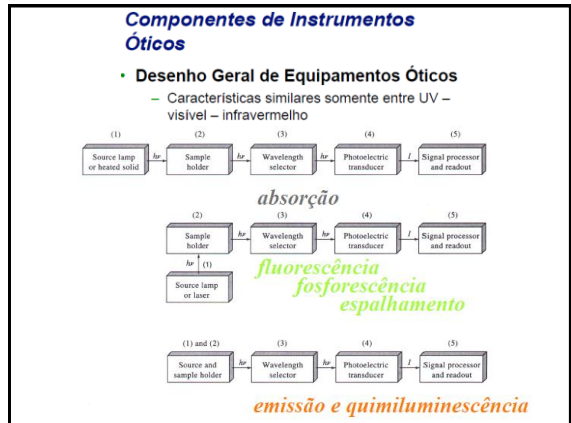
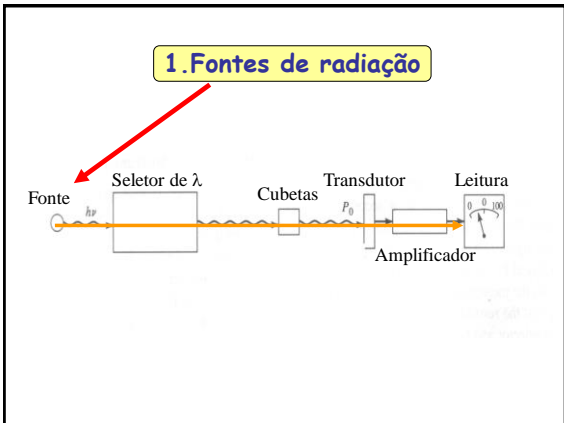
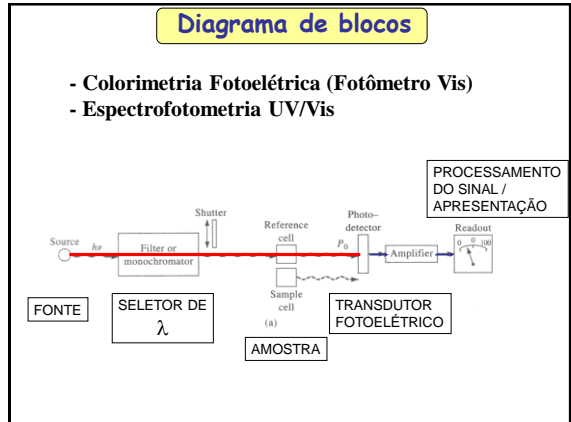




Disciplina: SQM0415 – Análise Instrumental I

Componentes dos Instrumentos Ópticos

Professores:
 Álvaro José dos Santos Neto
 Emanuel Carrilho

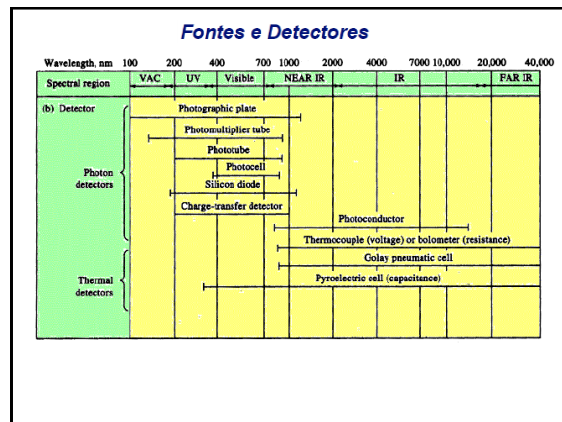
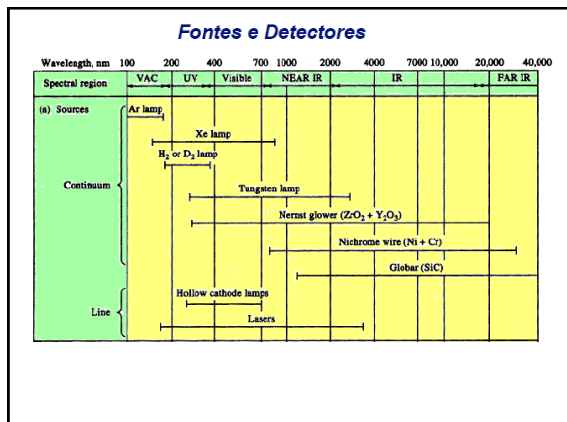


Materiais Ópticos

Spectral region	Wavelength, nm						
	VAC	UV	Visible	NEAR IR	IR	IR	FAR IR
(a) Materials for cells, windows, lenses, and prisms	L.F.		Fused silica or quartz		NaCl		
	Corex glass		Silicate glass		KBr		
					TiBr or Tl		
					ZnSe		

Materiais Ópticos

Spectral region	Wavelength, nm						
	VAC	UV	Visible	NEAR IR	IR	IR	FAR IR
(b) Wavelength selectors	Fluorite prism		Fused silica or quartz prism		Glass prism		
					NaCl prism		KBr prism
Continuum	3000 lines/mm		Gratings		Interference wedges		50 lines/mm
					Interference filters		
Discontinuous			Glass filters				



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

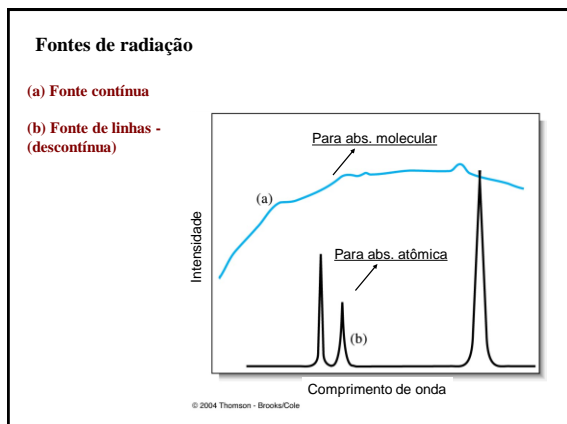
Chapter 10 Spectroscopic Methods of Analysis 375

Table 10.3 Common Sources of Electromagnetic Radiation for Spectroscopy

Source	Wavelength Region	Useful for
H ₂ and D ₂ 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 μm	IR molecular absorption
globar	continuum source from 1–40 μm	IR molecular absorption
nichrome wire	continuum source from 0.75–20 μm	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.

Fonte: David Harvey, Modern Analytical Chemistry.



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 ondas

Nd:YAG solid-state laser

Fluor lamp (pump source)

Highly reflective mirror

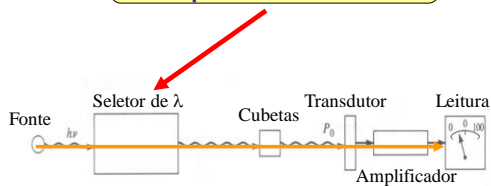
Optical resonator

Partially reflective mirror

Laser output

Fonte: http://www.quantum.physik.uni-mainz.de/lectures/2006/ws0607_laserspektroskopie/homework.html

2. Seletores de comprimento de onda

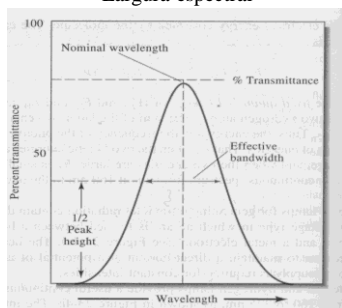


Seletores de Comprimento de Onda

- Para a maioria das análises espectroscópicas é fundamental obter uma faixa discreta e estreita de comprimentos de ondas ⇒ **banda**

Seletores de Comprimento de onda

Largura espectral

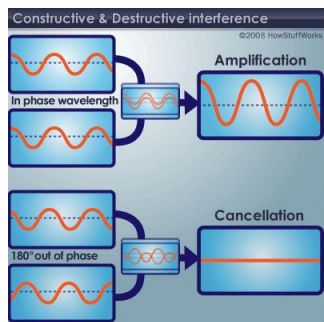


Seletores de Comprimento de Onda

- 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
 - monomocromadores

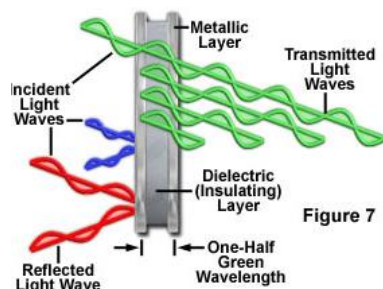
Seletores de Comprimento de onda

FENÔMENO DA INTERFERÊNCIA



Seletores de Comprimento de onda

Funcionamento do filtro de interferência



Seletores de Comprimento de onda

Filtro de interferência: $\lambda \sim 2d$

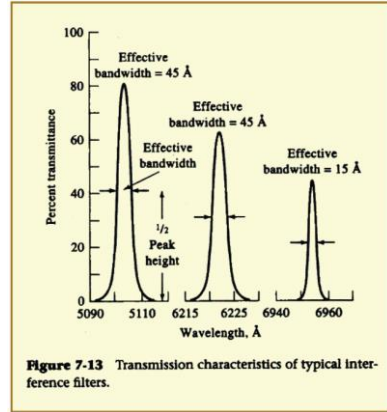
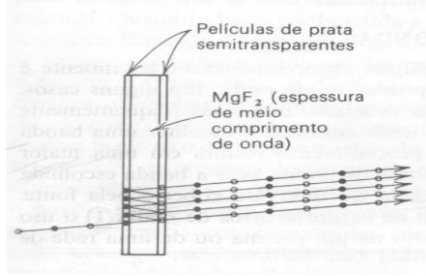
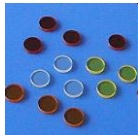


Figure 7-13 Transmission characteristics of typical Interference filters.

Seletores de Comprimento de onda - Filtros

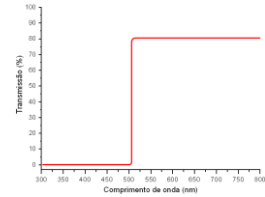
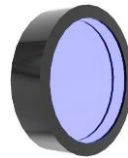
FILTROS DE ABSORÇÃO

- vidros coloridos
- pigmentos orgânicos
- pig. inorgânicos
- gelatinas



Filtros

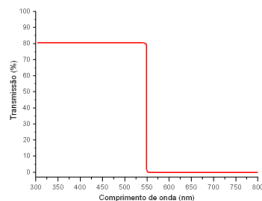
- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante



http://www.biopdi.com.br/filtros_opticos_24.html

Filtros

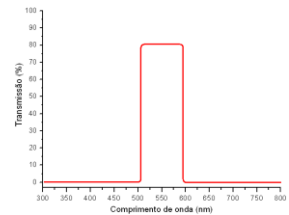
- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante



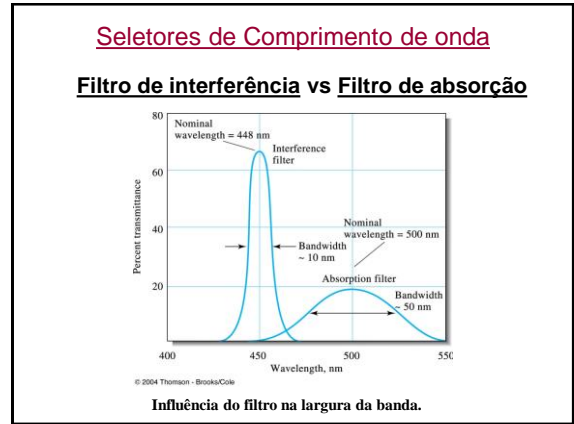
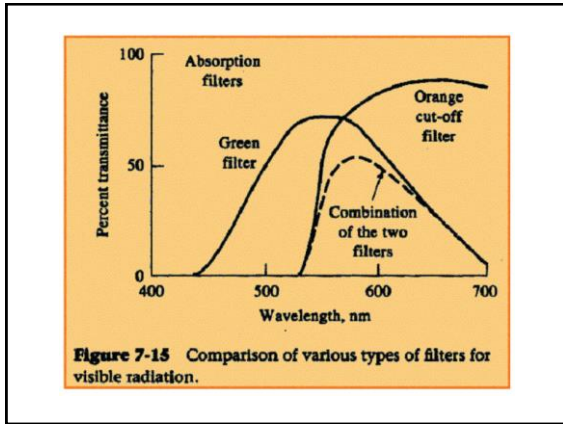
http://www.biopdi.com.br/filtros_opticos_24.html

Filtros

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

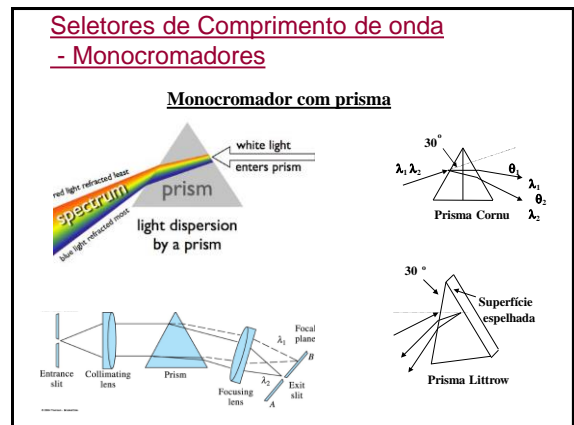
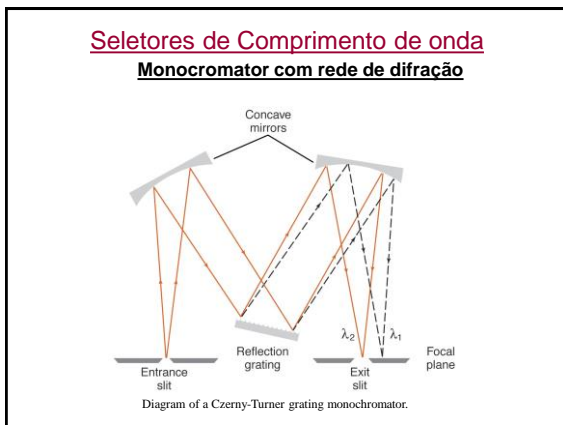


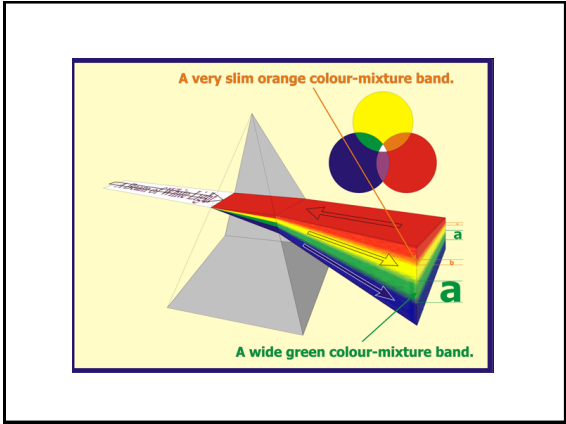
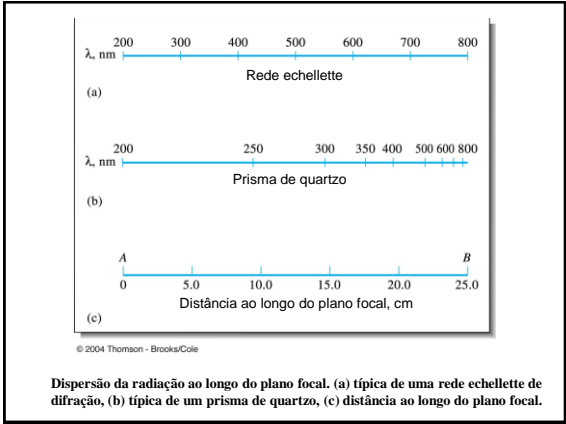
http://www.biopdi.com.br/filtros_opticos_24.html



- Monocromadores**
- Em muitas situações uma faixa de comprimentos de onda não é suficiente
 - Por ex., para obter-se um espectro é necessário variar constantemente o λ
 \Rightarrow fazer a varredura do espectro
 - Monocromadores: capazes de isolar um dado λ com uma dada tolerância
 - Similares para UV, vis e IV

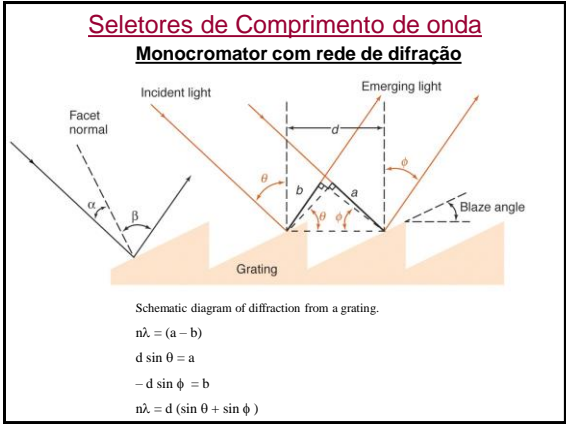
- Componentes**
1. Fenda de entrada \Rightarrow obtenção de imagem ótica retangular
 2. Lentes ou espelhos colimadores \Rightarrow para produzir um feixe paralelo de radiação
 3. Prisma ou grade/rede de difração \Rightarrow para dispersão da radiação em seus vários λ
 4. Lente de focalização \Rightarrow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





- ### 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

- **Fabricação:** molde mestre de alta qualidade e cópias por moldagem
- **Funcionamento:** interferência construtiva entre os feixes de radiação ⇒ o caminho ótico de cada raio difere por um múltiplo inteiro n de comprimento de onda λ do raio incidente



Grade Echellette

Diffracted beam at reflected angle r

Monochromatic beams at incident angle i

Grating normal

$n\lambda = (CB + BD)$

$n\lambda = d(\sin i + \sin r)$ $n = 1, 2, 3...$

Seletores de Comprimento de onda

Monocromator com rede de difração

Beam of white light

Diffraction grating

Spectrum

TRANSMISSÃO

Grade Echelle

Grating normal

i

r

d

Figure 7-20 Echelle grating: i = angle of incidence; r = angle of reflection; d = groove spacing. In usual practice, $i \approx r = \beta = 63^\circ 26'$.

Wavelengths $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$

Diffracted order m

30 degree prism

Echelle grating

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

	λ_3	λ_2	λ_1
118	360	340	320
108	350	280	260
98	340	320	300
88	330	360	340
78	320	400	380
68	310	440	420
58	300	480	460
48	290	520	500
	280	560	540
	270	600	580
	260	640	620
	250	680	660
	240	720	700
	230	760	740
	220	800	780
	210	840	820
	200	880	860
	190	920	900
	180	960	940
	170	1000	980
	160	1040	1020
	150	1080	1060
	140	1120	1100
	130	1160	1140
	120	1200	1180
	110	1240	1220
	100	1280	1260
	90	1320	1300
	80	1360	1340
	70	1400	1380
	60	1440	1420
	50	1480	1460
	40	1520	1500

Prism dispersion

Diffracted order, m

Wavelength, nm

Grating dispersion

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

Fendas ou Aberturas

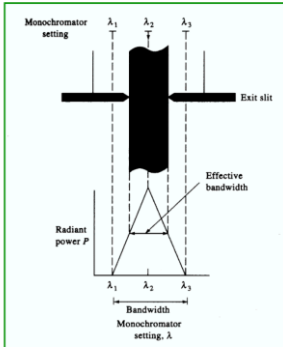


Figure 7-22 Illumination of an exit slit by monochromatic radiation λ_2 at various monochromator settings. Exit and entrance slits are identical.

Abertura Efetiva

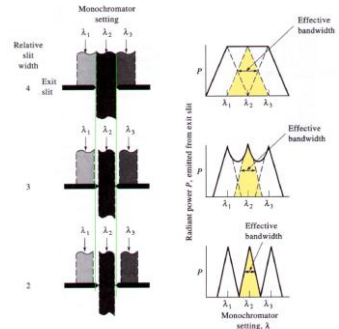
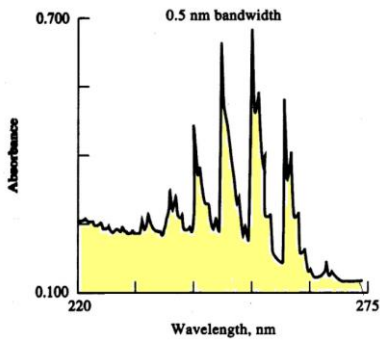
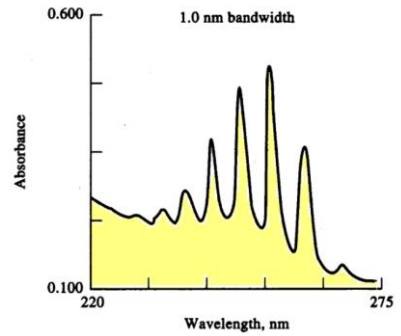


Figure 7-23 The effect of the slit width on spectra. The entrance slit is illuminated with λ_1 , λ_2 , and λ_3 only. Entrance and exit slits are identical. Plots on the right show changes in emitted power as the setting of monochromator is varied.

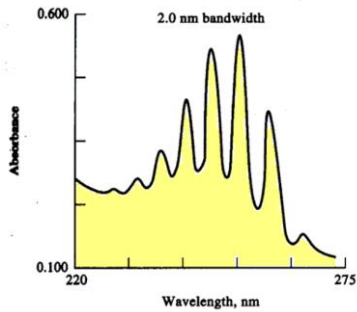
Efeito da Fenda no Espectro



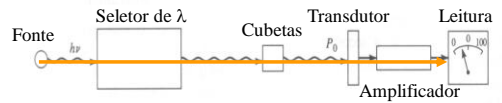
Efeito da Fenda no Espectro



Efeito da Fenda no Espectro



3. Transdutores



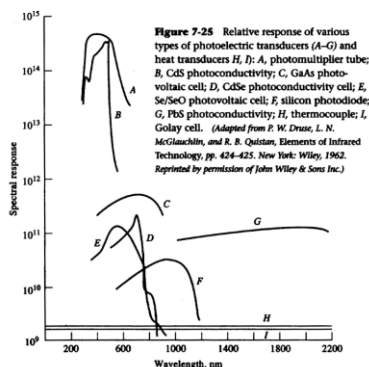
Transdutores

- **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

Tipo	Intervalo de λ (nm)
Fotodetectores	
Fototubos	150 ~ 1.000
Tubo Fotomultiplicador	150 ~ 1.000
Fotodiodos de silício	190 ~ 1.100
Células fotocondutivas	1.000 ~ 50.000
Detectores térmicos	
Termopares	600 ~ 20.000
Bolômetros	600 ~ 20.000
Células pneumáticas	600 ~ 40.000
Células piroelétricas	1.000 ~ 20.000

Transdutores de Radiação



Fóton Transdutores

- **Célula Fotovoltáica**

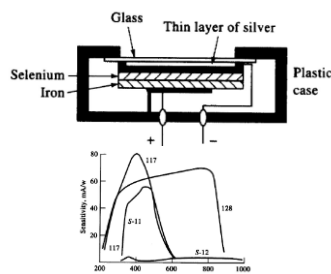
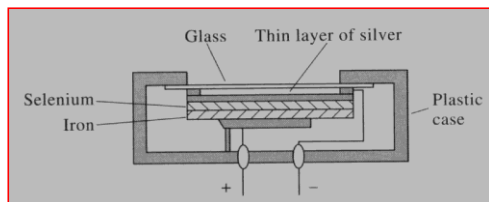


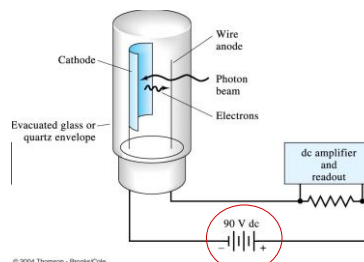
Figure 7-28 Spectral response of some typical photoconductive surfaces. (From F. E. Lytle, Anal. Chem., 1974, 46, 564.)

Transdutores

Célula fotovoltáica



Fototubo a vácuo



- Princípio de funcionamento: Fotoemissão (Efeito fotoelétrico)
- O catodo é recoberto com material fotoemissivo (metal alcalino ou óxido de metal alcalino)

Tubo fotomultiplicador (ou Fotomultiplicadora)

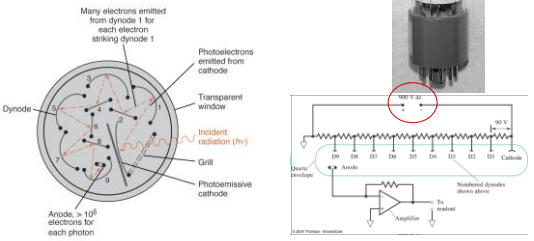
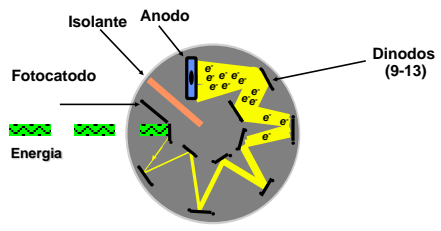


Diagrama esquemático de uma fotomultiplicadora com 9 dinodos.

Tubo fotomultiplicador



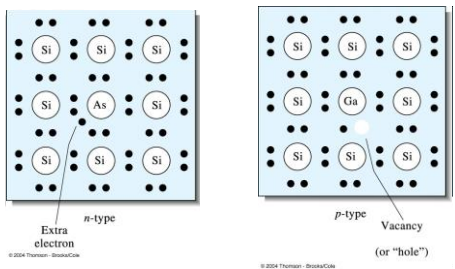
Princípio de funcionamento: Fotoemissão
Amplificação do sinal (10^6-10^7) com a utilização dos dinodos

Transdutores Multicanais

- Arranjo de Fotodiodos (PDA)
- Dispositivos de Transferência de Carga
 - Dispositivo de Injeção de Carga (CID)
 - Dispositivo de Carga Acoplada (CCD)

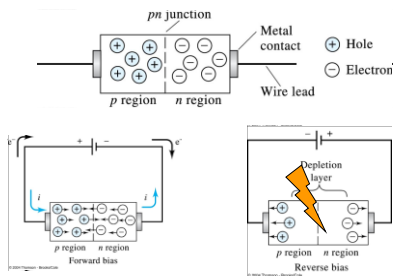
Arranjo de fotodiodos de silício

Semicondutores



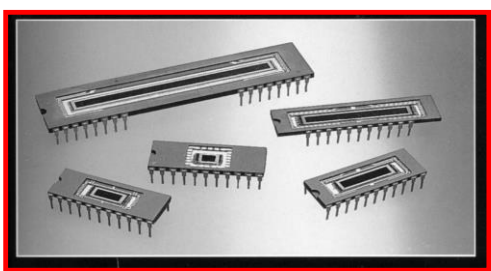
Arranjo (malha) de fotodiodos de silício

Diodos

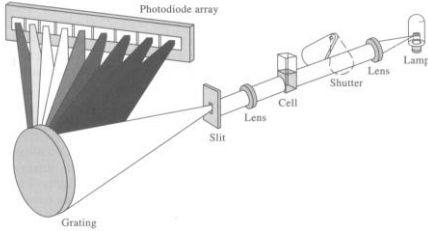


Transdutores

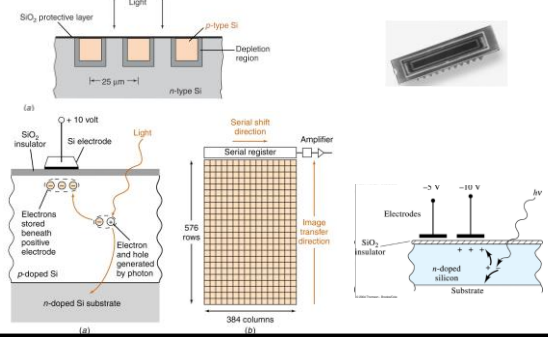
“PhotoDiode Array” – PDA
ou
“Diode Array Detector” - DAD



Espectrofotômetro com malha de diodos



Dispositivo de transferência de carga (CTD) (Charge transfer device)



Transdutores Outros

- Charge-Coupled Device (CCD)
- Charge-Transfer Device(CTD)

Analogia com microcapacitores

Solid State Detector (1)

