



Disciplina: SQM0415 – Análise Instrumental I

Curso: Análise Instrumental I

Introdução

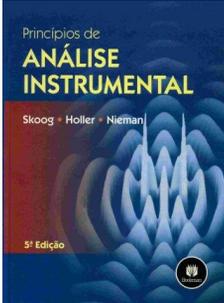
Professores da disciplina:
 Álvaro José dos Santos Neto
 Emanuel Carrilho

Avisos / Lembretes:

- **Avaliações:**
 - Teoria: 4/5 (P1); 6/7 (P2) = média (1:1)
- Prof. Emanuel Carrilho inicia em 11/5
- **Experimental:**
 - Q-pré; Q-pós; 2 relatórios de práticas; Projeto = $(1:1:3:5) \times (\% \text{participação ativa})$
 - desenvolvimento complementar em ambiente Moodle e com Vídeo-aulas
- **Nota final: Média da Teoria e Prática**
 - OBS: Nota deve ser maior do que 5,0 na Teoria para obter-se a aprovação (no caso de nota inferior a 5,0 na Teoria, será lançada apenas a nota da Teoria para fechamento da disciplina no JupiterWeb).

qui 9 mar	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 16 mar	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 23 mar	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 30 mar	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 6 abr	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 20 abr	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 27 abr	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 4 mai	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Prova Alvaro - Sala 6/Q5
qui 11 mai	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 18 mai	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 25 mai	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 1 jun	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 8 jun	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 22 jun	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 29 jun	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Sala 6/Q5
qui 6 jul	08:00 – 09:40	SQM0415 - Teoria (Sala 6) - Prova Carrilho - Sala 6/Q5

Capítulo 6 – Skoog et al., 5ª Ed.



• **Bibliografia**
 • Skoog, Holler & Nieman – Principles of Instrumental Analysis (5th edition)

Bibliografia complementar

- **Análise Química Quantitativa**
 – [Daniel C. Harris](#)

Conceitos Importantes

- **Technique:**
 "... is any chemical or physical principle that can be used to study an analyte."
- **Method:**
 "... is the application of a technique for the determination of a specific analyte in a specific matrix."

Fonte: David Harvey, Modern Analytical Chemistry, McGraw Hill, 2000.

Conceitos Importantes

- **Procedure:**
“... is a set of written directions detailing how to apply a method to a particular sample, including information on proper sampling, handling of interferences, and validating results.”
- **Protocol:**
“... is a set of stringent written guidelines detailing the procedure that must be followed if the agency specifying the protocol is to accept the results of the analysis.”

Fonte: David Harvey, Modern Analytical Chemistry, McGraw Hill, 2000.

MÉTODOS ÓPTICOS

São métodos que se baseiam nas interações da radiação eletromagnética com a matéria.

ABSORÇÃO

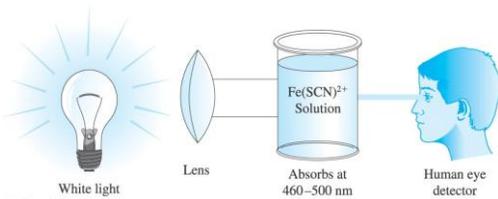
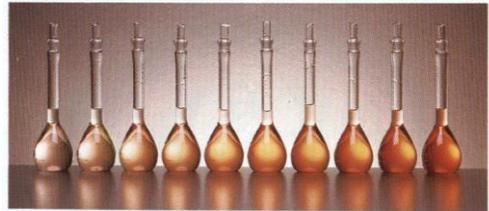
Incide-se radiação no material e verifica-se as consequências.

EMISSÃO

Excita-se o material com alguma forma de energia, por exemplo, calor, eletricidade, radiação, e verifica-se as consequências.

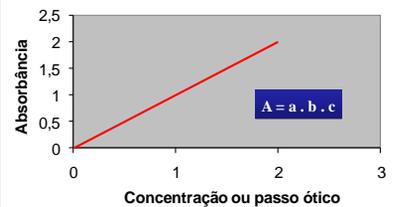


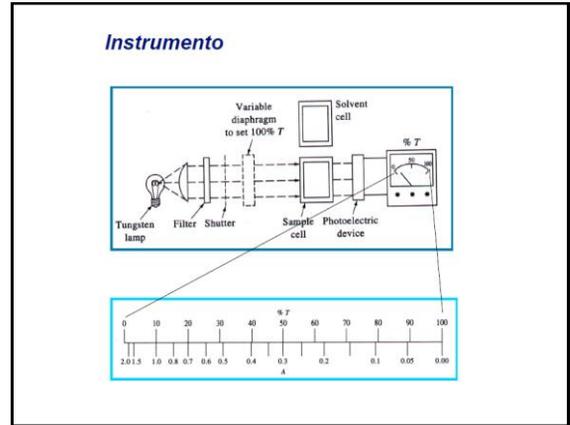
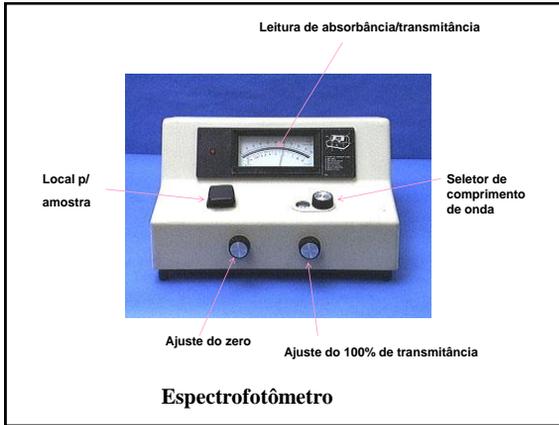
Colorimetria Visual



Color of a solution. White light from a lamp or the sun strikes the solution of Fe(SCN)₂⁺. The fairly broad absorption spectrum shows a maximum absorbance in the 460 to 500 nm range. The complementary red color is transmitted.

Absorbância em função da concentração





Cálculo da absorbância (A) a partir da transmitância (T) em planilha eletrônica (Excel)

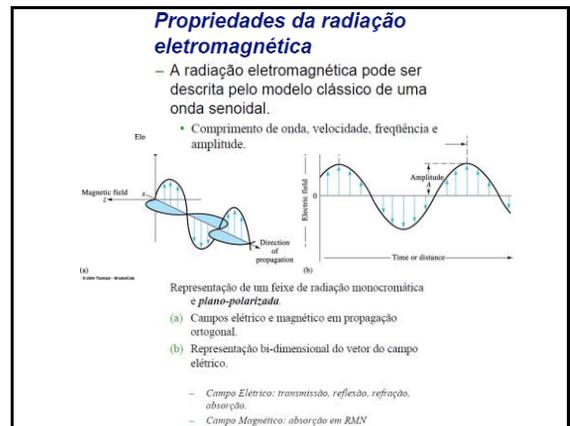
%T	T	A
0.1	0.001	3.000
1.0	0.010	2.000
5.0	0.050	1.301
10.0	0.100	1.000
20.0	0.200	0.699
30.0	0.300	0.523
40.0	0.400	0.398
50.0	0.500	0.301
60.0	0.600	0.222
70.0	0.700	0.155
80.0	0.800	0.097
90.0	0.900	0.046
100.0	1.000	0.000

Fórmulas utilizadas

19 células da: Observações:
 19 coluna B =A3/100 converte %T em T
 20 coluna C =-LOG(B3) converte T em A
 22 coluna C =2*(-LOG(A3)) converte %T diretamente em A

- **Propriedades da radiação eletromagnética**
 - Propriedades ondulatórias
 - Propriedades quânticas
- **Componentes de instrumentação ótica**
 - Esquema geral
 - Fontes de radiação
 - Seletores de comprimento de onda
 - Compartimento de amostra
 - Transdutores de radiação
 - Tipos de instrumentos óticos

- **Terminologia:**
 - **Espectroscopia**
 - Termo geral para a ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação.
 - Radiação eletromagnética ⇒ outras formas de energia; ex. ions, e⁻
 - **Espectrometria/métodos espectrométricos**
 - Amplo grupo métodos analíticos que são baseados em espectroscopia molecular e atômica.
 - Tratam da mediada da intensidade da radiação com um transdutor fotoelétrico.
 - Ex. luz branca, calor, raios X e γ, microondas
 - **Spectrofotometria**
 - Medição de substâncias químicas baseada em informação espectral de um conjunto de fótons, em um espectrofotômetro.
 - **Fotometria**
 - Quantificação por intensidade de luz, não necessariamente mantendo a informação espectral.
 - **Colorimetria**
 - Quantificação em colorímetro.



Radiação plano-polarizada versus radiação não-polarizada

POLARIZADA

NÃO-POLARIZADA

Parâmetros de Onda

- Amplitude (A)**
 - Comprimento máximo do vetor elétrico
- Período (p)**
 - Tempo (s) decorrido para a passagem de máximos ou dois mínimos
- Frequência (ν)**
 - É o número de oscilações por segundo (s⁻¹ ou Hertz, Hz) = 1/p

Parâmetros de Onda

- Comprimento de onda (λ)**
 - É a distância linear entre dois pontos equivalentes em ondas sucessivas (mínimo ou máximo)
 - Unidades: Raios X - Å (10⁻¹⁰ m); UV-vis - nm (10⁻⁹ m); IV - μm (10⁻⁶ m)
- Velocidade de propagação (v_i)**

$$v_i = v \lambda_i \quad (\text{m/s})$$

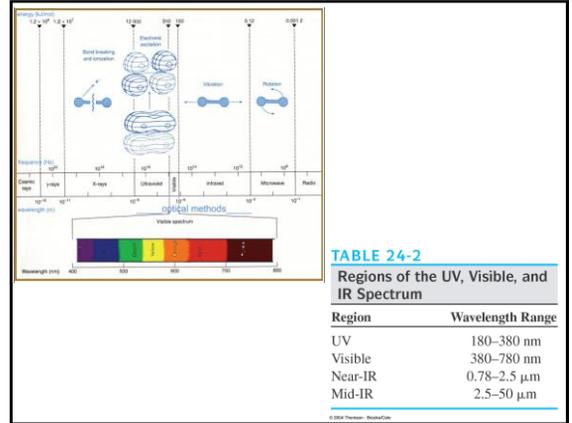
Influência do meio na propagação da onda

- A frequência depende apenas da fonte e é invariável através dos meios
- A velocidade de propagação é dependente do meio.
 - Vácuo ⇒ $v_{\text{vácuo}} = c = 2,99792 \times 10^8 \text{ m/s}$
 - Ar ⇒ $v_{\text{ar}} = 99,97\% c$
 - $c = v\lambda = 3,00 \times 10^8 \text{ m/s} = 3,00 \times 10^{10} \text{ cm/s}$
 - Matéria ⇒ velocidade de propagação é retardada pela interação entre o campo eletromagnético e os elétrons ligados do material ⇒ índice de refração n

Tipo de Espectroscopia	Faixa de Comprimento de Onda	Tipo de Transição Quântica
Emissão de Raios Gama	0,005 - 1,4 Å	Nuclear
Absorção, emissão, fluorescência e difração de Raios X	0,1 - 100 Å	Elétrons internos
Absorção no Ultravioleta de vácuo	10 - 180 nm	Elétrons de ligação
Absorção, emissão e fluorescência UV-vis	180 - 780 nm	Elétrons de ligação
Absorção no IV e espalhamento Raman	0,78 - 300 μm	Rotação/vibração das moléculas
Absorção de microondas	0,75 - 3,75 mm	Rotação das moléculas
Ressonância de spin eletrónico	3 cm	Spin de e em um campo magnético
Ressonância magnética nuclear	0,6 - 10 m	Spin nuclear em um campo magnético

Type of quantum change:	Change of spin	Change of orientation	Change of configuration	Change of electron distribution	Change of nuclear configuration
	10^{-2}	1	100	10^4	10^8
	10 m	100 cm	1 cm	100 μ m	1000 nm
	3×10^8	3×10^9	3×10^{10}	3×10^{13}	3×10^{16}
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^7
Type of spectroscopy:	NMR	ESR	Microwave	Infrared	Visible and ultraviolet
					X-ray
					g-ray

© 2004 Thomson - Brooks/Cole



Descrição Matemática da Onda

- Considerando apenas o campo elétrico da radiação:

$$y = A \text{ sen}(\omega t + \phi)$$

y : campo elétrico A : amplitude
 ω : velocidade angular t : tempo
 ϕ : ângulo de fase

e sendo $\omega = 2\pi\nu$

$$y = A \text{ sen}(2\pi\nu t + \phi)$$

• Superposição de ondas – interferências

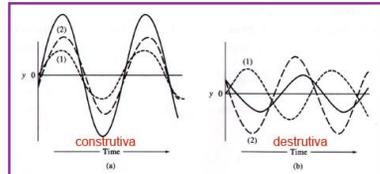


Figure 6-4 Superposition of sinusoidal wave: (a) $A_1 < A_2$, $(\phi_1 - \phi_2) = -20^\circ$, $r_1 = r_2$; (b) $A_1 < A_2$, $(\phi_1 - \phi_2) = -200^\circ$, $r_1 = r_2$. In each instance, the solid curve results from the combination of the two dashed curves.

$$y = A_1 \text{ sen}(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \text{ sen}(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \text{ sen}(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

MESMAS FREQUÊNCIAS

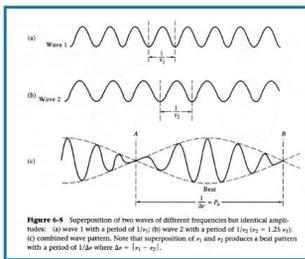


Figure 6-5 Superposition of two waves of different frequencies but identical amplitudes: (a) wave 1 with a period of T_1 ; (b) wave 2 with a period of T_2 ($T_2 = 1.25T_1$); (c) combined wave pattern. Note that superposition of r_1 and r_2 produces a beat pattern with a period of T_{beat} where $\Delta\omega = |f_1 - f_2|$.

FREQUÊNCIAS DIFERENTES

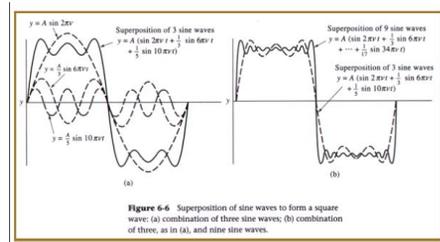


Figure 6-6 Superposition of sine waves to form a square wave: (a) combination of three sine waves; (b) combination of three, as in (a), and nine sine waves.

TRANSFORMADA DE FOURIER

Conceitos Básicos

Reflexão

Refração

$n_i = c/v_i$

Radição Policromática

Radição Monocromática (cada feixe)

Difração

DIFRAÇÃO

Generador de ondas

Máximo de la onda

(a)

(b)

DIFRAÇÃO

Figure 6-8 Diffraction of monochromatic radiation by slits.

Transmissão da radiação

- Propagação na matéria:
 - Meio transparente
 - Velocidade no meio menor que no vácuo
 - Diferença depende da natureza, da concentração de átomos, ions e moléculas no meio
 - A radiação definitivamente interage com a matéria, porém como não ocorre mudança de frequência, essa interação não resulta na transferência permanente de energia
 - O índice de refração de um meio é a medida desta interação

$$\eta_i = \frac{c}{v_i}$$

η_i = índice de refração à frequência f
 c = velocidade da luz no vácuo
 v_i = velocidade da luz no meio

Figure 6-9 Reflection of light in passing from a less dense medium M_1 into a more dense medium M_2 , where its velocity is lower.

Lei de Snell

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{v_1}{v_2}$$

θ_1 e θ_2 : ângulo de propagação em relação à normal
 η_1 e η_2 : índice de refração nos meios
 v_1 e v_2 : velocidade de propagação nos meios

Figure 6-10 Refraction of light in passing from a less dense medium M_1 into a more dense medium M_2 , where its velocity is lower.

DISPERSÃO

http://wopedia.mobiler/Refractive_index

<http://www.instant-analysis.com/Principles/spectra.htm>

<http://www.instant-analysis.com/Principles/spectra.htm>

<http://schoolworkhelper.net/2011/02/light-properties-refraction-dispersion-spectroscopy/>

Reflexão da Radiação

- Toda vez que a radiação cruzar uma interface entre meios de índice de refração diferentes vai ocorrer a reflexão.
- A fração refletida dependerá das diferenças entre os índices de refração e o ângulo de incidência
- Sob ângulos retos, a fração refletida será:

$$\frac{I_r}{I_0} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

I_0 : intensidade do feixe incidente
 I_r : intensidade do feixe refletido
 $\eta_{1,2}$: índice de refração nos meios

Teorias :

ONDULATÓRIA

QUÂNTICA

- Modelo clássico não explica os fenômenos de emissão e absorção da energia radiante.
 - Aplicação de modelo quântico onde a radiação eletromagnética é vista como um feixe de partículas discretas chamadas de **fótons**, com energia proporcional ao comprimento de onda.
- A dualidade onda-partícula não é excludente e sim complementar, ajudando a explicar o comportamento de feixes de elétrons, prótons e outras partículas elementares, os quais seguem os princípios de ondulatória

Propriedades Quântico-Mecânicas da Radiação

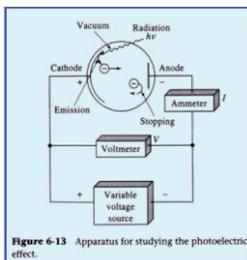
• O Efeito fotoelétrico

- Efeito observado em 1887 por Hertz que constatou que a produção de um arco voltaico era facilitada pela iluminação dos eletrodos
- Em 1905 foi equacionado por Einstein e comprovado por Millikan em 1916

$$v = c/\lambda$$

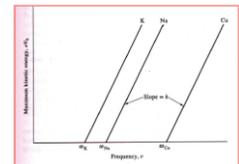
$$E = hv = hc/\lambda$$

Fototubo a vácuo



Efeito fotoelétrico

1. Quando luz de frequência constante é focalizada no catodo e um baixo potencial negativo aplicado no anodo, a fotocorrente é diretamente proporcional a intensidade de radiação incidente
2. O valor da *ddp de parada* depende da frequência da radiação atingindo o fotocátodo
3. A *ddp de parada* depende da composição química do fotocátodo
4. A *ddp de parada* é independente da intensidade da radiação incidente
5. Se multiplicarmos a *ddp de parada* pela carga do elétron, $e = -1,60 \times 10^{-19}$ C, obteremos o valor da energia cinética em Joules dos elétrons emitidos mais energéticos



Efeito fotoelétrico

• **Conseqüências:**

1. Radiação eletromagnética tem energia suficiente para retirar elétrons de superfícies metálicas.
2. Impõe uma energia cinética tal que o e⁻ é capaz de migrar a um eletrodo negativo
3. O número de fotoelétrons liberados é proporcional a intensidade do feixe incidente
4. Independente do material recobrimdo a superfície metálica, o coeficiente angular é o mesmo, h, porém o intercepto é diferente
5. A equação geral descrita:

$$eV_0 = hv + \omega$$

eV_0 : energia cinética
 h: constante de Planck = $6,6254 \times 10^{-34}$ joule s
 ω : função trabalho

Einstein x Millikan

- O efeito fotoelétrico pode ser apenas explicado por modelos quânticos no qual a radiação é vista como pacotes discretos de energia, *fótons*
- Seguindo o modelo ondulatório, nenhum elétron poderia adquirir energia suficiente para ejeção se a radiação for distribuída uniformemente sobre a superfície do eletrodo
- Reescrevendo em termos de comprimento de onda teremos:

$$E = hv$$

$$eV_0 = hv + \omega$$

$$E = hv = eV_0 - \omega$$

$$E = h \frac{c}{\lambda} = eV_0 - \omega$$

Estado Energético das Espécies Químicas

Postulados da Teoria Quântica:

1. Átomos, ions e moléculas podem apenas existir em estados discretos de energia. Qualquer alteração neste estado, absorção ou emissão de energia, se dará pela quantidade de energia exatamente igual a diferença entre os dois estados
2. Quando átomos, ions e moléculas absorvem ou emitem radiação na transição de um estado energético para outro, E_0 e E_1 , a diferença de energia dependerá do comprimento de onda, λ , e a frequência, ν , da radiação envolvida

$$E_1 - E_0 = hv = h \frac{c}{\lambda}$$

E_1 : energia do nível mais alto ou estado excitado
 E_0 : energia do nível mais baixo ou estado fundamental
 h: constante de Planck = $6,6254 \times 10^{-34}$ joule s

Emissão da Radiação

- Resultado do relaxamento de partículas excitadas (ions, átomos e moléculas) a um nível energético mais baixo por meio da emissão de fótons
- A excitação pode ocorrer de diversas maneiras:
 1. Bombardeamento com elétrons e outras partículas elementares \Rightarrow raios X
 2. Corrente elétrica, faíscas, arco voltaico, calor e chama \Rightarrow UV, visível e IV
 3. Radiação eletromagnética \Rightarrow radiação fluorescente
 4. Reação química \Rightarrow quimiluminescência
- Espectro de emissão: geralmente um registro da potência relativa da radiação emitida como uma função do comprimento de onda ou da frequência

Espectros

• **Linhas x bandas x contínuo**

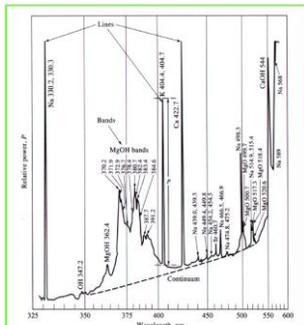


Figure 6-15 Emission spectrum of a helix obtained with an oxyhydrogen flame. (J. Hummer and C. T. J. Alkemade, Chemical Analysis by Flame Photometry, 2nd ed., p. 484, New York: Interscience, 1963. 3030 permission.)

Tipos de Espectros

- **Espectros de linhas**
 - Produzido por partículas atômicas independentes
 - A frequência/comprimento de onda da radiação emitida depende da diferença de energia entre os níveis energéticos envolvidos

$$\nu_1 = (E_1 - E_0) / h$$

$$\lambda_1 = hc / (E_1 - E_0)$$

- Elétrons externos \Rightarrow UV vis
- Elétrons internos \Rightarrow emissão de raios X

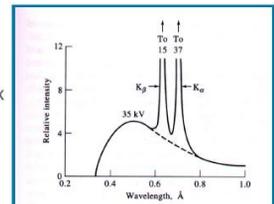
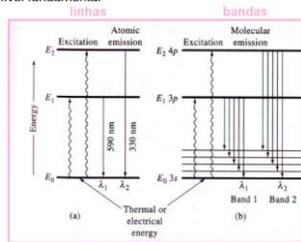


Figure 6-16 X-Ray emission spectrum of molybdenum metal.

Tipos de Espectros

Espectros de bandas

- Normalmente obtido na presença de pequenas moléculas e partículas e consistem de uma série de transições muito próximas que não conseguem ser resolvidas pelo instrumento para se obter o espectro
- São devido a presença de vários níveis vibracionais sobrepostos ao nível fundamental eletrônico



Espectro Contínuo

Radiação do corpo negro – Metal incandescente ⇒ radiação térmica

Sólidos aquecidos são fontes de radiação importantes para instrumentação analítica no infravermelho, visível e ultravioleta próximo.

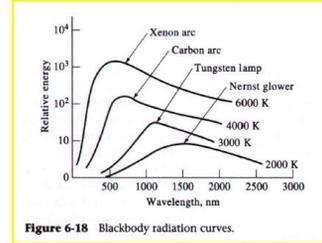
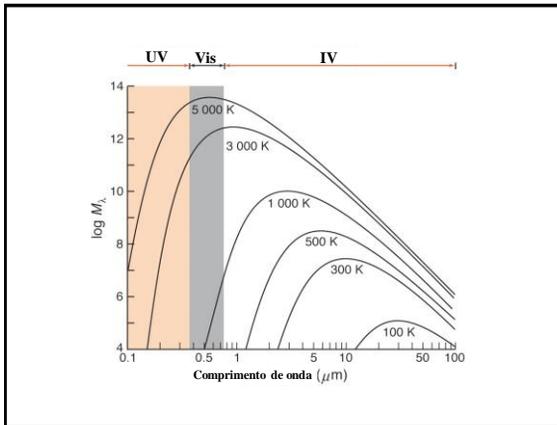


Figure 6-18 Blackbody radiation curves.

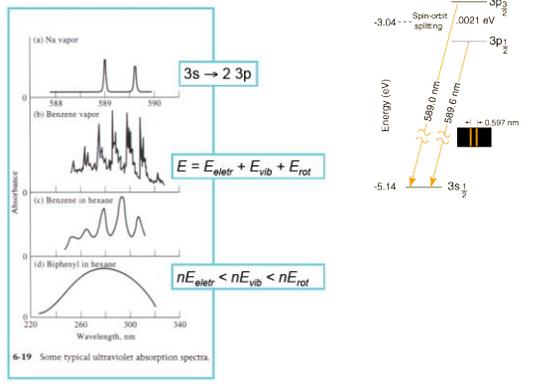


Absorção da Radiação

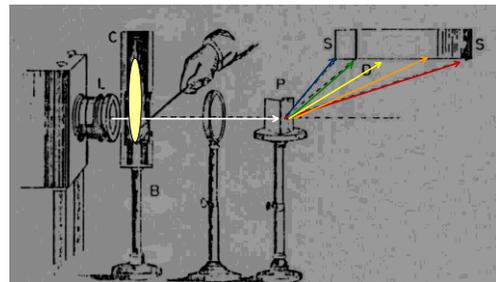
- Toda vez que uma radiação atravessa uma camada de sólido, gás ou líquido, alguns comprimentos de onda podem ser seletivamente removidos por absorção
- A energia deve coincidir exatamente a diferença de energia entre os níveis eletrônicos fundamentais e os níveis mais energéticos do estado excitado
- Uma vez que as transições são limitadas e únicas para cada espécie, a representação desta absorção em função do comprimento de onda pode ser empregado para caracterizar quimicamente a matéria

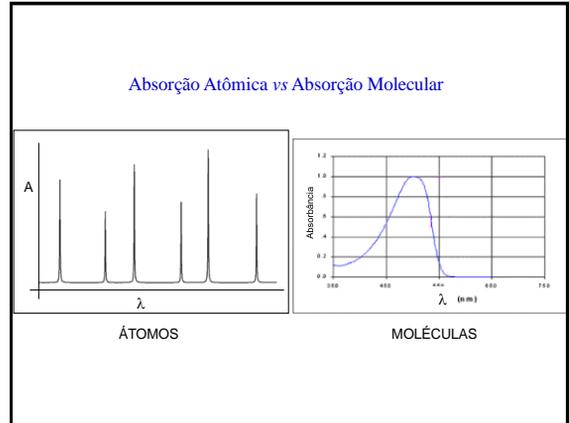
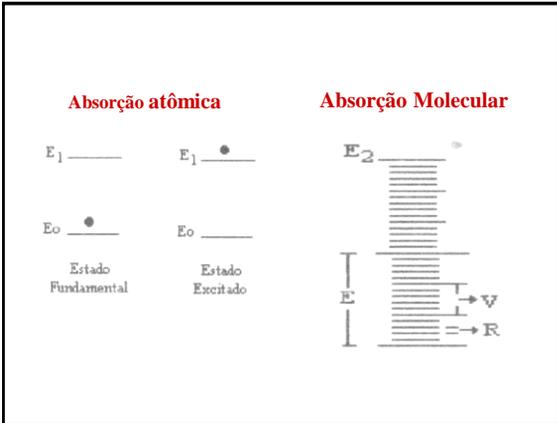
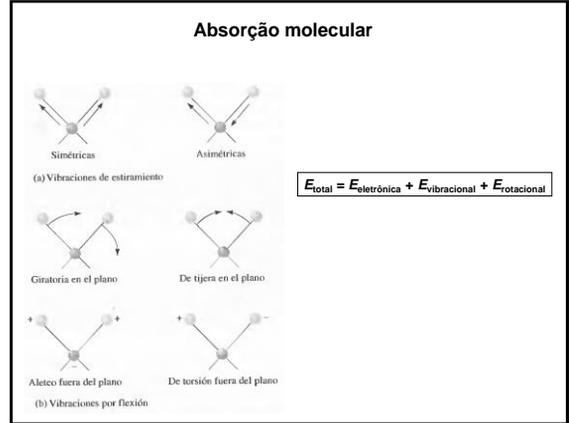
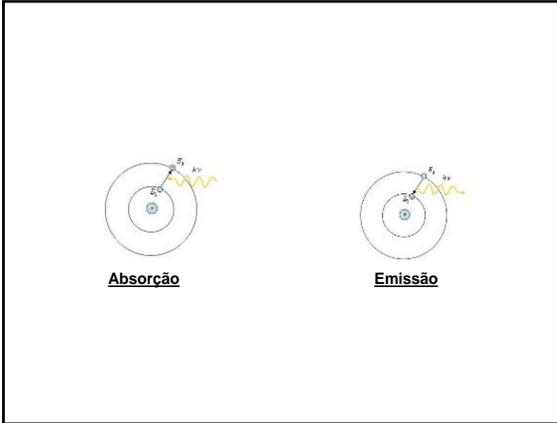
- Absorção Atômica
- Absorção Molecular
- Absorção de Campo Magnético

Espectros de Absorção



Experiência de Kirchhoff & Bunsen



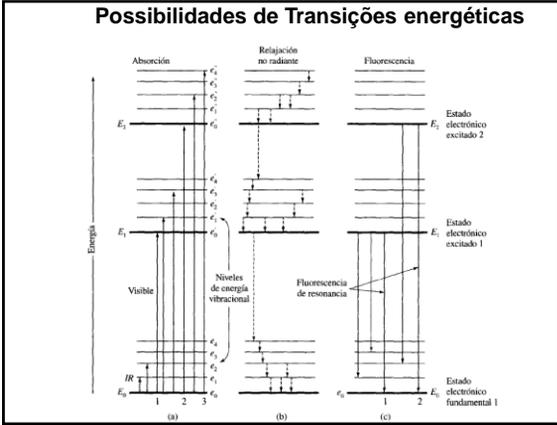


Processo de Relaxação

- **Relaxação não radiativa**
 - Perda de energia em pequenas etapas permitindo a volta ao estado fundamental
 - Energia de excitação é convertida em energia cinética por colisão
 - Pequeno aumento de temperatura pode ocorrer
- **Relaxação Fluorescente e Fosforescente**
 - Após a absorção de radiação por átomos e moléculas o retorno ao estado fundamental se dá por re-emissão de radiação
 - Fluorescência $\sim 10^{-9}$ s
 - Fosforescência $> 10^{-5}$ s
 - Fluorescência Ressonante: a energia da radiação emitida tem frequência idêntica a da radiação de excitação
 - Mais comuns em átomos no estado gasoso pois não apresentam níveis de energia vibracional sobrepostos aos níveis energéticos eletrônicos

Relaxação

- **Fluorescência não ressonante**
 - Observada em moléculas; é decorrente da excitação, por absorção da radiação, do estado fundamental para qualquer nível vibracional do estado excitado
 - Por dissipação não radiativa rápida ($\sim 10^{-15}$ s) ocorre abaixamento da energia até o estado eletrônico excitado mais próximo ($\sim 10^{-8}$ s)
 - A energia da radiação emitida ($E_2 - E_0$) é menor que a energia absorvida ($E_2 - E_0 + e_1 - e_0$)
 - Portanto a radiação emitida apresentará frequência menor ou comprimento de onda maior que da radiação absorvida \Rightarrow Desvio de Stokes
- **Fosforescência**
 - Relaxação ocorre para um estado eletrônico excitado intermediário metaestável \Rightarrow estado *tripleto* ($> 10^{-6}$ s)



Princípio da Incerteza de Heisenberg

- Para a determinação da frequência ν_1 comparando com uma freq. padrão ν_2

- Para determinar a diferença de freq. ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$) deve-se determinar o período da batida (P_b) portanto o tempo de observação $\Delta t \geq P_b$, assim $\Delta t \geq 1/\Delta\nu$ ou $\Delta t \Delta\nu \geq 1$
- Multiplicando pela constante de Planck $\Delta t (h\Delta\nu) = h \Rightarrow \Delta E = h \Delta\nu$

$\Delta t \cdot \Delta E = h$

Aspectos Quantitativos de Medições Espectroquímicas

- Objetivo é medir a potência da radiação incidindo sobre uma área por unidade de tempo
- Em um instrumento, a energia radiante é convertida em sinal elétrico $S = kP + k_d$
- 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 quimiolumin. atômica e molecular
Espalhamento	Espalhada, P_{sp}	$P_{sp} = kc$	Espalhamento Raman e turbidimetria
Absorção	Incidente, P_0 e transmitida, P	$-\log P/P_0 = kc$	Absorção molecular e atômica

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 (absorvância)
- A transmitância é a simples razão entre as duas potências:

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

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100\%$$

Absorbância

- É a simples conversão matemática da transmitância

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

Lei de Beer

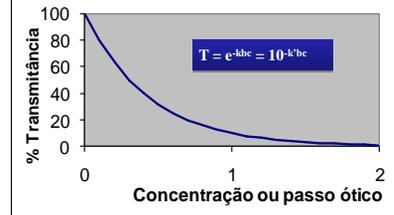
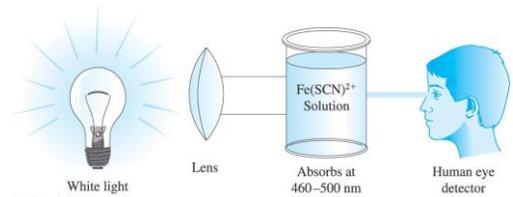
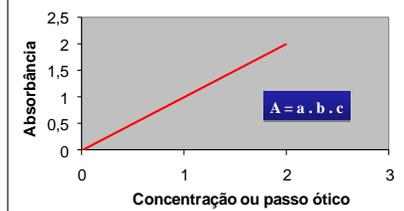
- Para uma radiação monocromática

$$A = abc$$

a = absorptividade [$L g^{-1} cm^{-1}$]
 b = caminho ótico [cm]
 c = concentração [$g L^{-1}$]

$$A = \epsilon bc$$

a = absorptividade molar [$L mol^{-1} cm^{-1}$]
 b = caminho ótico [cm]
 c = concentração [$mol L^{-1}$]

Transmitância em Função da Concentração**Absorbância em função da concentração**

Color of a solution. White light from a lamp or the sun strikes the solution of $Fe(SCN)_2^+$. The fairly broad absorption spectrum shows a maximum absorbance in the 460 to 500 nm range. The complementary red color is transmitted.

Colorimetria Visual**Instrumento**