



# Espectroscopia Eletrônica de Absorção

Teresa D. Z. Atvars \*

Cláudia Martelli

tatvars@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

## Informações do Artigo

*Histórico do Artigo*

Criado em Fevereiro de 2002

### *Palavras-Chaves*

Espectroscopia  
Espectrofotômetros  
Espectrofluorímetros  
Radiação eletromagnética  
UV-Vis  
IV próximo  
Difração  
Detectores  
Obturadores

## Resumo

Esta matéria apresenta, sucintamente, os princípios de funcionamento de espectrofotômetros para a obtenção de espectros eletrônicos de absorção, na região espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo. Traz os esquemas e a descrição de instrumentos de mono e duplo feixes, bem como daqueles com detectores do tipo arranjo de diodos e fotomultiplicadoras. Esse texto será complementado por um outro, que descreverá o princípio de funcionamento de espectrofotômetros para a obtenção de espectros eletrônicos de emissão e de excitação em condições fotoestacionárias, normalmente chamados de espectrofluorímetros.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

## O efeito da absorção

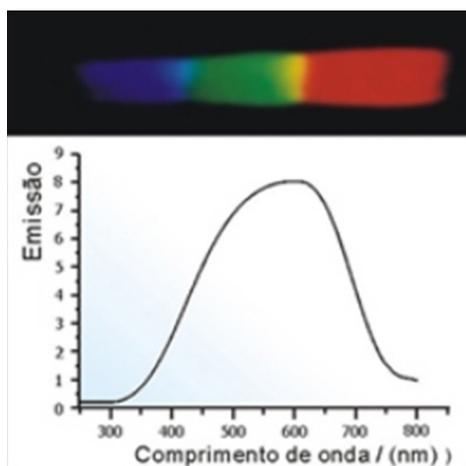
Espectros eletrônicos de absorção e a razão pelas quais o efeito da absorção de radiação ultravioleta, visível e no infravermelho próximo (UV-Vis-Nir) pode ocorrer são objetos dos estudos da Espectroscopia Óptica e serão abordados em outros textos [1-3]. Entretanto, para ilustrar o processo da absorção por parte de algumas espécies, pode-se ver o que ocorre com o espectro da luz transmitida através de soluções coloridas<sup>1</sup>.

Alguns exemplos estão na Figura 1, que mostra o conjunto

dos comprimentos de onda emitidos por uma lâmpada, dando origem à luz branca (Figura 1a) e a região do espectro que está sendo absorvida pelas soluções coloridas.

Na parte b da Figura 1, uma solução de azul de bromo timol (que tem cor laranja) absorve quase toda a parte do espectro nas cores azul, verde e amarelo permitindo a transmissão das cores vermelho, parte do amarelo e parte do verde. Para comparação pode-se ver, na parte inferior da figura, o espectro todo da luz emitida pela lâmpada e na superior a parte transmitida pela solução na qual todo o azul, violeta e parte da cor verde foram absorvidos.

<sup>1</sup> A obtenção do espectro de cores da lâmpada e da luz transmitida pela amostra foi feita difratando-se a luz através de uma grade de difração e fotografando-se o espectro projetado em uma parede branca. Os espectros das soluções foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção, utilizando-se uma solução dos corantes contidas em uma cubeta de vidro de 1 cm de caminho óptico.



a - Espectro de uma lâmpada de luz branca

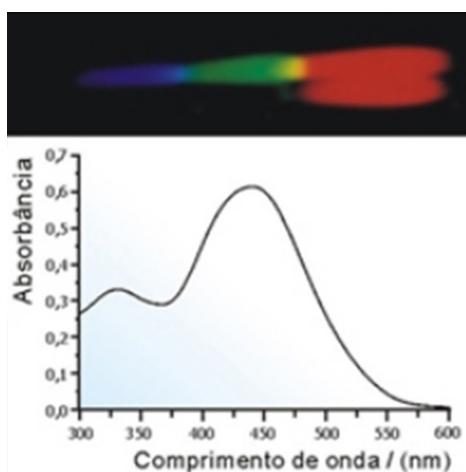
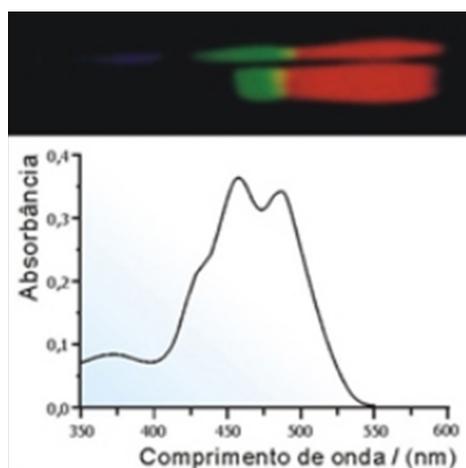
b - Espectro de uma solução aquosa de azul de bromotimol  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (laranja)c - Espectro de uma solução etanólica de fluoresceína  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (amarela)

Figura 1 - a. conjunto dos comprimentos de onda correspondentes ao espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio-halogênio (luz branca); b. região espectral transmitida por uma solução de azul de bromotimol e o respectivo espectro de absorção; c. região espectral transmitida por uma solução de solução amarela de fluoresceína e o respectivo espectro de absorção.

Se forem comparados os comprimentos de onda da radiação absorvida com as correspondentes cores do espectro, verificar-se que a cor da solução corresponde às cores complementares do espectro absorvido (a cor laranja observada corresponde ao completar do azul que é a cor absorvida).

Na parte c da Figura 1 mostra-se o espectro de absorção de uma solução amarela de fluoresceína. Neste caso verifica-se a absorção na região do azul e parte do verde do espectro da luz branca emitida pela lâmpada. Novamente, neste exemplo tem-se que as cores absorvidas são, preferencialmente o azul, violeta e parte do verde, sendo a cor da solução o complementar destas que é o amarelo. Diversos outros exemplos podem ser analisados para efeito de demonstração, com soluções com cores diferentes e a obtenção dos correspondentes espectros de absorção.

## Os espectrofotômetros de absorção

Espectrofotômetros em geral são instrumentos compostos por um conjunto de componentes do seguinte tipo: uma fonte de radiação eletromagnética, um conjunto de componentes ópticos que levam esta radiação até a amostra, um compartimento de amostra e um ou mais detectores que medem a intensidade de radiação.

Dependendo da finalidade e do fabricante os arranjos ópticos destes instrumentos podem ser bastante diferentes. A concepção de um espectrofotômetro para absorção também é bastante diferente de um espectrofotômetro para luminescência, que por sua vez são denominados espectrofluorímetros [1,2].

Este texto se refere apenas aos espectrofotômetros de absorção, operando na região espectral do ultravioleta (UV) ( $200 < \lambda < 380\text{-}400 \text{ nm}$ ), visível (Vis) ( $380\text{-}400 \text{ nm} < \lambda < 700\text{-}800 \text{ nm}$ ) e infravermelho próximo (do inglês, near infrared - NIR) ( $800 \text{ nm} < \lambda < 3300 \text{ nm}$ ) e descreverá os seus principais componentes.

## Fontes de radiação

Será denominada radiação eletromagnética o feixe proveniente de uma fonte emissora (lâmpada). Nos espectrofotômetros de absorção estas fontes são lâmpadas que emitem feixes na região do espectro denominada

óptica. Por isto dão lugar à chamada espectroscopia óptica. Se a fonte emitir na região do visível, a radiação é conhecida como luz.

A fonte de radiação (comumente chamada de lâmpada) ideal para um espectrofotômetro é aquela que apresenta uma intensidade aproximadamente constante em toda faixa de comprimento de onda de operação, com pouco ruído e longo período de estabilidade. Em função do fato que um único tipo de lâmpada não satisfaz todas estas condições, os espectrofotômetros para absorção têm, normalmente, dois tipos de fontes. As fontes que são comumente usadas nos espectrofotômetros que operam na região espectral do UV-Vis são: as lâmpadas de deutério (tempo de vida: 1.000 h), para excitação na região do ultravioleta ( $\lambda < 350$  nm) e de tungstênio ou tungstênio-halogênio ( $\lambda > 350$  nm; tempo de vida 10.000 h) para excitação na região do visível e infravermelho próximo.

Normalmente a região espectral em que se pode medir os espectros é a região chamada UV-Vis (200 nm  $< \lambda < 800$  nm), mas alguns instrumentos operam na região que atinge o infravermelho próximo, e neste caso é utilizada a denominação UV-Vis-Nir (175 nm  $< \lambda < 3300$  nm). As emissões espectrais características das lâmpadas de deutério e de tungstênio-halogênio são mostradas na Figura 2 e na Figura 3, respectivamente.

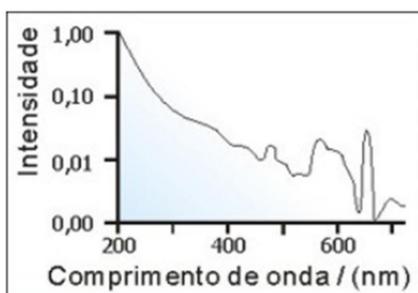


Figura 2 - Espectro emissão de uma lâmpada de deutério.

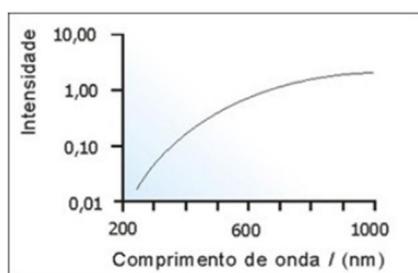


Figura 3 - Espectro de emissão de uma lâmpada de tungstênio-halogênio.

Apresentam uma emissão intensa e contínua na região do UV (deutério) e Vis, continuando no NIR (tungstênio-halogênio), com intensidades dependendo da faixa espectral. Normalmente a troca de uma lâmpada por outra ocorre durante a varredura do espectro de modo completamente automático, de modo que o operador muitas vezes não toma conhecimento do fato.

Outra lâmpada, menos comum, mas também utilizada como acessório em espectrofotômetros, é a lâmpada de mercúrio (Figura 4). Sua principal utilidade é a de permitir a calibração da escala dos comprimentos de onda do instrumento, devido à sua emissão em raios espectrais, em comprimentos de onda bem definidos e conhecidos.

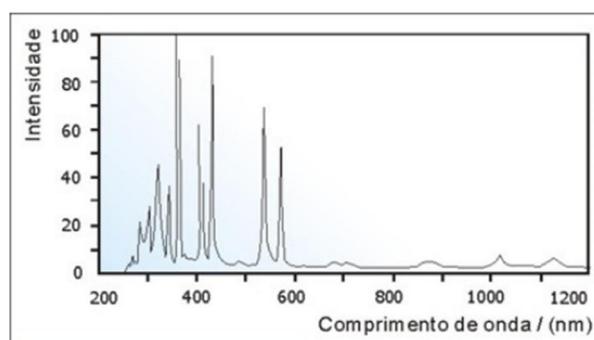


Figura 4 - Espectro de emissão de uma lâmpada de mercúrio.

Existem, portanto, instrumentos que operam na região do UV-Vis (180-800 nm) e outros que operam na região do UV-Vis-Nir (180-3000 nm) e, dependendo do tipo de espectro que se deseja obter, deve-se selecionar o instrumento mais adequado. É lógico supor-se que instrumentos que operem em uma faixa mais ampla de comprimentos de onda devem apresentar um custo de aquisição e de manutenção também maior.

### Grades de difração

A segunda estrutura física que define o tipo de espectrofotômetro são os seus componentes ópticos. Dependendo dos tipos de componentes ópticos, os espectrofotômetros são classificados em: dispersivos<sup>2</sup>, sendo que nesta categoria se enquadram os instrumentos com elementos ópticos do tipo de difração (prismas ou grades) e os interferométricos<sup>3</sup>.

No caso dos espectrofotômetros de absorção na região

<sup>2</sup> Elementos dispersivos são aqueles que difratam a luz, como por exemplo prismas e grades de difração.

<sup>3</sup> Elementos interferométricos são aqueles que produzem processos de interferência da radiação eletromagnética como, por exemplo, o interferômetro de Michelson, que é utilizado nos espectrofotômetros operando na região do infravermelho que se utilizam a transformada de Fourier do sinal.

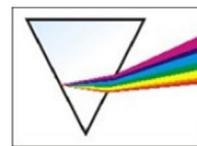
do UV-Vis-Nir, diferentemente dos instrumentos que operam na região do infravermelho, os instrumentos são sempre dispersivos, sendo que normalmente o elemento de dispersão é uma grade de difração.

A forma com que a radiação eletromagnética sofre difração através de uma grade está baseada na lei de difração de Bragg [4]. A finalidade deste componente é a de difratar a luz de modo que diferentes comprimentos de onda irão incidir sobre a amostra permitindo que se determine sua absorbância em cada um destes comprimentos. Este conjunto de dados resulta no que se chama espectro de absorção.

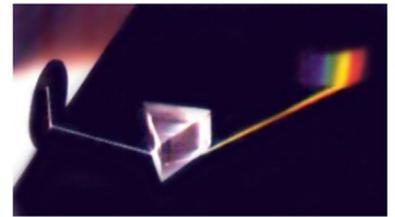
Uma grade de difração é um componente óptico que contém uma série de ranhuras, que são justamente os elementos responsáveis pela difração. Dependendo do número de ranhuras por milímetro, haverá uma maior ou menor resolução dos espectros. Instrumentos com melhor resolução espectral terão grades de difração com maior número de ranhuras por milímetro, e, conseqüentemente, este é um (mas não o único) parâmetro a ser avaliado na seleção de um instrumento.

Em épocas passadas as ranhuras eram feitas mecanicamente, porém atualmente estas são feitas através de processos denominados holográficos. Neste caso é feito um depósito de uma camada muito fina de um material sobre um substrato de vidro ou de quartzo, que é, posteriormente, corroído em certas regiões definidas por uma figura de interferência gerando sobre este material um conjunto de vales e topos denominados ranhuras [5]. A qualidade de uma grade de difração é controlada pelo número de ranhuras por unidade de área e pela precisão com que estas foram feitas. Nos catálogos dos espectrofotômetros deverá estar indicado o tipo (holográfica ou não) e o número de ranhuras da grade de difração do instrumento.

Mostra-se na Figura 5 o espectro de difração da radiação eletromagnética produzido por um prisma; na Figura 6, o mesmo espectro de difração produzido por uma grade, e na Figura 7 o espectro de difração na região do visível, ao qual pode-se denominar espectro da luz visível. A natureza, caprichosamente, também pode produzir difração de luz. Um dos exemplos disto é a existência do arco-íris (Figura 8).



a

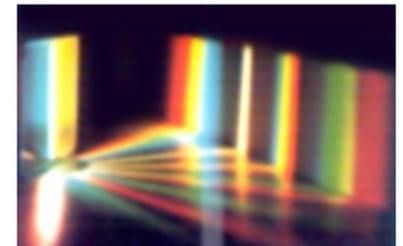


b

Figura 5 - Espectro visível da luz de uma lâmpada difratada por um prisma: (a) esquema e (b) fotografia.



a



b

Figura 6 - Espectro visível da luz de uma lâmpada difratada por uma grade de difração : (a) esquema e (b) fotografia.



Figura 7 - Espectro visível de uma fonte de luz branca difratada por uma grade de difração.



Figura 8 - Exemplo de difração de luz produzida na natureza.

## Detectores

O outro conjunto importante de elementos que compõe um espectrofotômetro é o tipo de detector que emprega. Assumindo-se que se está tratando de sistemas que empregam como elemento de difração da radiação uma grade, o tipo de detector irá definir todo o conjunto de elementos ópticos adicionais.

Duas grandes classes de espectrofotômetros estão

disponíveis: os que utilizam como sistema de detecção um tubo fotomultiplicador e os que utilizam arranjo de diodos.

Um tubo fotomultiplicador é formado por um tubo de vidro ou de quartzo sob vácuo, no qual existe um conjunto de placas metálicas interligadas. Na Figura 9 mostra-se um esquema (a) e uma fotografia (b) do tubo fotomultiplicador HAMAMATSU - R928, que é utilizado no espectrofotômetro Cary 2300 - Varian.

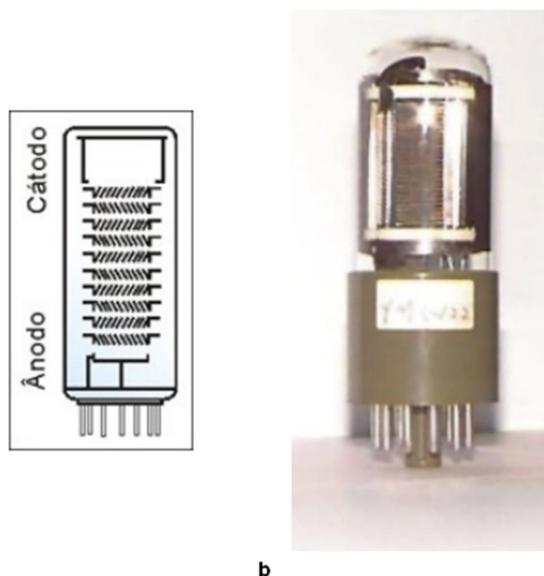


Figura 9 - Esquema (a) e fotografia (b) do tubo fotomultiplicador HAMAMATSU - R928

Existem diversos outros tipos e o mais adequado está normalmente especificado no catálogo do fabricante do instrumento. Como normalmente os fabricantes dos espectrofotômetros adquirem estes detectores de terceiros, muitas vezes é mais econômico comprar diretamente do fabricante. Neste caso, consulte o fabricante para a aquisição do modelo adequado.

Quando a radiação incide sobre estas placas metálicas elas induzem uma corrente elétrica, de acordo com o que é descrito pelo efeito fotoelétrico<sup>4</sup> proposto por Einstein [4,6]. Em função do fato destas placas estarem interligadas e de uma diferença de potencial elétrico estar sendo aplicada entre elas, esta fotocorrente é amplificada por um circuito eletrônico adequado, de modo que um sinal muito baixo de corrente elétrica pode ser detectado e

registrado. As fotomultiplicadoras, como são comumente chamadas, apresentam sensibilidades que dependem da faixa espectral da radiação incidente; portanto, a mesma deve ser especificada quando da seleção de um instrumento que não seja convencional.

A qualidade do material do cátodo determina a sensibilidade espectral de um tubo fotomultiplicador. É extremamente importante ter em mente que ao abrir o compartimento de um espectrofotômetro onde está instalada a fotomultiplicadora, deve-se estar seguro que a mesma esteja ao abrigo da luz, para que não seja queimada. Um instrumento que se utiliza deste detector deve fazer com que comprimentos de onda individuais o atinja, de modo que para cada um deles seja detectado um sinal de corrente, que será transformado, segundo uma certa escala, em um sinal de absorbância. Deve ter ainda algum tipo de sistema que permita eliminar o sinal de fundo, comumente chamado de *background*. Este assunto será detalhado abaixo [ver **obturadores eletromecânicos**].

O segundo tipo de detector comum muito usado em espectrofotômetros é o denominado arranjo de diodos (ou detectores do tipo fotodiodo). Na Figura 10 mostra-se uma fotografia deste arranjo com 1024 elementos de detectores de diodo.



Figura 10 - Fotografias de arranjos de diodo com 1024 elementos (detectores de diodo): a. vista de topo; b. vista de perfil.

De modo simplificado, um arranjo de diodos consiste em uma série de detectores fotodiodo posicionado lado a lado em um cristal de silício, de modo que cada comprimento de onda difratado pela grade atinge um ponto deste arranjo, e conseqüentemente um detector. Cada diodo tem um capacitor dedicado e está conectado por um interruptor tipo transistor para uma linha de saída comum a todos. Deste modo, a radiação que atravessa a amostra é integral e instantaneamente analisada determinando-se, portanto, a absorbância em todos os comprimentos de onda é determinada de modo simultâneo. Um esquema de um arranjo de diodo é ilustrado na Figura 11.

<sup>4</sup> O efeito fotoelétrico foi descoberto por Einstein, quando estudava a radiação do corpo negro. Segundo suas observações, uma superfície metálica quando irradiada pela radiação eletromagnética com uma energia acima de um certo valor crítico, passava a conduzir eletricidade. Este valor crítico, ou limite, de energia foi denominado função trabalho e correspondia ao valor mínimo de energia necessário para ejetar um elétron da superfície metálica. Detalhes sobre a descrição do efeito fotoelétrico podem ser obtidos em vários livros textos de Química e de Física, entre eles os citados nas referências 4,6 e 7 deste texto.

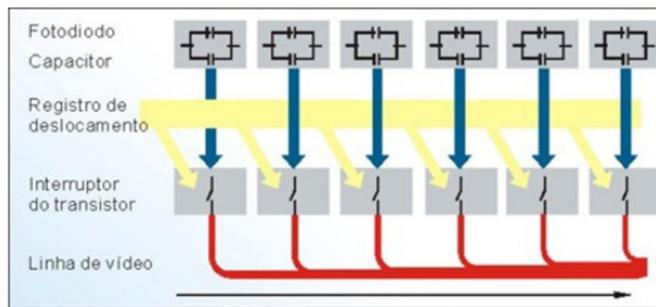


Figura 11 - Esquema de funcionamento do arranjo de diodos [5]. Este esquema será descrito em texto complementar.

Este tipo de instrumento é bastante simplificado na sua óptica, se comparado aos instrumentos com fotomultiplicadoras como detectores, e os espectros são obtidos mais rapidamente, mas é um instrumento com menor sensibilidade. Um outro fator importante é que os detectores de arranjo de diodos também têm sensibilidades diferentes aos diversos comprimentos de onda, de modo que é necessário que se especifique em que região do espectro se vai trabalhar ao se propor a aquisição de um instrumento. Além disto, a qualidade do instrumento, em termos de sua resolução espectral, depende do tipo e do número de diodos que compõe o arranjo.

### Obturadores eletromecânicos (*chopper*)

A concepção de um instrumento de duplo feixe exige a presença de um componente que se denomina obturador eletromecânico (*chopper*). Os obturadores eletromecânicos têm a finalidade de alternar a passagem da radiação em um certo caminho óptico, gerando ondas quadradas e pulsadas do feixe luminoso.

Existem vários tipos destes obturadores e que são usados para modular o feixe luminoso em ondas quadradas com frequências e larguras de pulso diferentes, dependendo da frequência de operação que pode variar de cerca de 0,5 mHz (1 Hertz =  $1 \text{ s}^{-1}$ ) a 200 MHz, dependendo da finalidade. Podem operar em frequência fixa ou variável. Normalmente nos espectrofotômetros de absorção, estes operam em frequência fixa, de modo que este é um parâmetro do instrumento que não precisa ser ajustado.

Ao deixar o monocromador, a feixe de radiação é refletido por uma série de espelhos para atingir o obturador eletromecânico. No caso dos espectrofotômetros convencionais, o obturador eletromecânico é formado por um disco giratório dividido em três partes: uma parte espelhada (*mirror*), uma parte sólida pintada de preto (*solid matt black*) e a outra vazada (*cut out*), como mostrado

na Figura 12. Este disco gira a uma certa velocidade, de modo que o feixe que o atravessa será modulado na mesma frequência em que as aberturas do disco passarem pelo ponto de incidência do feixe, gerando um sinal luminoso pulsado de ondas quadradas [Figura 13].

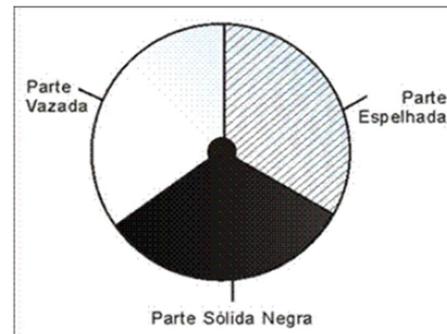


Figura 12 - Esquema de um obturador eletromecânico (*chopper*).

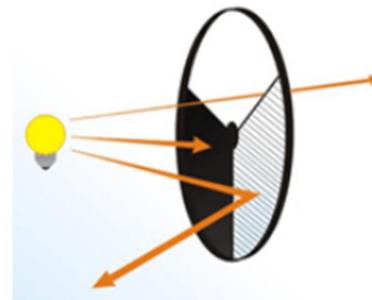


Figura 13. Esquema do sinal pulsado de luz que atravessa ou é refletido pelo obturador eletromecânico, onde o ponto amarelo corresponde à fonte de radiação, a região branca do obturador é a vazada (transmite) e a região cinza do obturador é espelhada (reflete). Os pulsos de luz refletida e transmitida são defasados em função da frequência de rotação do obturador.

Quando o feixe atinge a parte vazada atravessa e segue um certo caminho óptico; quando ele atinge a parte espelhada é refletido e segue um outro caminho; e finalmente, quando atinge a região negra, o feixe é absorvido pelo disco. Portanto, a finalidade do obturador é a de alternar o caminho óptico do feixe. Como ele gira a uma velocidade maior que a velocidade de varredura da grade, cada comprimento de onda selecionado pela grade que incide sobre o disco irá, alternadamente, fazer um ou outro caminho óptico. Um destes caminhos fará com que o feixe atravesse a amostra; o outro caminho fará com que o feixe atravesse uma referência. Ambos os feixes serão posteriormente dirigidos, por espelhos até o detector (tubo fotomultiplicador), de modo que este estará medindo a intensidade do feixe que, alternadamente, passa pela amostra e pela referência, a cada comprimento de onda. Um circuito eletrônico compara estes dois sinais e os converte em uma escala apropriada de absorbância a cada comprimento de onda, corrigida eletronicamente.

Note, portanto, que um instrumento de duplo feixe não tem dois feixes emissores, no seu sentido estrito, mas tem uma única fonte (um único feixe) que segue caminhos ópticos alternados. O sincronismo entre a velocidade do obturador eletromecânico e a capacidade de resposta da fotomultiplicadora é um fator importante para o bom registro de um espectro.

No esquema óptico de um espectrofotômetro de duplo feixe (Figura 14), descrito no próximo item, (“Esquemas Ópticos”), um segundo obturador eletromecânico é ligado ao primeiro com movimentos sincronizados para direcionar a luz alternadamente através do compartimento da amostra e da referência. Assim, a radiação monocromática ao atingir o primeiro obturador eletromecânico, na parte vazada, atravessa, é refletida por um espelho e direcionada ao compartimento da amostra. A radiação transmitida pela amostra passa para o segundo obturador eletromecânico incidindo na parte espelhada, onde é refletida para o detector. Quando no primeiro obturador eletromecânico a luz incide na parte espelhada, esta é refletida e passa pelo compartimento da referência, e encontra o segundo obturador eletromecânico na parte cortada e é refletida ao detector.

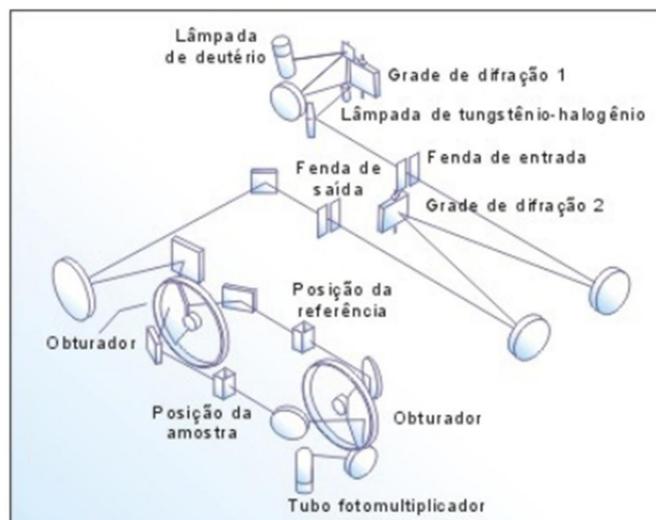


Figura 14 - Esquema óptico de um espectrofotômetro de duplo feixe, com detector do tipo tubo fotomultiplicador [8].

No final tanto a radiação transmitida pela amostra quanto a transmitida pela referência atingem o detector alternadamente. A terceira parte do obturador eletromecânico (sólida pintada de preto) serve para subtrair ou corrigir qualquer sinal residual que possa surgir, o detector considera esta parte escura (sem luz) do obturador eletromecânico como “zero”. Finalmente o resultado do ciclo do obturador eletromecânico no detector é então calculado por:

$$T_{\lambda} = \frac{I_a - I_b}{I_r - I_b}$$

na qual  $T_{\lambda}$  é o valor da transmitância da amostra em um certo comprimento de onda;  $I_a$ ,  $I_r$  e  $I_b$ , são as intensidades de corrente medidas pela fotomultiplicadora referentes à radiação transmitida pela amostra, pela referência e do ruído de fundo, respectivamente. O valor da transmitância da amostra e o comprimento de onda medido são enviados a um microcomputador e o conjunto deles é registrado na forma de um espectro  $T_{\lambda}$  versus  $\lambda$  (nm). Um espectro é, portanto um gráfico da intensidade de radiação transmitida nos vários comprimentos de onda. Pode aparecer na forma de transmitância ou de absorbância ( $1 - T_{\lambda}$ ) e isto é justamente o que está registrado como espectros na parte inferior da Figura 1.

Da mesma forma que no espectrofotômetro com arranjo de diodo, neste tipo de espectrofotômetro também é necessário, antes de se obter o espectro da amostra, obter-se um espectro do ruído de fundo (isto é, todo o ruído da parte eletrônica do instrumento, da oscilação de intensidade da emissão da lâmpada, das intensidades em comprimentos de onda diferentes [que também são diferentes], da sensibilidade da fotomultiplicadora em comprimentos de ondas diferentes, etc) ou do solvente (branco), no caso de espectrofotômetro de duplo feixe. Após a medida do branco, a cubeta com o solvente permanecerá no compartimento da referência durante a obtenção do espectro da amostra, ocorrendo a subtração dos dois simultaneamente. O resultado final será apenas o espectro da amostra.

## Esquemas ópticos

De maneira geral, os esquemas ópticos dos espectrofotômetros diferem entre si por usarem detectores do tipo de arranjos de diodo ou do tipo tubo fotomultiplicador.

### O detector do tipo arranjo de diodo

Na Figura 15 se mostra um esquema óptico de um espectrofotômetro com detector de arranjo de diodos [7]. Vê-se neste esquema duas fontes de radiação, as lâmpadas de deutério e de tungstênio, cujas emissões são focalizadas

através de uma lente (*lens*) sobre a amostra. Portanto, todo o espectro de emissão da lâmpada incide sobre a mesma, sendo que a radiação incidente será, em parte, absorvida. Esta radiação que atravessou a amostra (*sample*) (transmitida ou emergente) irá incidir sobre uma lente que focaliza o feixe sobre uma fenda (*slit*), e desta sobre uma grade de difração. Esta grade (*grating*) irá difratar a radiação, separando os seus diferentes comprimentos de onda, sendo que cada um deles irá incidir sobre um diodo do arranjo. Este diodo, ao ser irradiado, produz uma corrente elétrica cuja magnitude depende da intensidade da emissão (novamente aqui se aplica o efeito fotoelétrico). Através de um circuito de calibração adequado, esta corrente será transformada em absorbância nos diferentes comprimentos de onda, resultando no que se convencionou chamar de espectro de absorção.

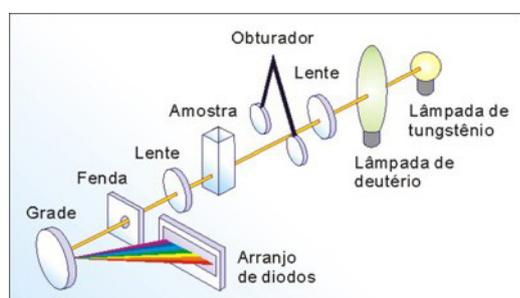


Figura 15 - Esquema óptico de um espectrofotômetro com detector de arranjo de diodos.

O procedimento experimental convencional de obtenção de espectros de absorção em um instrumento deste tipo envolve inicialmente o registro de um espectro do ruído de fundo (*background*) ou do solvente ou do ar (a serem utilizados como branco). Arquivam-se o mesmo e, em seqüência, se obtém o espectro da amostra e se efetua a subtração dos dois. O resultado deve ser o espectro da amostra tendo-se o solvente (ou ar) como branco.

### Detector do tipo tubo fotomultiplicador

Os espectrofotômetros com fotomultiplicadoras como detectores são, fundamentalmente de dois tipos: o chamado mono feixe e o chamado duplo feixe. Normalmente os espectrofotômetros mono feixe têm um arranjo óptico muito simples, no qual a radiação é difratada por um prisma ou grade, é focalizada sobre a amostra e a luz emergente atinge um detector, que em muitos casos pode ser um simples detector de intensidade do tipo fotodetector. Este tipo de instrumento tem baixo custo, normalmente é empregado para análises em um único comprimento de onda e normalmente varre o espectro ponto a ponto.

Um espectrofotômetro de duplo feixe tem outra concepção e utilidade. Visa compensar o sinal de ruído de fundo e corrigir a resposta instrumental a cada comprimento de onda, fazer a varredura espectral de modo automático, e dependendo da resolução espectral esperada, da faixa espectral de operação e dos tempos de respostas. Têm custos de aquisição diferenciados.

A Figura 14 mostra um esquema óptico de um espectrofotômetro duplo-feixe com detector do tipo fotomultiplicadora [8]. Neste esquema, a radiação emitida pela lâmpada selecionada (lâmpada de deutério ou tungstênio-halogênio), é focalizada e refletida na primeira grade de difração (grade holográfica), considerada como pré-monocromador. Depois, a radiação passa através da primeira fenda (pequena abertura para limitar a largura do feixe de radiação ou sua faixa de comprimentos de onda), é direcionada para o coração do instrumento, o monocromador propriamente dito, e é refletida por um espelho, passando pela segunda fenda saindo do monocromador. A abertura desta fenda pode, nos instrumentos mais simples, ser manual ou, nos instrumentos mais modernos e sofisticados, ser selecionada através de um software. A largura das fendas determinará a resolução da banda espectral desejada.

Este arranjo composto por uma fenda de entrada, uma ou mais grades de difração e uma fenda de saída é denominado monocromador. Este pode ou não ter outros componentes ópticos como lentes de focalização e espelhos. O caminho óptico percorrido pelo feixe dentro do monocromador define o limite de resolução do espectrofotômetro, e em geral este limite vem especificado no manual do instrumento. Quanto mais longo for este caminho, maior será a separação dos comprimentos de onda difratados pela grade e melhor será a resolução do instrumento. O seu custo dependerá também deste fator.

### Referências

1. Atvars, T. D. Z.; Martelli C., "Espectroscopia eletrônica de emissão", <http://www.chemkeys.com>
2. Atvars, T. D. Z.; Martelli C., "Espectroscopia de luminescência", <http://www.chemkeys.com>
3. Bassi, A. B. M. S. "Conceitos fundamentais em espectroscopia", <http://www.chemkeys.com>

4. **Karplus, M.; Porter, R. N.**, “Atoms and Molecules - An Introduction for Students of Physical Chemistry”, The Benjamin, London, 1970.
5. Oriel Corporation, Light sources, monochromators and detection systems, Catalogue 1986.
6. **Hanna, M. W.**, “Quantum Mechanics in Chemistry, W. A. Benjamin, 2nd Edition, 1969.
7. **Owen, T.**, “Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy”, 1996, pp. 39-43.
8. Manual de operação do espectrofotômetro Cary 5G - Varian - 1995, A-1, B-3.