



Disciplina: SQM0415 – Análise Instrumental I

Componentes dos Instrumentos Ópticos

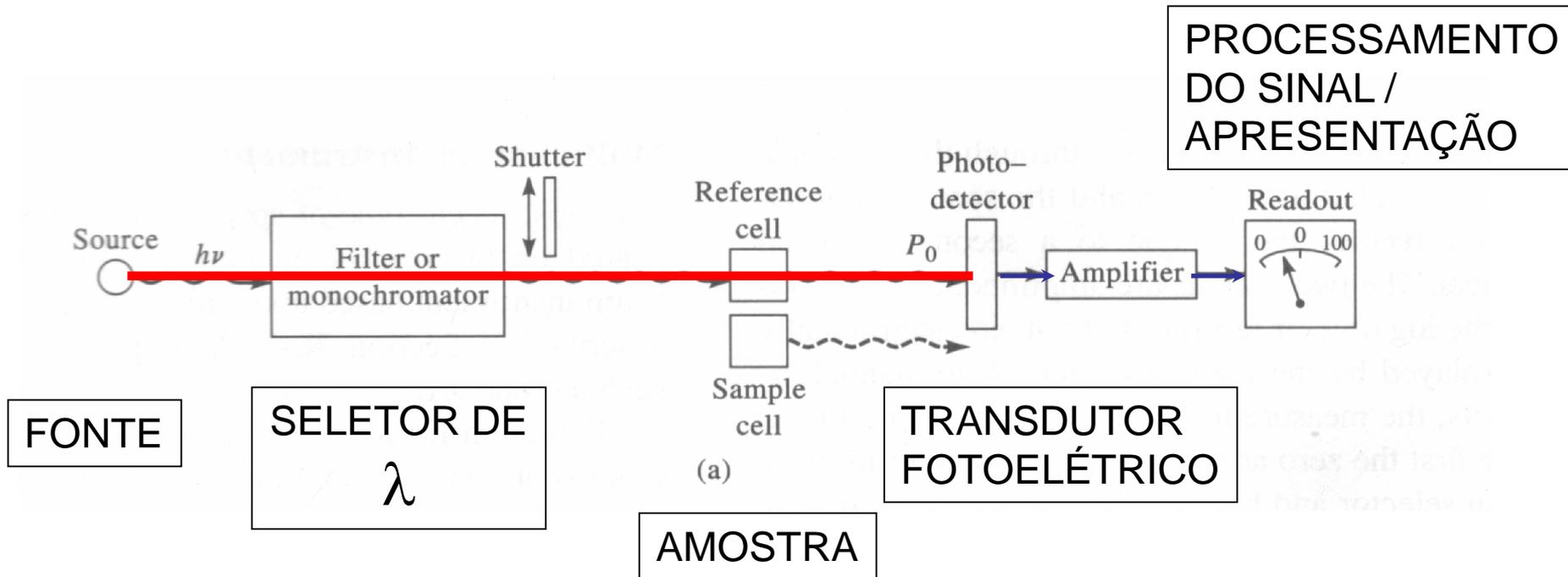
Professores:

Álvaro José dos Santos Neto

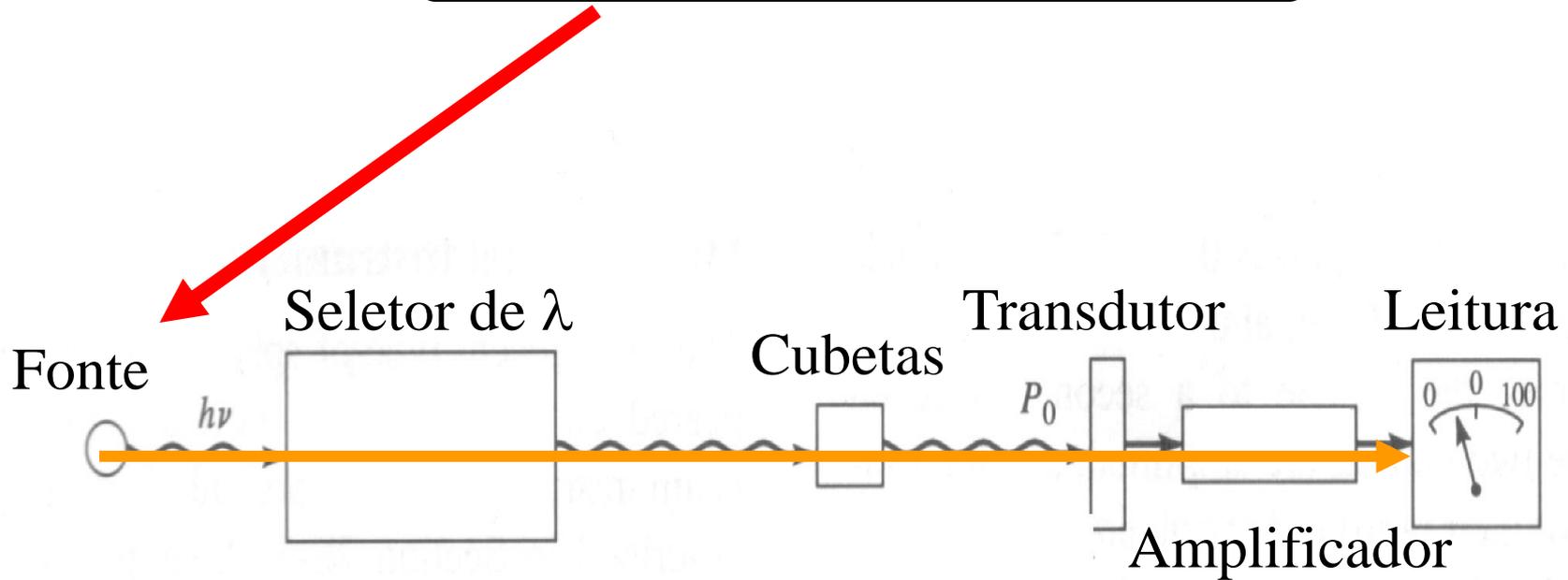
Emanuel Carrilho

Diagrama de blocos

- Colorimetria Fotoelétrica (Fotômetro Vis)
- Espectrofotometria UV/Vis

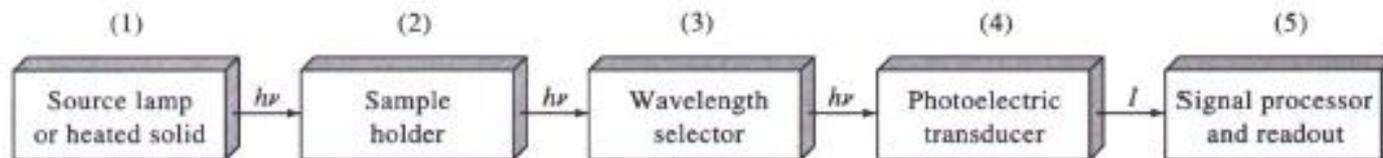


1. Fontes de radiação

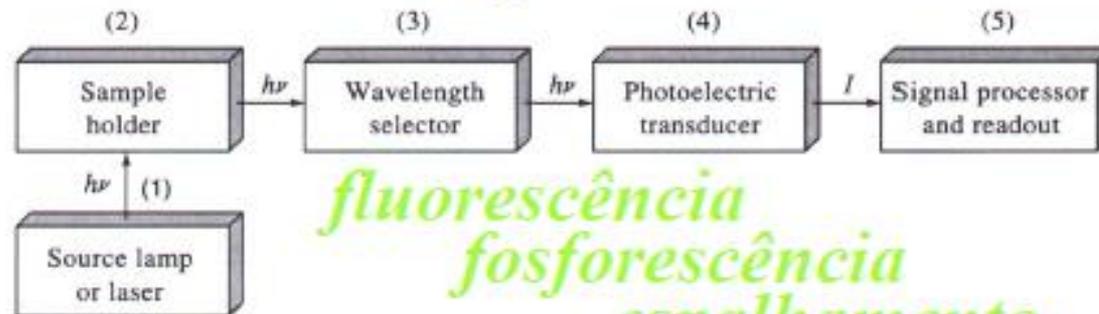


Componentes de Instrumentos Óticos

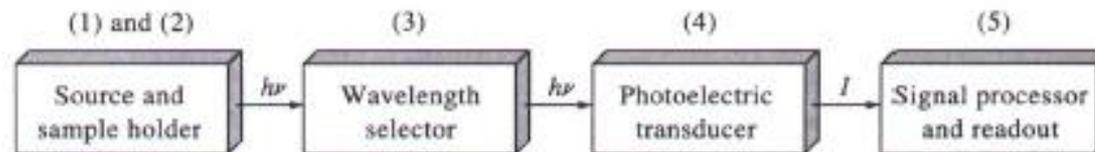
- **Desenho Geral de Equipamentos Óticos**
 - Características similares somente entre UV – visível – infravermelho



absorção

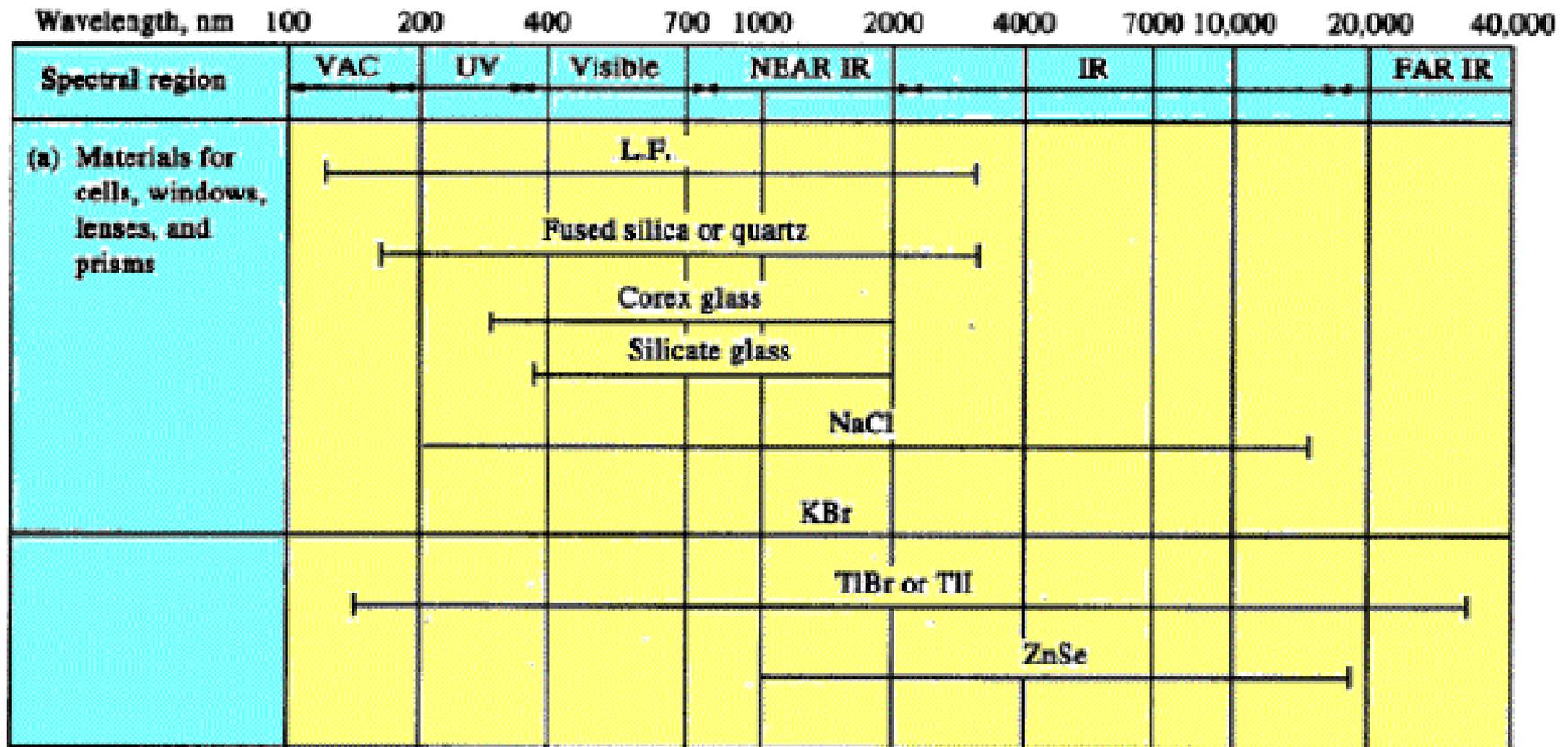


fluorescência
fosforescência
espalhamento

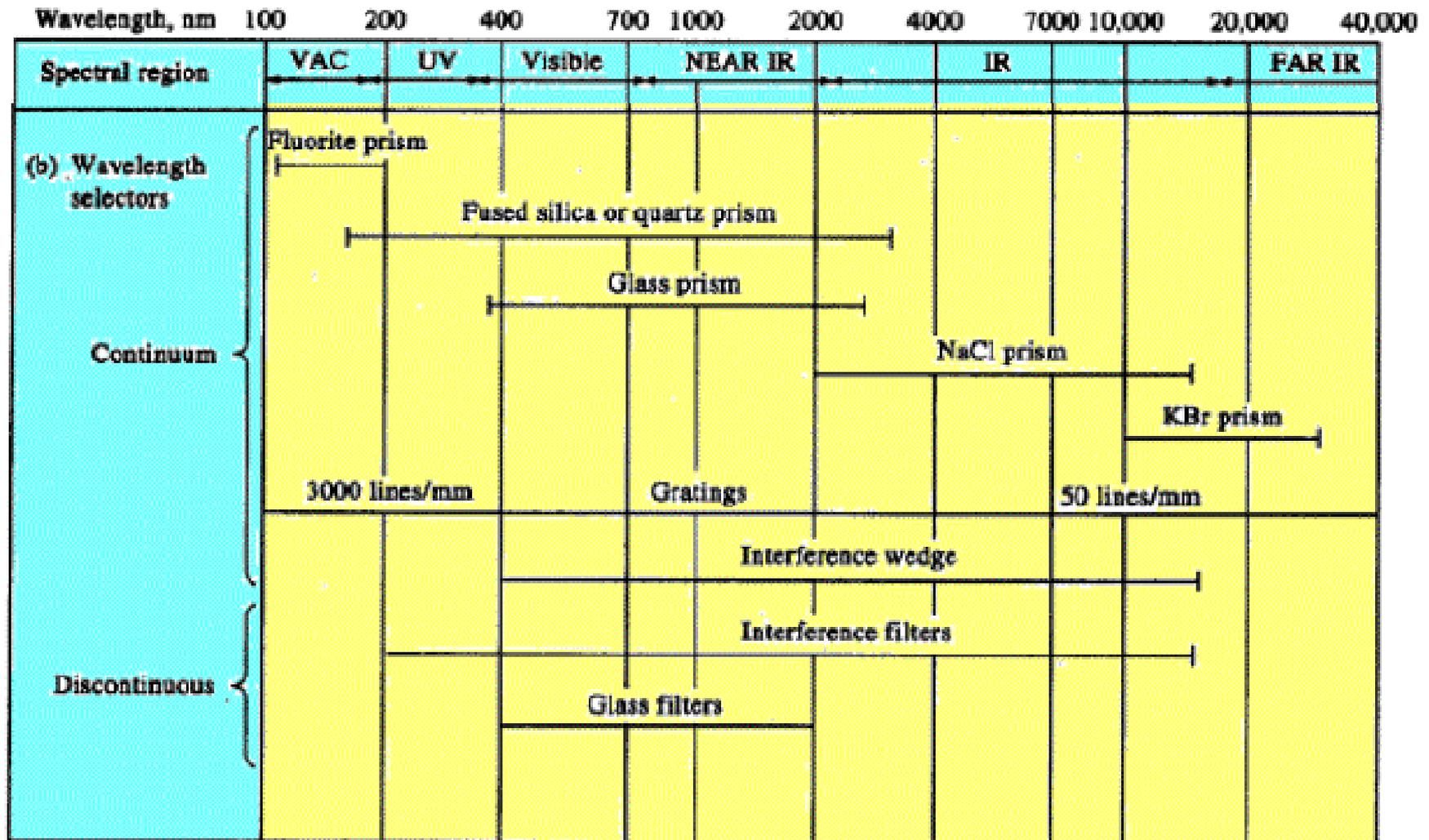


emissão e quimiluminescência

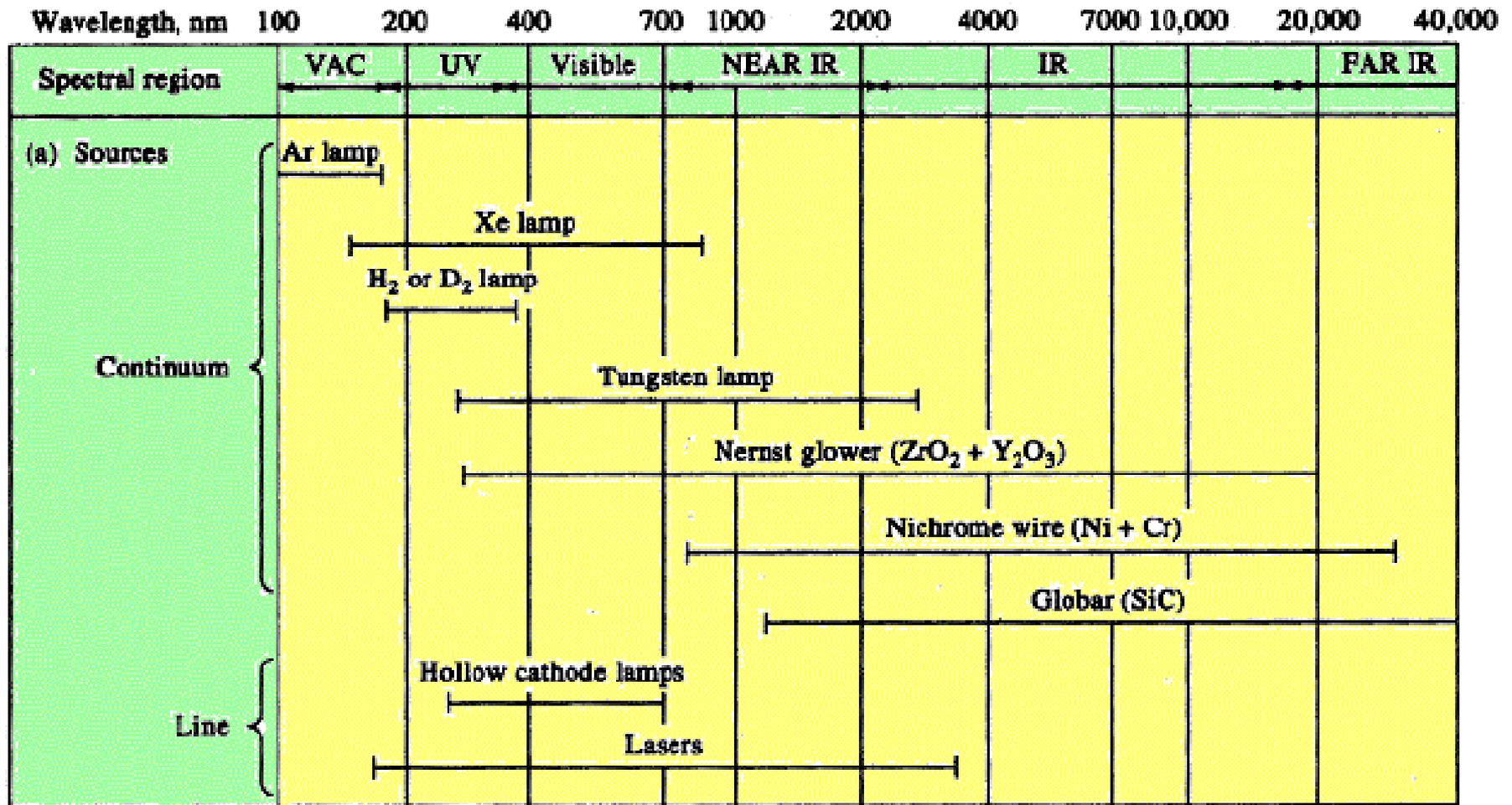
Materials Óticos



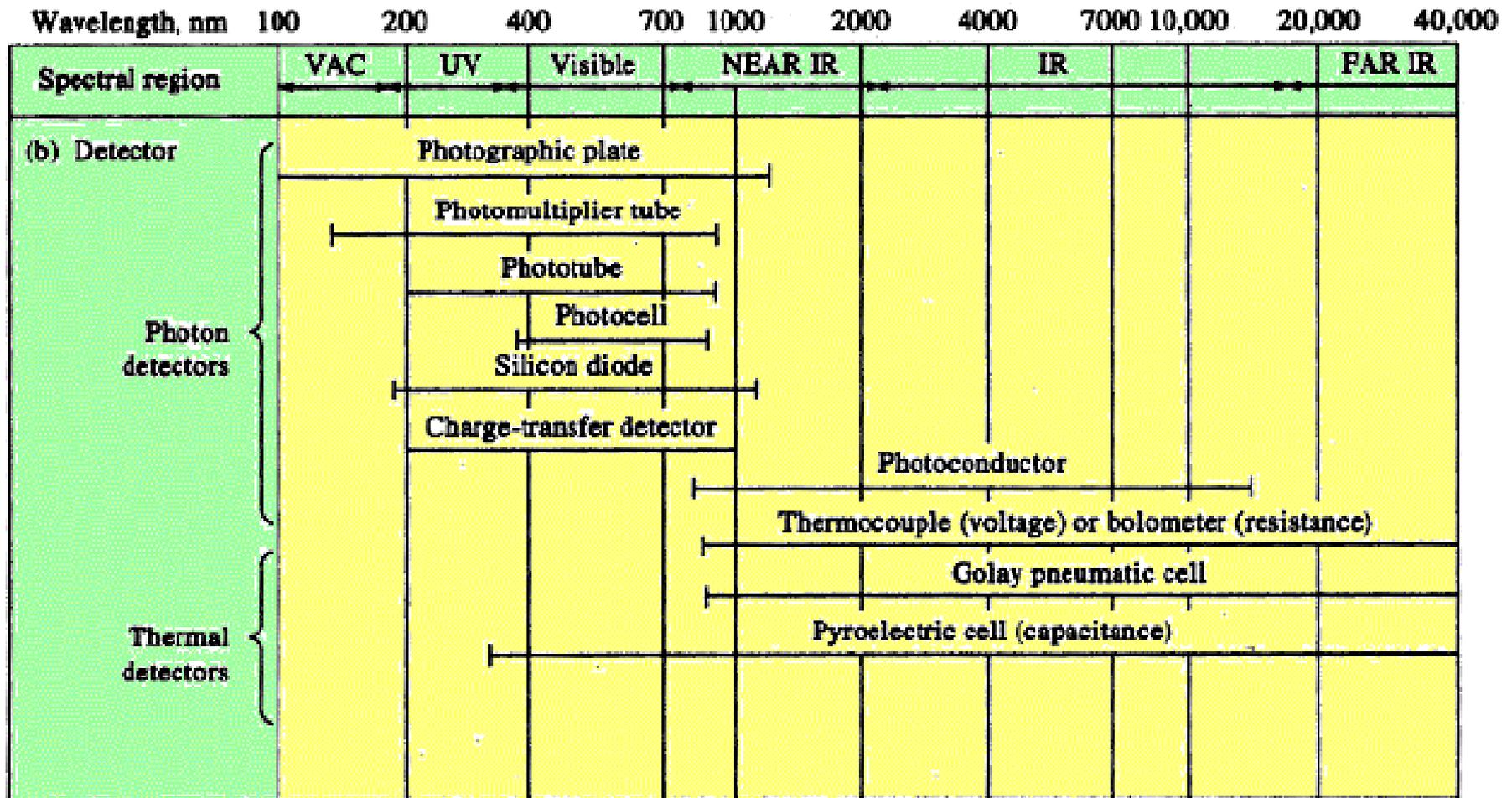
Materials Óticos



Fontes e Detectores

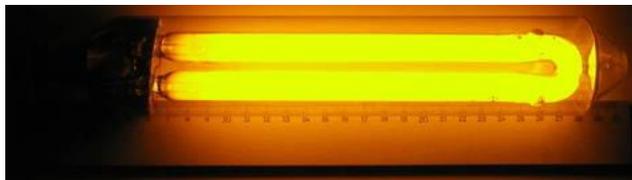


Fontes e Detectores



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

Table 10.3 Common Sources of Electromagnetic Radiation for Spectroscopy

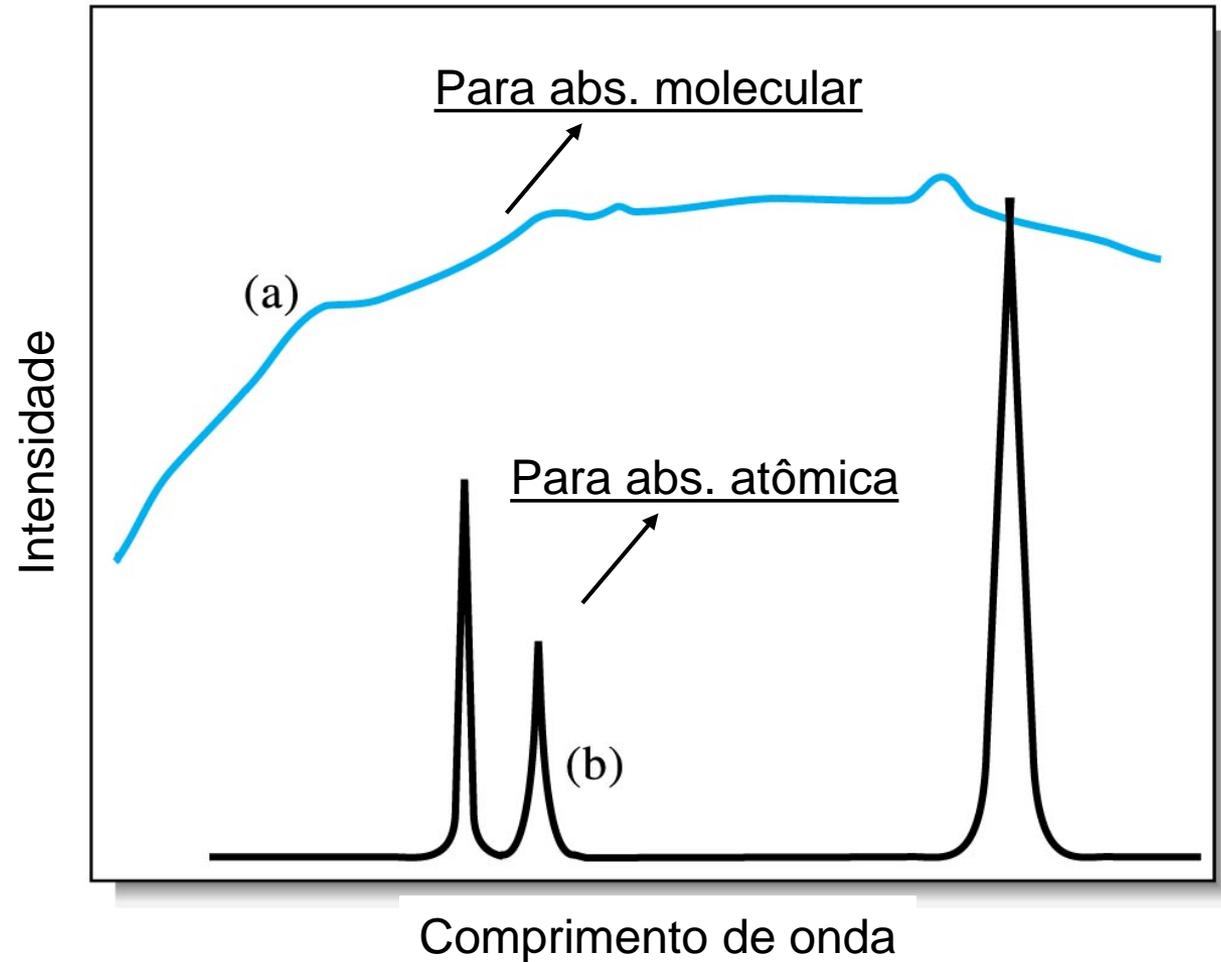
Source	Wavelength Region	Useful for
H ₂ and D ₂ lamp	continuum source from 160–380 nm	UV molecular absorption
tungsten lamp	continuum source from 320–2400 nm	Vis molecular absorption
Xe arc lamp	continuum source from 200–1000 nm	molecular fluorescence
Nernst glower	continuum source from 0.4–20 μm	IR 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.

Fontes de radiação

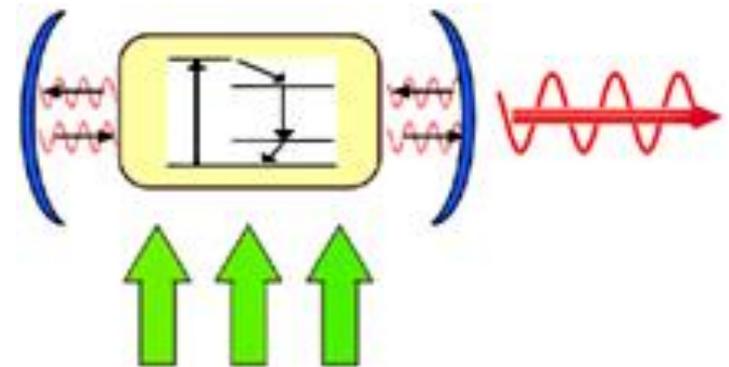
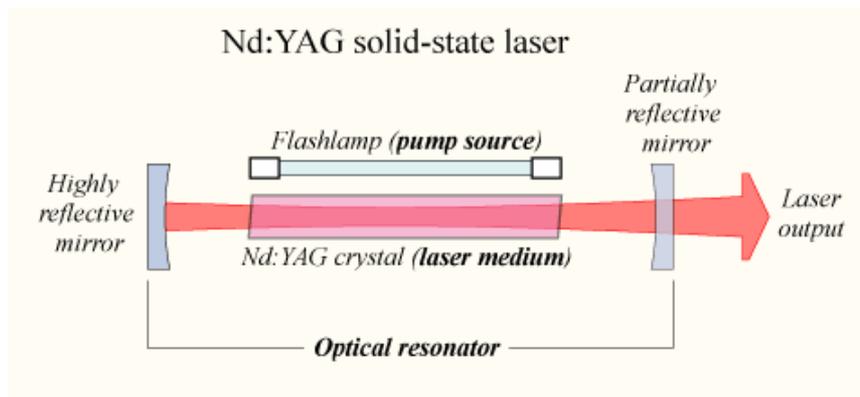
(a) Fonte contínua

(b) Fonte de linhas -
(descontínua)

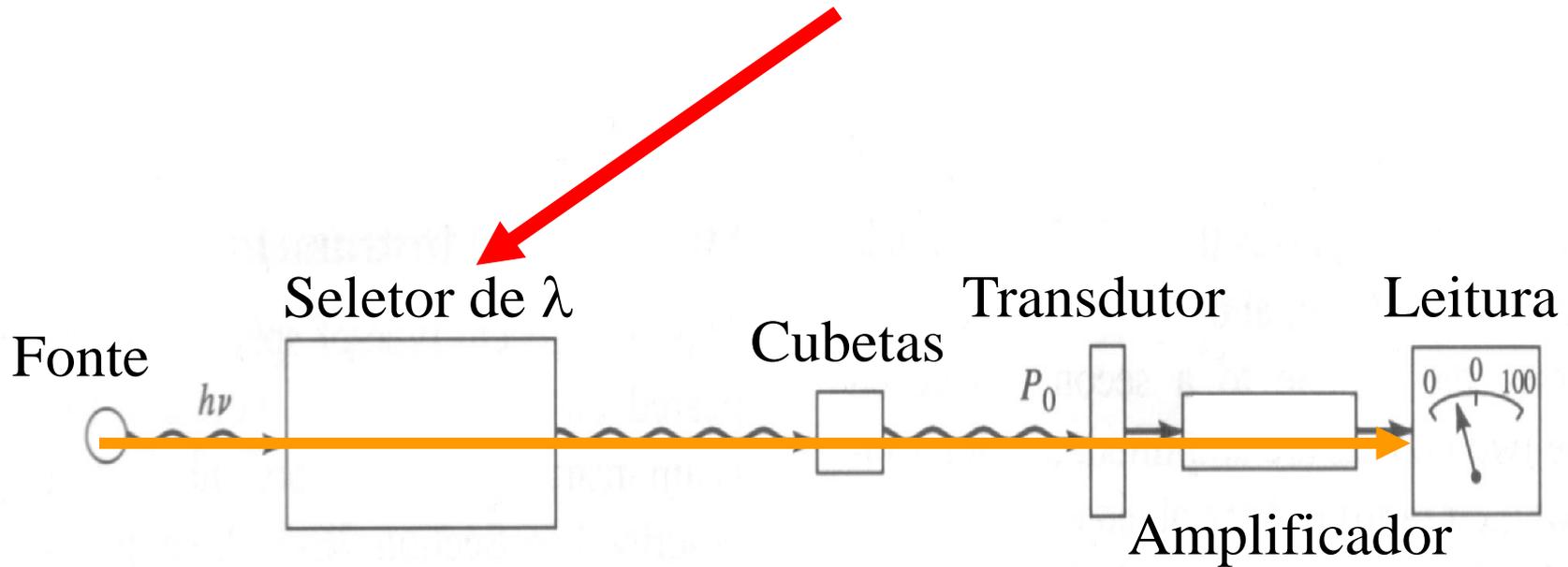


– Fontes de laser

- **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation
- Alta intensidade
- Espacialmente reduzidos
- Altamente monocromático
- Altamente coerente
- Pulsado
- Contínuo
- Número reduzido de comprimentos de ondas



2. Seletores de comprimento de onda

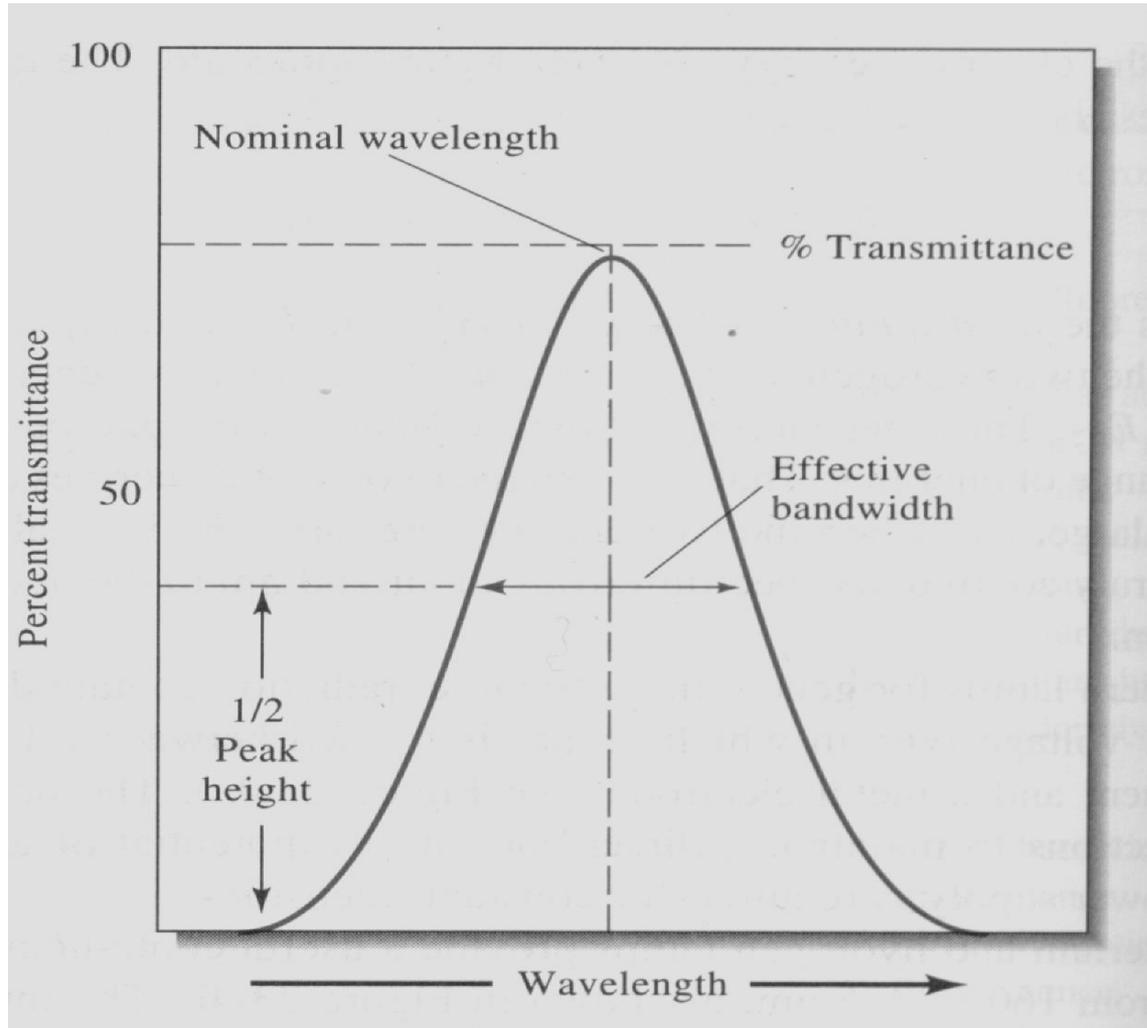


Seletores de Comprimento de Onda

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

Seletores de Comprimento de onda

Largura espectral

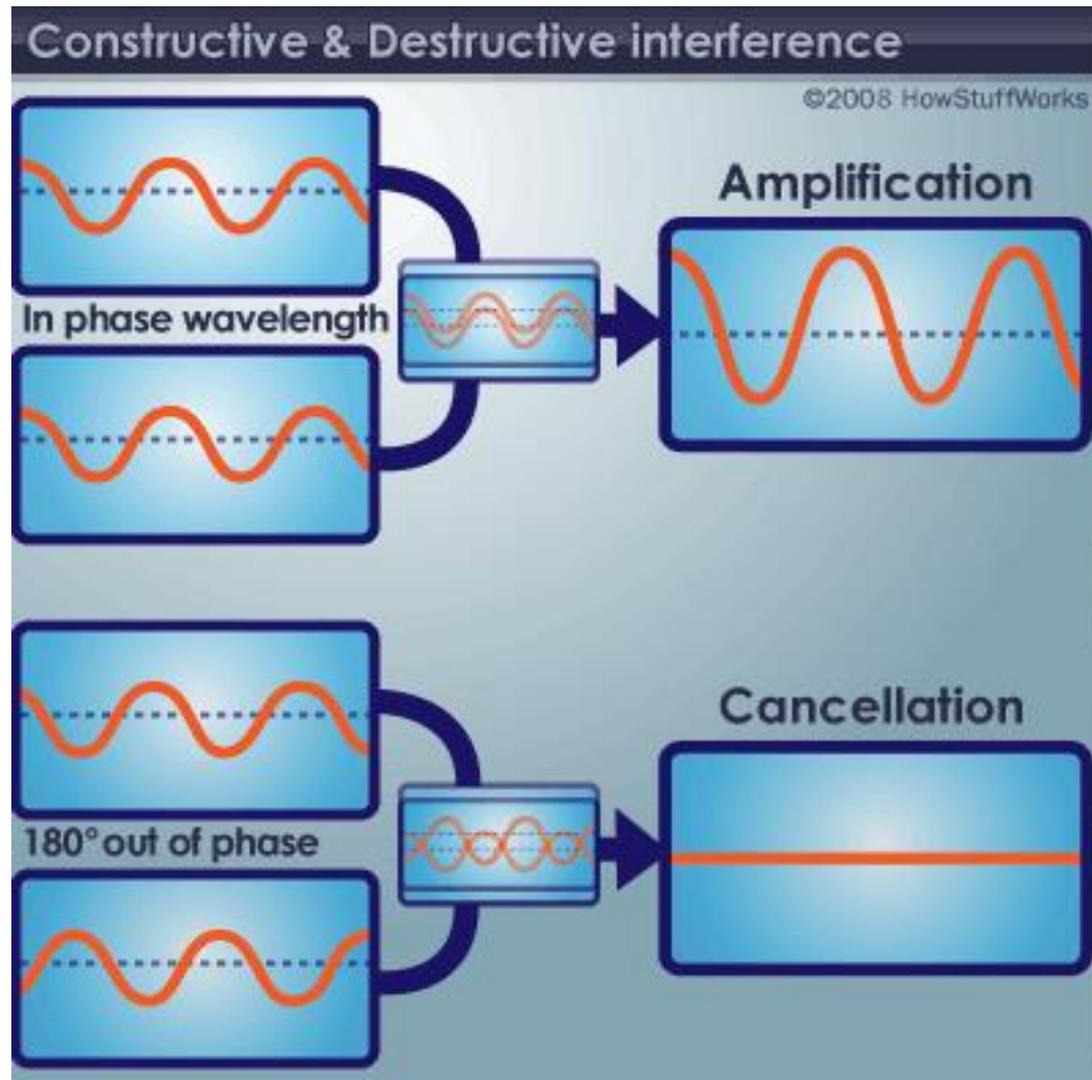


Seletores de Comprimento de Onda

- **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 \Rightarrow largura a meia altura
- **Dois tipos:**
 - Filtros
 - monocromadores

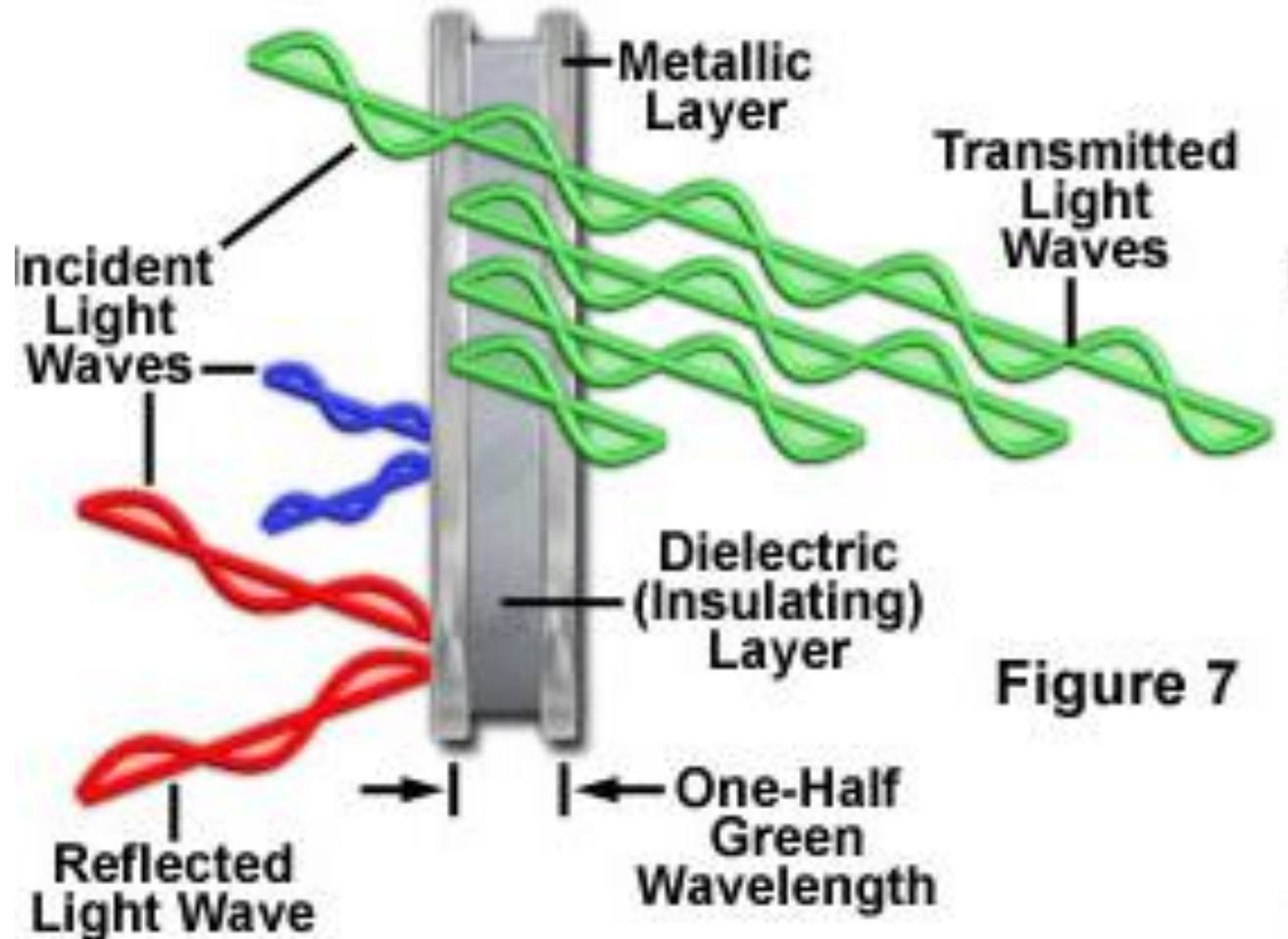
Seletores de Comprimento de onda

FENÔMENO DA INTERFERÊNCIA



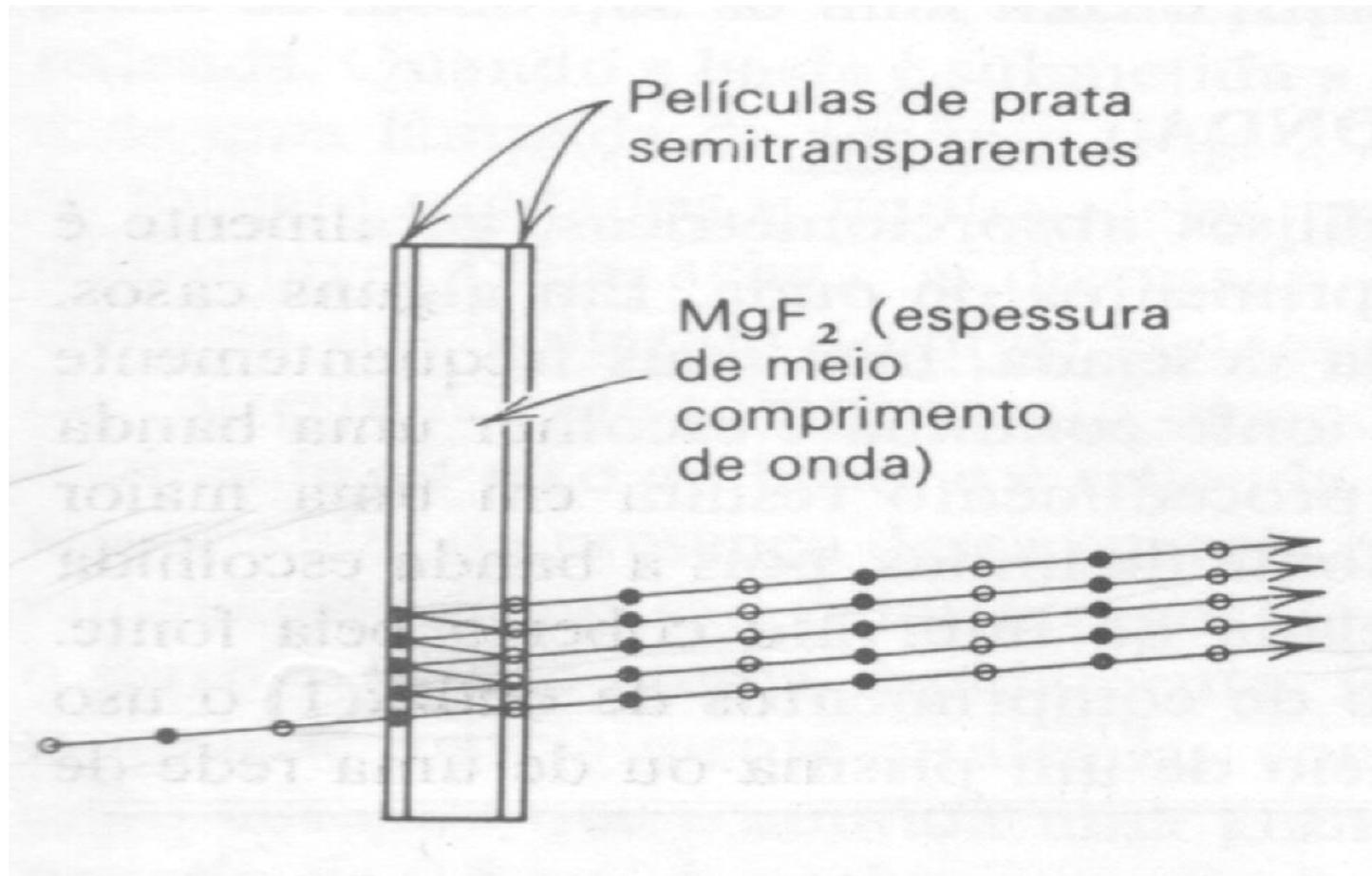
Seletores de Comprimento de onda

Funcionamento do filtro de interferência



Seletores de Comprimento de onda

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



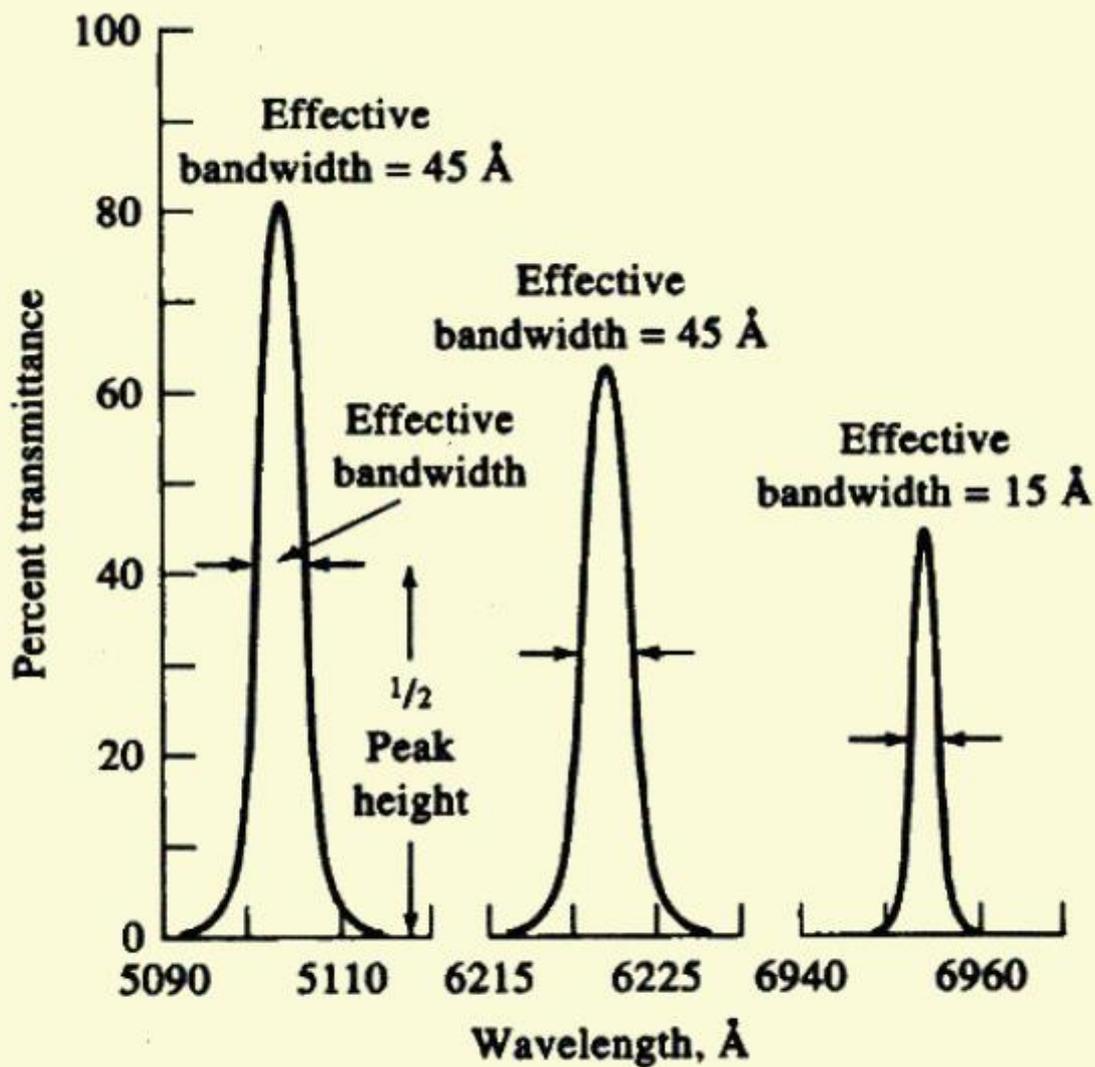


Figure 7-13 Transmission characteristics of typical interference filters.

Seletores de Comprimento de onda - Filtros

FILTROS DE ABSORÇÃO

- vidros coloridos

- pigmentos orgânicos

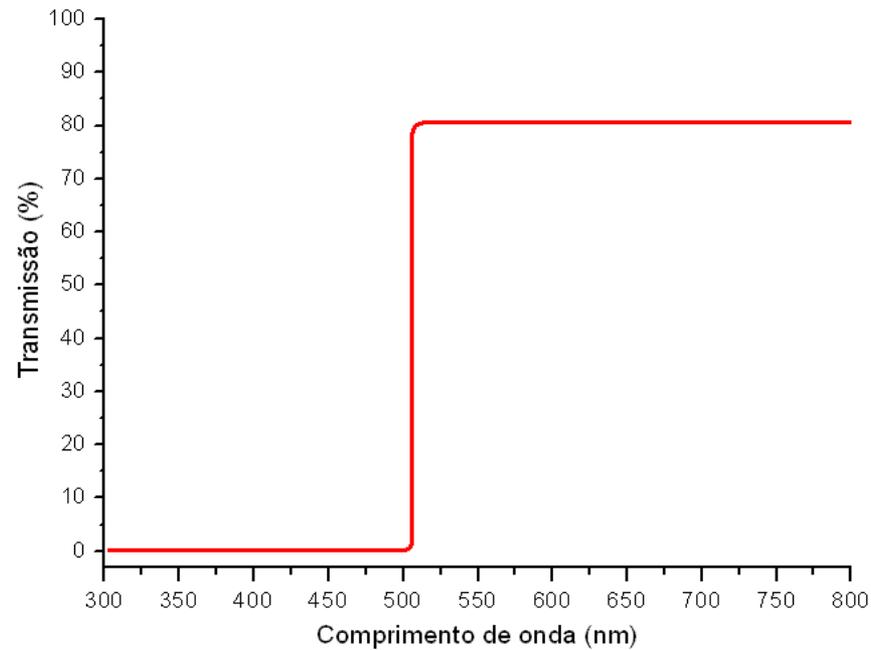
- pig. inorgânicos

- gelatinas



Filtros

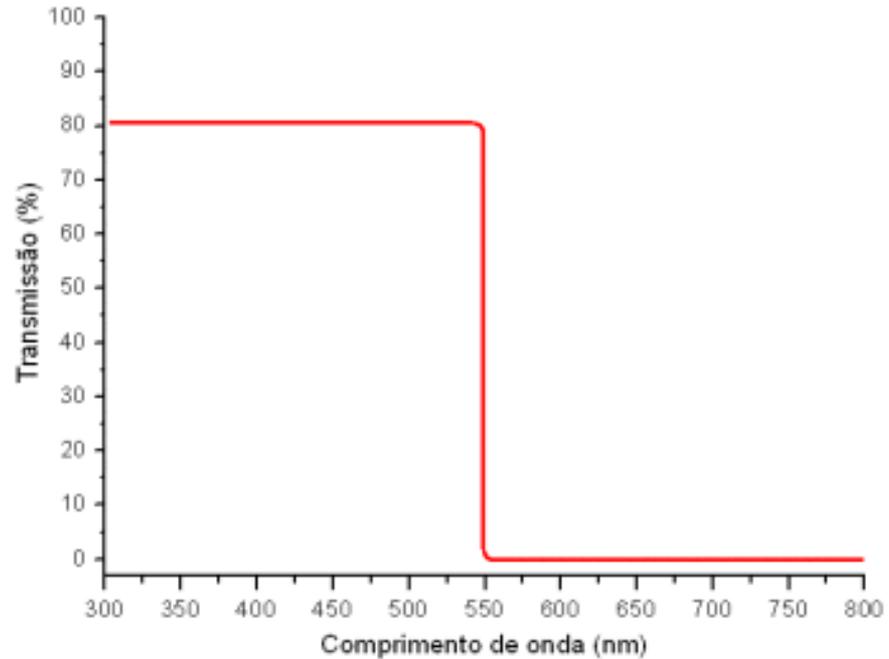
- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante



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

Filtros

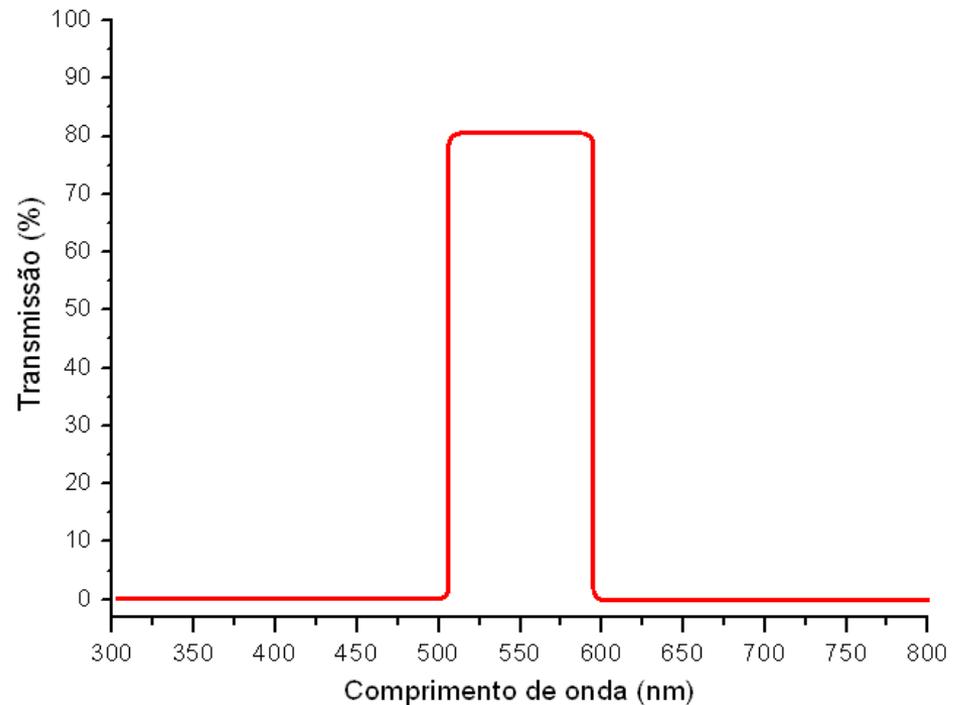
- Passa alta
- Passa baixa
- Passa banda ou de banda passante



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

Filtros

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



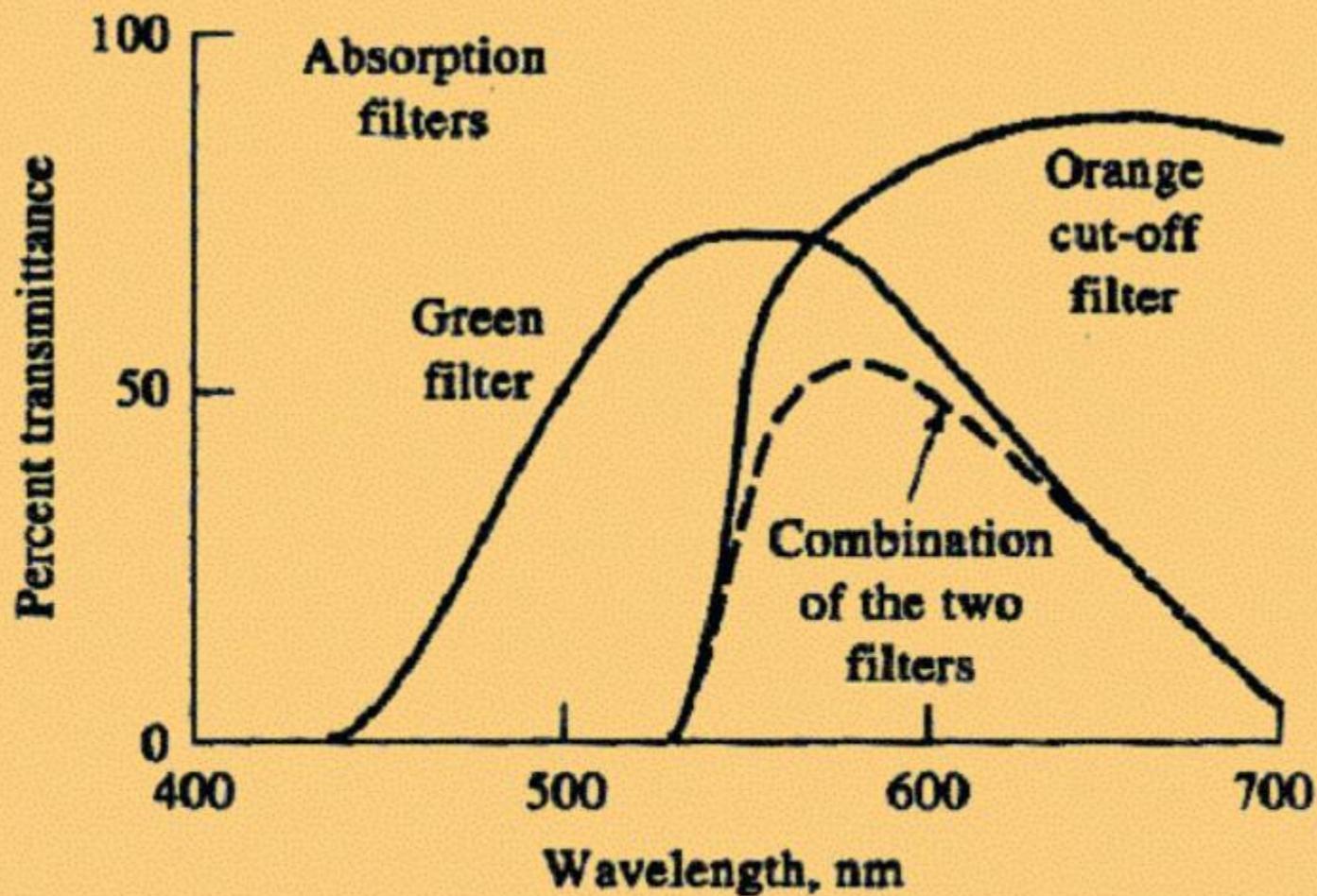
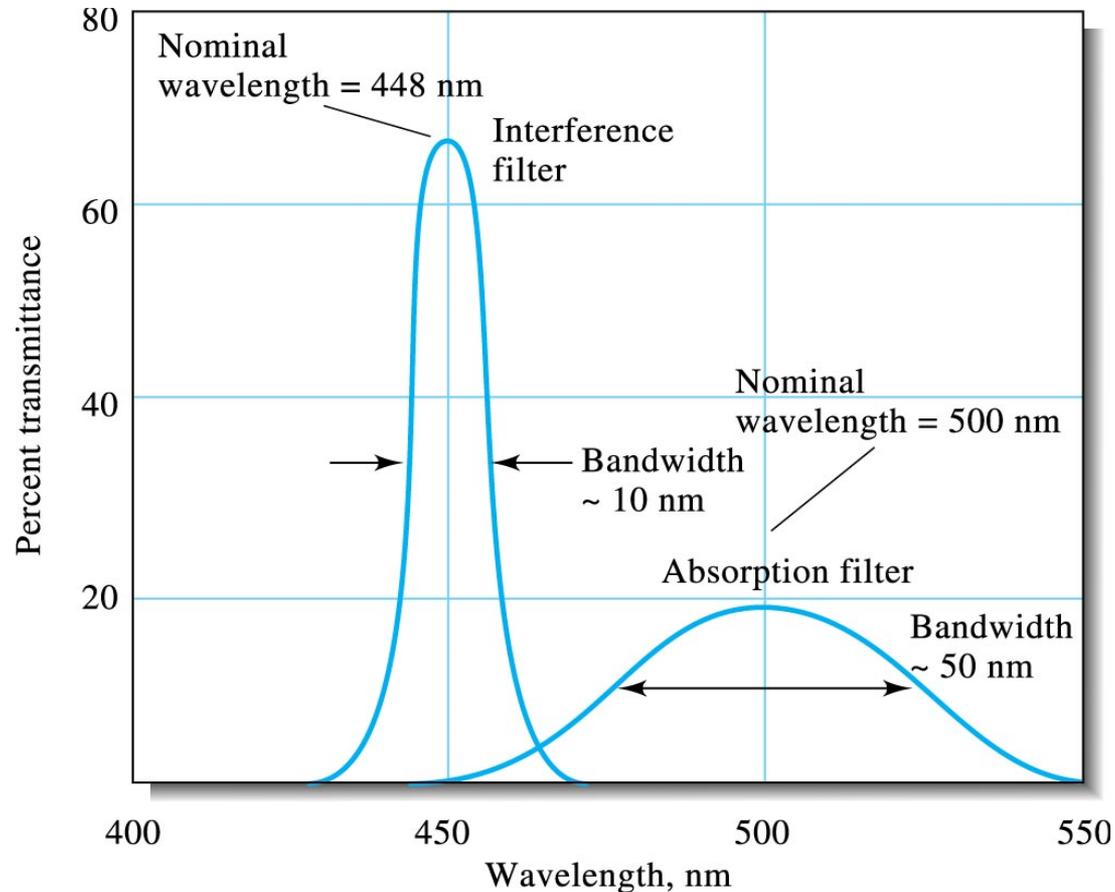


Figure 7-15 Comparison of various types of filters for visible radiation.

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 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*

Seletores de Comprimento de onda

Monocromator com rede de difração

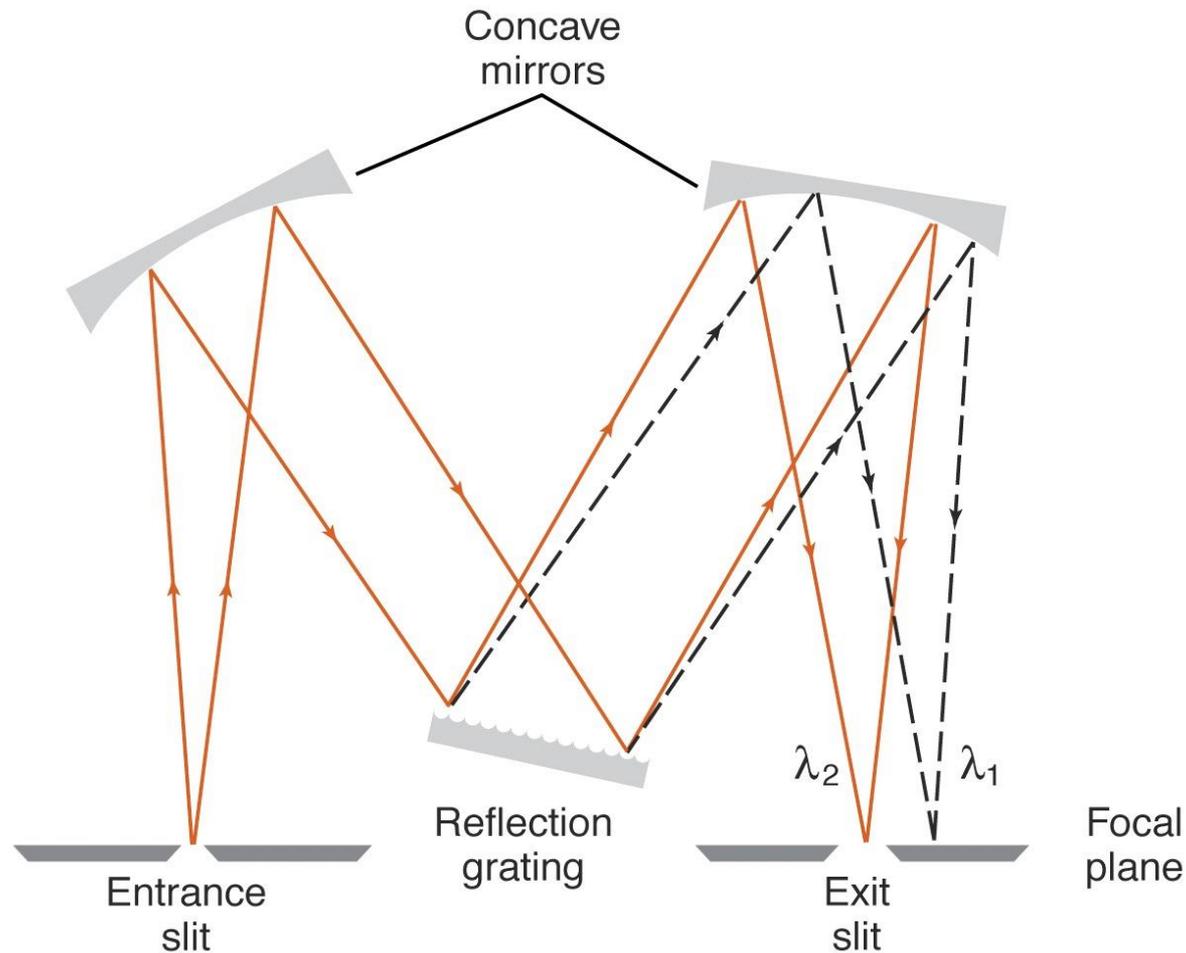
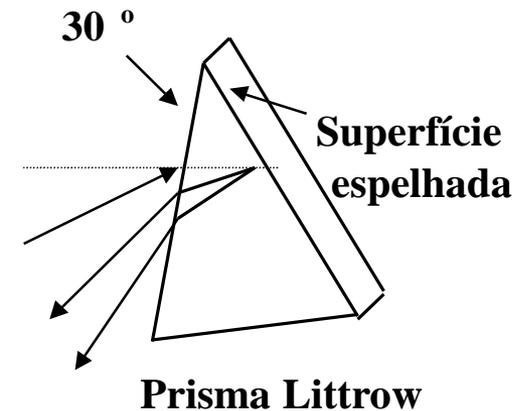
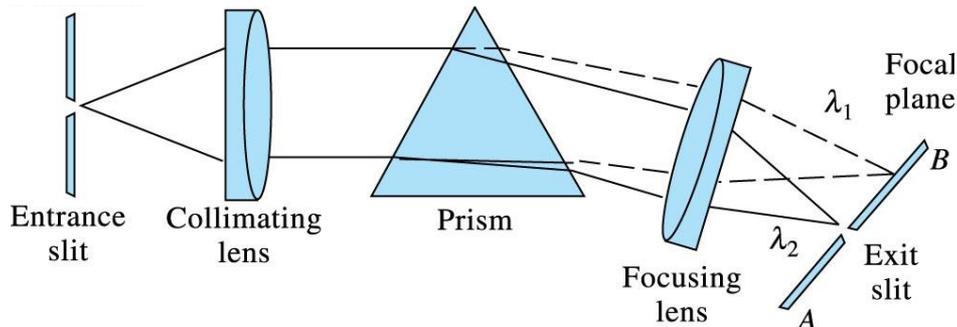
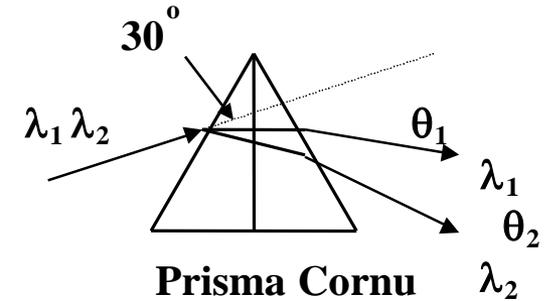
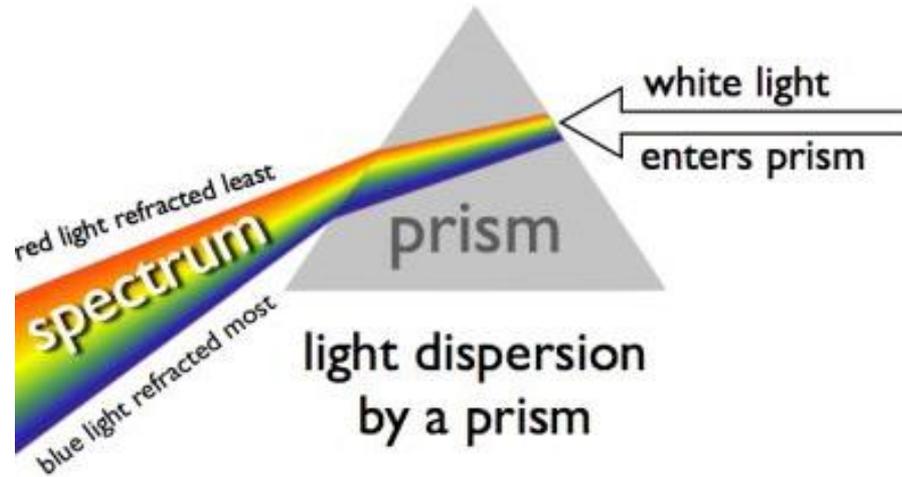
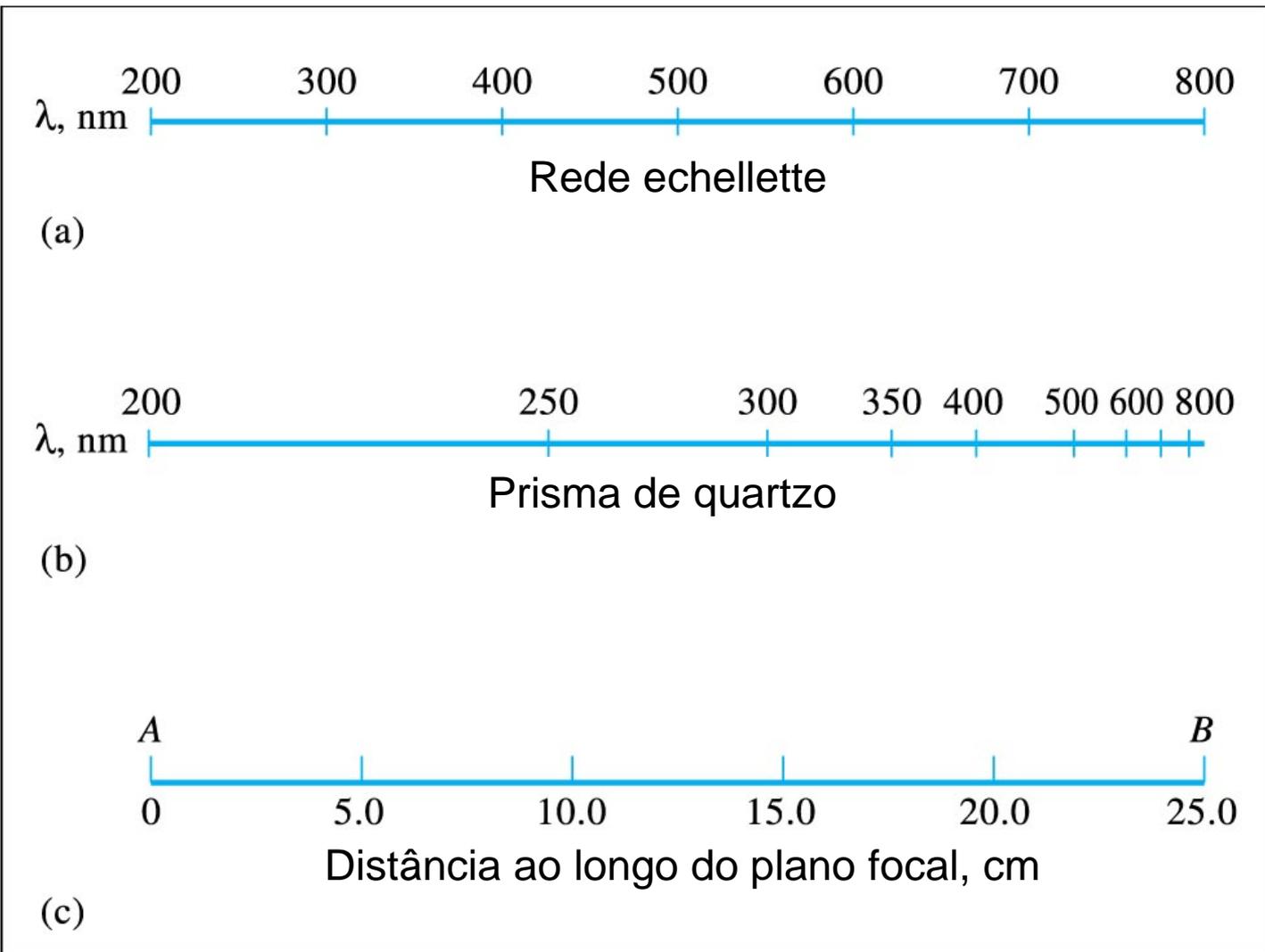


Diagram of a Czerny-Turner grating monochromator.

Seletores de Comprimento de onda - Monocromadores

Monocromador com prisma

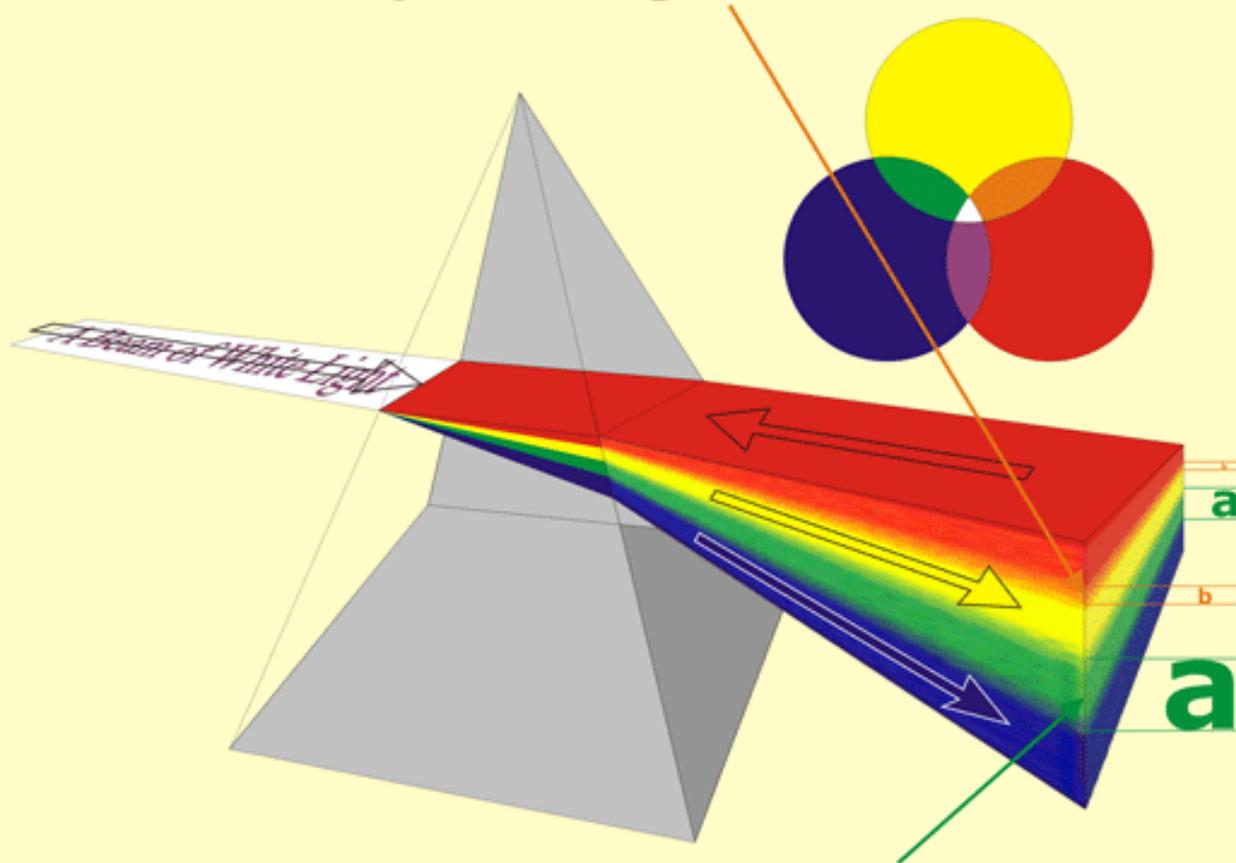




© 2004 Thomson - Brooks/Cole

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.

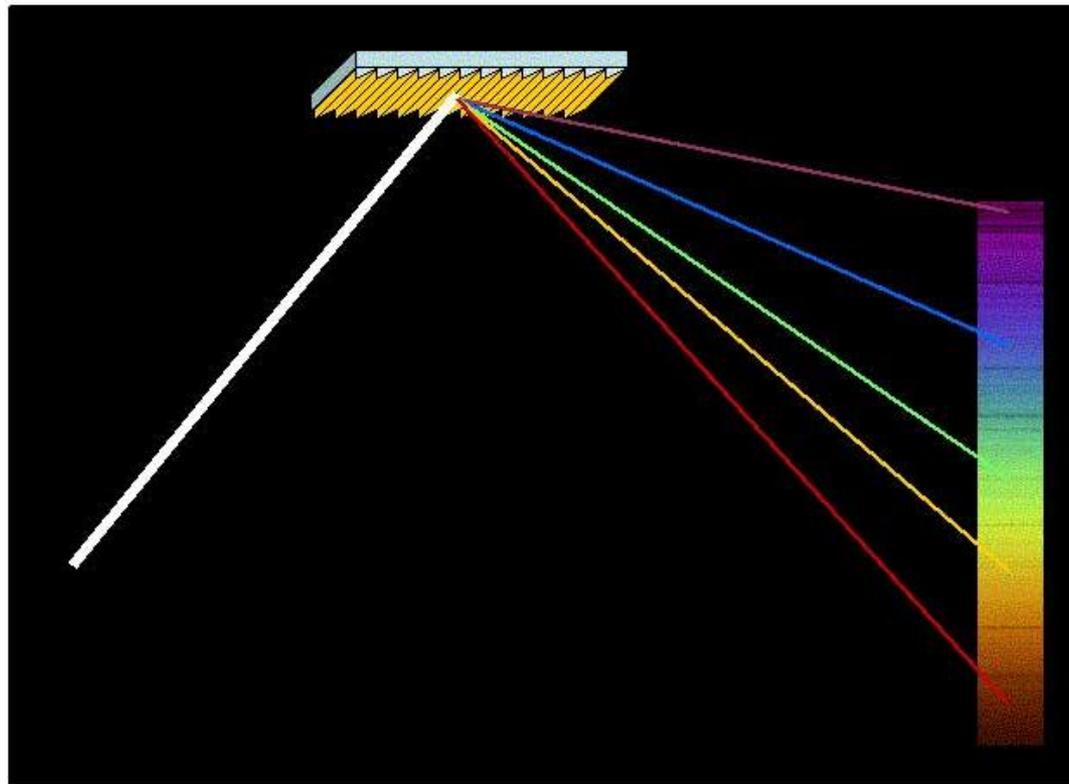
Grades de Difração

- **Grades de Transmissão** \Rightarrow *transparentes*
 - **Grades de Reflexão** \Rightarrow *metalizadas*
 - **Grades Côncavas** \Rightarrow *dispersa e focaliza*
 - **Grades Holográficas** \Rightarrow *laser e fotolitografia*
-
- **UV** \Rightarrow *300 a 2000 ranhuras/mm*
 - **IV** \Rightarrow *10 a 200 ranhuras/mm*

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

Seletores de Comprimento de onda

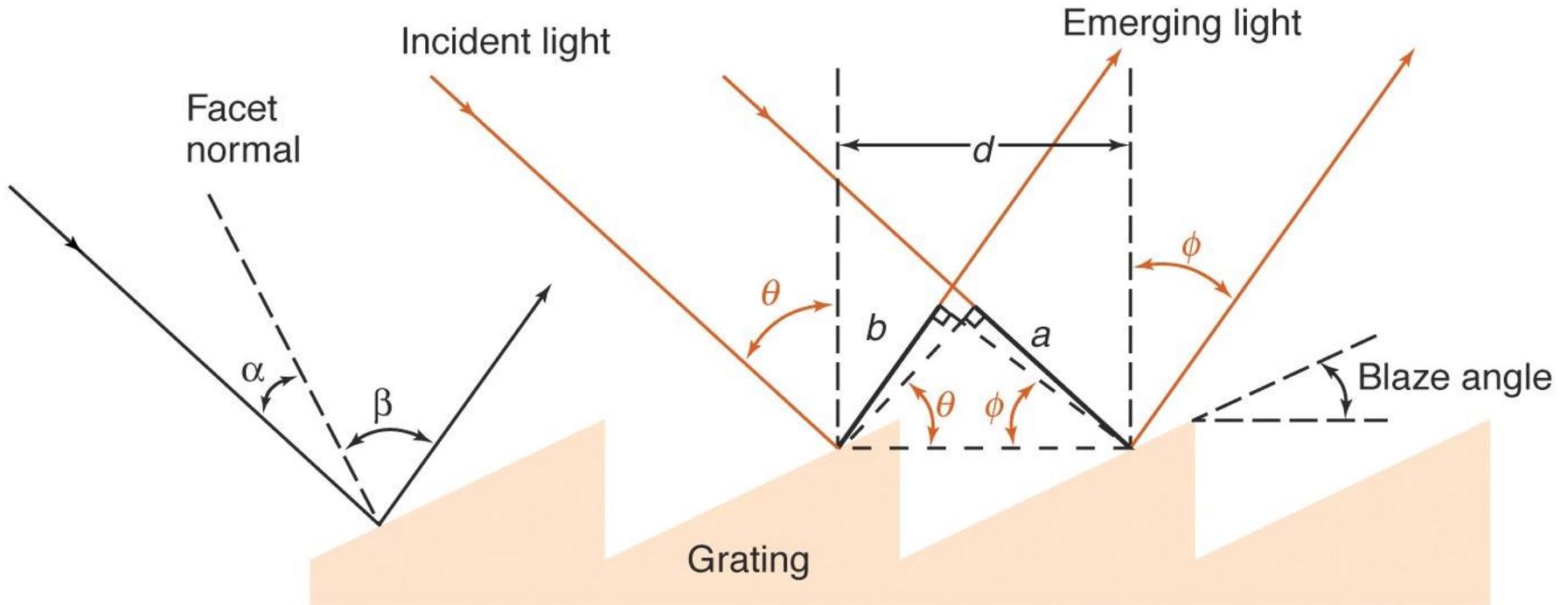
Monocromator com rede de difração



REFLEXIVA

Seletores de Comprimento de onda

Monocromator com rede de difração



Schematic diagram of diffraction from a grating.

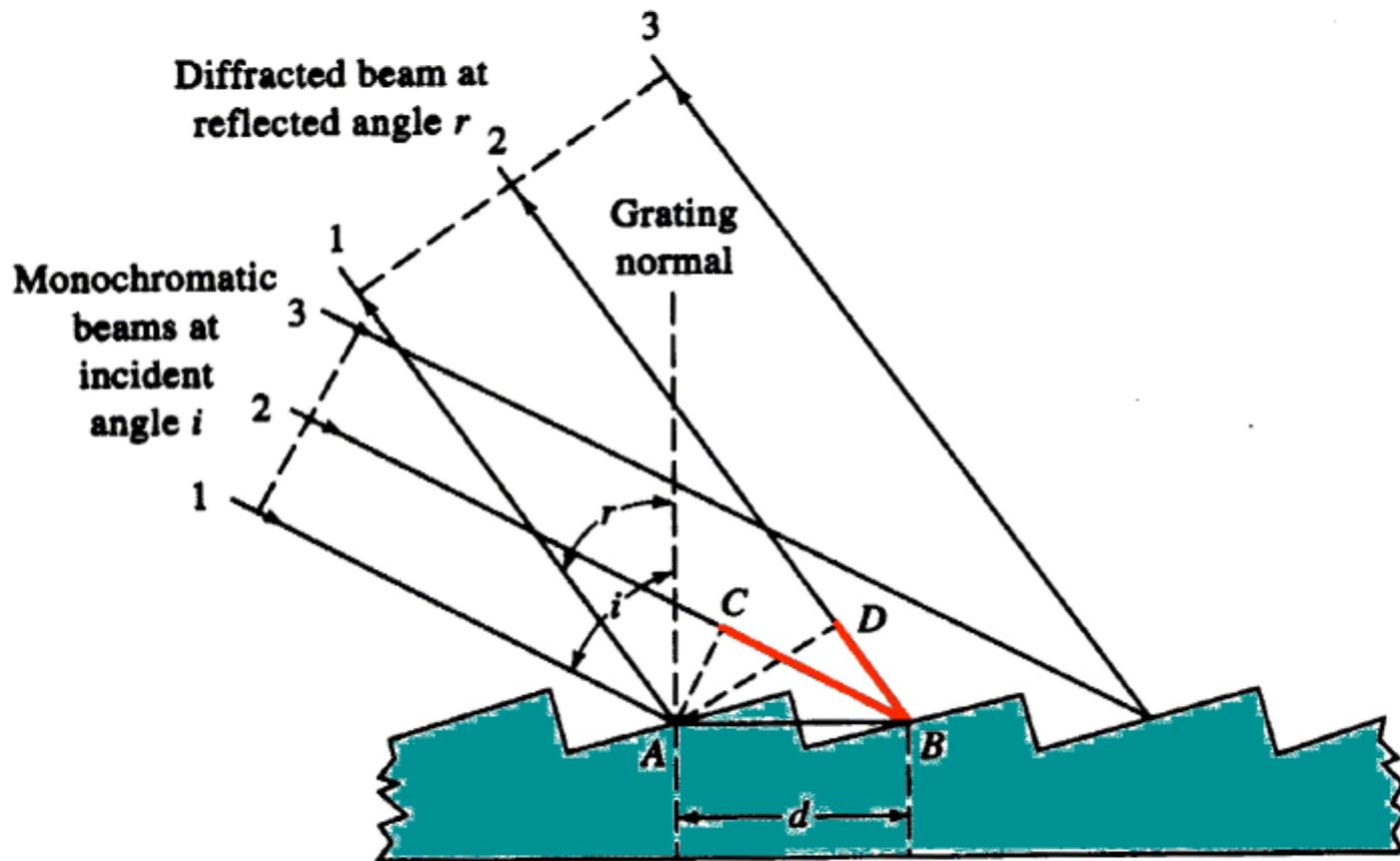
$$n\lambda = (a - b)$$

$$d \sin \theta = a$$

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

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

Grade Echellette



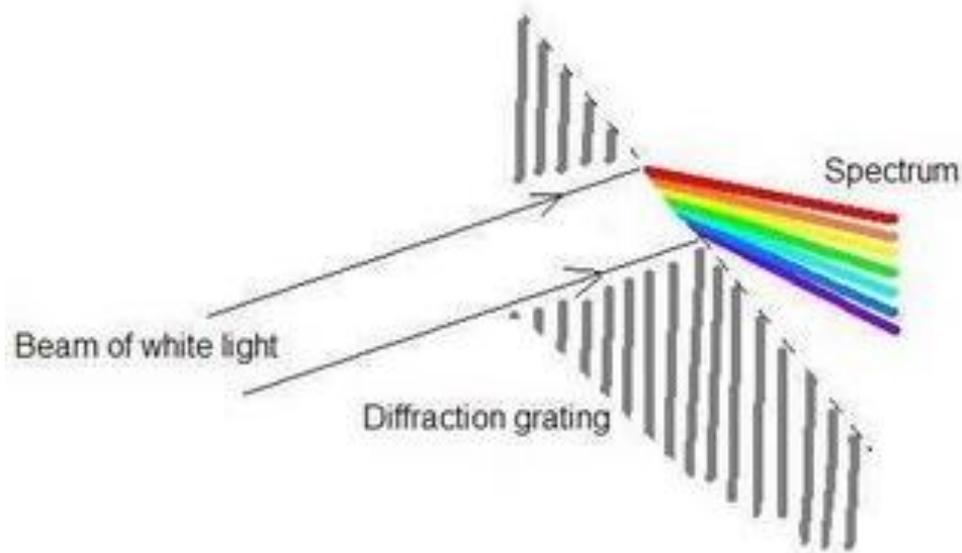
$$n\lambda = (\overline{CB} + \overline{BD})$$

$$n\lambda = d(\text{sen } i + \text{sen } r)$$

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

Seletores de Comprimento de onda

Monocromator com rede de difração



TRANSMISSÃO

Grade Echelle

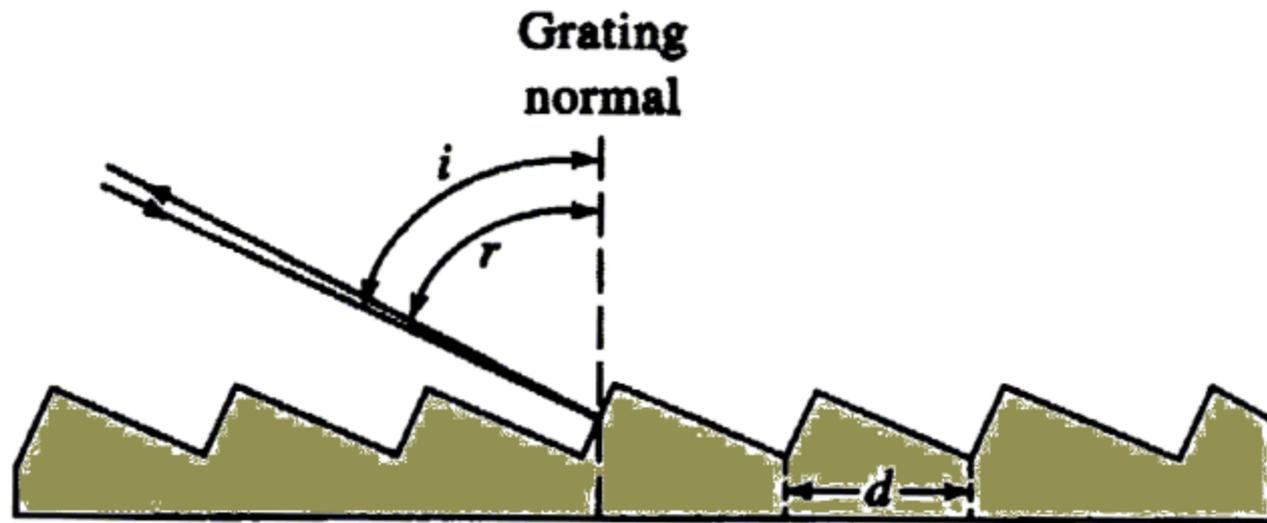
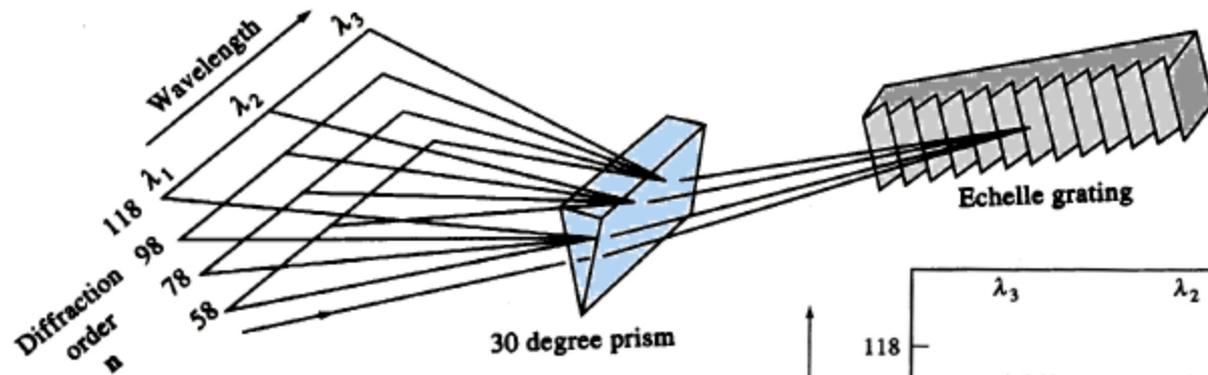
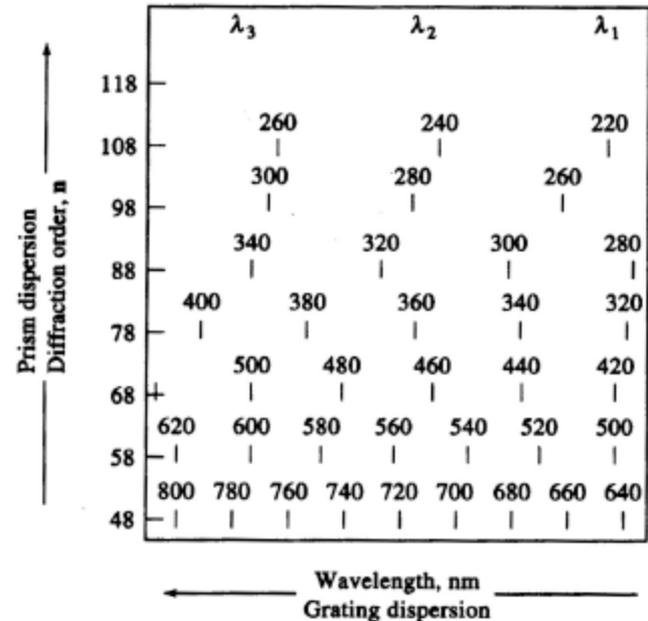


Figure 7-20 Echelle grating: i = angle of incidence; r = angle of reflection; d = groove spacing. In usual practice, $i \approx r = \beta = 63^{\circ}26'$.



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



Um bom exemplo: CDs



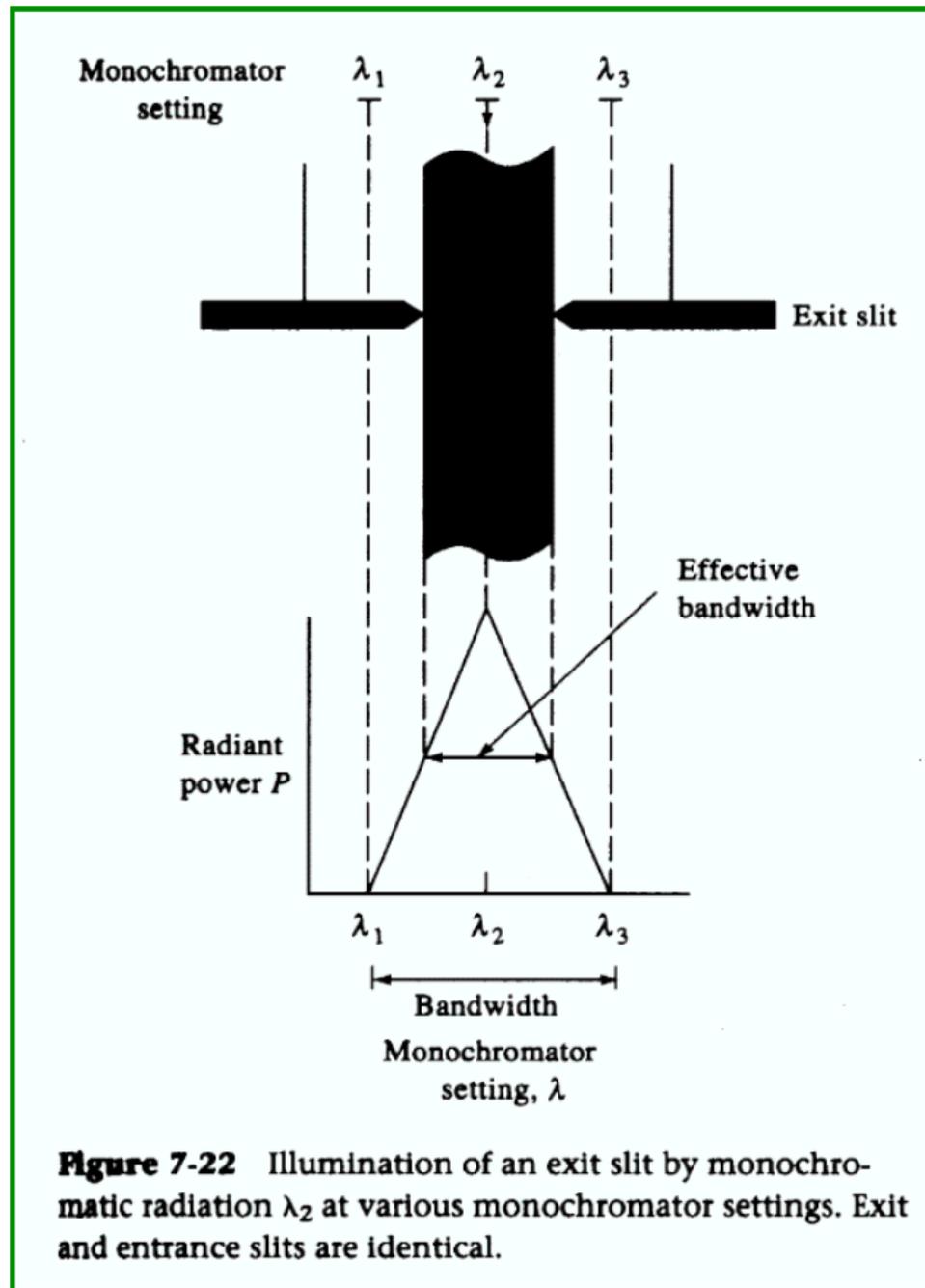
Resolução e Velocidade de Monocromadores

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

$$R = \lambda / \Delta\lambda$$

- Tipicamente 10^3 - 10^4

Fendas ou Aberturas



Abertura Efetiva

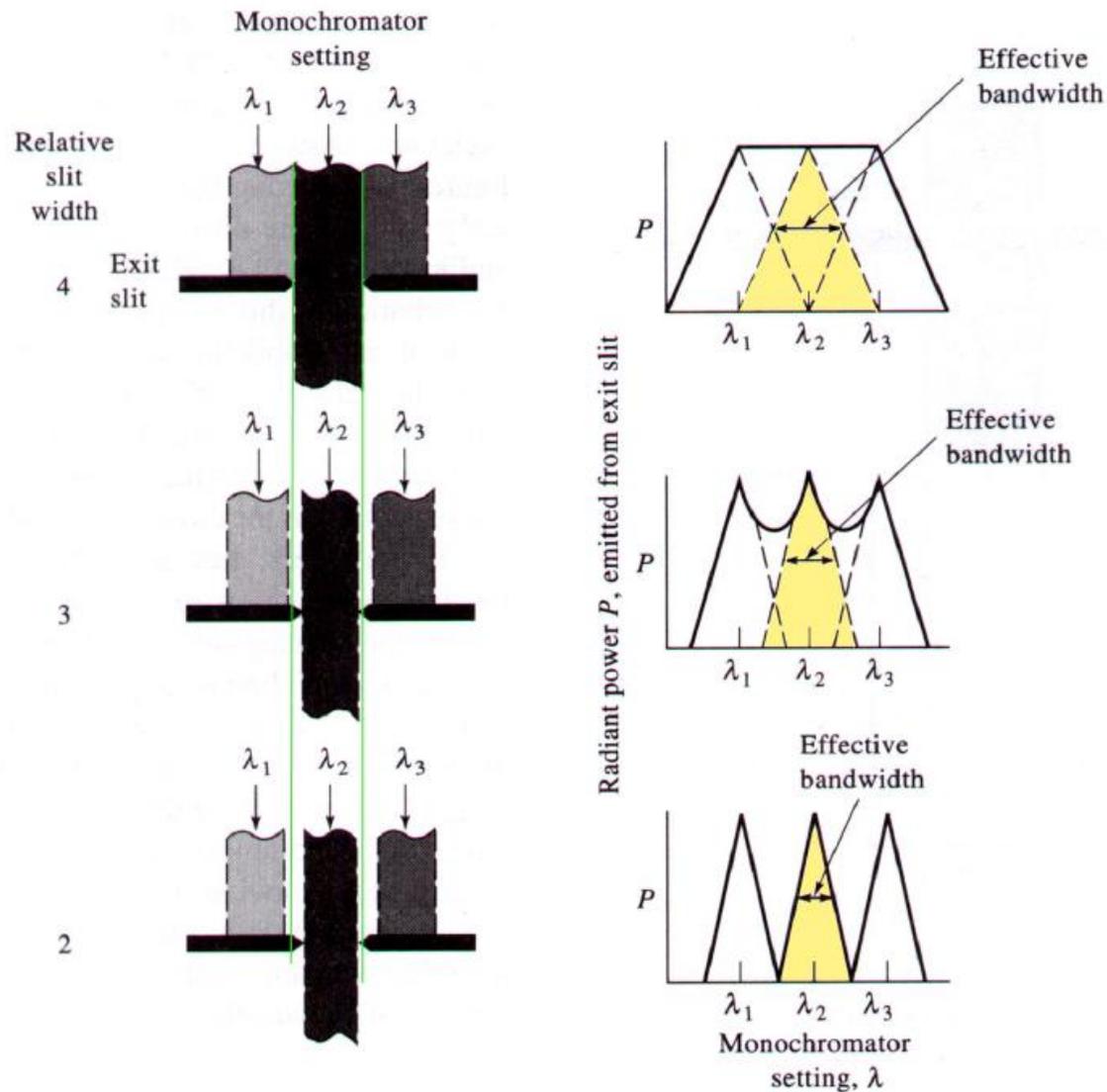
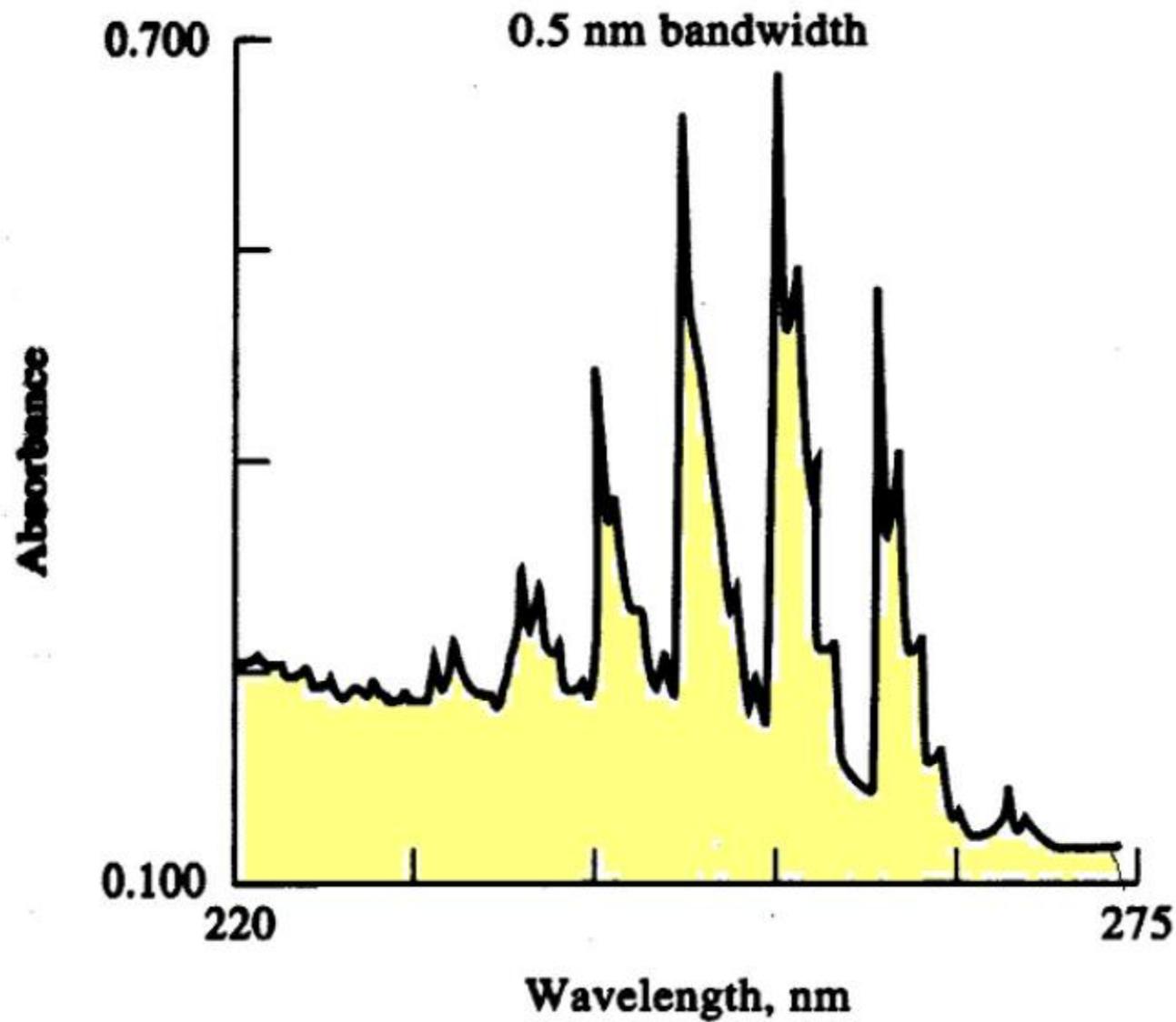
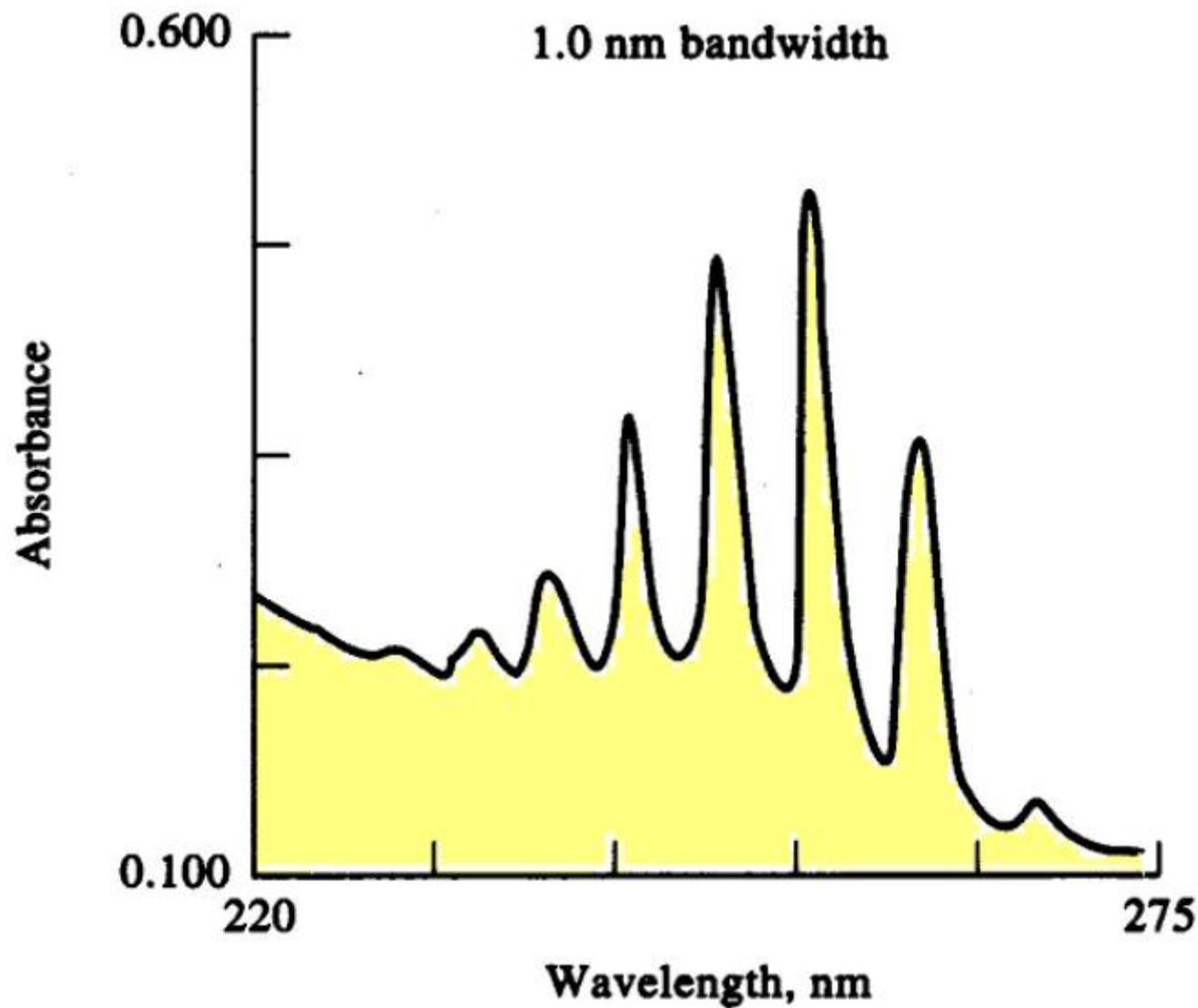


Figure 7-23 The effect of the slit width on spectra. The entrance slit is illuminated with λ_1 , λ_2 , and λ_3 only. Entrance and exit slits are identical. Plots on the right show changes in emitted power as the setting of monochromator is varied.

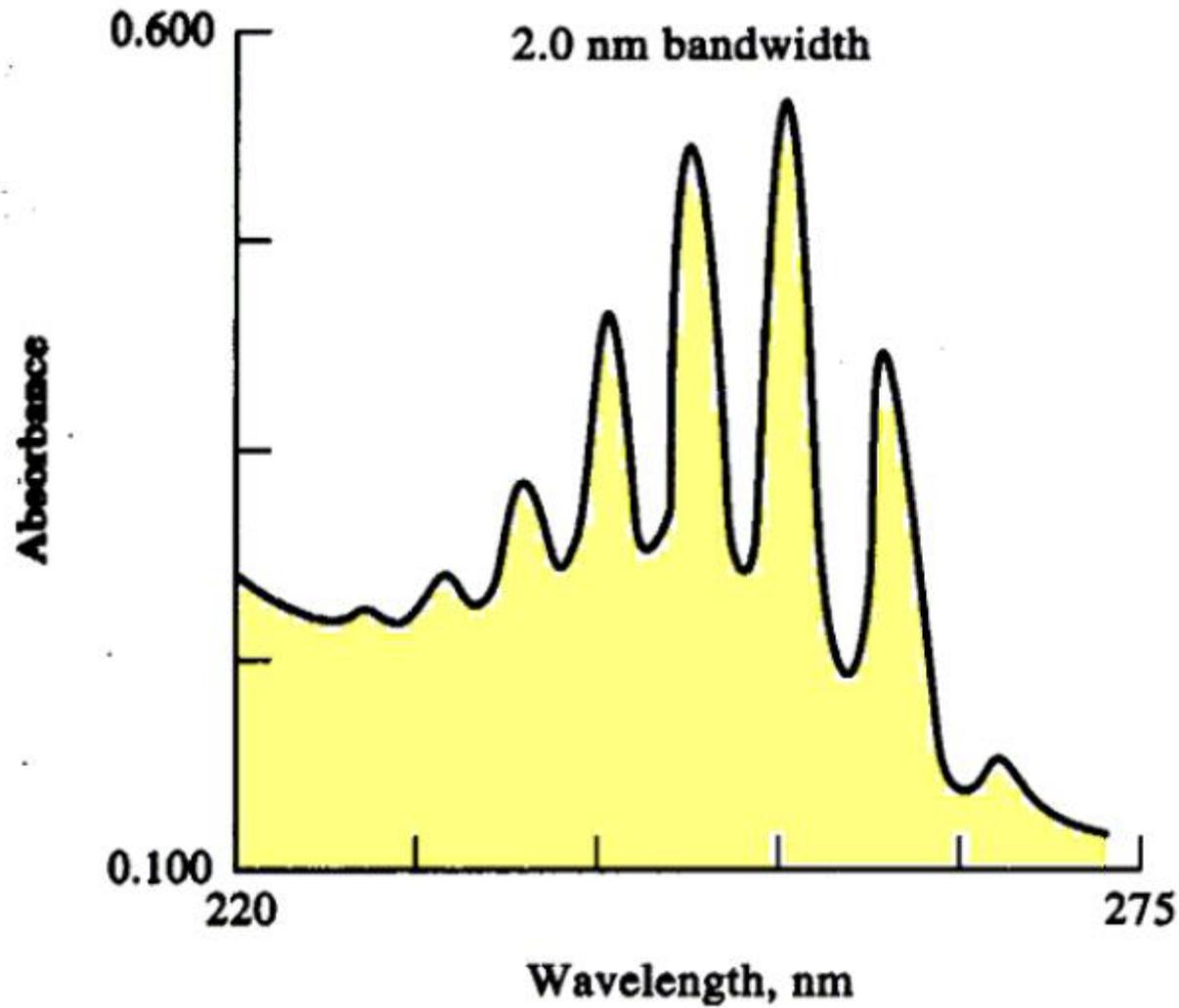
Efeito da Fenda no Espectro



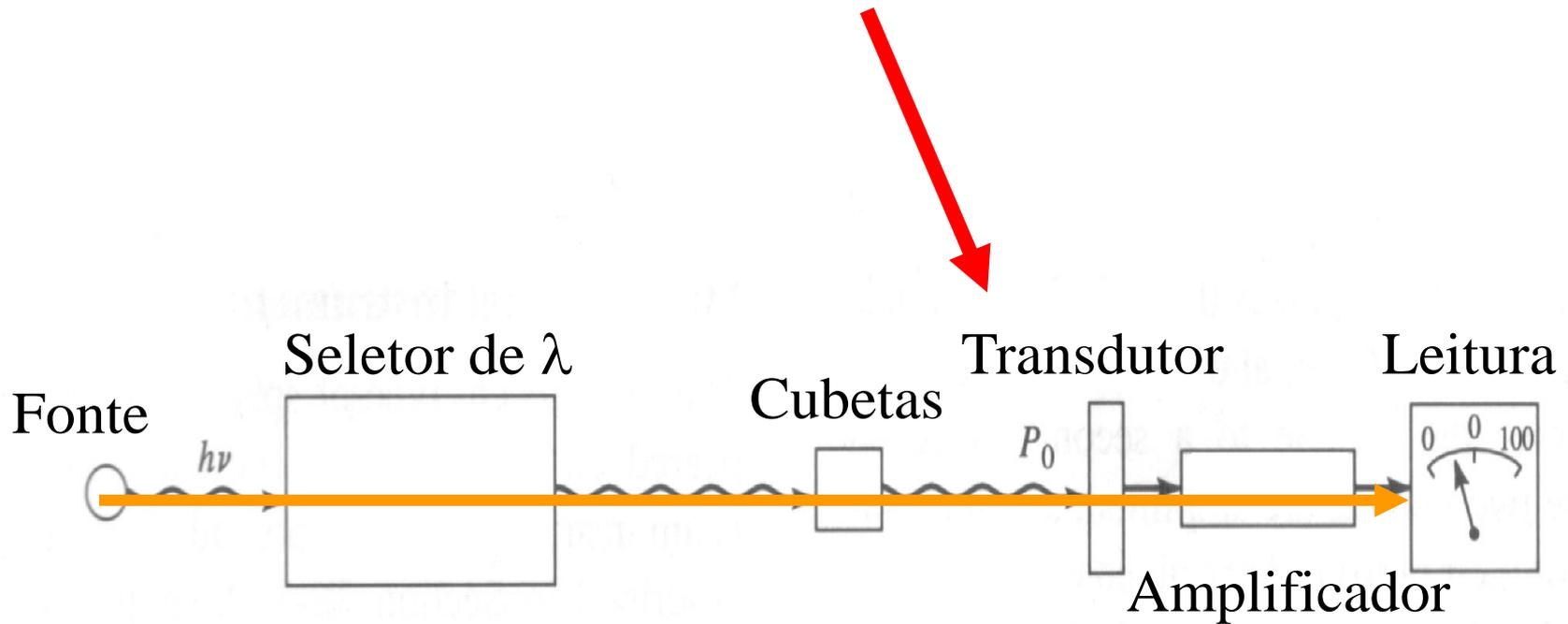
Efeito da Fenda no Espectro



Efeito da Fenda no Espectro



3. Transdutores



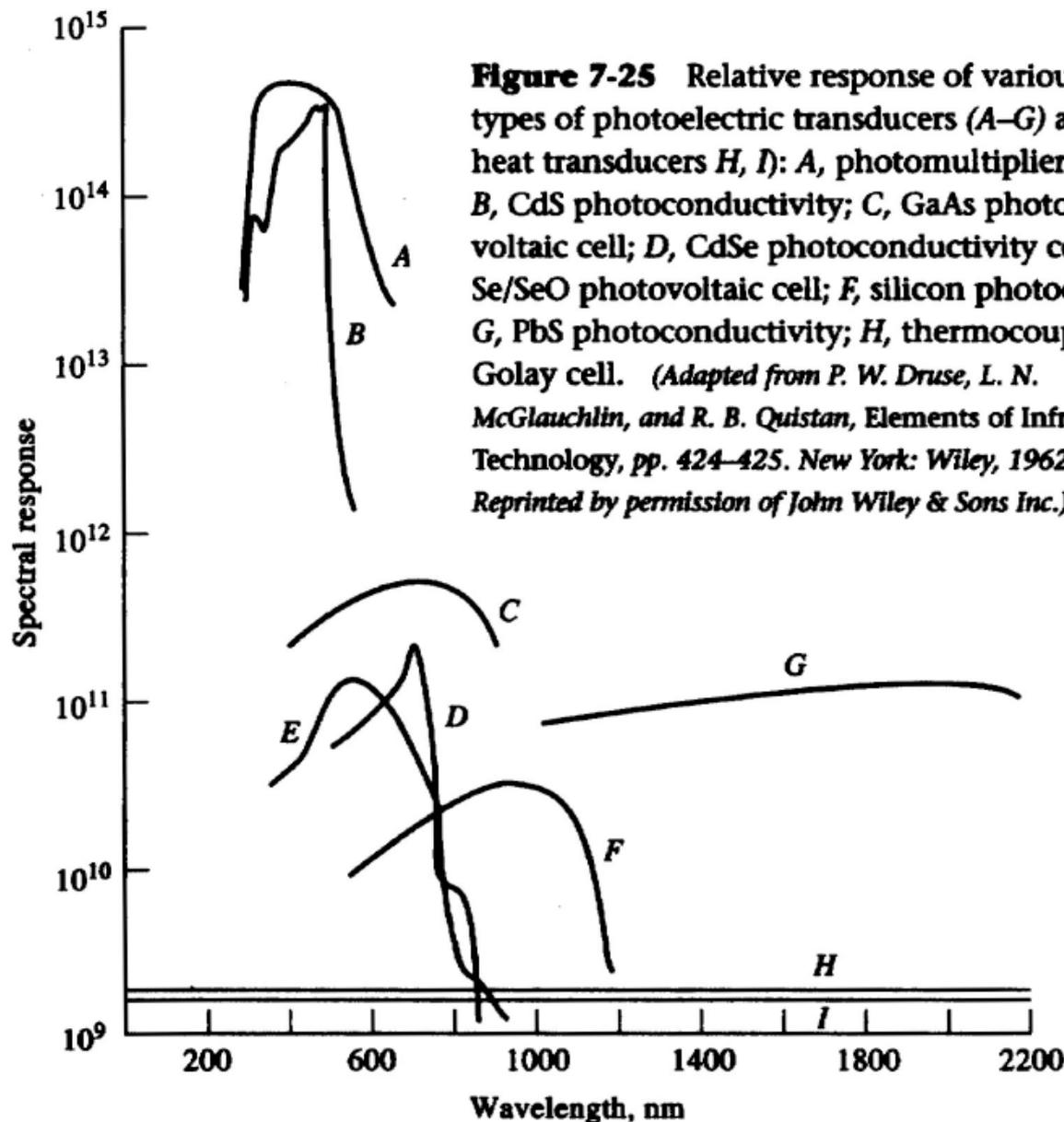
Transdutores

- **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***



Tipo	Intervalo de λ (nm)
Fotodetectores	
Fototubos	150 ~ 1.000
Tubo Fotomultiplicador	150 ~ 1.000
Fotodiodos de silício	190 ~ 1.100
Células fotoconductoras	1.000 ~ 50.000
Detectores térmicos	
Termopares	600 ~ 20.000
Bolómetros	600 ~ 20.000
Células neumáticas	600 ~ 40.000
Células piroeléctricas	1.000 ~ 20.000

Transdutores de Radiação



Fóton Transdutores

- Célula Fotovoltáica

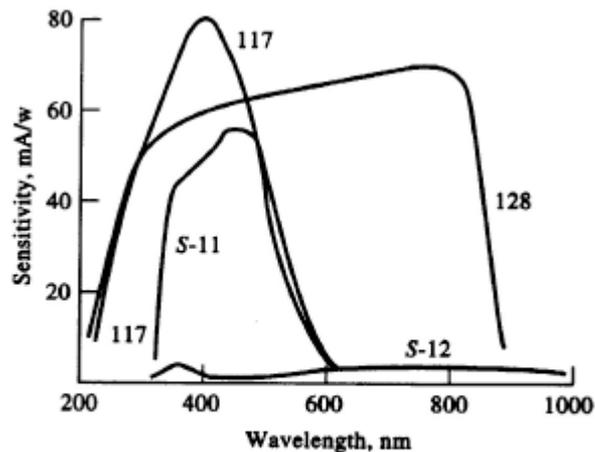
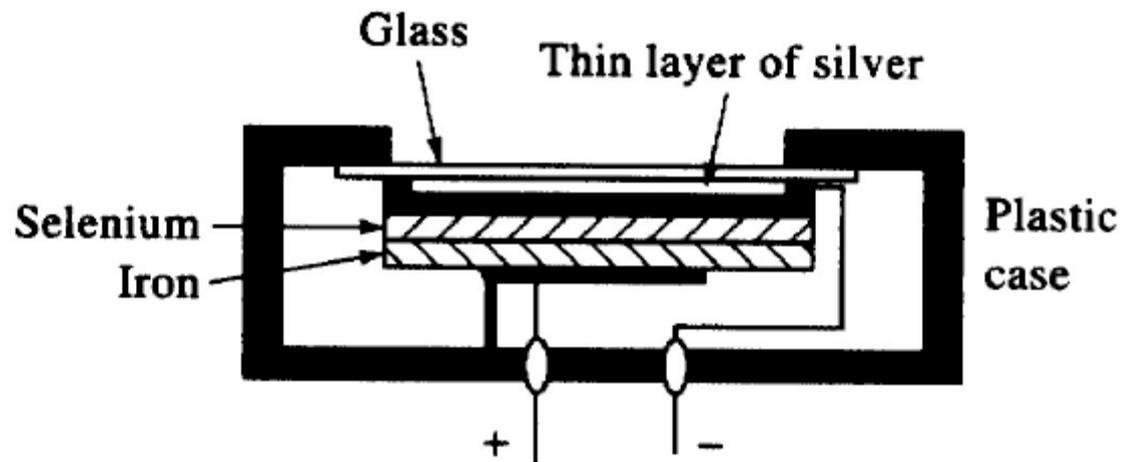
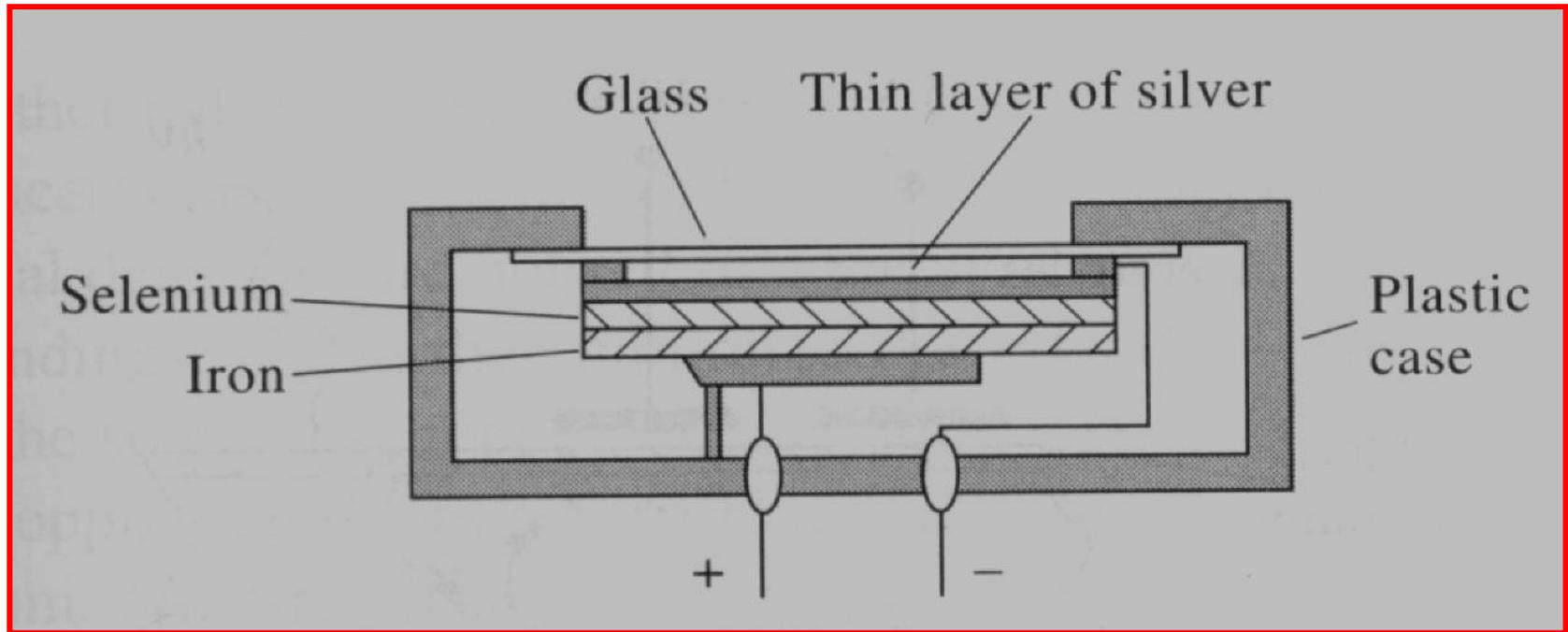


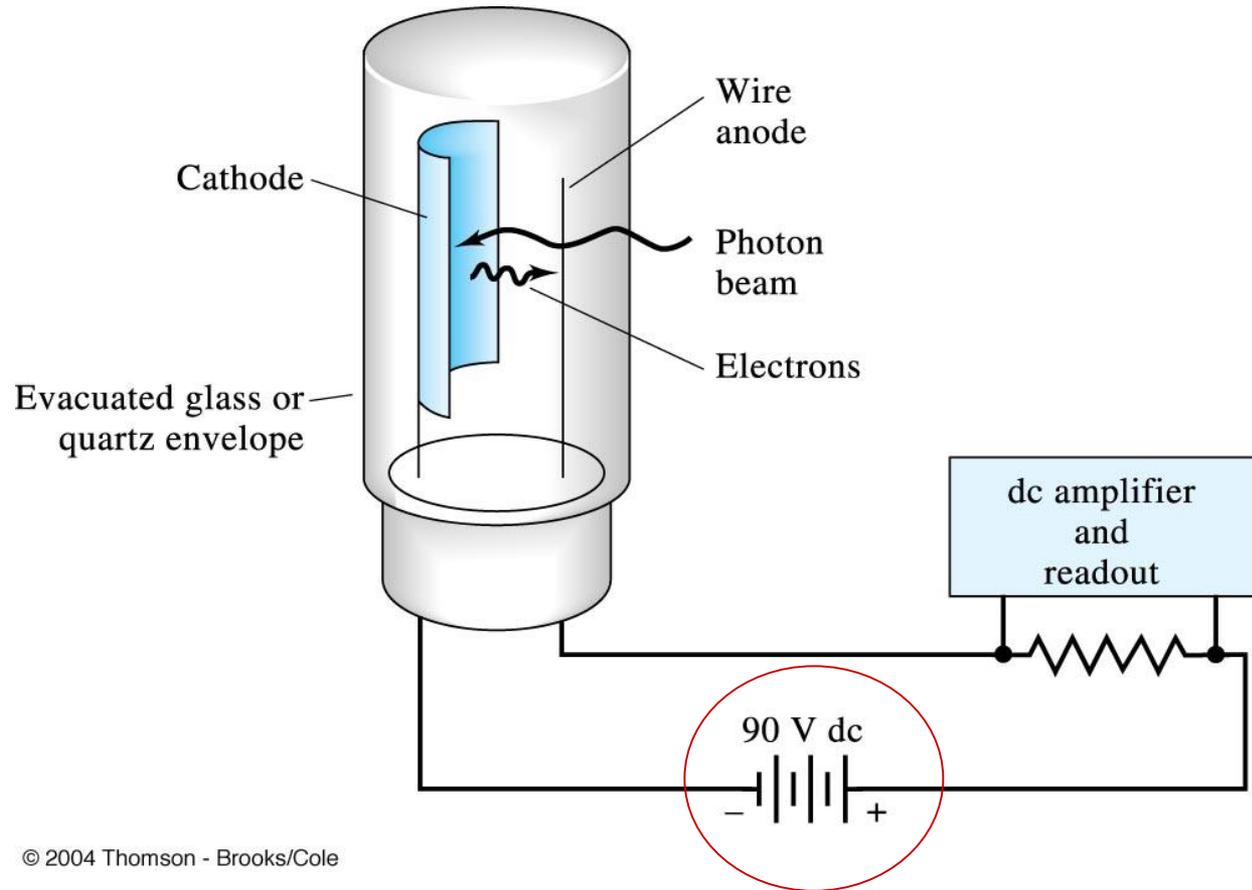
Figure 7-28 Spectral response of some typical photoemissive surfaces. (From F. E. Lytle, *Anal. Chem.*, **1974**, *46*, 546A.)

Transdutores

Célula fotovoltaica



Fototubo a vácuo



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

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

Tubo fotomultiplicador (ou Fotomultiplicadora)

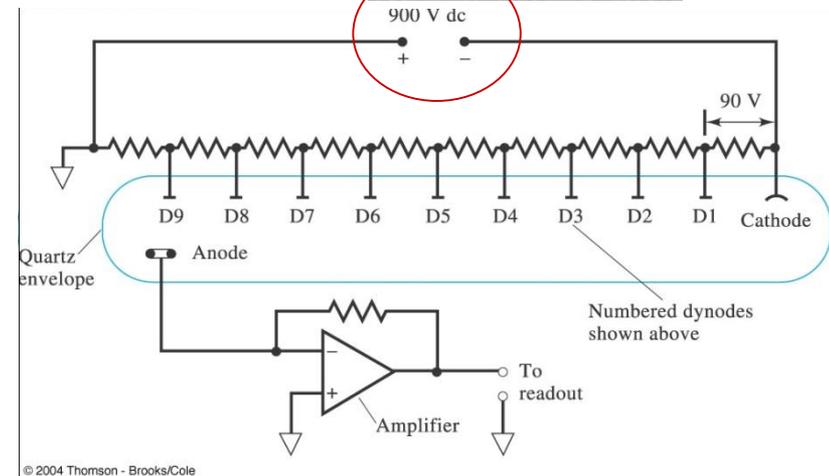
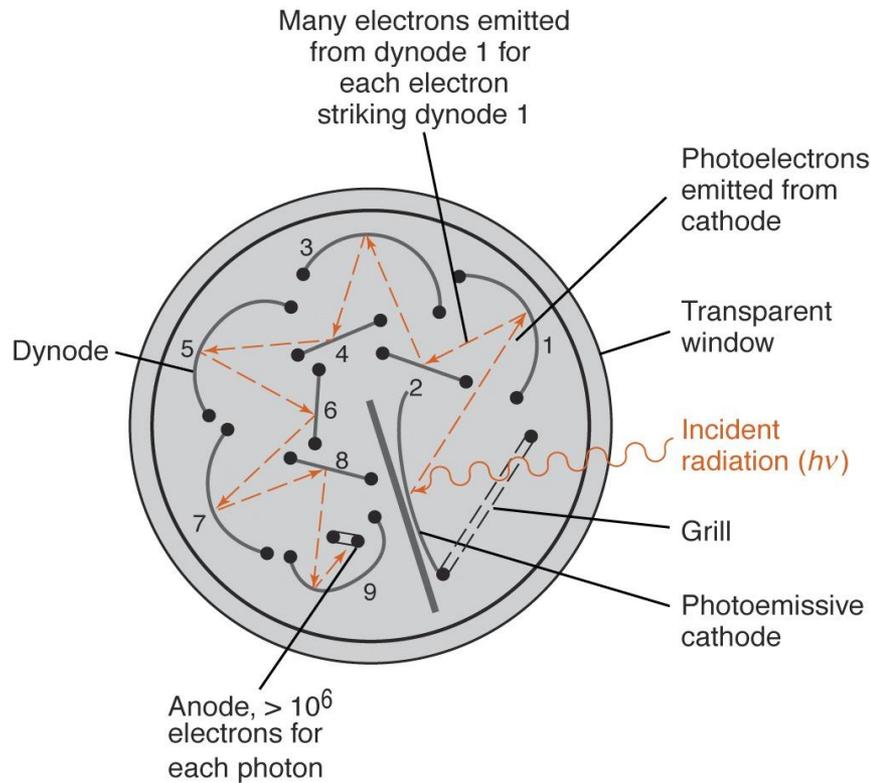
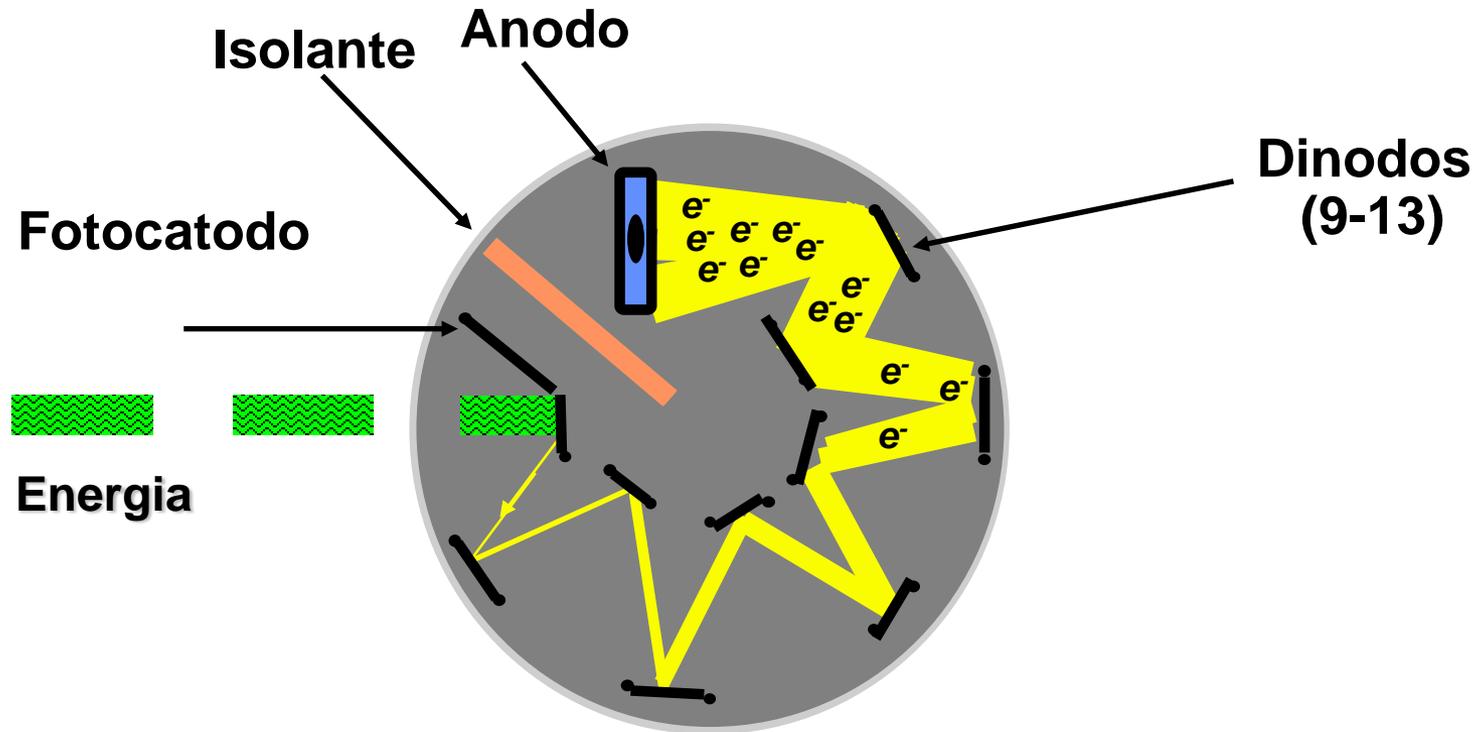


Diagrama esquemático de uma fotomultiplicadora com 9 dinodos.

Tubo fotomultiplicador



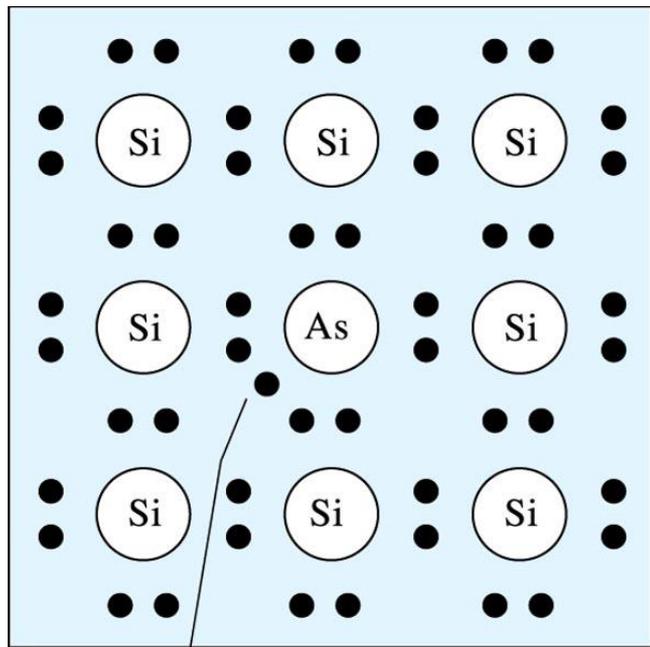
Princípio de funcionamento: Fotoemissão
Amplificação do sinal (10^6 - 10^7) com a utilização dos dinodos

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

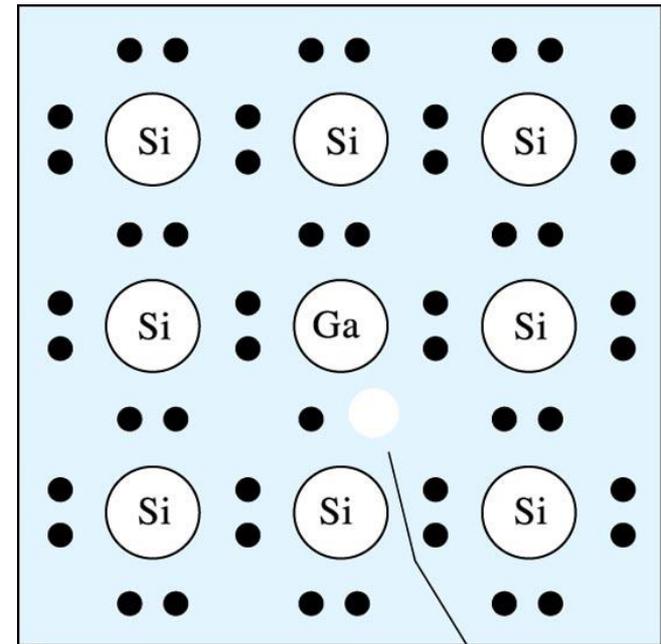
Semicondutores



n-type

Extra
electron

© 2004 Thomson - Brooks/Cole



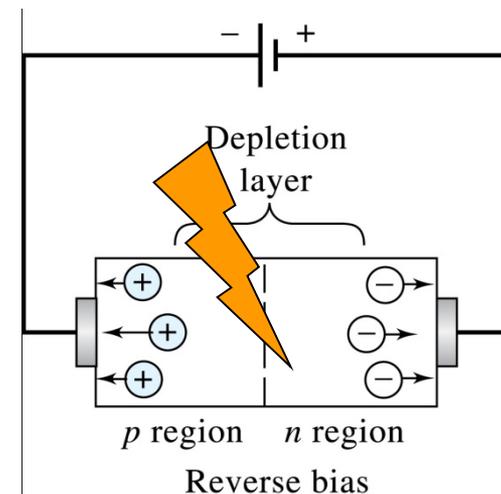
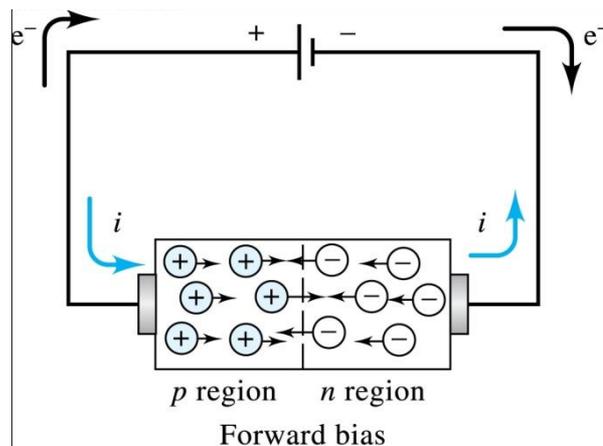
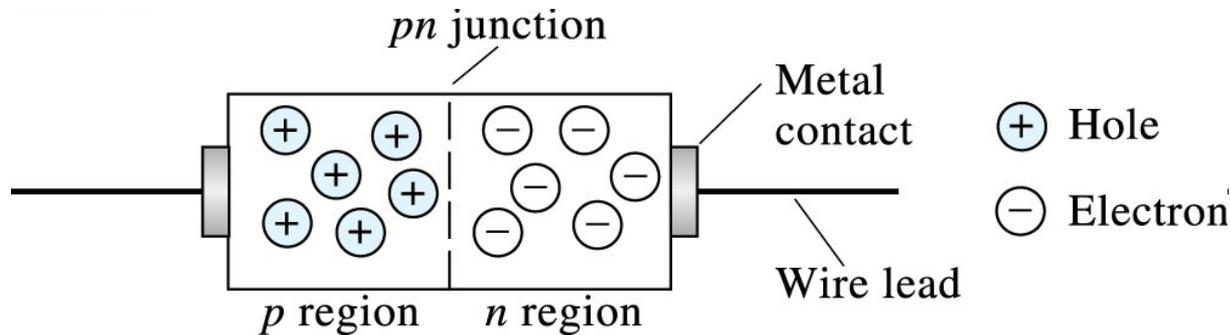
p-type

Vacancy
(or "hole")

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Arranjo (malha) de fotodiodos de silício

Diodos

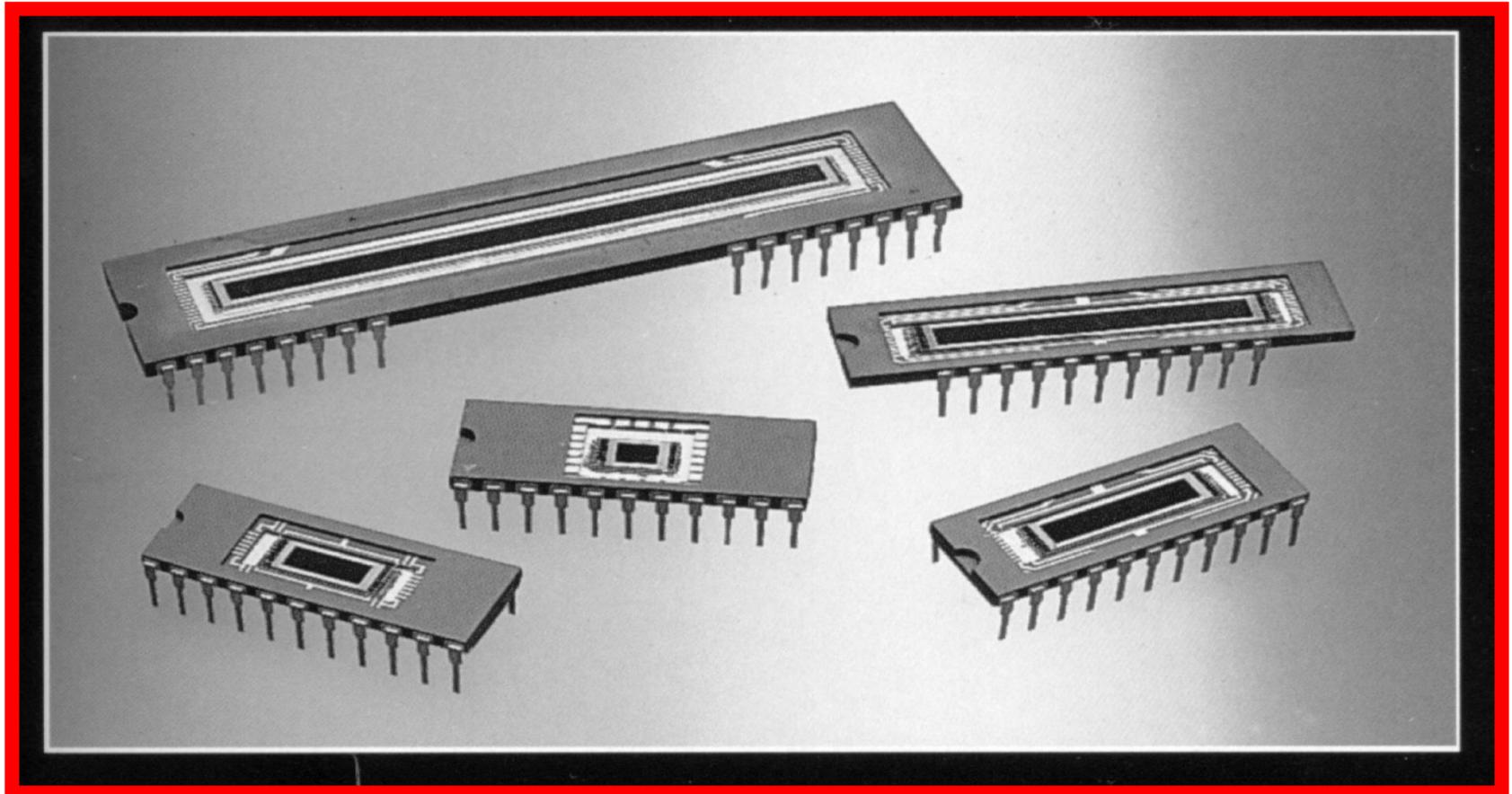


Transdutores

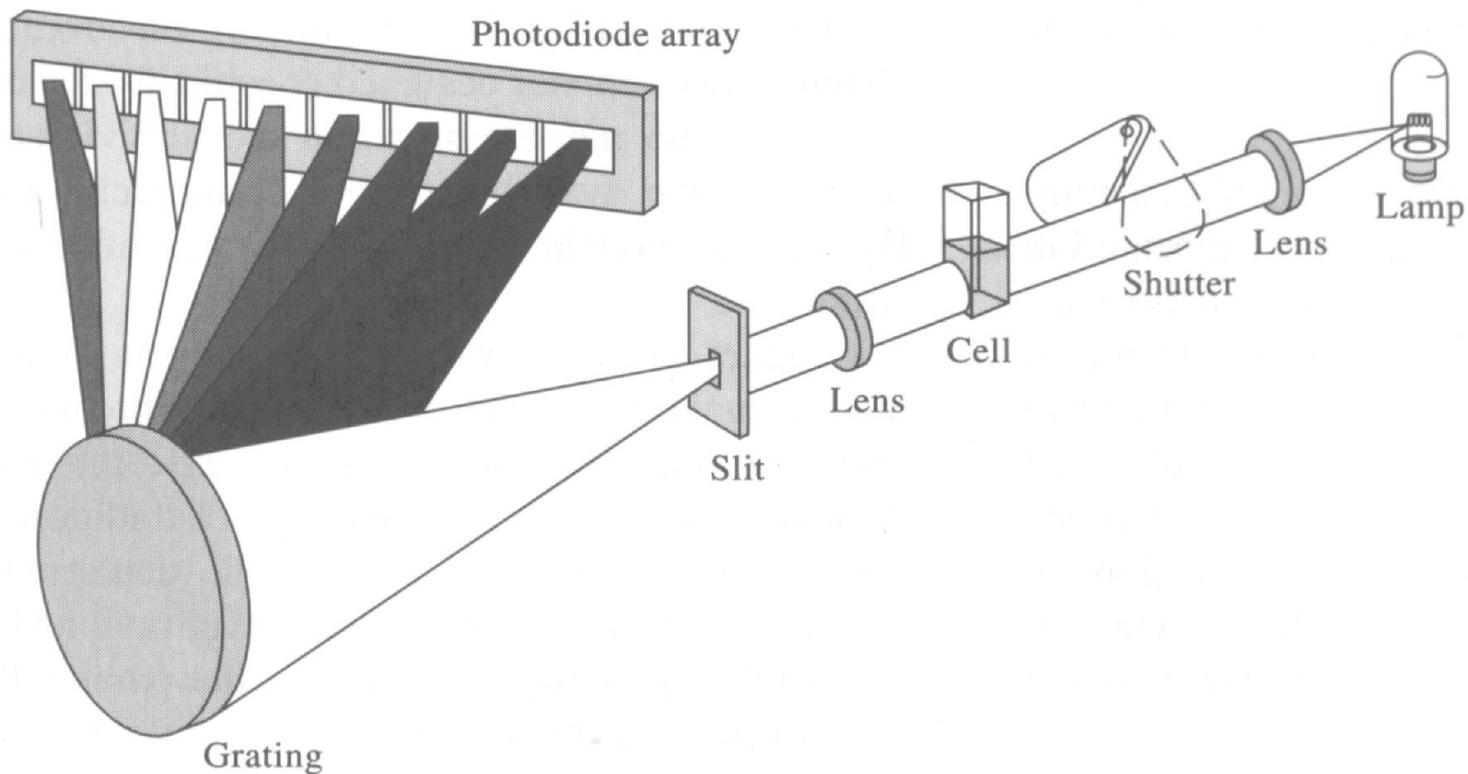
“PhotoDiode Array” – PDA

ou

“Diode Array Detector” - DAD

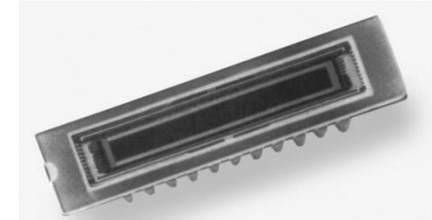
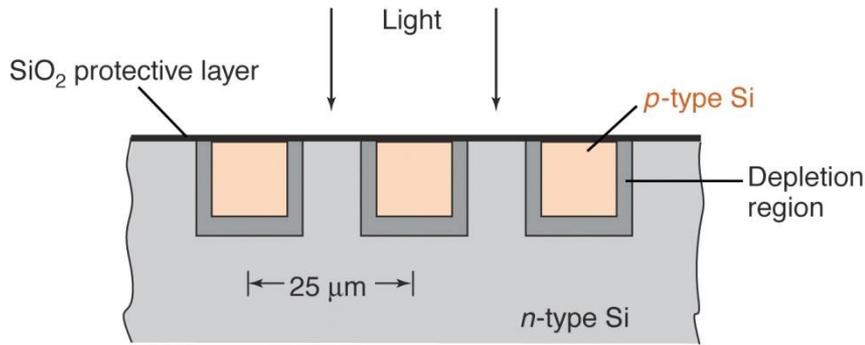


Espectrofotômetro com malha de diodos

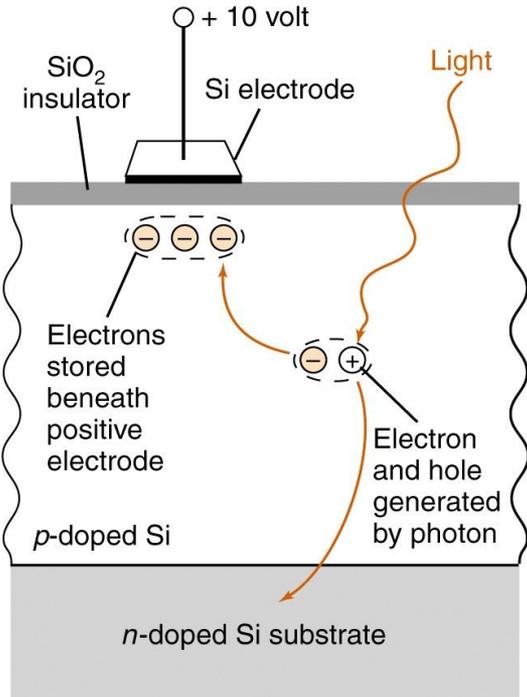


Dispositivo de transferência de carga (CTD)

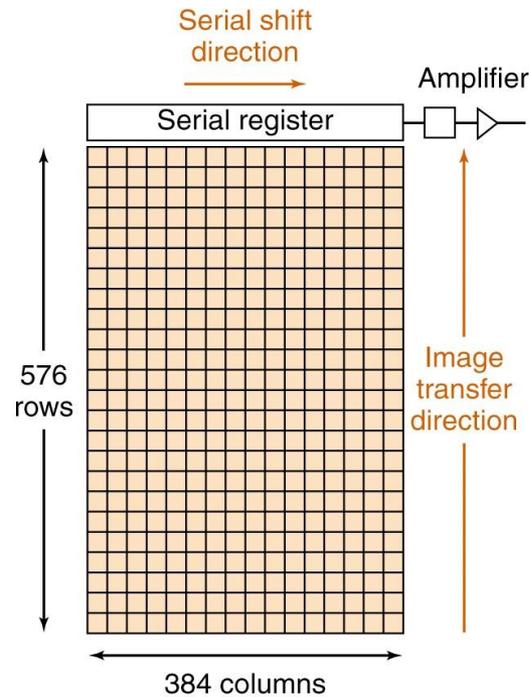
(Charge transfer device)



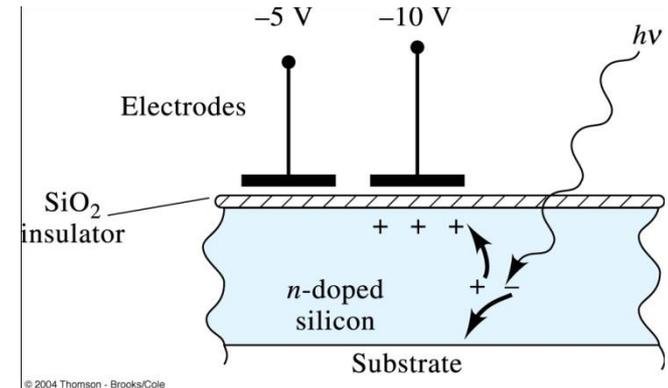
(a)



(a)



(b)



Transdutores

Outros

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

»

Analogia com microcapacitores

Solid State Detector (1)

