sensibilidade em uma ampla faixa de comprimentos de onda
  - Alta razão sinal/ruído
  - Proporcionalidade entre sinal produzido e intensidade de luz incidente

# Detectores para espectrometria

<b>Tipo</b>	<b>Intervalo de <math>\lambda</math> (nm)</b>
<b>Fotodetectores</b>	
Fototubos	150 ~ 1.000
Tubo Fotomultiplicador	150 ~ 1.000
Fotodiodos de silício	190 ~ 1.100
Células fotocondutivas	1.000 ~ 50.000
<b>Detectores térmicos</b>	
Termopares	600 ~ 20.000
Bolometros	600 ~ 20.000
Células pneumáticas	600 ~ 40.000
Células piroelétricas	1.000 ~ 20.000

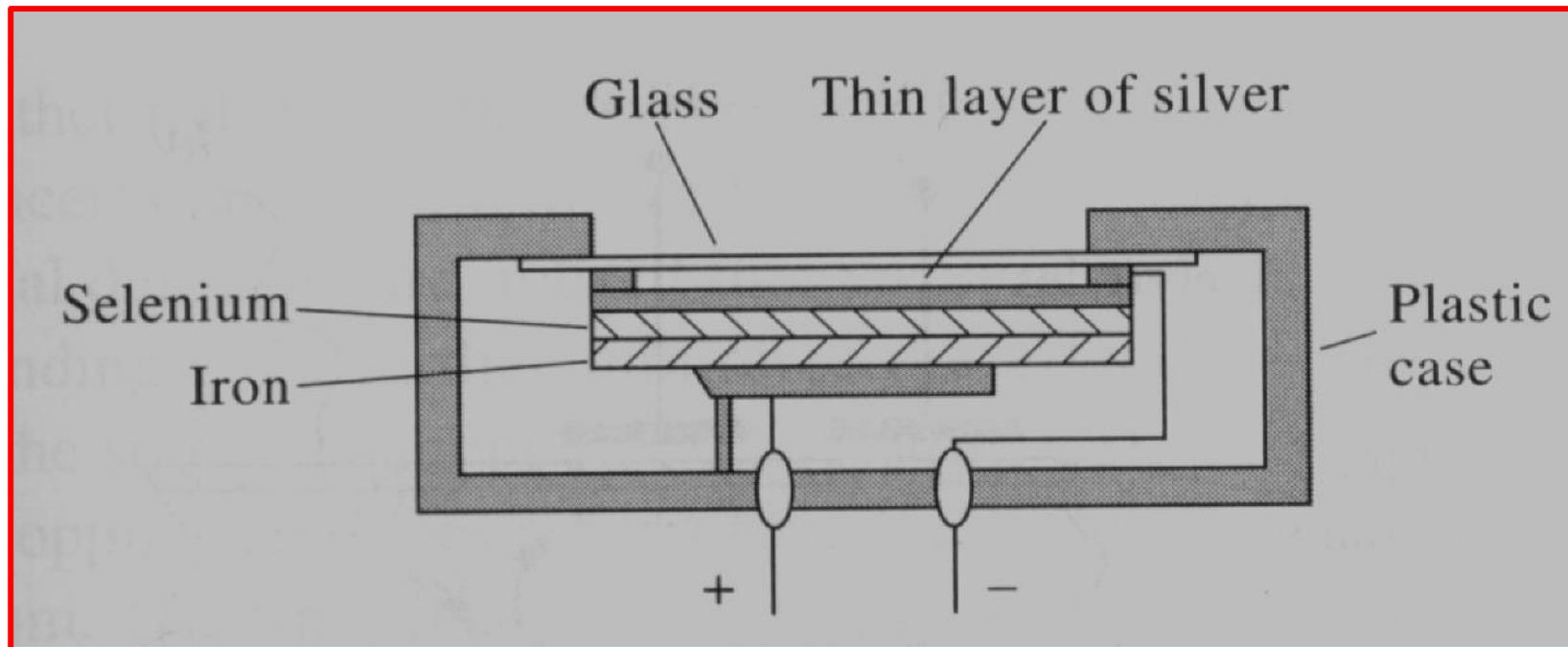
# Transdutores de radiação

## Transdutores de Radiação



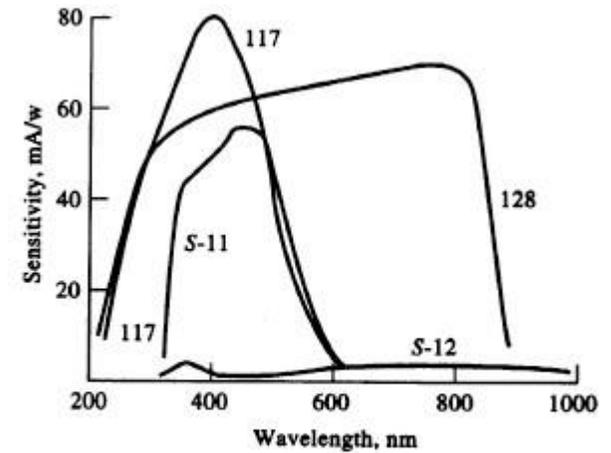
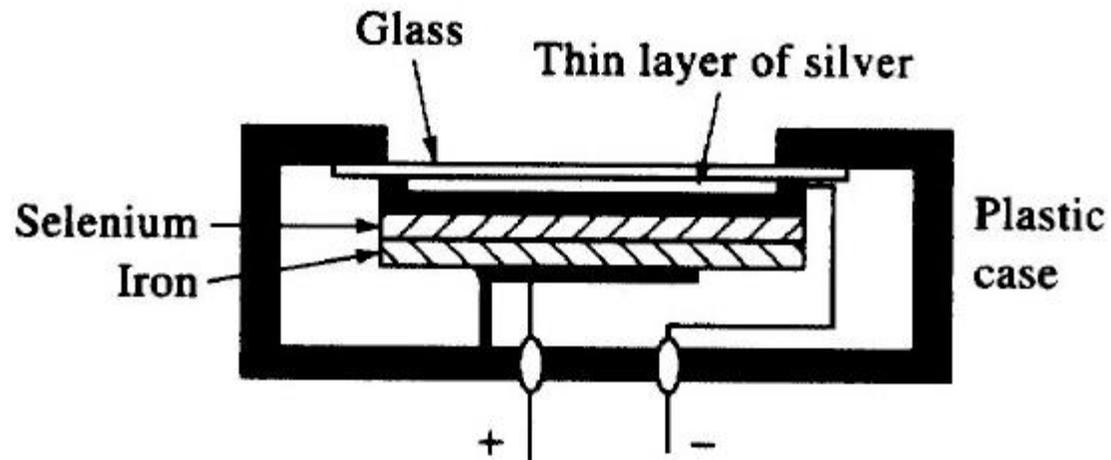
# Fóton transdutores

- Célula fotovoltaica



# Fóton transdutores

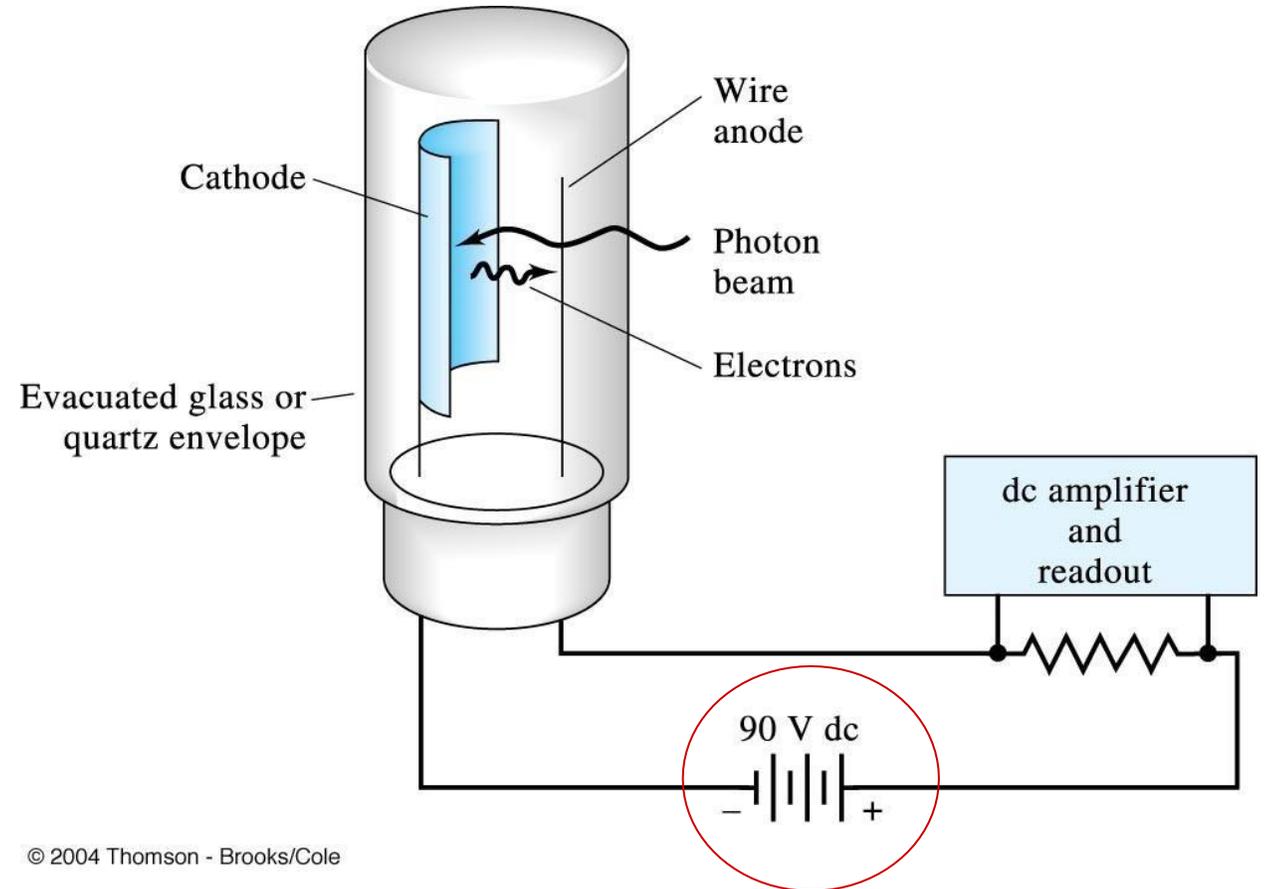
- Célula fotovoltaica



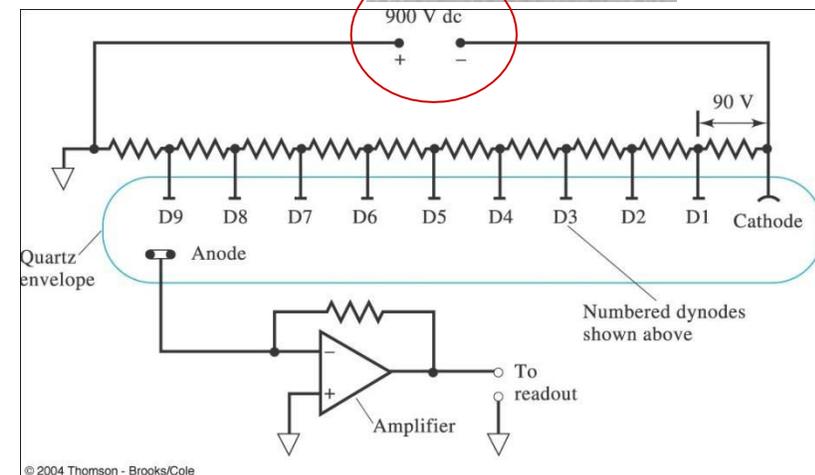
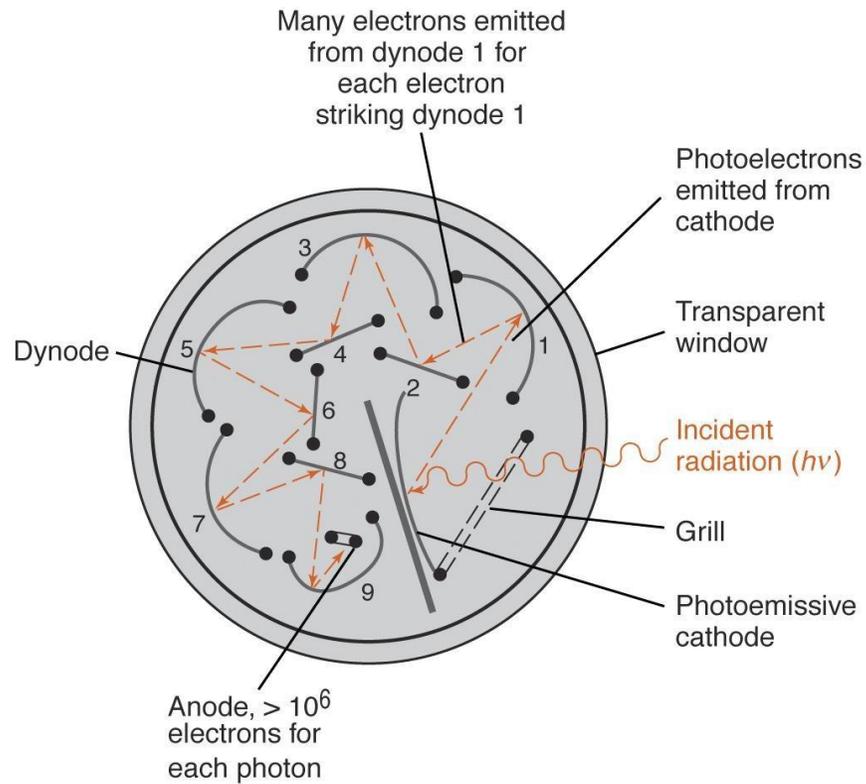
**Figure 7-28** Spectral response of some typical photoemissive surfaces. (From F. E. Lytle, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 546A.)

# Fototubo a vácuo

- Princípio de funcionamento: fotoemissão (efeito fotoelétrico)
- O cátodo é recoberto com material fotoemissivo (metal alcalino ou óxido de metal alcalino)

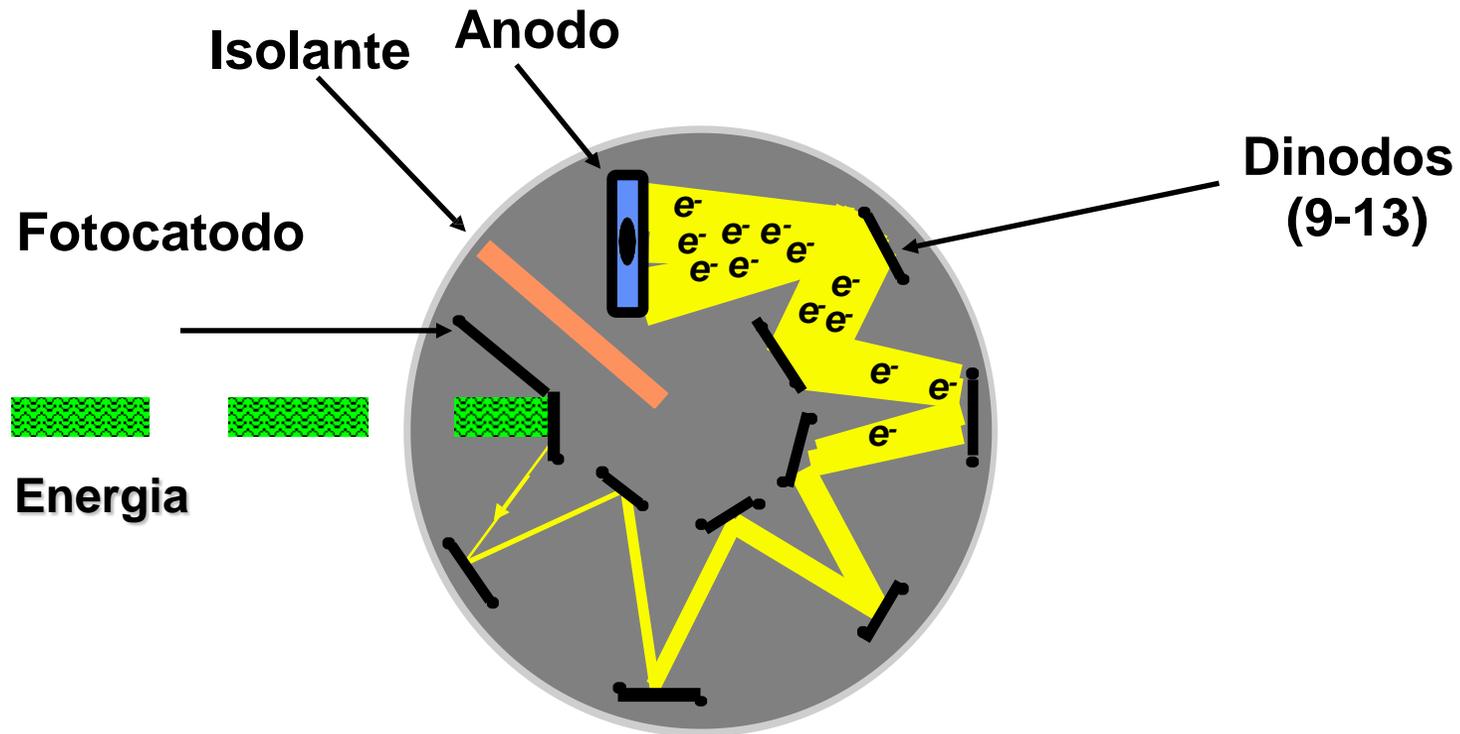


# Tubo fotomultiplicador



**Diagrama esquemático de uma fotomultiplicadora com 9 dinodos.**

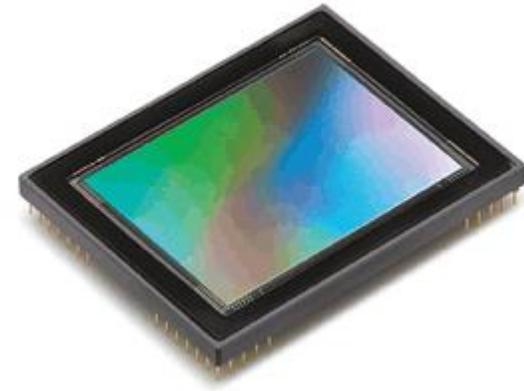
# Tubo fotomultiplicador



- Princípio de funcionamento: fotoemissão
- Amplificação do sinal ( $10^6 - 10^7$ ) com a utilização dos dinodos

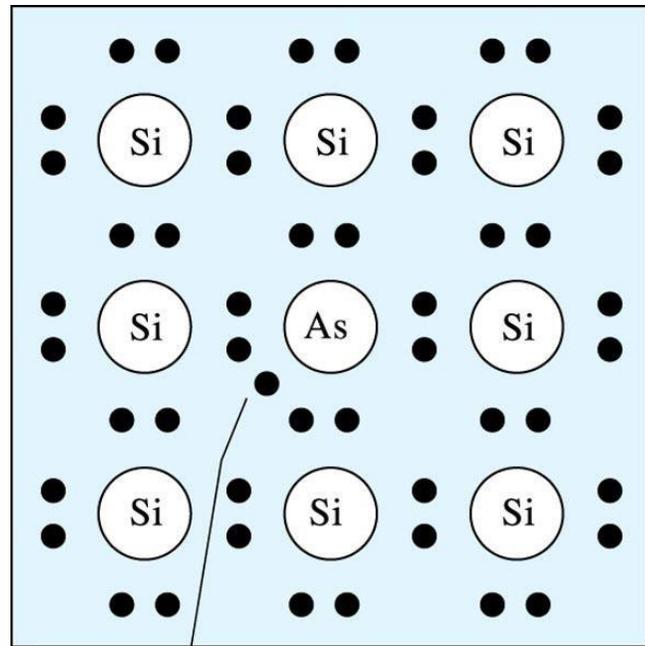
# Transdutores multicanais

- Arranjo de fotodiodos (PDA)
- Dispositivos de transferência de carga
  - Dispositivo de injeção de carga (CID)
  - Dispositivo de carga acoplada (CCD)



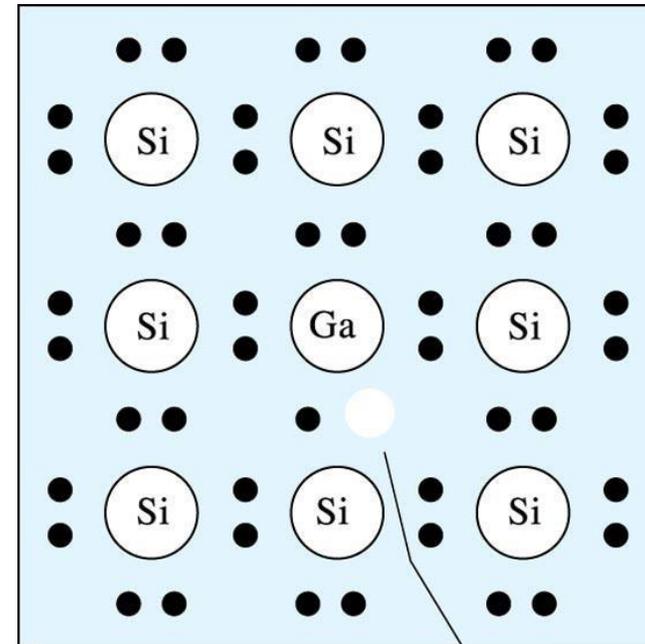
# Arranjo de fotodiodos de silício

- Semicondutores



*n*-type  
Extra  
electron

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

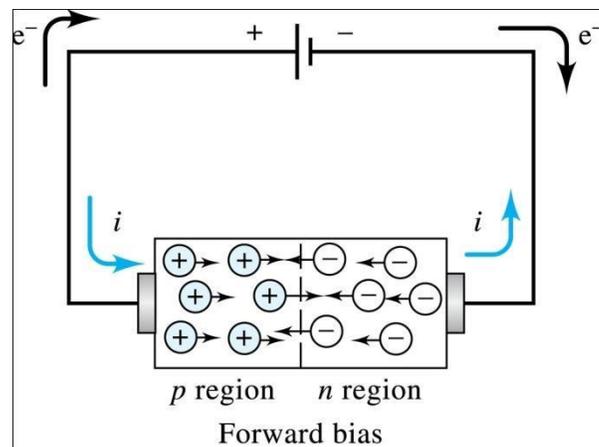
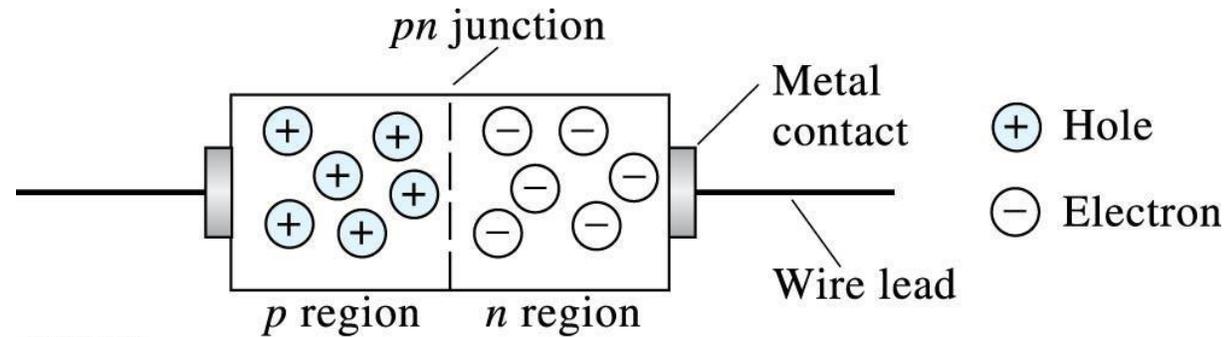


*p*-type  
Vacancy  
(or "hole")

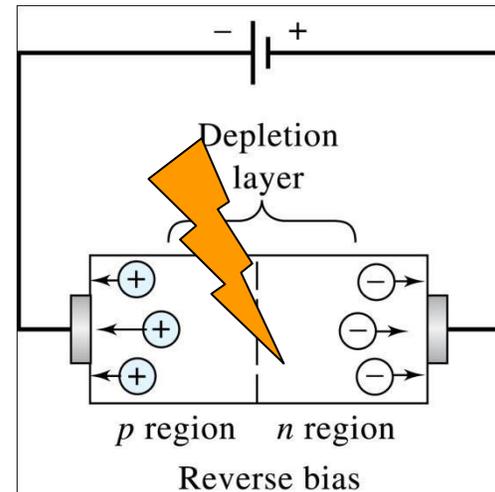
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

# Arranjo (malha) de fotodiodos de silício

- Diodos



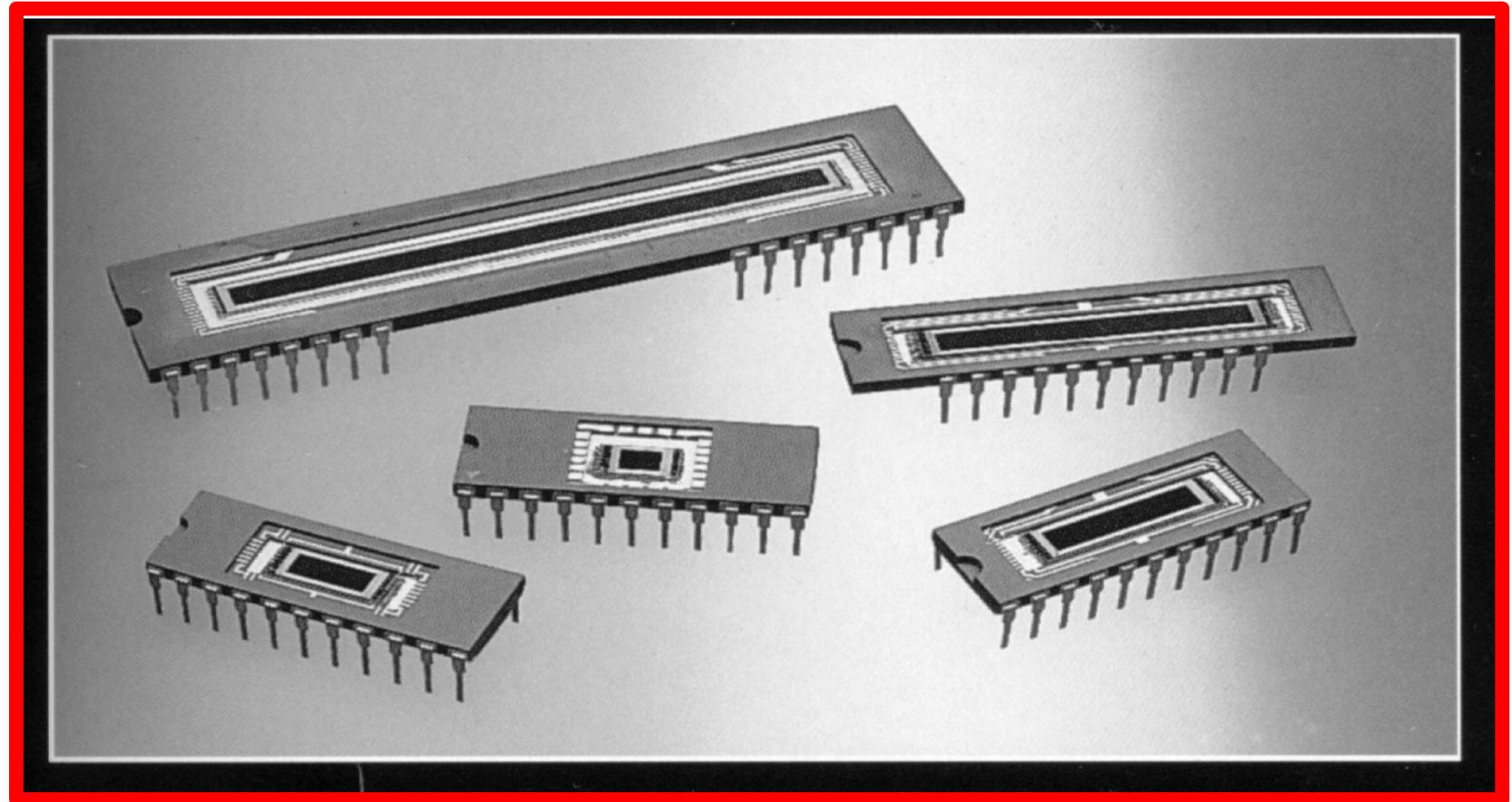
© 2004 Thomson - Brooks/Cole



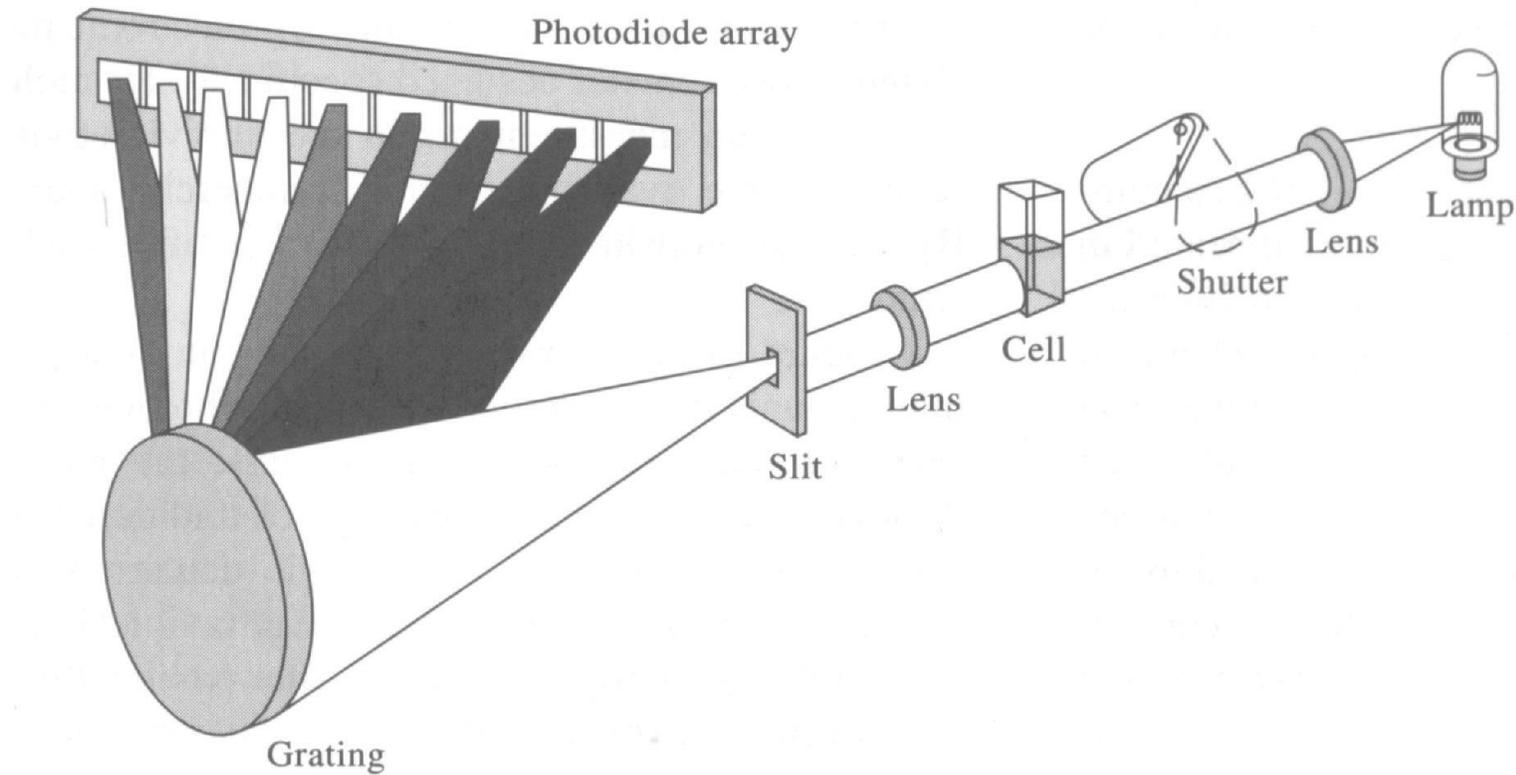
© 2004 Thomson - Brooks/Cole

# Transdutores

- PhotoDiodeArray  
– PDA
- Diode Array  
Detector - DAD



# Espectrofotômetro com malha de diodos



# Questões

- 1) Desenhe um diagrama de blocos indicando o posicionamento e os componentes principais de um equipamento óptico baseado em: a) absorção; b) fluorescência; c) quimiluminescência.
- 2) Defina o termo “largura de banda efetiva” de um filtro.
- 3) Quais as características dos comprimentos de onda selecionados por filtros baseados nos fenômenos de interferência e absorção?
- 4) Por que análises qualitativas e quantitativas requerem diferentes aberturas de fendas?
- 5) Quais características são importantes aos transdutores? Cite diferentes tipos de transdutores.
- 6) Por que um espectrofotômetro com malha de diodos não possui um seletor de comprimentos de onda?