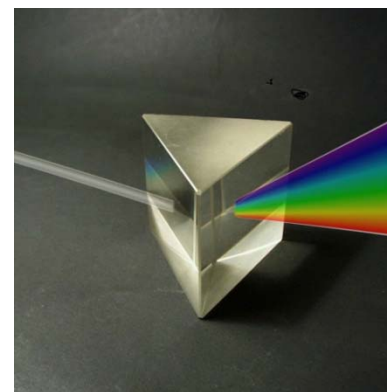


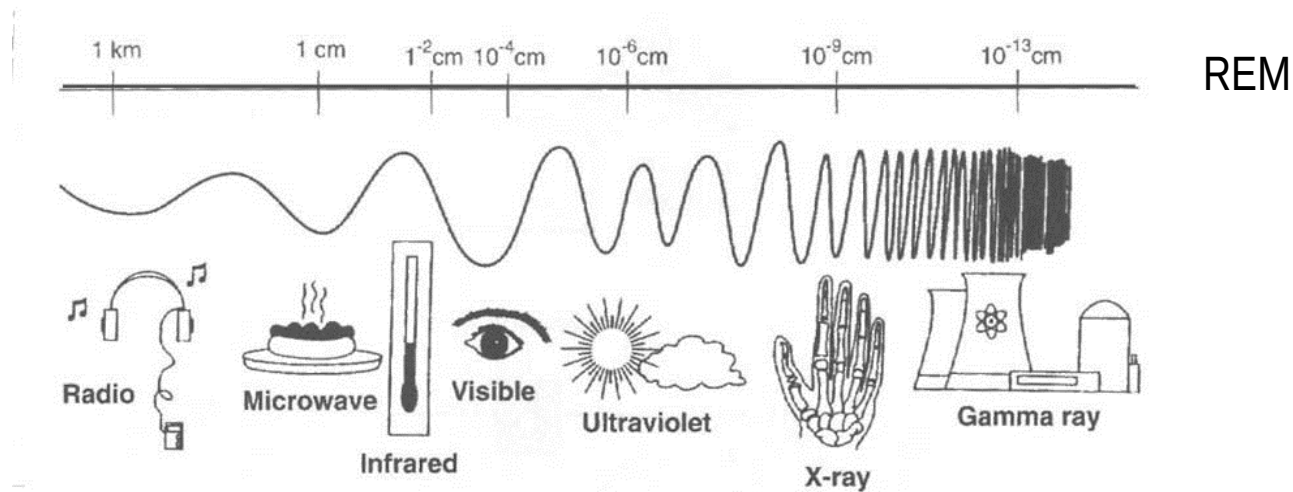
TEMA 2. INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

La **espectroscopía** es la rama de la ciencia que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Si bien tradicionalmente, los métodos espectroscópicos han usado medias de absorción, emisión o dispersión de la radiación UV, Vis o IR con fines cualitativos y cuantitativos, en la actualidad estos métodos se han ampliado para incluir otras formas de radiación electromagnética (microondas, rayos X, ondas de radio, etc.), así como otros tipos de radiaciones de naturaleza no electromagnética (ondas acústicas, electrones e iones).

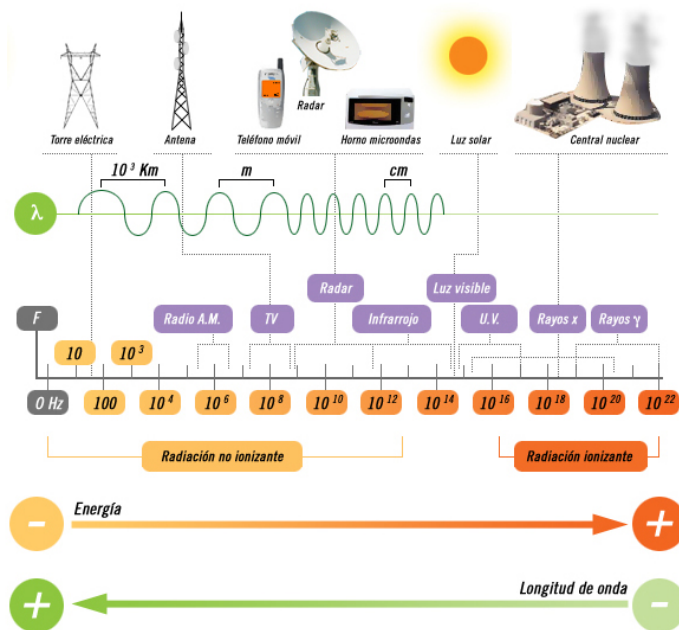
A día de hoy, los métodos espectroscópicos constituyen una de las herramientas más potentes para la dilucidación estructural y análisis cualitativo y cuantitativo de compuestos orgánicos e inorgánicos.



1. LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

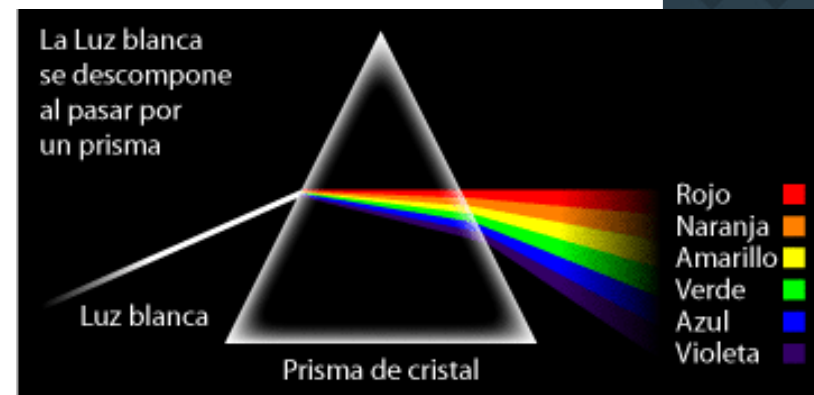
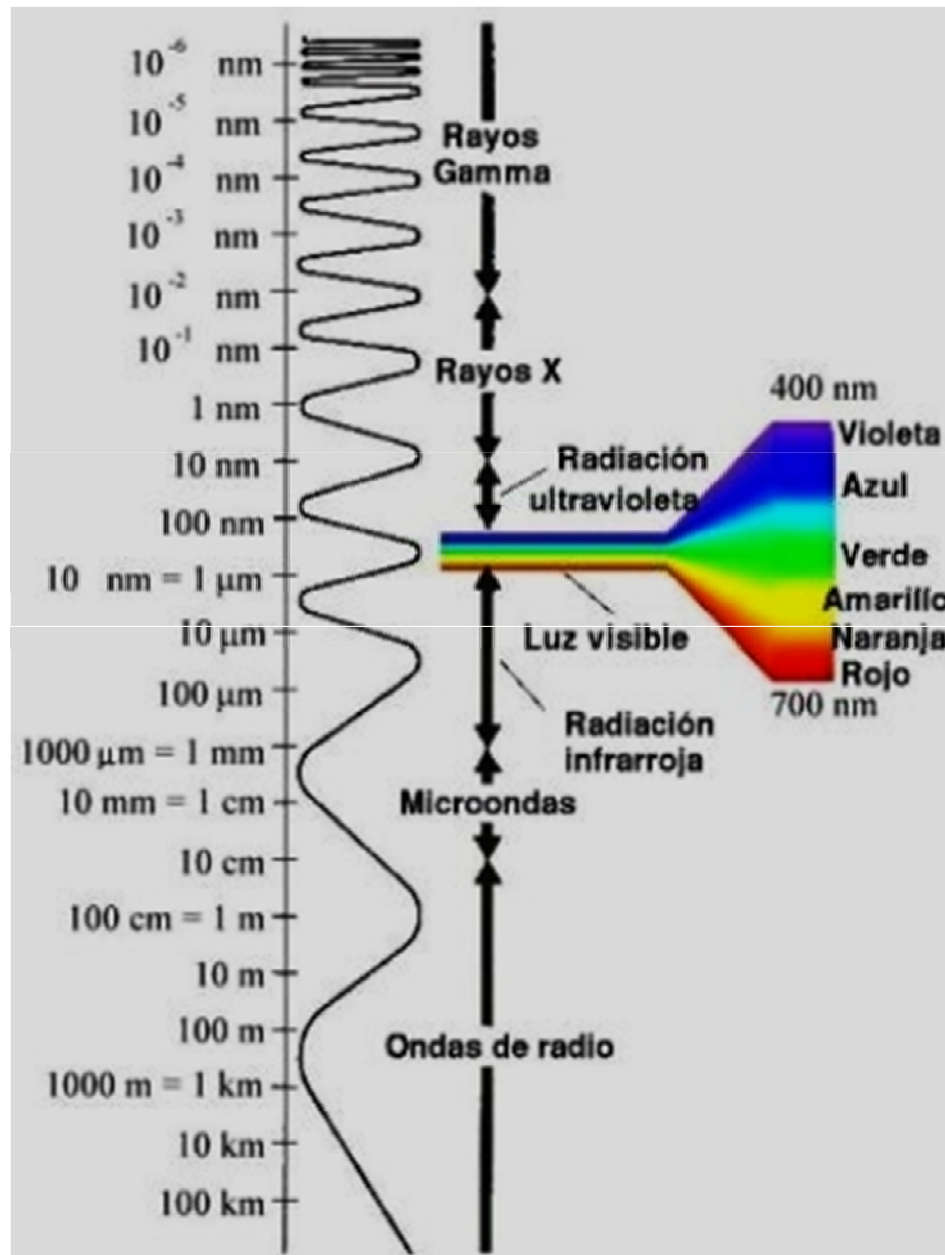


El espectro de frecuencias.



VIS: 400-700 nm

VIS: 400-700 nm



2. CONCEPTOS BÁSICOS DE LA ESPECTROSCOPÍA

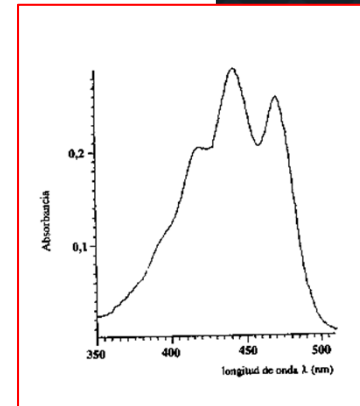
En los métodos espectroscópicos, la muestra en solución absorbe REM procedente de una fuente adecuada y la cantidad absorbida se relaciona con la concentración del analito en la solución

. **Espectro:** representación gráfica de la distribución de intensidades de la radiación absorbida o emitida por una muestra en función de la λ de la radiación.

Tipos de espectro:

- Espectro de bandas: generados por moléculas
- Espectro de líneas: generados por átomos

Espectro de bandas



. **Espectroscopio:** cualquier aparato que permita la obtención de un espectro en cualquier región espectral.

- Espectrómetro: espectroscopio que únicamente ofrece información sobre λ o ν de la radiación que está siendo emitida o absorbida. Se emplean en análisis cualitativos, pero no cuantitativos.
- Espectrofotómetro: espectroscopios que permiten conocer λ , ν y la intensidad de la radiación. Se emplean en análisis tanto cualitativos como cuantitativos.

2.1 ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN

Cuando la radiación pasa a través de una muestra sólida, líquida o gaseosa, puede adsorberse de forma selectiva por las partículas que componen dicha muestra. La absorción promueve a estas partículas desde un estado fundamental a uno o varios estados excitados de energía más elevada.

Los átomos, moléculas o iones sólo tienen un número limitado de niveles de energía discretos, de manera que, para que se produzca la absorción, la energía de los fotones excitadores debe coincidir exactamente con la diferencia de energías entre el estado fundamental y los estados excitados de las especies absorbente.

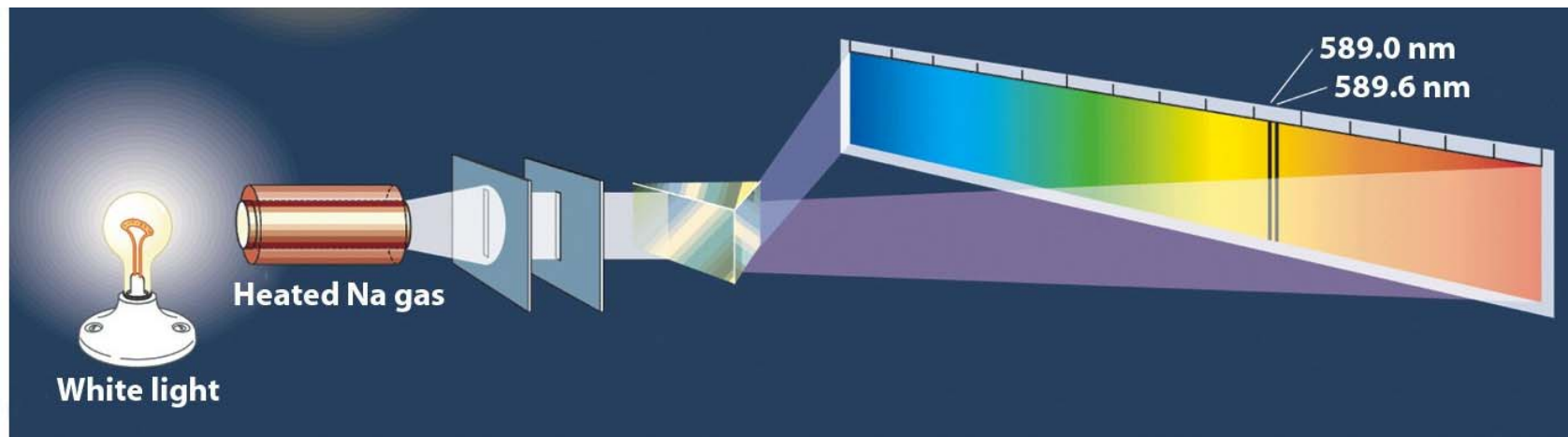
Absorción Atómica

$E_{\text{átomo}} = E_{\text{nuclear}} + E_{\text{electrónica}}$

Los átomos presentan un número pequeño de posibles estados energéticos. La excitación se produce por un proceso electrónico en el que uno o varios electrones promocionan a un nivel de energía más alto

Radiación UV/VIS: producen transiciones de los electrones más externos

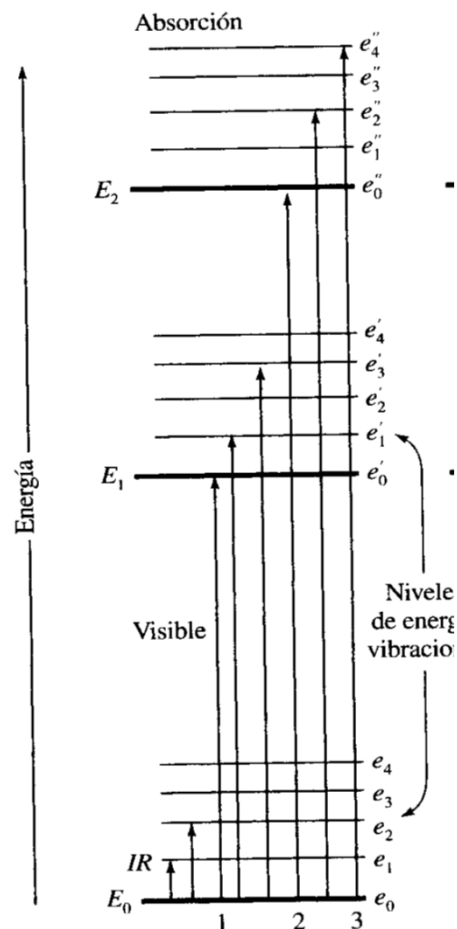
Rayos X: pueden interaccionar con los electrones más próximos al núcleo



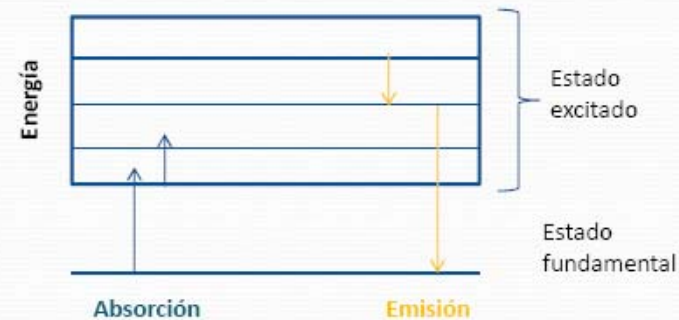
Absorción Molecular

$$E_{\text{molécula}} = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

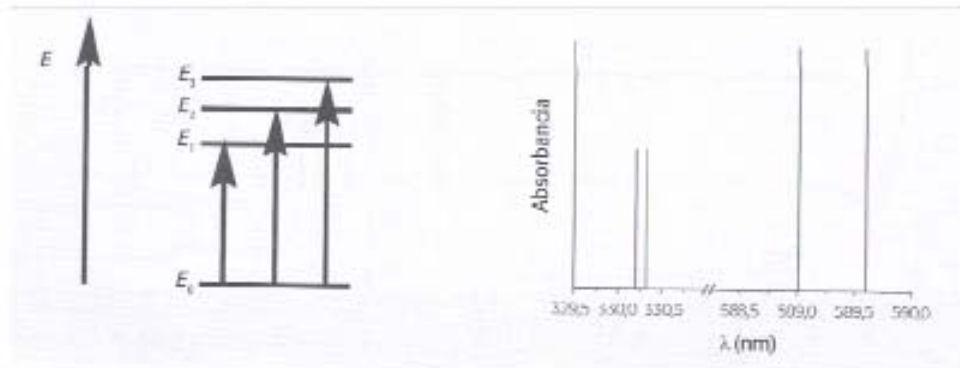
El número de posibles estados de energía de las moléculas es enorme comparado con el de los átomos aislados. Para cada estado de energía electrónica de una molécula suelen existir varios estados vibracionales posibles y, a su vez, para cada uno de éstos son posibles numerosos estados rotacionales.



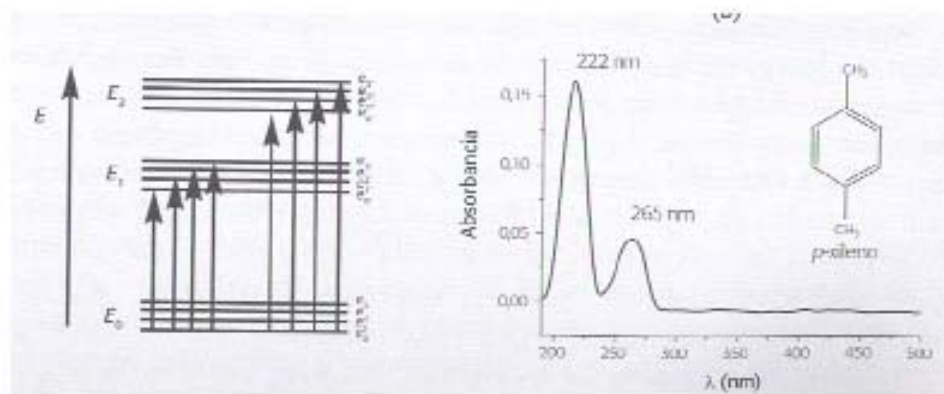
Los espectros moleculares de las regiones UV/VIS se caracterizan por bandas de absorción que abarcan un intervalo considerable de longitudes de onda.



Cuando una molécula absorbe un fotón aumenta la energía de la molécula. Se dice que la molécula ha pasado a un estado excitado. Si una molécula emite un fotón, disminuye la energía de la molécula. El estado de mínima energía de una molécula se llama estado fundamental.



Espectro de absorción atómica



Espectro de absorción molecular

2.2. CUANTIFICACIÓN DE LA CANTIDAD DE ENERGÍA ABSORBIDA. LEY DE LAMBERT-BEER

La ley de absorción también llamada Ley de Beer-Lambert indica cuantitativamente la forma en que el grado de atenuación depende de las moléculas absorbentes y de la longitud del trayecto en el que ocurre la absorción. Cuando la luz atraviesa un medio que contiene al analito absorbente, disminuye su intensidad como consecuencia de la excitación del analito. Cuanto más largo sea el medio por el que pasa la luz en el caso de una solución de analito dada, existirán más moléculas absorbentes en el trayecto y, por tanto mayor será la atenuación. Cuanto mayor sea la concentración de las moléculas absorbentes mayor será la atenuación.



. Transmitancia, T: Fracción de radiación incidente que pasa a través de la muestra.
Toma valores entre 0 y 1.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Puede expresarse como porcentaje de acuerdo a

$$\% T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

. Absorbancia: $A = -\log T = \log I_0/I$

Ley de Lambert-Beer

$A = abc$ a: absortividad, b (cm), c (g/L)

$A = \epsilon bc$ ϵ : absortividad molar, b (cm), c (mol/L)

b: longitud de la trayectoria a través de la solución

C: concentración de la especie absorbente

. Permite calcular la concentración de una sustancia a partir de la radiación absorbida por una disolución de la misma.

. La absortividad es característica de cada sustancia

Muchos equipos miden la absorbancia en una escala de 0 a 2

. Si $I_0 = I \rightarrow \log 1 = 0 \rightarrow A=0$.

Esto implica una transmitancia del 100 % (se transmite toda la radiación).

. Si $I_0/I = 10 \rightarrow \log 10 = 1 \rightarrow A=1$.

Esto implica que se trasmite solo un 10% de la radiación. El resto se absorbe.

. Si $I_0/I = 100 \rightarrow \log 100 = 2 \rightarrow A=2$.

Esto implica que se trasmite solo un 1% de la radiación incidente. El 99% restante se absorbe.

$$T = I/I_0$$

$$A = -\log T = \log I_0/I$$

Absorbancias superiores a 2 corresponden a transmitancias demasiado pequeñas para ser medidas.



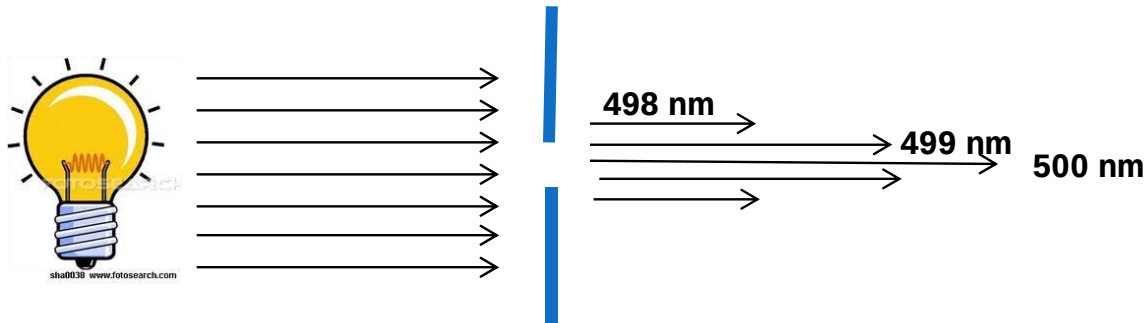
➤ Limitaciones de la ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer es una ley límite. Para que se cumpla la concentración de la especie absorbente debe ser baja ($C < 0.01 \text{ M}$).

a) Desviaciones por causas instrumentales:

. Falta de monocromaticidad de la radiación.

Las fuentes de luz que se emplean en la práctica son policromáticas y mediante un dispositivo especial (red o filtro) es posible seleccionar una banda estrecha de longitudes de onda, pero no radiación de una única longitud de onda.



- . Presencia de radiación parásita. Esta radiación puede ser de λ muy diferente a la de la radiación principal y, además, puede incluso no haber atravesado la muestra.
- . Defectos de la cubeta, fenómenos de reflexión sobre sus paredes.

b) Desviaciones por causas químicas

Se producen desviaciones de la ley de Lambert-Beer cuando un analito se disocia, asocia o reacciona con un disolvente dando lugar a un producto con un espectro de absorción diferente. Estos efectos pueden minimizarse trabajando con disoluciones tampón, a temperaturas controladas, etc.

En disoluciones muy concentradas, las moléculas del analito interaccionan entre sí debido a su proximidad. Esta interacción hace que sus propiedades, incluida la absorptividad, varíen.

Existe una dependencia de la absorptividad con el índice de refracción del medio. Si los cambios de concentración producen un cambio significativo en la difracción del medio, no se observará una relación lineal entre la A y la C.

➤ Aplicación de la Ley de Lambert- Beer a la determinación de mezclas

La ley se puede aplicar a soluciones que contengan más de una clase de especie absorbente.

Para un sistema multicomponente y a una λ determinada:

$$A_{\text{total}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n$$

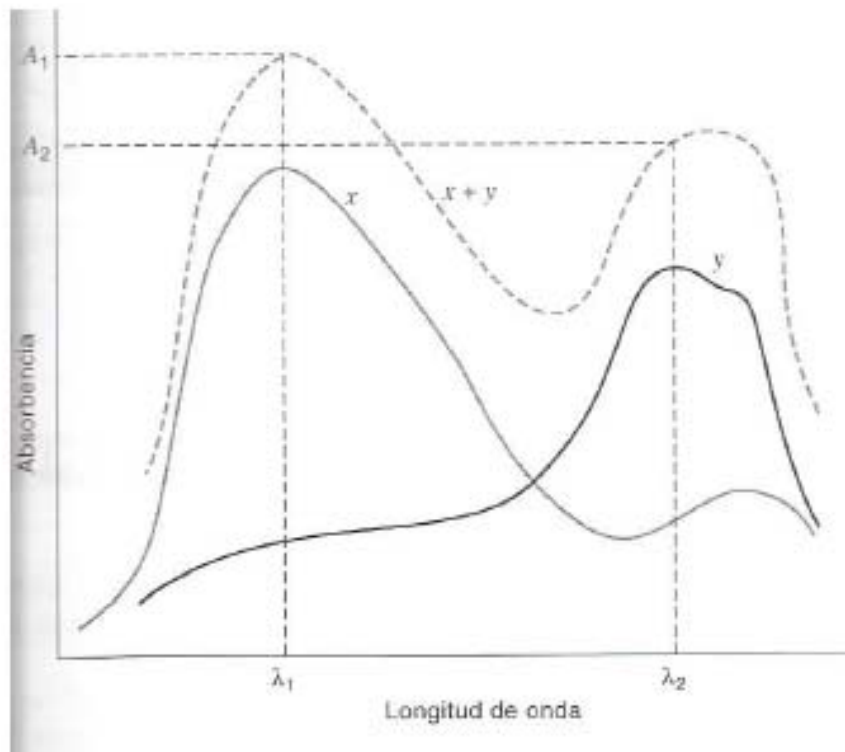
. Mezcla de dos componentes, X e Y:

Al haber dos incógnitas, C_x y C_y , habrá que realizar dos medidas. Habrá que medir la absorbancia a dos λ diferentes.

El problema se reduce a la resolución del siguiente sistema de ecuaciones

$$A_1 = A_{x1} + A_{y1} = \epsilon_{x1} b c_x + \epsilon_{y1} b c_y$$

$$A_2 = A_{x2} + A_{y2} = \epsilon_{x2} b c_x + \epsilon_{y2} b c_y$$



Siendo A_1 y A_2 las absorbancias de la mezcla registradas a las longitudes de onda seleccionadas, λ_1 y λ_2

Las absorptividades molares de los compuestos X e Y se midieron con muestras puras de cada uno ellos:

	Absorptividad molar, ϵ	
	272 nm	327 nm
X	16440	3990
Y	3870	6420

Una mezcla de ambos compuestos en una celda de 1 cm dio una absorbancia de 0.957 a 272 nm y de 0.559 a 327 nm. Hallar las concentraciones de X e Y en la mezcla.

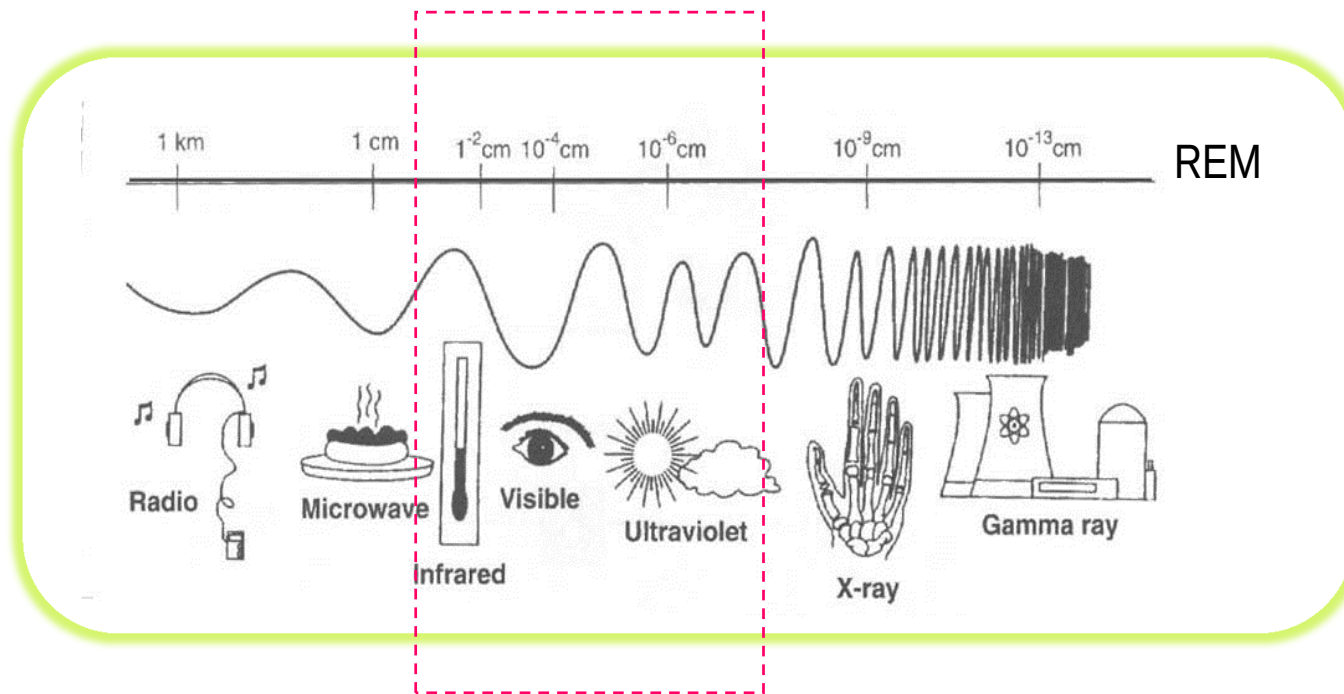
Resolución de una mezcla de dos componentes

1. La cloroanilina de una muestra se determina como picrato de anilina. Una muestra de 0,0265 g reacciona con ácido pícrico, y se diluye a 1L. La solución tiene una absorbancia de 0,368 en una celda de 1 cm. ¿Cuál es el porcentaje de cloroanilina en la muestra? $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ Pm (127,6 g/mol). La absorptividad molar $\epsilon = 1,25 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

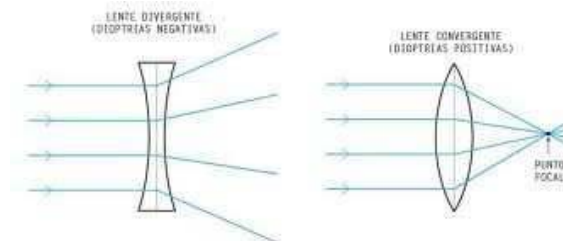
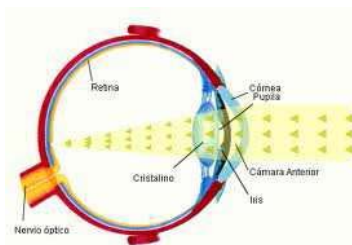
2. El hexano puro apenas presenta absorbancia en el UV por encima de 200 nm. Una disolución preparada disolviendo 25,8 mg de benceno (C_6H_6 Pm 78,11) en hexano y diluyendo 250,0 ml, presenta un pico de absorbancia a 256 nm y una absorbancia de 0,266 en una cubeta de 1,00 cm. Hallar la absorptividad molar del benceno a dicha longitud.

3. ¿Qué valor de absorbancia corresponde a 45,0% T?

3. ESPECTROSCOPÍA ÓPTICA – Instrumentación General



Espectroscopia óptica
IR, VIS, UV



Los equipos instrumentales para espectroscopía IR, UV y Vis emplean lentes, espejos, prismas y rejillas que funcionan de forma comparable al ojo humano

Fenómenos

Absorción

Fluorescencia

Fosforescencia

Dispersión

Emisión

Quimioluminiscencia



Componentes de los Instrumentos Ópticos

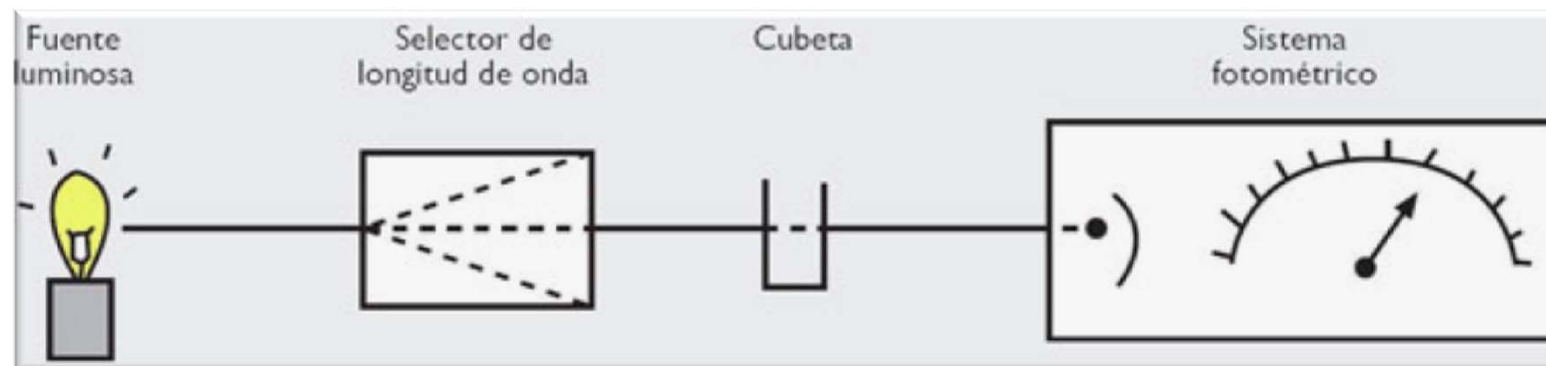
Fuente estable de energía radiante

Selector de longitudes de onda

Recipiente para la muestra

Detector

Sistema procesador de la señal



Fuentes de Radiación

Deben generar un haz de radiación que se detecte y se mida con facilidad. Su potencia de salida debe ser estable durante tiempos razonables

❖ **Fuentes blancas o continuas:** emiten radiación de forma continua en un intervalo amplio de λ . Se emplean en espectroscopia de absorción y fluorescencia

UV —————> Lámpara de deuterio

Vis —————> Lámpara de filamento de tungsteno

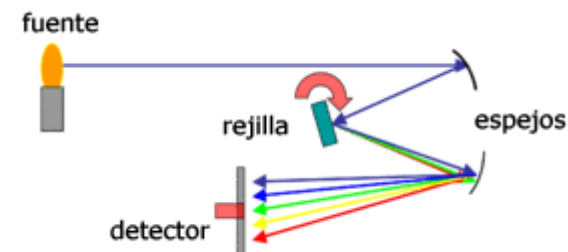
IR —————> Sólidos inertes calentados a 1500-2000 °K

❖ **Fuentes discontinuas o de líneas:** emiten a λ concretas. Se emplean en espectroscopia de absorción atómica y fluorescencia

❖ **Láseres** (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation): se emplean en espectroscopía de absorción UV, Vis, IR. Proporcionan haces muy estrechos (altamente monocromáticos) y muy intensos

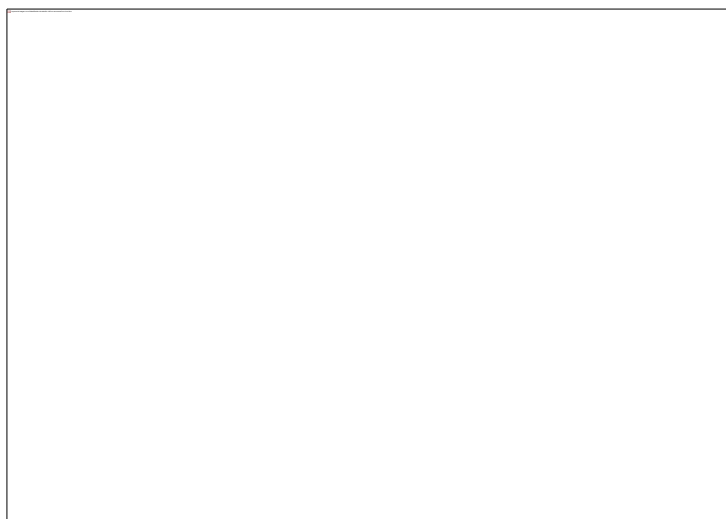
Selector de Longitud de Onda

La radiación que proviene de la fuente normalmente será policromática y divergente (muchos haces que se separan). No obstante, en las medidas espectroscópicas se requiere de un grupo limitado de longitudes de onda, que se denomina banda. Una banda estrecha repercute en la sensibilidad de los métodos y suele ser deseable a la hora de establecer una relación lineal entre la concentración de muestra y la señal óptica.

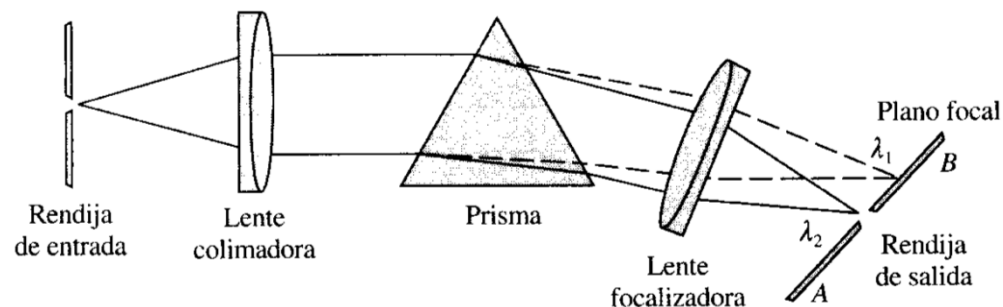


Elementos de un monocromador (UV, Vis, IR):

- . Rendija de entrada
- . Lente o espejo colimador, que proporciona un haz paralelo de radiación
- . Prisma o red que dispersa la radiación en sus longitudes de onda individuales
- . Elemento focalizador, enfoca la radiación en una superficie plana denominada plano focal
- . Rendija de salida en el plano focal, que aísla la banda espectral deseada



Monocromador de red



Monocromador de prisma

- Redes de difracción** —→ . Pueden ser de transmisión (vidrio o material transparente) y de reflexión (metal, más empleadas)
- . Son láminas en las que se marcan surcos paralelos y equidistantes que debe ser del mismo orden de magnitud de la λ que se va a ser dispersada

Cubetas

Deben estar construidas con un material que permita el paso de la región de la radiación que se vaya a estudiar (que sea transparente). Las paredes deben estar perfectamente bien pulidas para minimizar la dispersión. Algunos materiales habituales:

- ❖ UV: cuarzo o sílice fundida
- ❖ Visible: cuarzo o sílice fundida, plástico
- ❖ IR: cuarzo o sílice fundida, cloruro sódico cristalino



Detectores

Sistemas que convierten la energía radiante en una señal eléctrica (transductores)

❖ Características del detector ideal:

- . Amplio intervalo de longitudes de onda
- . Elevada sensibilidad
- . Elevada relación señal/ruido
- . Tiempo de respuesta rápido
- . La señal eléctrica producida debe ser directamente proporcional a la potencia radiante

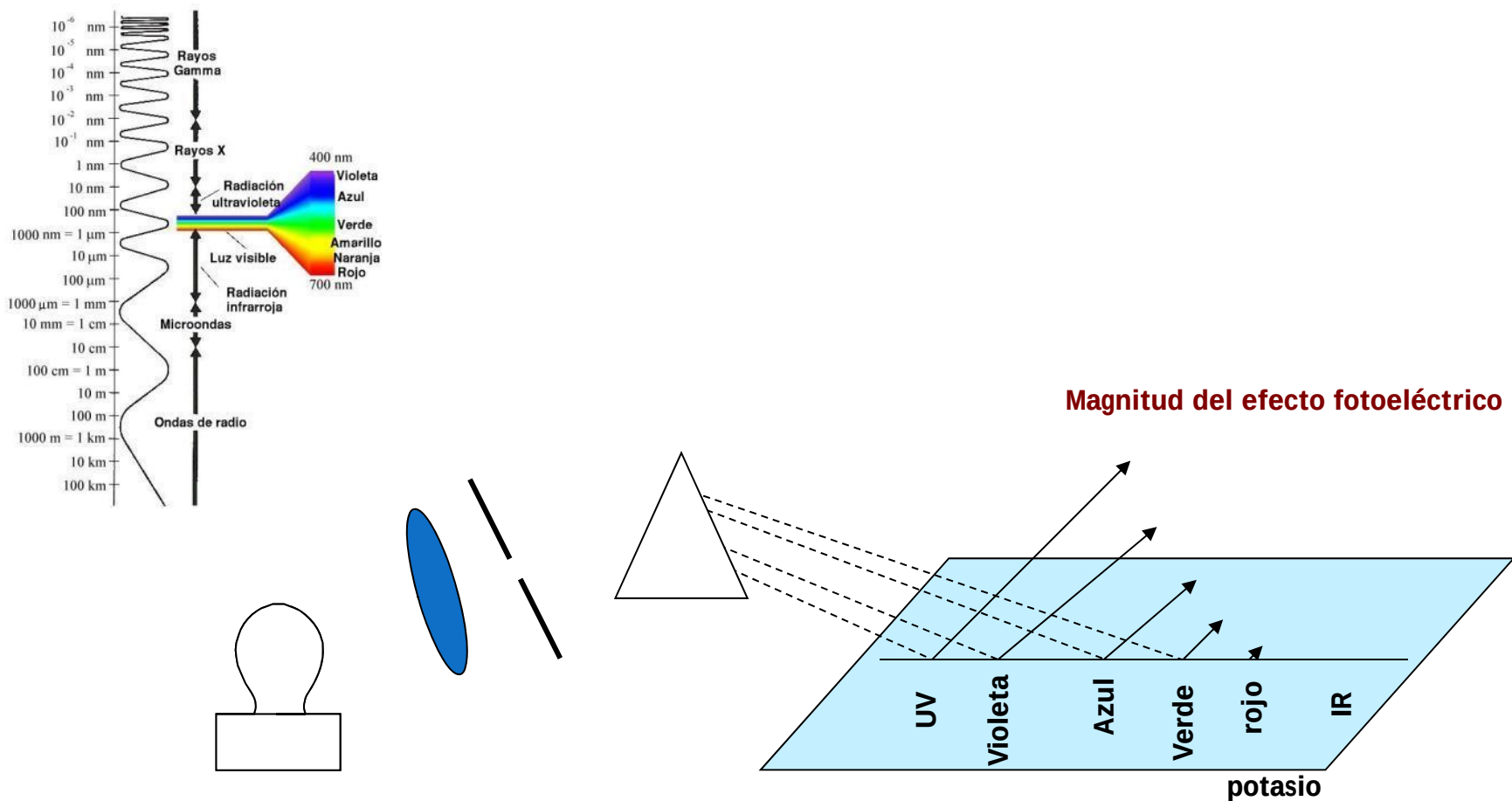
❖ Tipos de detectores:

- . UV/VIS: detectores basados en el efecto fotoeléctrico
- . IR: detectores térmicos, basados en los cambios de conductividad que experimenta la materia al variar la temperatura (promoción de electrones a bandas de conducción)

Detectores basados en el efecto fotoeléctrico

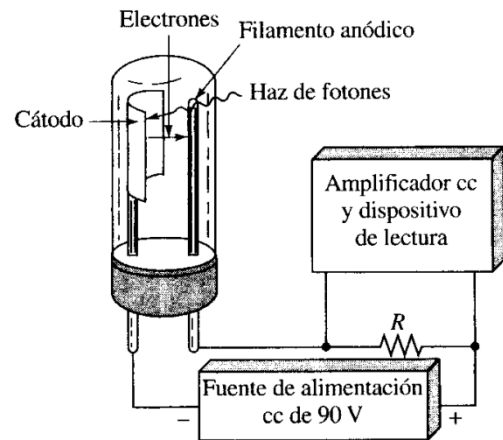
Efecto fotoeléctrico

Emisión de electrones por parte de un material cuando está siendo irradiado con una radiación de una energía determinada. $E_{\text{rad}} > \text{Potencial de Ionización}$



Detectores basados en el efecto fotoeléctrico

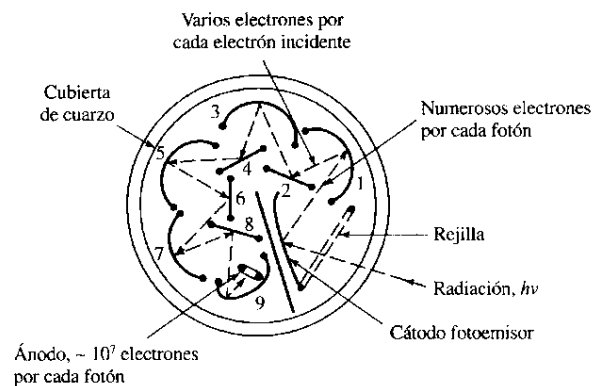
❖ **Fototubos:** la radiación causa la emisión de e^- a partir de una superficie sólida fotosensible



fototubo

- . Dentro de la ampolla de vidrio hay vacío o un gas inerte
- . El cátodo está recubierto de un material de bajo PI (metal alcalino o aleación de metal alcalino)

❖ **Fotomultiplicadores:** contiene una superficie fotoemisora y varias superficies adicionales que emiten una cascada de e^- al ser alcanzadas por los e^- procedentes del área fotosensible



tubo fotomultiplicador

- . Entre ánodo y cátodo se colocan electrodos intermedios llamados **dínodos**, que actúan simultáneamente como cátodo y ánodo (voltaje positivo superior al electrodo precedente e inferior al del electrodo posterior).

- . Más sensible que fototubo al haber amplificación de la señal.