

Disciplina: 7500043 - Análise Instrumental I

Ano: 2022/1

Curso: Análise Instrumental I

Capítulo 16 - Espectrometria no infravermelho

Professores da disciplina:  
Juliana Cristina Barreiro  
Emanuel Carrilho

# Espectrometria no infravermelho

TABLE 16-1 IR Spectral Regions

Region	Wavelengths ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Wavenumbers ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Frequencies ( $\nu$ ), Hz
Near	0.78 to 2.5	12800 to 4000	$3.8 \times 10^{14}$ to $1.2 \times 10^{14}$
Middle	2.5 to 50	4000 to 200	$1.2 \times 10^{14}$ to $6.0 \times 10^{12}$
Far	50 to 1000	200 to 10	$6.0 \times 10^{12}$ to $3.0 \times 10^{11}$
Most used	2.5 to 15	4000 to 670	$1.2 \times 10^{14}$ to $2.0 \times 10^{13}$

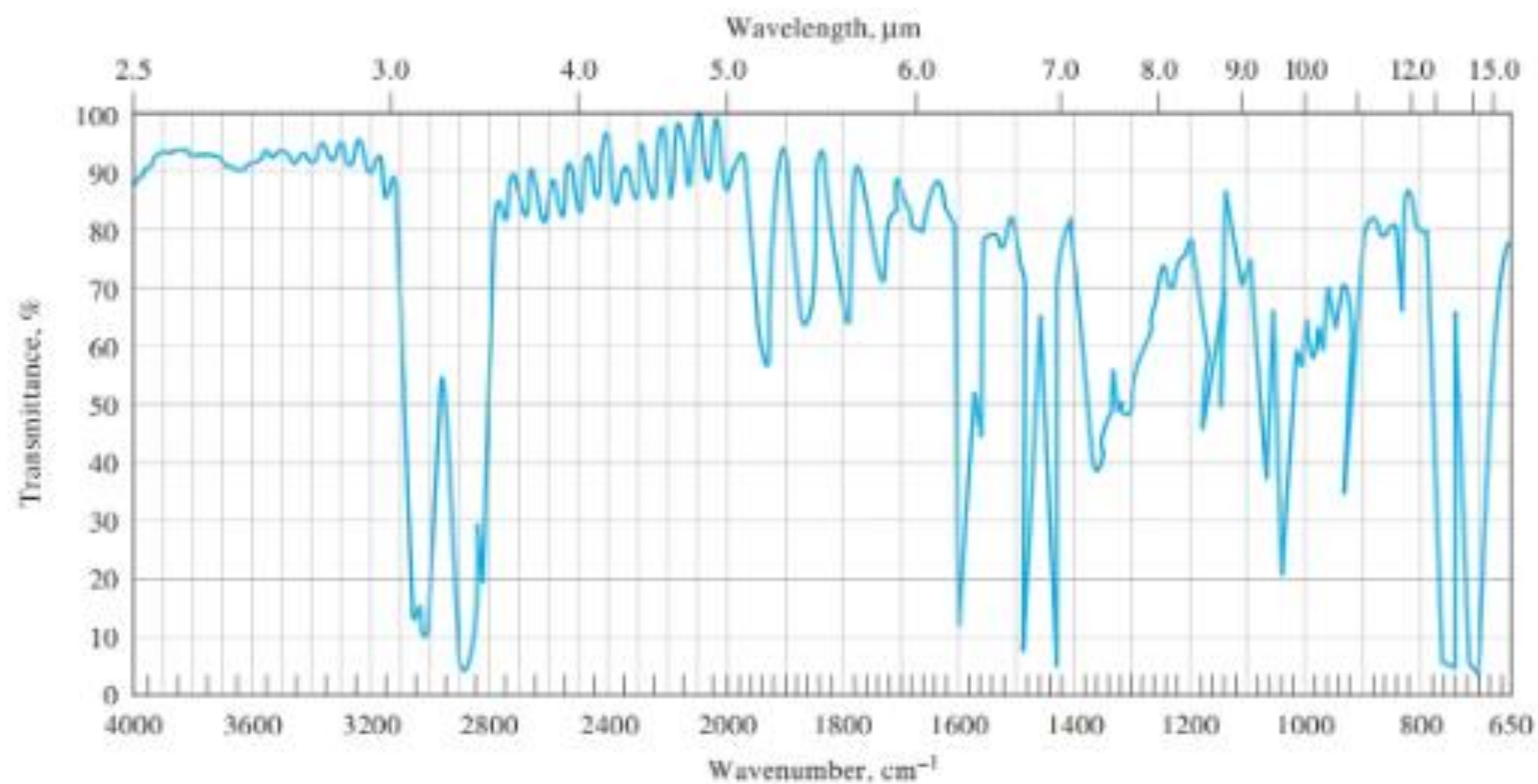
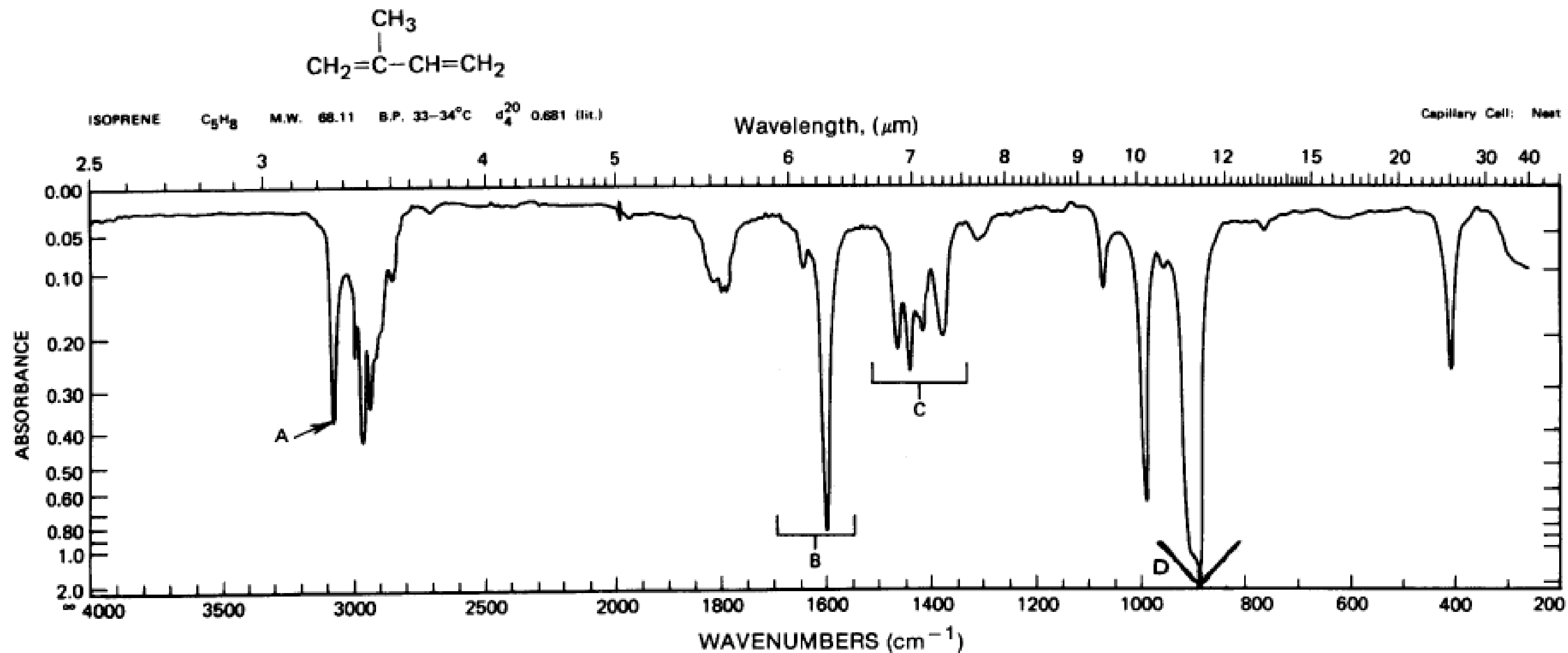


FIGURE 16-1 IR absorption spectrum of a thin polystyrene film. Note the scale change on the x-axis at 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



**FIGURE 3.11.** Isoprene. A. The C—H stretch:  $=\text{C}-\text{H}$   $3090\text{ cm}^{-1}$ . B. Coupled C=C—C=C stretch: symmetric  $1640\text{ cm}^{-1}$  (weak), asymmetric  $1598\text{ cm}^{-1}$  (strong). C. The C—H bend (saturated, alkene in-plane). D. The C—H out-of-plane bend:  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $892\text{ cm}^{-1}$  (see vinyl, Appendix Table D-1.)



## *Espectrometria no infravermelho*

- Início da década de 80 - os instrumentos utilizados para a região espectral do Infravermelho-médio era do tipo dispersivo e empregava redes de difração;
- Atualmente a maioria dos instrumento é baseado na transformada de Fourier;  
Instrumentos interferométricos - razão sinal/ruído e limites de detecção uma (ou mais) ordem de magnitude melhores que os instrumentos dispersivos;  
Análise quantitativa de amostras complexas por meio de medidas tanto de absorção como de emissão;

Ex: Estudos de microscopia de superfícies,  
análises de sólidos por reflectância total atenuada e por refletância difusa, medidas fotoacústicas, dentre outras.



## ***Espectrometria no infravermelho***

- Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho - têm origem a partir de numerosas variações de energia produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro;
- A frequência da radiação absorvida é a frequência da vibração molecular responsável pelo processo de absorção;

## ***Espectrometria no infravermelho***

- A absorção de radiação IR é limitada a espécies moleculares que possuem pequenas diferenças de energia entre os diversos estados vibracionais e rotacionais;
- A molécula deve sofrer uma variação no momento de dipolo durante seu movimento rotacional ou vibracional. Somente sob estas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variação na amplitude de um de seus movimentos; Ex:HCl
- Exceção - O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>

## *Espectrometria no infravermelho*

- Transições rotacionais - a energia necessária para causar uma mudança no nível rotacional é muito pequena e corresponde à radiação de  $\lambda > 100$  nm;  
Gases na região do IR-distante - linhas discretas e bem definidas;  
Líquidos e sólidos - as colisões e interações intermoleculares causam o alargamento das linhas;
- Transições rotacionais-vibracionais - As diferenças de energia entre os estados quânticos correspondem à região do IR-médio;  
Gases - série de linhas próximas pois existem vários níveis de energia rotacional para cada nível vibracional;  
Líquidos e sólidos - as rotações são reduzidas - bandas vibracionais um pouco alargadas.



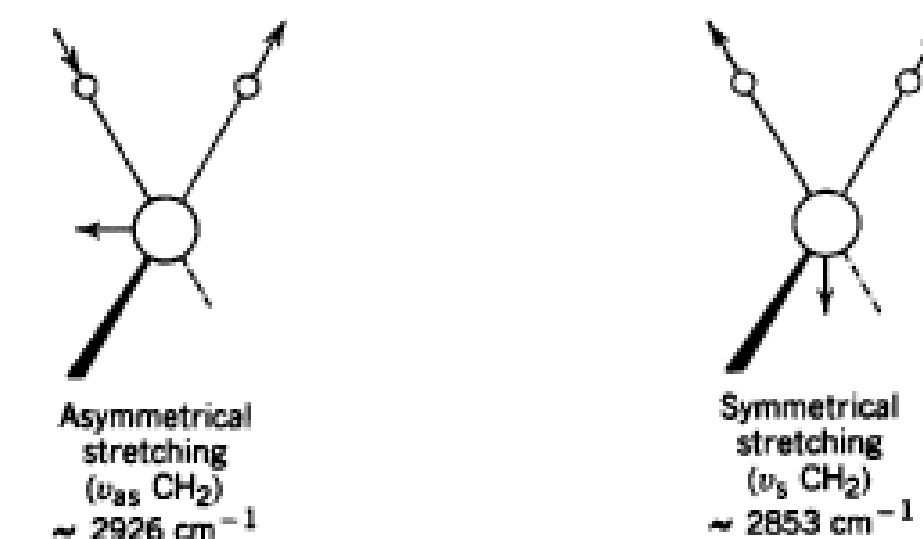
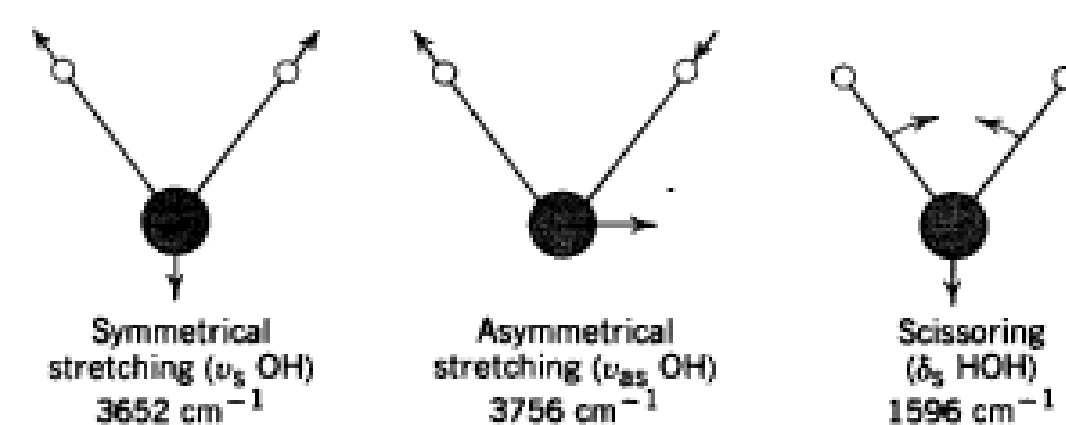
- Tipos de vibrações moleculares

## Estiramento e deformação

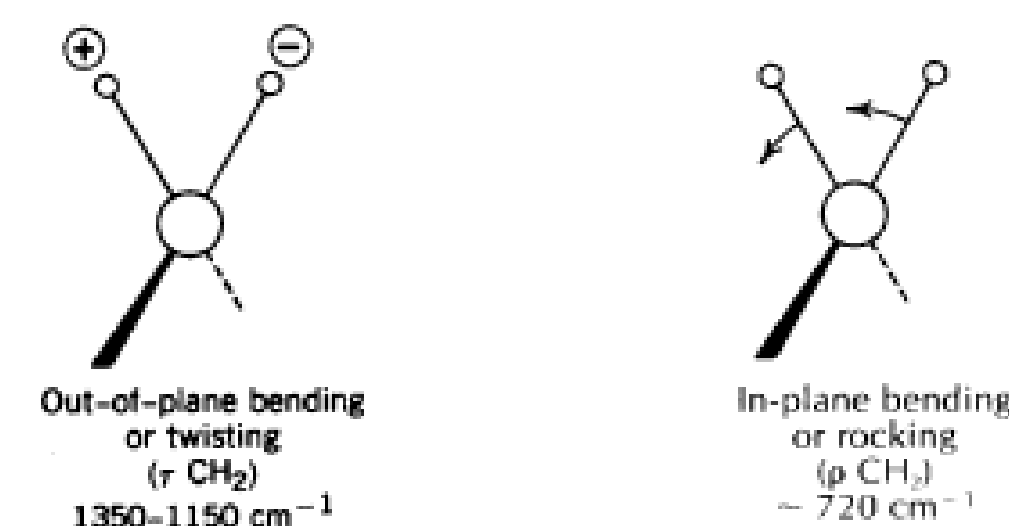
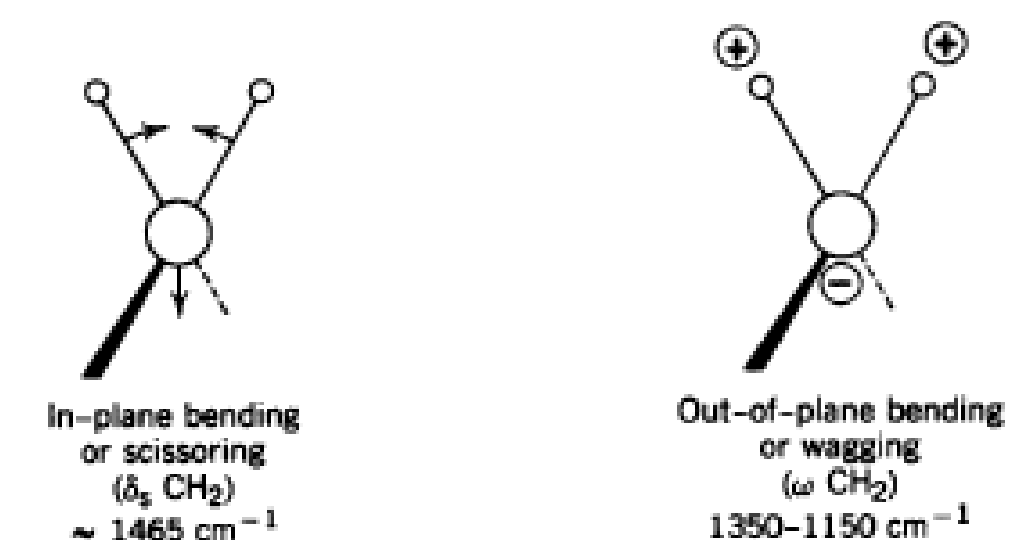
**Estiramento** - variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação;

**Deformação** - variação no ângulo entre duas ligações:

1. Simétrica no plano (*scissoring*);
2. Assimétrica no plano (*rocking*);
3. Simétrica fora do plano (*rocking*);
4. Assimétrica fora do plano (*twisting*).



STRETCHING VIBRATIONS



BENDING VIBRATIONS

FIGURE 3.1. Vibrational modes for a CH<sub>2</sub> group. (+ and - indicate movement perpendicular to the plane of the page.)

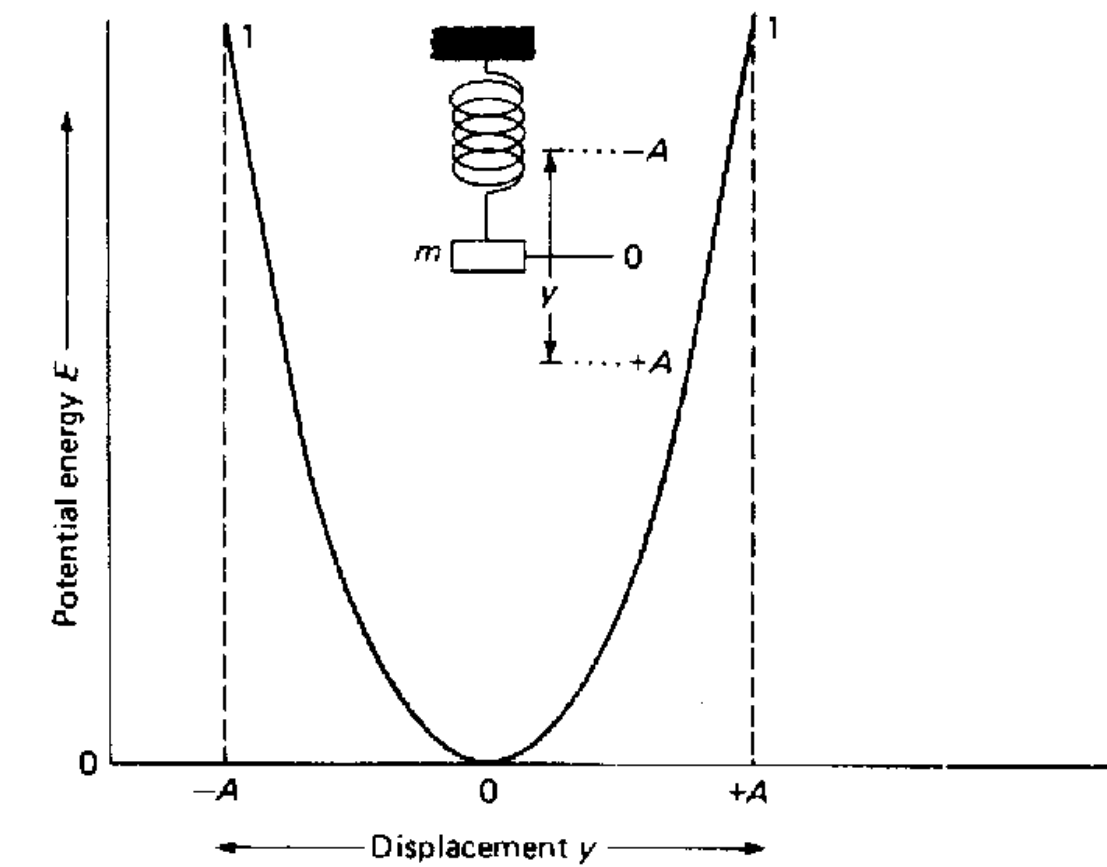
## ***Espectrometria no infravermelho***

Modelo mecânico de uma vibração de estiramento  
em uma molécula diatômica

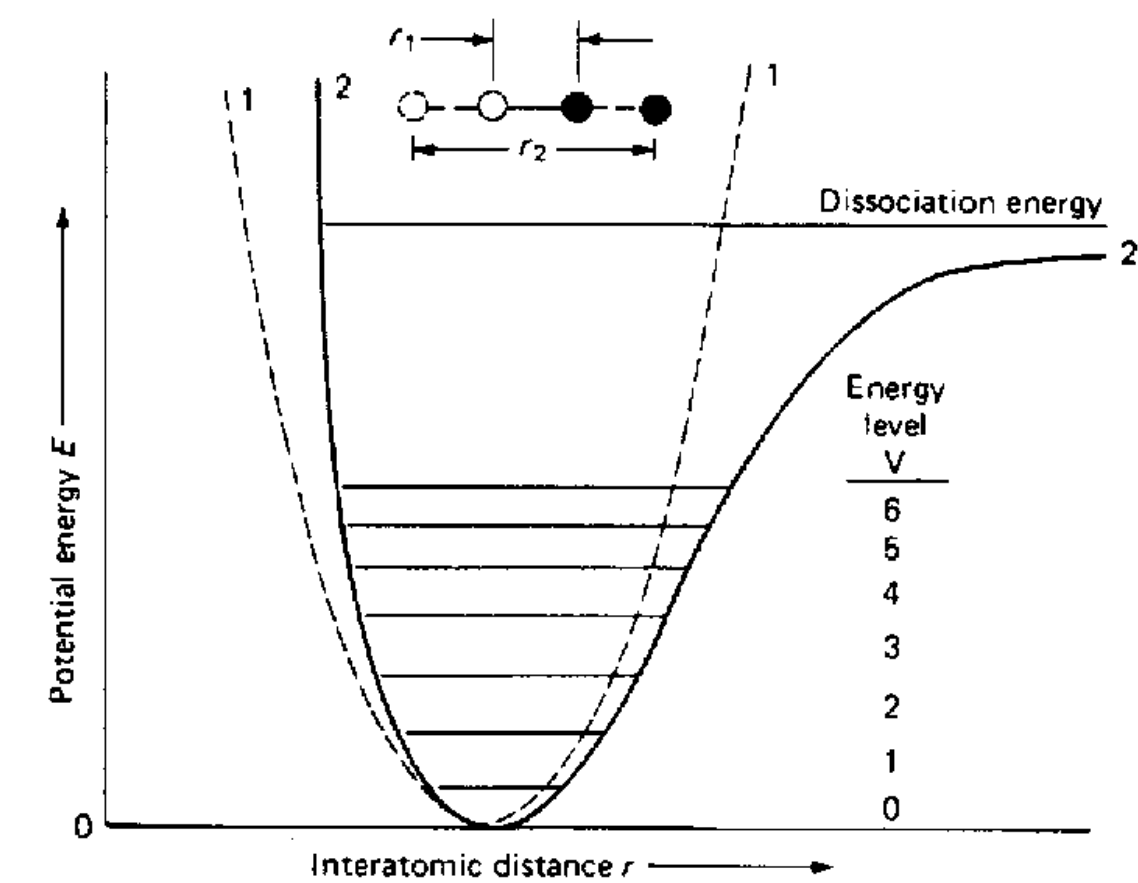
***Oscilador Harmônico*** - a energia potencial desse sistema varia periodicamente com a oscilação da distância entre as massas;

***Movimento anarmônico*** - causa desvios de dois tipos: para números quânticos altos, a diferença de energia é menor e a regra de seleção não é rigorosamente seguida.

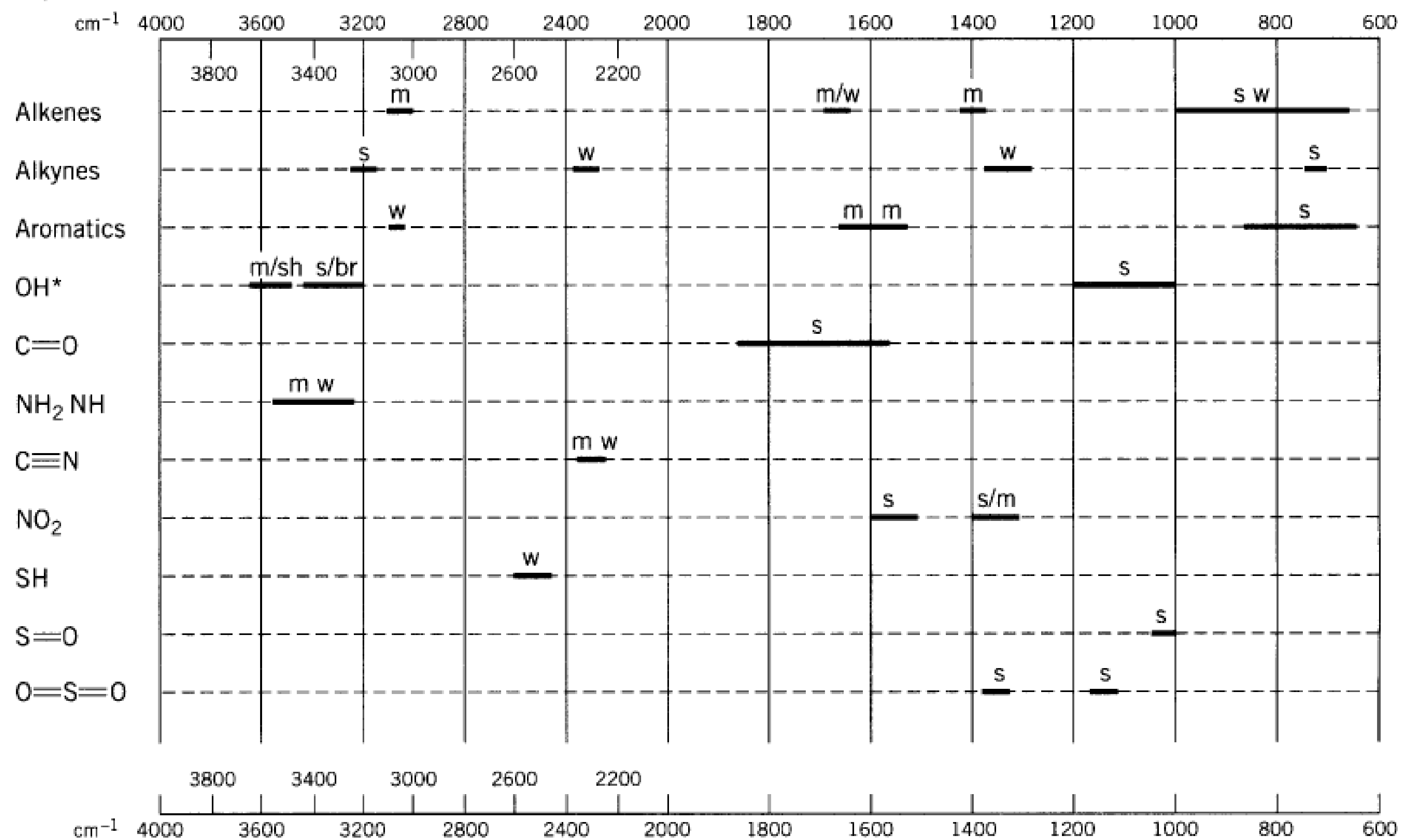
Regra de seleção - número quântico vibracional varia de uma unidade;  $\Delta v = +$  ou  $- 1$



(a)



(b)



\*Free OH, medium and sharp; bonded OH, strong and broad

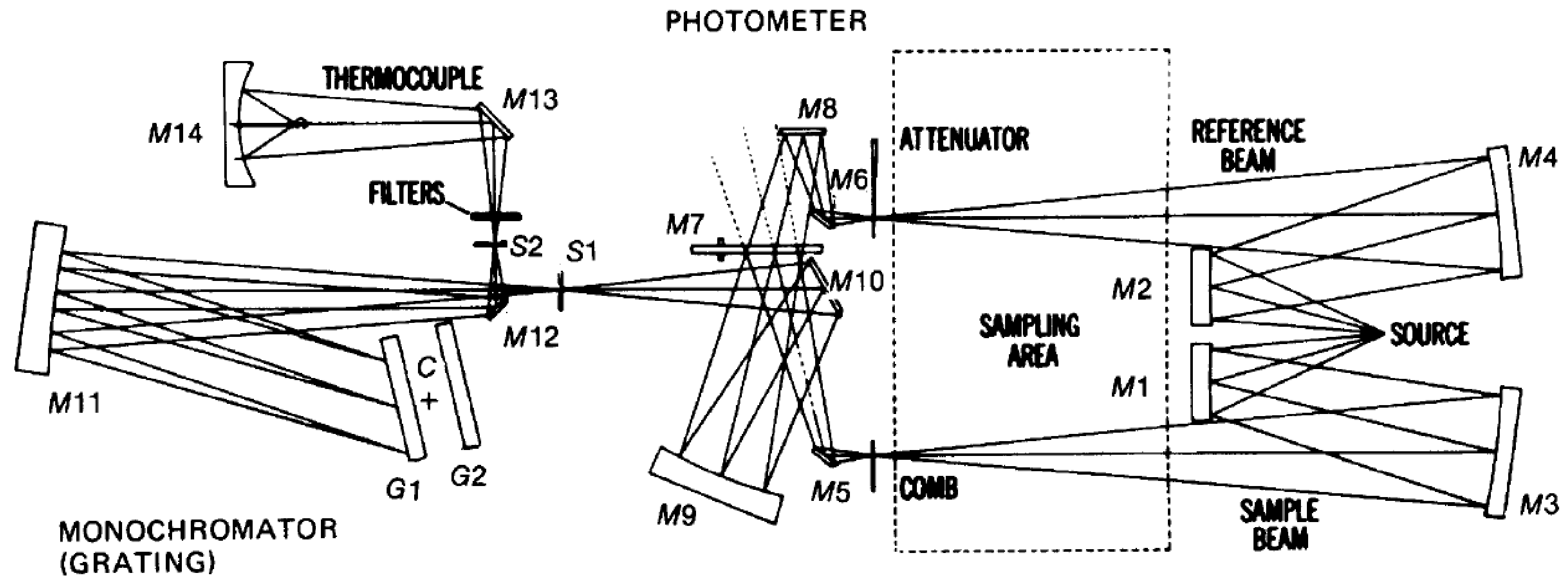
**FIGURE 3.7.** Simplified chart of several common functional groups with very characteristic absorptions. s = strong, m = medium, w = weak, sh = sharp, br = broad.



## **Instrumentação no IR**

1. Espectrofotômetros dispersivos, que empregam monocromador baseado em rede de difração;
2. Espectrofotômetros com transformada de Fourier (FT-IR), que empregam um interferômetro;

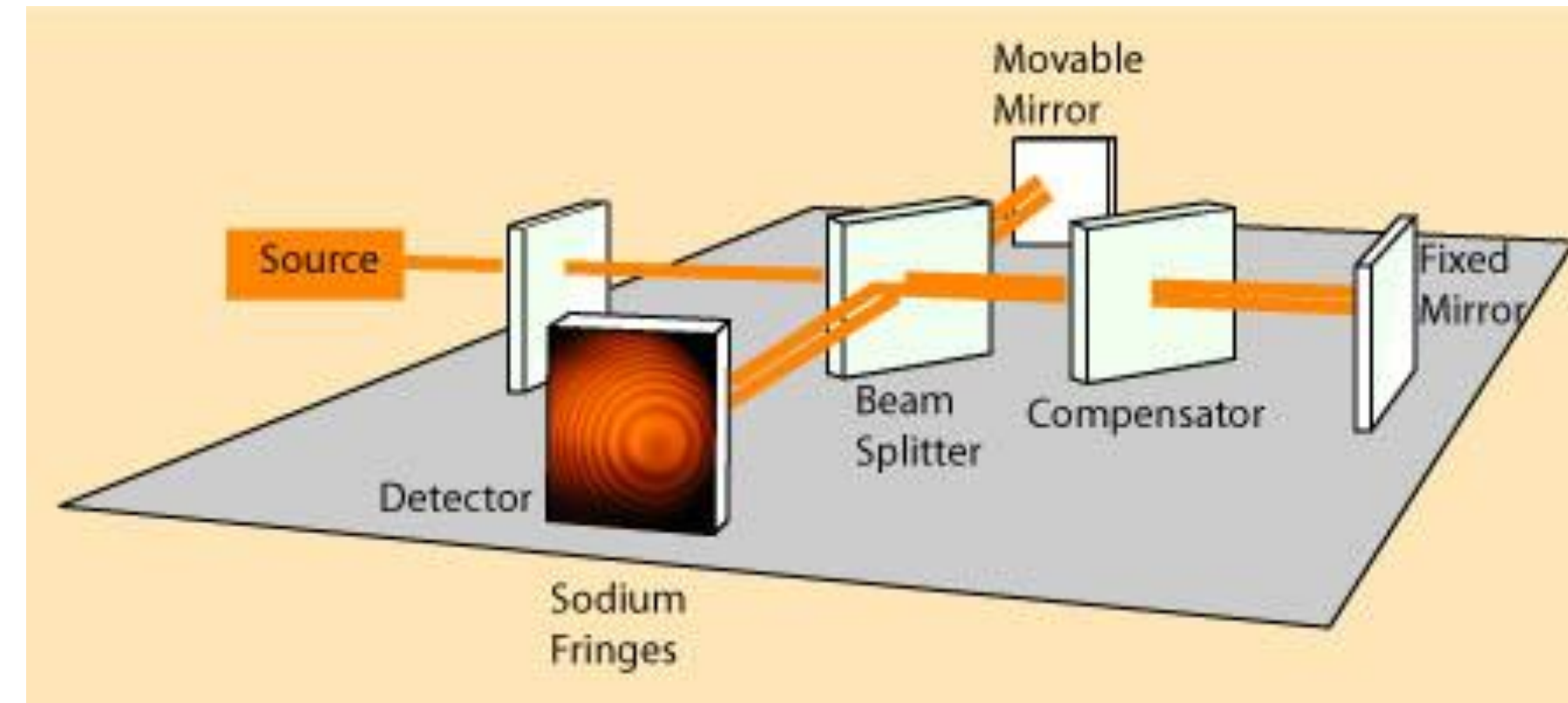
*Vantagens - FT-IR - velocidade, confiabilidade, relação sinal/ruído e conveniência.*



**FIGURE 3.4.** Optical system of double-beam IR spectrophotometer.

A fonte não apresenta muita energia perde muita potência luminosa e detector pouco sensível

# Interferômetro de Michelson - utilizado extensivamente para modular a radiação na região óptica



### **Michelson Interferometer**

The Michelson interferometer produces interference fringes by splitting a beam of monochromatic light so that one beam strikes a fixed mirror and the other a movable mirror. When the reflected beams are brought back together, an interference pattern results.

Precise distance measurements can be made with the Michelson interferometer by moving the mirror and counting the interference fringes which move by a reference point. The distance **d** associated with **m** fringes is

$$d = m\lambda/2$$



## Espectrometria no infravermelho

Na espectroscopia FTIR, uma onda de interferência é gerada por dois feixes separados por um divisor de feixes (*beam splitter*), o sinal de caráter ondulatório (interferograma) é submetido à um procedimento matemático, de modo que se obtenha um espectro que contempla uma determinada faixa de número de onda.

Quanto à fonte contínua de luz, seu espectro corresponde à sobreposição de ondas de diferentes frequências, todas em fase. Antes da movimentação do espelho ( $t=0$ ) não há diferença de fases, apresentando uma intensidade máxima de todos os números de ondas. Conforme o tempo de análise passa (considerando movimentação do espelho), interferências destrutivas ocorrem e a força do sinal converge gradualmente a zero. O gráfico resultante de intensidade de sinal por tempo é chamado de interferograma. Através da aplicação da transformada de Fourier, é possível calcular a frequência de espectro original, como apresentado pelo gráfico em vermelho (figura 7).

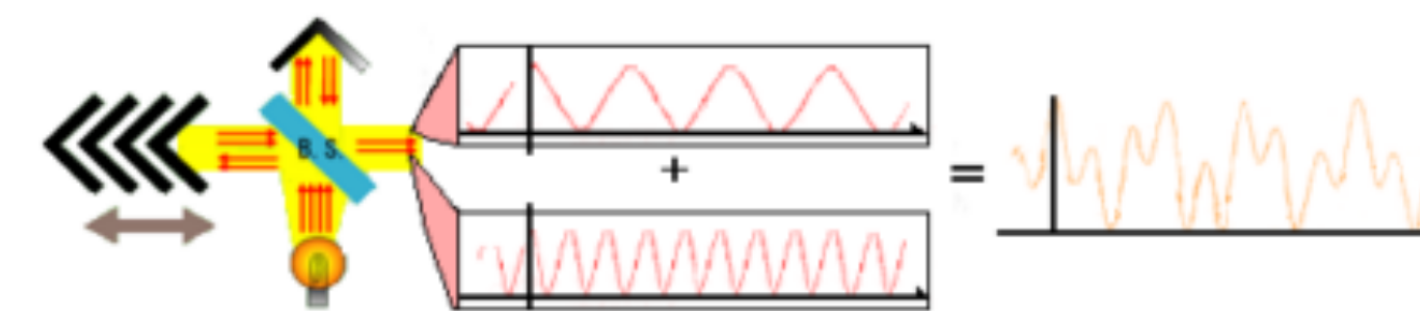


Fig. 6 Output signal of interference wave in FTIR

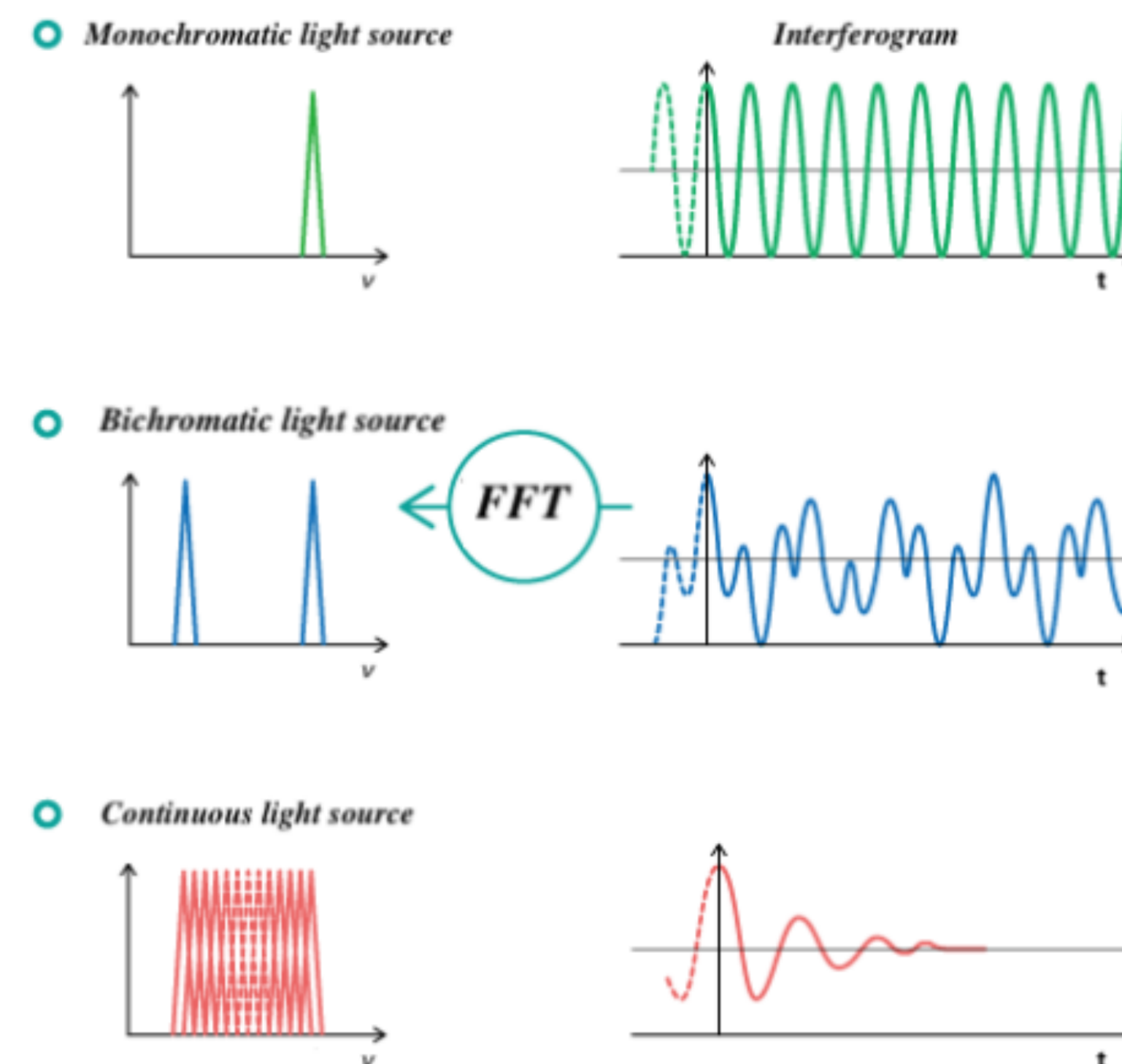
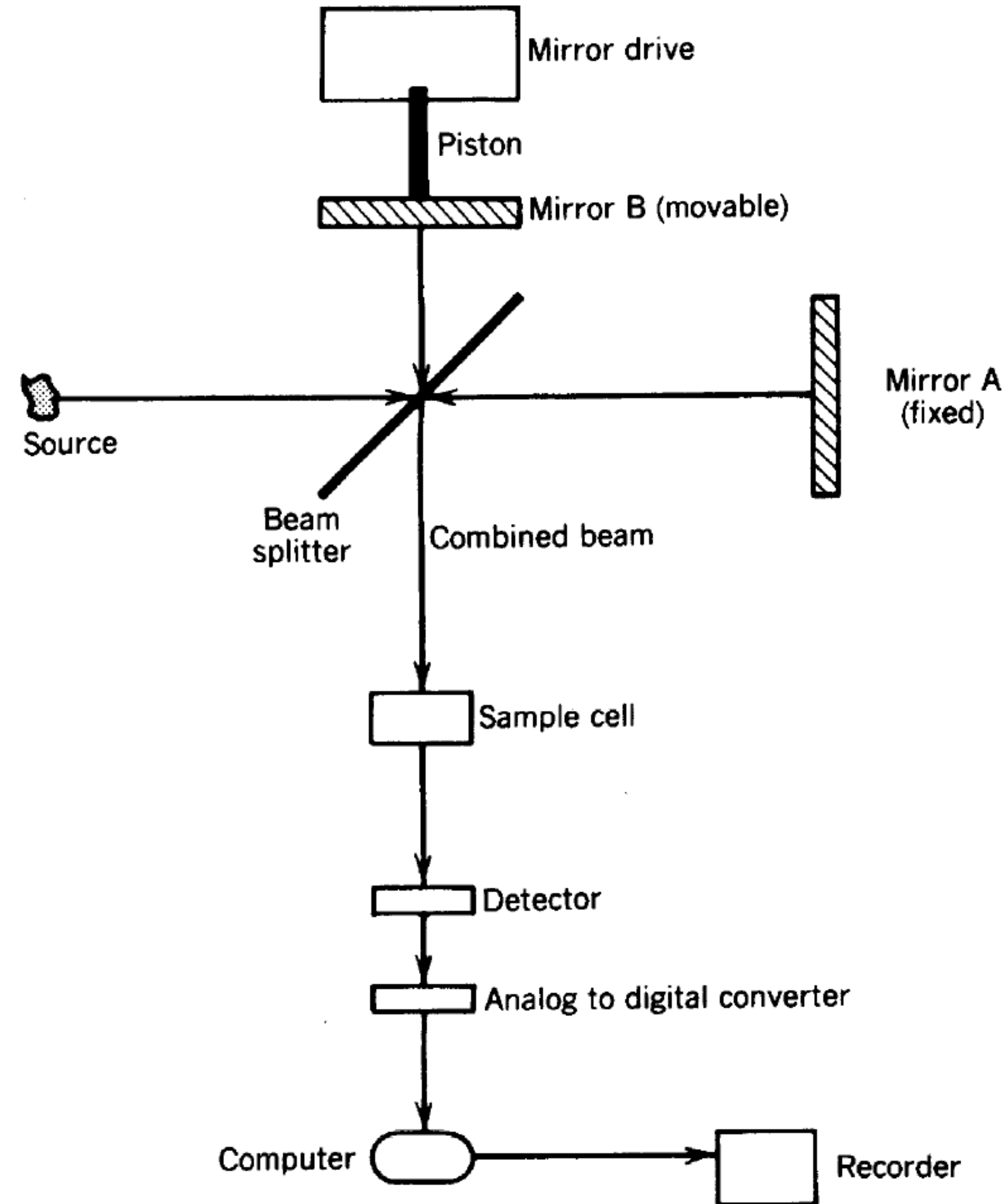


Fig. 7 Frequency spectrum obtained from interferogram

# *Espectrometria no infravermelho*

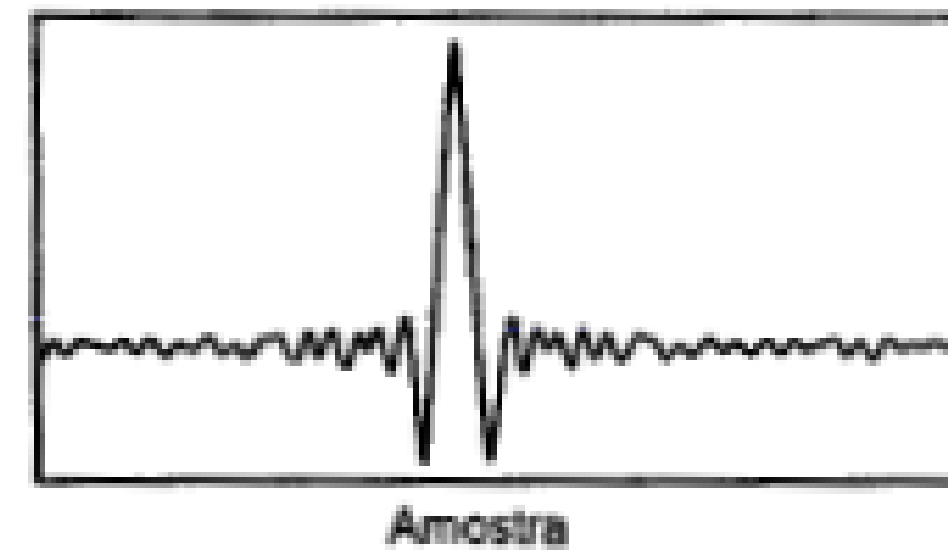
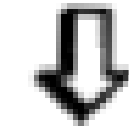


**FIGURE 3.5.** Schematic of an FT IR spectrometer.

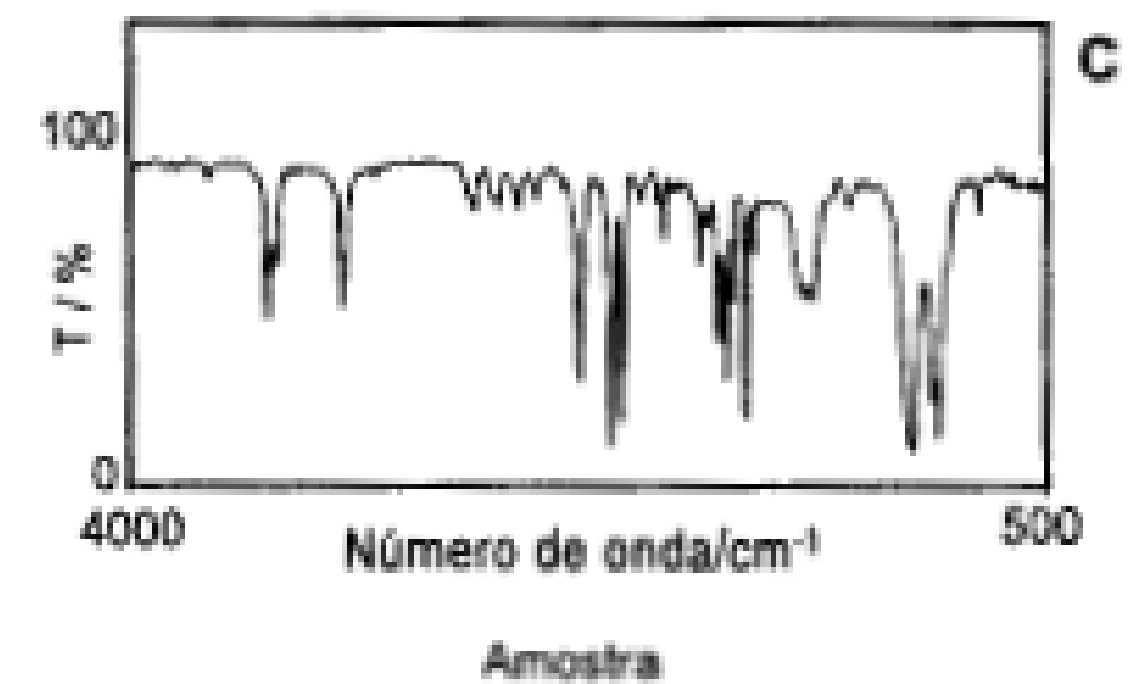
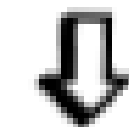
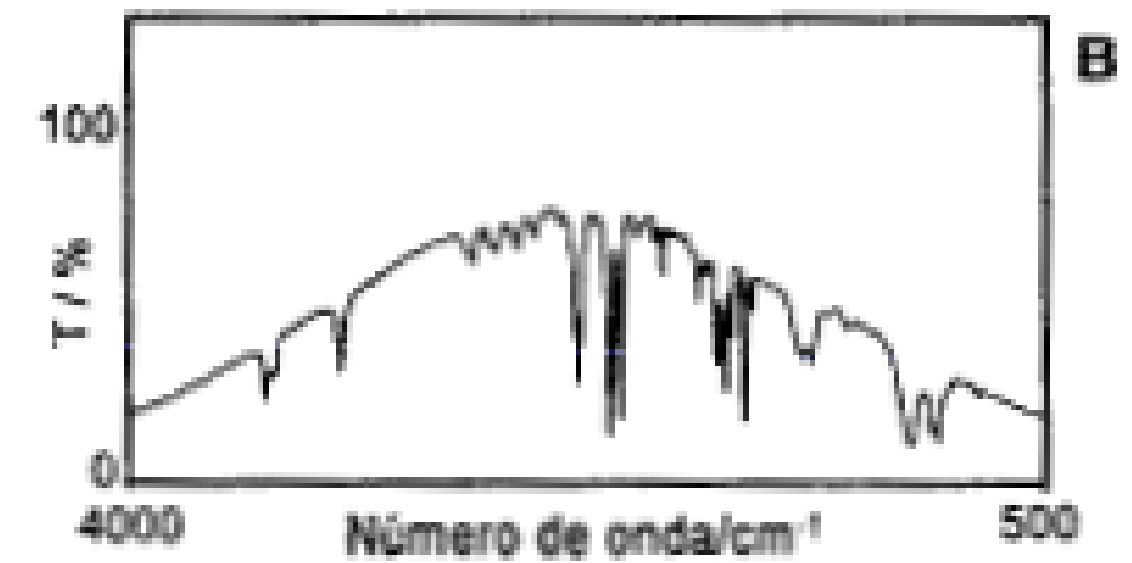
# Espectrometria no infravermelho



TF



TF





## Fontes

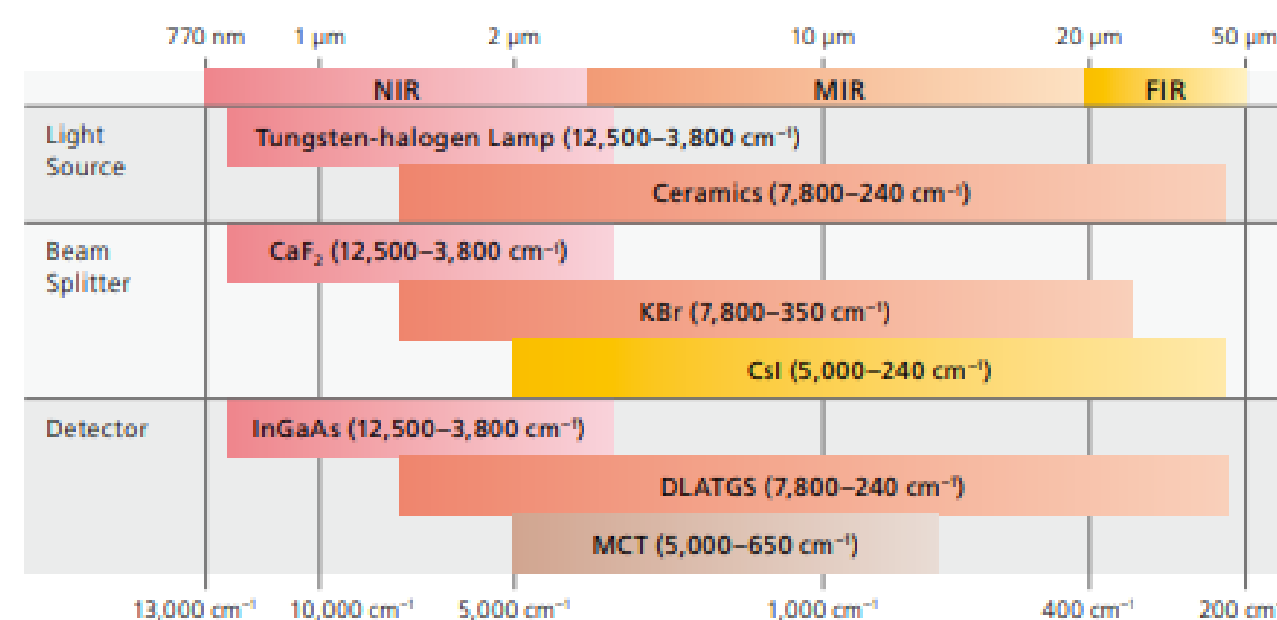
- Nernst Glower
- Fonte Globar
- Filamento incandescente (Ni-Cr)
- Arco de mercúrio
- Laser de CO<sub>2</sub>

IRTracer-100



High-energy ceramic for Middle/Far IR (Standard)

1. Óxidos de terras raras;
2. Carbetto de silício;
3. Fio de níquel-crômio, não requer manutenção e nem refrigeração;
4. Bulbo de quartzo, contendo vapor de mercúrio;
5. Útil para determinação quantitativa de inúmeras espécies.



# DETECTORES TÉRMICOS

- **Térmicos**
  - Termopar / Termopilha
  - Bolômetro / Termistores



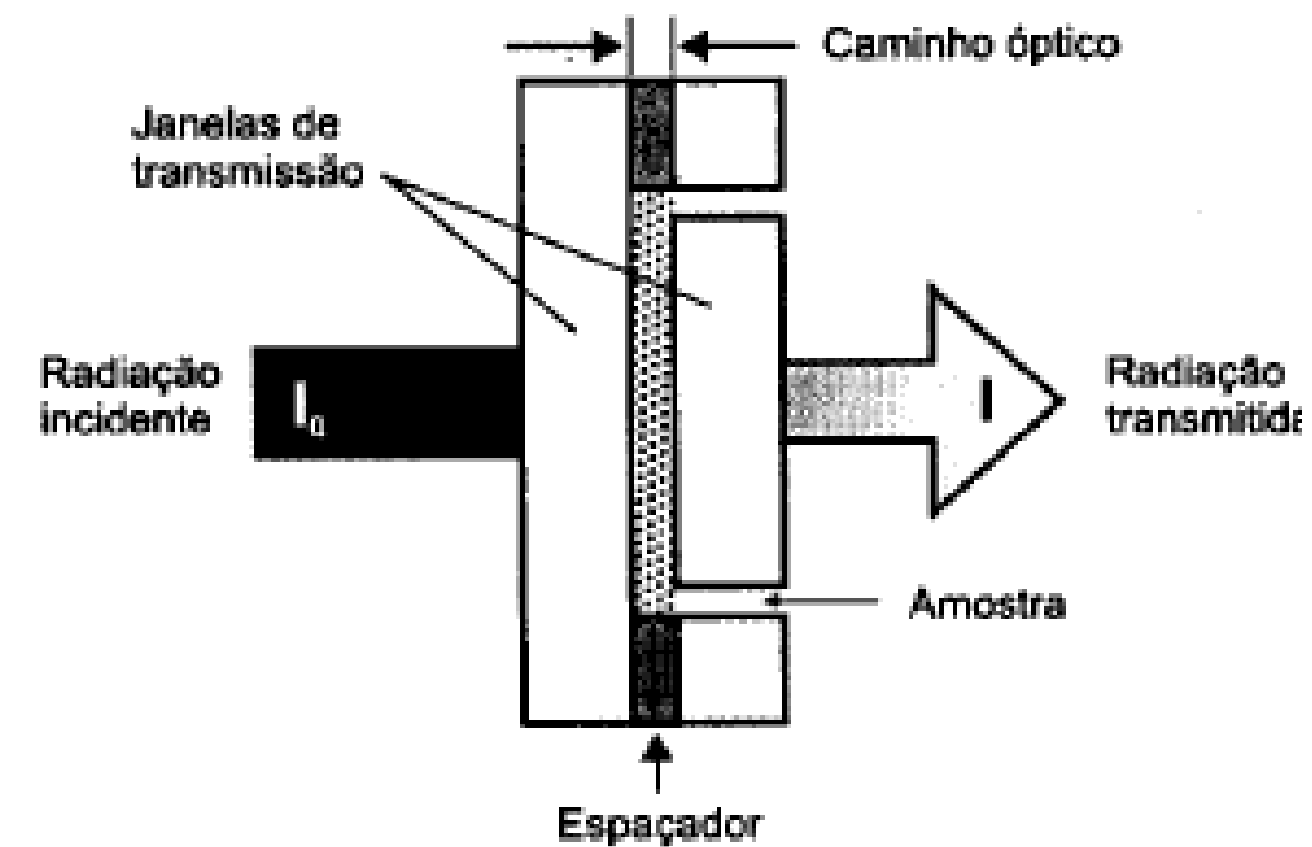
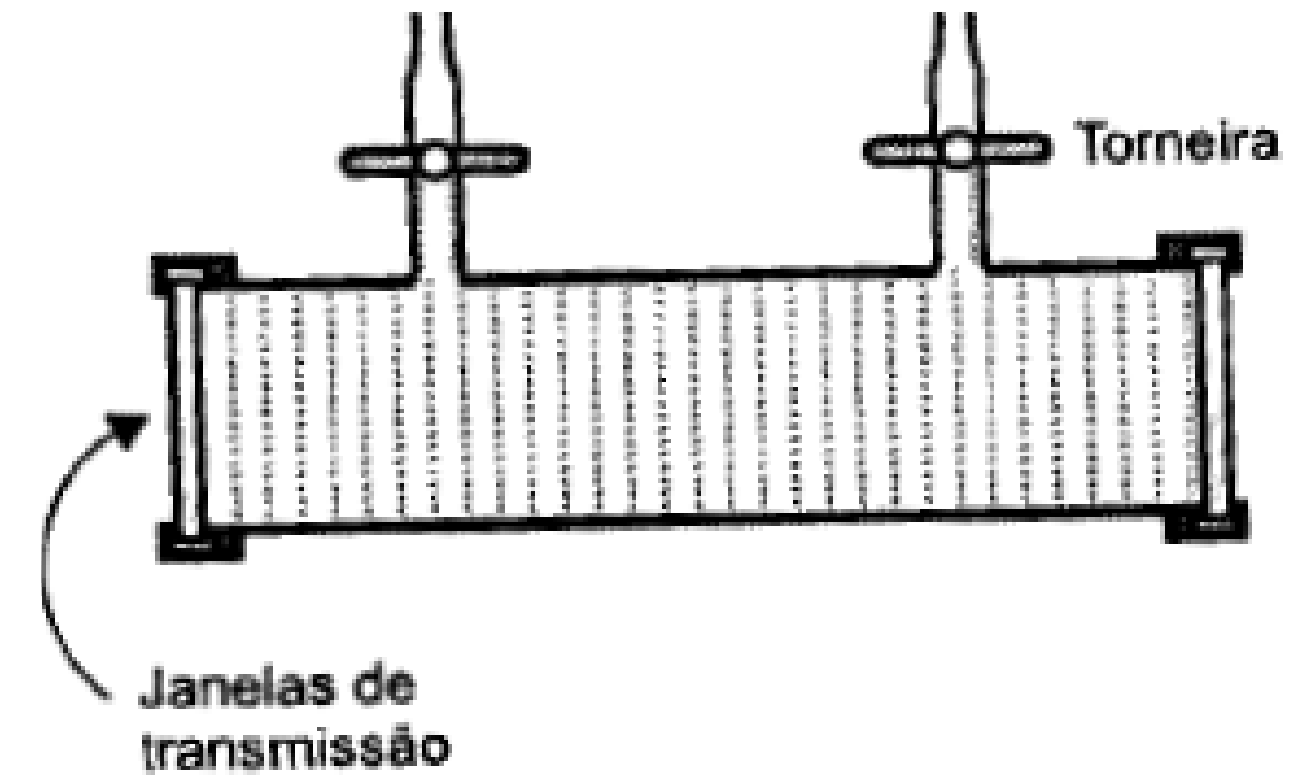
DLATGS detector with temperature control for Middle/Far IR (Standard)

- Detector Piroelétrico
- **Fotocondutor**

“Triglycine sulfate  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (usually deuterated, DTGS, and often with a fraction of the glycines replaced with alanine, DLaTGS), is the most important pyroelectric material used for IR detection systems.” Skoog

# Amostras

- Gás
- Filme (nujol,  $\text{CCl}_4$ )
  - Líquido puro
  - Emulsão
- Solução
- Pastilha (1 a 2 mg de amostra em 200 mg de KBr)





**TABELA 17-2** Materiais usuais de janelas para IR

Material da janela	Faixa de aplicação, $\text{cm}^{-1}$	Solubilidade em água, g/100 g $\text{H}_2\text{O}$ , 20 °C
Cloreto de sódio	40.000 – 625	36,0
Brometo de potássio	40.000 – 385	65,2
Cloreto de potássio	40.000 – 500	34,7
Iodeto de cézio	40.000 – 200	160,0
Sílica fundida	50.000 – 2.500	Insolúvel
Fluoreto de cálcio	50.000 – 1.100	$1,51 \times 10^{-3}$
Fluoreto de bário	50.000 – 770	0,12 (25°C)
Iodeto-brometo de tálio, KRS-5	16.600 – 250	< 0,0476
Brometo de prata	20.000 – 285	$1,2 \times 10^{-7}$
Sulfeto de zinco, Irtran-2	10.000 – 715	Insolúvel
Seleneto de zinco, Irtran-4	10.000 – 515	Insolúvel
Polietileno	625 – 30	Insolúvel

De *Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis*, P. B. Coleman, ed., Boca Raton, FL: CRC Press, 1993.



**TABELA 17-1** Principais aplicações da espectrometria no IR

<b>Regiões espectrais</b>	<b>Tipo de medida</b>	<b>Tipo de análise</b>	<b>Amostras a que se aplica</b>
IR-próximo	Reflectância difusa	Quantitativa	Materiais comerciais sólidos ou líquidos
	Absorção	Quantitativa	Misturas gasosas
IR-médio	Absorção	Qualitativa	Sólidos, líquidos ou gases puros
		Quantitativa	Misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
		Cromatográfica	Misturas complexas de líquidos, sólidos ou gases
	Reflectância	Qualitativa	Sólidos ou líquidos puros
IR-distante	Emissão	Quantitativa	Amostras atmosféricas
		Absorção	Espécies inorgânicas ou organometálicas puras