

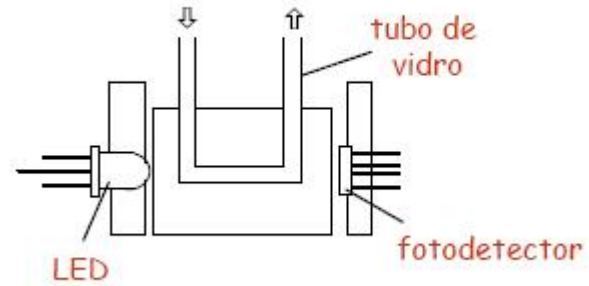
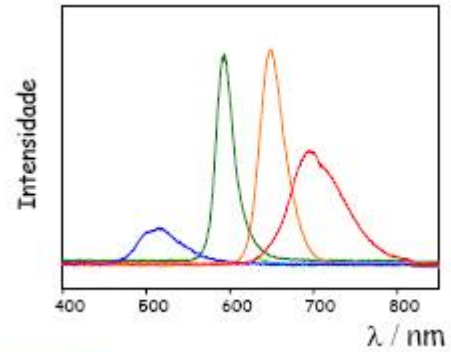
# Fotômetros e espectrofotômetros

**Fotômetros** são ferramentas simples e relativamente baratas para se fazer análises por absorção.

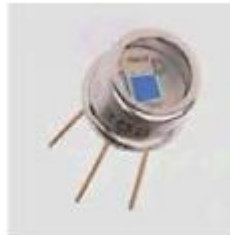
Os fotômetros de filtro são muitas vezes mais convenientes e mais robustos e são mais fáceis de se manipular que os espectrofotômetros mais sofisticados.

Numerosos espectrofotômetros estão disponíveis comercialmente.

# Fotômetros com LED



LED



fotodiodo



fototransistor



fotoresistor

# Espectrofotômetros portáteis



# Características dos espectrofotômetros

- ❖ Ampla aplicação a sistemas orgânicos e inorgânicos
- ❖ Sensibilidades típicas de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>
- ❖ Seletividade moderada a alta
- ❖ Boa exatidão
- ❖ Facilidade e conveniência de aquisição de dados

# Desenvolvimento de um método

-Espectro: registro de um espectro na região de interesse → seleção do comprimento de onda

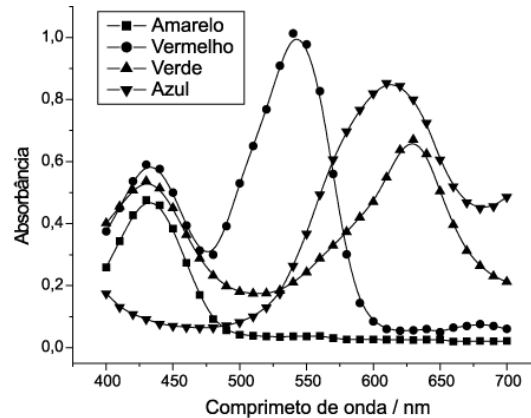


Figura 2. Espectro de absorção na região do visível para os diversos papéis celofane

-Fixação de comprimento de onda: monitoramento da absorbância no comprimento de onda desejado

-Cinético: registro da absorbância em função do tempo.

-Os efeitos das variáveis que influenciam a absorbância devem ser conhecidos.

-Limpeza e manuseio das células

-Determinação da relação entre absorbância e concentração.

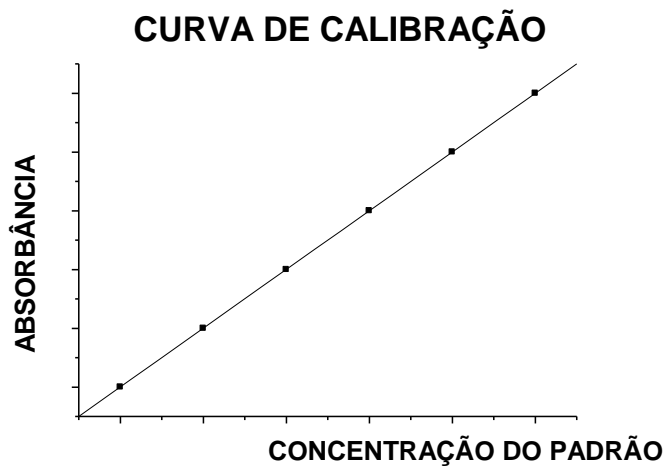
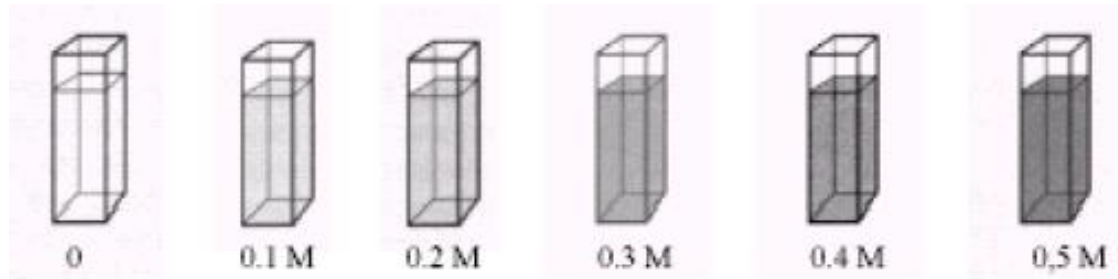
# Análise quantitativa

Cálculo a partir de uma única solução

- a) O hexano puro possui uma absorbância no ultravioleta desprezível acima de um comprimento de onda de 200nm. Uma solução preparada dissolvendo-se 25,8 mg de benzeno ( $C_6H_6$ , P.M. = 78, 11 g mol<sup>-1</sup>) em hexano e diluindo-se a 250,0 mL tem um pico de absorção em 256 nm e uma absorbância de 0,266 numa célula de 1,000 cm de caminho óptico. Determine a absortividade molar do benzeno neste comprimento de onda.
- b) Uma amostra de hexano, contaminada com benzeno, tem uma absorbância de 0,070 em 256 nm numa célula de 5,000 cm de caminho óptico. Determine a concentração de benzeno em mg L<sup>-1</sup>.

# Análise quantitativa

A leitura do sinal para a amostra e padrão é lida separadamente e a identificação do composto desejado é feita através da comparação do comprimento de onda.



$$\text{Absorbância} = a + b \cdot \text{concentração}$$

$$\text{Absorbância} = \epsilon b C$$

# Exemplo

$[\text{MnO}_4^-] / \text{mmol L}^{-1}$	Absorbância
1	0,180
2	0,370
3	0,600
4	0,800
5	0,990
Amostra 1	0,400
Amostra 2	0,189



# Método da adição de padrão - pontual

- Adições de quantidades conhecidas do analito na amostra (*spiking*)
- Elimina ou minimiza interferências introduzidas pela matriz de amostras complexas
- A matriz permanece quase inalterada após cada adição, a única diferença é concentração do analito.

$S$  = resposta instrumental

$k$  = constante de proporcionalidade

$V_s$  = volume da solução padrão

$c_s$  = concentração da solução padrão

$V_x$  = volume da solução problema

$c_x$  = concentração da solução problema

$V_t$  = volume total

$$S = \frac{kV_s c_s + kV_x c_x}{V_t}$$

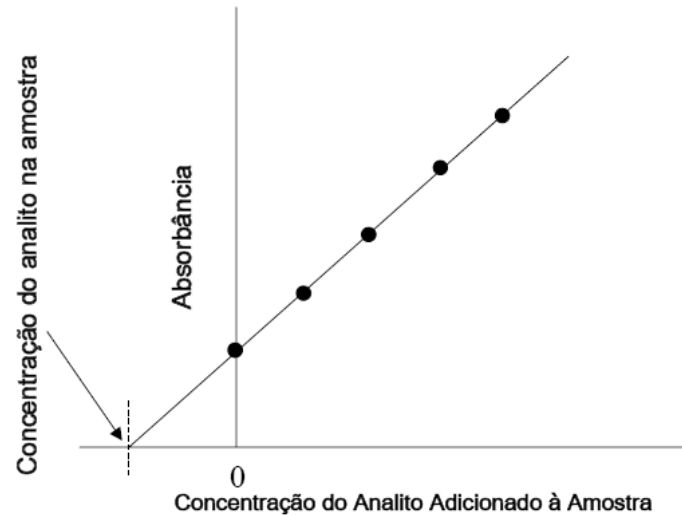
# Exemplo

2,00 mL de urina são analisados para obter o teor de fosfato, adicionando-se reagentes que desenvolvem cor, diluindo a 100,00 mL, medindo sua absorbância a 700nm e obtendo um valor de 0,375. A uma segunda alíquota de 2,00 mL são adicionados 5,00 mL de uma solução padrão de fosfato contendo 45,0 mg L<sup>-1</sup> de fosfato. Depois do desenvolvimento de cor e diluição a 100,00 mL, a absorbância foi de 0,506 a 700nm. Calcular a concentração de fosfato na amostra em mg L<sup>-1</sup>.

$$S_1 = \frac{kV_c}{V_t} \quad \text{Amostra diluída}$$

$$S_2 = \frac{kV_c}{V_t} + \frac{kV_c}{V_t} \quad \text{Amostra diluída mais padrão}$$

# Método da adição de padrão - multipontual



A equação da reta é:  $y = a + bx$

$y$  = resposta do instrumento

$x$  = concentração da solução padrão

$b$  = inclinação da reta

$a$  = intersecção no eixo dos  $y$

$$a = \frac{kV_x \underbrace{c_x}_{\text{circulado}}}{V_t}$$

$$b = \frac{kV_s}{V_t}$$

# Aplicações

- ❖ diretas

- ❖ acoplamento com técnicas/processos

(FIA, cromatografia)

- ❖ titulações espectrofotométricas

# Aplicações em análise ambiental

## ÁGUAS:

- $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SiO}_4^{3-}$
- $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
- DQO, fenóis, surfactantes

## GASES:

- $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$

## SOLOS:

- fosfatos, nitrogênio total,  $\text{NO}_3^-$

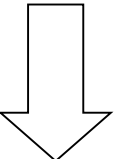
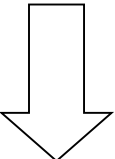
# Análise de uma mistura

$$\begin{aligned} A_{\text{total}} &= A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \\ &= \varepsilon_1 b c_1 + \varepsilon_2 b c_2 + \varepsilon_3 b c_3 + \dots + \varepsilon_n b c_n \end{aligned}$$

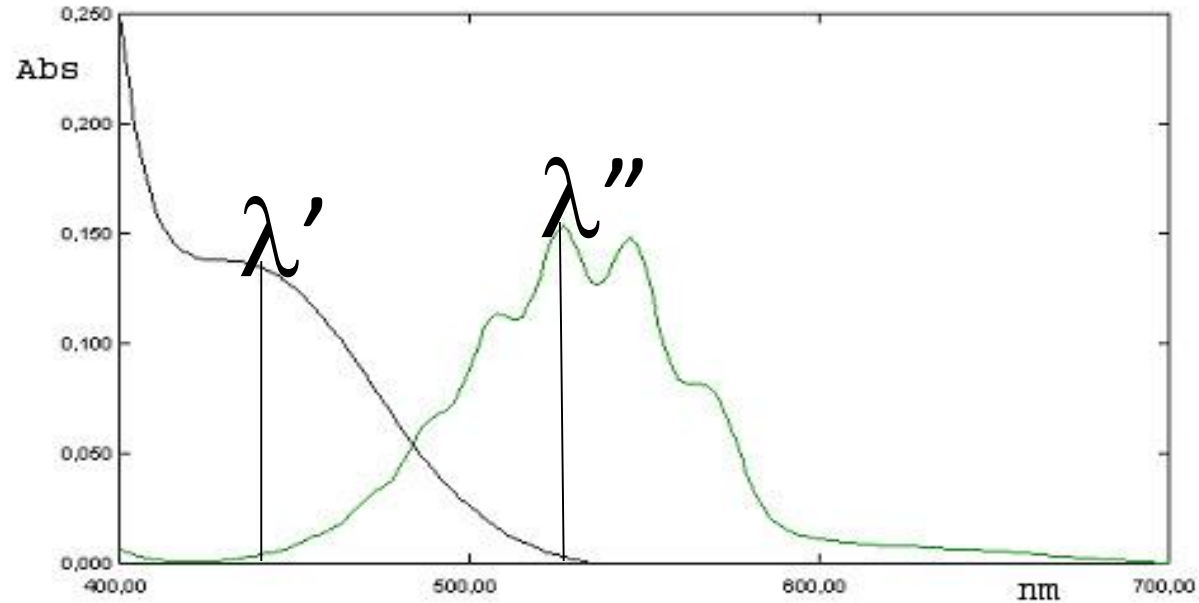
O que fazer quando os espectros se sobrepõem?

➤ **trabalhar com vários comprimentos de onda**

$$\frac{A_m}{A_{X_s}} = \frac{[Y]}{[Y]_s} \left( \frac{A_{Y_s}}{A_{X_s}} \right) + \frac{[X]}{[X]_s}$$

Inclinação Intersecção



$$A' = \varepsilon'_X b[X] + \varepsilon'_Y b[Y]$$

$$A'' = \varepsilon''_X b[X] + \varepsilon''_Y b[Y]$$

$\varepsilon$  se aplicam a cada espécie em cada comprimento de onda – devem ser medidos em experimentos separados

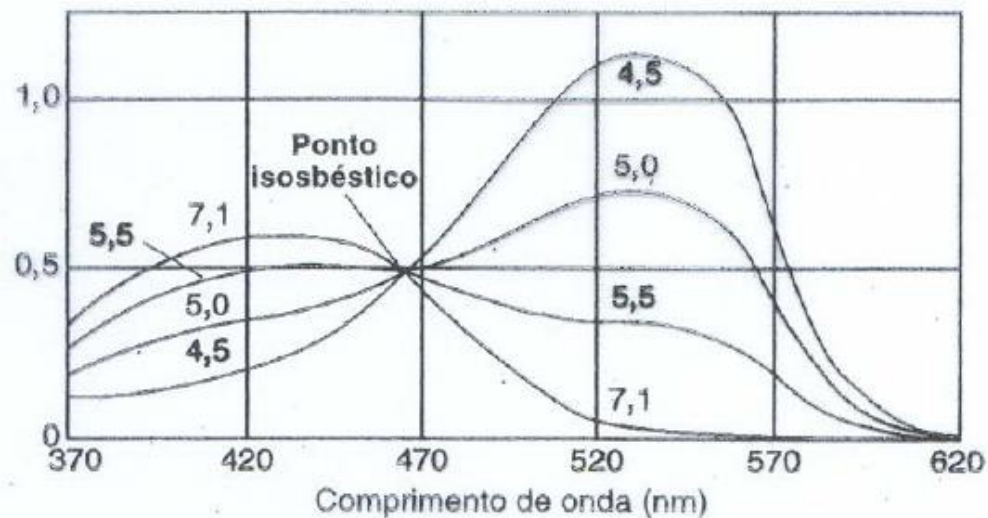
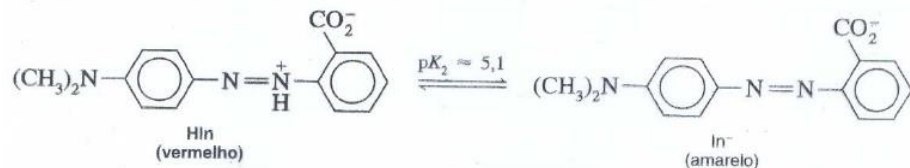
# Exemplo

Uma mistura dos compostos X e Y numa célula de 1,000 cm apresentou uma absorvância de 0,957 em 272 nm e de 0,559 em 327 nm. Encontre as concentrações de X e Y na mistura.

	$\epsilon$ (mol L <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
$\lambda$ (nm)	X	Y
272	16.440	3.870
327	3.990	6.420



# Ponto isobético



Harris, cap. 19

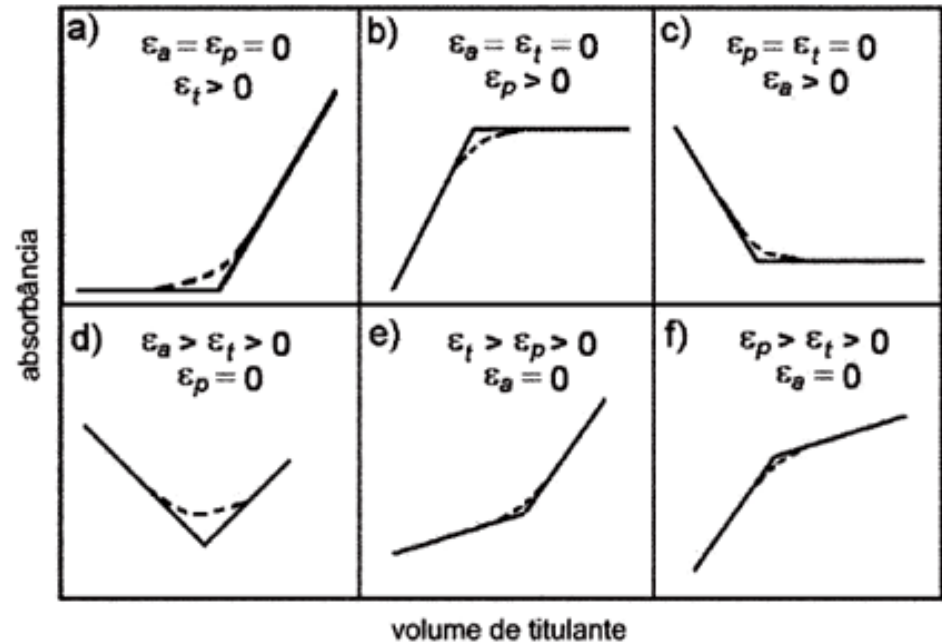
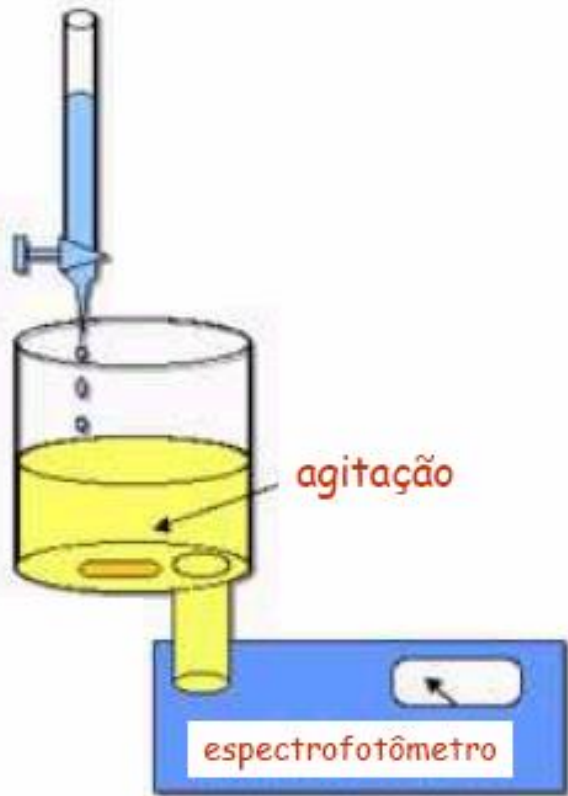
$$A^{465} = \epsilon_{HIn}^{465} b [HIn] + \epsilon_{In^-}^{465} b [In^-]$$

Em 465nm:

$$\epsilon_{HIn}^{465} = \epsilon_{In^-}^{465} \quad e \quad [HIn] + [In^-] = cte$$

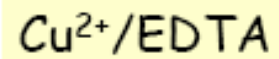
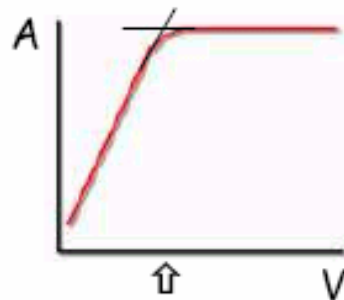
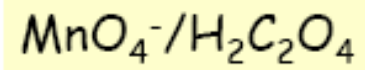
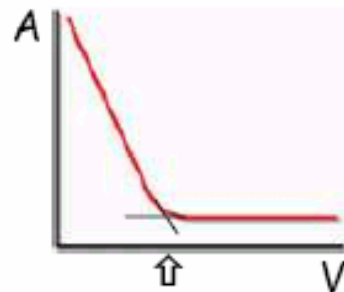
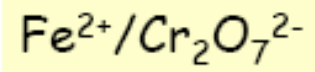
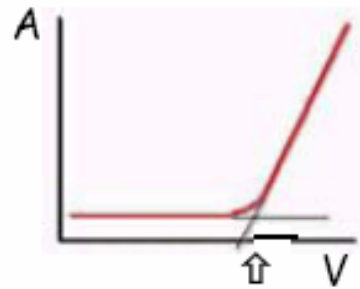
# Titulações espectrofotométricas

Analito, reagente(titulante) ou produto absorvem radiação



Skoog, cap 26.

# Exemplos



-Resultados mais exatos.

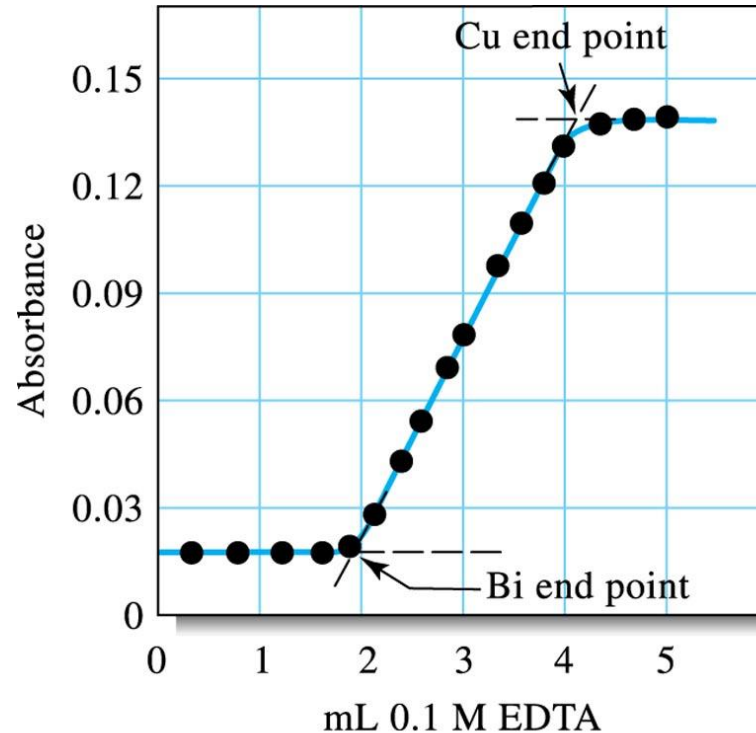
-Presença de outras espécies absorventes podem não interferir, uma vez que apenas uma variação na absorbância está sendo medida.

-Os dados experimentais são medidos bem distante da região do ponto de equivalência.

-Soluções relativamente diluídas podem ser tituladas.

# Exemplo

$\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow 2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $\lambda = 745\text{nm}$

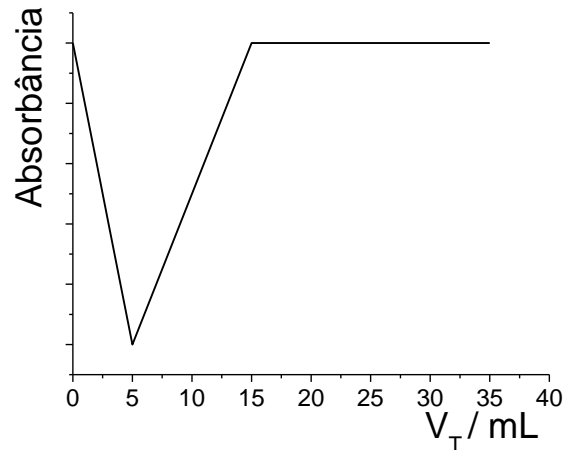


© 2004 Thomson - Brooks/Cole

$\lambda = 745\text{nm} \rightarrow$  nenhum dos cátions e nem os reagentes absorvem, nem complexo de bismuto mais estável formado, somente o complexo de cobre.

# Exercício

Para um sistema contendo dois componentes, X e Y, a titulação espectrofotométrica com solução de titulante T  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\lambda_{\text{fixo}}$ ) apresenta gráfico com o seguinte aspecto:



- a) Sabendo-se que o volume adicionado da mistura é igual a 10 mL e que X forma complexo mais estável com T do que Y, determine as concentrações dos componentes da amostra.
- b) Durante a titulação, a complexação de X e Y ocorre ao mesmo tempo? Justifique com base na absorvidade das espécies envolvidas na titulação no  $\lambda$  fixado.

# Atividade para casa

EDTA forma complexos com  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  com constantes de formação de  $1,3 \times 10^{25}$  e  $6,3 \times 10^{18}$ , respectivamente. Esquematize a curva de titulação de uma mistura dos dois íons com EDTA obtida em 700nm, comprimento de onda no qual apenas o complexo formado com  $\text{Cu}^{2+}$  absorve radiação. Seria possível determinar as concentrações da mistura por titulação espectrofotométrica se o complexo de  $\text{Cu}^{2+}/\text{EDTA}$  fosse mais estável do que o complexo de  $\text{Fe}^{2+}/\text{EDTA}$ ? Justifique