

Métodos Instrumentais de Análise

Elisangela de Andrade Passos



**São Cristóvão/SE
2011**

Métodos Instrumentais de Análise

Elaboração de Conteúdo
Elisangela de Andrade Passos

Projeto Gráfico
Neverton Correia da Silva
Nycolas Menezes Melo

Capa
Hermeson Alves de Menezes

Diagramação
Neverton Correia da Silva

Copyright © 2011, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.
Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Passos, Elisangela de Andrade
P289m Métodos instrumentais de análise / Elisangela de
Andrade Passos. – São Cristóvão : Universidade Federal de
Sergipe, CESAD, 2011.

1. Química analítica - Instrumentos. 2. Espectrofotometria.
3. Análise cromatográfica. I. Título.

CDU 543

Presidente da República
Dilma Vana Rousseff

Chefe de Gabinete
Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação
Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Antônio Ponciano Bezerra

Diretor de Educação a Distância
João Carlos Teatini Souza Clímaco

coordenador-adjunto da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Fábio Alves dos Santos

Reitor
Josué Modesto dos Passos Subrinho

Vice-Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica
Clotildes Farias de Sousa (Diretora)

Núcleo de Avaliação
Hérica dos Santos Matos (Coordenadora)

Diretoria Administrativa e Financeira
Edélzio Alves Costa Júnior (Diretor)
Sylvia Helena de Almeida Soares
Valter Siqueira Alves

Núcleo de Tecnologia da Informação
João Eduardo Batista de Deus Anselmo
Marcel da Conceição Souza
Raimundo Araujo de Almeida Júnior

Coordenação de Cursos
Djalma Andrade (Coordenadora)

Assessoria de Comunicação
Guilherme Borba Gouy

Núcleo de Formação Continuada
Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Coordenadores de Curso
Denis Menezes (Letras Português)
Eduardo Farias (Administração)
Paulo Souza Rabelo (Matemática)
Hélio Mario Araújo (Geografia)
Lourival Santana (História)
Marcelo Macedo (Física)
Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria
Edvan dos Santos Sousa (Física)
Raquel Rosário Matos (Matemática)
Ayslan Jorge Santos da Araujo (Administração)
Carolina Nunes Goes (História)
Viviane Costa Felicíssimo (Química)
Gleise Campos Pinto Santana (Geografia)
Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)
Vanessa Santos Góes (Letras Português)
Lívia Carvalho Santos (Presencial)
Adriana Andrade da Silva (Presencial)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Alves de Menezes (Coordenador)
Marcio Roberto de Oliveira Mendonça

Neverton Correia da Silva
Nycolas Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1	
Princípios de Instrumentação Química.....	07
AULA 2	
Espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-VIS	17
AULA 3	
Espectroscopia de absorção atômica na região do UV-VIS.....	33
AULA 4	
Espectroscopia de emissão na região do UV-VIS.....	49
AULA 5	
Espectrometria de massas	63
AULA 6	
Métodos eletroanalíticos – Parte I.....	79
AULA 7	
Métodos eletroanalíticos – Parte II.....	97
AULA 8	
Cromatografia – Introdução, classificação e princípios básicos.....	113
AULA 9	
Cromatografia gasosa, cromatografia líquida e suas aplicações	123
AULA 10	
Preparo de amostras para análise instrumental.....	135
AULA 11	
Prática 01 - Introdução ao trabalho no laboratório de Química Analítica Instrumental.....	149
AULA 12	
Prática 02 – Espectrofotometria de absorção molecular no UV-VIS: operação e resposta do espectrofotômetro.....	155
AULA 13	
Prática 03 – Espectrofotometria de absorção molecular no UV-VIS: lei de Beer.	161

AULA 14

Prática 04 - Titulação potenciométrica de uma solução
de ácido clorídrico com hidróxido de sódio. 167

AULA 15

Prática 05 - Cromatografia. 171

Aula 1

PRINCÍPIOS DE INSTRUMENTAÇÃO QUÍMICA

META

Apresentar os fundamentos da química analítica;
apresentar os métodos instrumentais;
apresentar a calibração de um instrumento.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
definir química analítica;
classificar e definir os métodos analíticos;
classificar e definir os métodos instrumentais;
entender a seleção de um método analítico;
analisar a calibração de métodos instrumentais;
definir de sinais, ruídos e razão sinal-ruído.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos de química analítica.

Elisangela de Andrade Passos

INTRODUÇÃO

Nesta aula será definido o conceito de química analítica, diferenciado analítica qualitativa da quantitativa e classificados e subclassificados os métodos analíticos. Ainda serão apresentados os tipos de métodos instrumentais e demonstrada como calibrar um método. Por fim, será apresentada a definição de sinais, ruídos e razão sinal-ruído.

Ao final desta aula, você deverá saber definir química analítica, distinguir entre a análise qualitativa e quantitativa e classificar e subclassificar os métodos analíticos. Você será capaz de descrever os parâmetros de desempenho de um instrumento e, por fim, compreender a importância da razão sinal-ruído.

INTRODUÇÃO A QUÍMICA ANALÍTICA

A química analítica é a ciência que estuda os princípios e métodos teóricos da análise química. A análise química consiste em um conjunto de técnicas que permite identificar quais os componentes que se encontram presentes em uma determinada amostra e sua quantidade.

Esta é dividida em análise qualitativa e análise quantitativa. A análise qualitativa consiste em identificar os componentes de uma amostra. Já a análise quantitativa permite determinar a quantidade dos componentes de uma amostra. As substâncias identificadas e quantificadas são chamadas de analitos e os locais de onde foram retiradas estas amostras são chamados de matriz.

CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos são classificados em clássicos ou instrumentais. Esta classificação é histórica, com os métodos clássicos precedendo os instrumentais por um século ou mais.

MÉTODOS CLÁSSICOS

Os métodos clássicos são subclassificados em métodos gravimétricos e volumétricos. Os métodos gravimétricos determinam a massa do analito ou de algum composto quimicamente a ele relacionado. No método volumétrico mede-se o volume da solução contendo reagente em quantidade suficiente para reagir com todo analito presente. Nestes métodos envolvem reações químicas, dissolução, extração e estequiometria. Quando realizadas corretamente apresentam elevada exatidão e precisão, às vezes até superiores aos métodos instrumentais, embora sejam mais demoradas. É hoje, muitas

vezes, a saída para laboratórios de pequeno porte já que um dos instrumentos utilizados em uma análise química clássica é uma balança analítica.

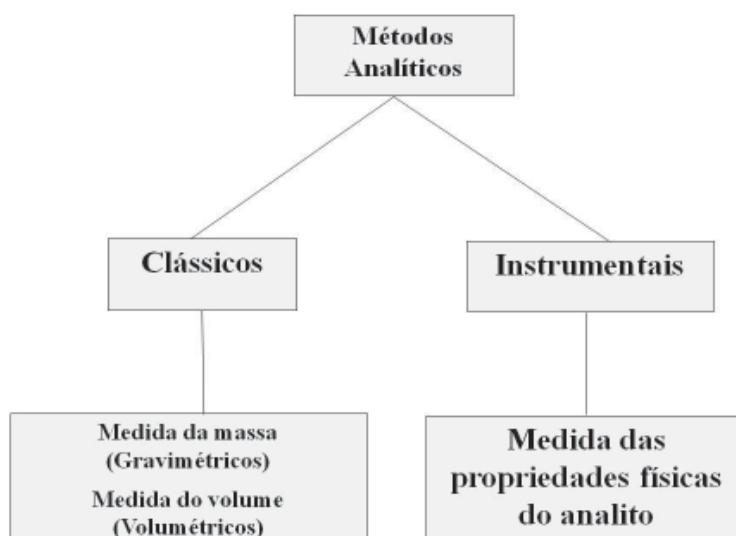
Os métodos clássicos para separação e determinação de um analito ainda continuam sendo usados em vários laboratórios, entretanto, suas aplicações estão se restringindo com o avanço tecnológico dos processos. Nos primórdios da Química as análises eram realizadas através da separação do componente de interesse (analito) em uma amostra por precipitação, extração ou destilação.

MÉTODOS INSTRUMENTAIS

Os métodos analíticos instrumentais consistem na medida das propriedades físicas do analito, tais como condutividade, potencial de eletrodo, absorção ou emissão de luz, razão massa/carga e fluorescência. Nestes métodos envolvem a utilização de equipamentos sofisticados, mas também pode envolver reações químicas em algumas etapas. Muitas vezes são menos precisas do que os métodos clássicos, embora sejam mais rápidos. São utilizados na quantificação e identificação dos constituintes minoritários.

Os químicos começaram a explorar outros fenômenos relacionados com as propriedades dos analitos nos anos 30, mais precisamente na metade. A medida das propriedades físicas do analito começou a ser empregada para análise quantitativa de uma variedade de analitos orgânicos, inorgânicos e bioquímicos. Um pouco mais tarde, surgiram as técnicas cromatográficas que substituíram a destilação, extração e precipitação de componentes em misturas complexas, antes da determinação qualitativa ou quantitativa. Estes novos métodos para separação e determinação de espécies químicas são conhecidos em conjunto como Métodos Instrumentais de Análise.

A Figura 1 mostra a classificação e subclassificação dos Métodos Analíticos.



Classificação e subclassificação dos Métodos Analíticos.

TIPOS DE MÉTODOS INSTRUMENTAIS

A Tabela 1 mostra uma relação entre o método instrumental e o sinal empregado para caracterizá-lo.

Tabela 1. Sinais empregados nos métodos analíticos.

Sinal	Método Instrumental
Emissão de Radiação	Espectroscopia de Emissão (raio-X, UV, visível, elétron) Fluorescência, Fosforescência e Luminescência (raio-X, UV, visível).
Absorção de Radiação	Espectrofotometria e Fotometria (raio-X, UV, visível, IV), Espectroscopia Fotoacustica, Ressonância Nuclear Magnética e espectroscopia de Ressonância Elétron Spin.
Espalhamento de Radiação	Turbidimetria, Nefelometria, Espectroscopia Raman.
Refração de Radiação	Refratometria, interferometria.
Difração de Radiação	Raio-X e Métodos de Difração de Elétron.
Rotação de Radiação	Polarímetro
Potencial Elétrico	Potenciometria e Cronopotenciometria.
Carga Elétrica	Coulometria.
Corrente Elétrica	Polarografia, Amperometria.
Resistência Elétrica	Condutometria.
Razão Massa/Carga	Espectrometria de Massa.
Velocidade de Reação	Métodos Cinéticos.
Propriedades Térmicas	Condutividade térmica e Métodos Entalpimétricos.
Radioatividade	Métodos de ativação e diluição de isótopos.

SELEÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO

O método analítico selecionado deve ser eficiente, sempre que possível, simples, rápido; não deve implicar em danos aos materiais em que as amostras serão tratadas e analisadas; não deverá ser passível de erros sistemáticos (perdas por volatilização e adsorção, riscos de contaminações, etc.); a seletividade deve ser conhecida; deverá se empregado com mínima manipulação e, os resultados serão obtidos com a máxima segurança operacional.

Idealmente, a escolha deverá ser feita por um método devidamente validado. O método validado estabelece quais os analitos que poderão ser determinados, especificando-se a matriz ou as matrizes e os riscos de interferências, ou seja, fornece as condições apropriadas para a obtenção dos resultados que possibilitem a solução do problema. Para seleção de um método analítico é essencial definir claramente a natureza do problema analítico.

CALIBRAÇÃO DE MÉTODOS INSTRUMENTAIS

A calibração é uma etapa fundamental na medida. Ela pode ser analisada através do desempenho de um instrumento. Os critérios de desempenho característico de um instrumento, critérios estes que podem ser usados para decidir se um método instrumental é ou não apropriado para resolver determinado problema analítico, são classificados em precisão, bias, sensibilidade, limite de detecção, faixa de concentração e seletividade.

PRECISÃO

A precisão pode ser definida como sendo a medida da reprodutibilidade de um experimento. Em outras palavras, é a proximidade dos resultados em relação aos demais, obtidos exatamente da mesma forma.

BIAS

Bias é a medida do erro sistemático, dada pela equação 01:

$$\text{bias} = \mu - x_t \quad (01),$$

onde μ é concentração média de um analito em uma amostra que tem uma concentração verdadeira de x_t .

SENSIBILIDADE

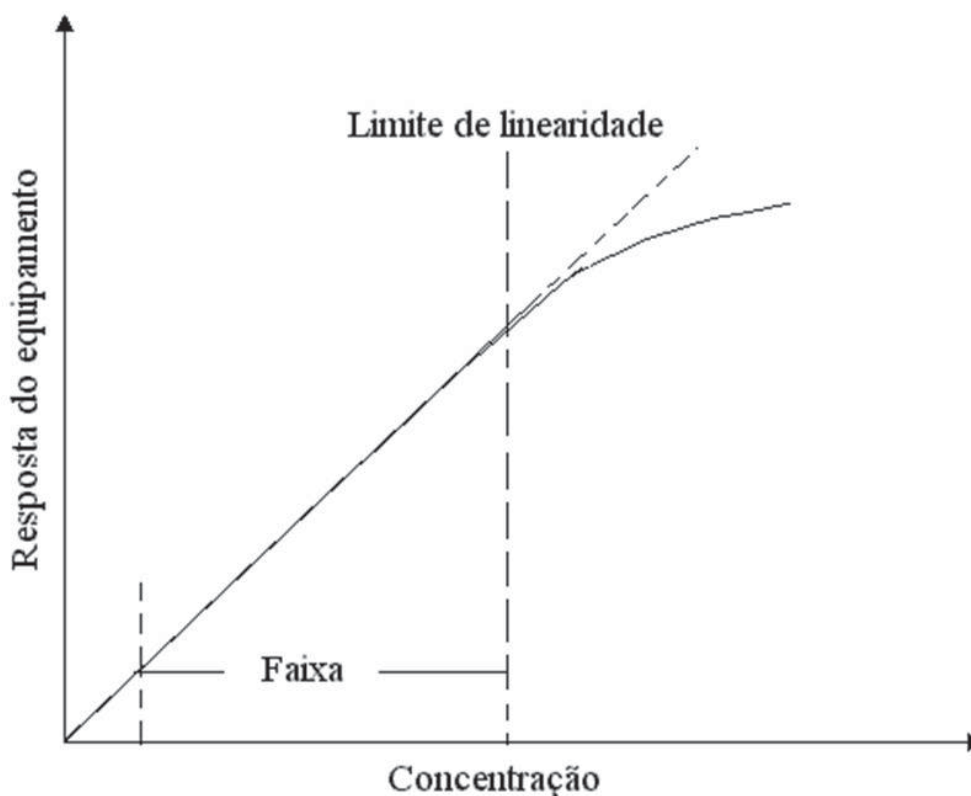
A sensibilidade é indicada pela capacidade do equipamento em medir a menor concentração possível do analito. Dois fatores limitam a sensibilidade: a inclinação da curva de calibração e a reprodutibilidade ou precisão dos dispositivos de medida. Quando dois métodos apresentam a mesma precisão, o método que apresentar a maior inclinação na curva será escolhido.

LIMITE DE DETECÇÃO

A definição mais usual para limite de detecção é que este é dado pela menor concentração do analito que pode ser detectado em um nível de confiança preestabelecido.

FAIXA DE CONCENTRAÇÃO

A faixa de concentração é aquela até onde permanece ou apresenta a linearidade da curva de calibração, conforme mostra a Figura 2.



Faixa de concentração usual de um método analítico

SELETIVIDADE

A seletividade refere-se ao quanto o método aplicado a determinado analito está livre de interferências de outras espécies contidas na amostra.

Os critérios de desempenho de um instrumento estão apresentados na Tabela 3 e podem ser definidos e relacionados como seguem:

Tabela 3. Critérios numéricos e características para seleção de um método analítico.

Critérios	Características
Precisão	Desvio Padrão Absoluto, Desvio Padrão Relativo, Coeficiente de Variação, Variância.
Bias	Erro Sistemático Absoluto, Erro Sistemático Relativo.
Sensibilidade	Sensibilidade de Calibração, Sensibilidade Analítica.
Limite de Detecção	Desvio Padrão do Branco
Faixa de Concentração	Limite de Quantificação, Limite de Linearidade.
Seletividade	Coeficiente de Seletividade

Além disso, outras características devem ser consideradas na escolha do método a ser empregado, são elas: velocidade facilidade e conveniência, habilidade requerida do operador, custo e disponibilidade de equipamentos e, custo por amostra.

SINAIS, RUÍDO E RAZÃO SINAL-RUÍDO

O sinal de saída de um instrumento analítico flutua de uma forma aleatória. Essas flutuações limitam a precisão do instrumento e representam o resultado de um grande número de variáveis incontrolláveis do instrumento e do sistema químico em estudo. O termo ruído é empregado para descrever essas flutuações e cada variável não controlada é uma fonte de ruído. Sendo assim, o valor médio da saída de um instrumento é chamada

de sinal e o desvio padrão do sinal é a medida do ruído.

A relação sinal-ruído é geralmente definida como a razão entre o valor médio do sinal de saída e o desvio padrão. À medida que os instrumentos modernos tem se tornado mais computadorizados e controlados por circuitos eletrônicos sofisticados, muitos métodos tem sido desenvolvidos para se aumentar a razão sinal-ruído das saídas dos instrumentos.

LEIA MAIS

Para compreender melhor as informações acima leiam o artigo intitulado “A espectroscopia e a química da descoberta de novos elementos ao limiar da teoria quântica” que está disponível na plataforma. Em seguida, faça um resumo sucinto das principais idéias do texto.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foi reapresentada a definição de química analítica e sua classificação em qualitativa e quantitativa, empregando métodos clássicos ou instrumentais. Os métodos analíticos instrumentais consistem na medida das propriedades físicas do analito, tais como condutividade, potencial de eletrodo, absorção ou emissão de luz, razão massa/carga e fluorescência.

Para seleção de um método analítico é essencial definir claramente a natureza do problema analítico. Na calibração são analisados os critérios do desempenho de um instrumento e são classificados em precisão, bias, sensibilidade, limite de detecção, faixa de concentração e seletividade. O sinal analítico é o valor médio da saída de um instrumento e o desvio padrão do sinal é a medida do ruído. A relação sinal-ruído é geralmente definida como a razão entre o valor médio do sinal de saída e o desvio padrão.



RESUMO

A química analítica é a ciência de medição e caracterização química. Esta é usada para identificar os componentes presentes em uma amostra (análise qualitativa) e determinar as quantidades exatas dos componentes identificados (análise quantitativa). Os métodos analíticos são divididos em clássicos e instrumentais (objetivo dessa disciplina). Os métodos clássicos são baseados na medida da massa (gravimetria) e volume (volumetria) e os métodos instrumentais são baseados na medida de uma propriedade física. O método analítico selecionado deve ser eficiente, sempre que possível, simples, rápido e de baixo custo. O desempenho de um instrumento pode

ser usado para decidir se um método instrumental é ou não apropriado para resolver determinado problema analítico. Estes são classificados em precisão, bias, sensibilidade, limite de detecção, faixa de concentração e seletividade.



O bafômetro é um instrumento de medida do teor de álcool no organismo. Como isso ocorre?

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

A concentração de álcool gasoso exalada ao soprar um bafômetro é diretamente relacionada à concentração de álcool no sangue. Essa medida vem sendo amplamente usada para definir se uma pessoa está ou não sob influencia de álcool. No Brasil, foi estabelecido se o teor de álcool no sangue for superior a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ o individuo está incapaz de conduzir um veículo. Existem quatro tipos de dosadores de álcool: (1) tipo indicador, que envolve mudança de cor de um reagente, (2) tipo células combustíveis, onde o etanol é oxidado em CO_2 e água, (c) tipo absorção de radiação infravermelha (IR), onde é aplicado feixes radiação IR sob uma célula contendo gás contendo álcool e componentes orgânicos, e (d) tipo sensor à base de um semicondutor, onde o álcool é adsorvido na superfície de um semicondutor.



- Entendo a definição de química analítica?
- Consigo classificar e definir os métodos analíticos?
- Consigo classificar e definir os métodos instrumentais?
- Sou capaz de entender a seleção de um método analítico?



PRÓXIMA AULA

Na próxima aula iremos abordar acerca da Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do UV-VIS.

REFERÊNCIAS

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. Ed. LTC, 5 ed.; Rio de Janeiro, 2001.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.

CHRISTIAN, G.D. *Analytical Chemistry*, 6 ed. Ed. John Wiley & Sons Inc, EUA, 2004.

Filgueiras, C.A.L. A espectroscopia e a química da descoberta de novos elementos ao limiar da teoria quântica. **Química Nova na Escola**, n. 3, 1996.