

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

Lei de Beer

$$A = \log P_{\text{solvente}} / P_{\text{solução}}$$

- Desvios instrumentais são mais comuns - devido as bandas serem mais estreitas aumentando a probabilidade de sobreposição;
- FTIR - não dispersivo, no entanto como em qualquer análise quantitativa requer o uso de curvas de calibração.

Desvantagens

- Não-obediência à Lei de Beer e a complexidade dos espectros.

Espectrometria de reflexão no IR-médio

Aplicações: amostras sólidas - filmes, fibras de polímeros, alimentos, borrachas, produtos agrícolas, dentre outros.

- Reflexão especular;
- **Reflexão difusa (DRIFTS - *diffuse-reflectance IR Fourier transform spectrometry*;**
- Reflexão interna;
- **Reflexão total atenuada ATR - (*attenuated total reflectance*).**

- Reflexão difusa (DRIFTS - *diffuse-reflectance IR Fourier transform spectrometry*;

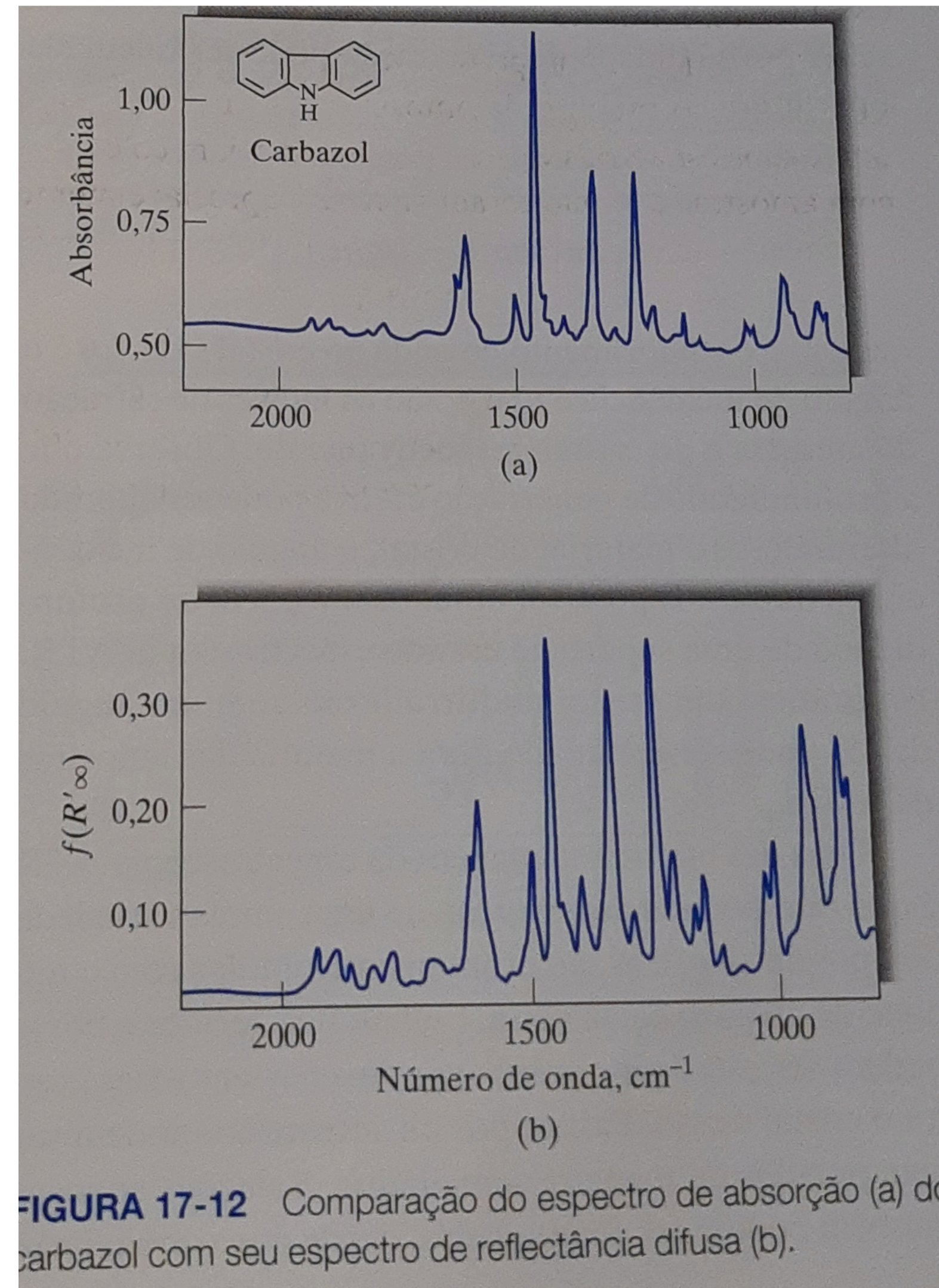
- mínimo de preparo de amostra;

- Permite que dados espectrais sejam coletados com amostras que não foram alteradas apreciavelmente em relação ao seu estado original;

*Processo complexo que ocorre quando um feixe de radiação atinge a superfície de um pó finamente dividido.

Espectrometria no infravermelho

- Reflexão difusa (DRIFTS - *diffuse-reflectance IR Fourier transform spectrometry*;



Espectrometria no infravermelho

- ATR

- Amostras difíceis de serem manipuladas - sólidos de solubilidade limitada, filmes, fios, pastas, adesivos e pós;
- Espectros semelhantes aos espectros de absorção comuns;
- *Vantagem* - mínimo de preparo de amostra

Ex: Linhas, fios, tecidos e fibras podem ser estudados pressionando-se as amostras contra um cristal denso, assim como pós ou suspensões; líquidos.

Polímeros, borrachas e outros sólidos

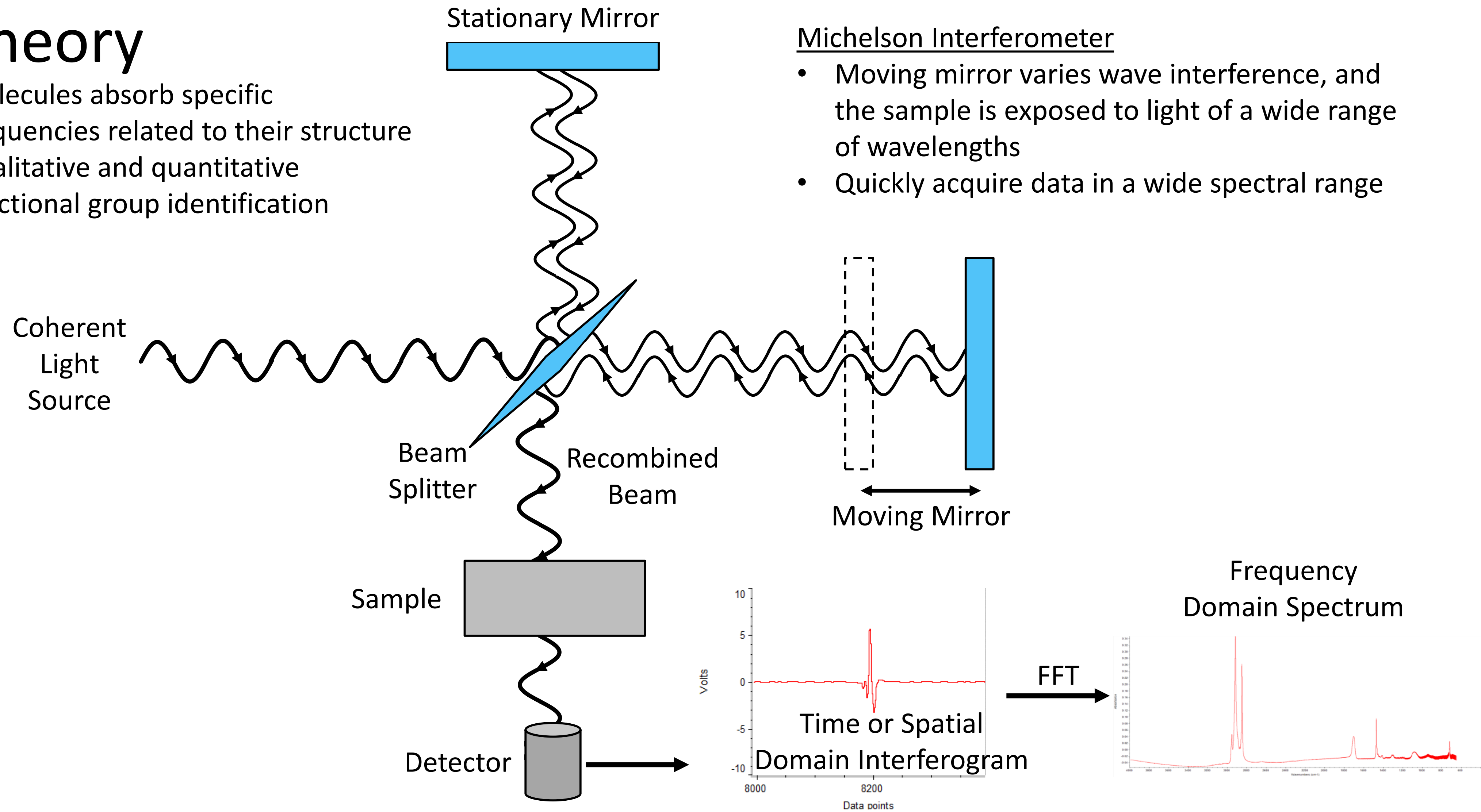
*A reflexão ocorre quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso para um meio menos denso.

Theory

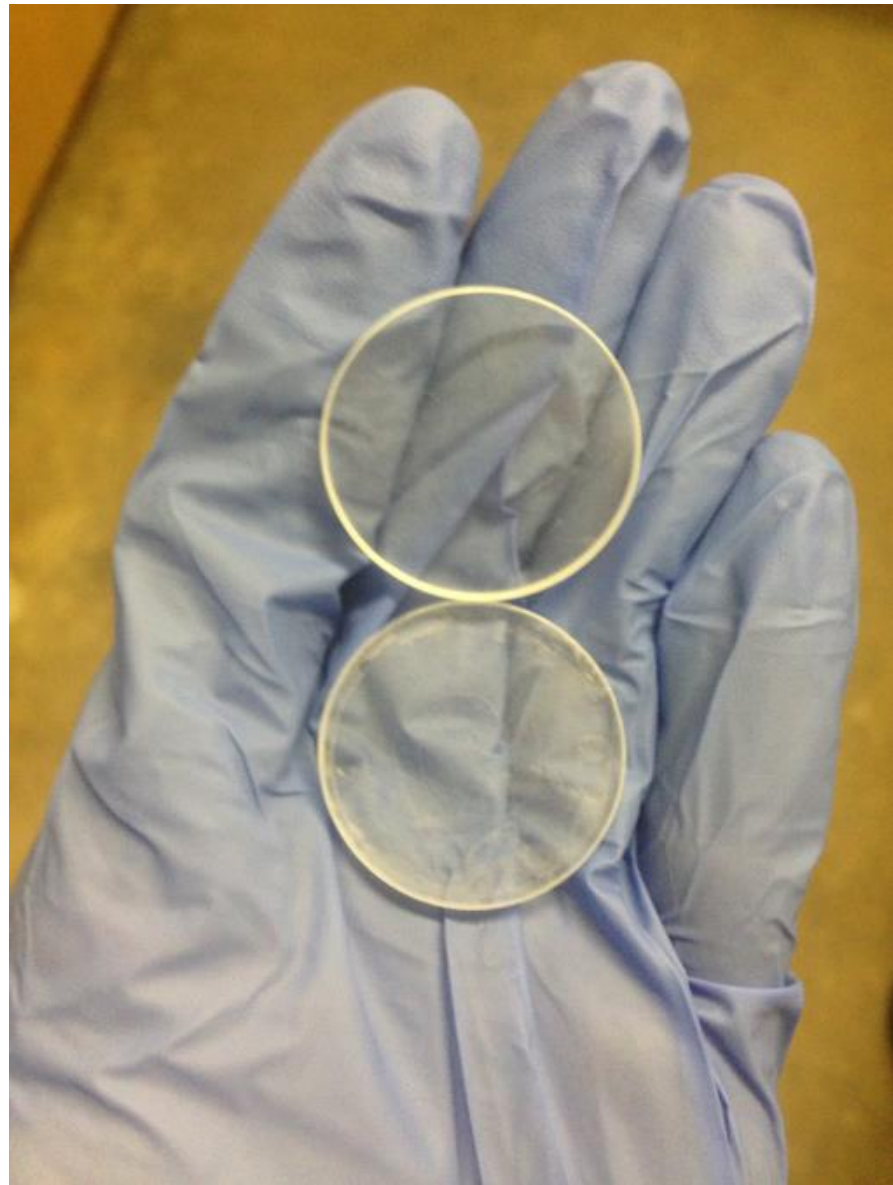
- Molecules absorb specific frequencies related to their structure
- Qualitative and quantitative functional group identification

Michelson Interferometer

- Moving mirror varies wave interference, and the sample is exposed to light of a wide range of wavelengths
- Quickly acquire data in a wide spectral range

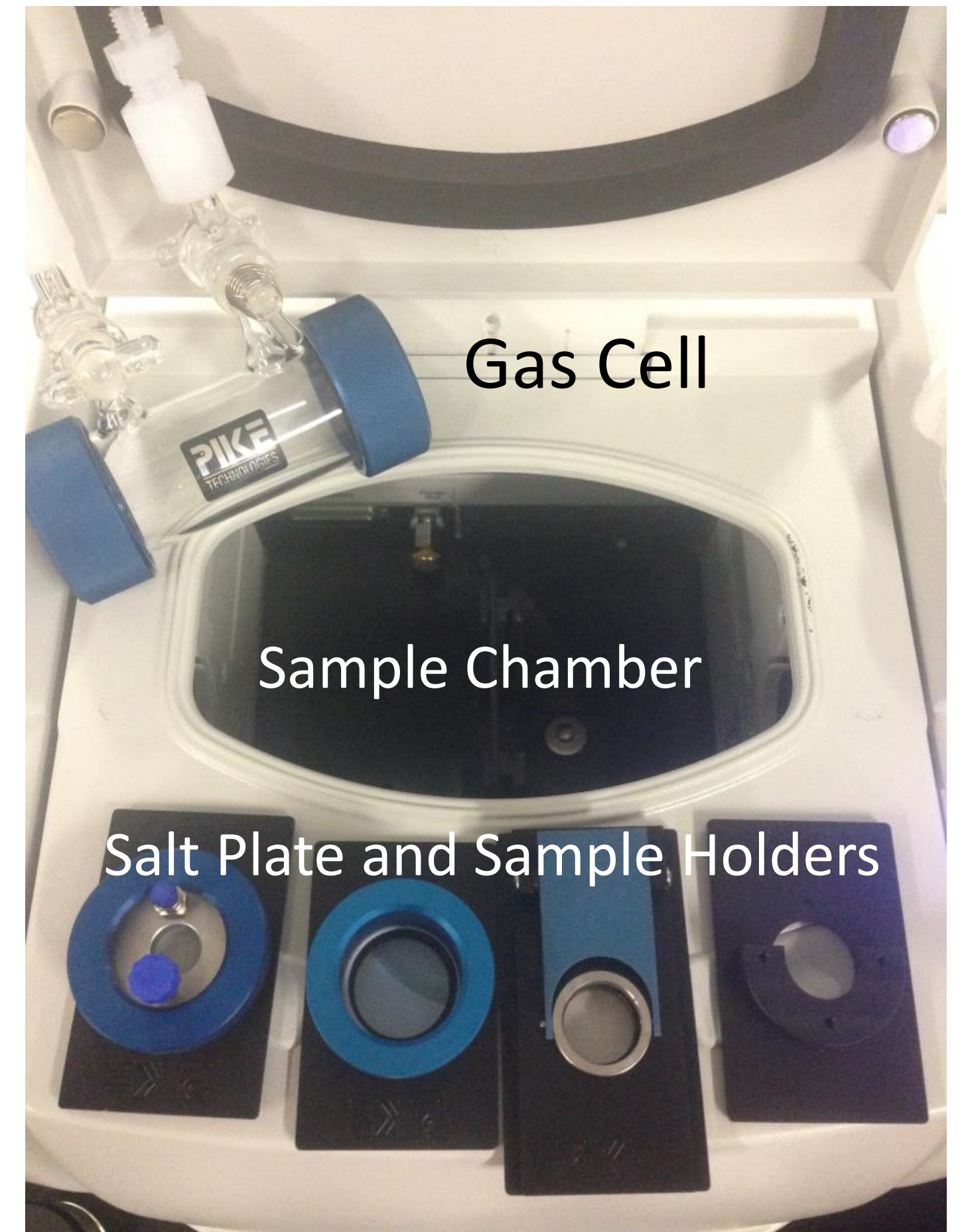
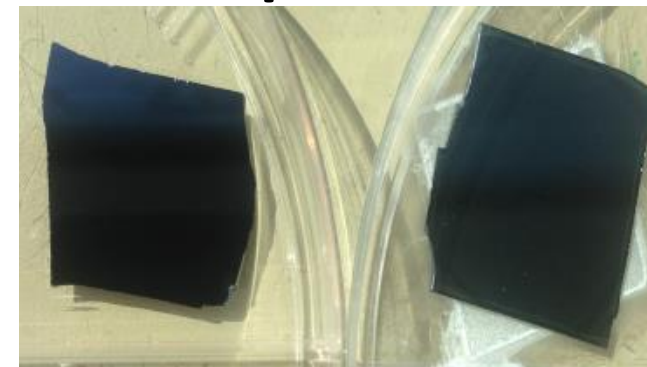
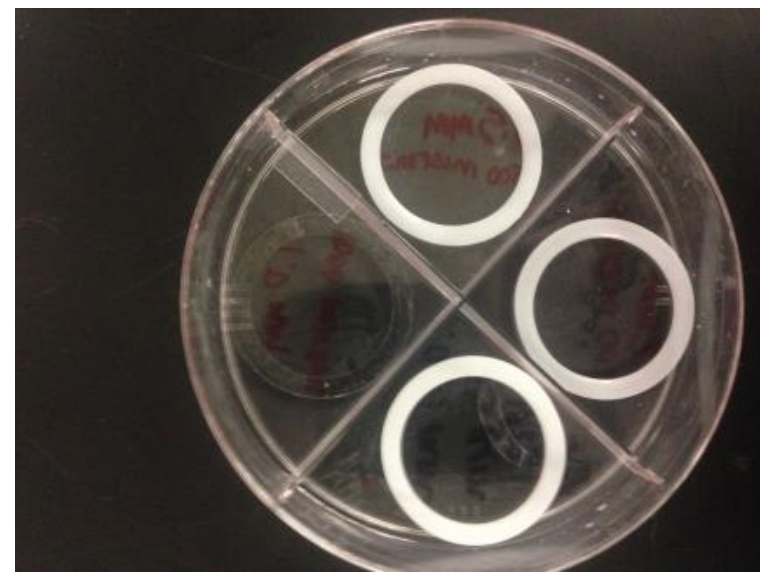


Sample Preparation



KBr Salt Plates

- Handled via edges (fragile) with gloves
- No fingerprints or water exposure, clean copiously with ethanol or acetone
- Collect a background spectrum with clean KBr plates secured in sample holder
- Place a few drops of sample solution on one salt plate, press the plates together, and collect a sample spectrum
- Use a (clean) spacer between the salt plates with sample when the path length must be known



Espectrometria no infravermelho

- ATR

<https://www.jove.com/v/10351/infrared-spectroscopy?language=Portuguese>

Comparison of ATR/transmittance FTIR combined with Beer's law and PLS to determine fipronil in matrine formulation

Cite this: *Anal. Methods*, 2013, **5**, 4790

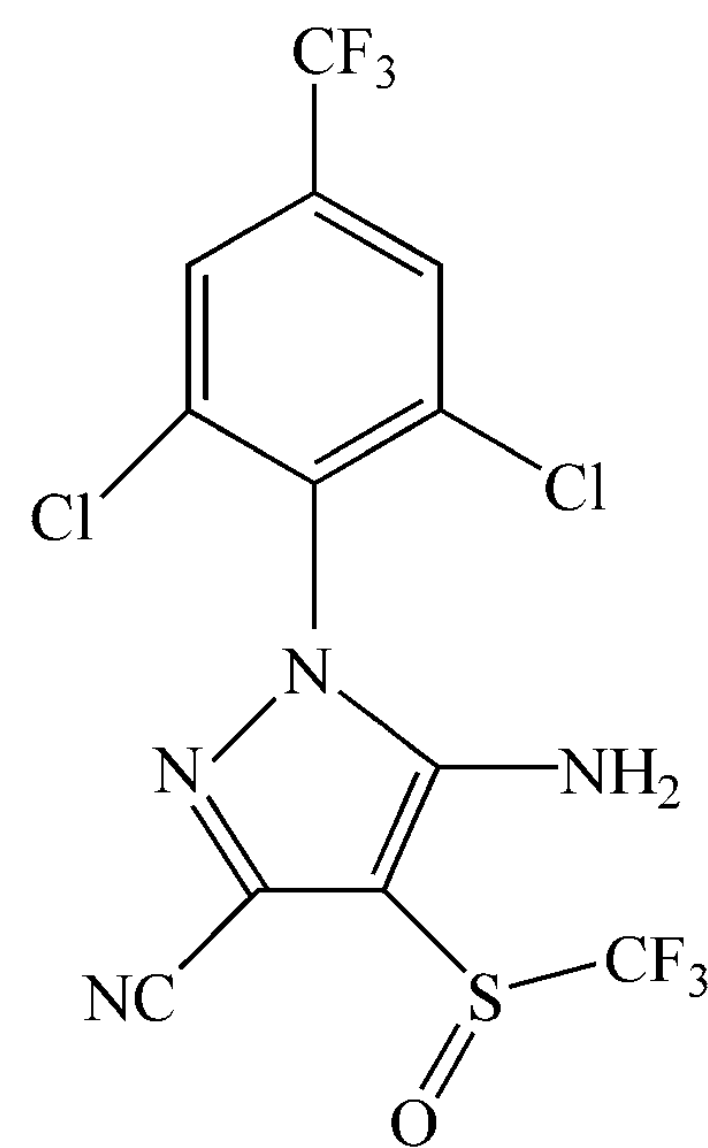


Fig. 1 Chemical structure of fipronil.

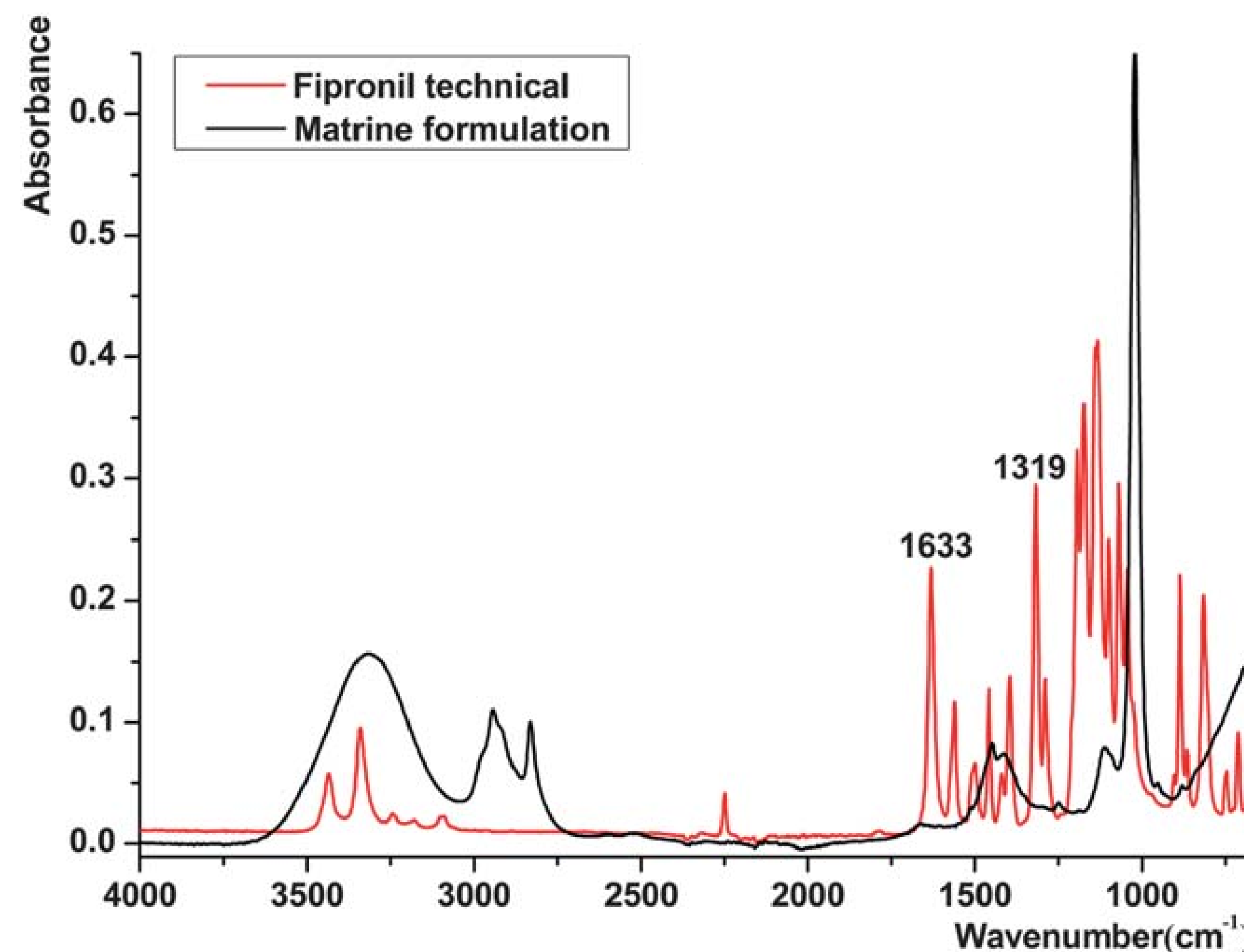


Fig. 2 Fipronil technical and blank matrine formulation obtained by ATR-FTIR.

Comparison of ATR/transmittance FTIR combined with Beer's law and PLS to determine fipronil in matrine formulation

Cite this: *Anal. Methods*, 2013, 5, 4790

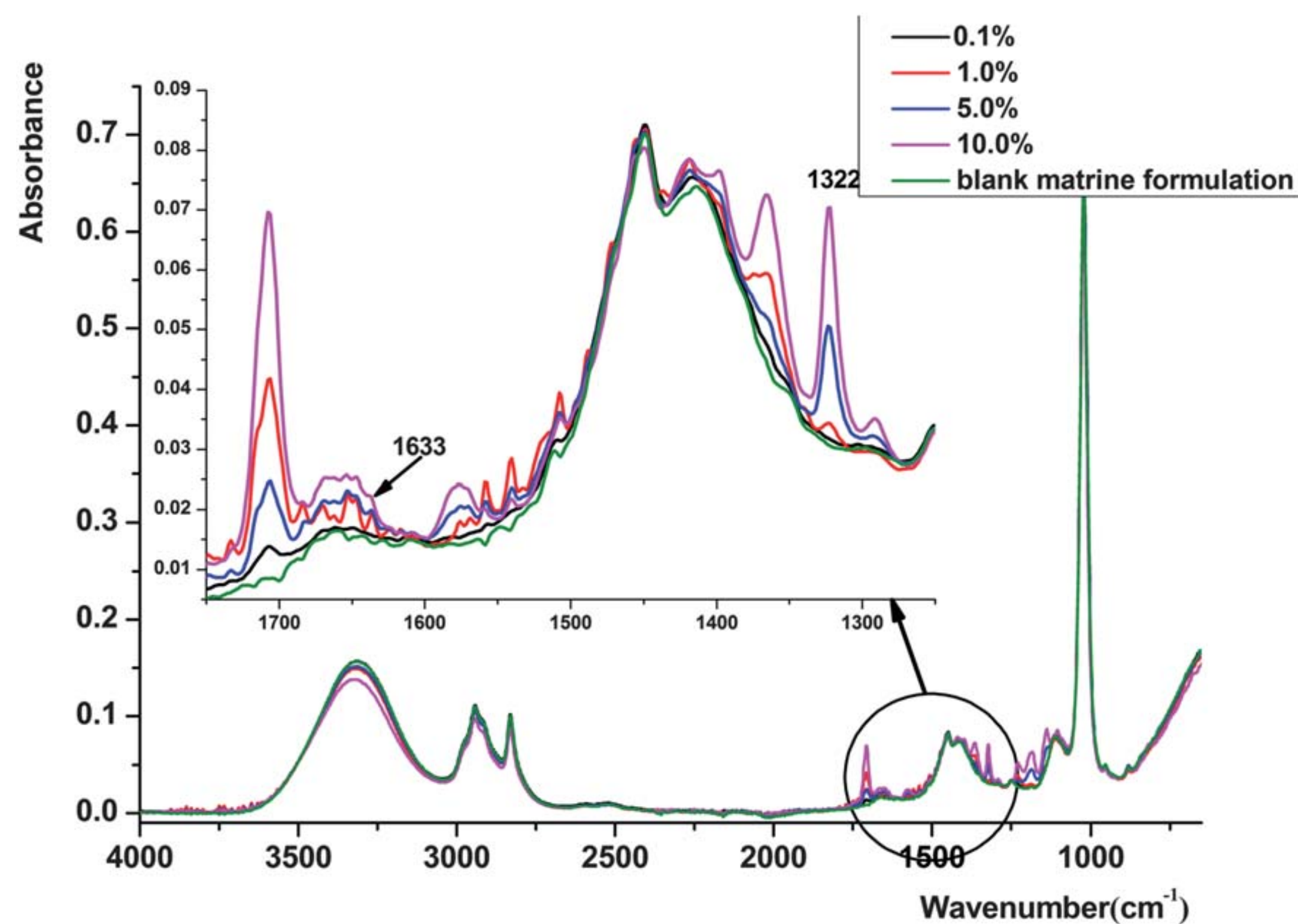


Fig. 3 Matrine blank formulation and different concentrations (0.1%, 1.0%, 5.0%, 10.0%) of fipronil fortified samples obtained by ATR-FTIR.

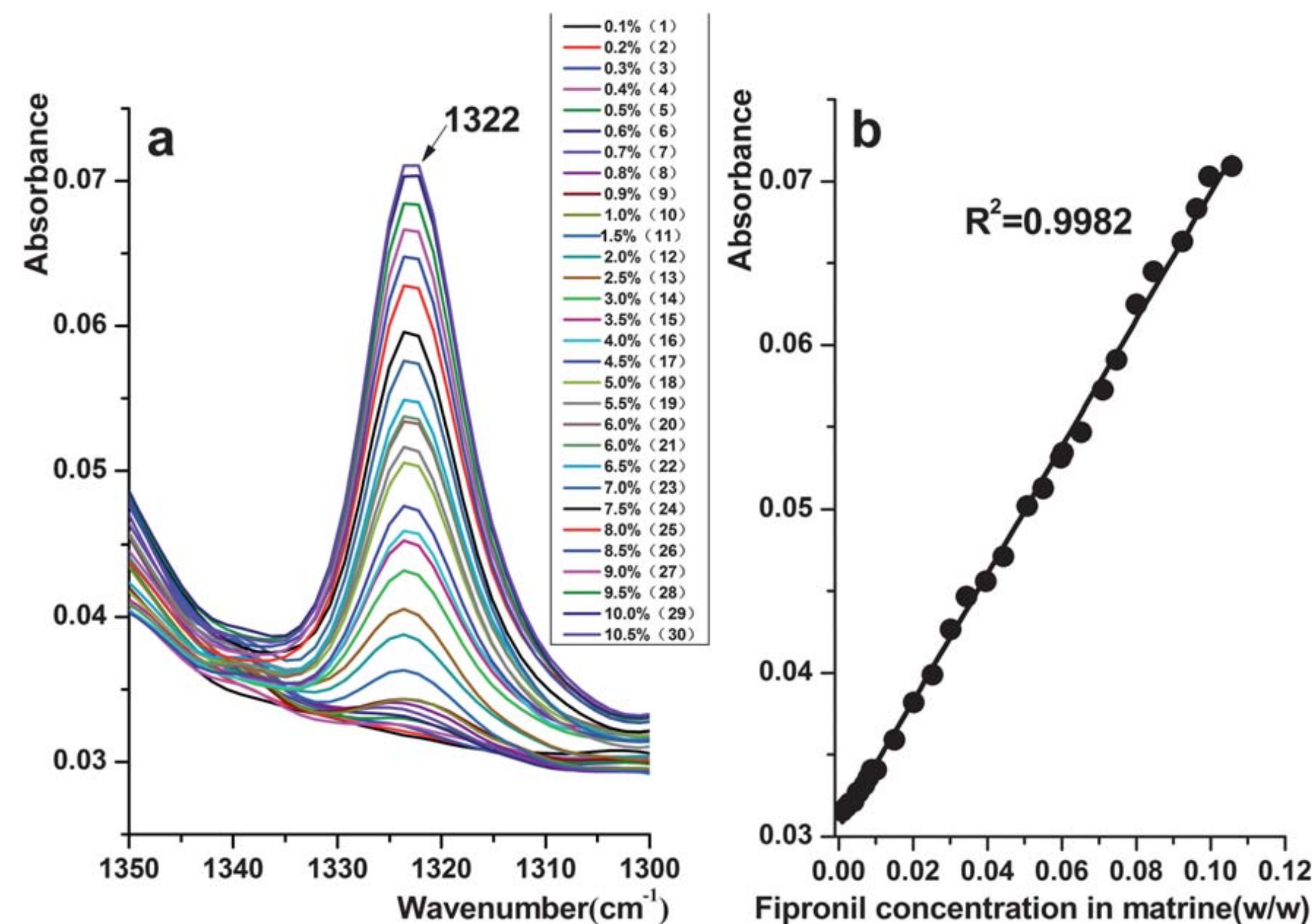


Fig. 4 Absorbance of 1322 cm⁻¹ in increasing concentration (a) and linear fitting of relation between H_{1322} and fipronil concentration (b).

Comparison of ATR/transmittance FTIR combined with Beer's law and PLS to determine fipronil in matrine formulation

Cite this: *Anal. Methods*, 2013, **5**, 4790

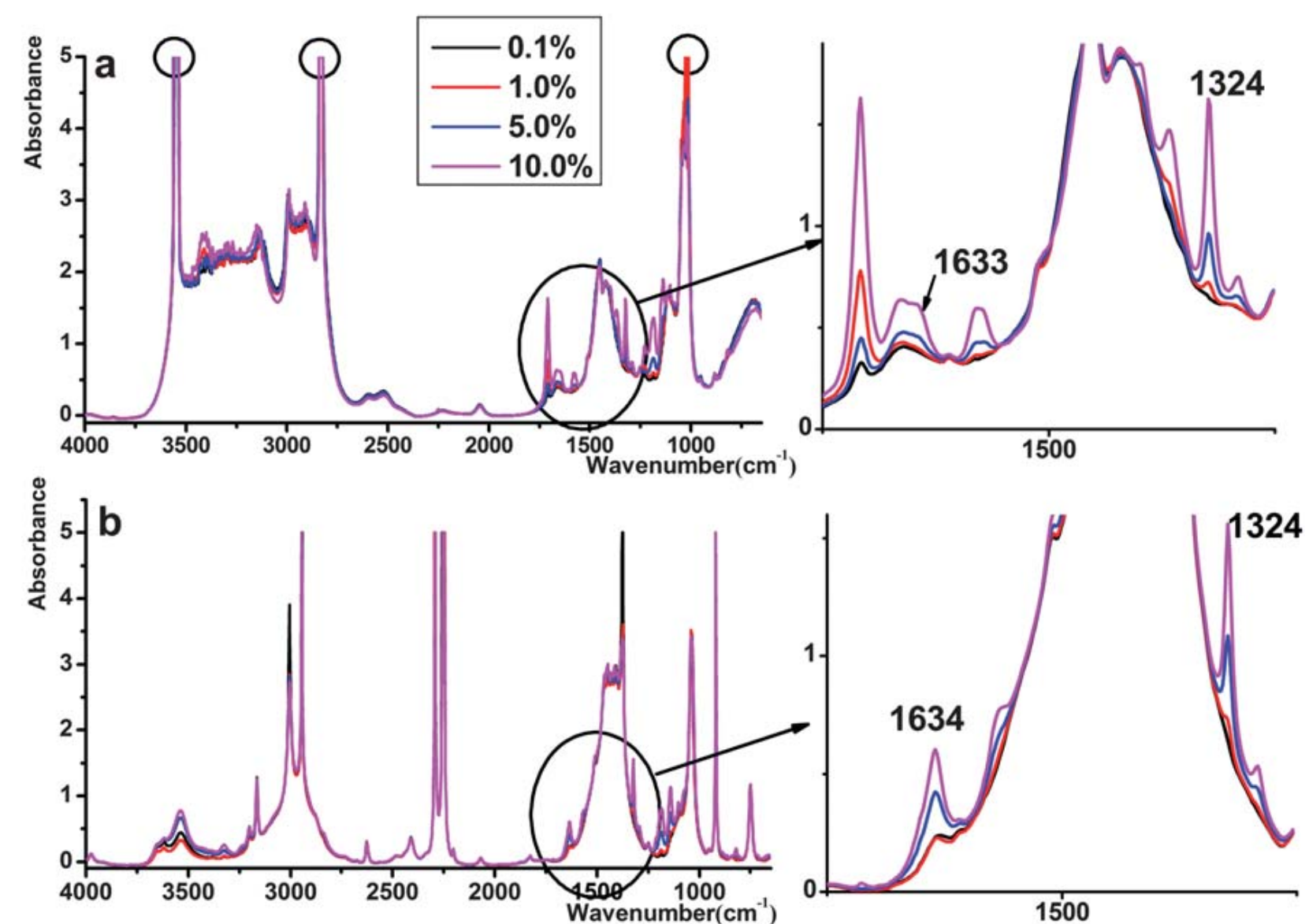


Fig. 7 Different concentrations (0.1%, 1.0%, 5.0%, 10.0%) of fipronil fortified samples: original spectra (a) and solvent-transferred spectra (b) obtained by transmittance FTIR.

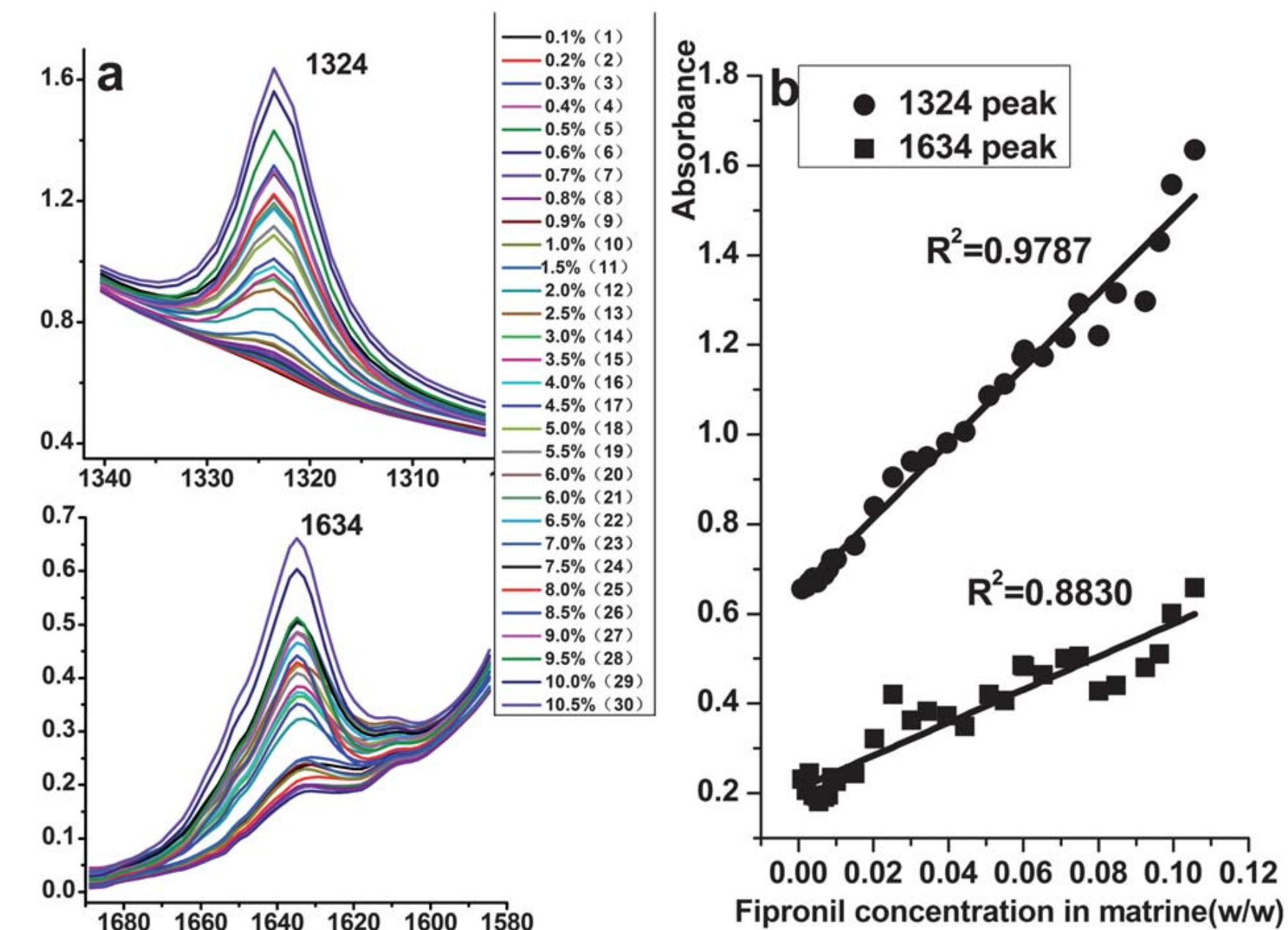


Fig. 8 Absorbance of 1324 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ in increasing concentration (a) and linear fitting of relation between H_{1324} , H_{1634} and fipronil concentration (b).

Comparison of ATR/transmittance FTIR combined with Beer's law and PLS to determine fipronil in matrine formulation

Cite this: *Anal. Methods*, 2013, **5**, 4790

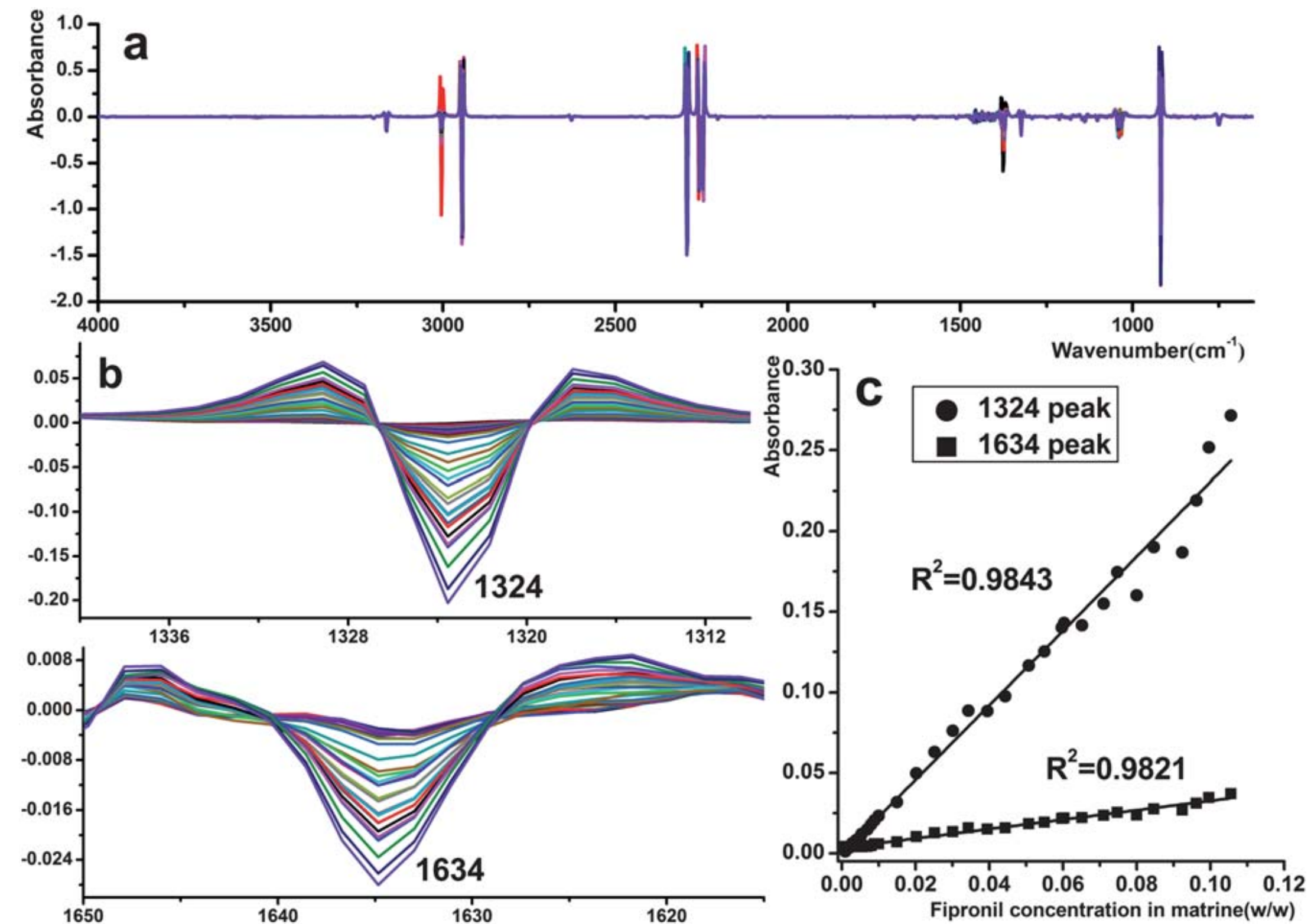


Fig. 9 Second derivative spectra of all samples (a); the absorbance of 1324 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹ in increasing concentration (b) and linear fitting of relation between H_{1324} , H_{1634} and fipronil concentration (c).

Determinação simultânea de amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo em alimentos via espectrofotometria UV-VIS e métodos de calibração multivariada

Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food by spectrophotometry UV-VIS and multivariate calibration methodology

Mara Eliza dos SANTOS¹, Ivo Mottin DEMIATE², Noemi NAGATA^{3*}

Resumo

Os corantes sintéticos são usualmente adicionados a alimentos industrializados para conferir e restaurar a cor obtendo-se a qualidade estética desejada. Em função destes aspectos e do potencial toxicológico que alguns corantes podem apresentar, o controle de qualidade destes compostos é de fundamental importância. Neste trabalho, foi estudado o potencial das metodologias matemáticas como o princípio da aditividade, espectrofotometria derivativa e técnica multivariada (Regressão por Mínimos Quadrados Parciais - PLSR) na determinação simultânea de dois corantes alimentícios: Amarelo Crepúsculo (AC) e Amarelo Tartrazina (AT), extraídos com lã natural. Estas metodologias foram avaliadas e comparadas em função das suas capacidades de previsão, sendo que o modelo PLSR otimizado (faixa espectral de 305 a 645 nm, empregando-se 1ª derivada como transformação dos dados e 2 componentes principais) apresentou o menor valor de Raiz Quadrada da Soma dos Erros de Previsão (RMSEP) (AT = 0,191 e AC = 0,102). A faixa de concentração estudada foi de 1,0 a 16,0 mg.L⁻¹ para AC e de 2,0 a 22,0 mg.L⁻¹ para AT. O conjunto de validação externa apresentou erros relativos médios de 1,97% para AC e 1,39% para AT. A aplicação desta metodologia em amostras reais mostrou que em todas as amostras analisadas as concentrações destes corantes estavam de acordo com os limites estabelecidos pela legislação brasileira.

Palavras-chave: PLS; primeira derivada; princípio da aditividade; corantes sintéticos.

Determinação simultânea de amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo em alimentos via espectrofotometria UV-VIS e métodos de calibração multivariada

Simultaneous determination of tartrazine and sunset yellow in food by spectrophotometry UV-VIS and multivariate calibration methodology

Mara Eliza dos SANTOS¹, Ivo Mottin DEMIATE², Noemi NAGATA^{3*}

Considerando-se que as únicas espécies responsáveis pela absorção na região de 402 e 460 nm sejam os corantes de interesse, a aplicação da aditividade da lei de Beer ($A = \epsilon bc$) pode ser obtida pela junção dos dados (Tabela 1), a qual permite obter uma equação que engloba a influência do corante AT e AC no comprimento de onda 402 nm (Equação 3) e outra em 460 nm (Equação 4), respectivamente.

$$A_{402} = 0,823 c_{AT} + 1,449 c_{AC} \quad (3)$$

$$A_{460} = 0,424 c_{AT} + 2,819 c_{AC} \quad (4)$$

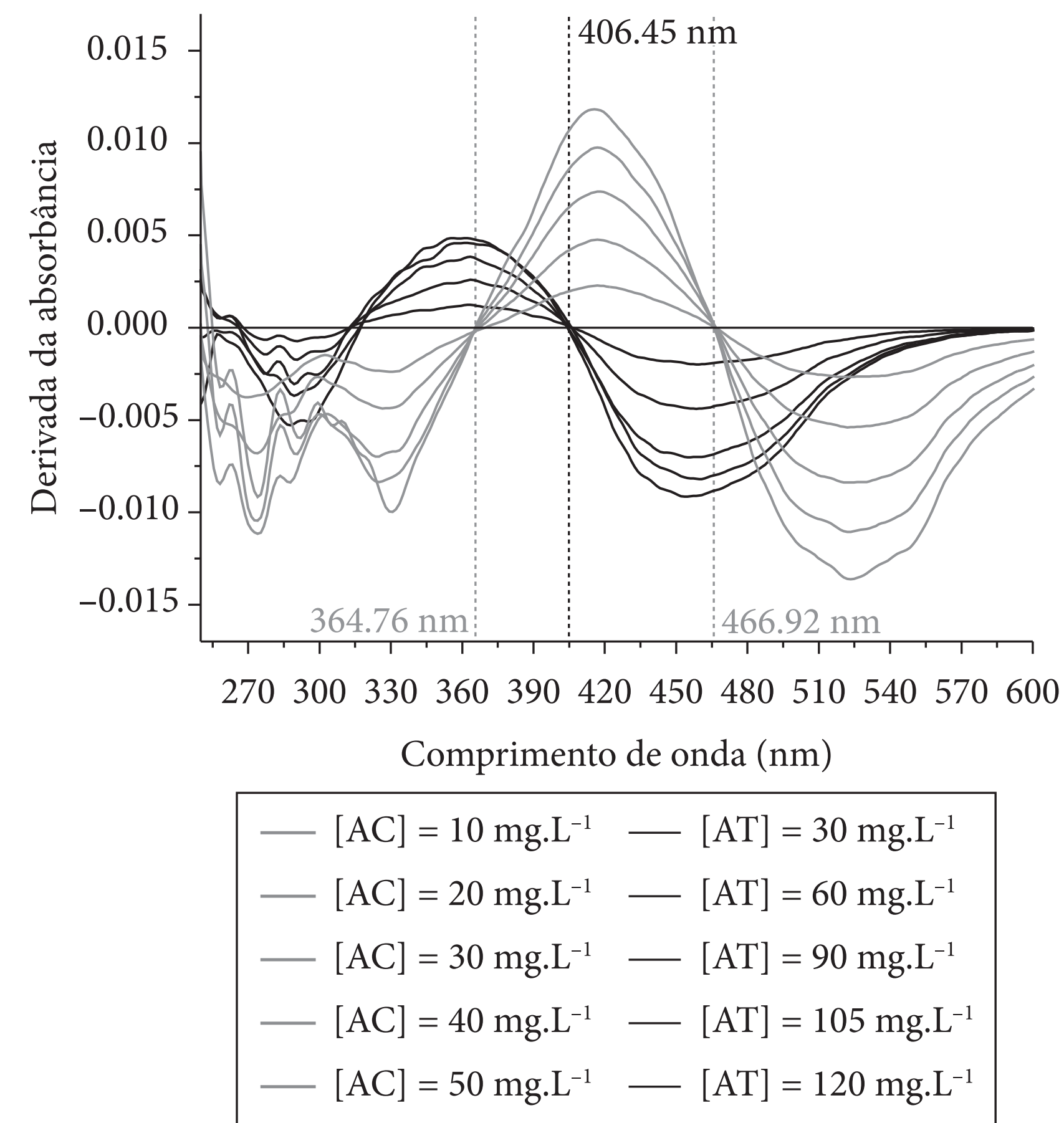


Figura 2. Espectros derivados e alisados dos corantes AT e AC em diversas concentrações.

Conceitos importantes

- Analito -
- Matriz
- Amostra = Analito + Matriz
- Interferente
- Branco
- Background / sinal de fundo
- Análise
- Determinação

Conceitos importantes

- Figuras de mérito
 - Seletividade - sensibilidade (*slope*)
 - Limites de detecção e quantificação
 - Linearidade (calibração)
 - Precisão
 - Exatidão
 - Robustez
 - Parâmetros de aceitabilidade

- **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.

Conceitos importantes

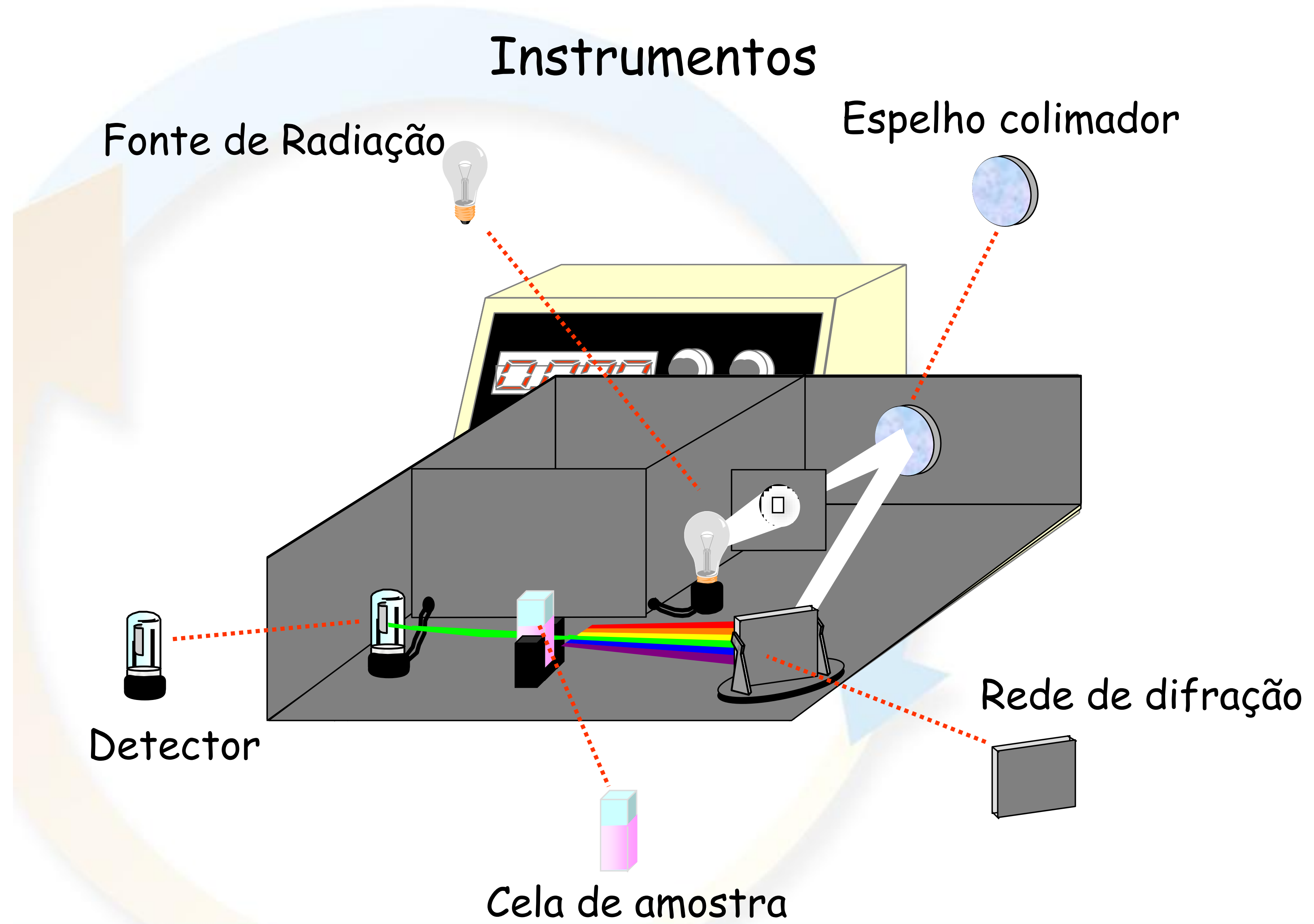
Componentes de instrumentação ótica

- Esquema geral
- Fontes de radiação
- Seletores de comprimento de onda
- Compartimento de amostra
- Transdutores de radiação (detectores)
- Tipos de instrumentos óticos

Conceitos importantes

- 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.

Conceitos importantes



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

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

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

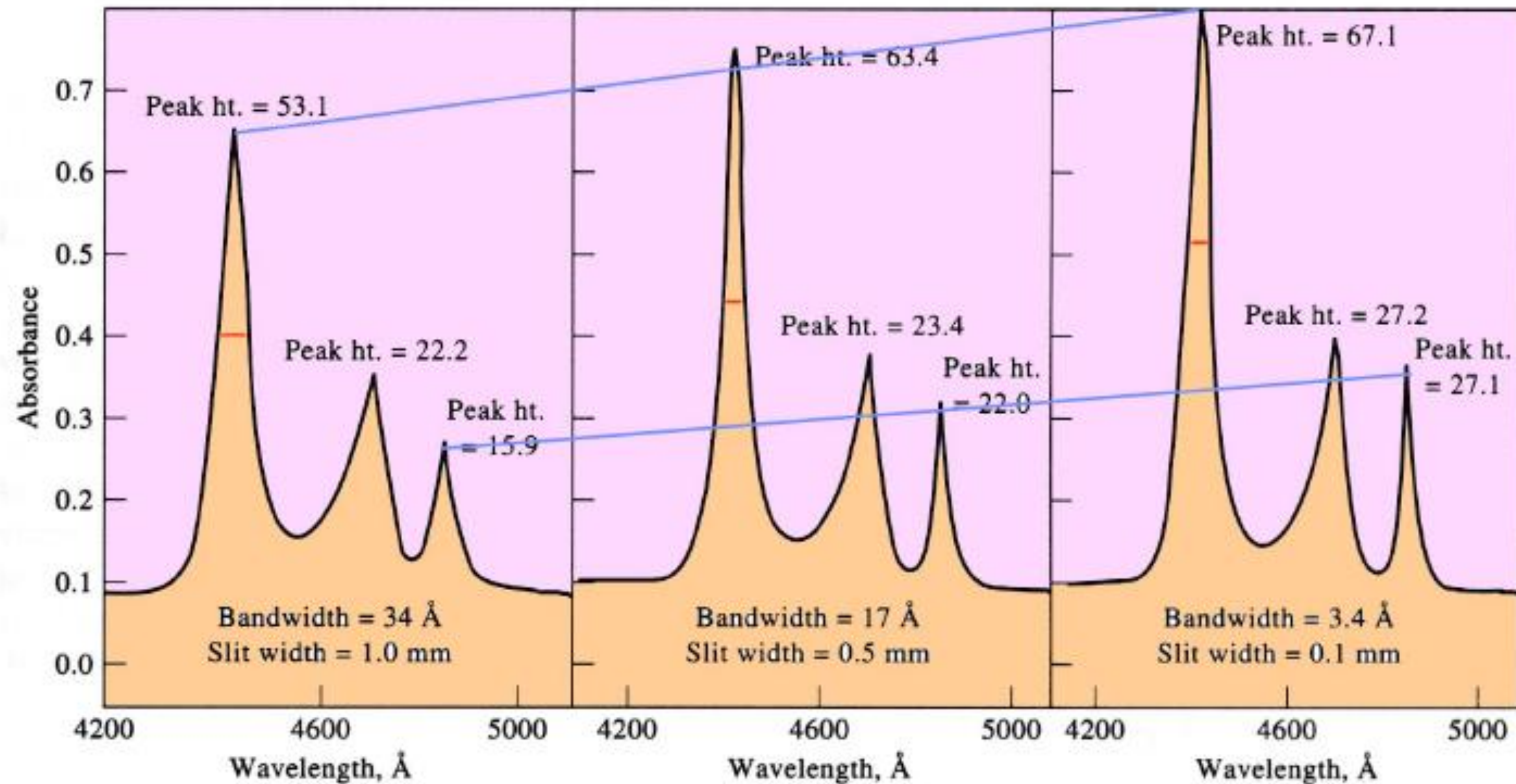
$$A_{total}^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} + \dots + A_n^{\lambda_2}$$

⋮

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

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



Transições Eletrônicas

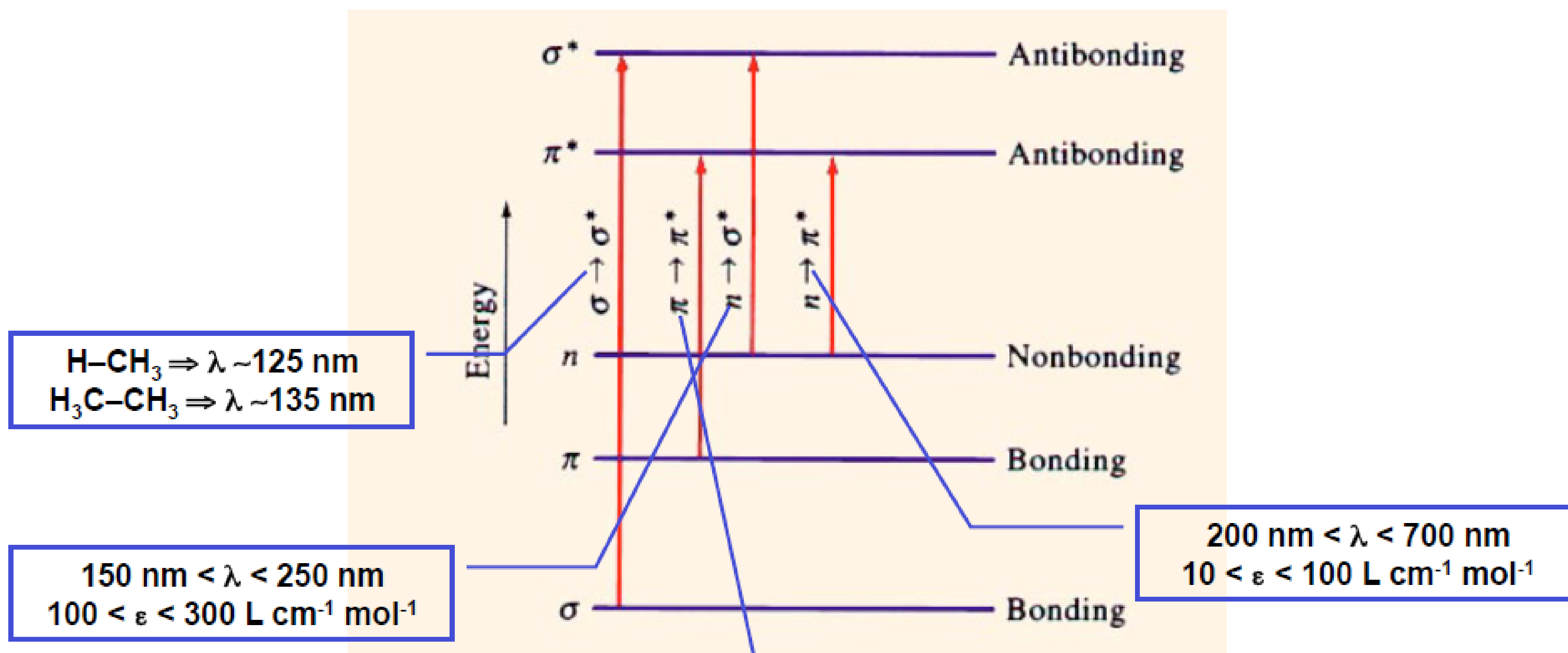


TABLE 14-2 Absorption by Organic Compounds Containing Heteroatoms with Nonbonding Electrons

Compound	λ_{max} nm	ϵ_{max}
CH_3OH	167	1480
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	2520
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
CH_3NH_2	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

Deslocamentos com o Aumento da Polaridade do Solvente

- **Transições $n \rightarrow \pi^*$**
 - Deslocamento *hipsocrômico* (deslocamento para o azul)
 - De comprimento de onda maior para comprimento de onda menor
 - Devido a maior solvatação do par de elétrons n não ligado e o abaixamento da energia do orbital n e o estado excitado (π^*) não é afetado
 - Maiores efeitos em solventes hidroxilados \rightarrow ligações de hidrogênio
- **Transições $\pi \rightarrow \pi^*$**
 - Deslocamento *batocrômico* (deslocamento para o vermelho)
 - De comprimento de onda menor para comprimento de onda maior
 - As forças de atração de polarização tendem a abaixar os dois estados, sendo mais efetivo para o estado excitado \rightarrow menores diferenças de energia