

Disciplina: 7500043 - Análise Instrumental I

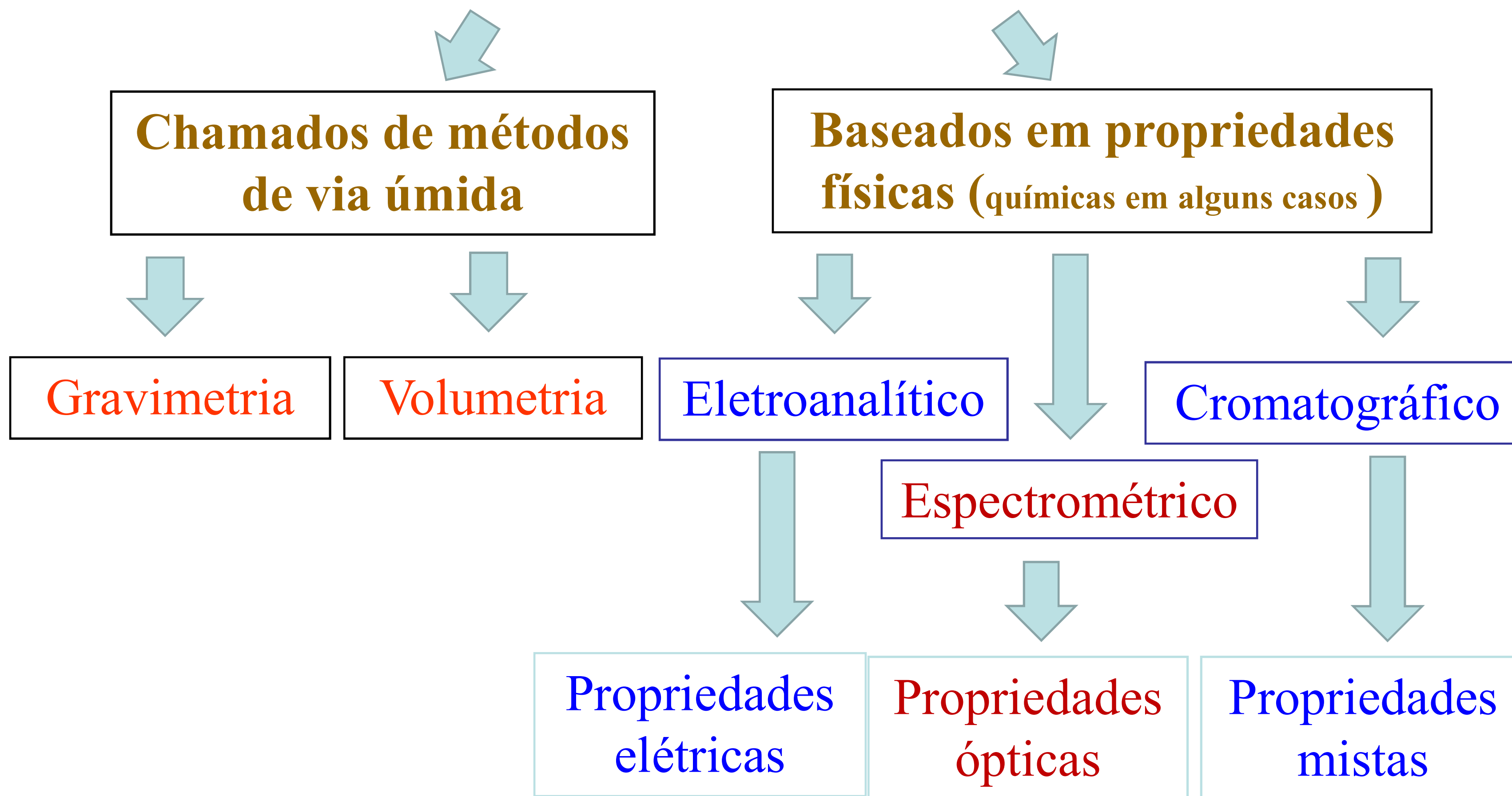
Ano: 2022/1

Curso: Análise Instrumental I

Introdução

Professores da disciplina:
Juliana Cristina Barreiro
Emanuel Carrilho

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS (CLÁSSICOS E INSTRUMENTAIS)



Métodos Ópticos

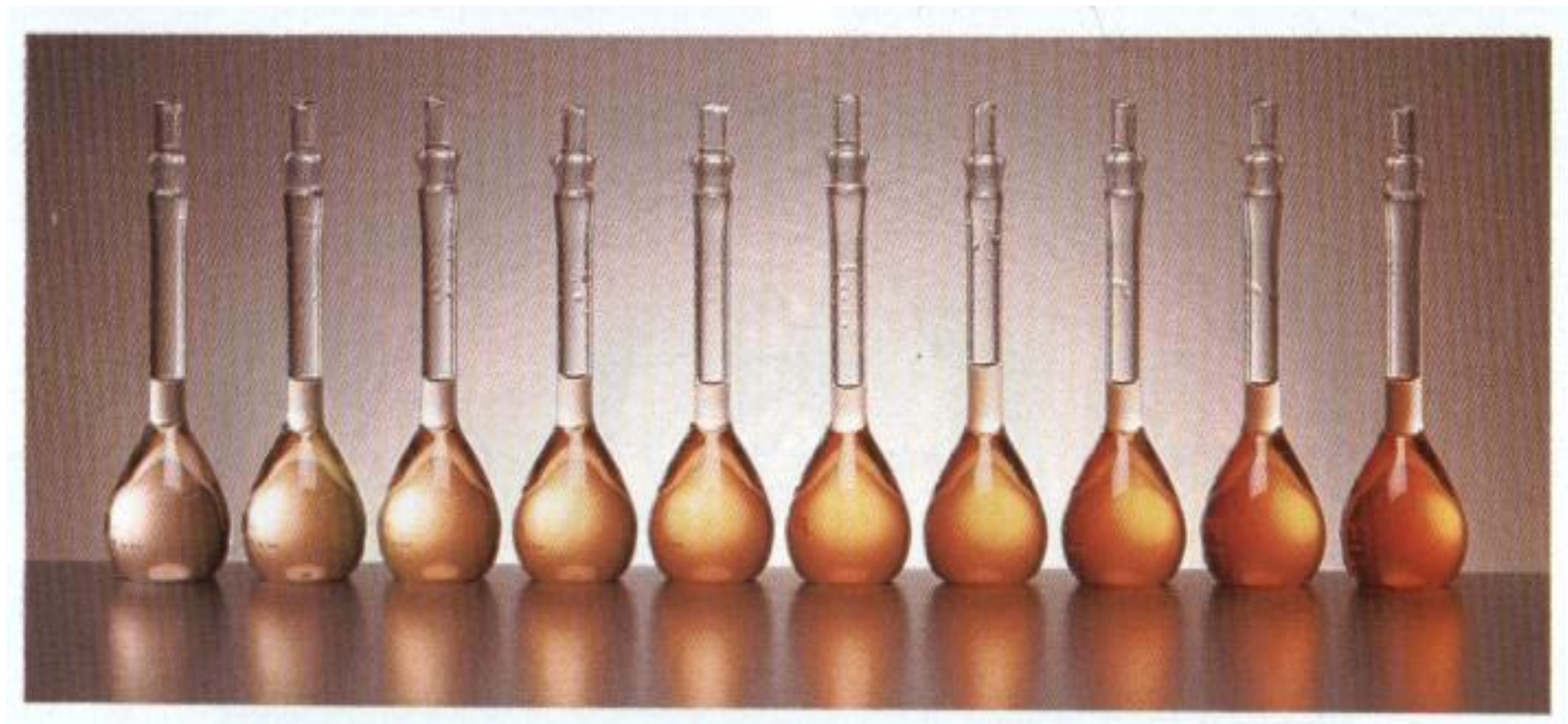
São métodos que se baseiam nas interações da radiação eletromagnética com a matéria

Absorção

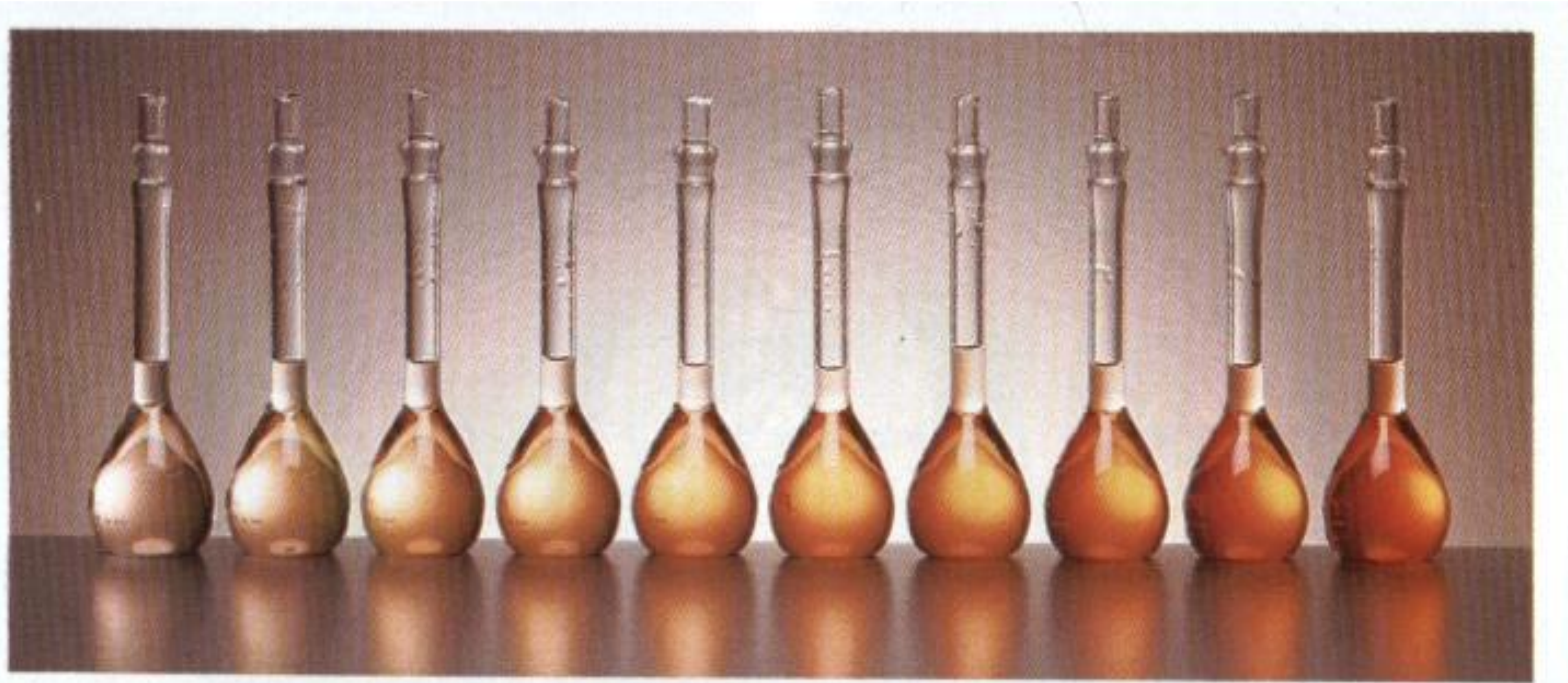
Incide-se radiação no material e verifica-se as consequências

Emissão

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



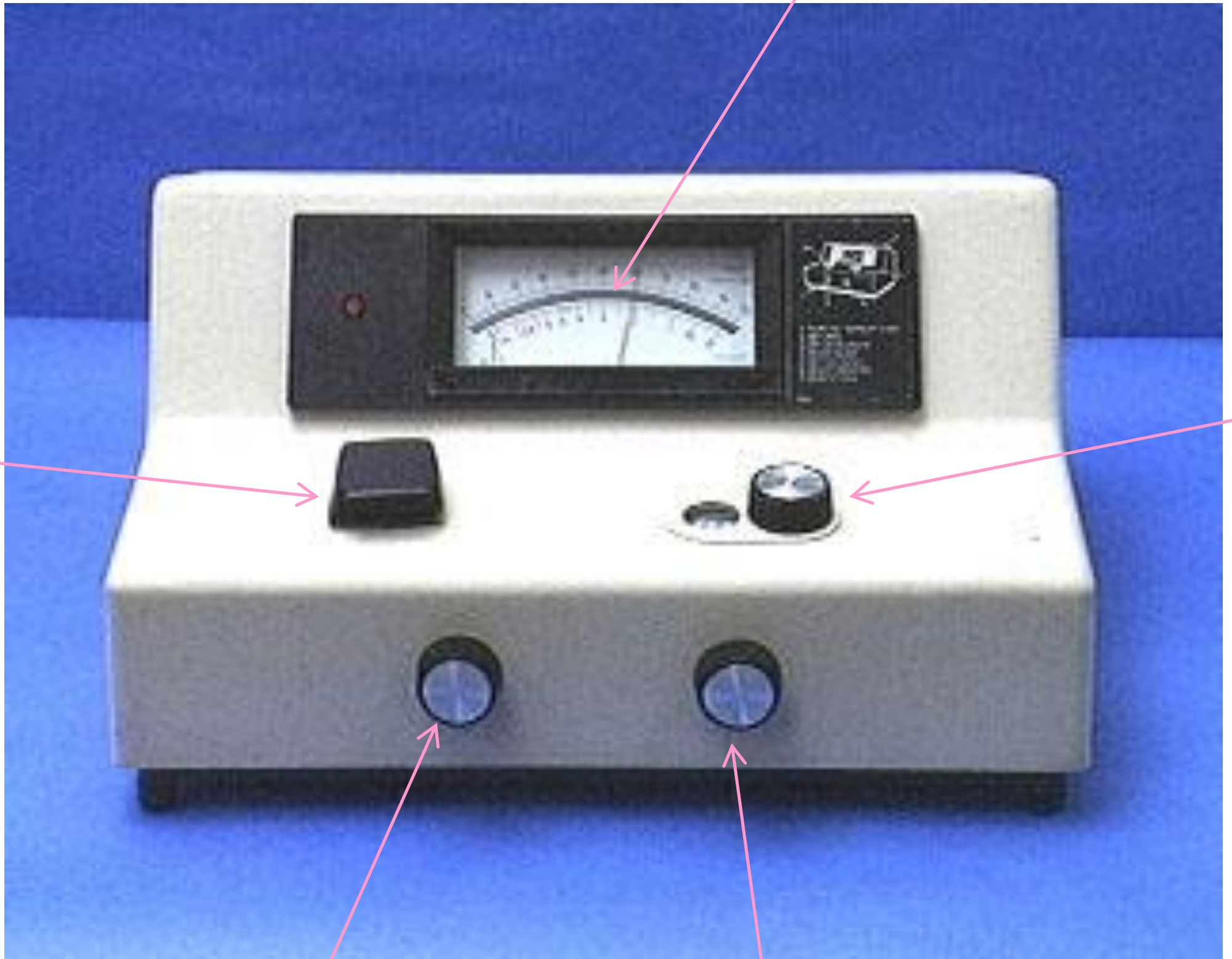
Colorimetria Visual



Leitura de absorbância/transmitância

**Local p/
amostra**

**Seletor de
comprimento
de onda**

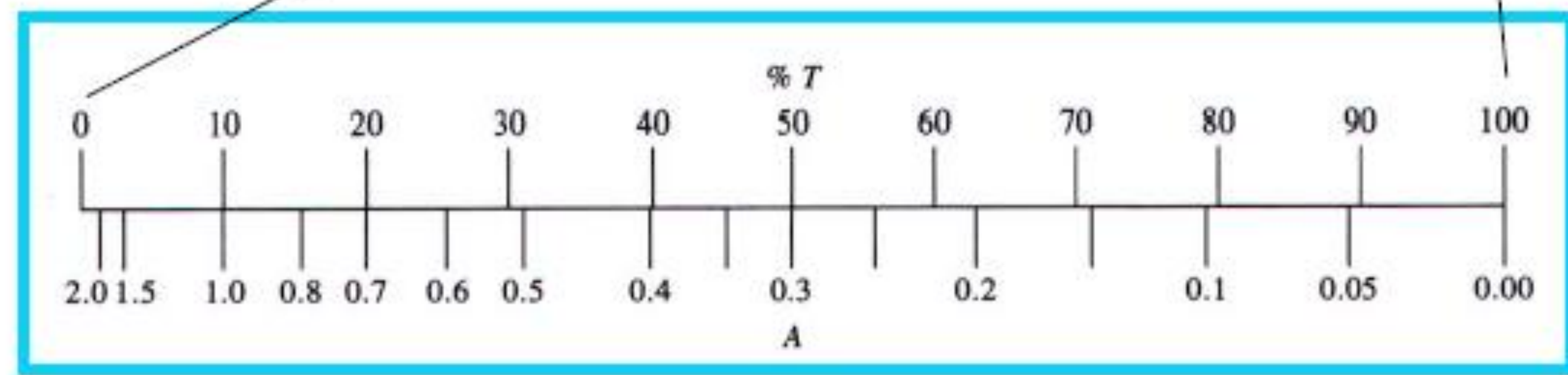
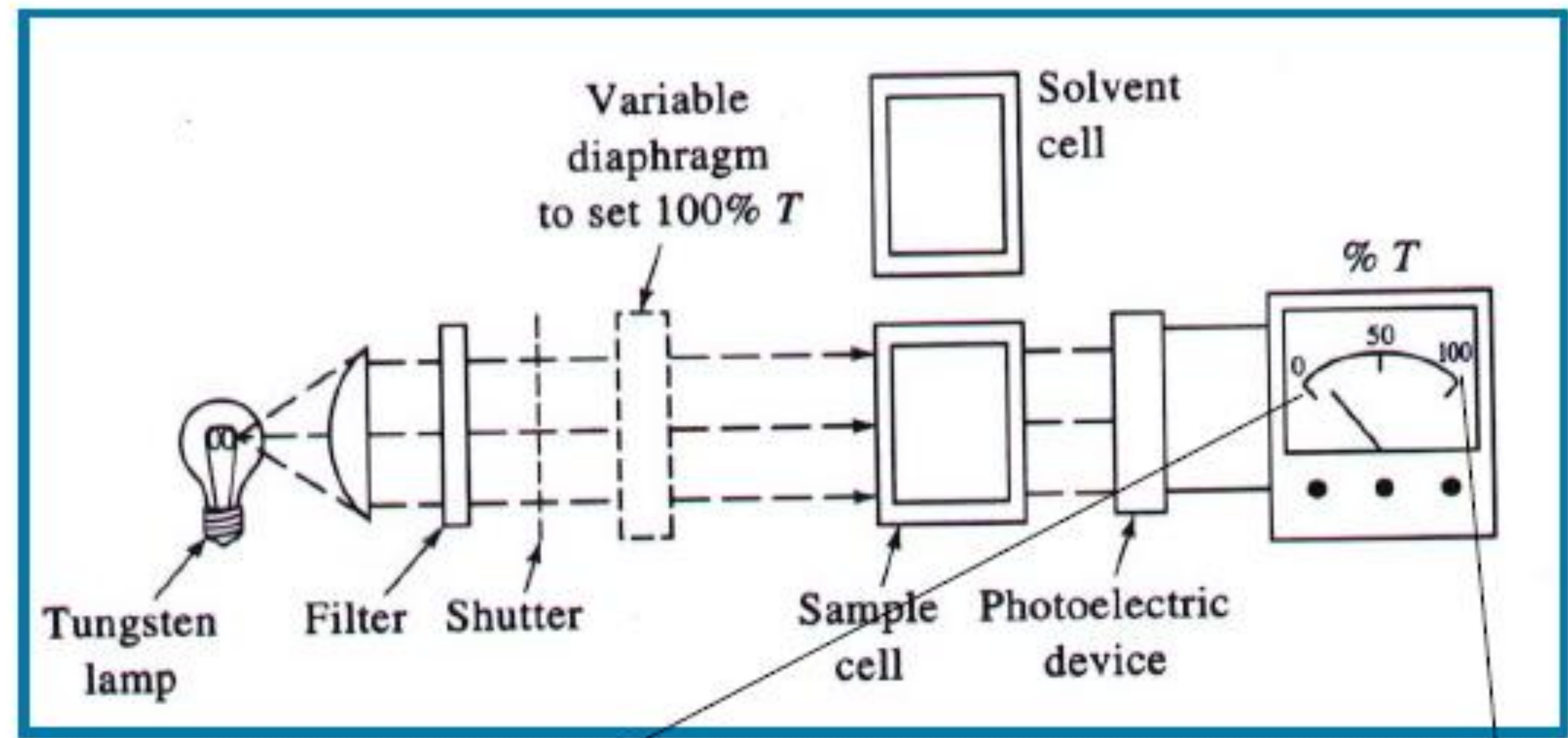


Ajuste do zero

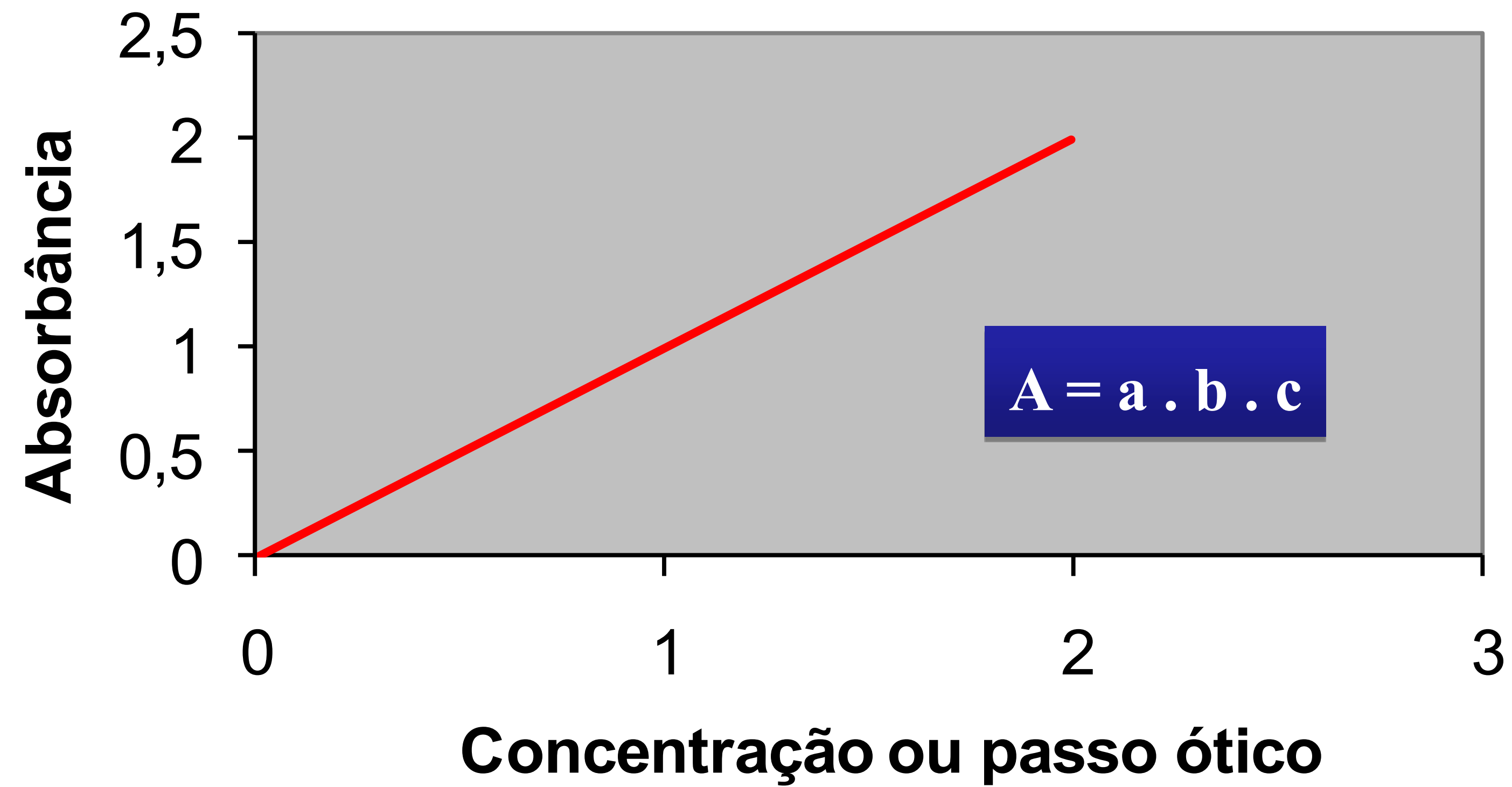
Ajuste do 100% de transmitância

Espectrofotômetro

Instrumento



Absorbância em função da concentração



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

Microsoft Excel - 1 - Cálculo de absorvância (A).xls

Arquivo Editar Exibir Inserir Formatar Ferramentas Dados Janela Ajuda

D6 $\&x$

	A	B	C	D	E	F
1	Cálculo da absorvância a partir da transmitância					
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	Fórmulas utilizadas					
18	células da:			Observações:		
19	coluna B	=A3/100		converte %T em T		
20	coluna C	=-LOG(B3)		converte T em A		
21	ou					
22	coluna C	=2+(-LOG(A3))		converte %T diretamente em A		
23						
24						

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 (detectores)
- Tipos de instrumentos óticos

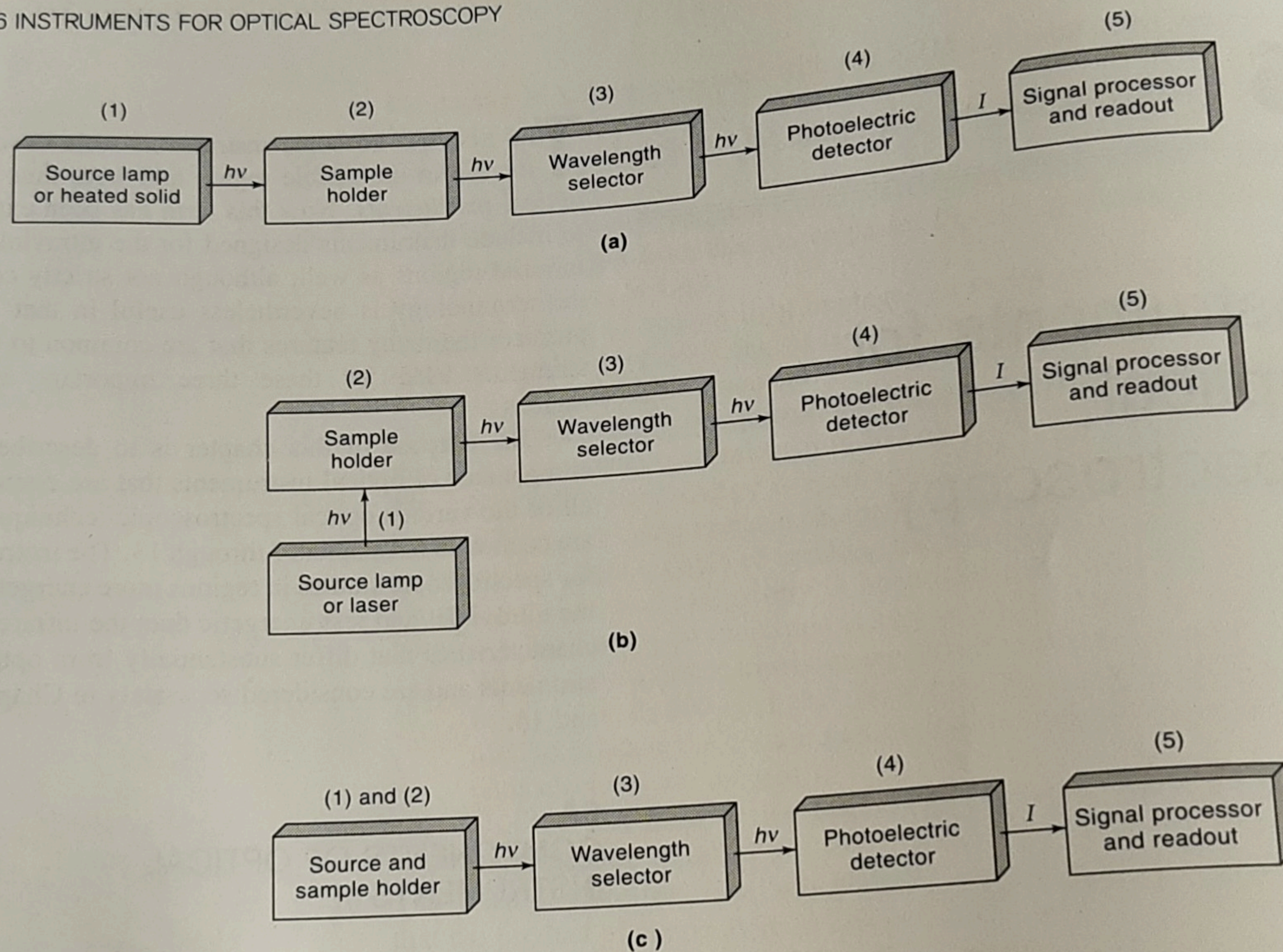


FIGURE 6-1 Components of various types of instruments for optical spectroscopy: (a) absorption; (b) fluorescence, phosphorescence, and scattering; (c) emission and chemiluminescence.

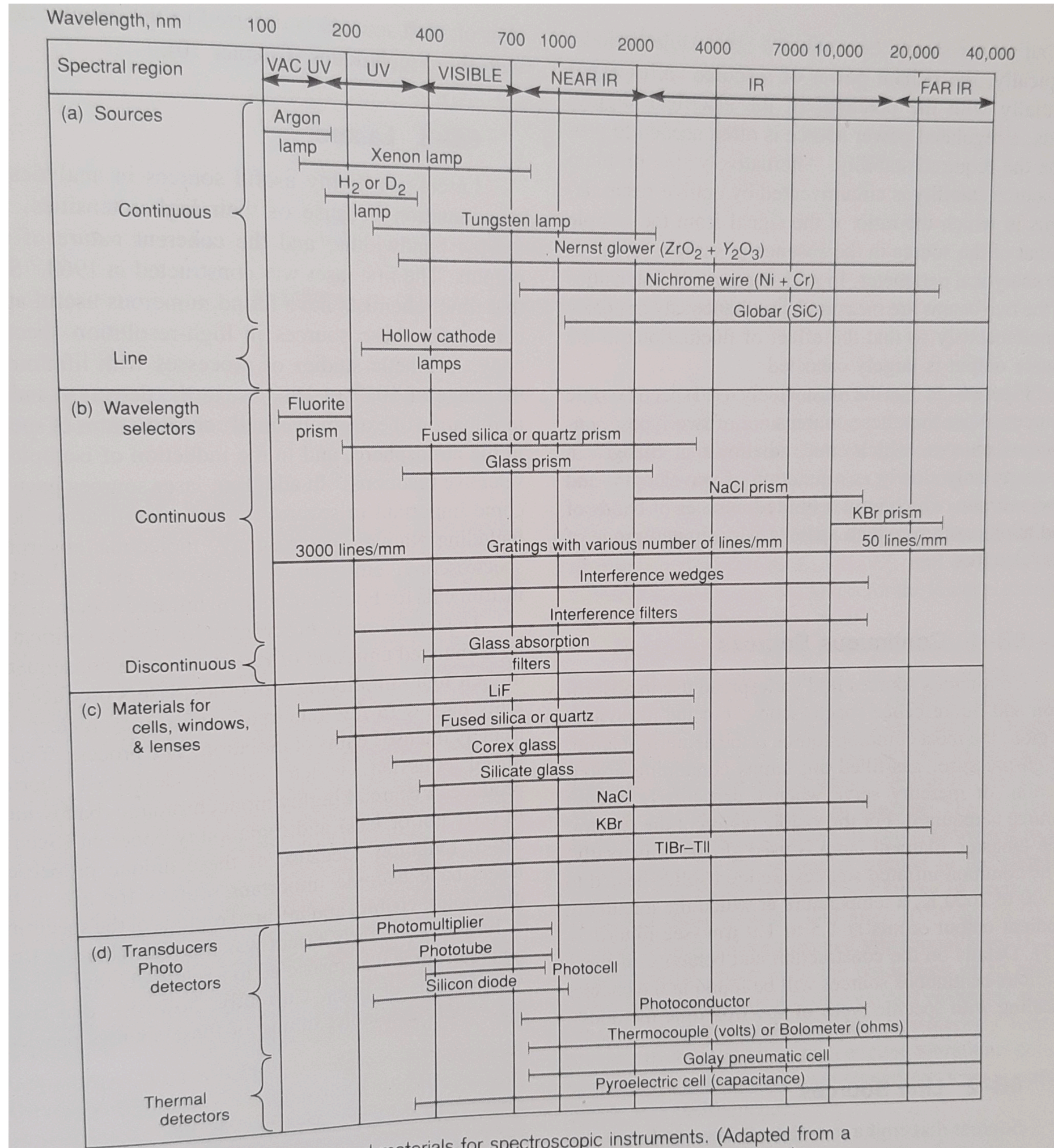


FIGURE 6-2 Components and materials for spectroscopic instruments. (Adapted from a figure by Professor A. R. Armstrong, College of William and Mary. With permission.)

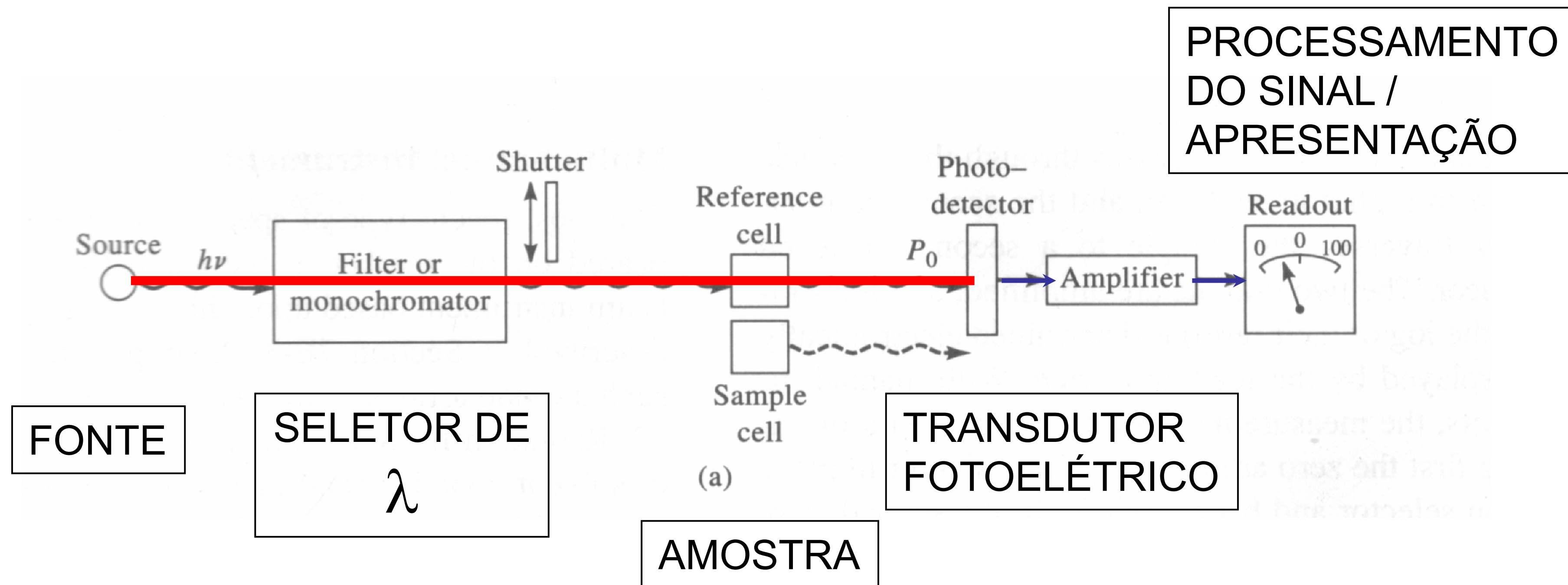
- **Terminologia:**
 - **Espectroscopia**
 - Termo geral para a ciência que trata da interação da matéria com vários tipos de radiação.
 - *Radiação eletromagnética \Rightarrow outras formas de energia; ex. íons, e^-*
 - **Espectrometria/métodos espectrométricos**
 - Amplo grupo métodos analíticos que 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*
 - **Espectrofotometria**
 - 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.

Espectrofotômetro

- Instrumentos capazes de registrar dados de absorbância ou transmitância em função do comprimento de onda - este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão;
- O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química por seu "espectro de absorção";
- A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer;

Diagrama de blocos

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



- 1) Fonte de radiação: Lâmpadas de deutério (UV) e tungstênio (vis) ou de arco de xenônio para toda a faixa de comprimentos de onda UV/Vis, laser, etc;
- 2) Parte óptica: Seletor de comprimento de onda (filtros e monocromadores);
- 3) Compartimento para amostra (cubeta ou célula) - Deve ter paredes perfeitamente normais (90°) à direção do feixe;
 - Quartzo (transparente em toda a faixa UV/Vis)
 - Vidro (somente visível, absorve muito a radiação UV)
- 4) Detectores -transdutores
 - Dispositivos capazes de converter luz para o domínio elétrico: LDR, fotodiodos, fotocélulas, tubos fotomultiplicadores, CCD
- 5) Indicadores de sinal: converte sinal elétrico em gráfico.

Fontes de radiação

As fontes de radiação são constituídas por filamentos de materiais que são excitados por descargas elétricas com elevada voltagem ou aquecimento elétrico

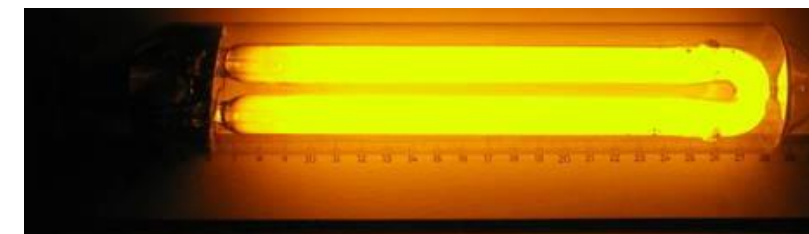
- Gerar radiação contínua, ou seja, emitir todos os comprimentos de onda, dentro da região espectral utilizada;
- Ter intensidade de potência radiante suficiente para permitir a sua detecção;
- Ser estável, isto é, a potência radiante deve ser constante;
- Além disso, deve ter vida longa e baixo custo.

– 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



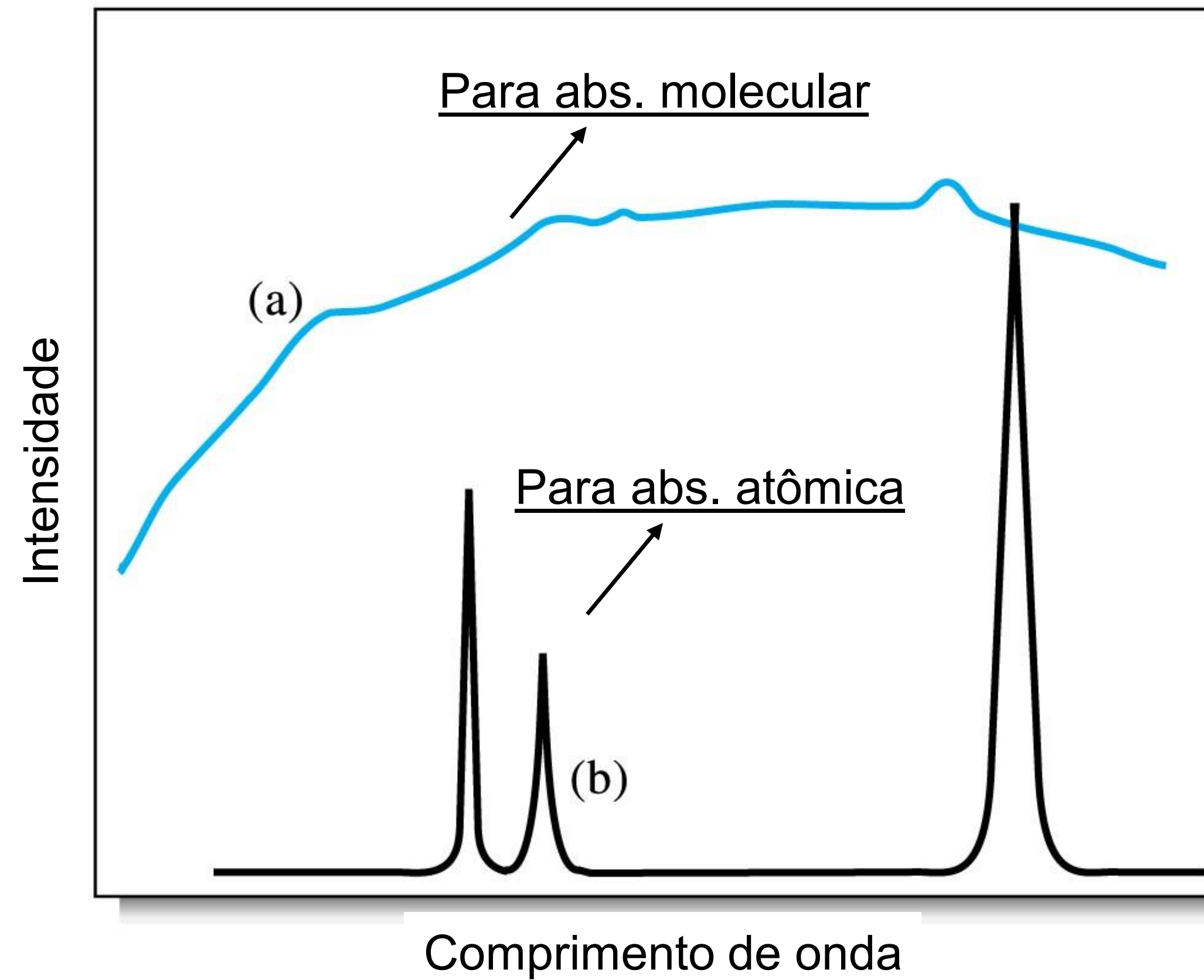
Fonte:
http://wapedia.mobi/pt/L%C3%A2mpada_de_vapor_de_s%C3%B3dio

Tipos de Fontes de radiação

Fontes de radiação

(a) Fonte contínua

(b) Fonte de linhas -
(descontínua)



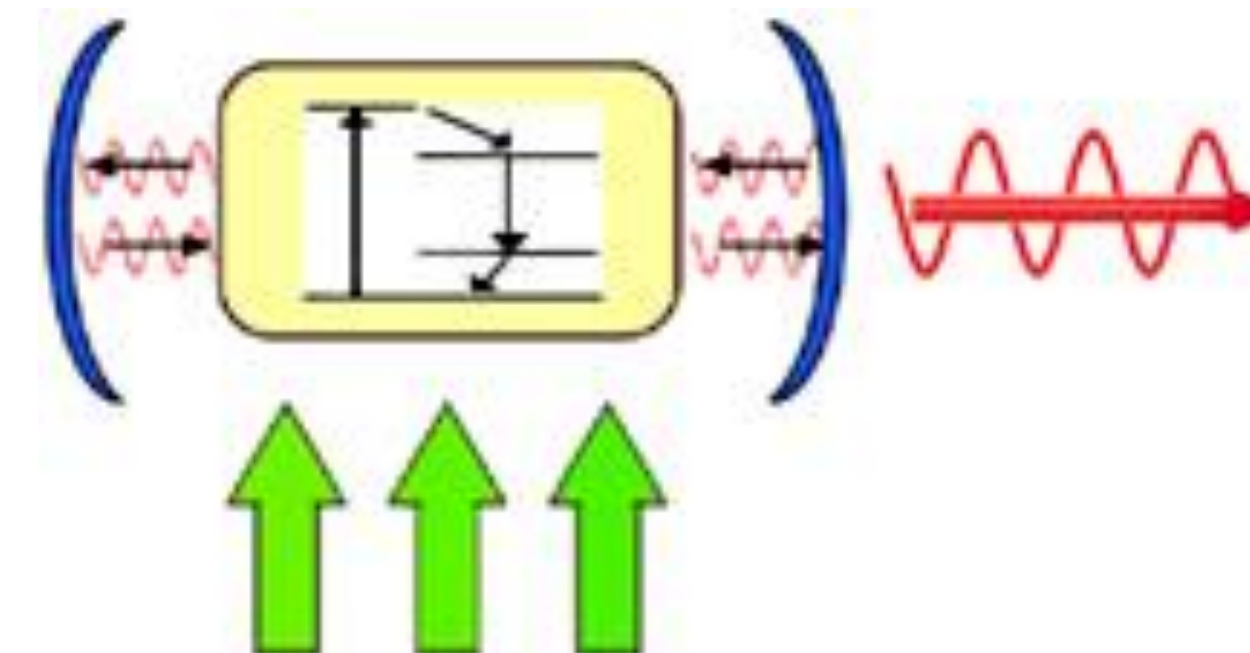
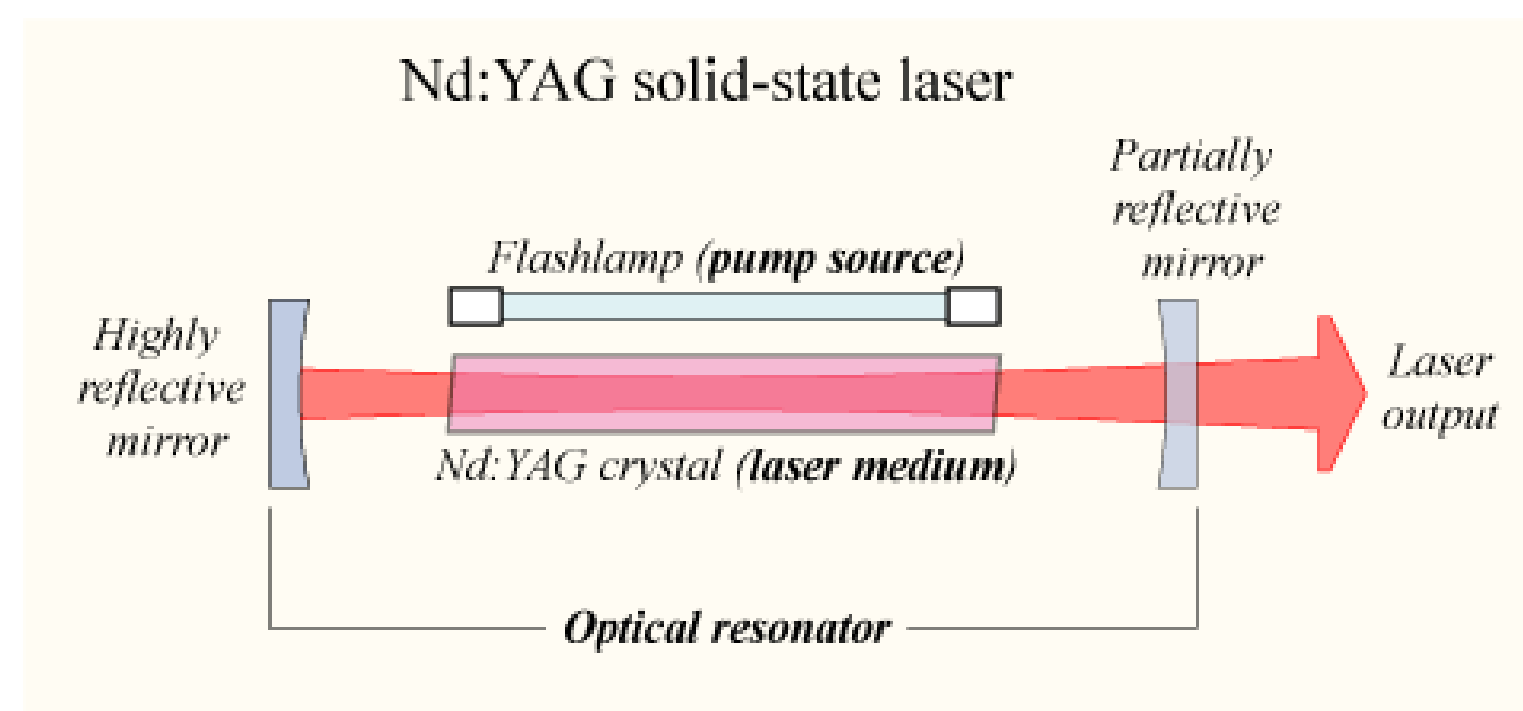
Tipos de Fontes de radiação

- Lâmpada de filamento de tungstênio: incandescente, produz emissão contínua na faixa de 320 a 2500 nm. O invólucro de vidro absorve toda a radiação abaixo de 320 nm, limitando o uso da lâmpada para o visível e infravermelho;
- Lâmpada de quartzo-iodo: incandescente, o invólucro de quartzo emite radiação de 200 a 3000nm. Sua vantagem é que pode atuar na região do ultravioleta;
- Lâmpada de descarga de hidrogênio ou de deutério: é a mais usada para emissão de radiação ultravioleta. Consiste em um par de eletrodos fechados em um tubo de quartzo ou vidro, com janela de quartzo, preenchido com gás hidrogênio ou deutério. Aplicando alta voltagem, produz-se uma descarga de elétrons que excitam outros elétrons gasosos a altos níveis energéticos. Quando os elétrons voltam a seus estados fundamentais, emitem radiação contínua de 180 a 370nm;
- Lâmpada de catodo oco: tipo especial de fonte de linha. É preenchida com um gás nobre, a fim de manter uma descarga de arco. O cátodo tem a forma de um cilindro oco, fechado em uma extremidade, revestido com o metal cujas linhas espectrais se desejam obter. O ânodo é um fio reto ao lado do cátodo. A energia do arco causa expulsão (ejeção) dos átomos metálicos do revestimento do cátodo os quais, excitados, emitem os seus espectros característicos.

Tipos de Fontes de radiação

– 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



Tipos de Fontes de radiação

- Laser: pelo processo de emissão estimulada, os lasers produzem uma enxurrada de feixes muito estreitos e intensos de radiação. Todas as ondas procedentes ao material emissor estão em fase entre si, e, por isso, praticamente não apresenta dispersão quando se propaga;
- Isso permite uma concentração de energia num ponto muito pequeno, mesmo que esteja numa distância considerável;
- Exemplos: lasers de corante; lasers semicondutores; lasers de diodo; entre outros de filamento de tungstênio: incandescente, produz emissão contínua na faixa de 320 a 2500 nm. O invólucro de vidro absorve toda a radiação abaixo de 320 nm, limitando o uso da lâmpada para o visível e infravermelho.

Tipos de Fontes de radiação



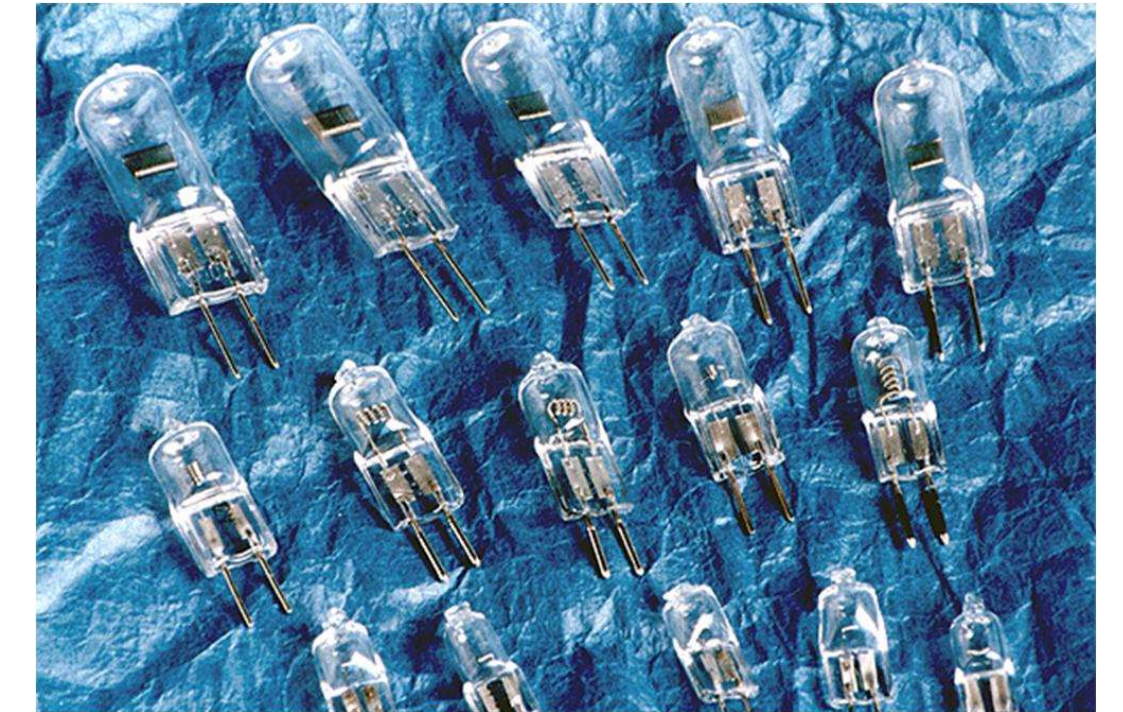
160-380 nm

Lâmpada de vapor de Hg



Lâmpada de arco de xenônio

380-780 nm



Lâmpada de filamento de tungstênio

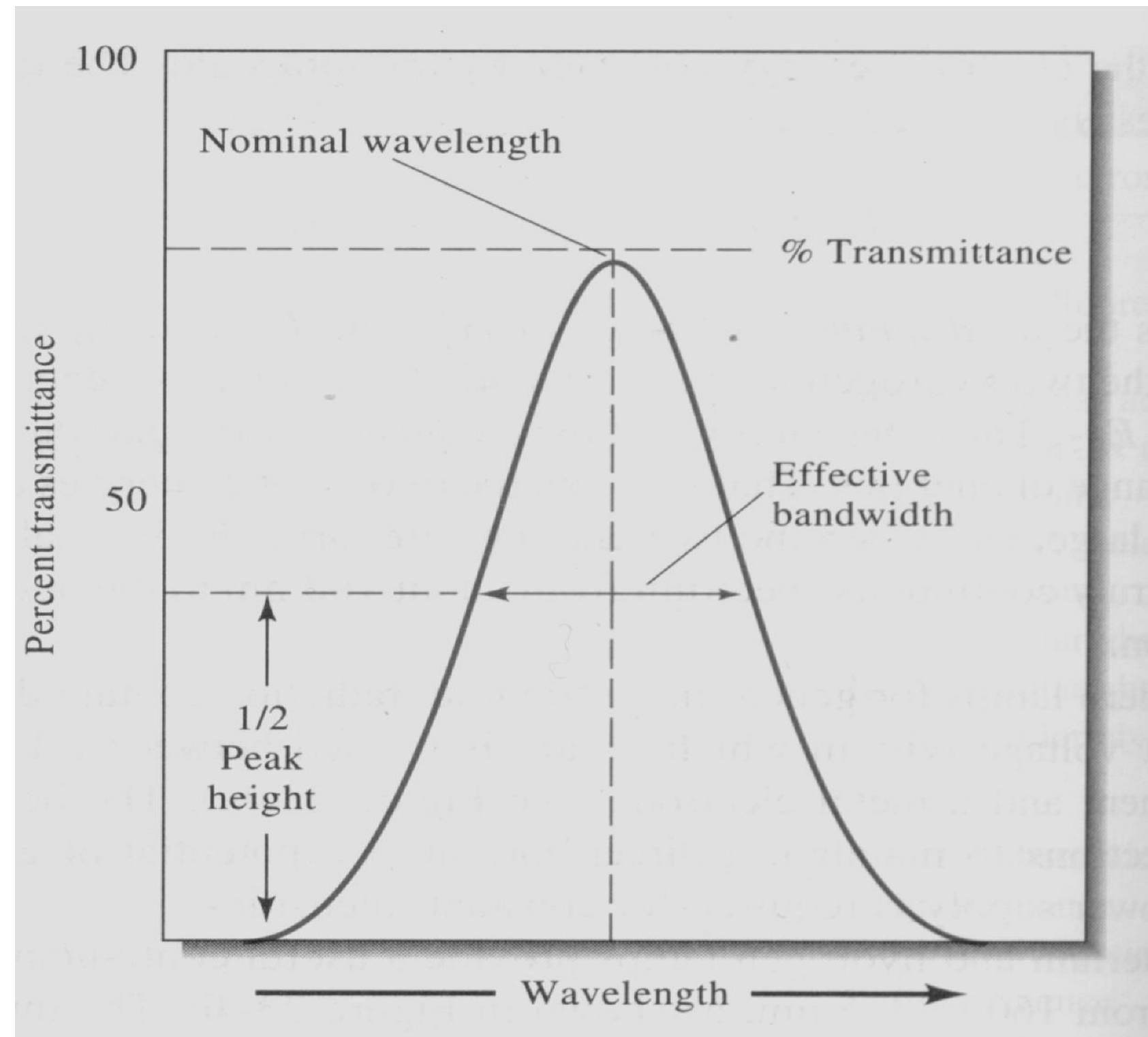


Lâmpada de deutério

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**

Largura espectral

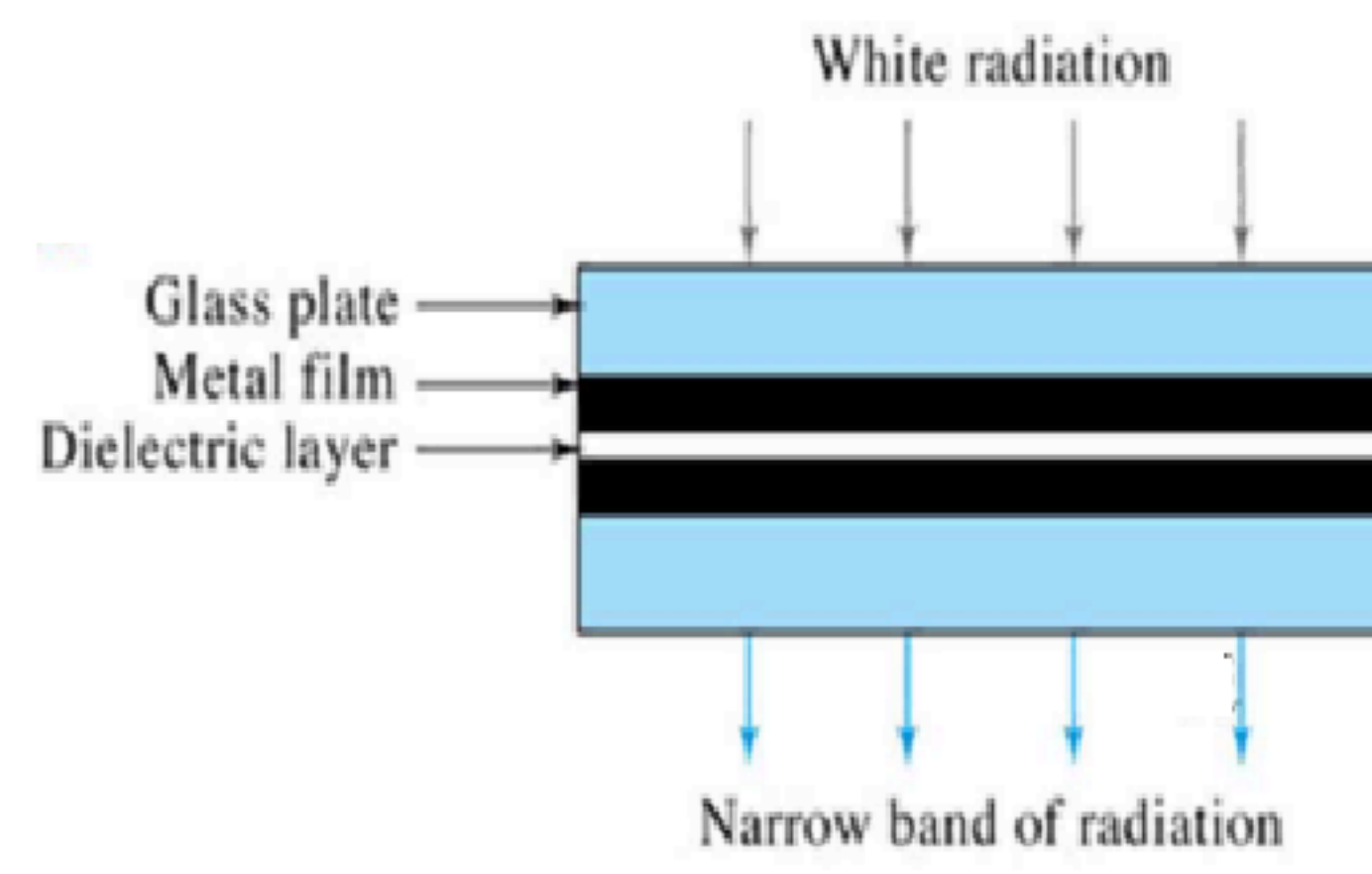
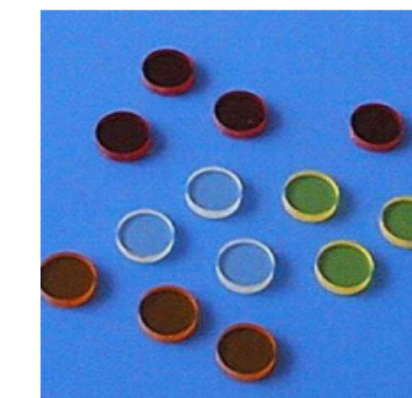


- Obtendo-se uma largura de banda estreita:
 - Seletividade na análise
 - Fundamental para a linearidade em função da concentração
- Porém:
 - Radiação monocromática longe da idealidade
 - A distribuição da radiação é geralmente gaussiana na saída de um seletor
 - Largura de banda efetiva \Rightarrow largura a meia altura
- Dois tipos:
 - Filtros
 - monocromadores

Seletores de comprimento de onda (Filtros)

Como selecionar o comprimento de onda desejado?

- Filtros ópticos:
- Filtros de absorção
 - Simplesmente absorve alguns comprimentos de onda no visível
- Filtros de interferência
 - Usando de reflexões e interferências destrutivas e construtivas, seleciona o comprimento de onda desejado

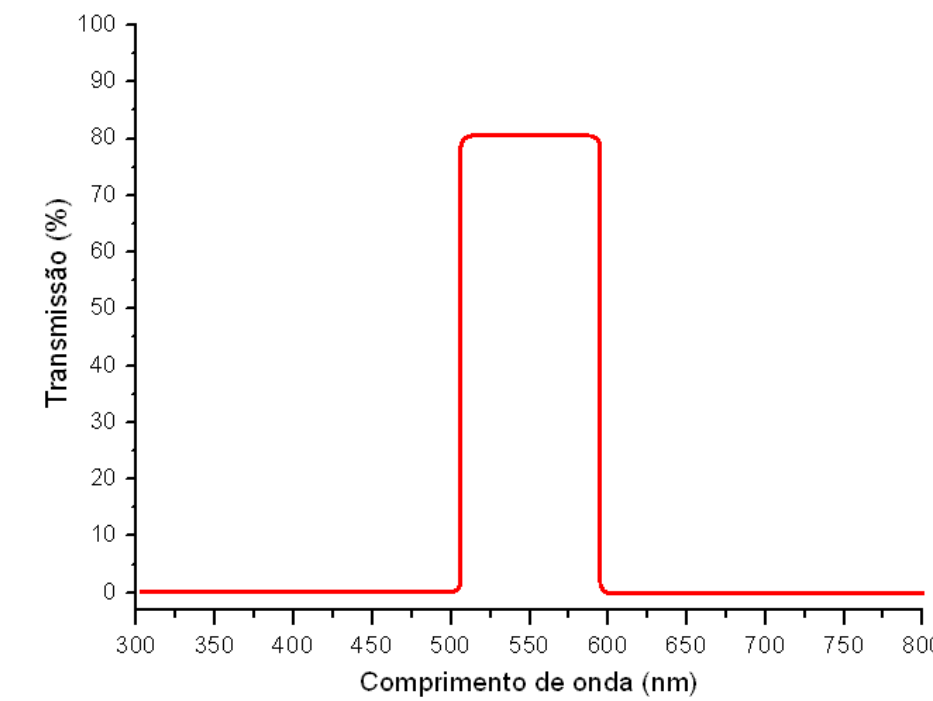
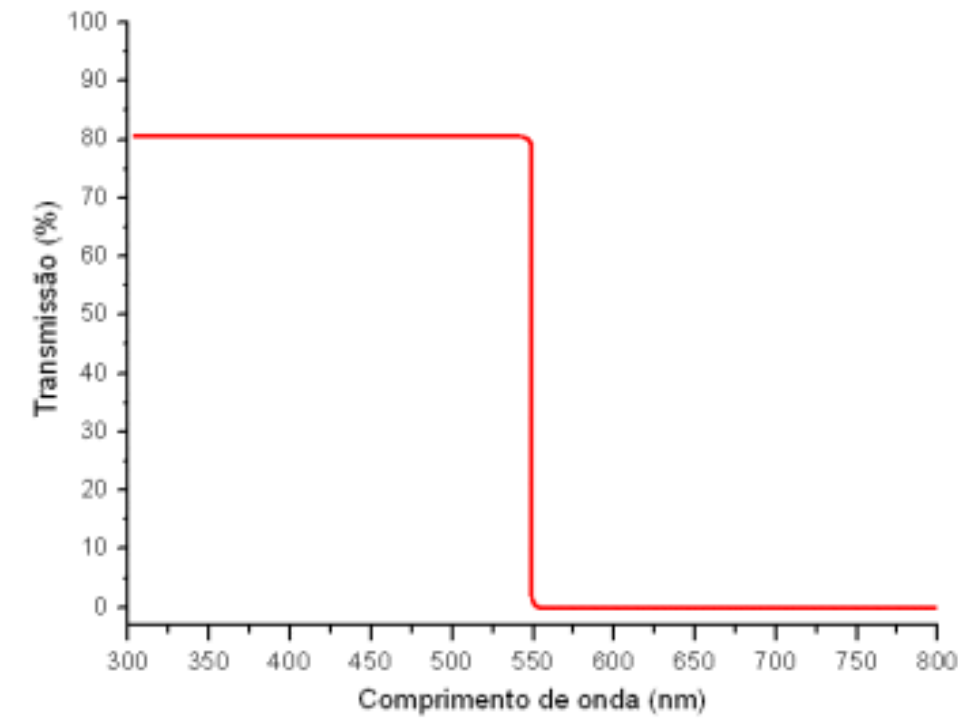
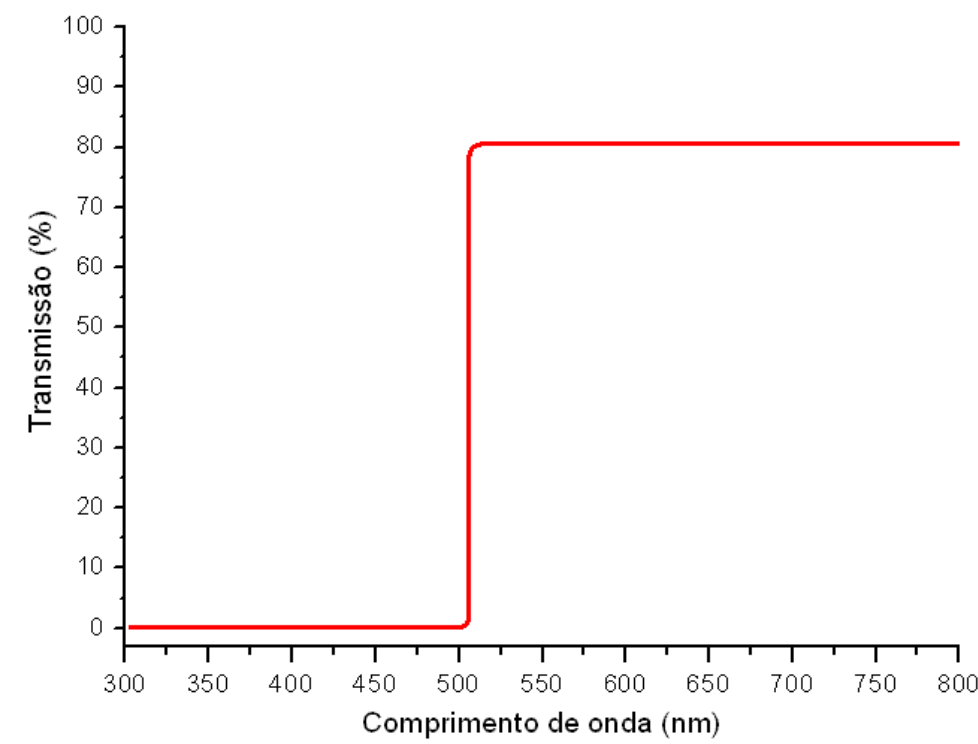


Seletores de comprimento de onda (Filtros)

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

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

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

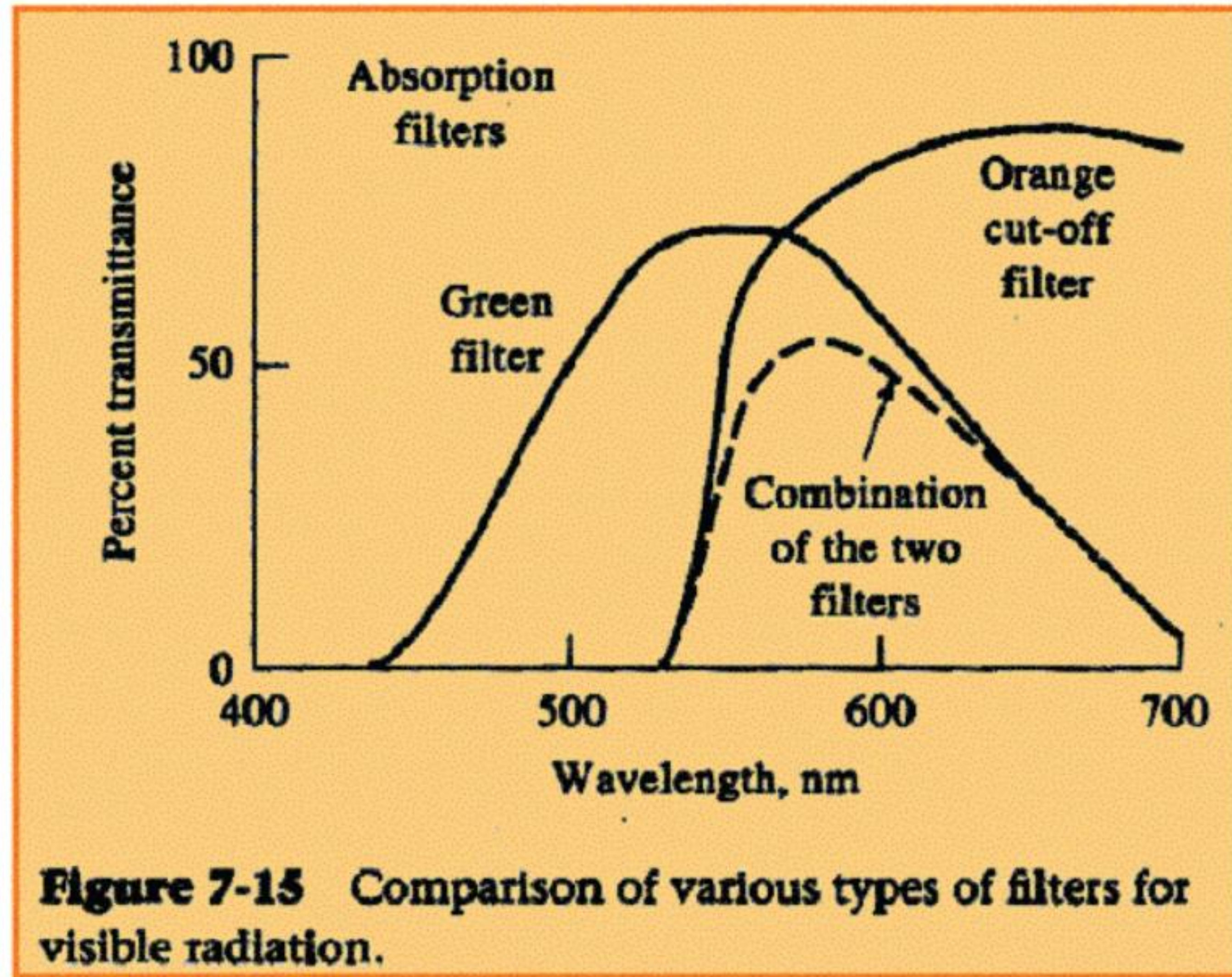


http://www.biopdi.com.br/filtros_opticos_24.html

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

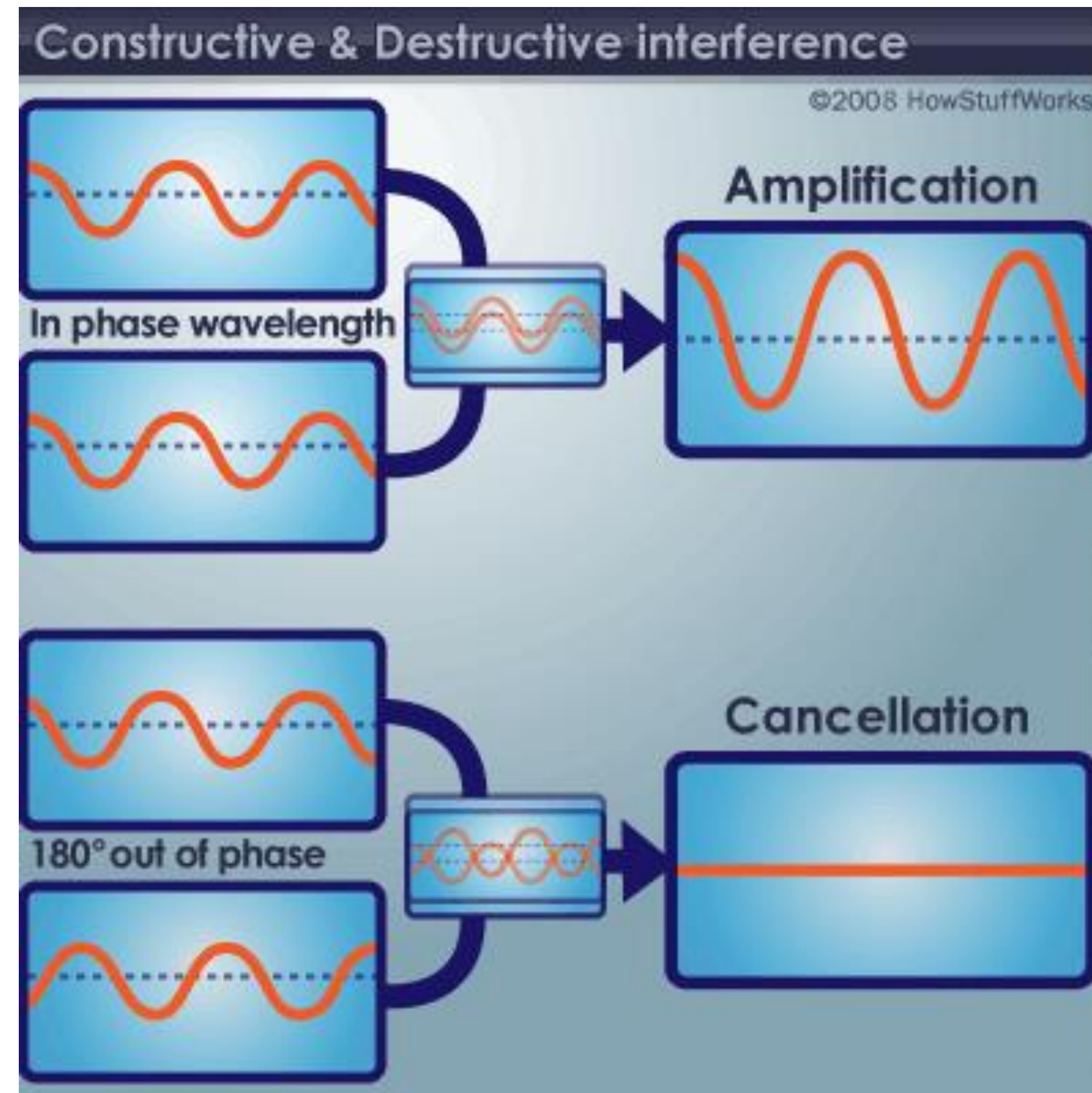
http://www.biopdi.com.br/filtros_opticos_24.html

Seletores de comprimento de onda (Filtros)



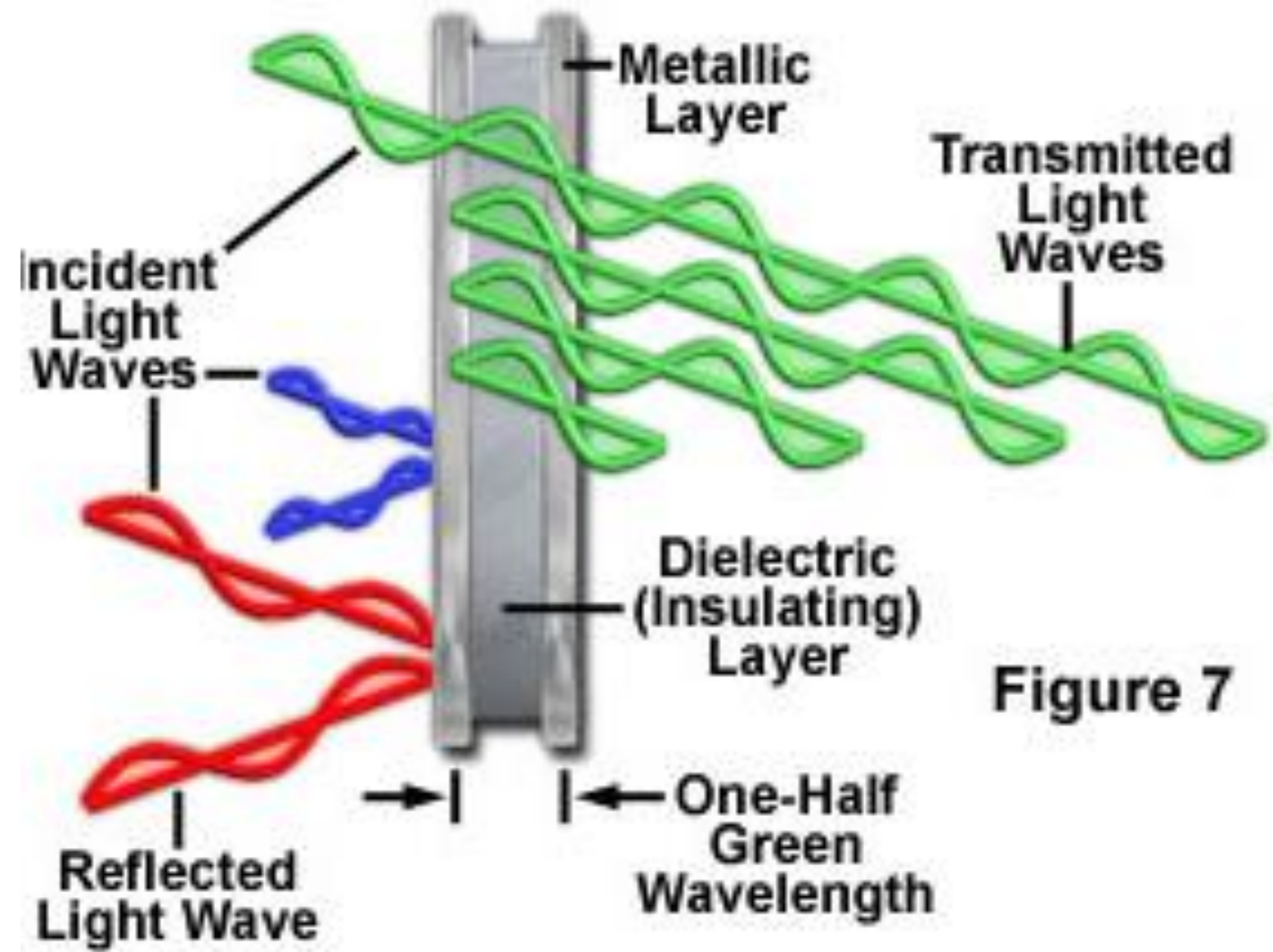
Seletores de comprimento de onda

FENÔMENO DA INTERFERÊNCIA



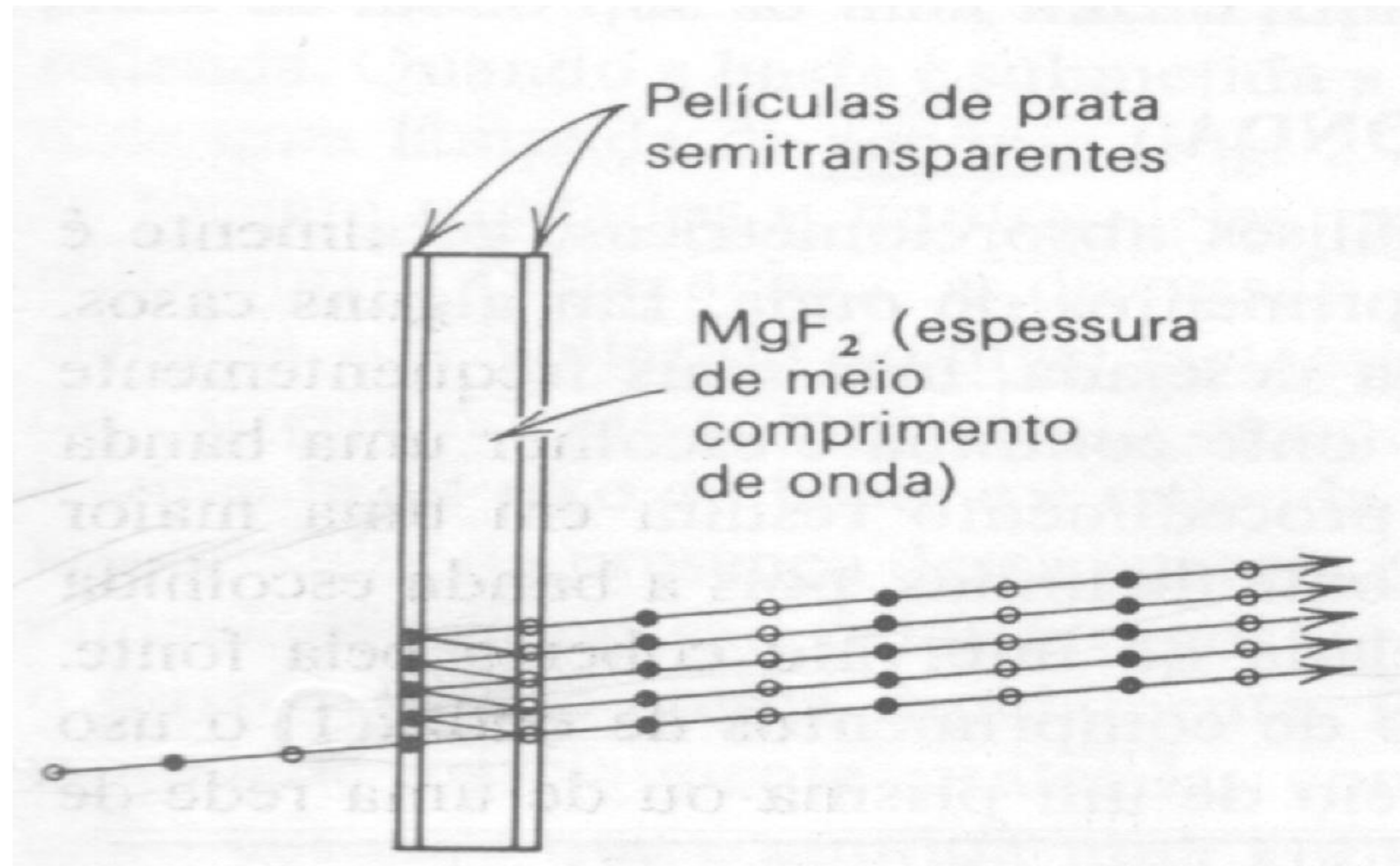
Seletores de comprimento de onda

Funcionamento do filtro de interferência



Seletores de comprimento de onda

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



Seletores de comprimento de onda - a distância entre duas superfícies semi refletivas do material, deve seguir a proporção. Fazendo com que as cristas e vales coincidam, fazendo com que a interferência seja máxima.

Seletores de comprimento de onda

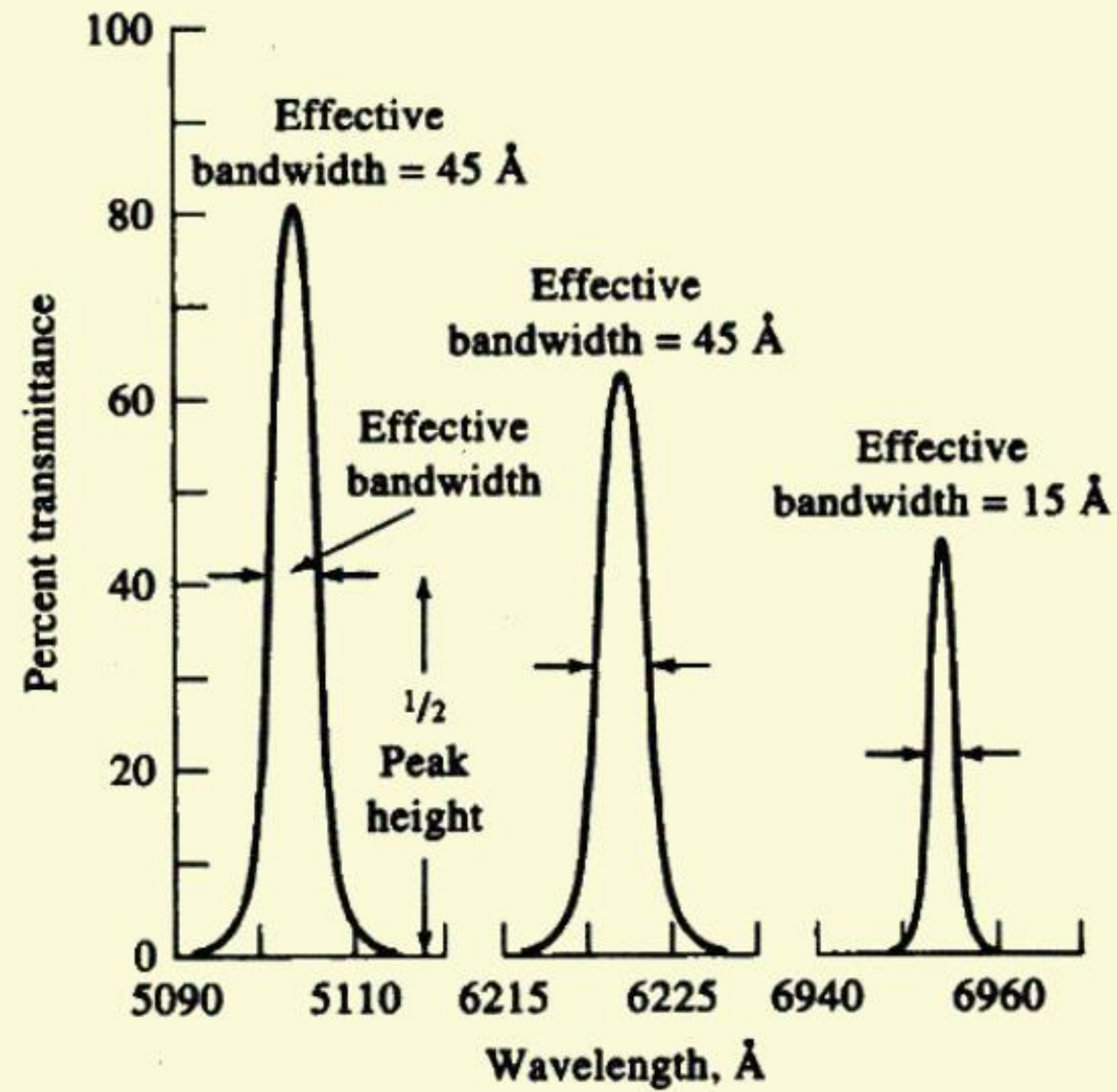
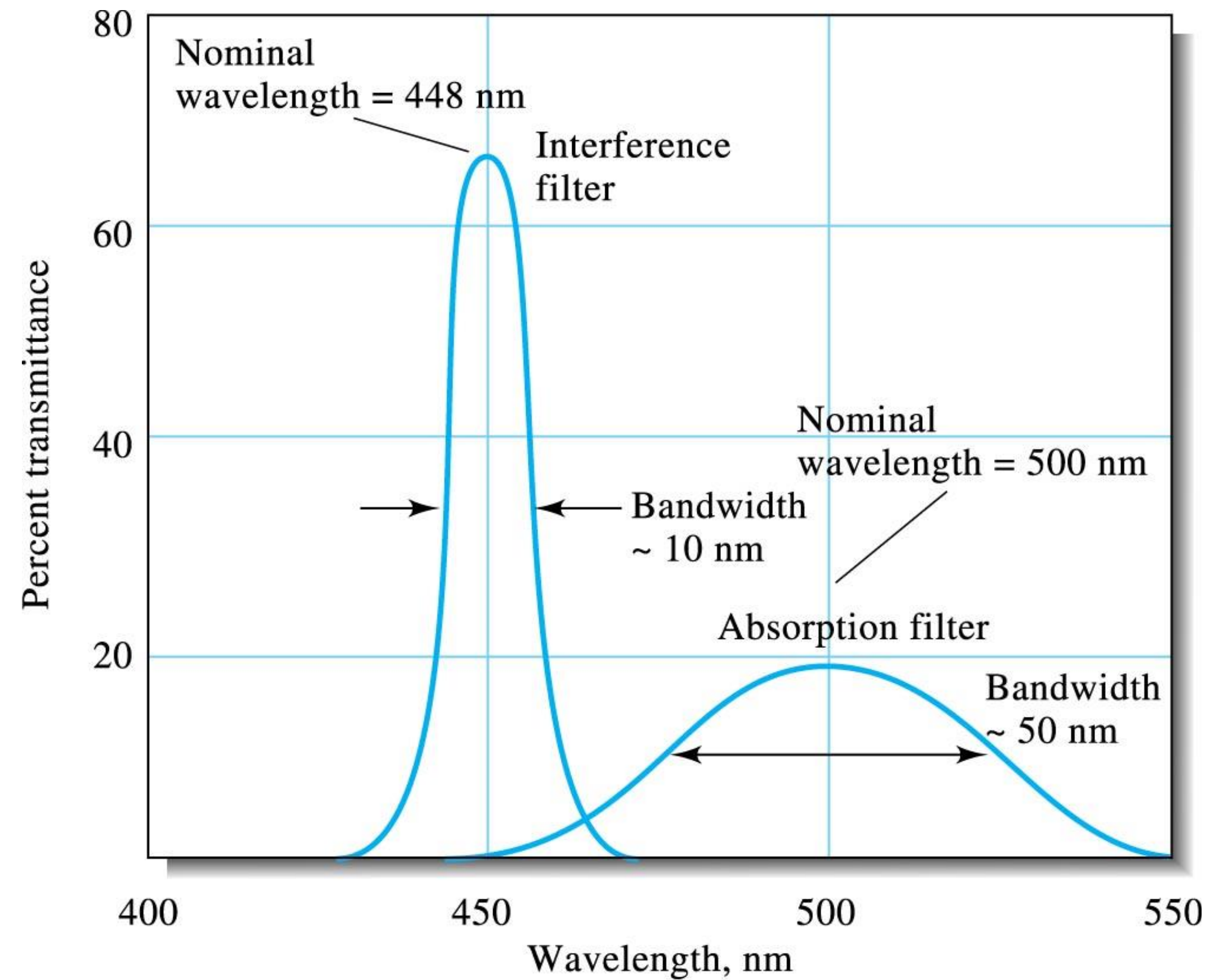


Figure 7-13 Transmission characteristics of typical interference filters.

Seletores de comprimento de onda

Filtro de interferência vs Filtro de absorção



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Influência do filtro na largura da banda.

Monocromadores

- São dispositivos essenciais dos espectrofotômetros e tem como função a seleção do comprimento de onda de interesse para a análise;
- É constituído de uma fenda de entrada de um elemento de dispersão de radiação e de uma fenda de saída. O elemento de dispersão pode ser um prisma ou uma rede de difração.

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*

Monocromadores

Monocromador prismático: a radiação policromática procedente da fonte de radiação passa pela fenda de entrada e incide sobre a face de um prisma, sofrendo desvio. Os prismas de quartzo são indicados para trabalhar na região ultravioleta, embora tenham mais dispersão que o vidro.

- Na região do visível são empregados prismas de vidro.

Monocromador reticular: o principal elemento de dispersão dos monocromadores reticulares é a rede de difração, que consiste em uma placa transparente com inúmeras ranhuras paralelas e de mesma distância.

- As redes de difração dispersam a radiação policromática baseadas no fenômeno da interferência, e a dispersão resultante desta rede é linear. As redes de difração possuem resolução melhor que os prismas e podem ser utilizadas em todas as regiões espectrais.

Monocromadores

Monocromator com rede de difração

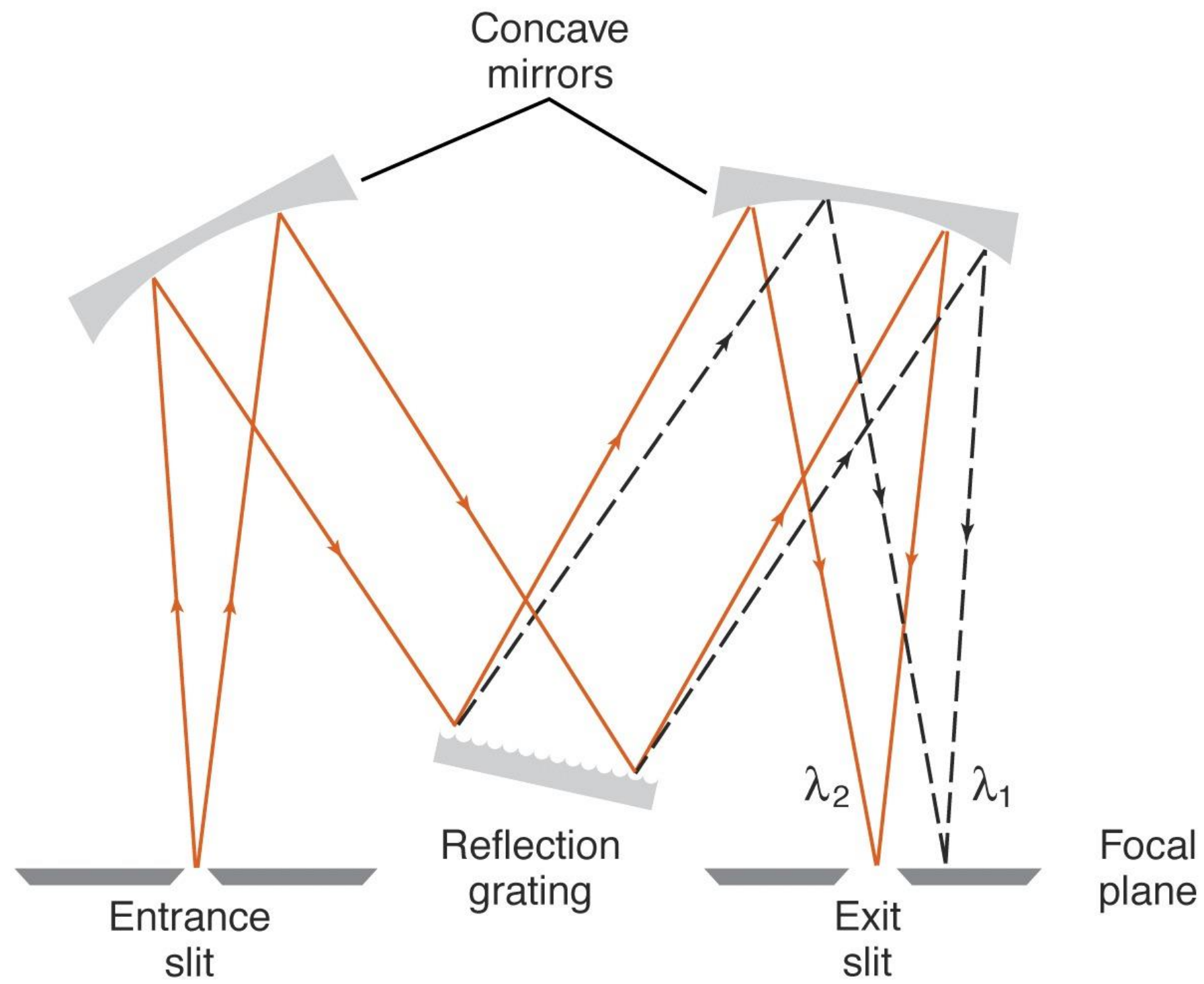
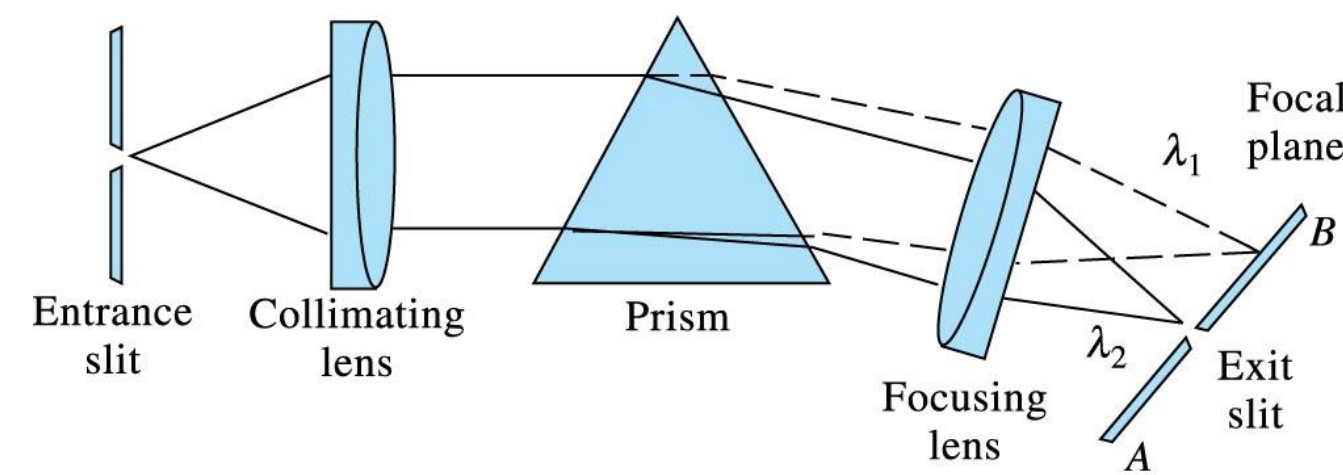
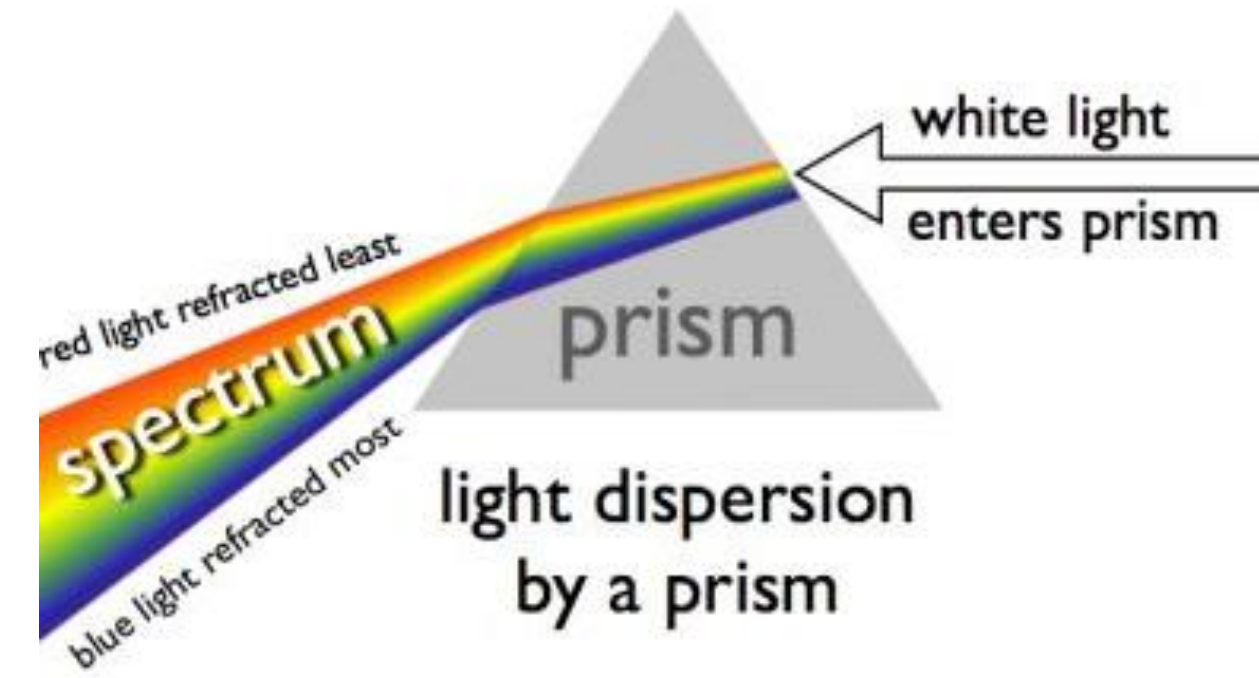
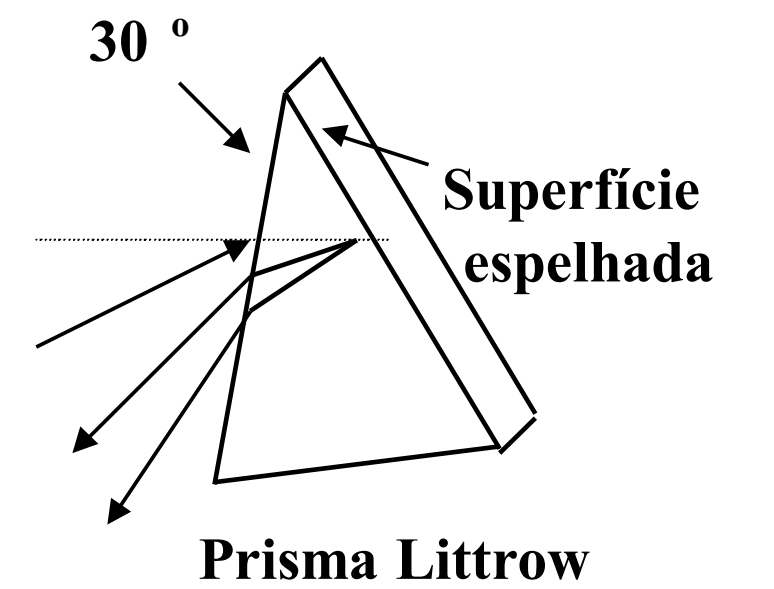
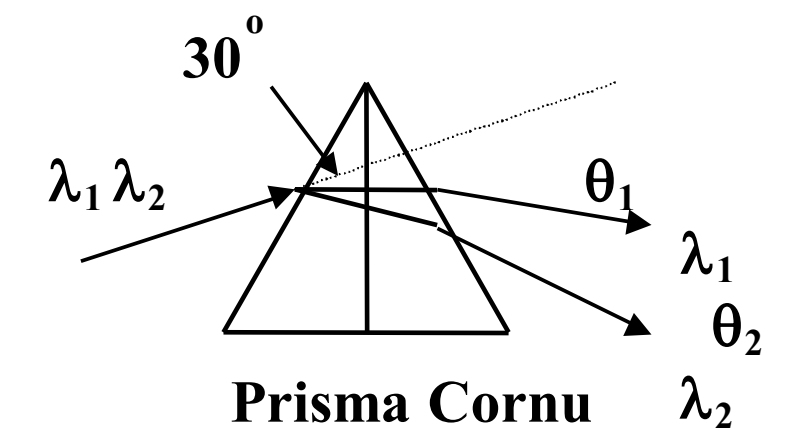


Diagram of a Czerny-Turner grating monochromator.

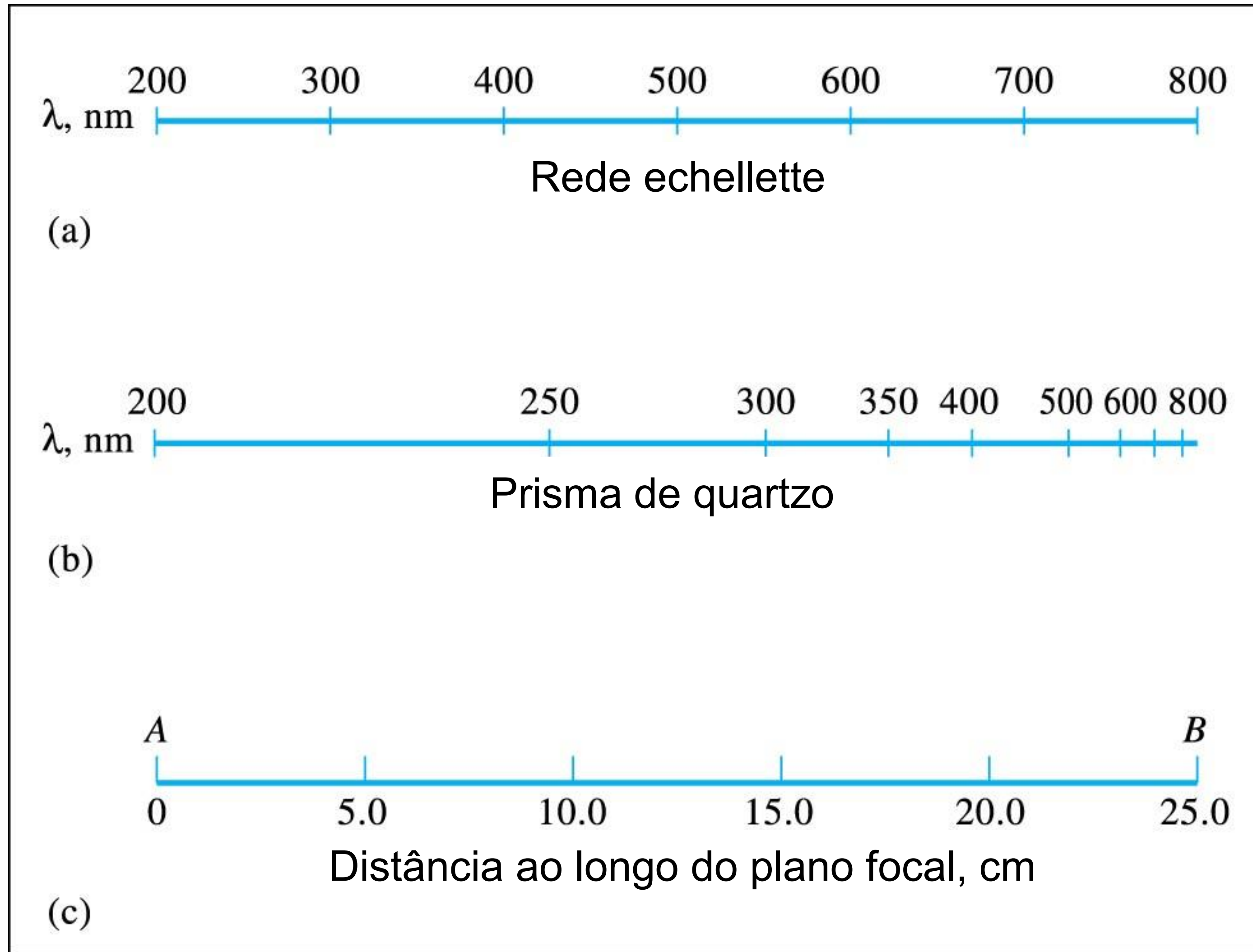
Monocromador com prisma



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



Monocromadores



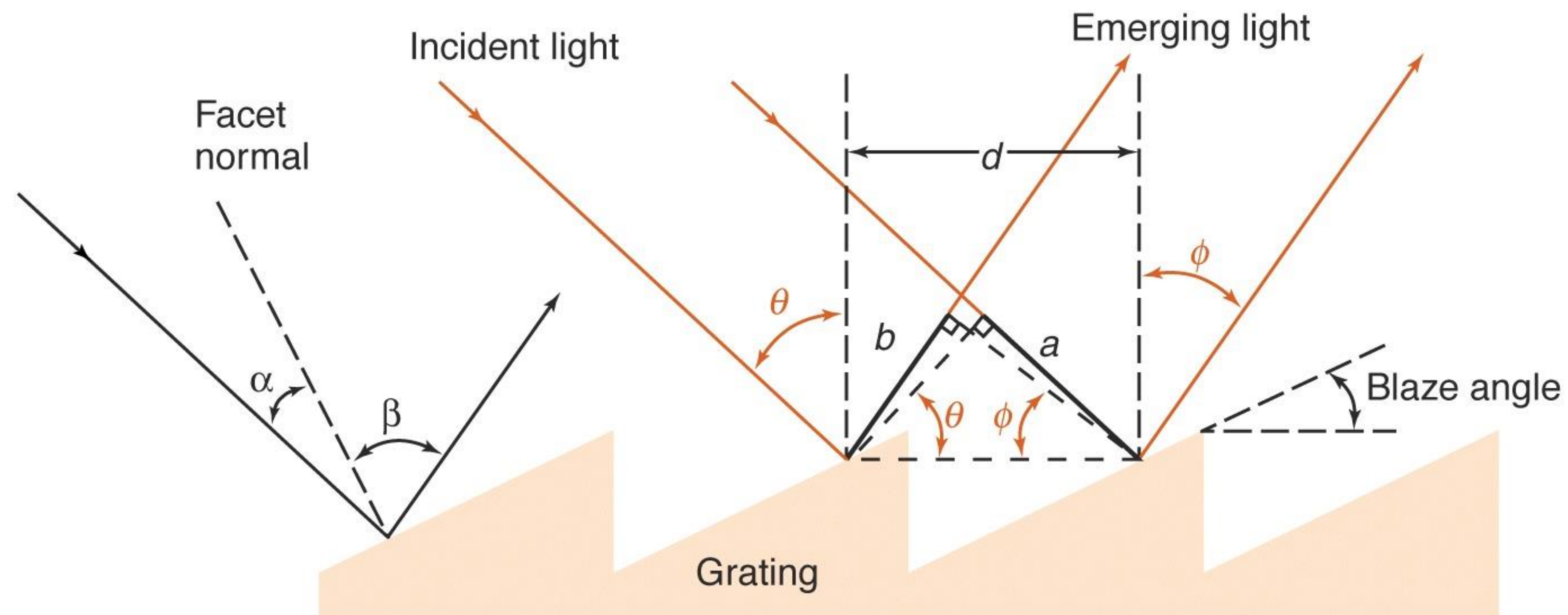
Monocromadores

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*

Monocromadores

Monocromator com rede de difração



Schematic diagram of diffraction from a grating.

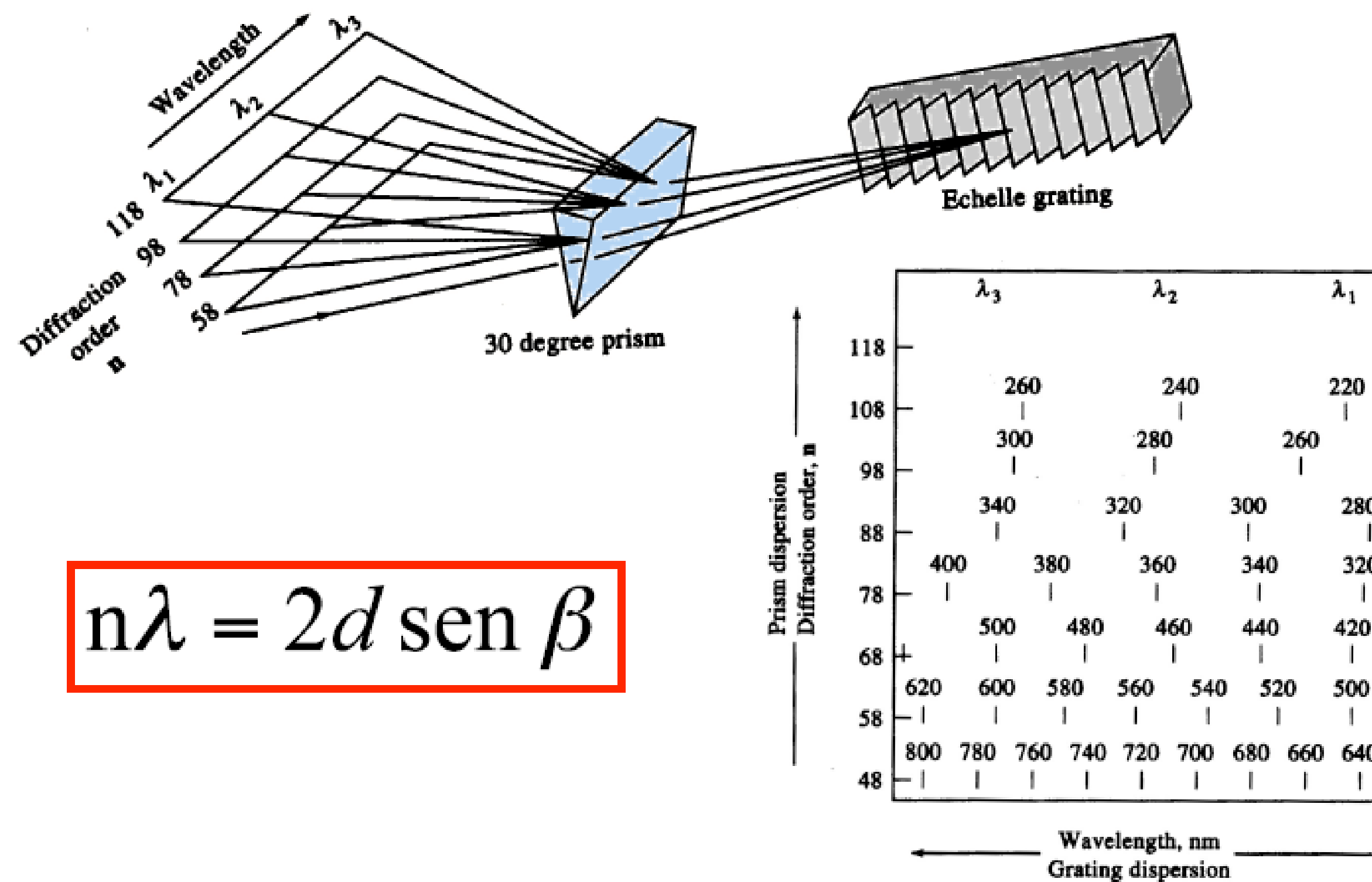
$$n\lambda = (a - b)$$

$$d \sin \theta = a$$

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

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

Monocromadores

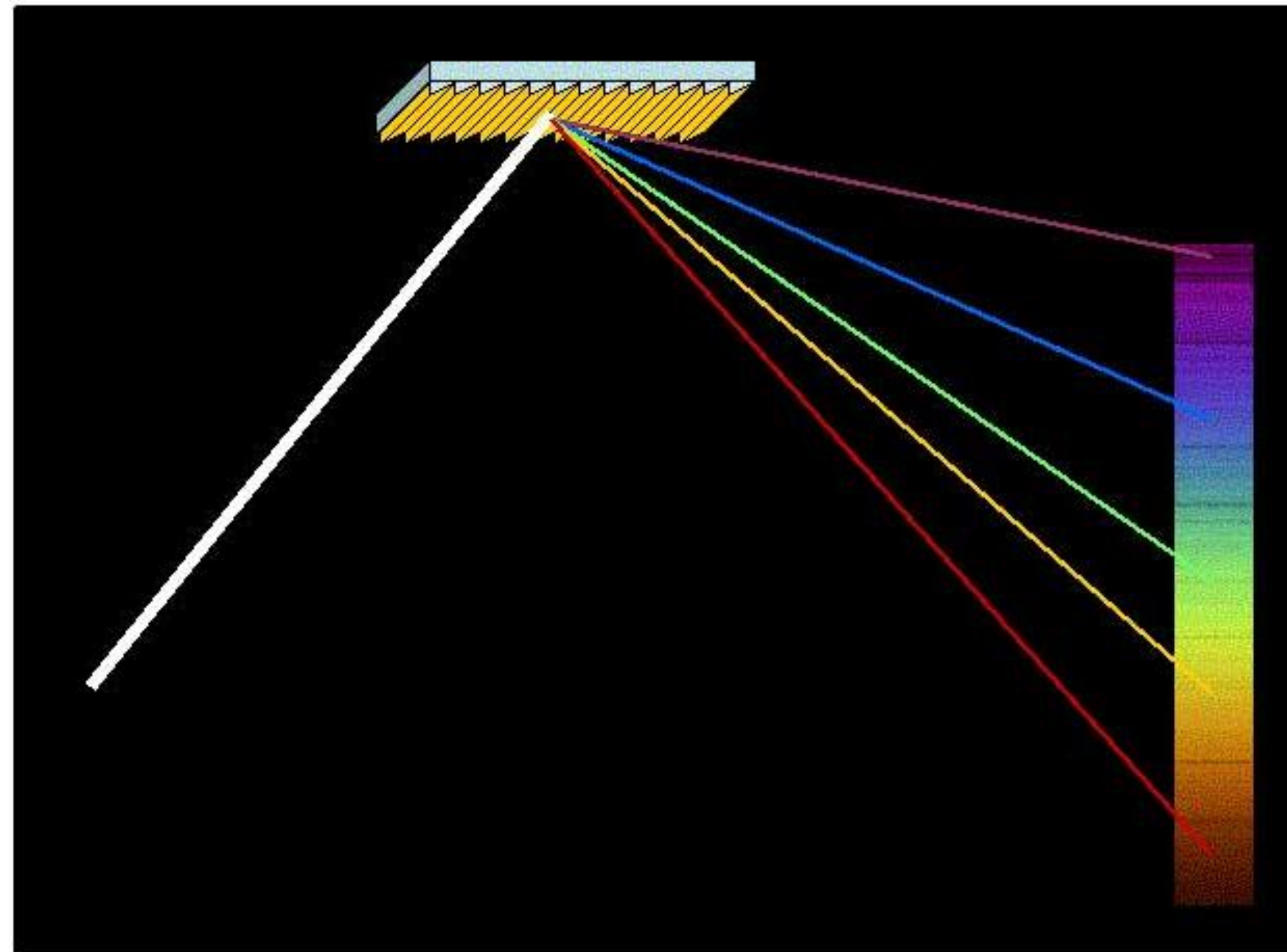


$$n\lambda = 2d \sin \beta$$

Pode ocorrer uma sobreposição - sendo necessário uma associação entre dois dispositivos de dispersão para que no espaço entre uma dimensão e a outra eles possam ser separados.

Monocromadores

Monocromator com rede de difração



REFLEXIVA

Monocromadores

Resolução e Velocidade de Monocromadores

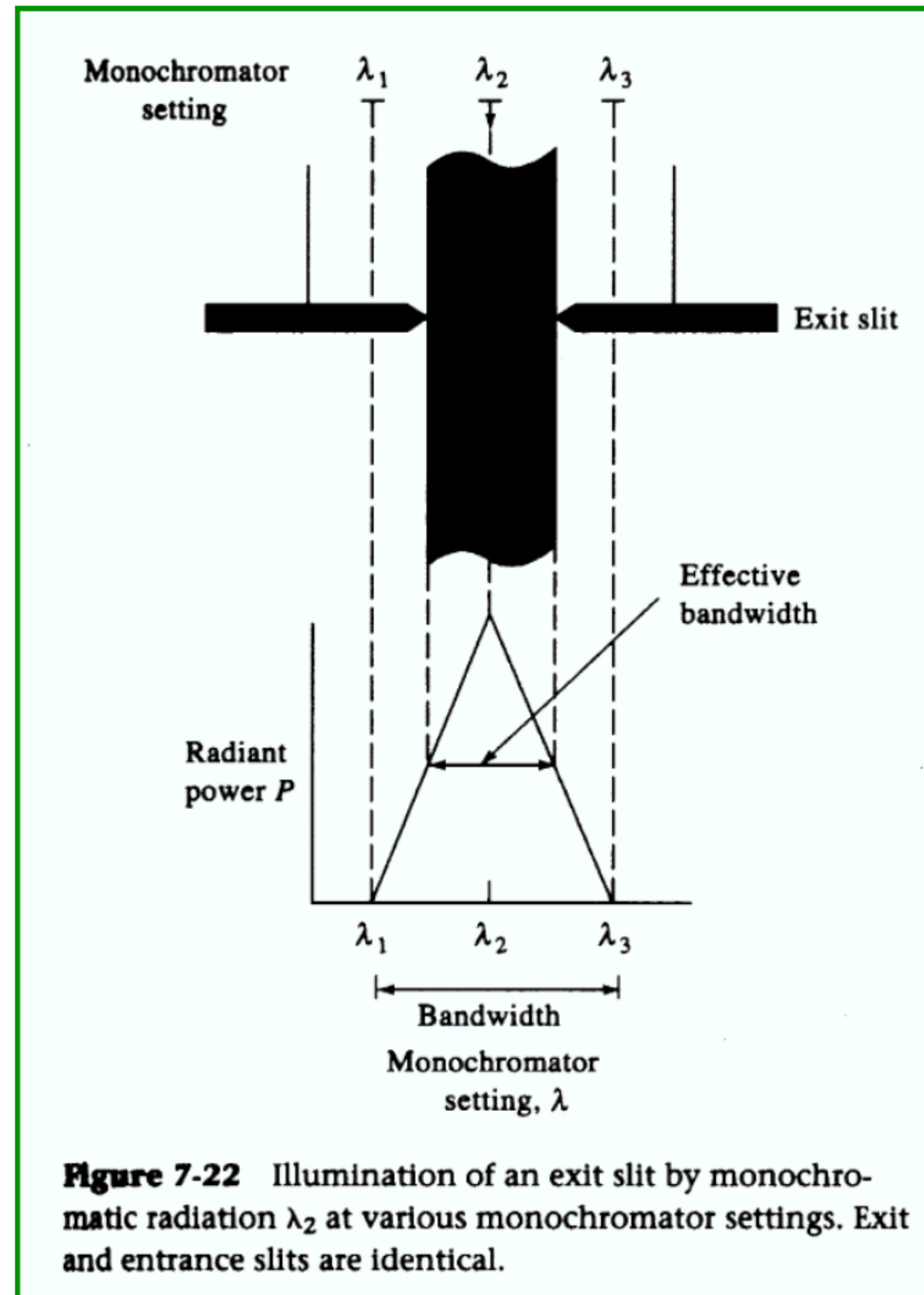
- Resolução R descreve o limite de separação entre dois comprimentos de onda

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

– Tipicamente 10^3 - 10^4

Equivalente a 0,5 a 0,05 nm @ 500 nm

Fendas ou aberturas



Abertura efetiva

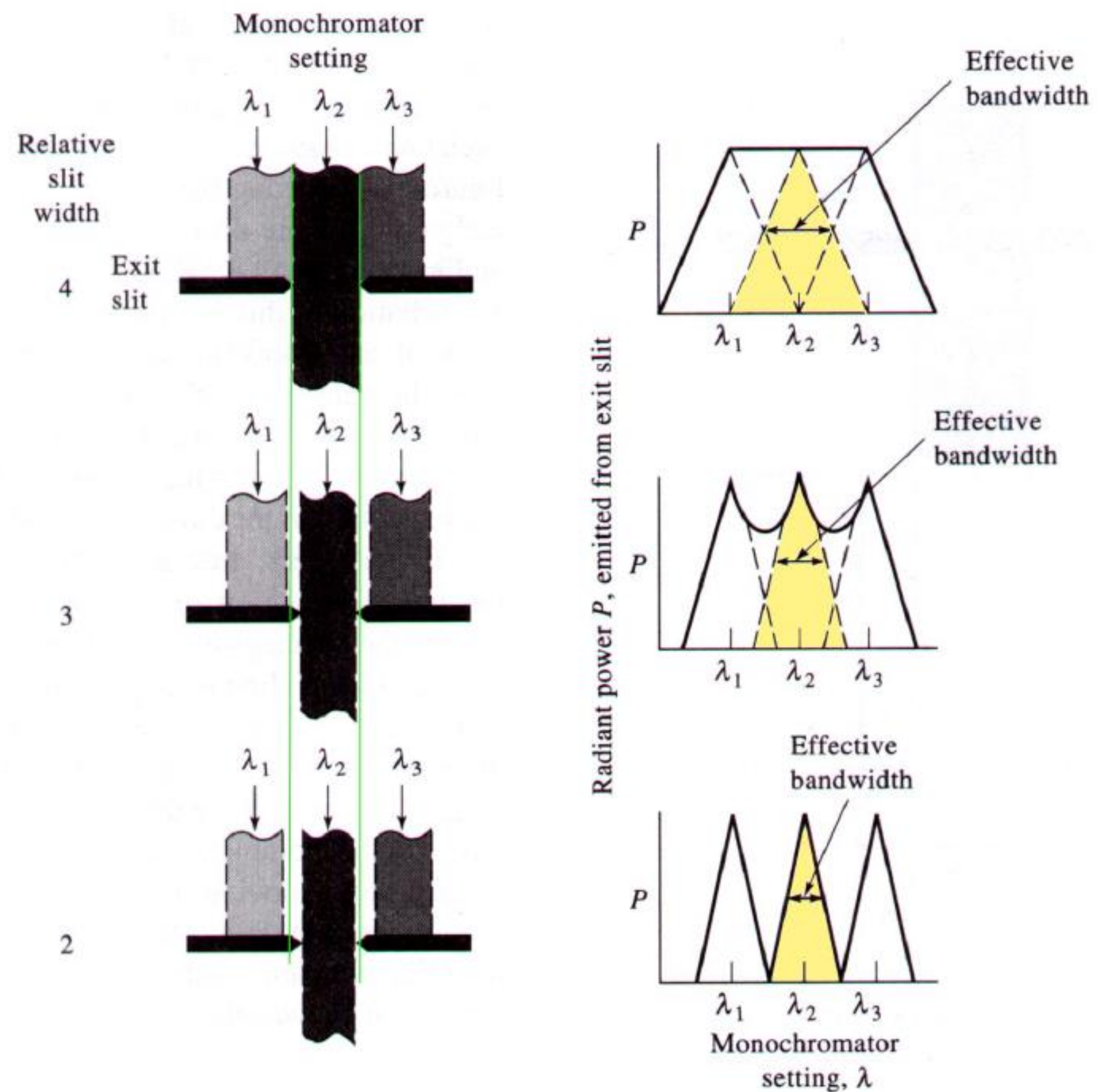
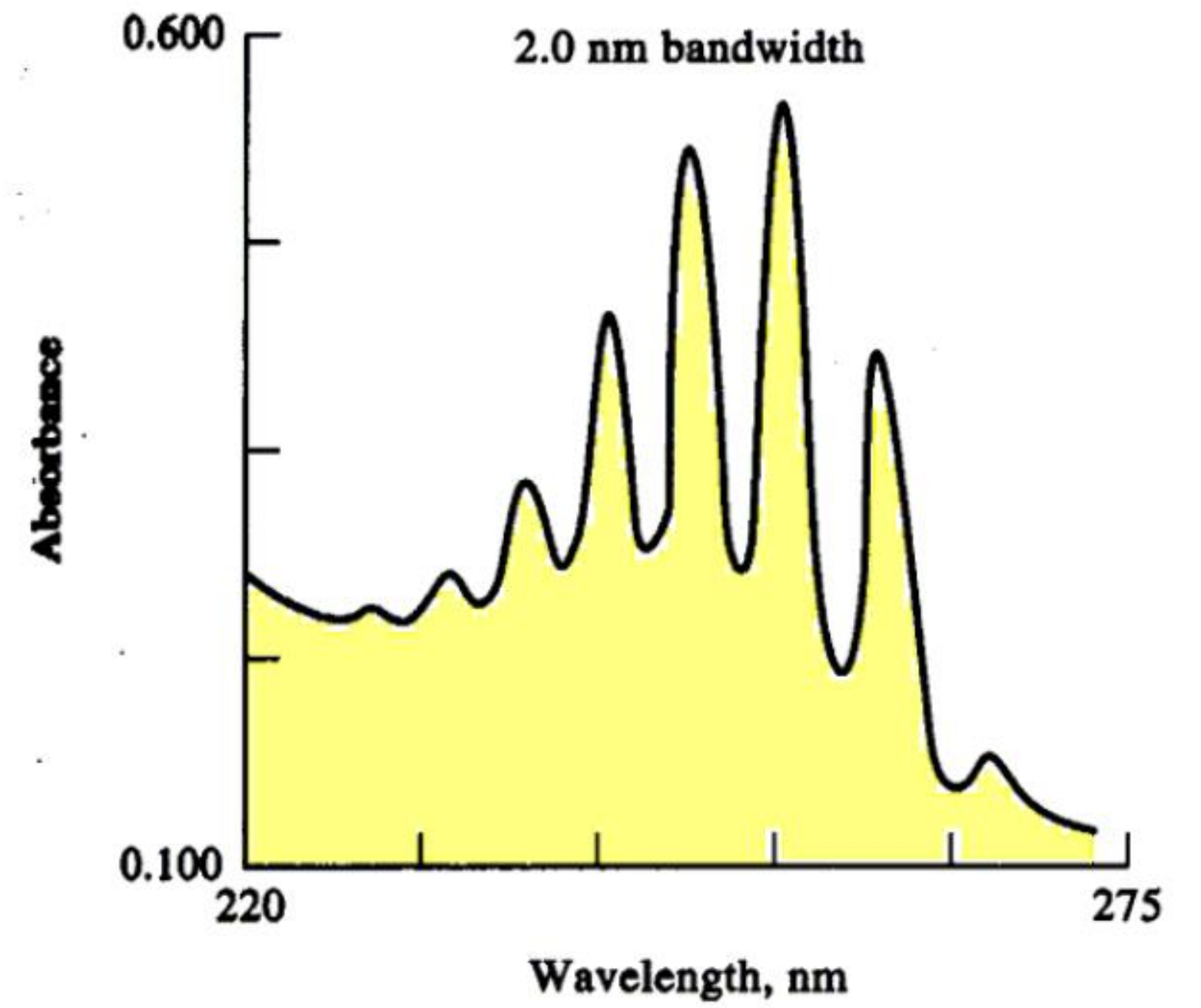
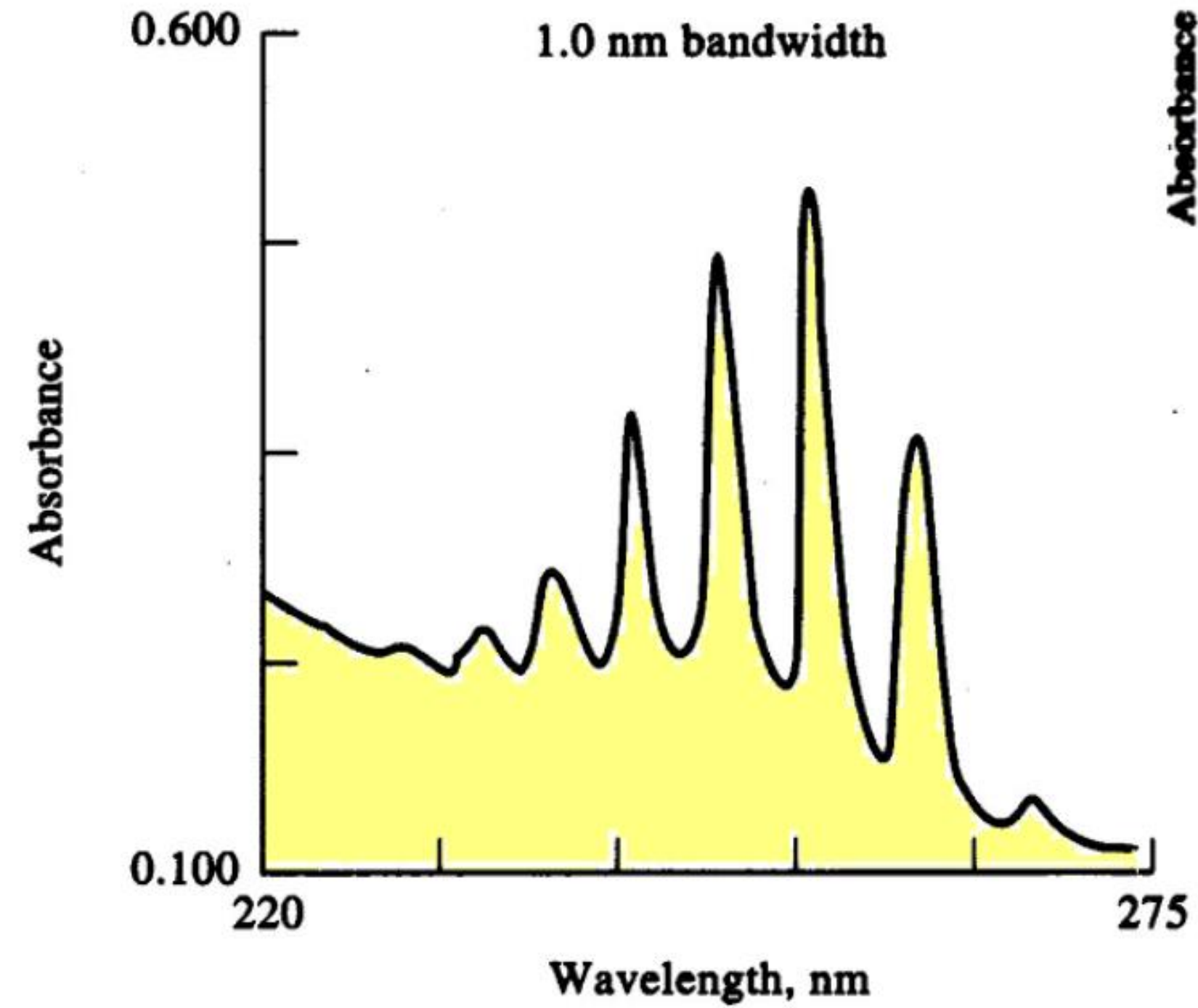
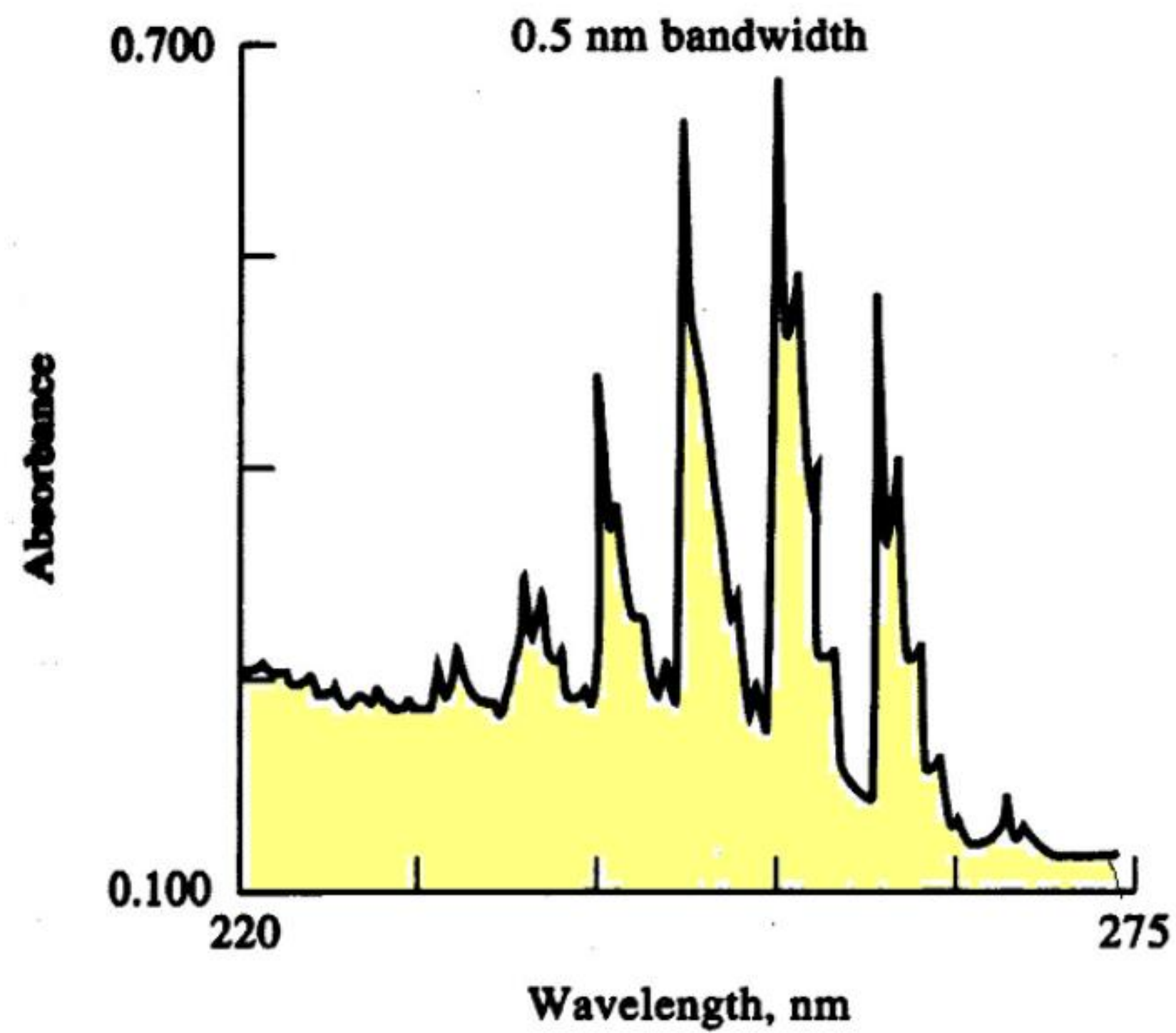


Figure 7-23 The effect of the slit width on spectra. The entrance slit is illuminated with λ_1 , λ_2 , and λ_3 only. Entrance and exit slits are identical. Plots on the right show changes in emitted power as the setting of monochromator is varied.

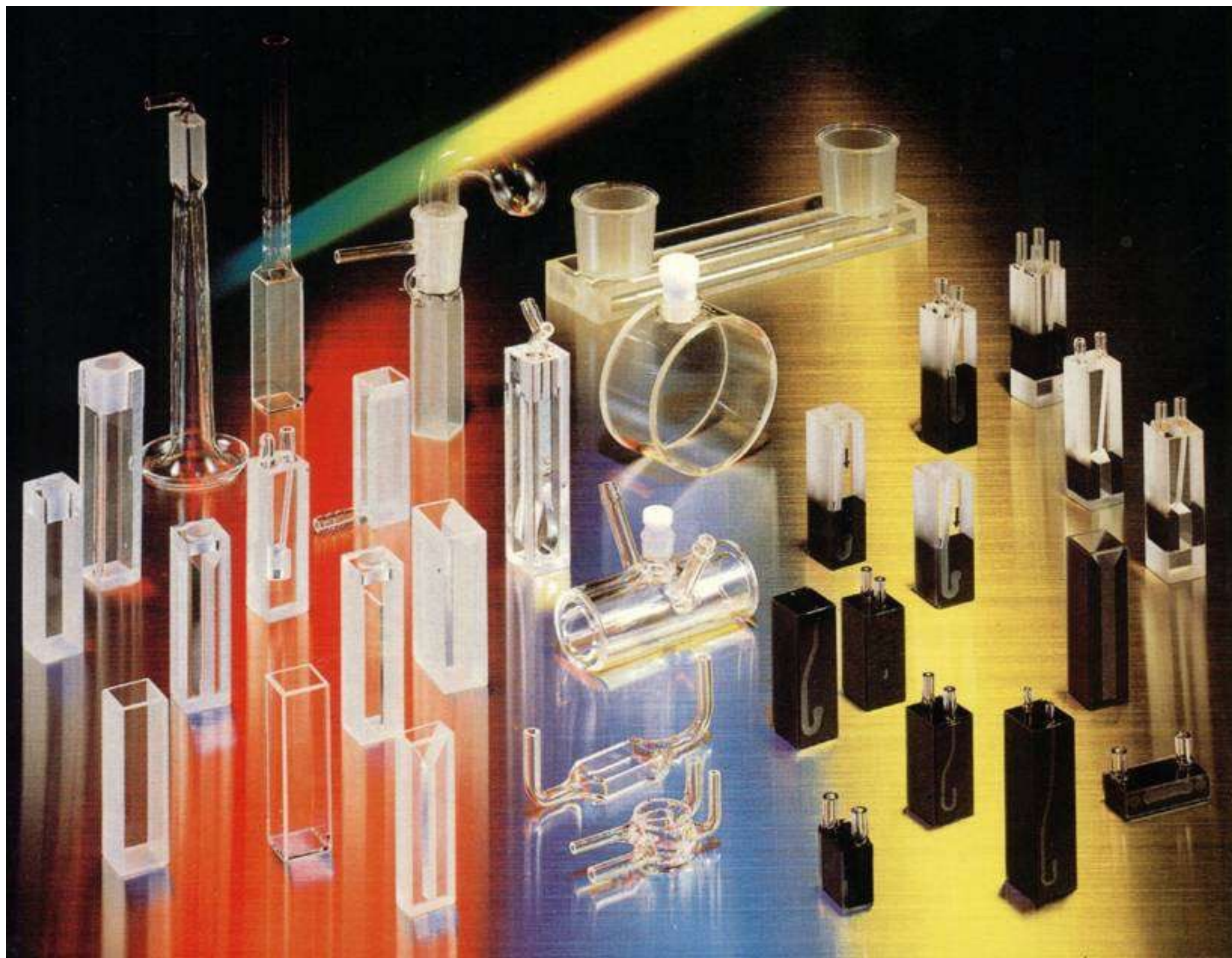
Efeito da fenda no espectro

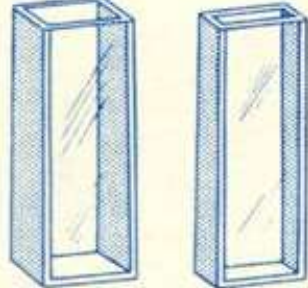


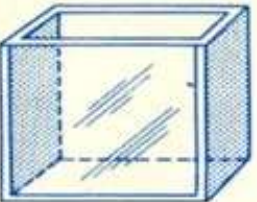





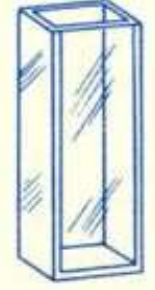


Exemplo: vapor de benzeno - resolução

Compartimento de Amostras (Cubetas ou Células)

- São usados como recipientes cubas ou cubetas retangulares de vidro ou quartzo;
- As cubetas de vidro são usadas quando se trabalha na região do visível. Para a região do ultravioleta, devem-se usar as cubetas de quartzo, que são transparentes à radiação ultravioleta, pois o vidro absorve a mesma;
- Uma cubeta ideal deve ser de 1 cm, para simplificar os cálculos da expressão da Lei de Beer;
- As cubetas também podem ter dimensões diferentes, e esse dado deve ser considerado na hora do cálculo;



<p>CUBETA PADRÃO COM TAMPA DE TEFLON</p> <p>TIPO 1</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mm • Dimensões externas: 12,5 x 45,0 mm • Volume interno: 3,5 mL (10 mm) • Materiais de construção: G, H, I e S.  <p>T-1</p>	<p>SEMI-MICRO CUBETA COM TAMPA DE TEFLON</p> <p>TIPO 9</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 5, 10, 20, 30, 40, 50 mm • Largura interna: 4 mm • Dimensões externas: 12,5 x 45,0 mm • Volume interno: 1,4 mL (10 mm) • Materiais de construção: G, H, I e S.  <p>T-9</p>
<p>CUBETA PADRÃO E RETANGULAR COM TAMPA DE TEFLON</p> <p>TIPO 5</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 10 mm • Dimensões externas: 12,5 x 45,0 mm • Volume interno: 3,5 mL (10 mm) • Materiais de construção: G, H. <p>TIPO 523</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas de 35 mm • Caminho óptico: 10 mm • Dimensões externas: 13,5 x 35 • Volume interno: 12 mL (10 mm) • Materiais de construção: G.  <p>T-5</p>  <p>T-523</p>	<p>CUBETA DE FLUXO CONTÍNUO</p> <p>TIPO 58</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 10 mm • Largura interna: 7 mm • Dimensões externas: 12,5 x 58,0 mm • Volume interno: 2,5 mL (10 mm) • Materiais de construção: G, H, I e S.  <p>T-58</p>
<p>CUBETA ANAERÓBICA</p> <p>TIPO 26</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 2, 5 e 10 mm • Dimensões externas: 12,5 x 45 mm • Volume interno: 3,5 mL (10 mm) • Tubo de evacuação e bolsa com rosca esmerilhada • Material de Construção: G, H, I e S.  <p>T-26</p>	<p>CUBETA CILÍNDRICA COM ROLHA DE TEFLON</p> <p>TIPO 34</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 50 e 100 mm • Dimensões externas: 22 x 35,5 mm • Volume interno: 31,4 mL (100 mm) • Materiais de construção: G, H, I e S.  <p>T-34</p>
<p>CUBETA PADRÃO COM ROLHA DE TEFLON OU VIDRO</p> <p>TIPO 21</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mm • Dimensões externas: 12,5 x 49 mm • Volume interno: 3,5 mL (10 mm) • Materiais de Construção: G, H, I e S. <p>TIPO 31</p> <ul style="list-style-type: none"> • 2 janelas polidas • Caminho óptico: 10 mm • Dimensões externas: 12,5 x 65 • Volume interno: 2,5 mL (10 mm) • Materiais de construção: H, I e S.  <p>T-21</p>  <p>T-31</p>	<p>CUBETA PADRÃO PARA FLUORÍMETRO COM TAMPA DE TEFLON</p> <p>TIPO 3</p> <ul style="list-style-type: none"> • 4 janelas polidas • Caminho óptico: 5, 10, 20, 40 mm • Dimensões externas: 12,5 x 45 mm • Volume: 3,5 mL (10 mm) • Materiais de construção: G, H, I e S.  <p>T-3</p>

- **Absorção (Cubeta de vidro e Quartzo)**

