

Métodos Instrumentais de Análise

2. Espectrofotometria de absorção

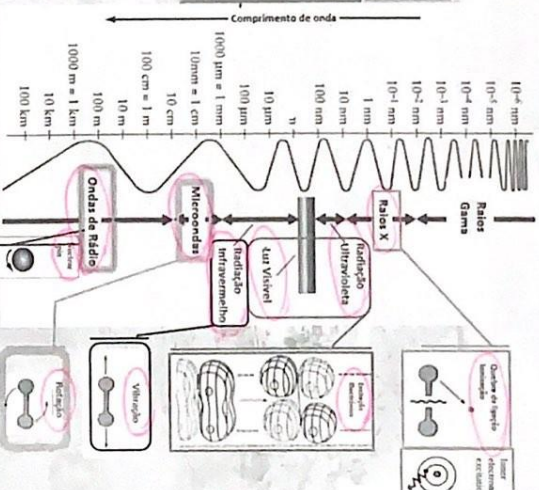
molecular no UV-Vis

espécie que absorve → moléculas

2023-2024

Princípios básicos dos métodos espectrais

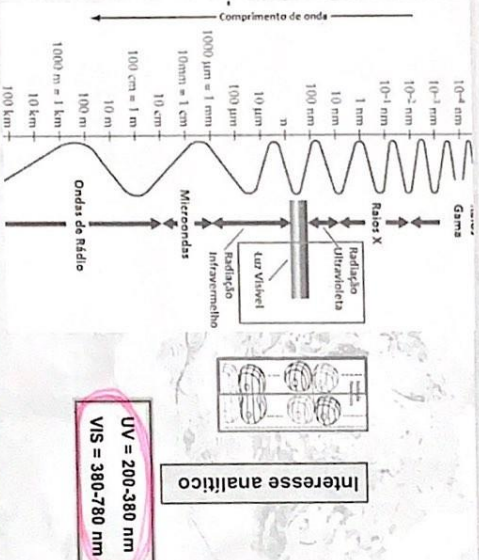
Processos moleculares quando a radiação é absorvida em cada região do espectro electromagnético



M/P

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Região do espectro electromagnético
Interesse analítico



M/P

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Questão 1

Região do espectro electromagnético
Interesse analítico
UV => 200-380 nm
VIS => 380-780 nm

Qual o tipo de transições que ocorrem?

Quando ocorre na radiação UV o e- de valência passam para nível superior (transições eletrônicas)

M/P

Análise Quantitativa – Aplicabilidade

Aplicabilidade Elevada

Doseamento de um grande número de substâncias químicas (orgânicos e inorgânicos) e biológicas

Existem centenas de métodos descritivos

Grande disponibilidade instrumental e acessível a vários laboratórios

BETTER MINDS



Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

A quantidade relativa de radiação de determinado c.d.o. absorvida quando passa através de uma amostra depende da:

Distância que a radiação tem de atravessar na amostra
b - percurso óptico

Quantidade da espécie absorvente existente na amostra
c - concentração do analito

capacidade da espécie absorver a radiação
a - absorvidade

$$A = a b c$$

expõe com ↑ capacidade → ↑ valor de absorvidade de absorção de radiação

Curva



MJP

Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

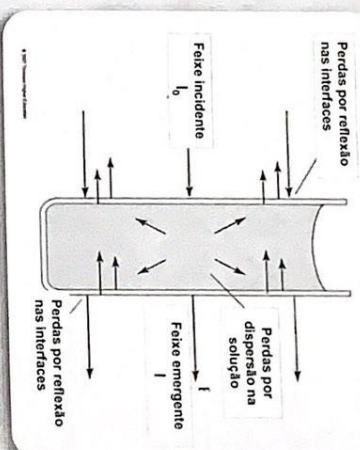
A intensidade do feixe de radiação eletromagnética (I_0) é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente, e relaciona-se com o feixe transmitido (I) pela lei de Beer

Transmitância
 $T = I / I_0$

Absorvância
 $A = -\log T = -\log (I / I_0)$

Lei de Lambert-Beer

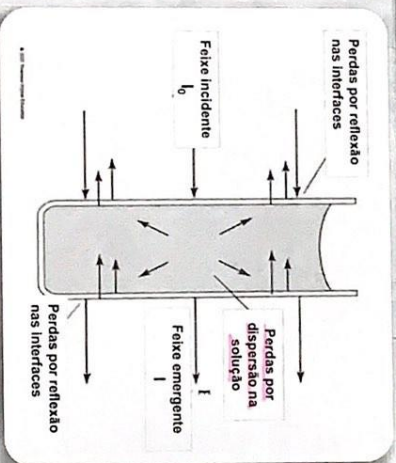
$A = -\log T = a b c$
em que
a - absorvidade
b - percurso óptico



• Há perdas de radiação, como tal, análise com o branco e acerto a zero.

Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

Esquema dos processos que ocorrem quando um feixe de radiação incide numa célula que contém uma solução absorvente



Para compensar estes efeitos que têm como consequência perdas de intensidade da radiação, a intensidade do feixe transmitido através da célula contendo a amostra é comparado com o feixe que passa através de uma célula idêntica contendo apenas solvente ou branco.

$$A = -\log \frac{I_{\text{anal}}}{I_{\text{solvente}}}$$

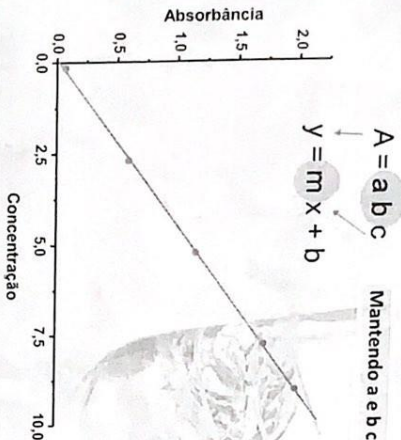
branco

• Uso sempre a mesma célula para decontar o branco, pois as parâmetros podem diferir.

MJP

Análise Quantitativa – Lei de Lambert-Beer

Curva de calibração



A vs C
Declive $m = a \cdot b$
absortividade relacionada com a sensibilidade analítica

C Espécies com absortividades elevadas conduzem a métodos com sensibilidade elevada.
V ou F

absortividade molar, quando c está em mol/L

dimensional

$y = 0,22x + 0,004$
 $a = \frac{m}{b} \rightarrow$ declive $\Leftrightarrow a = \frac{0,22}{1} \Leftrightarrow a = 0,22$
CH $\rightarrow$ $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ $\Leftrightarrow a = 0,22 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$

A absortividade (a) é constante para:

1. uma determinada espécie
 2. num determinado comprimento de onda
 3. para um determinado solvente
- O valor numérico depende das unidades de concentração.

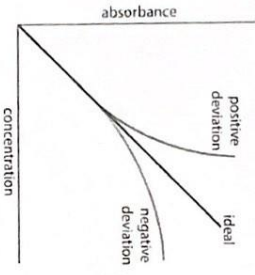
ϵ absortividade molar, c expressa em $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ (M)
[c] $\rightarrow$ mg/L, a unidade da absortividade será $\text{cm}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ L}$

$\text{cm mol}^{-1} = \frac{\text{L}}{\text{cm mol}} = \text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ ou $\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$

$|a| = \frac{L}{\text{cm mg}} = \text{cm}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ L}$

$\leftarrow$ não tenho a célula

Desvios à Lei de Lambert-Beer



Limitações reais

Limitações Químicas à Lei de Beer

Limitações Instrumentais à Lei de Beer

TPC

Calcule a concentração, em mg dm^{-3} , de cada um dos compostos, A e B, na solução.

Comente os valores de absortividade molar dos dois compostos. O composto A apresenta menor absortividade, uma vez que a concentração do composto é maior e ambos têm a mesma relação de concentração e comprimento.

Composto	Mr	$\epsilon / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	A	c / mg dm^{-3}
A	250	0,10	25	
B	250	0,10	25×10^{-2}	

Percurso Óptico = 1 cm

(A) $\epsilon = \frac{0,10}{0,25} = 4 \times 10^{-3} \text{ mg}^{-1} \text{ dm}^3 \rightarrow$ menor

(B) $\epsilon = \frac{0,10}{25 \times 10^{-2}} = 0,4 \text{ mg}^{-1} \text{ dm}^3 \rightarrow$ maior

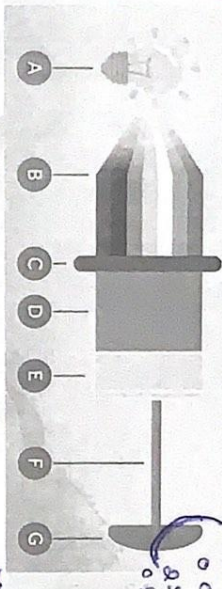
T2

Determinação Espectrofotométrica de ferro em comprimidos (suplementos vitamínicos) pelo Método de Adição Padrão

Diagrama de um espectrofotômetro de absorção no UV-Vis

(A) Fonte de radiação emite uma radiação (B) que ao atravessar o monocromador (C) fica com apenas um comprimento de onda específico (D) sendo direcionado para a amostra contida na célula (E). Parte da radiação é absorvida e a que passa (F) é direcionada para o detector (G).

Lâmpada de deutério
Luz ultravioleta
160-375 nm



Monocromador dispersa a radiação nos c.d.o. que a compõem e selecciona uma faixa estreita de c.d.o. para passar pela amostra ou pelo detector (prisma ou espelhos e rede de difracção).
Detector para converter a energia radiante em energia eléctrica (produz um sinal eléctrico quando é atingido por fotões)
Processador do sinal (Computador)

Recebe analise varios componentes de onda

Qual o problema???

Estimar a concentração de ferro existente no suplemento vitamínico

Amostragem

Amostras: suplemento vitamínico



Tratamento da amostra:

Ferro existente no suplemento vitamínico é dissolvido em ácido, reduzindo a Fe^{3+} com hidroxiquinona, e complexando com o-fenantroquina, formando um complexo fortemente colorido



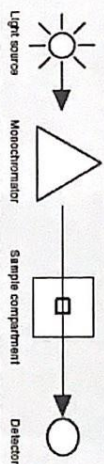
Qual a método instrumental para resolver o problema???

Espectrofotometria de absorção molecular no Visível

Fe $\rightarrow$ dissolvido em ácido
Determino o Fe em Fe $\rightarrow$ redução.
Diagrama de um espectrofotômetro

Instrumento de Feixe Único

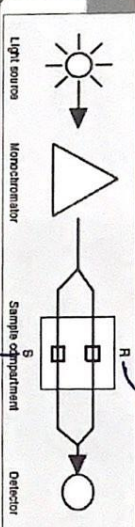
Amostra e brancos são medidos alternadamente na mesma câmara



Instrumento de Feixe Duplo

Compara continuamente a amostra e o branco

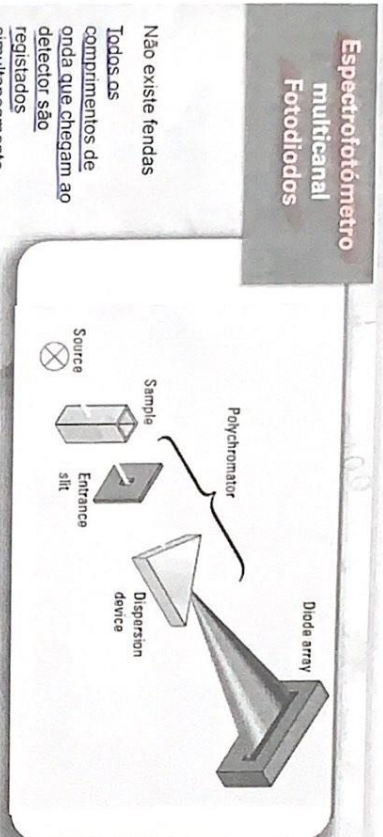
Corrige automaticamente as variações no sinal eléctrico ou a intensidade da fonte de luz



comparativo de amostra

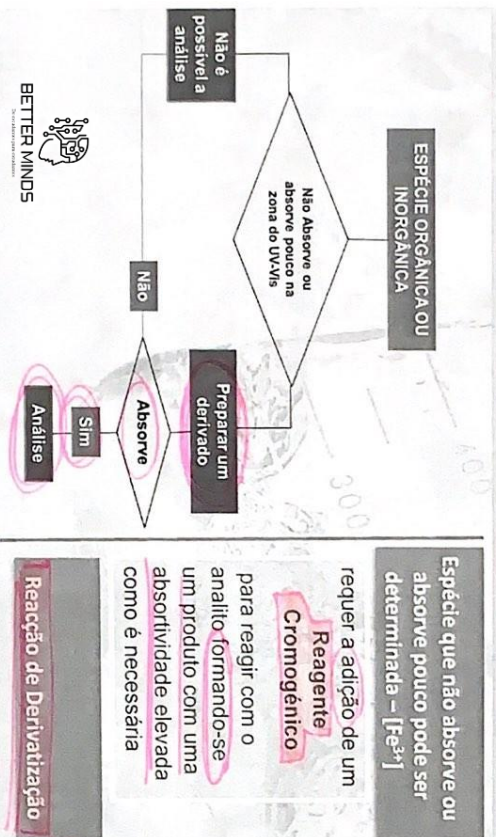
O 1º passo é colocar a célula, uma com o solvente/branco (H_2O) e outra com a amostra. Acerto o zero e o aparelho passa a dizer que não é equivalente. O aparelho vai estar sempre a desviar, o feixe de referência ao feixe da amostra.

Diagrama de um espectrofotómetro



• Fotodiodos → cromatografia líquida

Análise Quantitativa



Método Instrumental para resolver o problema



Espectrofotometria a de absorção molecular no Visível

Análito: Fe

Na amostra estará na forma um sal **lão presente Fe³⁺**

• Será que o Fe³⁺ absorve fortemente a um c.d.o. no visível

Fe³⁺ → soluções com concentrações mais altas → apresenta uma ligeira cor → soluções diluídas → incolor

• Na zona do visível tem ↓ Absorvidade, mas o consigo determinar, como tal precisamos de derivado (falso Fe³⁺ reagir com um produto da reacção) que tem que ter uma absorvidade elevada.

Análise Quantitativa

reage com o reagente cromogénico, formando um composto com cor.

Um analito que esteja presente numa matriz em que outros constituintes absorvem no mesmo intervalo espectral, pode ser medido? Qual o(s) procedimento(s) a seguir?

- O analito está presente numa matriz em que outros constituintes absorvem no mesmo intervalo espectral
- Métodos de extracção ou separação eliminarão espécies interferentes
- Interferência corrigida por uma série de medidas de abs. a outro λ .
- Vamos fazer um varrimento de λ no aparelho, tracando o espectro de modo a determinar o λ de absorvidade máxima, onde a absorvidade é maior (↑ sensibilidade).
- Escolhemos este ponto onde a absorvidade é maior

↑ absorvidade é onde temos ↑ λ

Exemplo

Interferência corrigida por uma série de medidas de abs. a outro λ
 O ião nitrato absorve a luz UV a 220 nm $\rightarrow$ determinação rápida da conc.
 Interferente : a matéria orgânica $\rightarrow$ absorve também a 220 nm

Como a matéria orgânica absorve também a 275 nm e o ião nitrato não
 Feita uma segunda medição a 275 nm $\rightarrow$ para corrigir a interferência da
 matéria orgânica a 220 nm.

Para amostras e padrões faz-se a seguinte correção:

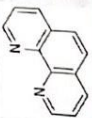
$$\text{Abs} = A(220 \text{ nm}) - 2 \times A(275 \text{ nm})$$
 (relação empírica)

IMP.: A quantificação dos nitratos por este método só é válida se o factor de correção, $2 \times A(275 \text{ nm})$, for $<$ que 10% do que $A(220 \text{ nm})$

MJP

Espécie que não absorve ou absorve pouco pode ser determinada - $[\text{Fe}^{3+}]$

adição do Reagente Cromogénico - o-fenantrolina

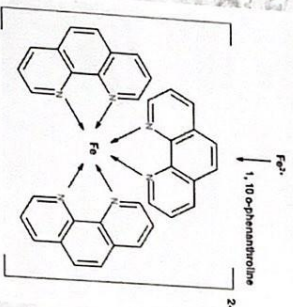


que reage com o Fe^{2+} formando-se um complexo com uma absorvidade elevada
 Absorve fortemente na zona do visível

Fe^{3+}

Reacção de Derivatização

hidroquinona + Fe^{3+}



MJP

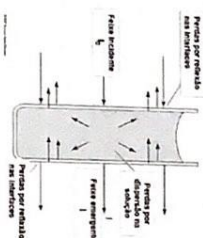
Um analito que esteja presente numa matriz em que outros constituintes absorvem no mesmo intervalo espectral, pode ser medido?
 Qual o(s) procedimento(s) a seguir?

O analito está presente numa matriz em que outros constituintes absorvem no mesmo intervalo espectral

- Metodos de extracção ou separação eliminarão espécies interferentes
- Interferência corrigida por uma série de medidas de abs. a outro λ .
- Analito reage com um reagente selectivo para produzir um derivado que absorva numa região livre de interferências da matriz.

MJP

Cuidado $\rightarrow$ O analito tem de ser a única espécie a absorver radiação ao c.d.o.
 A própria célula ou qualquer pequena impureza presente nos reagentes (o-fenantrolina, hidroquinona, etc...) pode contribuir para a Absorvância



As medidas têm que envolver um branco
 Contém tudo excepto o analito

MJP

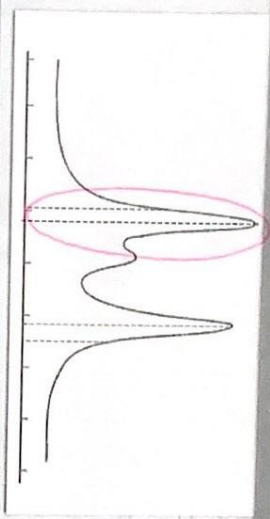
Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Aspectos práticos

Seleção do comprimento de onda

Intensidade de banda máxima → máxima sensibilidade
 Mínimo desvio da lei de Beer e absorvividade constante

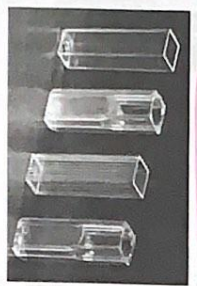
Selecione o comprimento de onda mais adequado para fazer uma análise quantitativa?



M/P

Escolha e manuseio das células

Células – Material



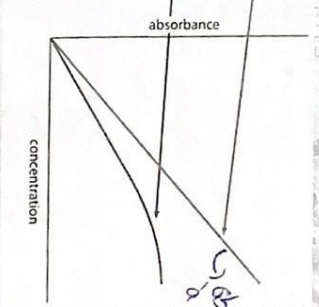
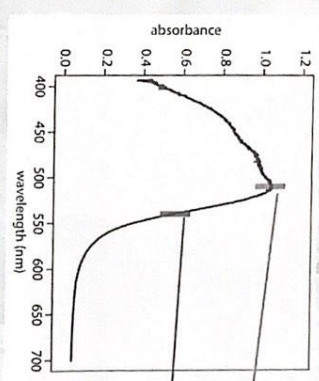
Quartz – Região UV-visível
 Plástico, vidro – região do visível

MATERIAL	MATERIAL CODE	WAVELENGTH
Optical Glass	OS	340 nm - 2500 nm
Borosilicate Glass	BF	330 nm - 2500 nm
Special Optical Glass	OS	320 nm - 2500 nm
Quartz Glass	UV	240 nm - 2500 nm
Quartz Glass High Performance	OS	200 nm - 2500 nm
Quartz Glass Extended Range	OX	200 nm - 3500 nm

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Aspectos práticos

A radiação policromática dá origem a desvios da lei de Beer, mas o efeito é menor se o valor de ϵ for essencialmente constante ao longo da faixa de comprimento de onda que passa pelo selector de comprimento de onda. Por esta razão, é melhor fazer medições de absorbância no topo de um pico de absorção amplo.



deve ser a linha linear

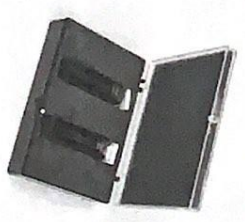
M/P

Escolha e manuseio das células

Par de células semelhante (calibração)

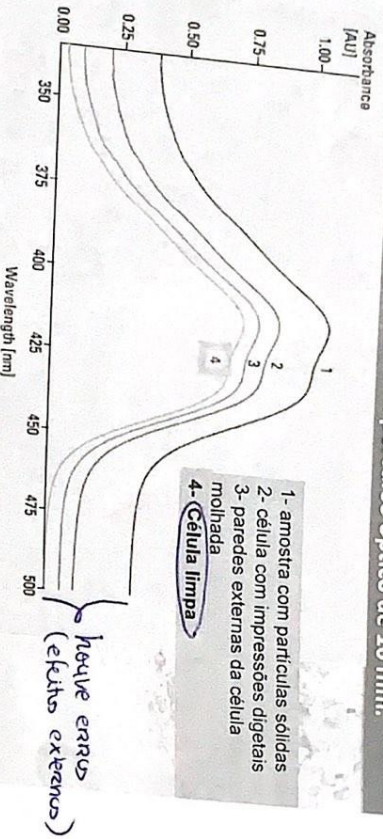


são iguais



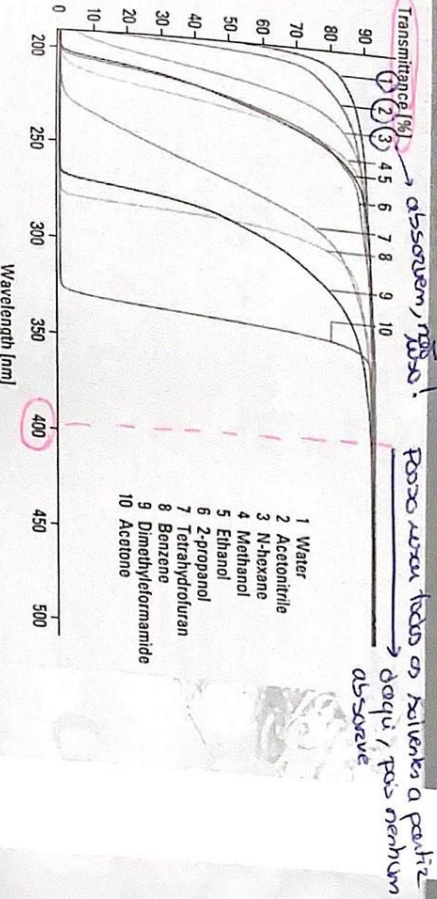
Aspectos práticos
Escolha e manuseio das células

Espectros de uma solução de quinolina em água destilada, traçados usando uma célula de quartzo com percurso óptico de 10 mm.



• Todo o espectro aumenta a absorção quando temos impressões digitais ou partículas sólidas.

Espectros de vários solventes, traçados usando uma célula de quartzo com percurso óptico de 10 mm.



• Tenho que escolher um solvente que não absorva no comprimento de onda que estou a estudar.

Aspectos práticos
Escolha e manuseio das células

Solventes

Os compostos orgânicos medidos no UV têm geralmente que ser dissolvidos em solventes orgânicos

O solvente deve estabelecer interações estáveis com a espécie absorvente

O solvente pode afectar o espectro devido às interações soluto-solvente

O solvente não deve absorver radiação na zona em estudo

$$T = \frac{I}{I_0} = 1 \rightarrow T = 100\%$$

valor a partir do qual o solvente não absorve (que pode usar)

Limite de transparência de solventes orgânicos na região do UV-visível

Solvent	Cutoff Point (nm)	Solvent	Cutoff Point (nm) ^a
Water	200	Dichloromethane	233
Ethanol (95%)	205	Butyl ether	235
Acetonitrile	210	Chloroform	245
Cyclohexane	210	Ethyl propionate	255
Cyclopentane	210	Methyl formate	260
Heptane	210	Carbon tetrachloride	265
Hexane	210	N,N-Dimethylformamide	270
Methanol	210	Benzene	280
Pentane	210	Toluene	285
Isopropyl alcohol	210	m-Xylene	290
Isocitane	215	Pyridine	305
Dioxane	220	Acetone	330
Diethyl ether	220	Bromoform	360
Glycerol	220	Carbon disulfide	380
1,2-Dichloroethane	230	Nitromethane	380

^aWavelength at which the absorbance is unity for a 1-cm cell, with water as the reference.

Procedimento

O método de adição padrão consiste na adição de quantidades crescentes e conhecidas do analito (usando uma solução padrão) no mesmo volume da amostra (fortificação ou spiking)

Quando deve ser usada

Deve ser usada quando a composição da amostra é desconhecida ou complexa e afeta o sinal analítico.

Define-se como **Efeito de Matriz** *caloria*

Uma mudança no sinal analítico por qualquer coisa na amostra diferente do analito

Como diminuir os desvios sistemáticos durante a calibração

Ajuste de matriz

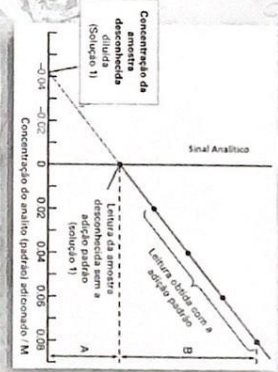
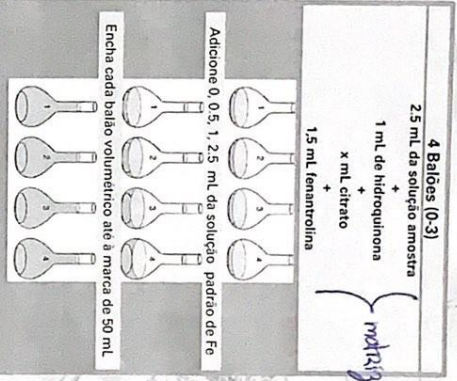
Ajustar de forma a que a matriz das soluções padrão e das amostras fiquem semelhantes.

A dificuldade é o facto da matriz da amostra ser muitas vezes desconhecida

Usar o método da adição padrão

Todas as soluções ficam com a mesma matriz, porém o método geralmente consome grandes volumes de amostras e reagentes, além de requerer elevados tempos de análise,

sendo mais conveniente para análise de um número pequeno de amostras



A matriz afeta a magnitude do sinal analítico. Na adição padrão, todas as soluções padrão e a amostra têm a mesma matriz.

→ **DETERMINAR O λ**
• Regra na solução padrão e traçar o espectro
sensibilidade → absorvência máxima
 $\lambda = \text{Absorvência máxima}$

Métodos Instrumentais de Análise

2. Espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis

Espécies que absorvem

Questão 1

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Região do espectro eletromagnético

Interesse analítico
UV $\Rightarrow$ 200-380 nm
VIS $\Rightarrow$ 380-780 nm



Qual o tipo de transições que ocorrem?

Questão 2

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Região do espectro eletromagnético

Interesse analítico
UV $\Rightarrow$ 200-380 nm
VIS $\Rightarrow$ 380-780 nm



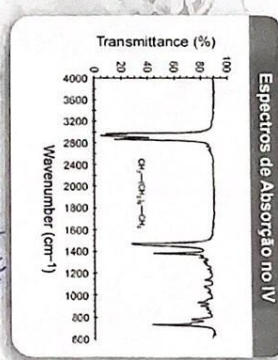
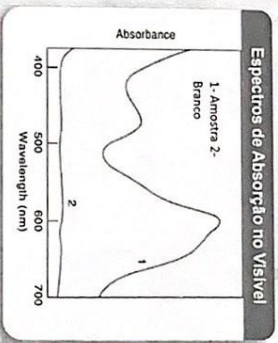
O que acontece para comprimentos de onda inferiores a 200 nm?

Ha muitas transições eletrônicas que se ocorrem abaixo dos 200nm. Quando a luz que entra no tubo de medida, vai se sobrepor, para conseguir analisar tinha de tirar o ar (vácuo), o que não compensa o custo.

Questão 3

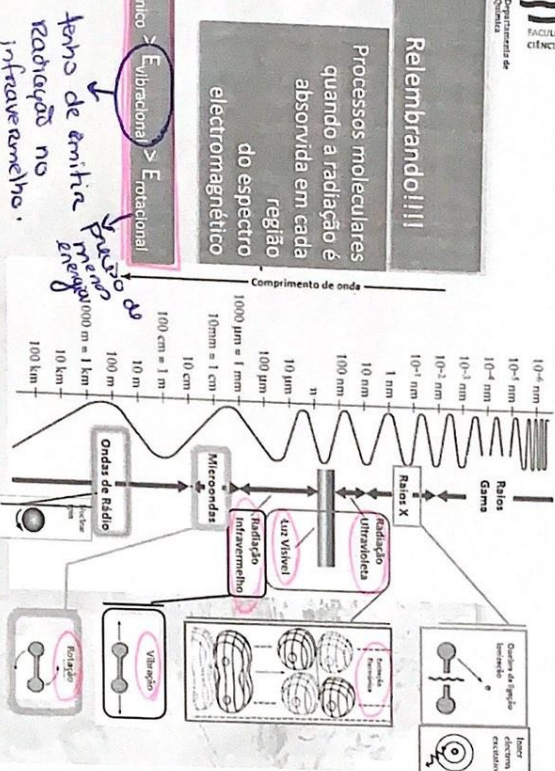
Por que é que as bandas no IV são mais estreitas do que no UV-Vis?

visível — I V
bandas mais estreitas
Espectrofotometria de absorção no UV-Vis



Devido à natureza das transições moleculares envolvidas, no IV / as bandas estão associadas a transições vibracionais e ocorrem em frequências espaciais, resultando em bandas estreitas. Já no UV-Vis, as bandas estão associadas a transições eletrônicas que envolvem a absorção de fótons. Essas transições ocorrem em frequências muito mais altas e resultam em bandas largas.

Se fizer incidir Eletromagnética pode ocorrer a MIP uma radiação, o contrário é que não.



Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Princípios básicos dos métodos espectrais



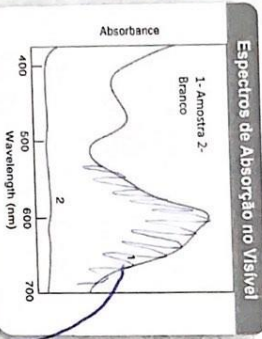
Quando uma radiação incide sobre uma molécula pode sofrer transições energéticas.

Excitação

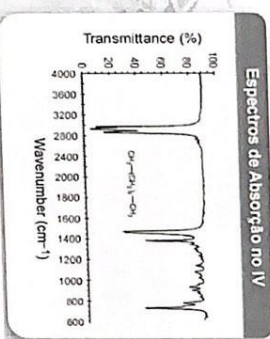
Se a radiação for no UV ou visível, a excitação envolve uma transição electrónica de uma orbital de energia inferior (E₀) para uma de maior energia (E₁).

ficam em estados rotacionais diferentes; as diferenças de energia são muito pequenas (única transição de absorção no UV-Vis)

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis



Transições electrónicas envolvem simultaneamente transições vibracionais e rotacionais

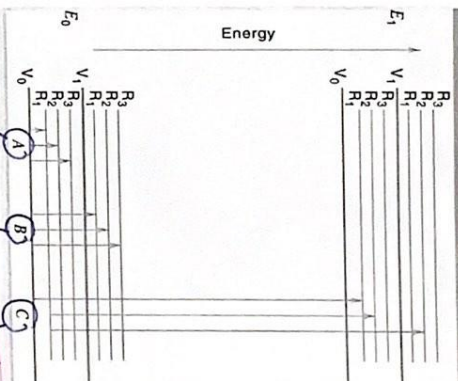


Transições vibracionais normalmente envolvem transições rotacionais.

pequenas de ≠ energia → usar a mesma transição electrónica mas com ≠ energia

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Princípios básicos dos métodos espectrais



E_{total} = E_{electrónico} + E_{vibracional} + E_{rotacional}

E_{electrónico} ~ 10 x E_{vibracional} ~ 100 x E_{rotacional}

E_{electrónico} – Energia associada a transições electrónicas → C

E_{vibracional} – Energia associada a transições vibracionais (vibrações das ligações) → B

E_{rotacional} – Energia associada a transições Rotacionais (rotação da molécula em torno do seu centro de gravidade) → A

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Os electrões de valência são os únicos cujas energias permitem ser excitados com radiação na zona do UV-Vis

Energias de excitação muito elevadas para absorverem na região UV-Vis

Electrões envolvidos em ligações duplas e triplas – electrões π

Electrões numa molécula

Electrões não ligados – electrões n

Facilmente excitados Responsáveis pela maior parte das bandas existentes nos espectros electrónicos na região UV e Vis

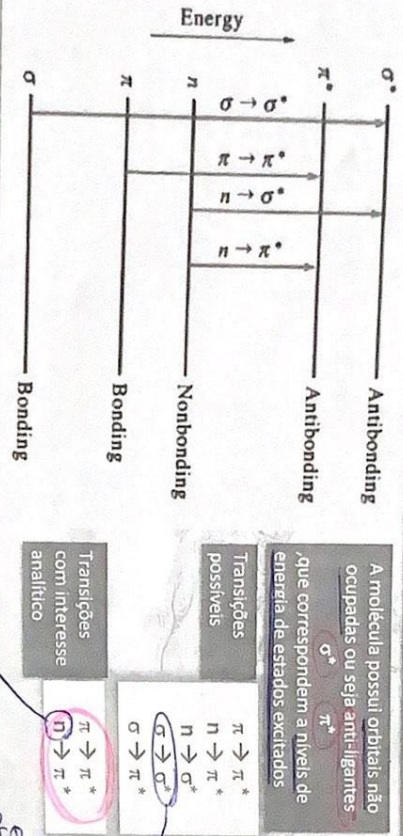
Menos ligados que os electrões σ podem ser excitados por radiação na região UV e Vis

Energias de excitação elevadas para absorverem na região UV-Vis

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

tem e- nos ligandos

Transições electrónicas



A molécula possui orbitais não ocupados ou seja anti-ligantes, que correspondem a níveis de energia de estados excitados

Transições com interesse analítico

nao temos n^* porque eles ja n e n ligantes

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

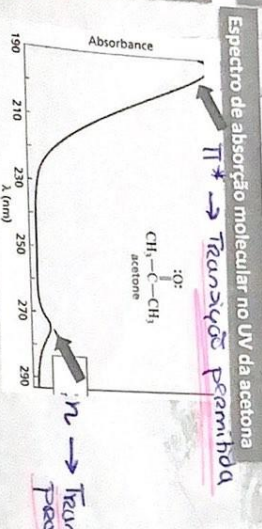
Espécies que absorvem na região UV-Visível – Compostos Orgânicos

Questões

Quais as transições electrónicas que ocorrem numa cetona com interesse analítico?

Questões

A intensidade da absorção depende do quê?
Quais as transições electrónicas responsáveis por estas bandas?



$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad \log \lambda \quad \downarrow \uparrow \lambda$$

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Espécies que absorvem na região UV-Visível – Compostos Orgânicos

Cromóforo

Parte da molécula que absorve radiação
Grupos funcionais que contém duplas e triplas ligações (electrões π)

Questões

Qual o cromóforo nesta molécula?
Quais as transições electrónicas que ocorrem numa cetona?



tema 2 bandas
sensibilidade elevada
envolve muita energia
nao me interessa

precisa de menos energia (nao esta ligado a molécula)

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

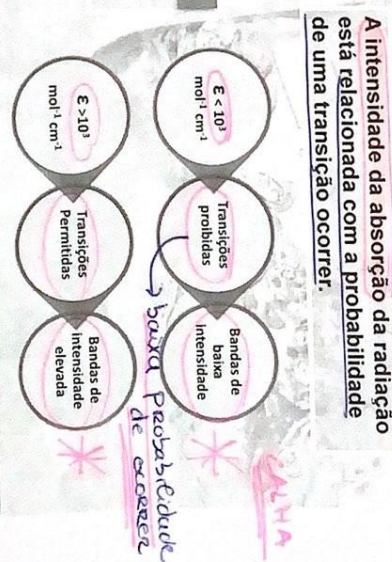
Espécies que absorvem na região UV-Visível – Compostos Orgânicos

Questão

A intensidade da absorção depende do quê?

Absortividade

Valores da Absortividade molar (ϵ)
0 e $10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



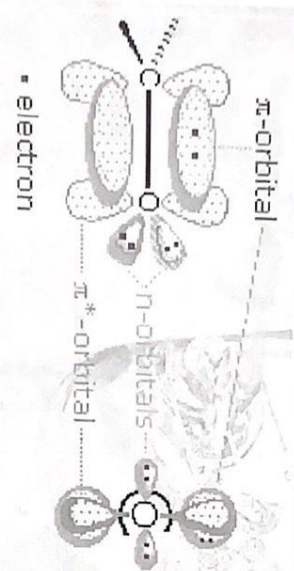
↑ Absortividade → probabilidade de ocorrer a transição

Qual respo

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Questão

Transições : $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$
Qual terá maior probabilidade de ocorrer?



As orbitais π e π^* sobrepoem-se, logo a probabilidade desta transição ocorrer é considerável.

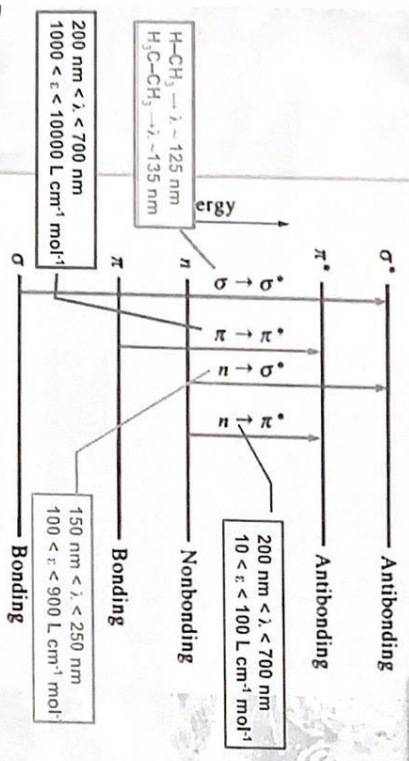
Transições com $\epsilon > 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

As orbitais n e as π^* não se sobrepoem, logo, a probabilidade desta transição ocorrer é baixa.

Se tenho baixa absorvância de $\pi \rightarrow \pi^*$ posso usar em corantes, muito baixa

Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Transições electrónicas com interesse analítico



MJP

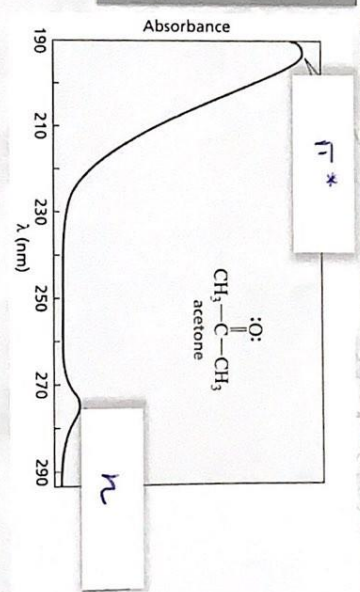
Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Espécies que absorvem na região UV-Visível – Compostos Orgânicos

Questões

A intensidade da absorção depende do que?

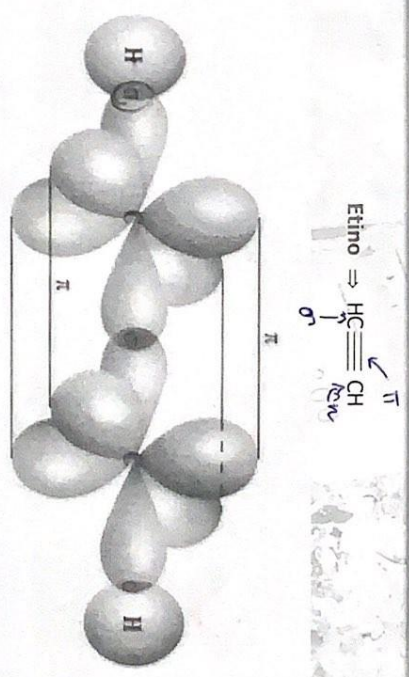
Quais as transições electrónicas responsáveis por estas bandas?



MJP

Quais as transições electrónicas que ocorrem no etino?

Exercício 1



MJP

Exercício 2

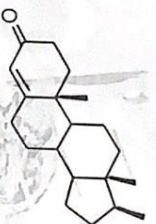
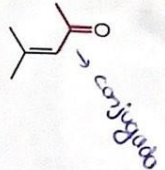
Absorção devido a transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

Chromophore	Example	Excitation	λ	ϵ	Solvent
$C=C$	Ethene	$\pi \rightarrow \pi^*$	171	15,000	Hexane
$C \equiv C$	1-Hexyne	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	Hexane
$C=O$	Ethanal	$n \rightarrow \pi^*$	290	15	Hexane
$N=O$	Nitromethane	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	10,000	Hexane
		$n \rightarrow \pi^*$	275	17	Ethanol
		$\pi \rightarrow \pi^*$	200	5,000	Ethanol



Questão

Estruturas semelhantes têm espectros semelhantes?



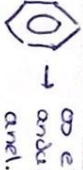
$\lambda_{\text{min}} = 238, 305 \text{ nm}$

$\lambda_{\text{min}} = 240, 311 \text{ nm}$

$\lambda_{\text{min}} = 173, 192 \text{ nm}$

sim, pois tratam-se de sistemas conjugados.

Qual a diferença?



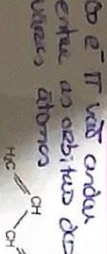
π e π^* circulam entre as ligações.

Espectrofotometria de absorção no UV-VIS

O que é um sistema conjugado de ligações?

Quando ligações duplas ou triplas estão separadas por ligações simples.

O sistema conjugado resulta numa deslocalização geral dos electrões através de todos os orbitais p alinhadas paralelamente, o que incrementa a estabilidade e diminui a energia global da molécula $\rightarrow$ menor energia ($\uparrow \lambda_{\text{max}}$)



Orbitais moleculares deslocalizados

não estão confinadas entre dois átomos adjacentes e estendem-se sobre 3 ou mais átomos.

Compostos Orgânicos – Efeito da Conjugação no

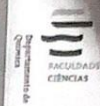
Valores de λ_{max} e ϵ para o etileno e dienos conjugados

Compound	λ_{max} (nm)	ϵ
$H_2C=CH_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000 $\rightarrow$ menor (provável)
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000

O λ_{max} e o ϵ (a intensidade máxima) aumentam com o aumento do nº de ligações duplas conjugadas.

Exemplo maior a conjugação $\uparrow \lambda$

O não átomo



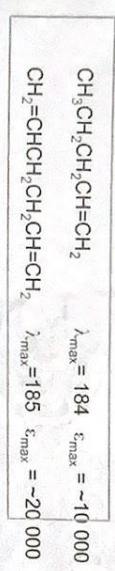
Compostos Orgânicos – Efeito da Conjugação no

Compostos com vários cromóforos

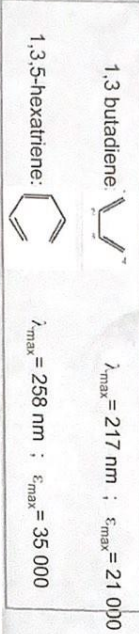
Isolados

(se houver mais do que uma ligação simples a separá-los)

- ϵ são +/- aditivos
- λ constante



Conjugados – desvio para λ 's mais elevados



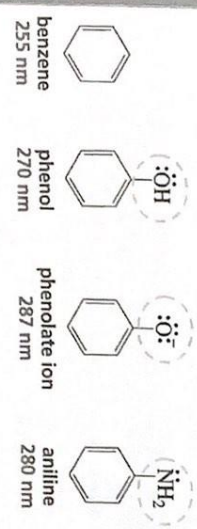
Espectrofotometria de absorção no UV-Vis

Compostos Orgânicos – Auxóchromo

Auxóchromo

grupo substituinte num cromóforo que provoca desvios no λ_{max} e na intensidade máxima de absorção (ϵ)

São responsáveis pelas transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$



Substituintes com pares de electrões não partilhados Desvio da banda de absorção máxima para comprimentos de onda superiores/menores

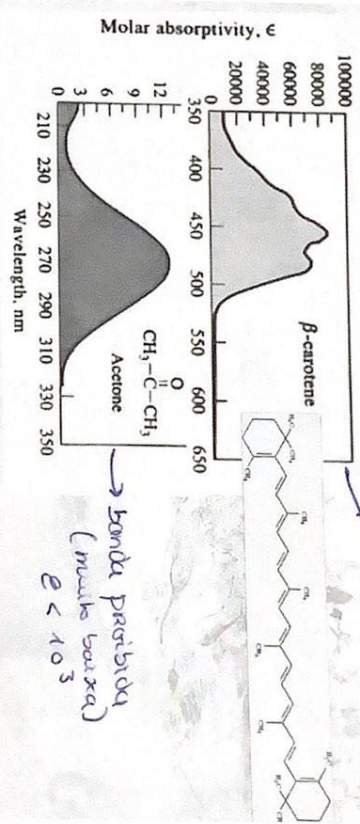


BETTER MINDS

MJP



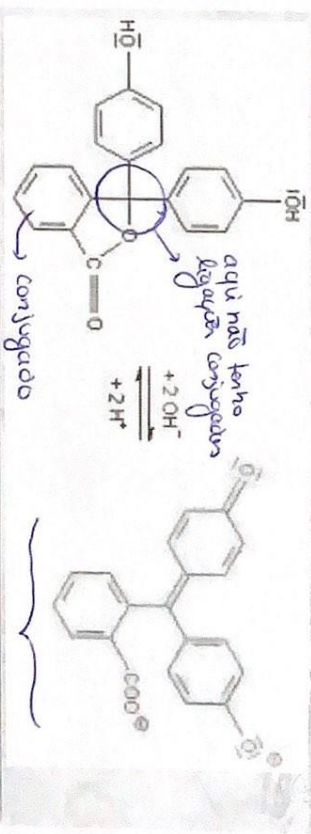
Espectros de compostos orgânicos – Identifique o cromóforo



Exercício 1

Apenas uma das espécies absorve na zona do visível. Porque?

Identifique os cromóforos e os auxóchromos.

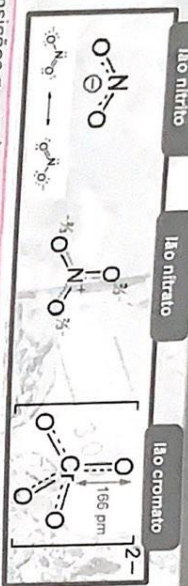


3 zonas conjugadas

Toda a molécula é um cromóforo, as transições vão envolver $\downarrow \epsilon$

MJP

Espécies que absorvem na região UV-Vis - Compostos Inorgânicos



Transições $n \rightarrow \pi^* \rightarrow$ Zona Ultravioleta $\rightarrow$ 50 para uma grande $\uparrow$ [xão]

Complexos de metais de transição - Transições electrónicas

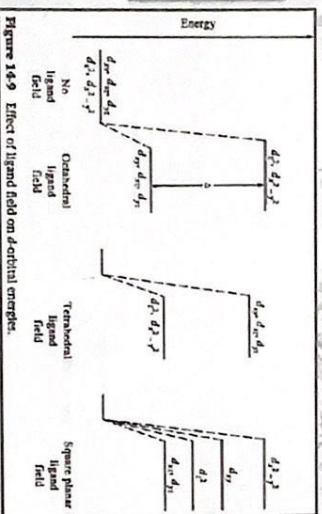
- Excitação do metal (exemplo: transições d-d) $\rightarrow$ transições proibidas
- Excitação do ligando $\rightarrow$ 50 ocorrem em complexos de metais de transição.
- Transferência de carga

Vai calhar uma pergunta para explicar que tipo de transição ocorrem.
 Espécies que absorvem na região UV-Vis
 Compostos Inorgânicos

Transições d-d

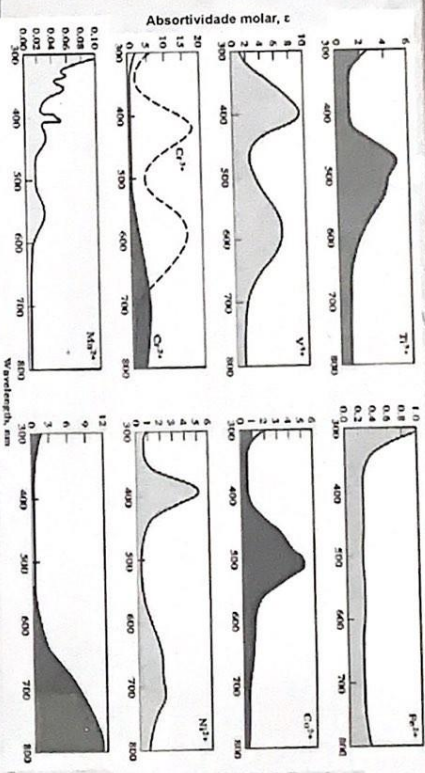
Metais de Transição (Séries I e II)
 Iões e complexos apresentam espectros de absorção com bandas largas e são fortemente influenciados pelo ambiente químico (metal, estado de oxidação, ligando)

Transições com valores de ϵ baixos
 Pouco interesse em termos analíticos



Transições d-d

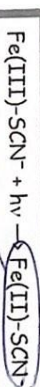
Espécies que absorvem na região UV-Vis
 Compostos Inorgânicos



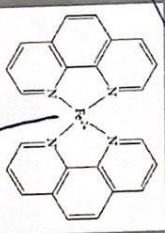
Absorção de radiação por Transferência de Carga

Transição de electrões do doador (geralmente o ligando) para o receptor (geralmente o metal). O estado excitado é um produto de um processo interno de ox-redução

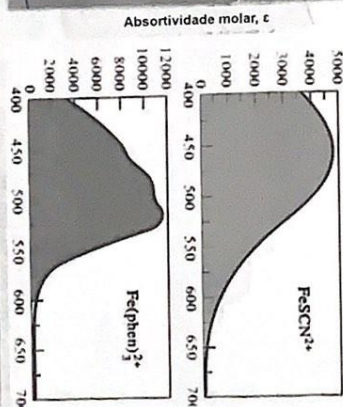
Exemplo:



Exemplo:



Grande importância analítica
 ($\epsilon > 10^000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)



O estado do ligando passa para a d orbital livre
 do feraz para a orbital vazia do ligando

Espécies que absorvem na região UV-Vis Compostos Inorgânicos

Complexos de metais de transição - Transições electrónicas

Excitação do metal (exemplo: transições d-d) → menor absorvidade

Transições com valores de ϵ baixos
Pouco interesse em termos analíticos

Transferência de carga

Transições com valores de ϵ elevados
Muito interesse em termos analíticos

Q

Métodos analíticos com sensibilidade elevada, porque?
Como se relaciona o ϵ com a sensibilidade?

Sensibilidade elevada → atenuação do uso de reagentes muito reduzida, isto é, que têm muita relação com o analito.

BETTER MINDS

Avaliação dos Métodos

Sensibilidade

É medida pelo declive da recta que representa a lei de Beer → ab

Sensibilidade é melhorada:

quando se fazem as leituras a λ_{max}

com o aumento do percurso óptico

$$A = abc$$

Selectividade

Normalmente, a selectividade não é problema nas determinações espectrofotométricas, visto ser:

relativamente fácil encontrar um c.d.o. onde só o analito absorva ou usar reacção química para obter um derivado que absorva possível determinar simultaneamente mais do que um analito, por aplicação do método de análise de misturas

Limite de detecção - 10^{-4} a 10^{-7} M

• Tipo de transição que têm valores ϵ elevados
do que o limite de detecção → ↑ Absorvidade ($n \rightarrow \pi^*$)

Exactidão

Em condições normais consegue-se facilmente obter erros entre 1 e 5 %

A exactidão é afectada pela:

- qualidade do branco
- presença de partículas na amostra que causam desvios na radiação
- presença de interferentes que reajam com o analito

Precisão

A precisão é condicionada por erros aleatórios e/ou ruído do aparelho

Precisão diminui quando se têm absorvâncias com:

- valores baixos
- difficuldade de distinguir a radiação incidente da radiação emergente
- valores muito elevados
- radiação emergente quase nula

Q 1

Temos três soluções não identificadas e sabemos que são de pentano, 1,3-pentadieno e 1,4-pentadieno, e todas com a mesma concentração. Será possível distingui-las usando espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis. Justifique a sua resposta.

→ pentano

→ 1,3-pentadieno

→ 1,4-pentadieno

QUESTIONS

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ → Precisa de ΔE , logo ↓ λ

$\pi \rightarrow \pi^*$ → está conjugado, logo, precisa de ΔE

$\sigma \rightarrow \sigma^*$

$\pi \rightarrow \pi^*$

• Sim, conseguiremos distingui-las, pois dependem da relação a absorvância vai alterar. O pentano vai apresentar uma absorvância menor pois apenas tem orbitais $\sigma \rightarrow \sigma^*$

calma uma pergunta para relacionar a transição com absorvidade, ϵ e sensibilidade. $\downarrow$ absorvidade $\uparrow$ LD $\downarrow$ sensibilidade

Exercício

precisa de menos energia porque σ e π



Q 2

I) $A = 2$

$A = -\log T$

$\Rightarrow A = -\log T$

$\Rightarrow 2 = -\log T$

$\Rightarrow T = 10^{-2}$

$\Rightarrow T = 1\%$

ou seja, a transmissão por ser
muito baixa, levou nos a concluir que
I (energia/irradiação emergente) foi
muito baixa, logo, a
irradiação vai ser muito grande.

Num espectrofotômetro de absorção de UV-Vis, usado para análises de rotina, efectuou-se uma série de determinações em amostras desconhecidas para a determinação de um determinado analito, a um c.d.o. conhecido. Todos os valores de absorbância obtidos estavam entre 2 e 3.

- De uma maneira geral, estes resultados não podem ser usados para determinações quantitativas, porquê?
- Sugira uma solução para o problema.

II) Deixa as soluções para que diminua a concentração de modo a obter um valor de T maior e consequentemente valores mais elevados de absorbância. O que diminui a intensidade da absorvância não varia tanto.



aqui há mais desvios à lei da Beer e a absorbância não é constante.

Deteção do ponto final

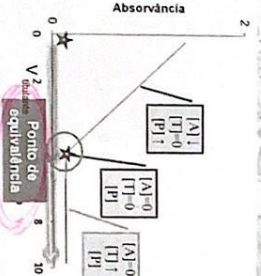
Espectrofotômetro serve de detector que monitoriza a Abs da solução, a um determinado c.d.o., à medida que se adiciona o titulante

Método requer que

um, ou mais, reagentes ou produtos absorva radiação ou a presença de um indicador que absorva

as espécies absorventes têm que obedecer à lei de Beer (caso contrário a curva de titulação não terá uma região linear necessária para a extrapolação do ponto final).

Absorvância	A	T	P
≠ 0	0	0	



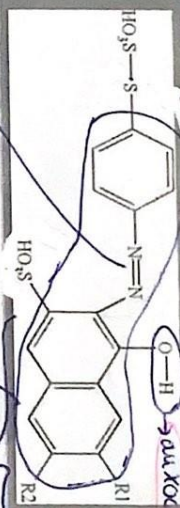
71

71



Q 3

Identifique o(s) grupo(s) cromóforo(s) e auxocromos do seguinte corante azo.



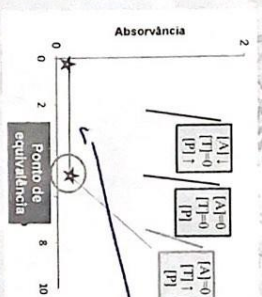
primeira ligação a se quebrar

cromóforo (está a molécula toda conjugada)

apresenta para bem maior n.º de ligação conjugada

Exercício tem que ter 1 e não 100

Absorvância	A	T	P
≠ 0	0	0	



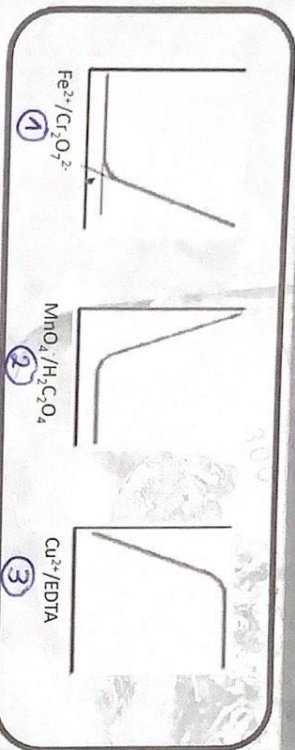
72



Aplicações
Titulações Espectrofotométricas

Aplicações
Titrulações Espectrofotométricas

Analise as seguintes curvas de titulação fotométricas e indique qual(quais) a(s) espécie(s) que absorvem radiação ao λ utilizado para seguir a titulação.

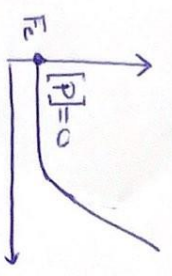


CURVAS DE TITULAÇÃO.
Dos segmentos lineares que se intersectam no ponto final

1 $Fe^{2+} / Cr_2O_7^{2-}$
analisado $\downarrow$ titulante $\downarrow$ absorve

2 $MnO_4^- / H_2C_2O_4$
absorve $\downarrow$ titulante

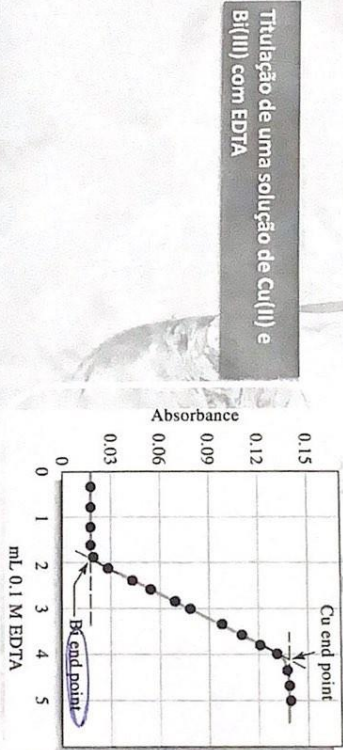
3 $Cu^{2+} / EDTA$
titulante $\rightarrow$ absorve



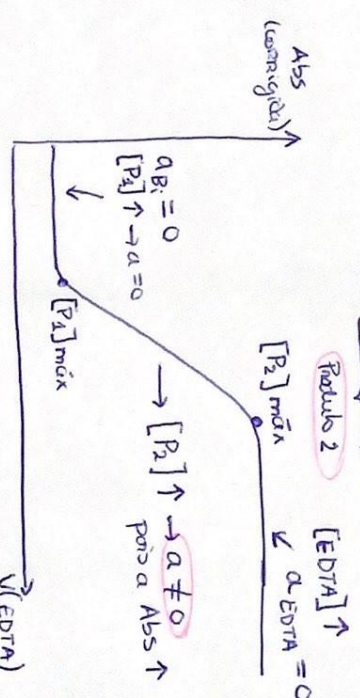
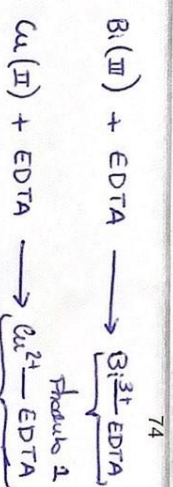
O produto é que vai absorver
[P]_{máx} $\leftarrow$ [EDTA] $\uparrow$, mas como não absorve mantém-se constante
 $\leftarrow$ [P] $\uparrow$

Aplicações
Titrulações Espectrofotométricas

Analise a curva de titulação fotométrica e indique qual(quais) a(s) espécie(s) que absorvem radiação ao λ (745 nm) utilizado para seguir a titulação



Titulação de uma solução de Cu(II) e Bi(III) com EDTA



a espécie que absorve radiação é o produto/composto $Cu^{2+}EDTA$.

