

Disciplina: 7500043 - Análise Instrumental I

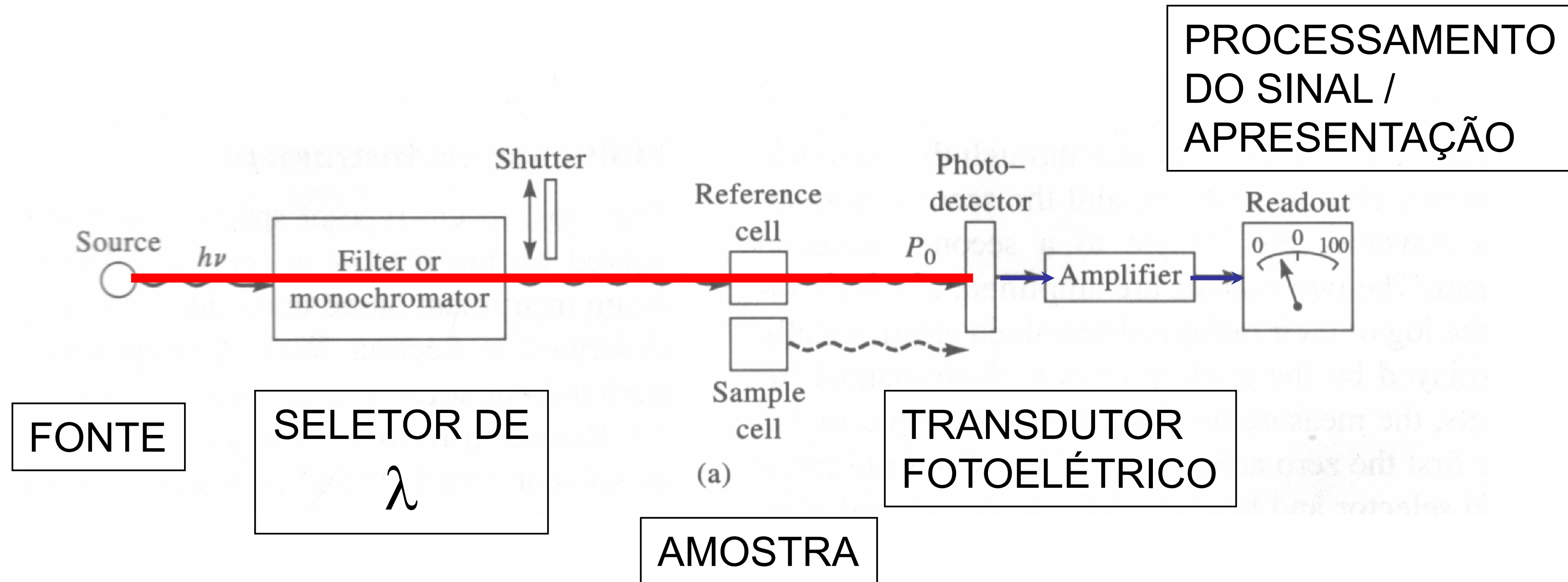
Ano: 2022/1

# Curso: Análise Instrumental I

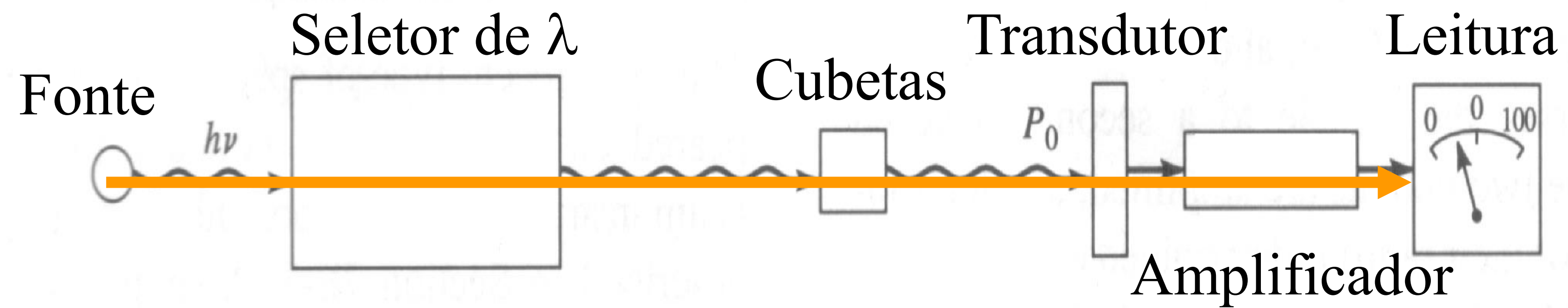
## Introdução

Professores da disciplina:  
Juliana Cristina Barreiro  
Emanuel Carrilho

# Diagrama de blocos



### 3. Transdutores



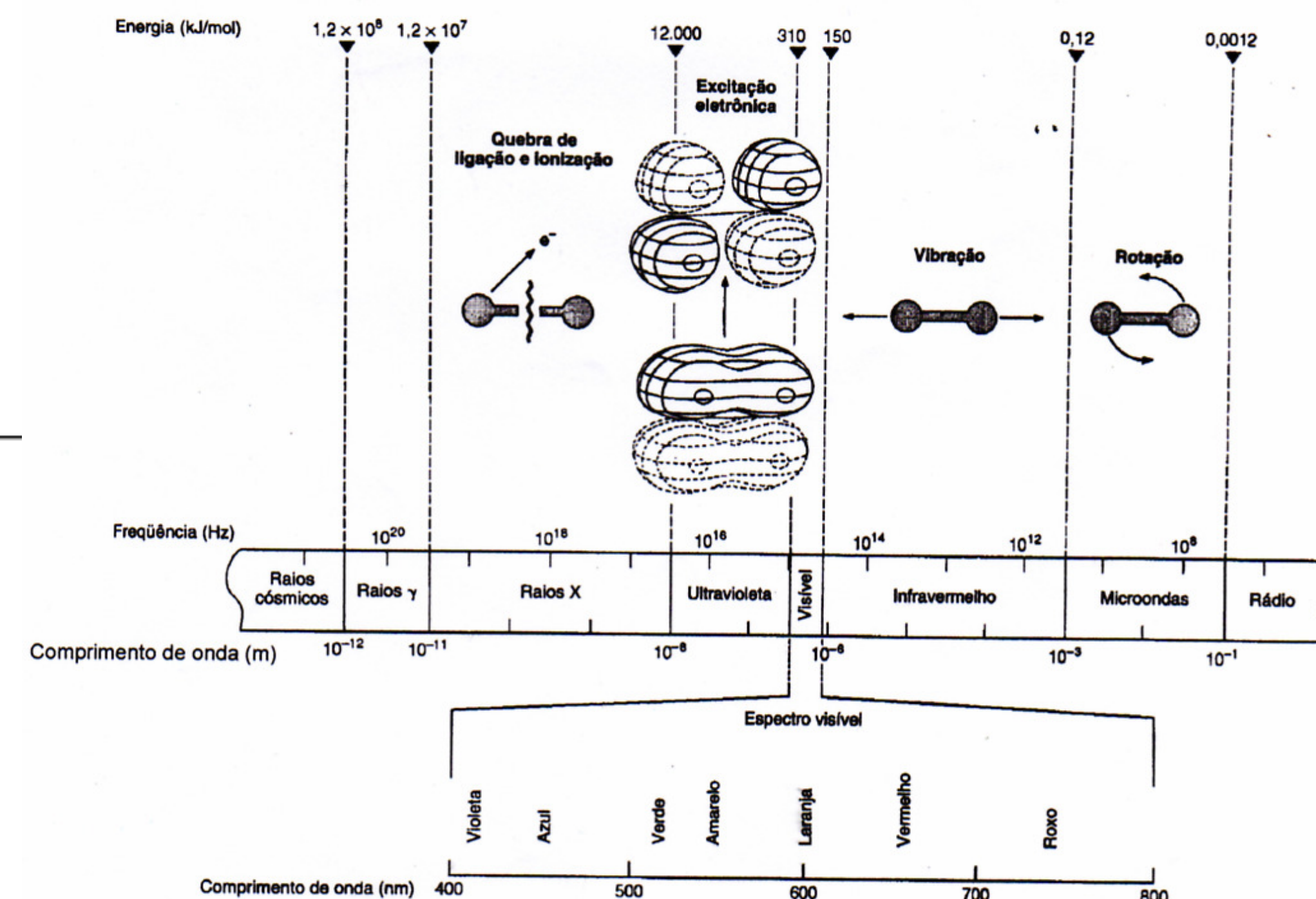
# Transdutores

- **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***

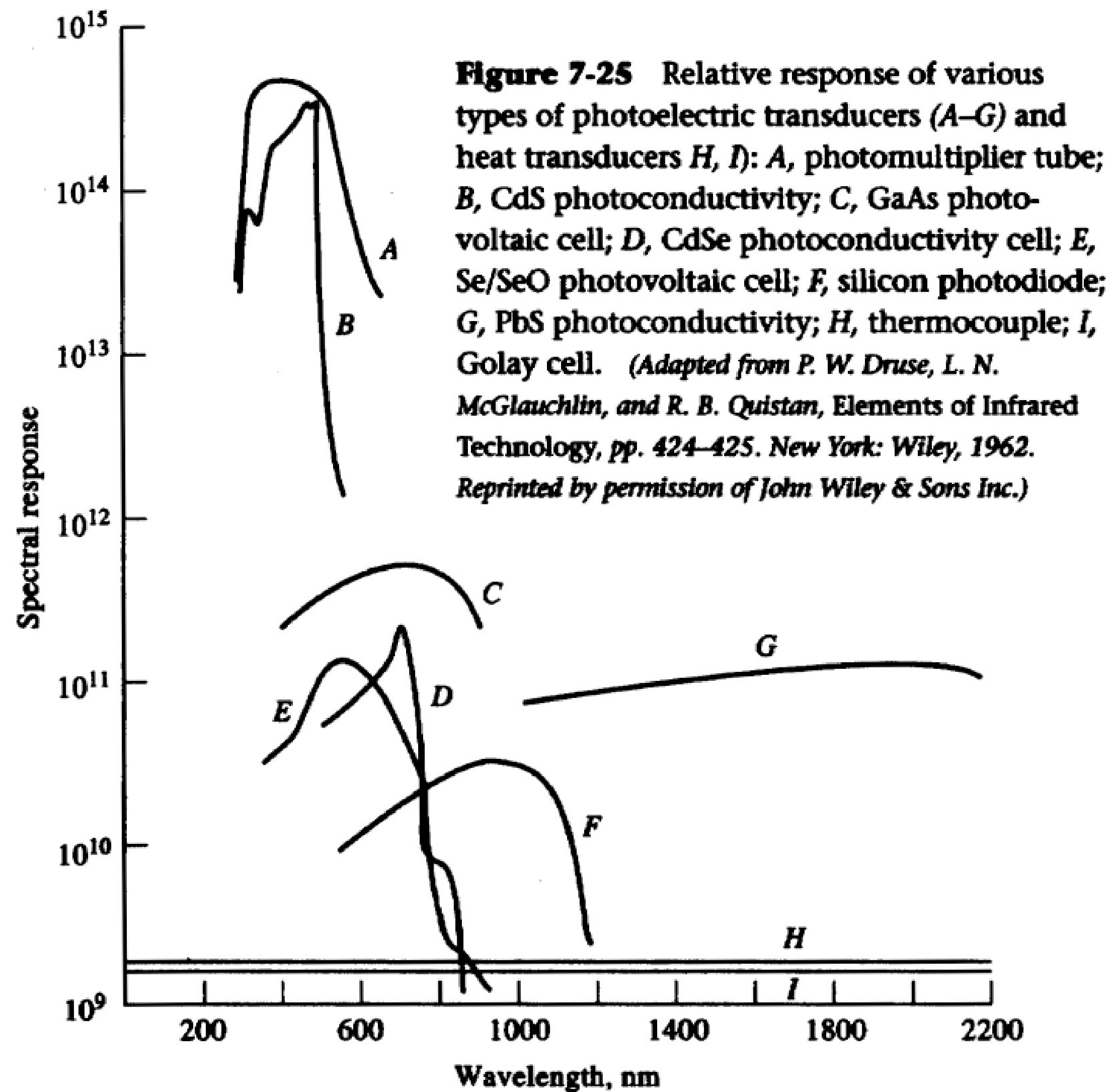
# Tipos de transdutores de radiação

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

## ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



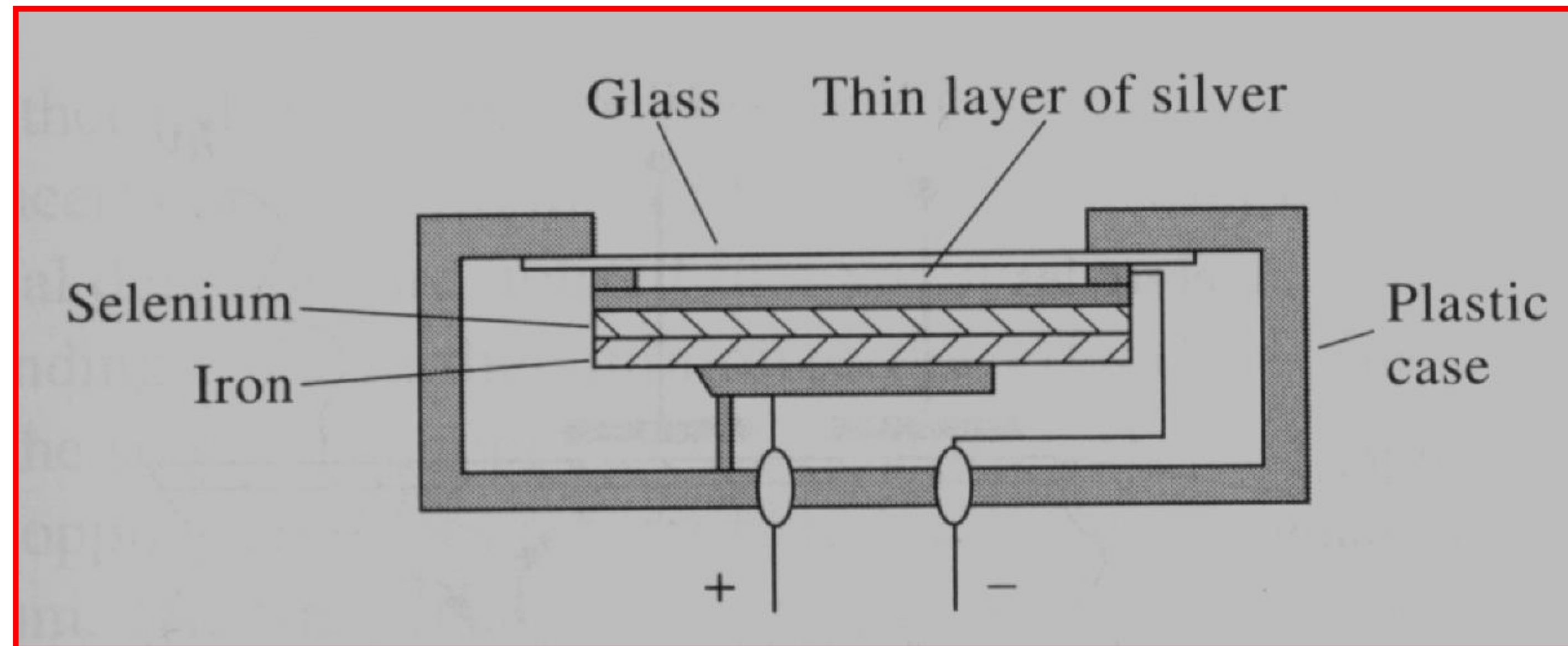
# Transdutores de Radiação



Resposta espectral relativa dos vários tipos de transdutores;  
Térmicos apresentam uma resposta independente do comprimento de onda

# Transdutores

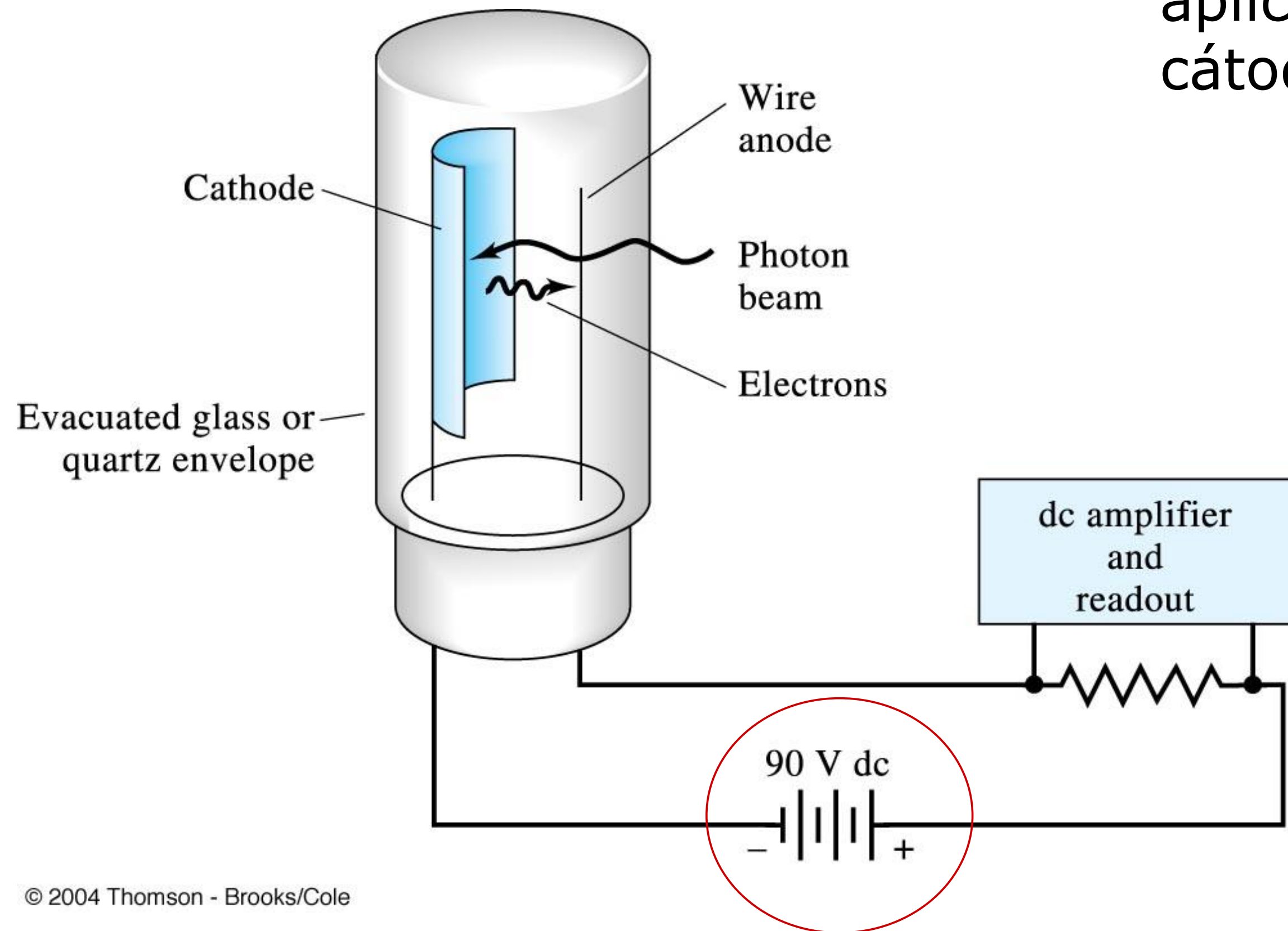
## Célula fotovoltaica



- Detecta a radiação e converte ao sinal elétrico sem precisar de uma fonte adicional de energia.
- A luz incide sobre este material, excita e produz uma corrente elétrica passando pelo circuito;
- Sistema simples, que apresenta uma sensibilidade máxima em 550 nm

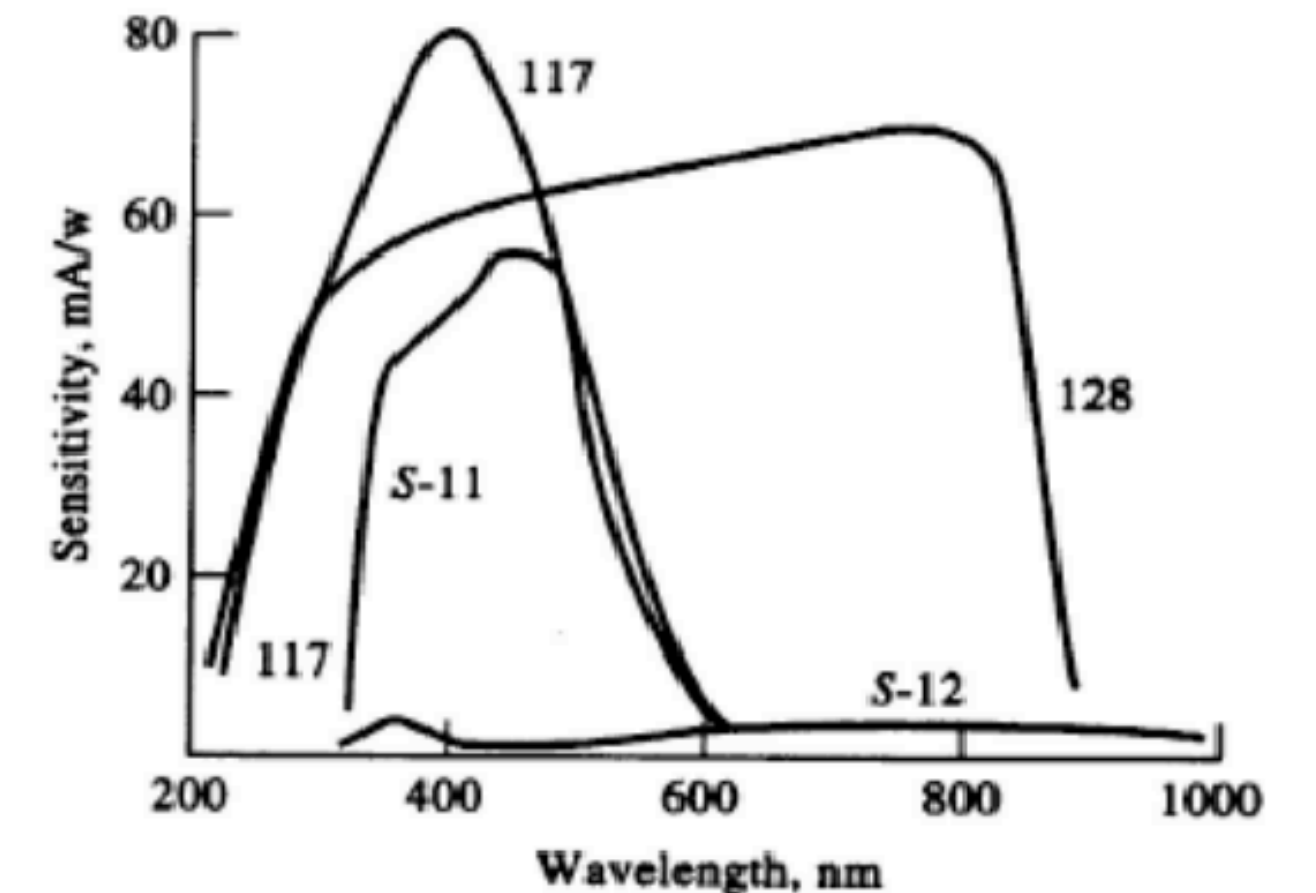
# Fototubo a vácuo

Cátodo semi-cilíndrico e de um ânodo  
Quando uma diferença de potencial é aplicada entre os eletrodos os é migram do cátodo p/ o ânodo gerando uma  $i$ .



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

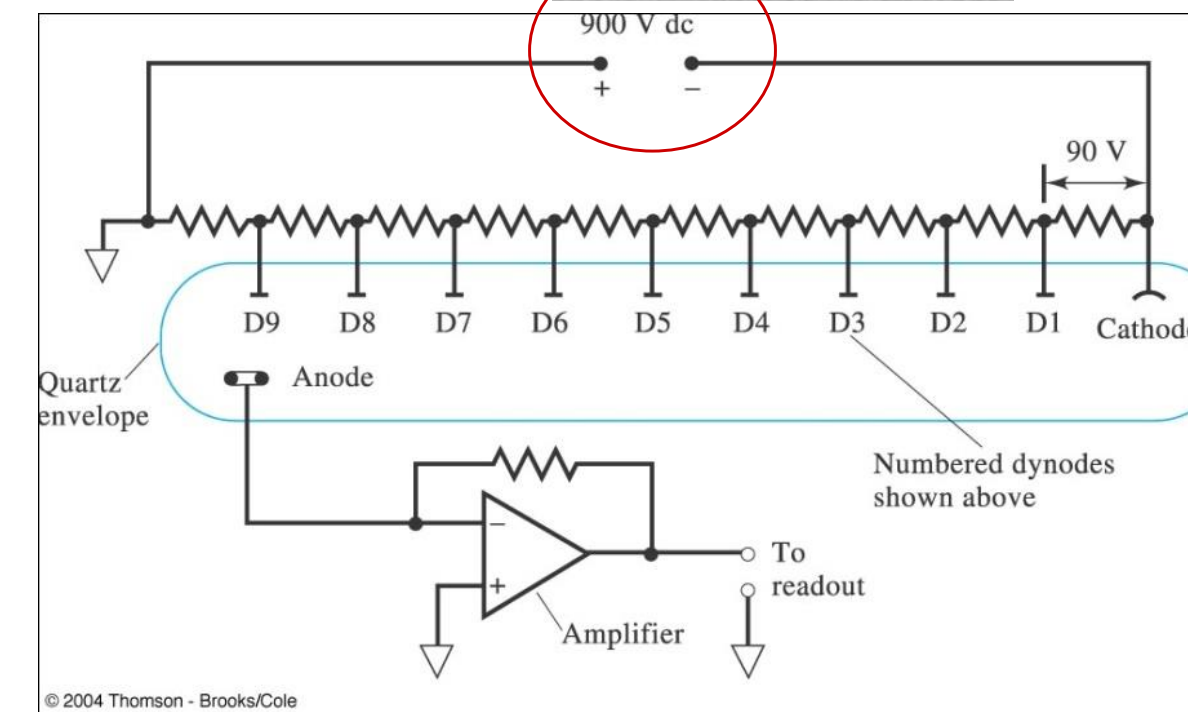
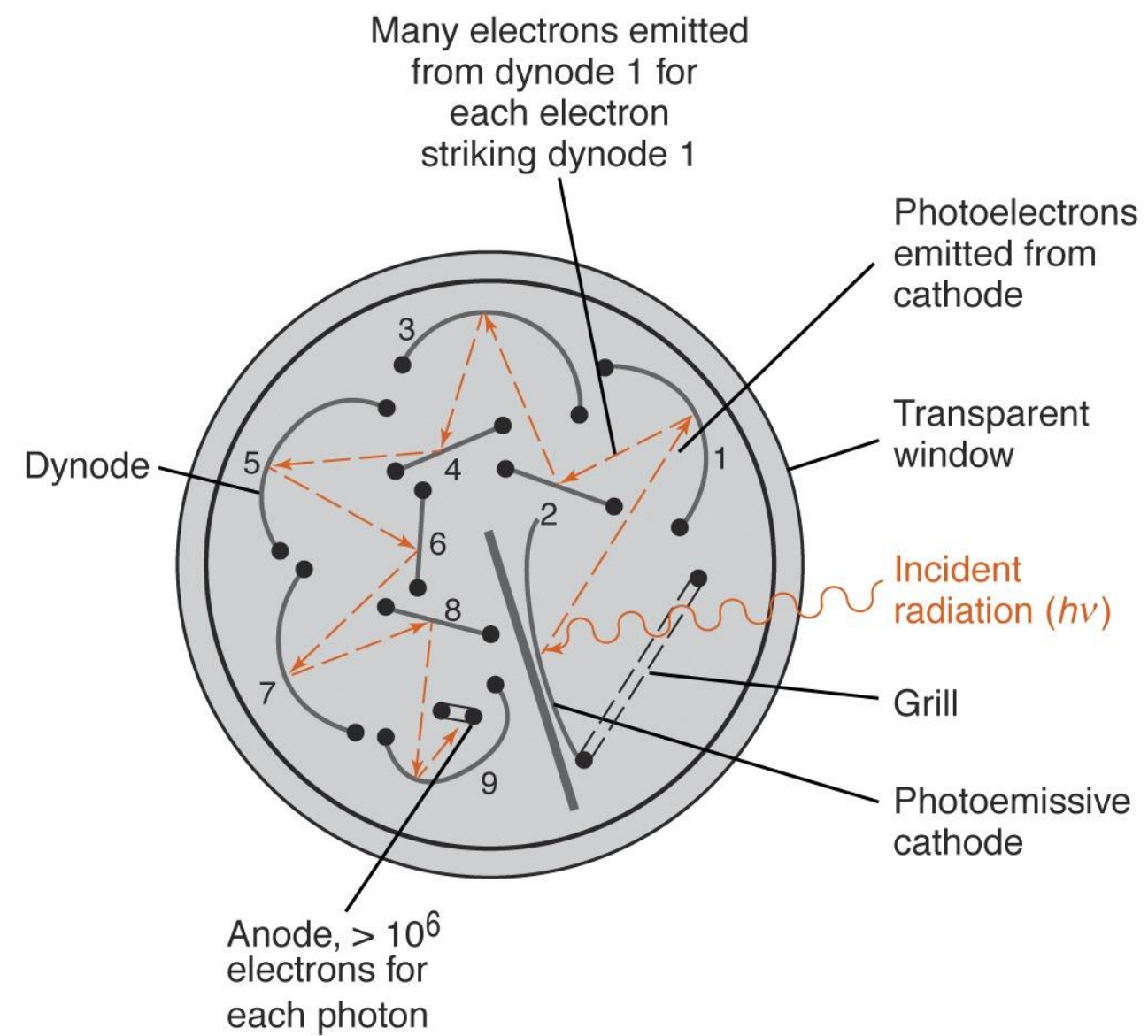
- Princípio de funcionamento: Fotoemissão (Efeito fotoelétrico)
- O catodo é recoberto com material fotoemissivo (metal alcalino ou óxido de metal alcalino)



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



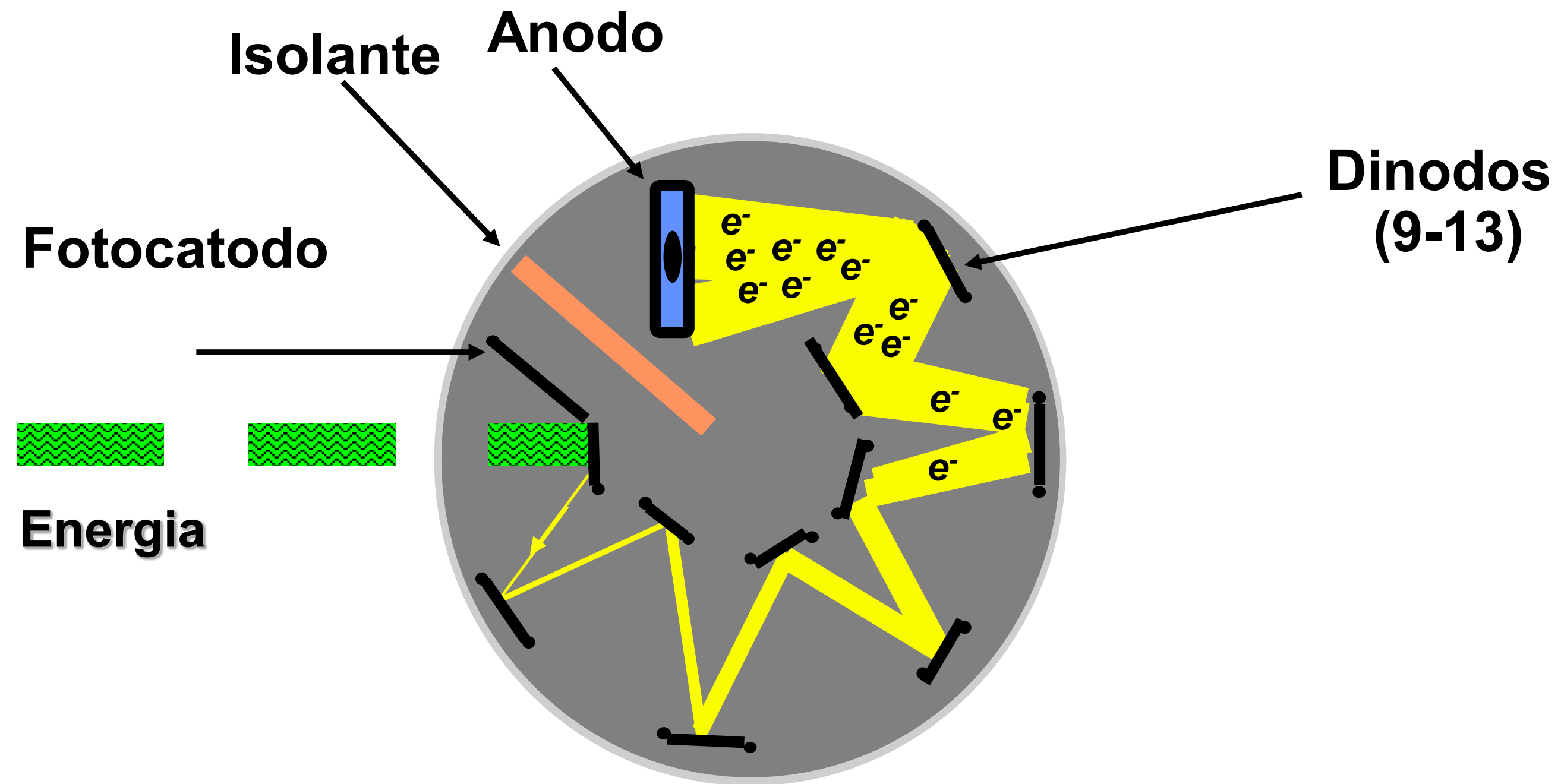
# Tube fotomultiplicador (ou Fotomultiplicadora)



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

Processo semelhante ao anterior, no entanto é formado por um conjunto de dinodos; Corrente elétrica é amplificada tornando-o mais sensível.

# Tubo fotomultiplicador



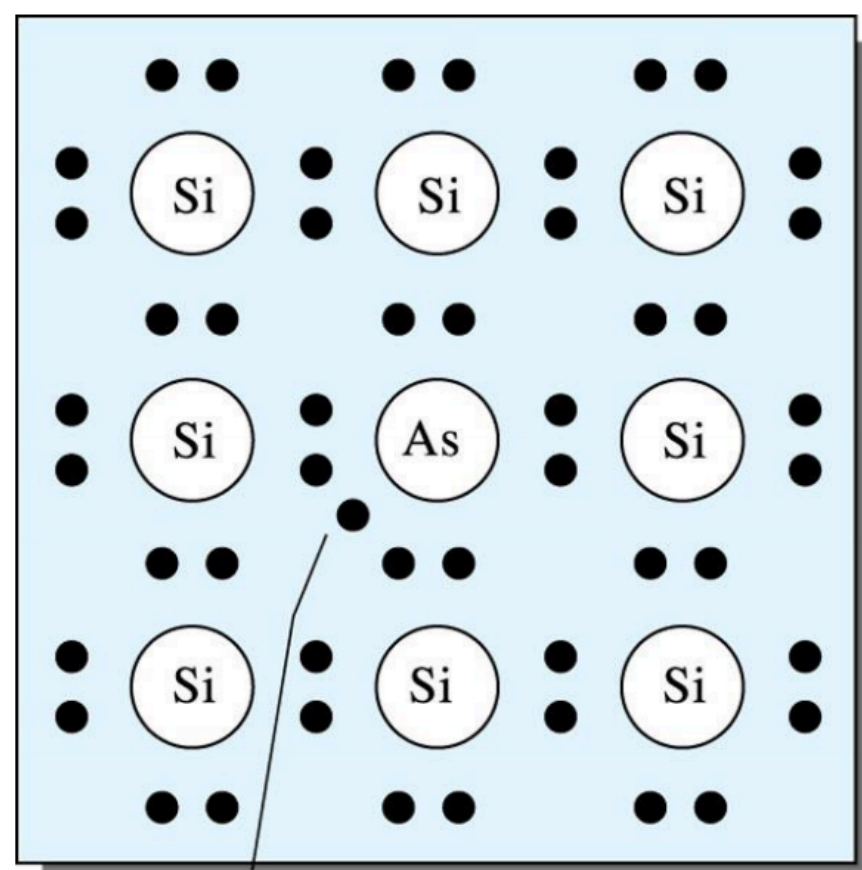
Princípio de funcionamento: Fotoemissão  
Amplificação do sinal ( $10^6$ - $10^7$ ) com a utilização dos dinodos

## ***Transdutores Multicanais***

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

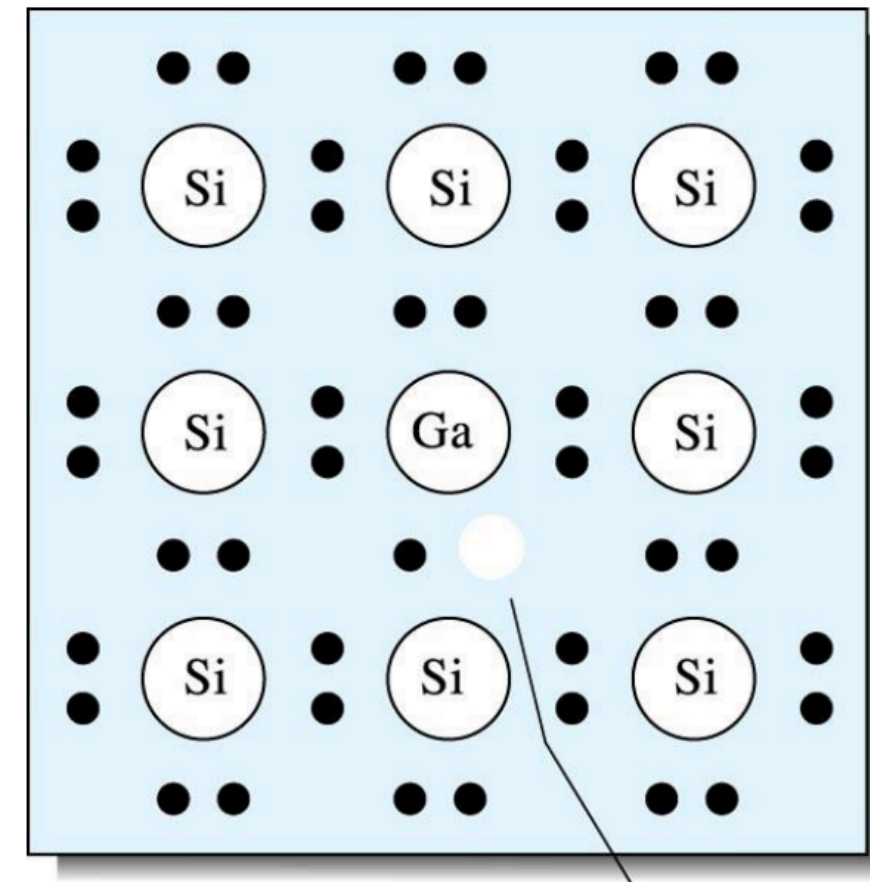
# Transdutores de fotodiodos de silício

## Semicondutores



Extra electron  
*n*-type

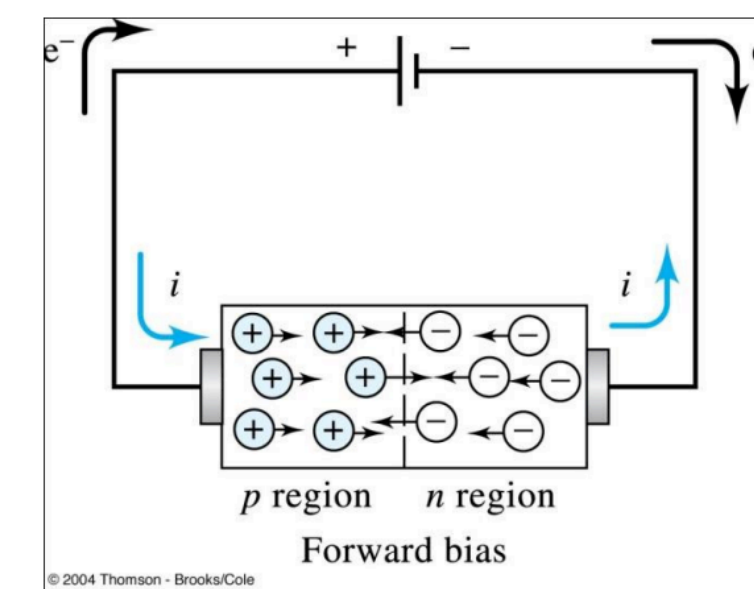
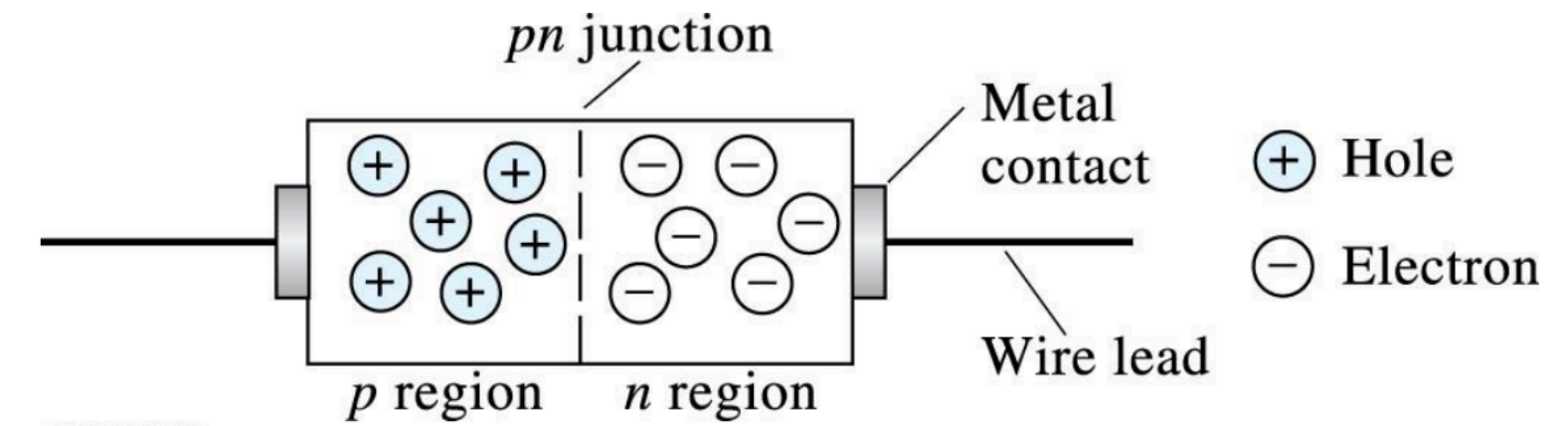
© 2004 Thomson - Brooks/Cole



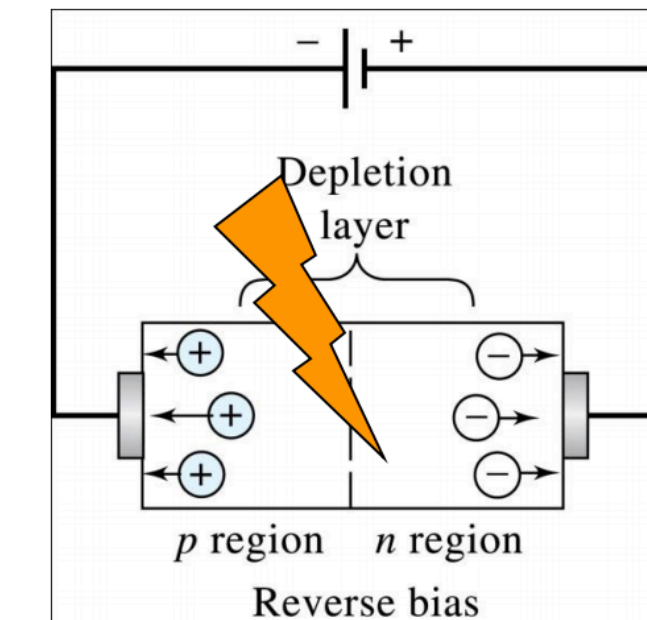
Vacancy  
(or "hole")  
*p*-type

© 2004 Thomson - Brooks/Cole

## Diodos



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



© 2004 Thomson - Brooks/Cole

Fotodiodo - formado por dois materiais semicondutores

Propriedade - quando aplicado um potencial a corrente flui naturalmente, e se a fonte é invertida a corrente cessa tornando-o um isolante.

semicondutor tipo-*p* tem uma vacância, dopagem que causa uma vacância;

Semicondutor tipo-*n* tem uma dopagem que coloca um elétron

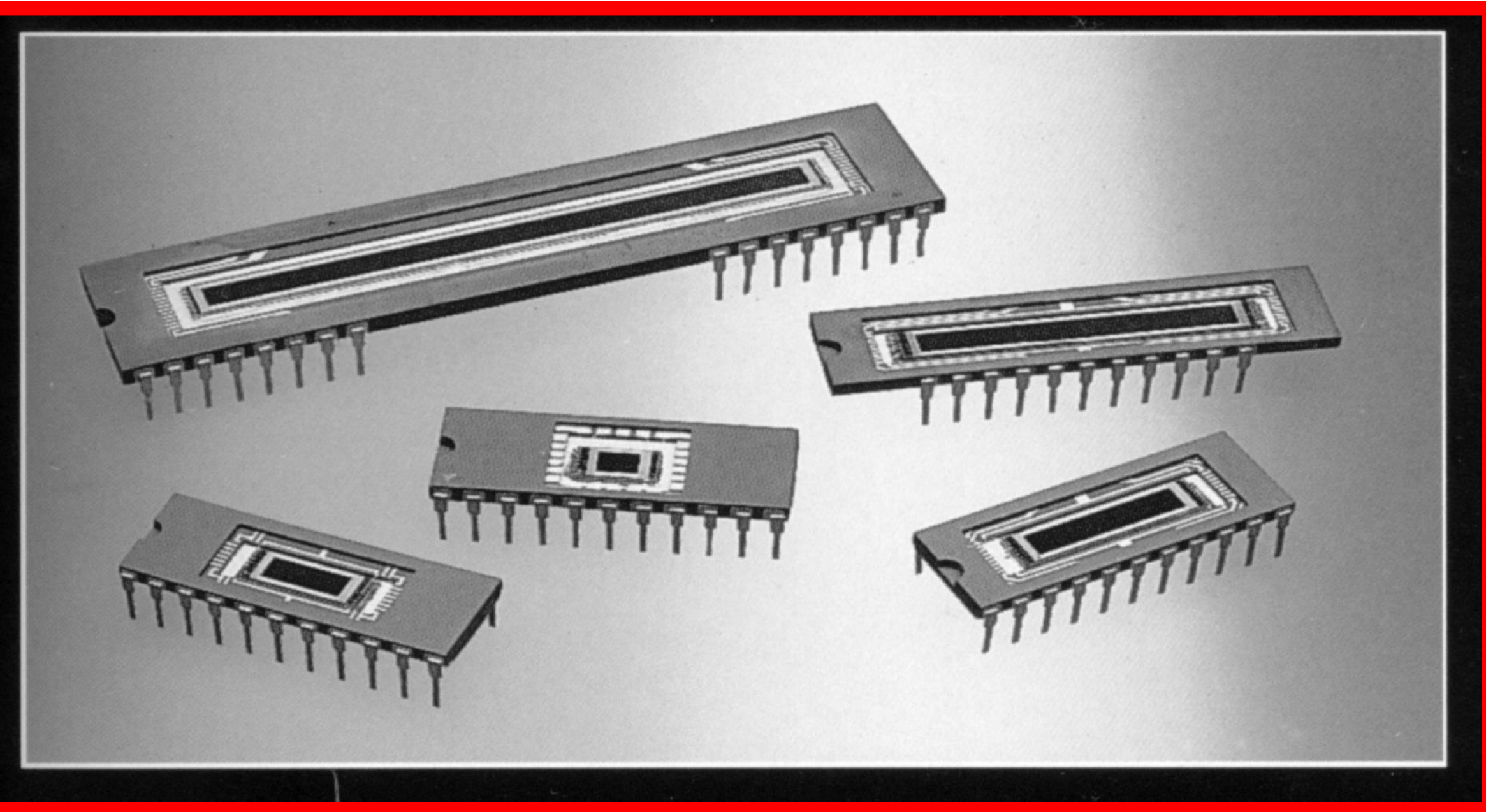
*Diodo - junção dos dois semicondutores*

# Transdutores

“PhotoDiode Array” – PDA

ou

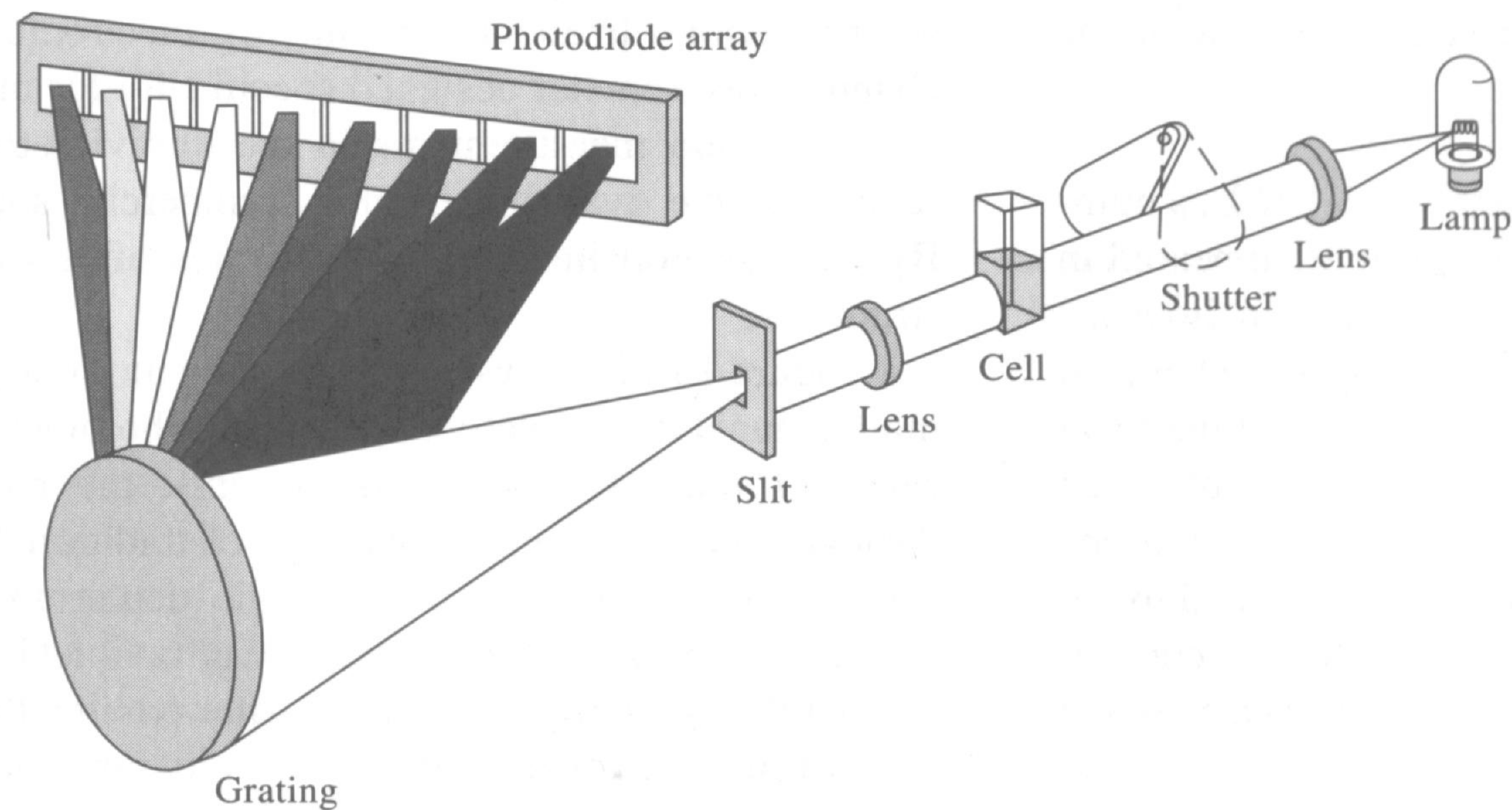
“Diode Array Detector” - DAD



Fazem a detecção ao longo de uma linha com diodos colocados lado a lado;  
A medição da potência luminosa pode ocorrer em cada um desses diodos individualmente

O número de elementos transdutores em um chip está na faixa de 64 a 4096, com 1024 sendo, o mais comum.

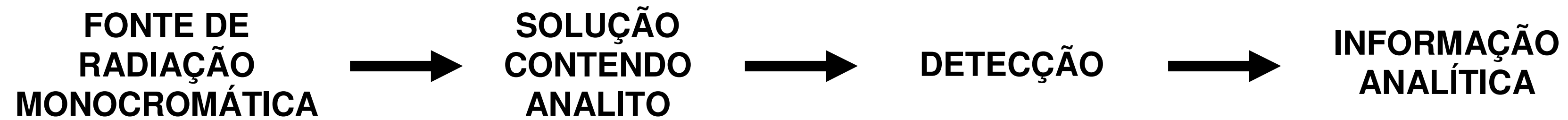
# Espectrofotômetro com malha de diodos



Em cada diodo pode ocorrer a medição da potência luminosa que chega sobre ele. Permite que instantaneamente todos os comprimentos de onda que atravessam uma amostra sejam medidos individualmente.

# ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

## Princípios básicos e características



⇒ A espectrofotometria ultravioleta e visível é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas e diversas áreas.

⇒ É aplicada tanto para determinação de compostos inorgânicos como para compostos orgânicos.

⇒ A sensibilidade do método está entre  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>, sensibilidade esta que, com avanços tecnológicos dos espectrofotômetros atuais, pode alcançar  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  mol.L<sup>-1</sup>.

⇒ A absorção da radiação visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

⇒ É uma ferramenta valiosa para a identificação de grupos funcionais na molécula.

⇒ Extremamente útil para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes ou cromóforos.

## ***Introdução à Espectroscopia Absorção Molecular no UV/visível – Capítulo 13***

- **Medição da Transmitância e da Absorbância**
  - Definições e equações
- **A Lei de Beer**
  - Derivação, aplicações e limitações
- **Efeito do ruído instrumental nas medições espectrofotométricas**
  - Fontes de ruído e erros
- **Instrumentação**
  - Desenho e configurações

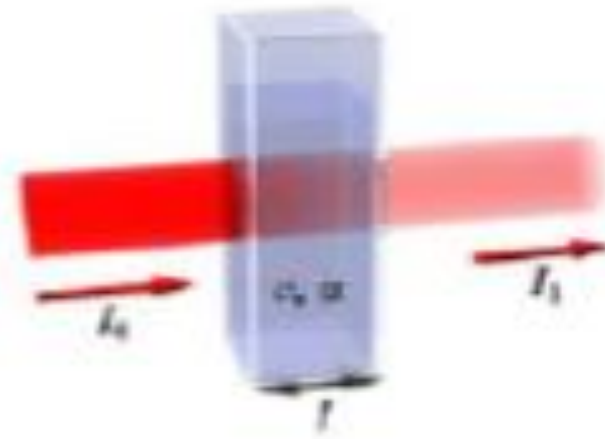


# O Processo de absorção

## Relação entre absorção e concentração



**Johann Heinrich Lambert** (1728 – 1777) observou que a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à espessura do meio pelo qual a luz passava



**August Beer** (1825 – 1863) observou que a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à concentração da espécie absorvedora

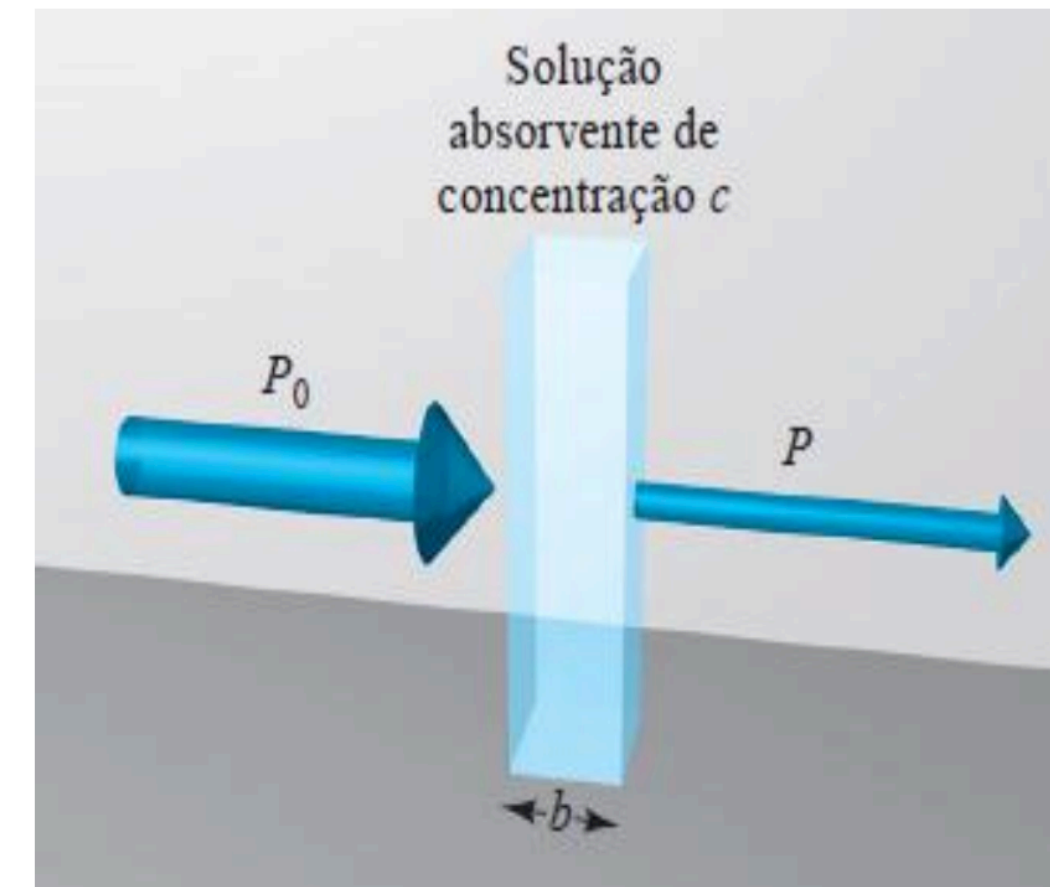
## Medição da Transmitância e da Absorbância

- Espectroscopia de absorção molecular baseia-se na medida da *transmitância*,  $T$  ou da *absorbância*,  $A$  de uma solução contida em um recipiente transparente
- O valor de  $T$  ou  $A$  é correlacionado com a concentração  $c$  do analito responsável pela absorção e com o caminho ótico  $b$  do recipiente pela expressão:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc$$

- Medição deve ser feita comparativamente

$$T = \frac{P_{\text{solução}}}{P_{\text{solvente}}} = \frac{P}{P_0} \quad \text{ou} \quad A = \log \frac{P_{\text{solvente}}}{P_{\text{solução}}} \approx \log \frac{P_0}{P}$$

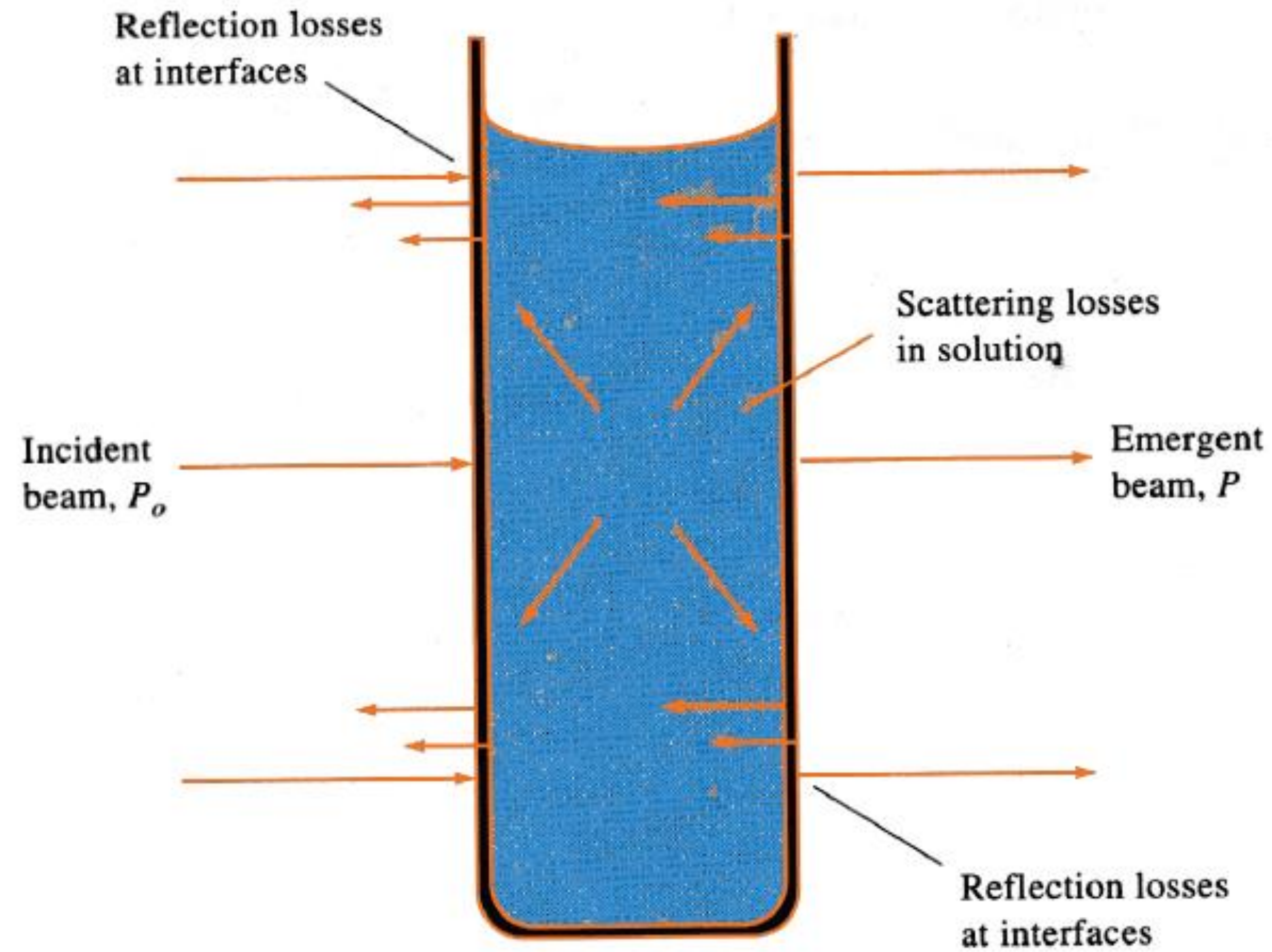


$$T = P/P_0$$

## ***Termos e Símbolos em Absorção Molecular***

<b><i>Termos e Símbolos</i></b>	<b><i>Definição</i></b>	<b><i>Nome Alternativo</i></b>
Potência Radiante $P, P_0$	Energia da radiação incidindo em uma área de $1 \text{ cm}^2$ de um detector por segundo	Intensidade da Radiação $I, I_0$
Absorbância $A$	$\log P_0/P$	Densidade ótica $D$ , Extinção $E$
Transmitância $T$	$P/P_0$	Transmissão $T$
Caminho ótico da radiação $b$	-	$l, d$
Absortividade $a$	$A/bc$	Coeficiente de extinção $k$
Absortividade molar $\epsilon$	$A/bc$	Coeficiente de extinção molar

## Perdas por Reflexão e Espalhamento

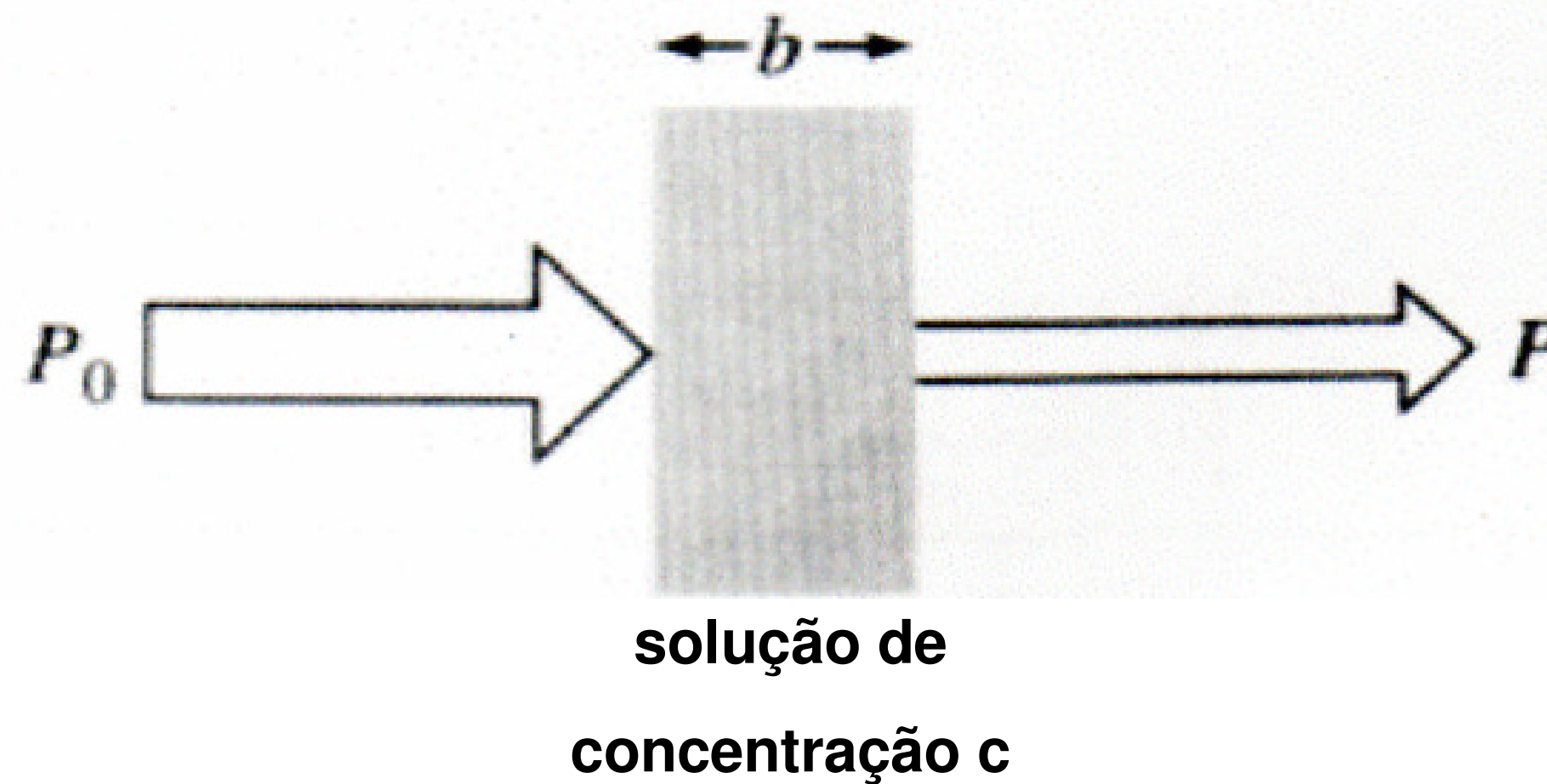


**Figure 13-1** Reflection and scattering losses.

## LEI DE BEER - LAMBERT OU LEI DE BEER

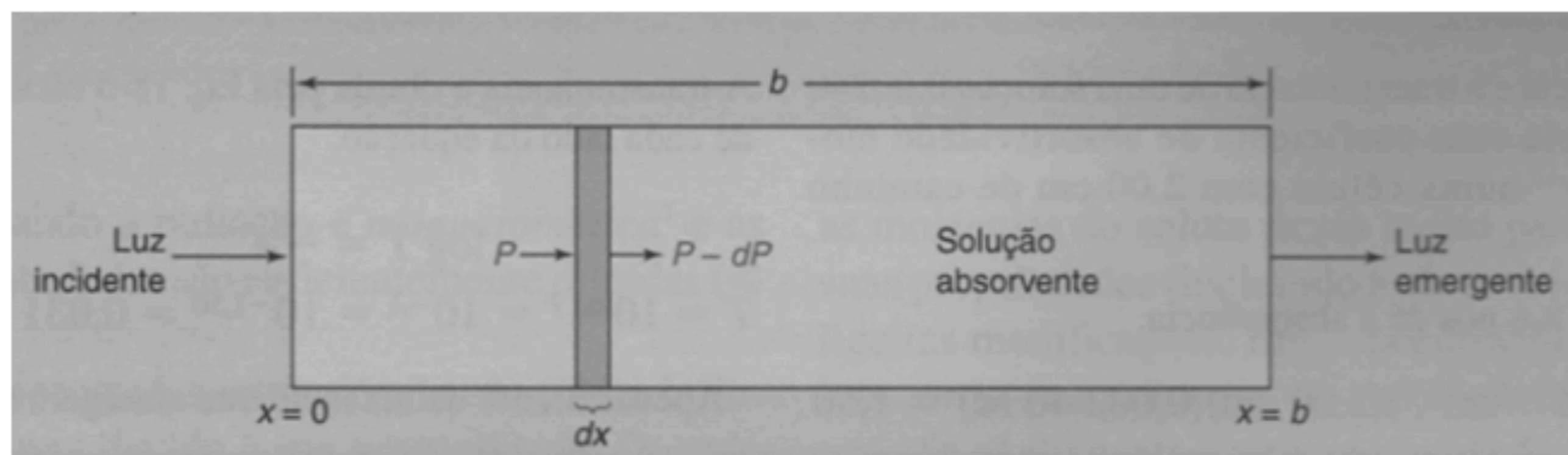
→ Quando a luz é absorvida por uma amostra, a energia radiante do feixe de luz diminui.

→ Quando o feixe de luz, com energia radiante  $P_0$  atinge uma amostra confinada em um recipiente transparente de comprimento  $b$ , a energia radiante do feixe que sai do outro lado da amostra é  $P$ . Alguma quantidade de luz pode ser absorvida pela amostra, de forma que  $P \leq P_0$



**Transmitância:** é a fração de radiação incidente transmitida pelo meio

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



→ Imagine a luz de energia radiante **P** passando por uma camada de espessura infinitesimal de uma solução cuja espessura é **dx**

→ A diminuição da energia é **dP** e é proporcional à energia incidente **P**, à concentração das espécies absorventes **c** e à espessura da seção **dx**

$$dP \propto -Pcdx \Leftrightarrow dP = -\beta Pcdx$$

Onde  $\beta$  (seção de transversal de captura) é uma constante de proporcionalidade e o sinal negativo indica uma diminuição em **P** quando **x** aumenta. Os limites de integração são  $P = P_0$  em  $x = 0$  e  $P = P$  em  $x = b$ .

$$-\frac{dP}{P} = \beta c dx \Rightarrow -\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = \beta c \int_0^b dx \Rightarrow -\ln P - (-\ln P_0) = \beta cb$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta cb$$

como  $\ln z = (\ln 10)(\log z)$

$$\Rightarrow \ln 10 \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \beta cb \Rightarrow \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \left(\frac{\beta}{\ln 10}\right) bc \Rightarrow A = abc \text{ ou } A = \epsilon bc$$

## A lei de Beer

- Note que:
  - $n/V$  tem unidades de concentração, ou seja o número de partículas por  $\text{cm}^3$
  - Convertendo em mol por litro

$$\text{no. mol} = \frac{n \text{ partículas}}{6,02 \times 10^{23} \text{ partículas/mol}}$$

e a concentração em mol/L

$$c = \frac{n}{6,02 \times 10^{23}} \text{ mol} \times \frac{1000 \text{ cm}^3/\text{L}}{V \text{ cm}^3} = \frac{1000n}{6,02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L}$$

## *A lei de Beer*

- Finalmente, combinando

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2,303V}$$

com

$$c = \frac{1000n}{6,02 \times 10^{23} V} \text{ mol/L}$$

temos:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6,02 \times 10^{23} abc}{2,303 \times 1000}$$

- Finalmente, agrupando todas as constantes temos a *Lei de Beer*

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



## Aplicação da Lei de Beer para Misturas

- O valor da absorvância em um dado comprimento de onda será a somatória das absorvâncias de cada espécie absorvendo em solução
  - É importante que não ocorra interação entre as espécies
  - Todas as espécies absorventes em solução obedecem a lei de Beer
  - Para um sistema com  $n$  espécies é necessário obter  $n$  determinações em comprimentos de ondas diferentes

$$A_{total}^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} + \dots + A_n^{\lambda_1}$$

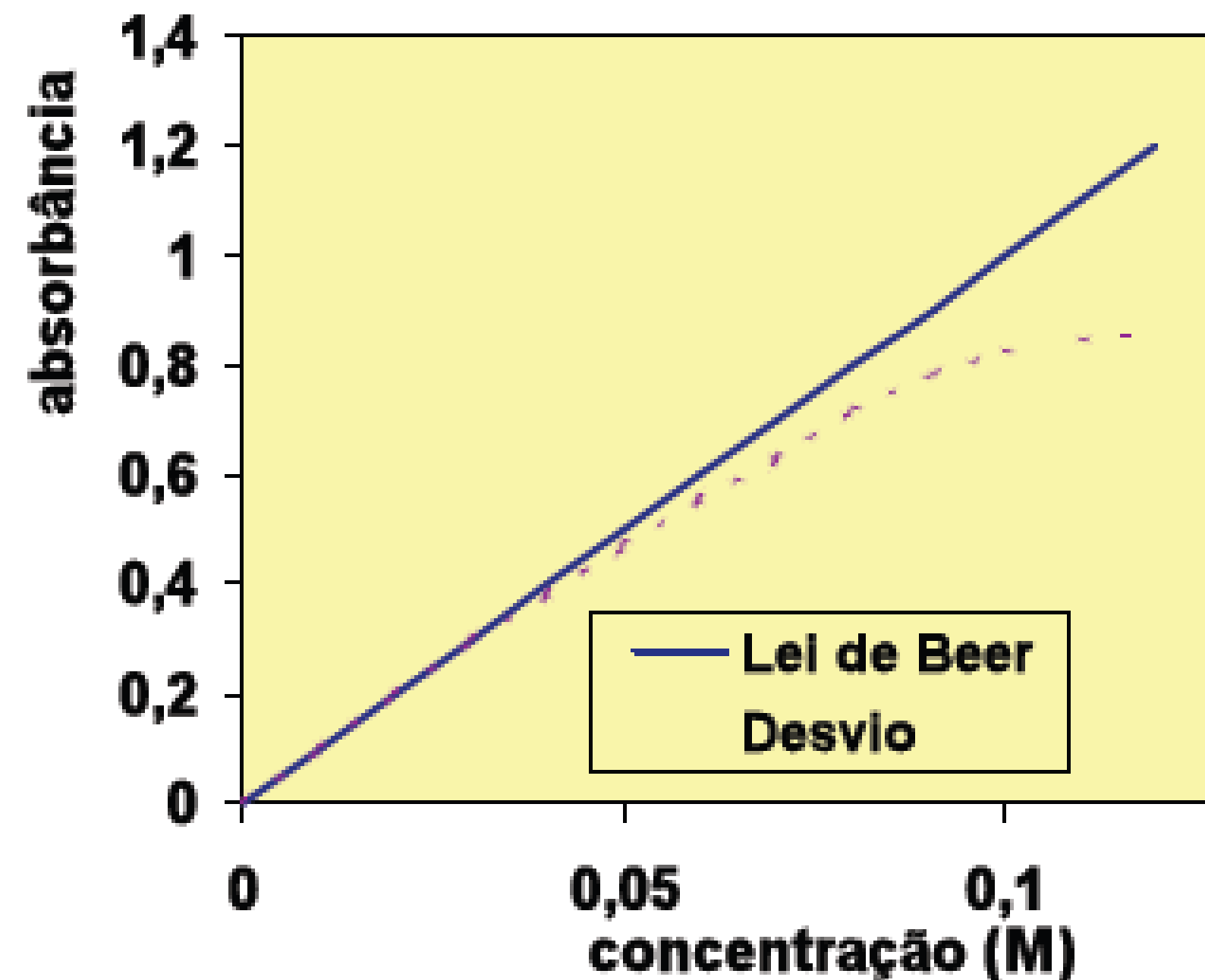
$$A_{total}^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} + \dots + A_n^{\lambda_2}$$

⋮

$$A_{total}^{\lambda_n} = A_1^{\lambda_n} + A_2^{\lambda_n} + \dots + A_n^{\lambda_n}$$

## Limitações Da Lei De Beer

- Quando a correlação linear entre absorvância e concentração não é obedecida?



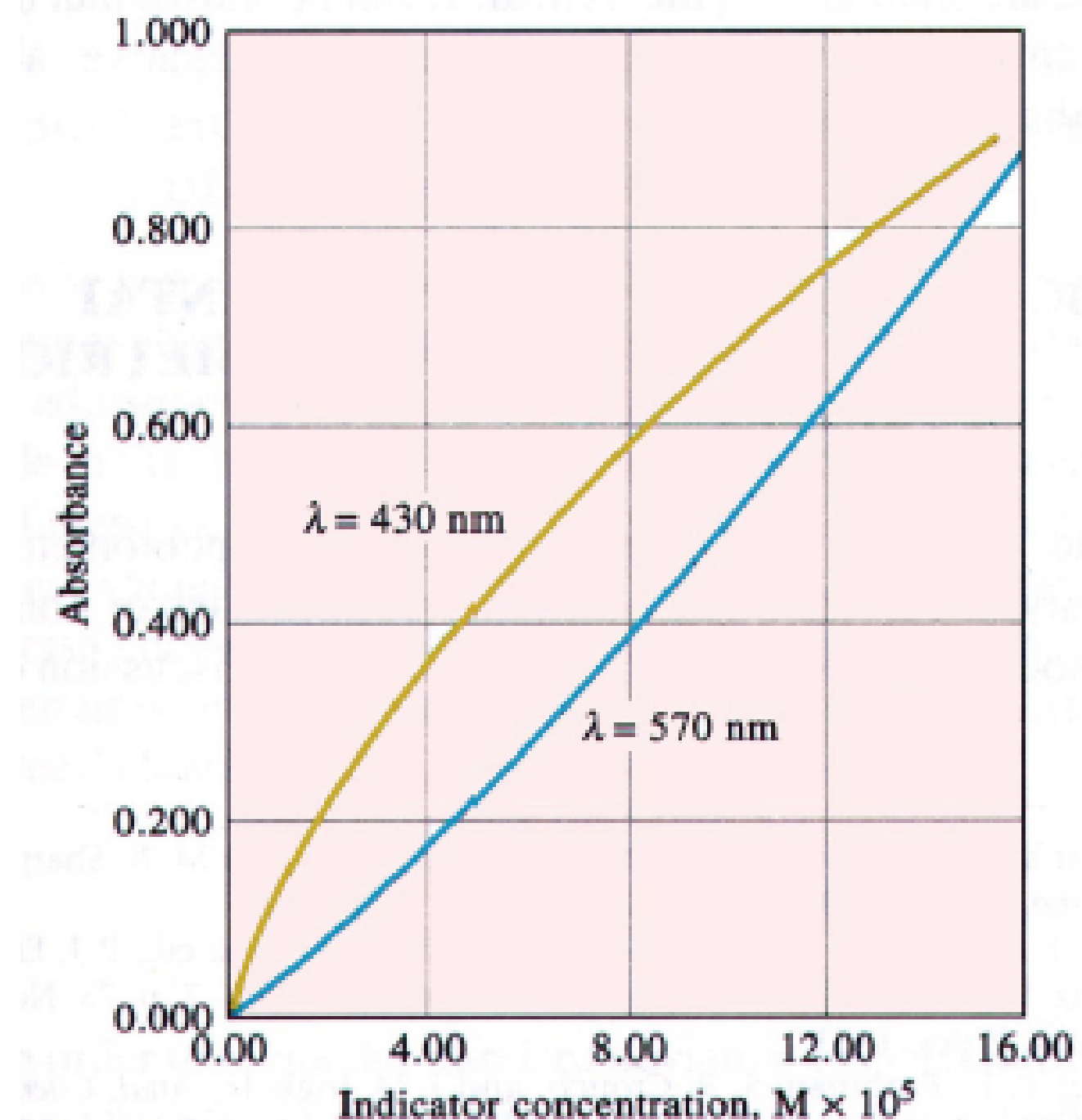
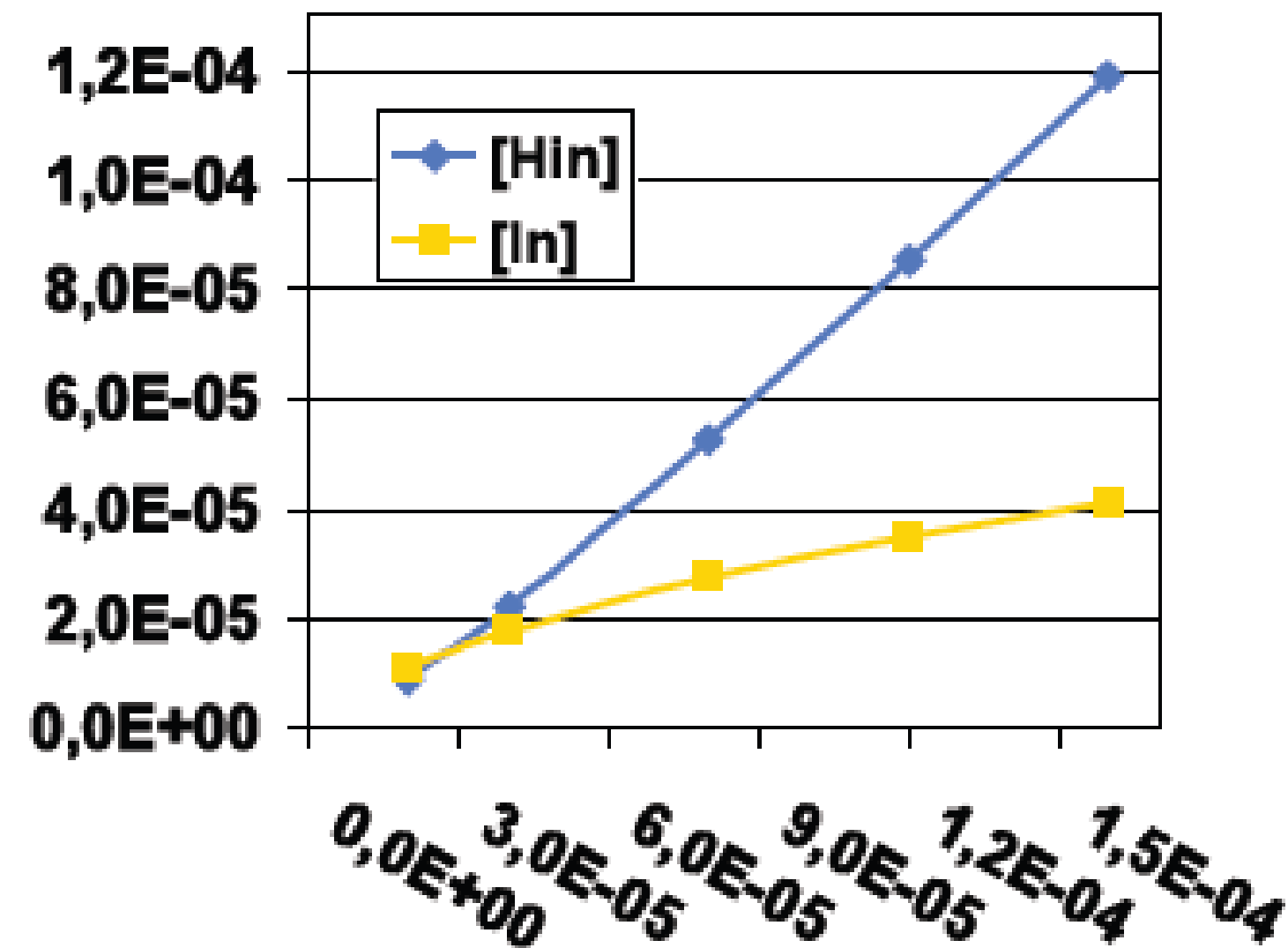
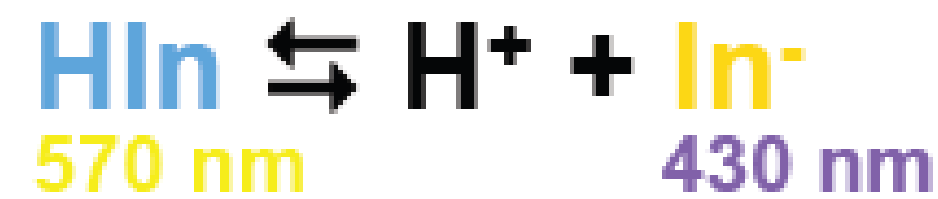
- Desvios/limitações instrumentais
  - São dependentes da forma como a medição é feita

## ***Desvios Fundamentais / Limitações Reais da Lei de Beer***

- **A lei de Beer é idealizada para soluções diluídas**
  - Em soluções relativamente concentradas ( $>0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) a distância média entre moléculas absorventes diminui e interações entre as mesmas começam a afetar a distribuição de cargas
    - Este tipo de interação pode alterar a habilidade das espécies absorverem um dado comprimento de onda
  - Em soluções diluídas de analitos porém com grande concentração de outras espécies, p.ex., eletrólitos
    - Interações eletrostáticas podem alterar a absorvidade molar  $\epsilon$  das espécies
    - Em casos extremos, soluções tão diluídas quanto  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  são necessárias para observação da lei de Beer
    - Em teoria,  $\epsilon$  é dependente do índice de refração  $n$ . Se a concentração alterar significativamente  $n \Rightarrow$  desvio da lei de Beer

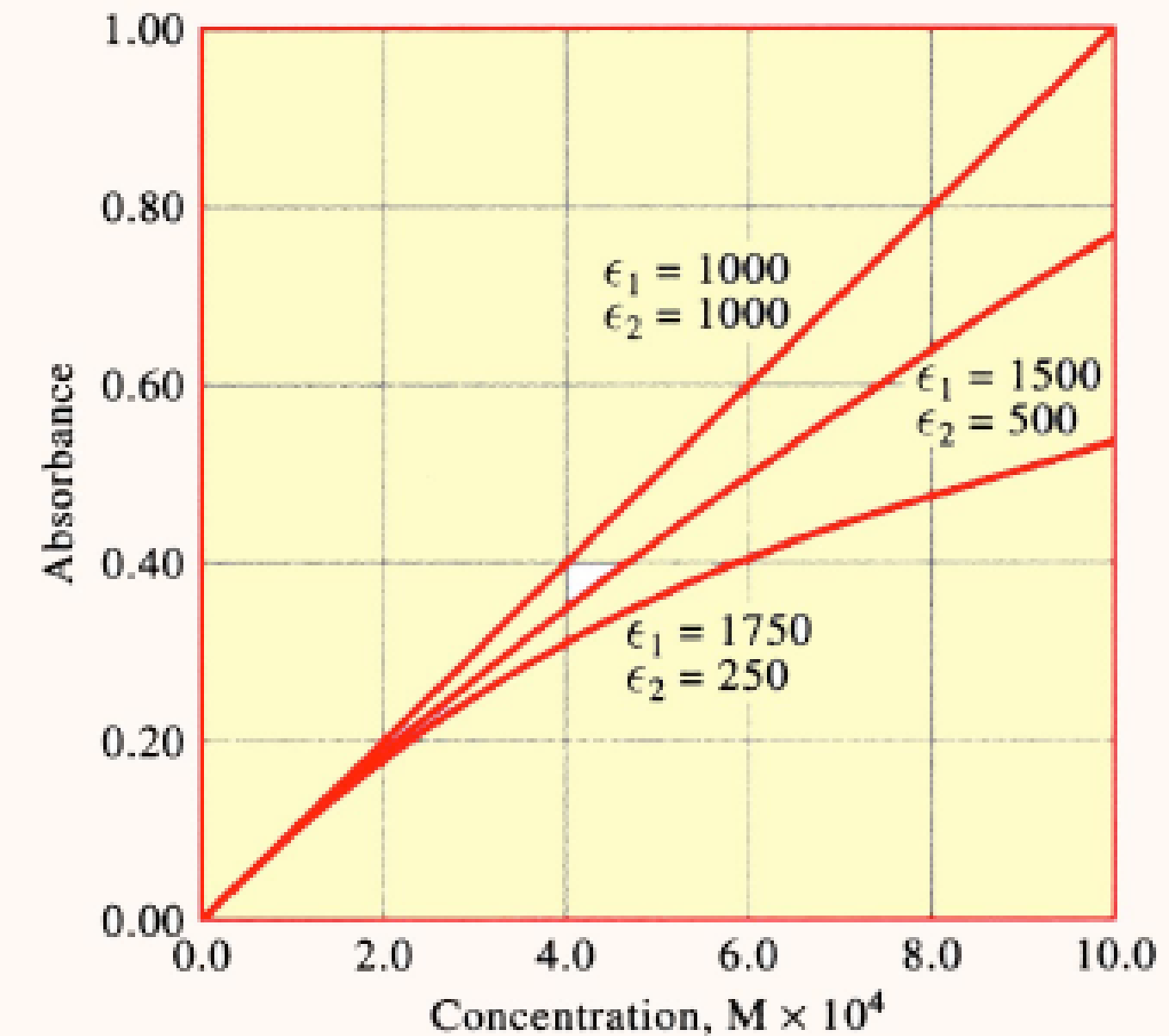
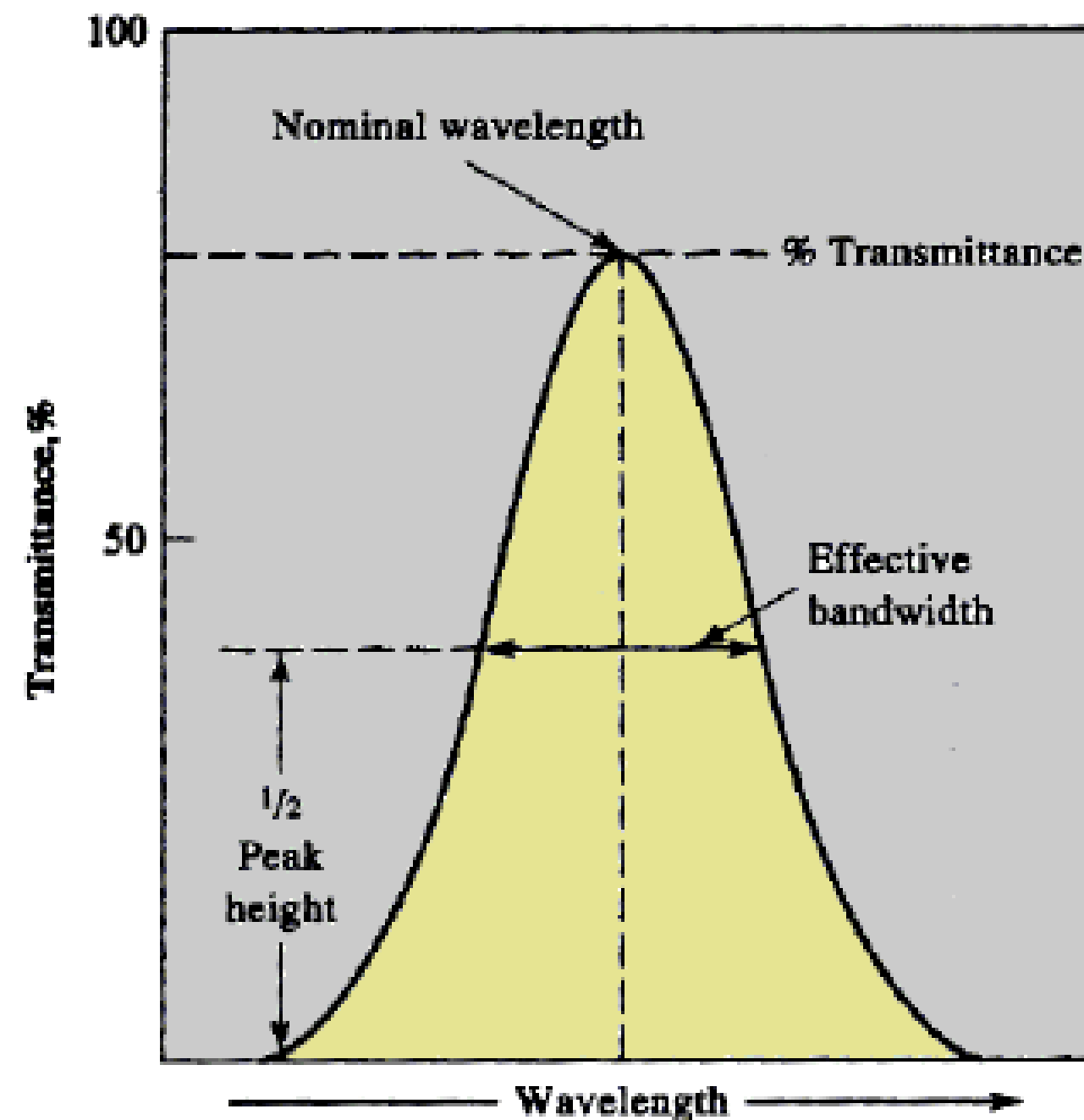
## Desvios Químicos Aparentes

- Principal causa de desvios químicos ocorre quando o analito se dissocia, associa ou reage com as moléculas do solvente gerando uma espécie química com espectro de absorção diferente
- Por ex., indicadores ácido-base ( $K_a = 1,42 \times 10^{-5}$ )



## Desvios Instrumentais Aparentes com Radiação Policromática

- Outra limitação importante da lei de Beer  $\Rightarrow$  obtenção de radiação verdadeiramente monocromática



**Figure 13-4** Deviations from Beer's law with polychromatic light. The absorber has the indicated molar absorptivities at the two wavelengths  $\lambda'$  and  $\lambda''$ .

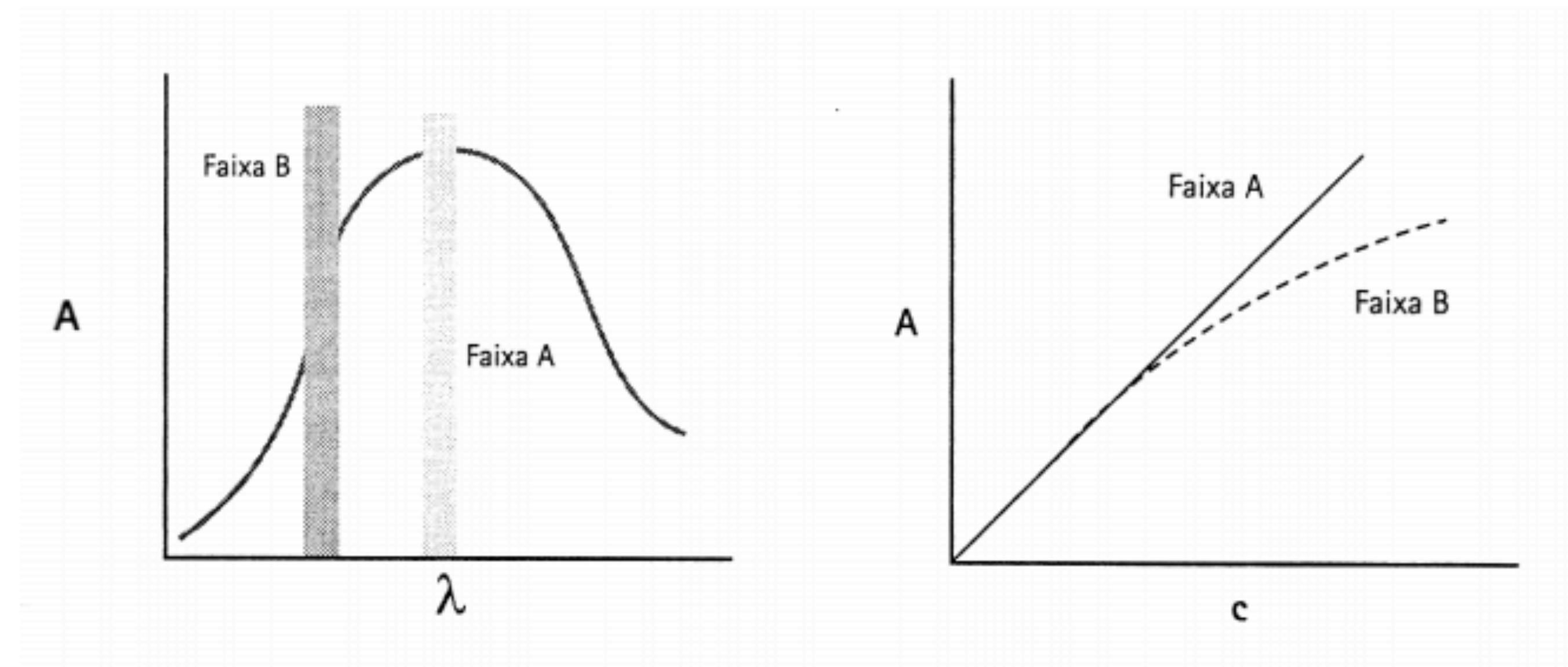
## As causas de desvios aparentes podem ser físicas e químicas

Podem ter origem na qualidade dos instrumentos utilizados nas medidas de absorvância.

⇒ **Causas físicas**

### a) Falta de monocromaticidade da radiação

A aplicação da lei de Beer pressupõe uma radiação monocromática. Na prática, entretanto, somente alguns espectrofotômetros de alta qualidade são capazes de selecionar faixas espectrais de 1 nm de largura. A grande maioria dos espectrofotômetros consideram faixas espectrais de 2, 5 ou 8 nm de largura e os colorímetros, que são dotados de filtros, isolam faixas espectrais mais largas ainda (30 a 50 nm). Quanto mais larga a faixa espectral selecionada, mais facilmente se evidencia esse tipo de desvio.



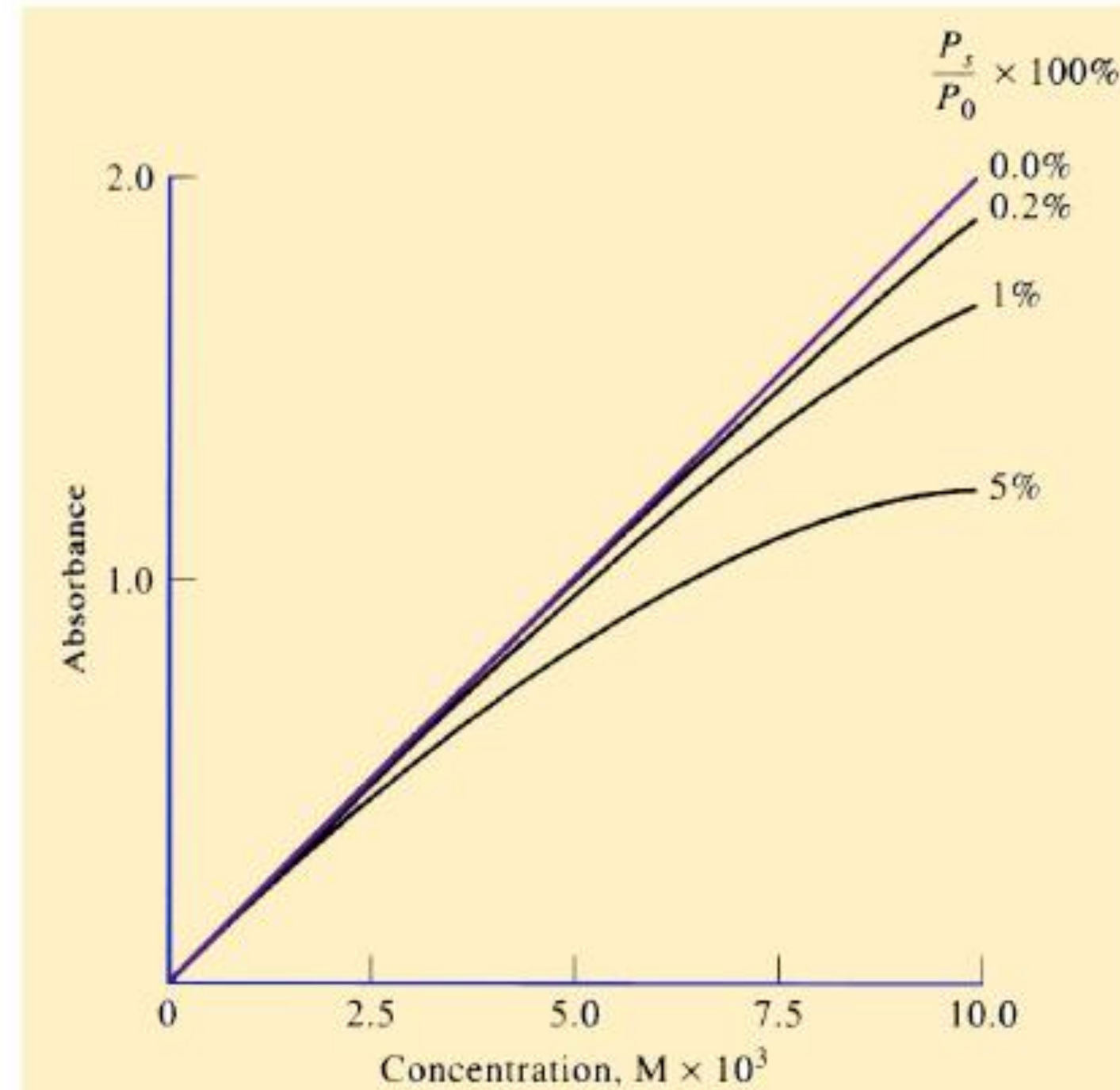
***A falta de monocromaticidade da radiação causa desvios negativos e constitui a causa de desvio mais importante causada pelo instrumento***

## Desvios Instrumentais na Presença de Radiação Espúria

- Se  $P_s$  for a radiação espalhada não absorvida pela amostra

$$A' = \log \frac{P_0 + P_s}{P + P_s}$$

Obs: note que desvios instrumentais são sempre negativos



**Figure 13-6** Apparent deviation from Beer's law brought about by various amounts of stray radiation.

Radiação espúria - radiação chega ao detector mas não atravessa a amostra, por alguma imperfeição instrumental

## ***Efeitos do Ruído Instrumental em Análises Espectrofotométricas***

- **Precisão e exatidão são normalmente afetadas pela incerteza associada com o ruído de um instrumento**
- **Uma medição instrumental é normalmente melhor representada pela relação sinal/ruído**

$$\frac{S}{R} = \frac{\text{média}}{\text{desvio padrão}} = \frac{\bar{x}}{\sigma} = \frac{1}{dpr}$$

- **Fontes de ruído instrumentais – Eletrônica**
  - ruído térmico (Johnson)
  - ruído eventual (*shot*)
  - ruído trêmulo (*flicker*)
  - ruído ambiental



## ***Erros Intrínsecos com a Medição da Transmitância***

- **Ajuste de 0%  $T$**
- **Ajuste de 100%  $T$**
- **Medição de %  $T$**
- **A incerteza na determinação da concentração  $c$  pode ser relacionado como:**

$$A = -\log T = \epsilon b c \Rightarrow$$
$$c = \frac{-\log T}{\epsilon b} = -\frac{0,434}{\epsilon b} \ln T$$

- **Após algumas transformações:**

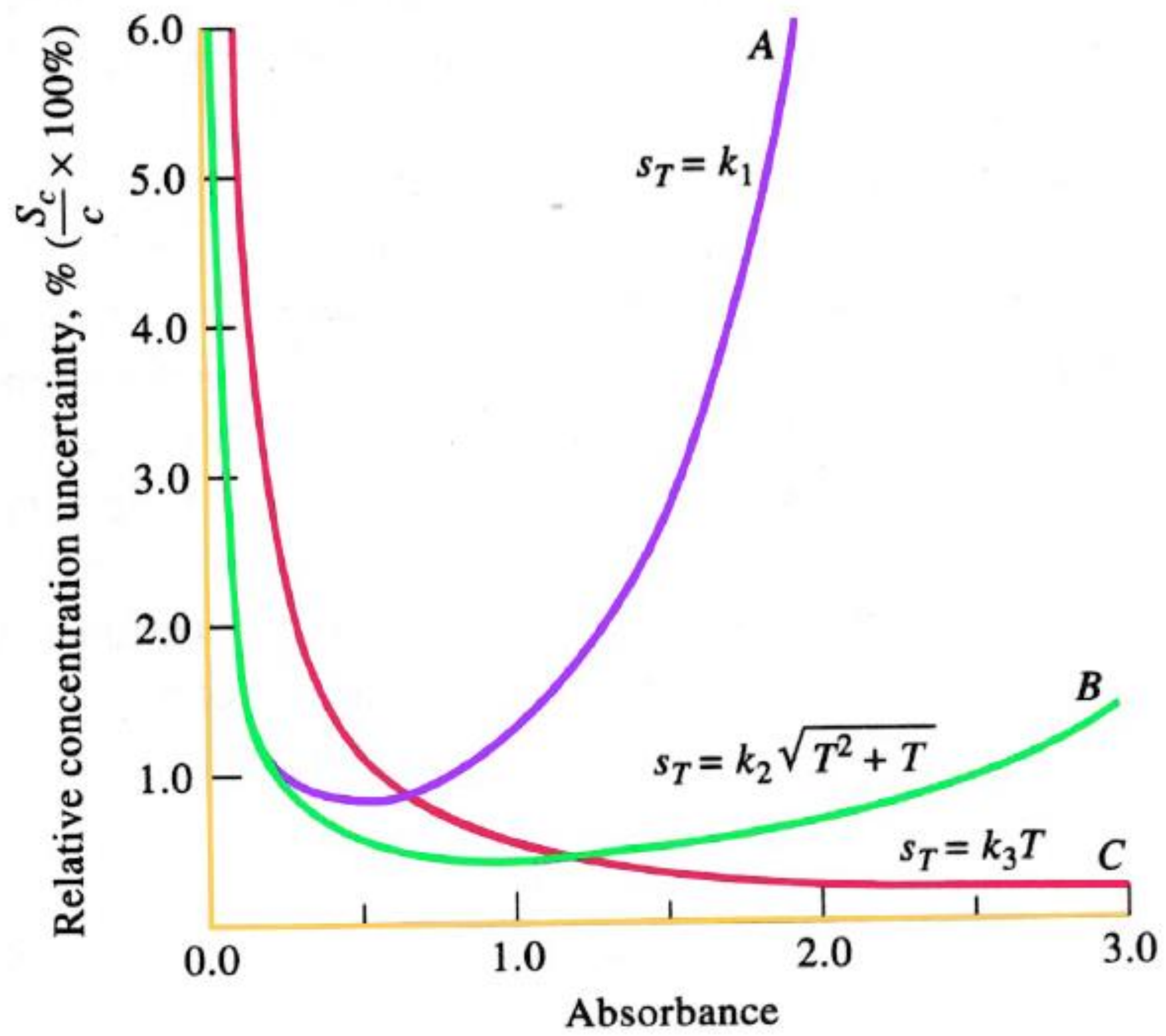
$$\frac{s_c}{c} = \frac{0,434 s_T}{T \log T}$$

Relaciona o desvio padrão relativo de  $c$  ( $S_c/c$ ) com o desvio padrão absoluto da medida de transmitância  $ST$

# Fontes de Erros Instrumentais

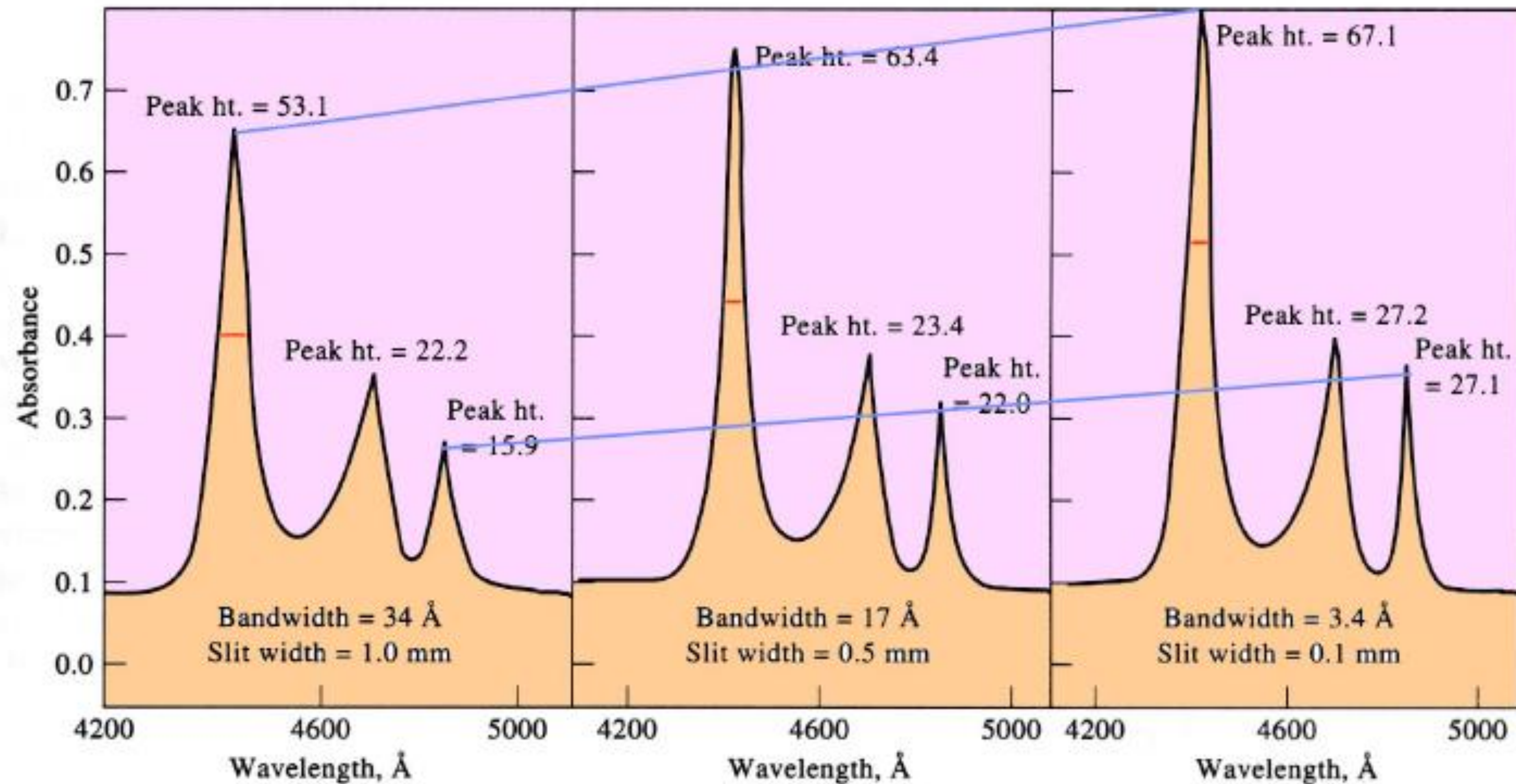
<b>Categoria</b>	<b>Relação</b>	<b>Fontes Típicas</b>	<b>Relevância</b>
<b>Caso I</b>	$S_T = k_1$	Resolução da leitura limitada	Fotômetros simples e com escalas pequenas
		Ruído Johnson em detectores de calor	Espectrofotômetros de IV
<b>Caso II</b>	$S_T = k_2(T^2 + T)^{1/2}$	Corrente de fundo e ruído do amplificador	Quando a intensidade da fonte e a sensibilidade do detector são baixas
		Ruído eventual de detector de fótons	Detectores UV-vis de boa qualidade
<b>Caso III</b>	$S_T = k_3T$	Incertezas no posicionamento da cela	Detectores UV-vis de boa qualidade
		Tremulação da fonte	Fotômetros baratos

## Quanto Cada Erro Vale!



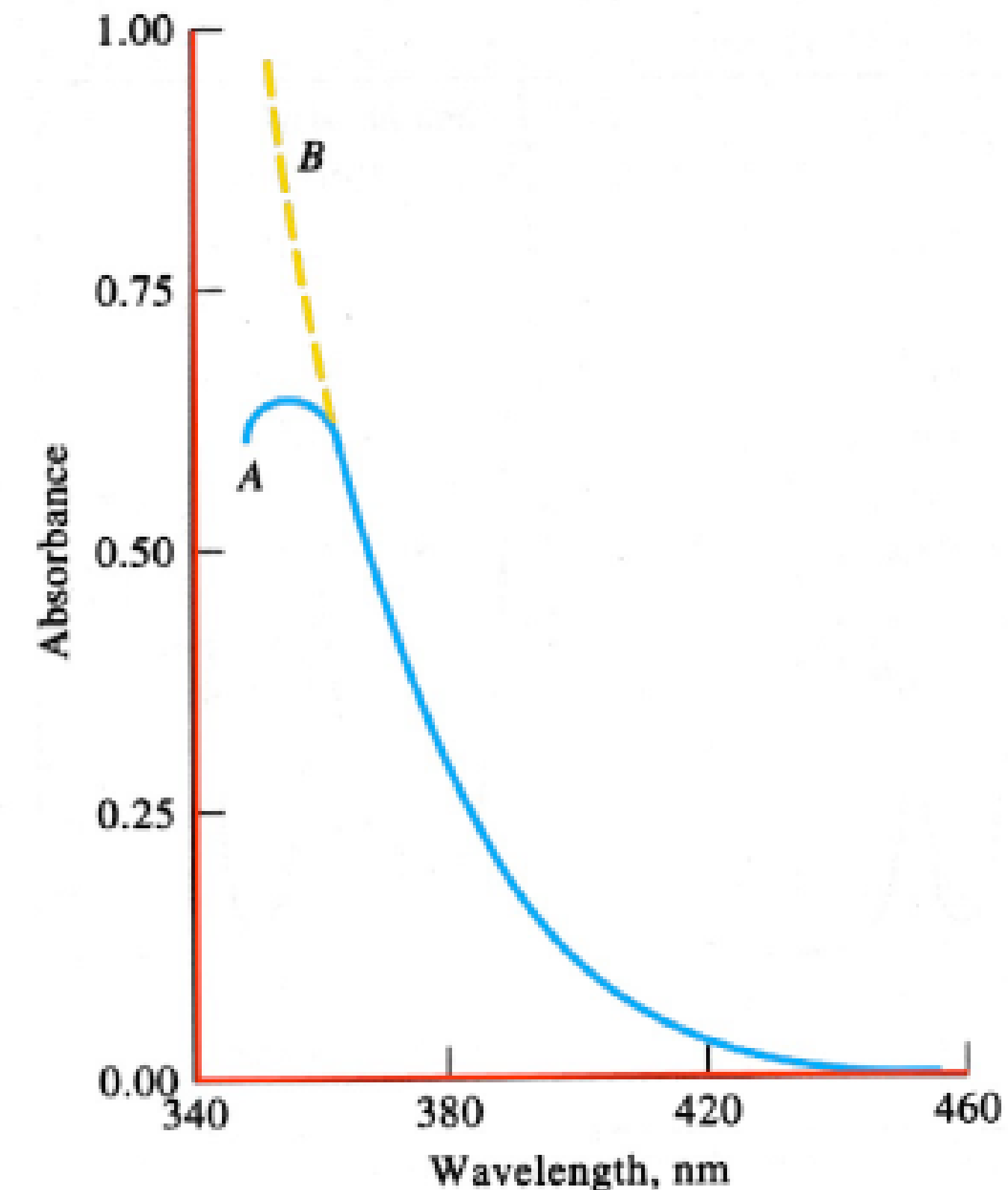
## *Efeito da Fenda na Medição de Absorbância*

- Controla a quantidade de luz atingindo a amostra e conseqüentemente também o detector
- Limitante da resolução
- Importância qualitativa menor que quantitativa



## *Efeito do Espalhamento de Radiação*

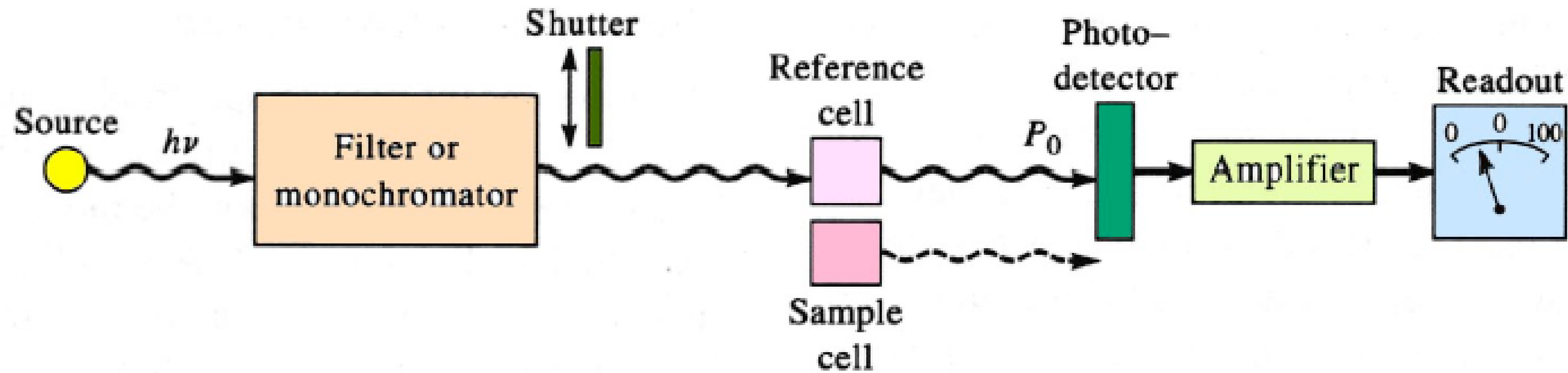
- A quantidade de radiação espalhada depende:
  - Qualidade do material ótico
  - Geometria do equipamento
  - Baixos comprimentos de onda
- Importância tanto qualitativa (falsos máximos de absorção) quanto quantitativa (uma das causas dos desvios da lei de Beer)



**Figure 13-10** Spectra of cerium(IV) obtained with a spectrophotometer having glass optics (A) and quartz optics (B). The false peak in A arises from transmission of stray radiation of longer wavelengths.

## Tipos de Instrumentos

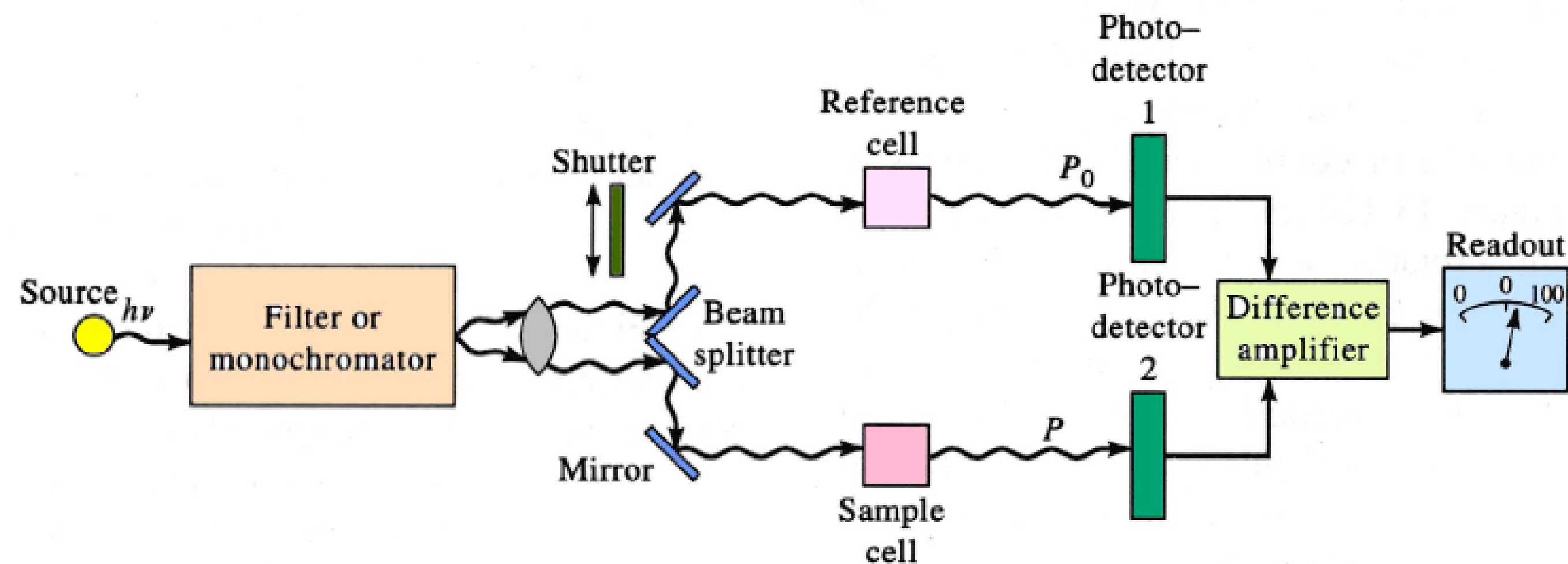
- Feixe único



- Os componentes podem ser simples ou sofisticados
- Geralmente de custo mais reduzido
- Cubetas idênticas são fundamentais

## Tipos de Instrumentos

- Feixe duplo no espaço

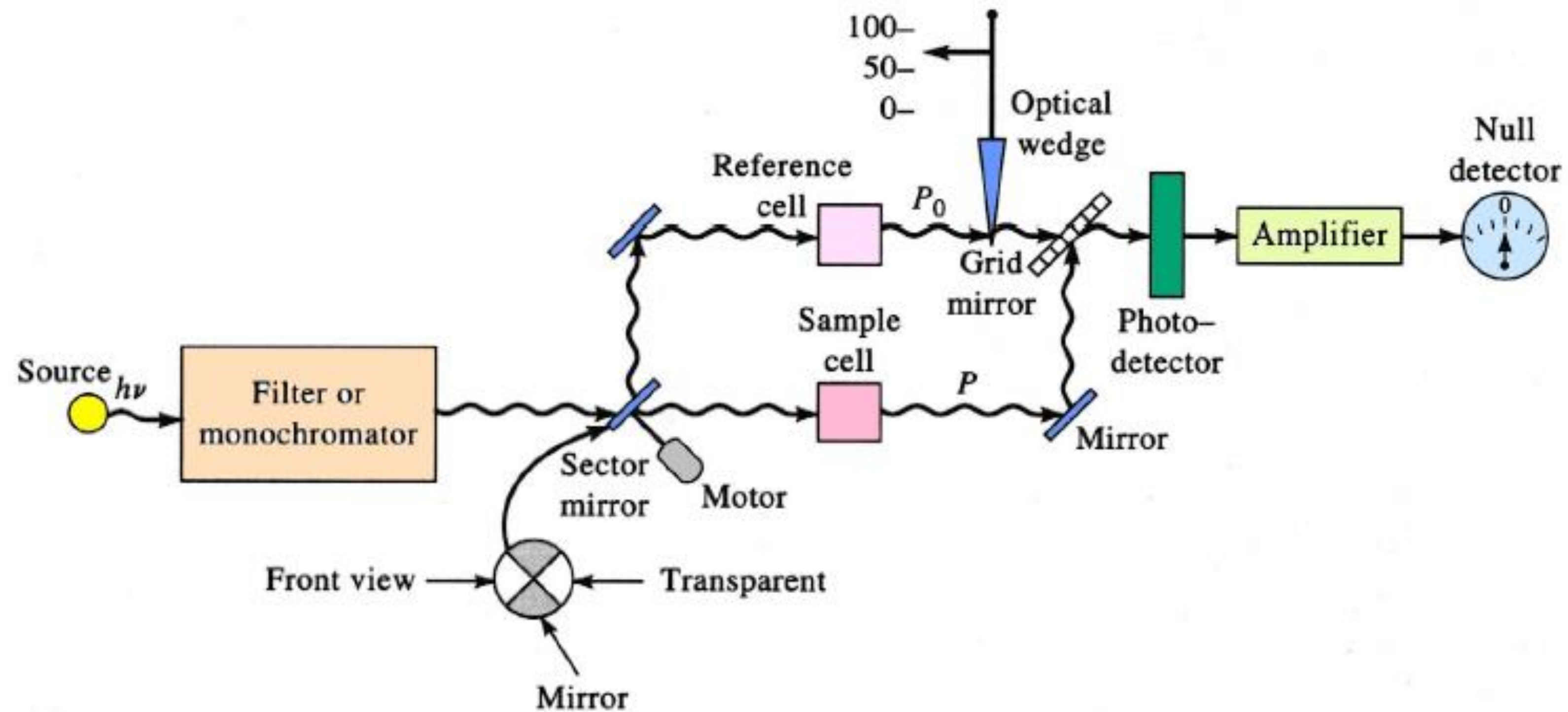


- Usa um divisor de feixe e dois transdutores
- Ajuste de 0%  $T$  e mede-se % $T$
- Compensam flutuações na fonte de radiação

Arranjo mais simples, no entanto é necessário confiar na resposta de dois detectores diferentes

## Tipos de Instrumentos

- Feixe duplo no tempo

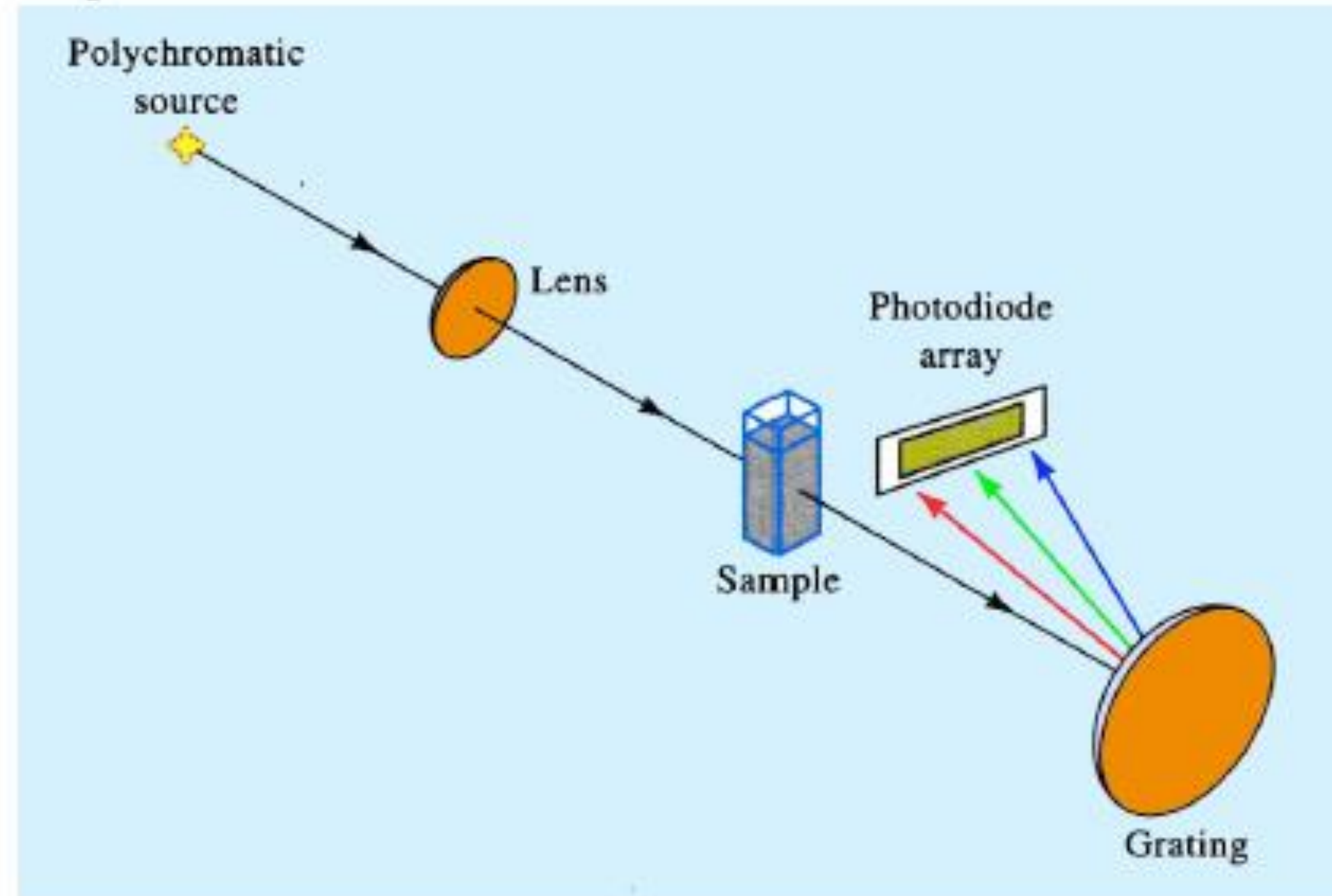


- Compensação por variação de potência em função do  $\lambda$
- A maioria dos espectrofotômetros modernos tem essa configuração



## *Tipos de Instrumentos*

- **Canais múltiplos – DAD**



- **Vantagens**

- Determinação simultânea de todos os  $\lambda$  – rapidez
- Melhoria da relação sinal/ruído – sensibilidade
- Análises rápidas minimizam foto-decomposição

## Product Lineup

---



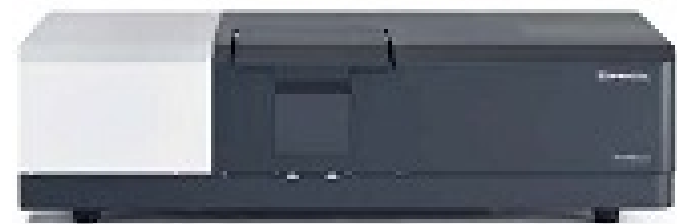
### **UV-1900i**

The UV-1900i is a double-beam UV-Vis Spectrophotometer using Shimadzu's original LO-RAY-LIGH™ diffraction grating technology.



### **UV-2600i/2700i**

The compact UV-2600i/2700i is a universal, research-grade spectrophotometer that can be used in a wide range of fields, and easily expanded to suit the measurement objective.



### **UV-3600i Plus**

UV-3600i Plus, the Multi-purpose large-sample compartment and the Integrating sphere attachment also feature three detector, enabling the high-sensitivity measurement of solid samples.

## ANÁLISE INSTRUMENTAL I - 1ª LISTA DE EXERCÍCIOS

- 1) Uma determinada amostra de uma solução de uma substância colorida, que se sabe seguir a lei de Beer, mostra 80% de transmitância quando medida numa cela de 1 cm de caminho óptico.
- Calcule a porcentagem de transmitância para uma solução de concentração duas vezes maior na mesma cela.
  - Qual deve ser o caminho óptico da cela para dar uma transmitância (80%) para uma solução de concentração duas vezes maior que a original?
  - Calcular a porcentagem de transmitância da solução original quando contida em uma cela de 0,5 cm de caminho óptico.
  - Se a concentração original foi de 0,005% (massa/volume), qual o valor da absorvidade  $a$ ? ( $b = 1$  cm).

2) Na construção da curva analítica para uma análise com um colorímetro fotoelétrico, obtiveram-se os seguintes valores:

Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	P0	P
0,00	98,0	98,0
1,00	97,0	77,2
2,00	100,0	63,5
3,00	99,5	50,0
4,00	100,0	41,3
5,00	100,0	33,5
6,00	100,0	27,9
7,00	99,0	23,4
8,00	98,2	20,3
9,00	100,0	18,1
10,0	100,0	16,4

Calcular as absorbâncias e coloca-las em um gráfico em função da concentração. Esses valores indicam um desvio positivo, negativo da lei de Beer ou nenhum? Qual seria a concentração para uma solução cujo valor de  $A=0,700$ ?

3) A cafeína,  $C_8H_{10}N_4.H_2O$  (massa molar =  $212,1 \text{ g mol}^{-1}$ ) mostrou absorvância média  $A = 0,510$  para uma concentração de  $1,000 \text{ mg}$  em  $100 \text{ mL}$  a  $272 \text{ nm}$ . Uma amostra de  $2,500 \text{ g}$  de uma determinada marca de café solúvel foi misturada em água a um volume de  $500 \text{ mL}$  e transferiu-se uma alíquota de  $25 \text{ mL}$  para um erlenmeyer contendo  $25 \text{ mL}$  fr ácido sulfúrico  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . Este foi submetido a um tratamento indicado para clarificação e seu volume completado a  $500 \text{ mL}$ . Uma parte dessa solução tratada mostrou uma absorvância de  $0,415$  a  $272 \text{ nm}$ .

a. Calcular a absortividade molar.

b. Calcular o número de gramas de cafeína por quilo de café solúvel. Admitir  $b = 1 \text{ cm}$ .

4) Os espectros da absorção de duas substâncias coradas  $S_1$  e  $S_2$  revelaram, respectivamente, máximos de absorção a 450 e 700 nm. Os seguintes dados foram obtidos, em cubeta de  $b = 1$  cm.

<b>Substância</b>	<b>Concentração (mol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>450</sub></b>	<b>A<sub>700</sub></b>
$S_1$	0,0010	0,900	0,150
$S_2$	0,0010	0,200	0,600
$S_1 + S_2$	Desconhecida	0,500	1,000

Calcular as concentrações de  $S_1$  e  $S_2$  na solução problema.