

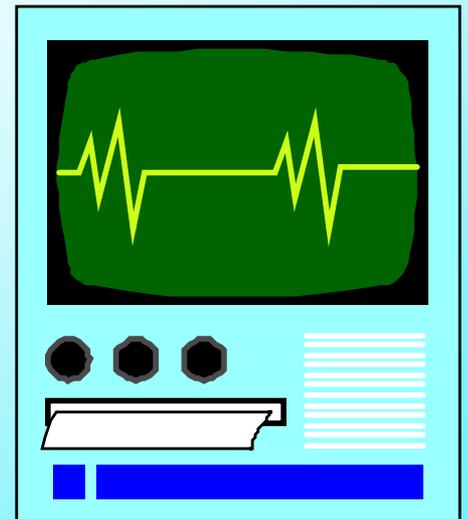
Instrumentación en Espectroscopía Óptica

INSTRUMENTACIÓN EN ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

■ Componentes Instrumentales

- Fuentes de Radiación
- Selectores de longitud de onda
- Detectores de radiación
- Recipientes de muestra

■ Tipos de Instrumentos Espectroscópicos



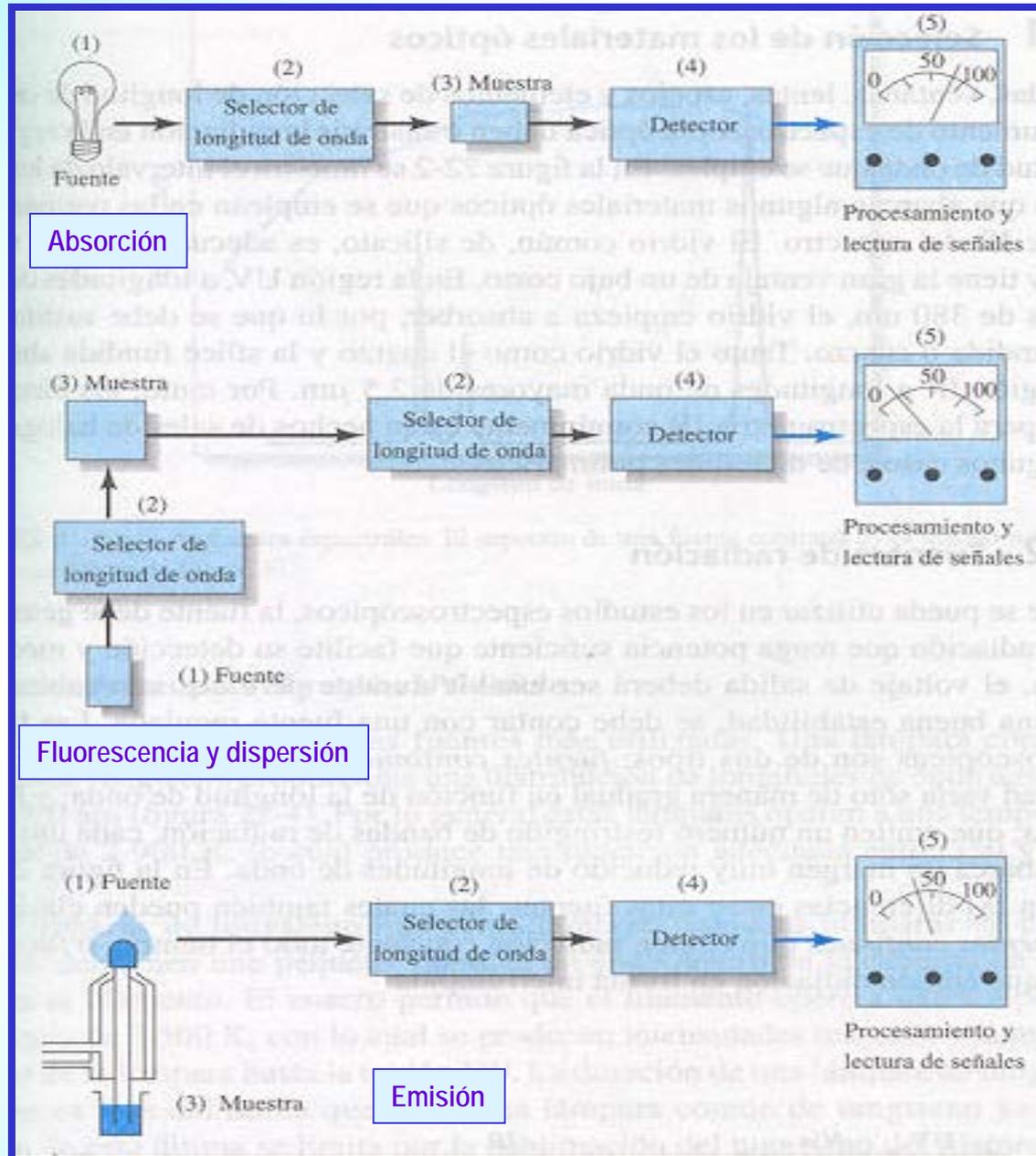


BIBLIOGRAFÍA

- 1.- SKOOG, HOLLER & NIEMAN, "Principios de Análisis Instrumental", 5ª Ed., Mc. Graw Hill, Madrid, 2003
- 2.- HARRIS, D. C., "Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Reverté, Barcelona, 2007
- 3.- RUBINSON, K. A. y RUBINSON, J. F., "Análisis Instrumental", Pearson Education S.S., Madrid, 2000
- 4.- http://www.shsu.edu/~chm_tgc/sounds/sound.html (01-10-2017)
- 5.- <http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2001184/index.html> (01-10-2017)

Componentes instrumentales

1. Fuente estable de energía radiante
2. Selector de longitudes de onda de onda
3. Recipientes transparentes para la muestra y / o el disolvente
4. Detector de radiación o transductor que convierte la energía radiante en una señal medible (generalmente eléctrica)
5. Procesador y lector de señal



Fuentes de radiación

Requisitos

- ➡ generar un haz con la potencia suficiente para poder ser detectado y medido
- ➡ proporcionar radiación continua, es decir, su espectro debe contener todas las longitudes de onda de la zona en la que se realiza la medida
- ➡ ser estable. La potencia del haz radiante debe permanecer constante durante la medida de P y P_0

Fuentes continuas más empleadas para medir en el UV-VIS e IR

- Lámparas de hidrógeno y de deuterio (uv)
- Lámpara de filamento de wolframio (visible e IR cercano)
- Fuente global (IR)
- Lámpara de Nerst (IR)
- Alambre de Nicrom (IR)

Longitud de onda, nm	100	200	400	700	1.000	2.000	4.000	7.000	10.000	20.000	40.000	
Región espectral	UV de vacío		UV	Visible	IR cercano		IR		IR lejano			
Fuentes	Lámpara de Ar		Lámpara de Xe		Lámpara de H ₂ o D ₂		Lámpara de wolframio		Emisor de Nernst (ZrO ₂ + Y ₂ O ₃)		Filamento de nicromo (Ni + Cr)	
Continuas									Globar (SiC)			
De líneas	Lámparas de cátodo hueco		Láseres									

Lámparas de hidrógeno y de deuterio

Proporcionan un espectro continuo útil en la región de 160-375 nm (a λ mayores dan rayas de emisión que se superponen con el continuo, se utilizan a veces para calibrar instrumentos)

■ La lámpara deuterio es más intensa que la de hidrógeno y se usa más

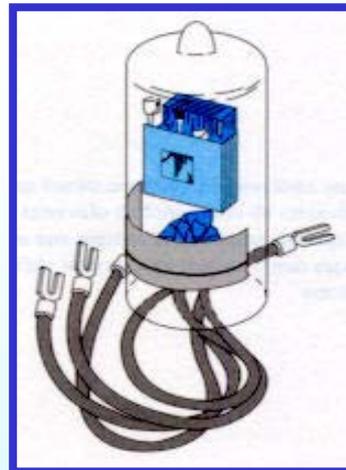
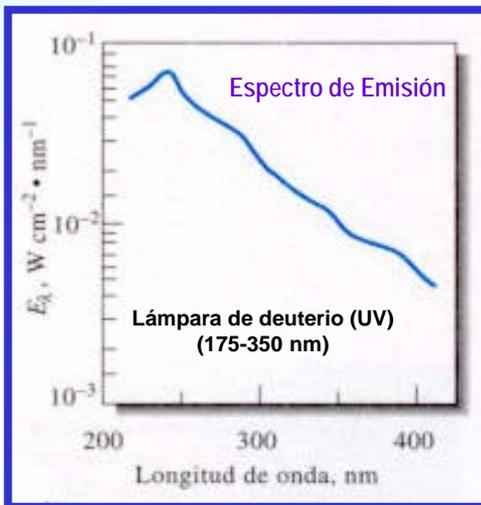
■ Mecanismo de funcionamiento



$E_{\text{H}_2^*}$: Energía cuantizada de H_2^*

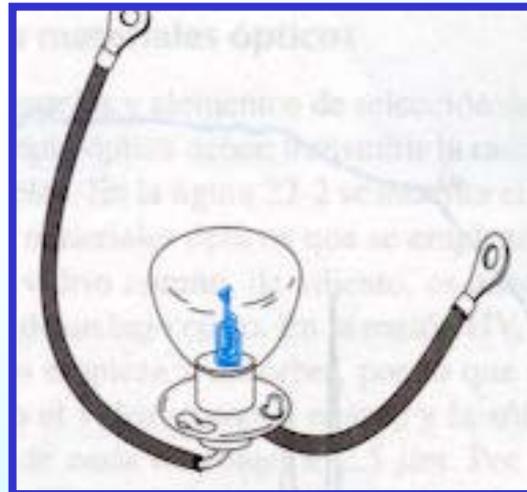
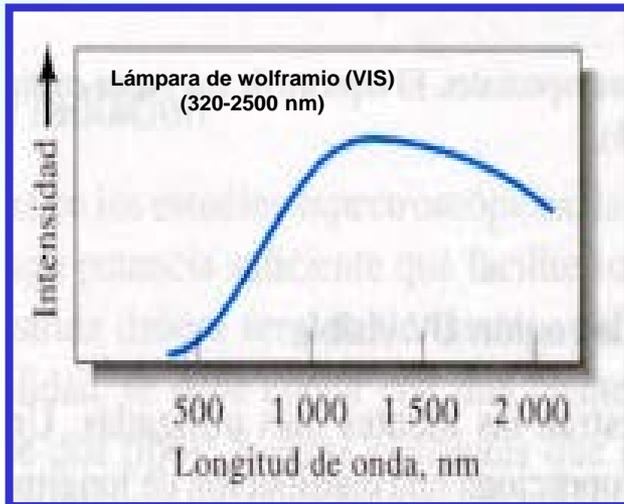
$E_{\text{H}'}$ y $E_{\text{H}''}$: Energías cinéticas de los átomos de hidrógeno

■ Dependiendo de $E_{\text{H}'}$ y $E_{\text{H}''}$, E fotón puede variar 0 - $E_{\text{H}_2^*}$, \Rightarrow espectro continuo (160 nm - principio visible)



Lámpara de filamento de wolframio

- ☀ Fuente de radiación que más se utiliza en el **visible e IR cercano**
- ☀ Radiación emitida se aproxima a la del **cuerpo negro** \Rightarrow depende de t^a
- ☀ Se utiliza entre (320 – 2500) nm, el límite inferior lo marca la adsorción del bulbo de vidrio que contiene el filamento cuya t^a de trabajo \sim 2900 K
- ☀ $E_{\text{producida}} = f(V_{\text{funcionamiento}})^4 \Rightarrow$ radiación estable \Rightarrow controlar V
- ☀ Lámparas de **wolframio / halógeno**
 - 👍 más eficientes y extienden su intervalo de salida hasta uv
 - 👉 bulbo de cuarzo
 - 👉 contiene una pequeña cantidad de yodo $W + I_2 \Rightarrow WI_2(g) \Rightarrow W + I_2$
 - 👍 El cuarzo permite trabajar a 3500 K \Rightarrow intensidades \uparrow y trabajar en uv
 - 👍 son más duraderas



Fuentes infrarrojo

Se obtiene radiación continua en la región del infrarrojo al calentar sólidos inertes

■ Fuente Globar

Varilla de carburo de silicio (5 x 50 mm)

t^a alcanzada: 1.500°C

radiación emitida: (1.200-40.000) nm

■ Lámpara de Nerst

Barra de óxidos de zirconio e Ytrio de 2 x 20 mm

t^a alcanzada: elevada

radiación emitida: (400-20.000) nm

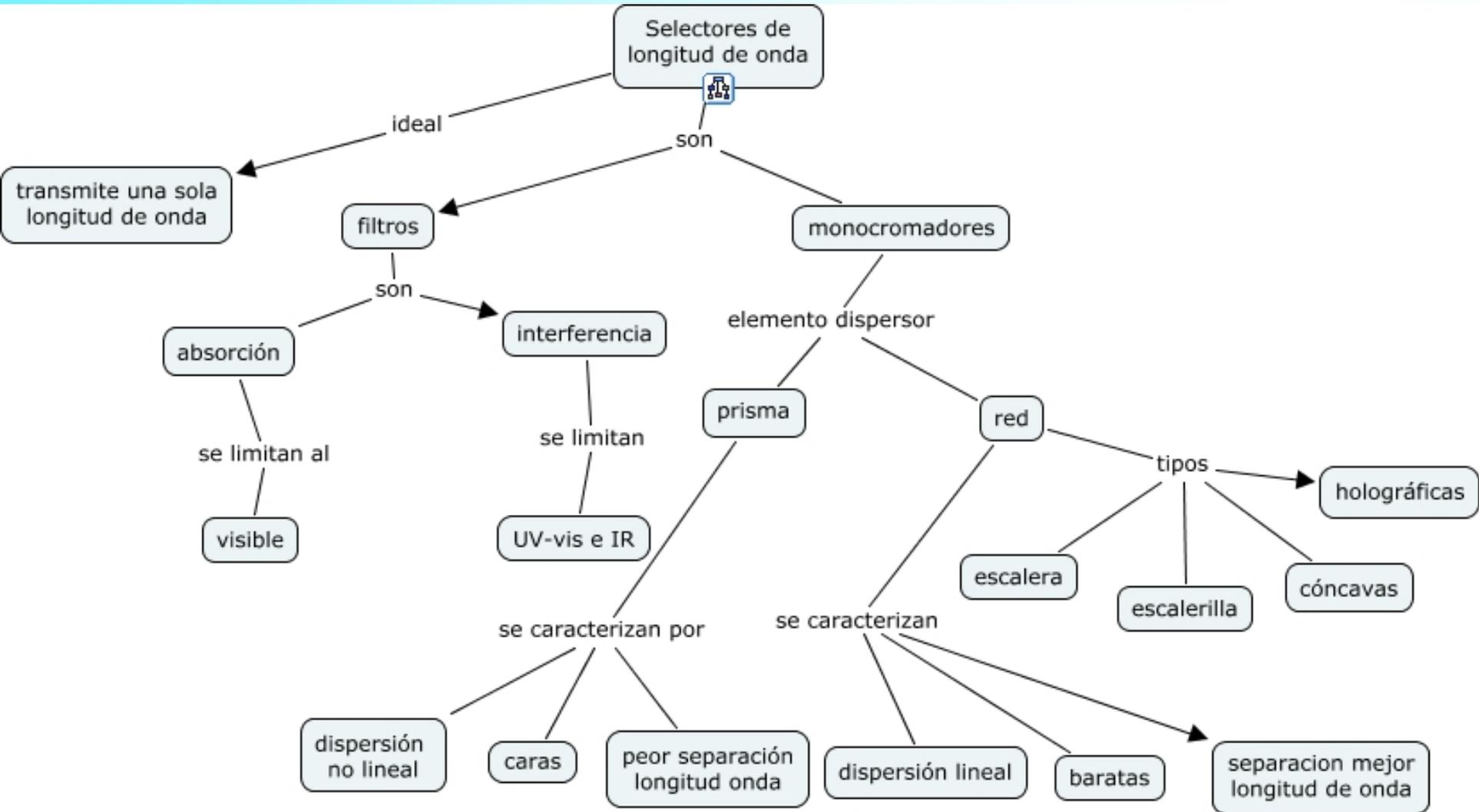
■ Alambre de Nicrom

Al calentarse eléctricamente también sirven como fuentes de IR

radiación emitida: (750-20.000) nm

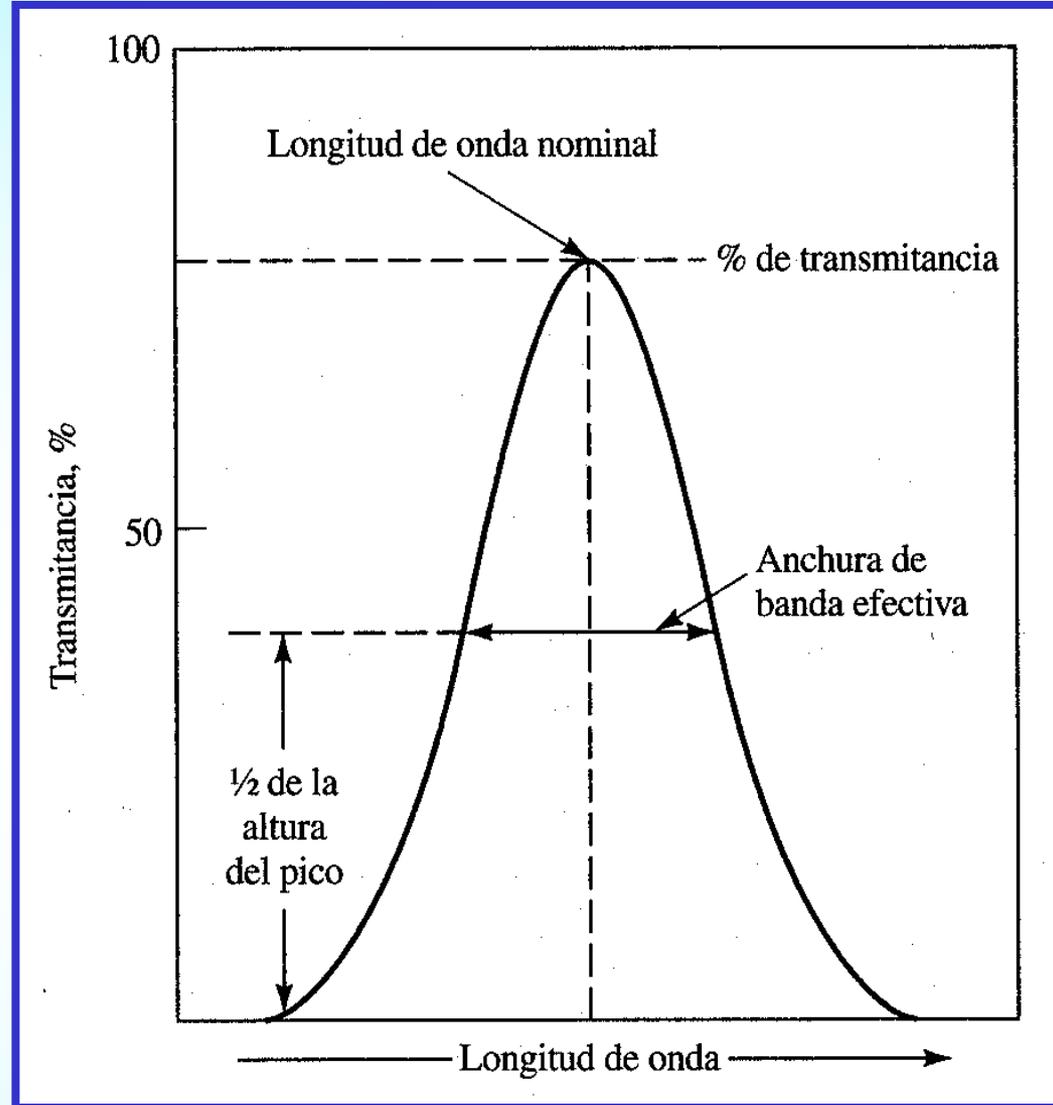


Selectores de longitud de onda



Selectores de longitudes de onda

- ✚ Ningún selector de λ permite conseguir una radiación monocromática sí, una banda de λ más o menos simétrica respecto a λ nominal central
- ✚ Anchura de banda efectiva es la anchura de banda a la mitad del pico expresada en unidades de λ
 - varía mucho de unos selectores a otros

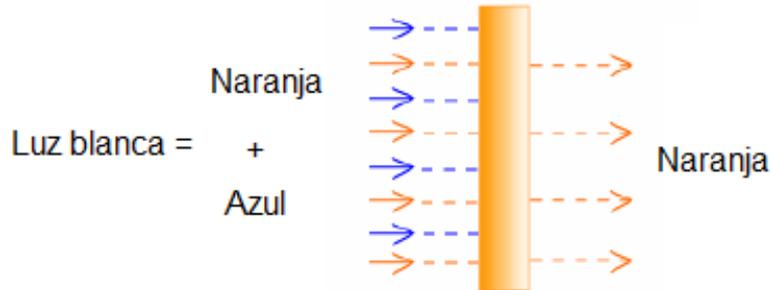
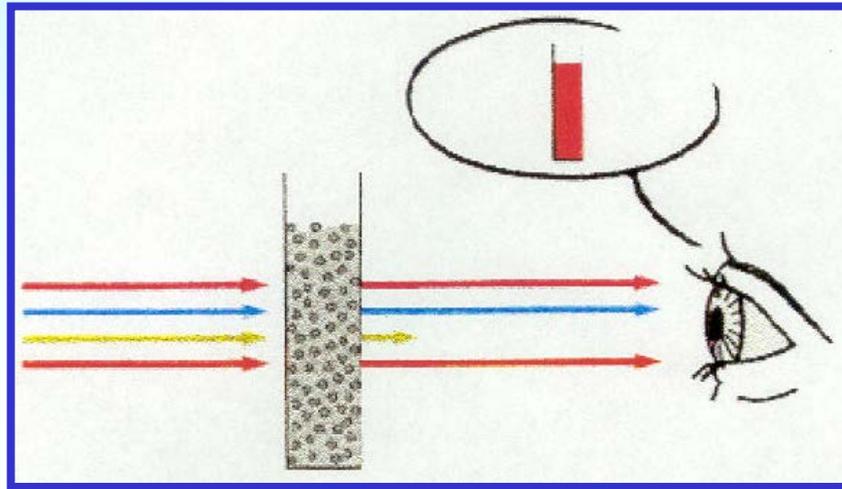


Señal de salida de un selector de longitudes de onda

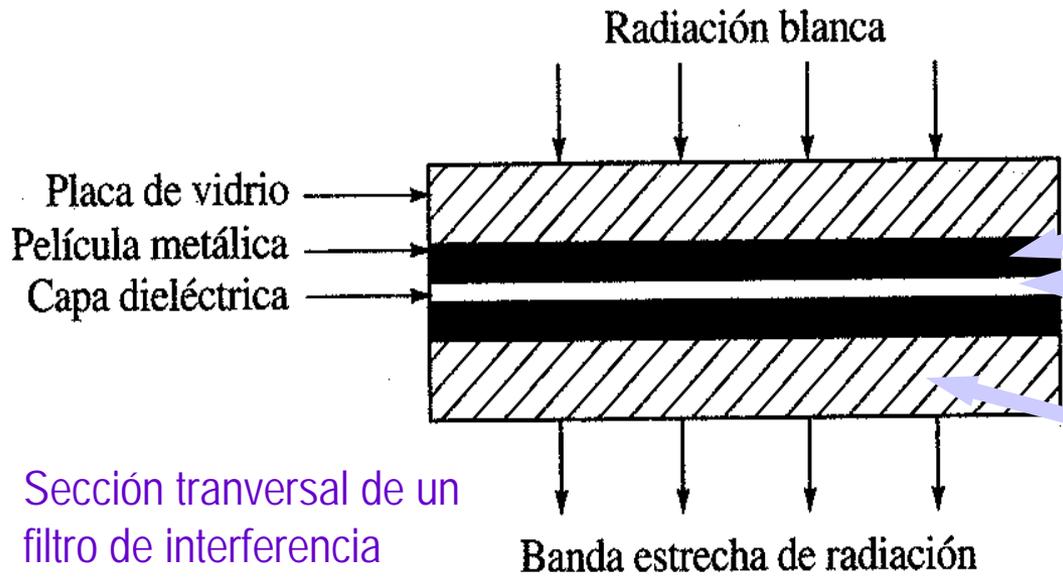
Filtros de absorción

Están formados por una lámina de material coloreado (vidrio o colorante en gelatina situado entre placas de vidrio) que al interponerse en el paso del haz transmite solamente una región limitada de λ , absorbiendo la mayoría de la radiación correspondiente a otras λ

- Las anchuras de banda efectivas se sitúan entre 30-250 nm



Filtros de interferencia



película de metal lo suficientemente delgada que transmite ~ 1/2 de la radiación que incide sobre ella y refleja la otra mitad

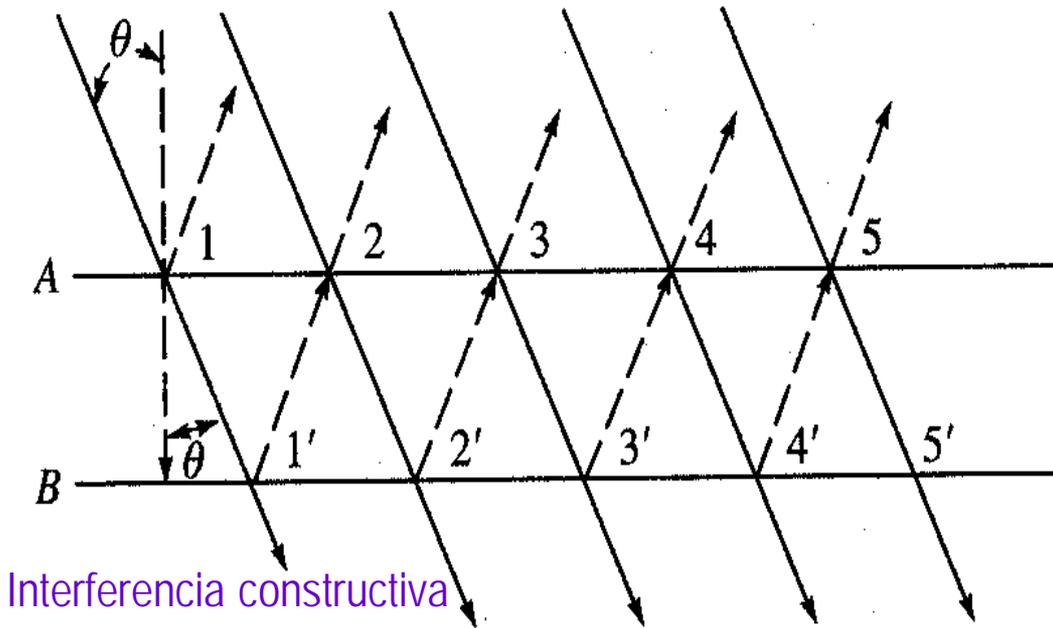
CaF₂ ó MgF₂

Las capas de vidrio se seleccionan de forma que absorben todas λ transmitidas por la capa central excepto una \Rightarrow se limita la transmisión de filtro a un solo orden

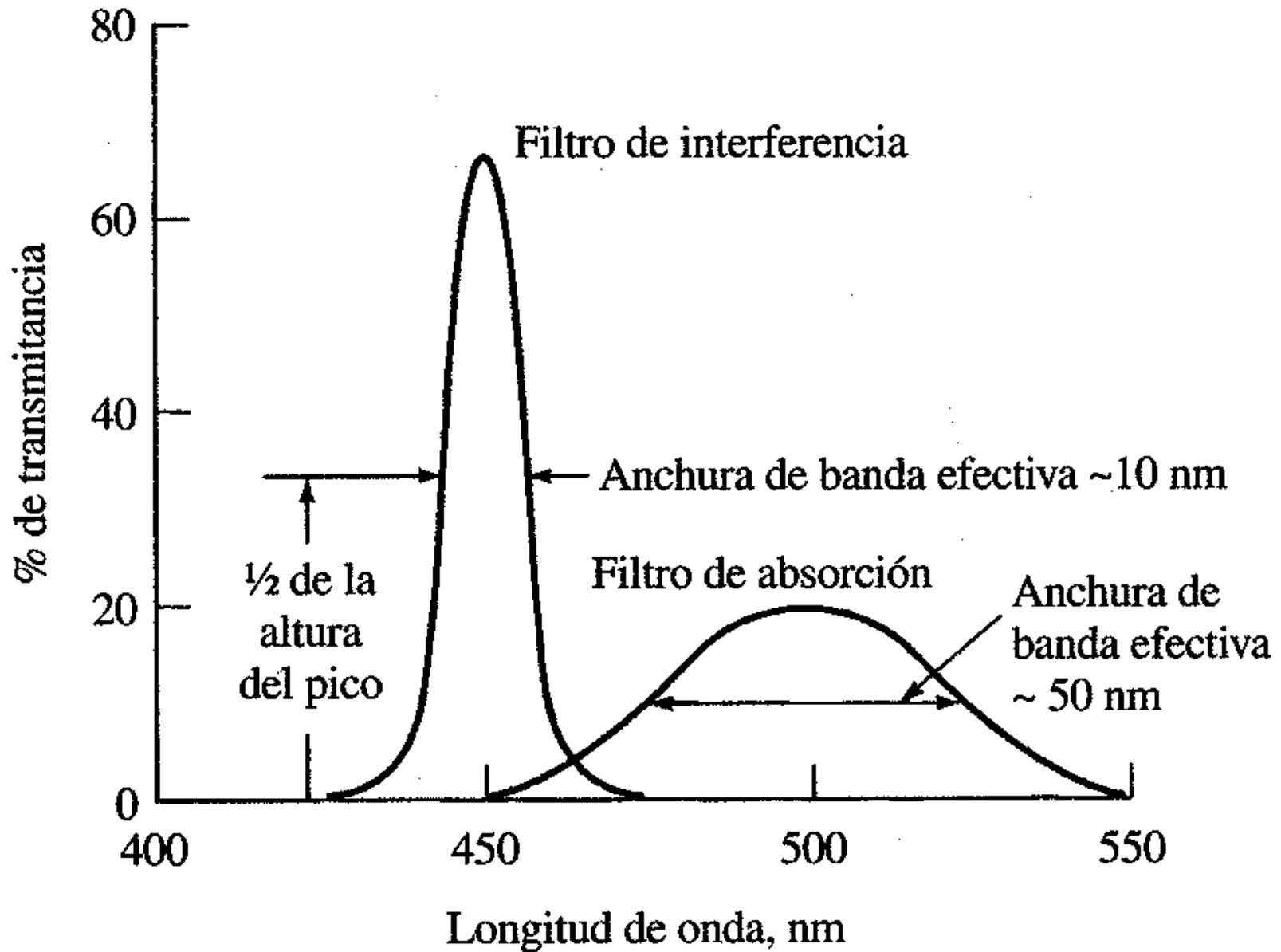
Longitud de onda nominal de un filtro interferencia

$$\lambda_{\max.} = 2 t \eta / n$$

t: grosor de la capa central de F-
 η : índice de refracción
 n: orden de interferencia (nº entero)



Anchura de banda efectiva para dos tipos de filtros



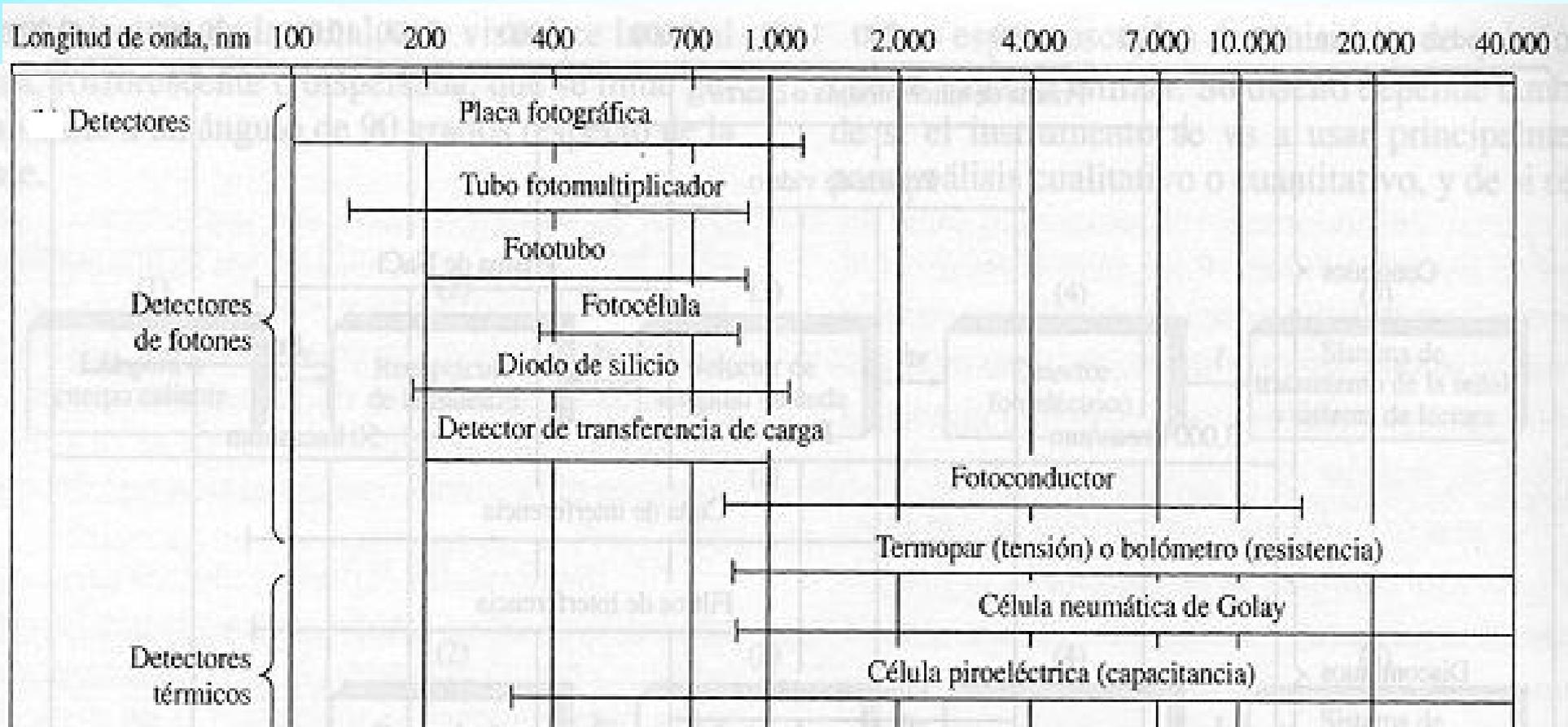
Tipos de transductores

Detectores fotónicos

- Fototubo 150-1.000 nm
- Tubo fotomultiplicador 150-1.000 nm
- Diodo de silicio 350-1.100 nm
- Fotoconductores de 750-3.000 nm
- Células fotovoltaicas 380-780 nm

Detectores térmicos

- Termopares 600-20.000 nm
- Bolómetros 600-20.000 nm
- Cámaras neumáticas 600-40.000 nm
- Cámaras piroeléctricas 1000-20.000 nm



Fototubo

Detectores Fotónicos

Está formado por un cátodo semicilíndrico que contiene un material llamado fotoemisor (metal alcalino u óxido de metal alcalino) por que emite e^- cuando se irradia y un ánodo de filamento, sellados dentro de un tubo transparente cerrado donde se ha hecho el vacío

Al irradiar el cátodo

se emiten e^- existiendo una proporción directa entre el nº de fotones emitidos y la potencia de haz

los fotones se **aceleran**, aplicando cierto potencial, hacia la ánodo

originando una **corriente** proporcional a la potencia radiante

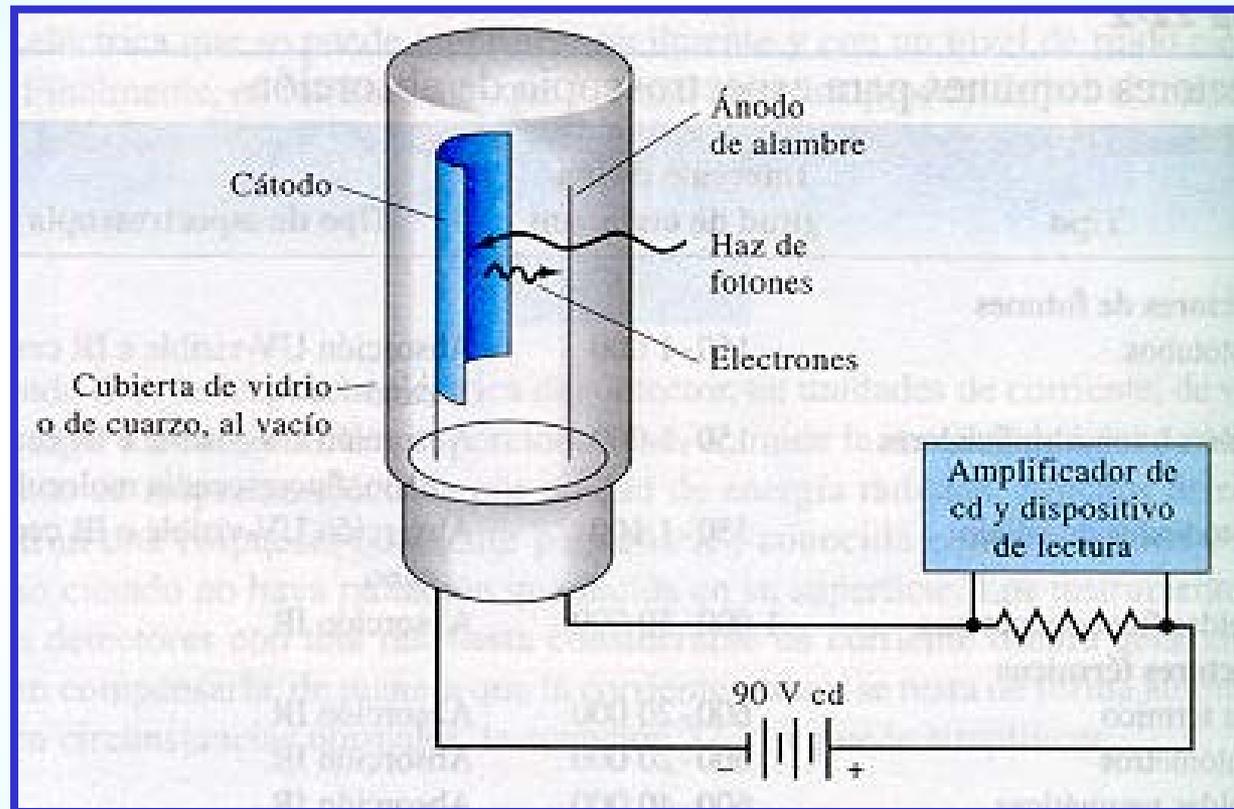
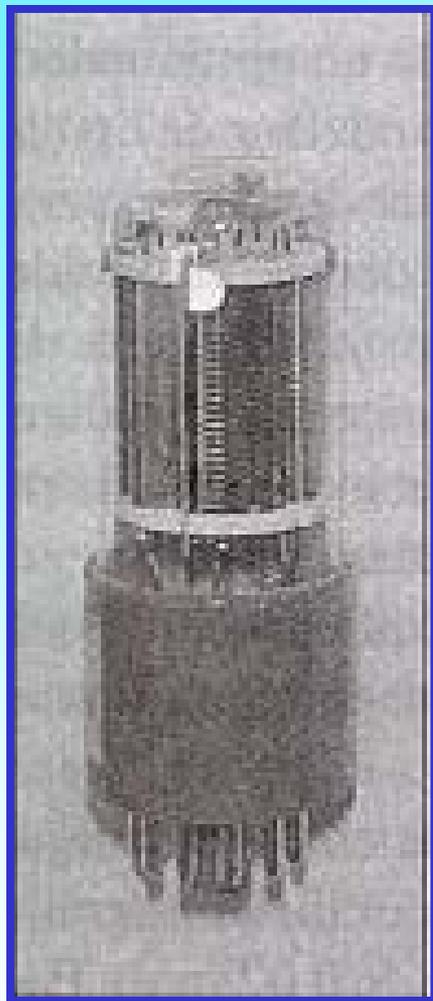


Diagrama de un tubo fotomultiplicador

Detectores Fotónicos



fotografía



Sección transversal

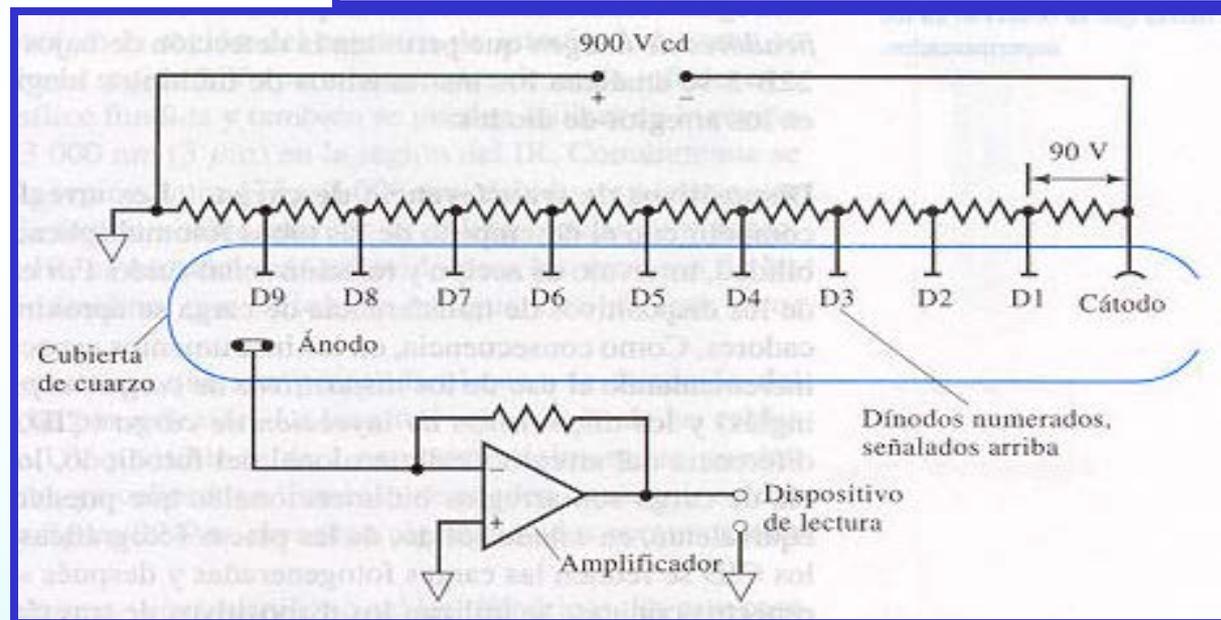
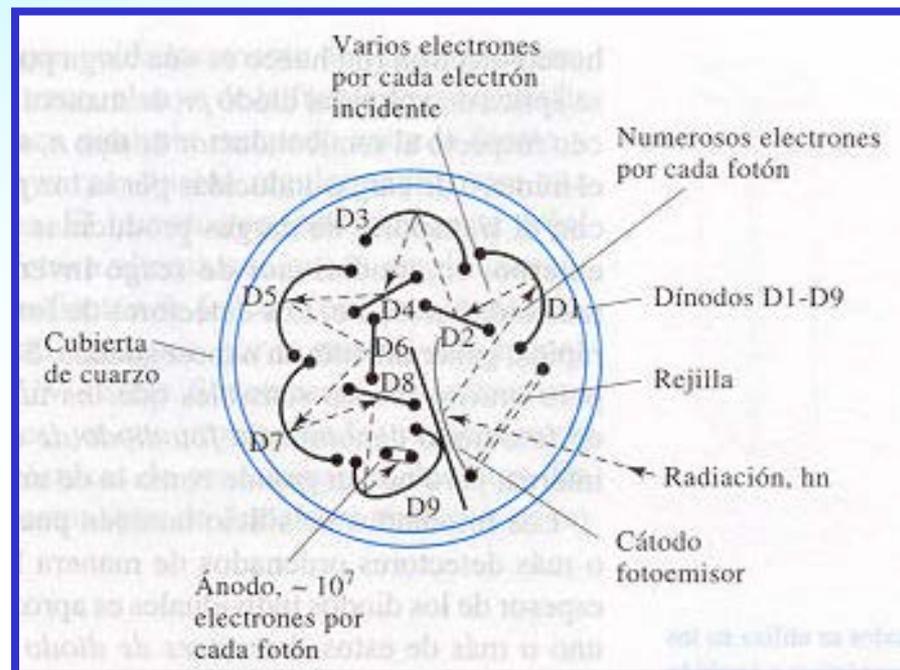
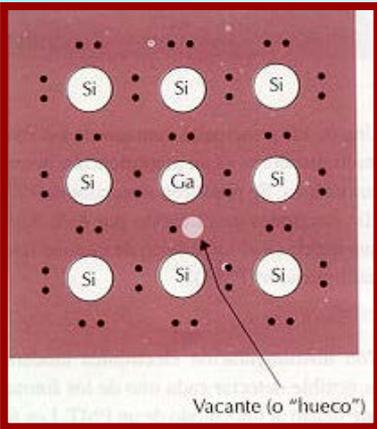
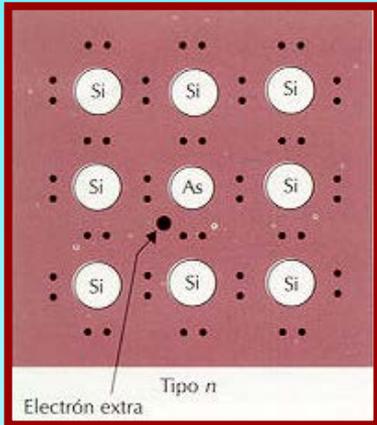


Diagrama eléctrico que muestra la polarización de dínodo



f
o
t
o
d
i
o
s

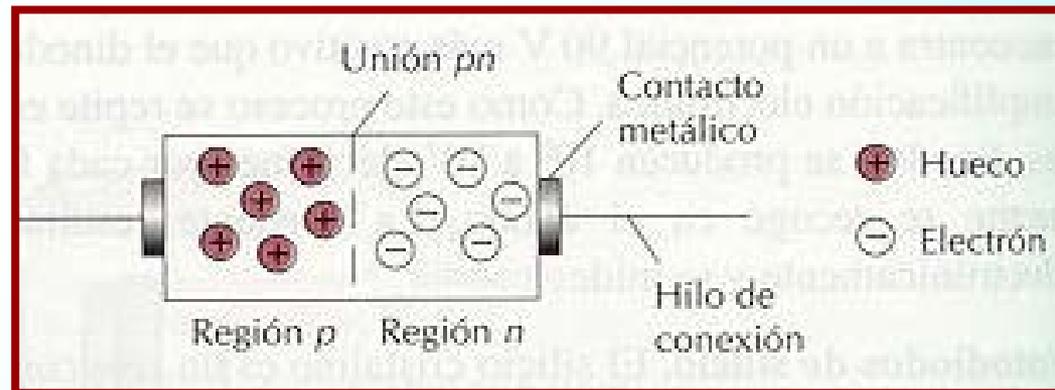


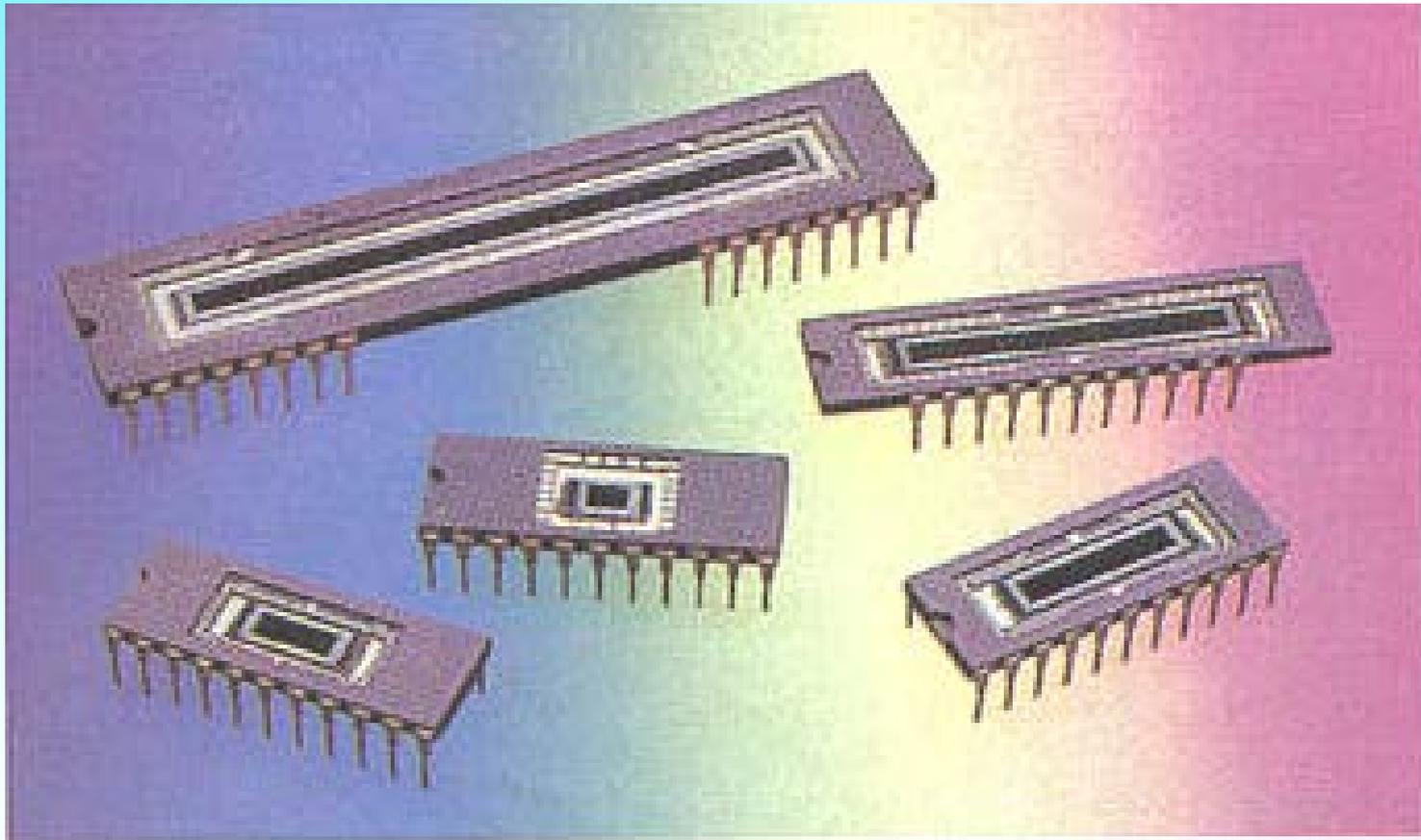
Para aumentar la conductividad se puede **dopar** el Si con pequeñas cantidades de un elemento de los grupos V o III

- Si se dopa con un elemento del grupo V (As) éste formará cuatro enlaces con los átomos de Si vecinos quedando libre un e^- que contribuye a la conductividad de cristal. Este **semiconductor** se denomina de **tipo n** (cargas negativas) y en él, los e^- son los portadores mayoritarios de carga
- Al doparlo con un elemento del grupo III (Ga), con sólo tres e^- de valencia, se origina un exceso de huecos, aumentando también la conductividad. En este caso, los portadores mayoritarios de carga son los huecos y el **semiconductor** se denomina de **tipo p** (cargas positivas)

Diodo

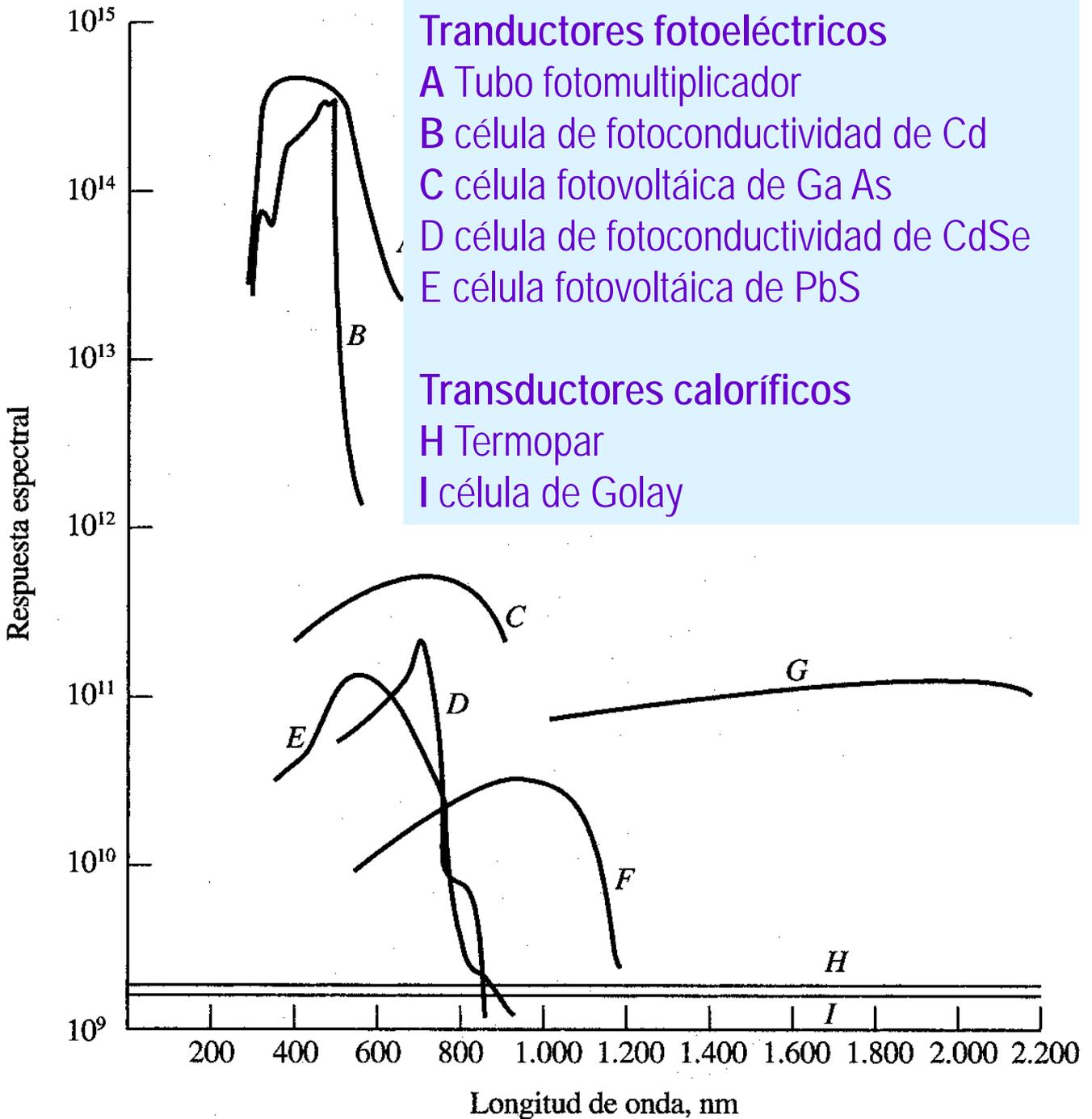
Un diodo pn está formado por una región p y una región n en contacto entre sí





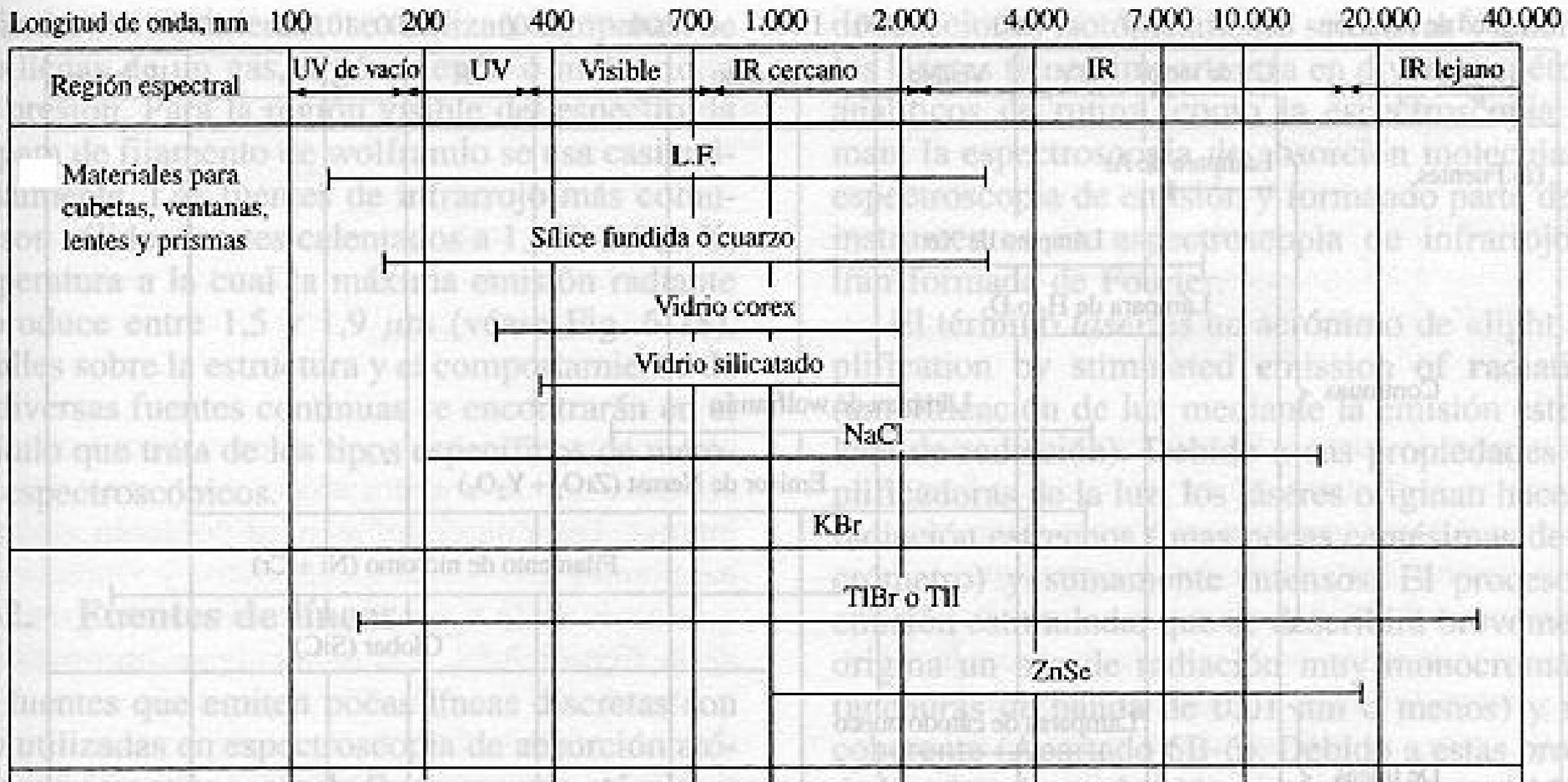
- Chips de más de 1000 fotodiodos (~ 0.02 mm / cada uno) situados uno junto a otro
- Se pueden colocar a lo largo del plano focal de un monocromador, lo cual permite medir simultáneamente todas las λ en un tiempo mínimo

Respuesta relativa de diversos tipos de transductores

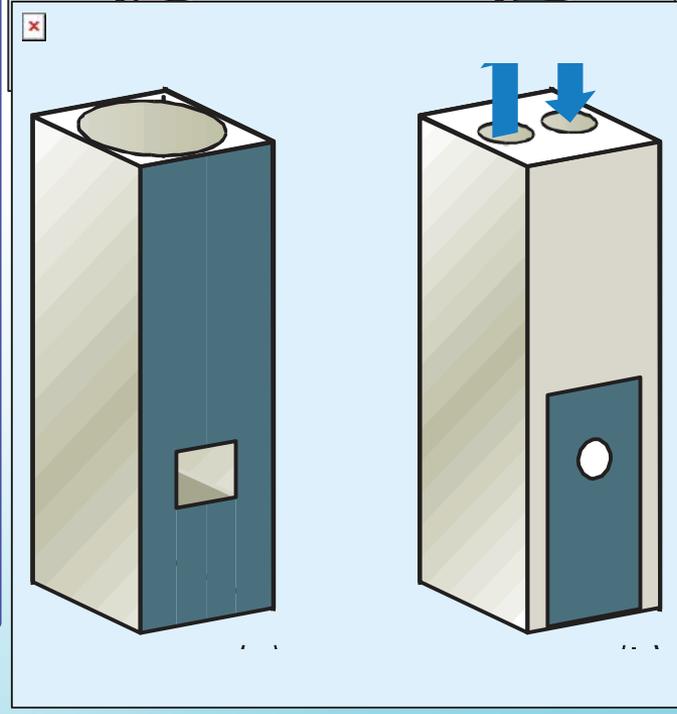
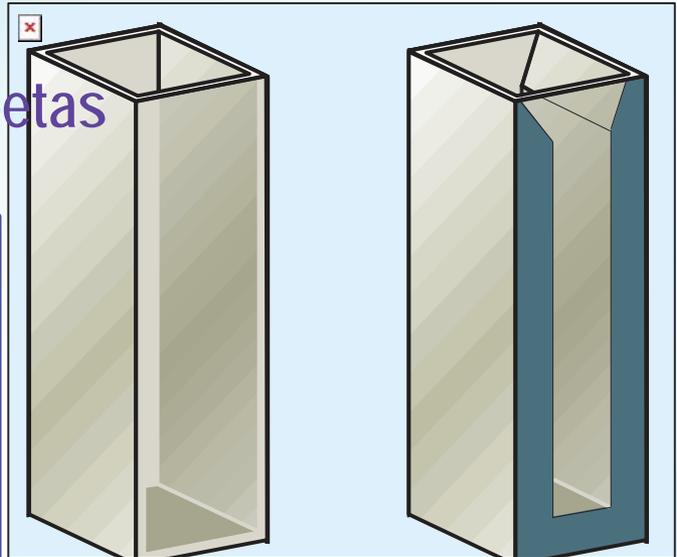
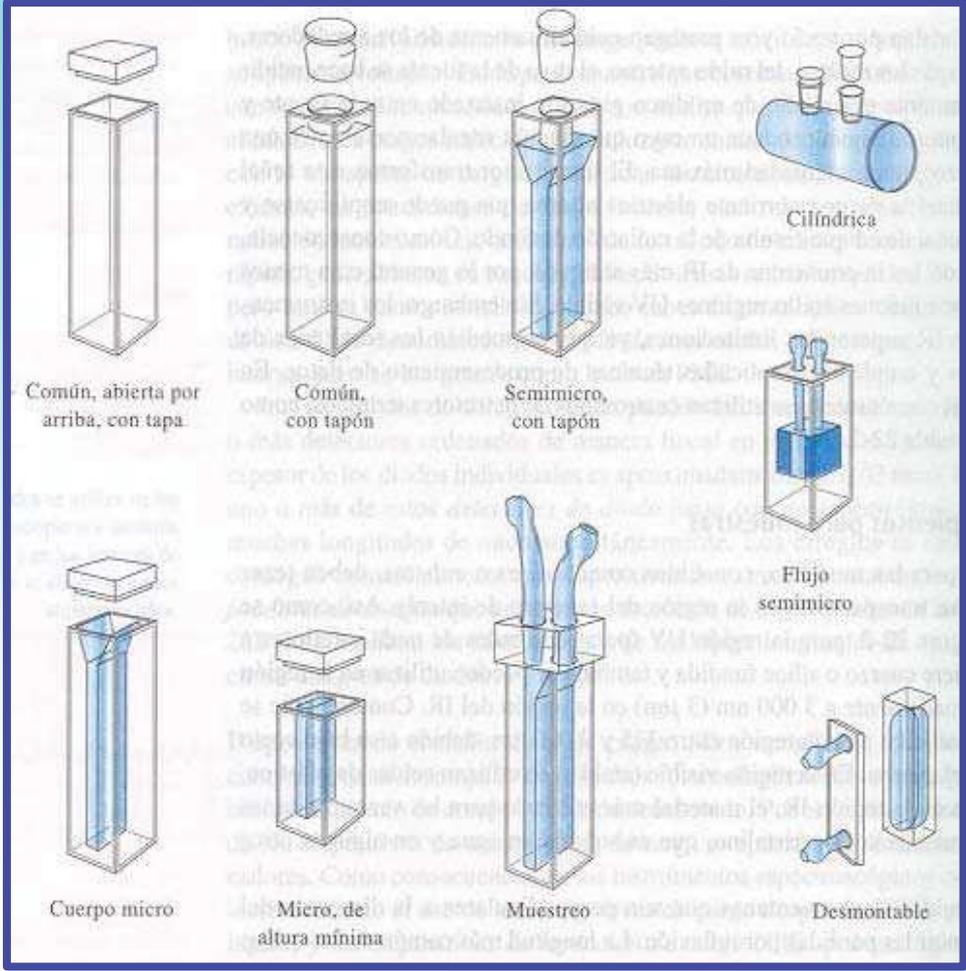


Materiales más empleados en recipientes de muestra

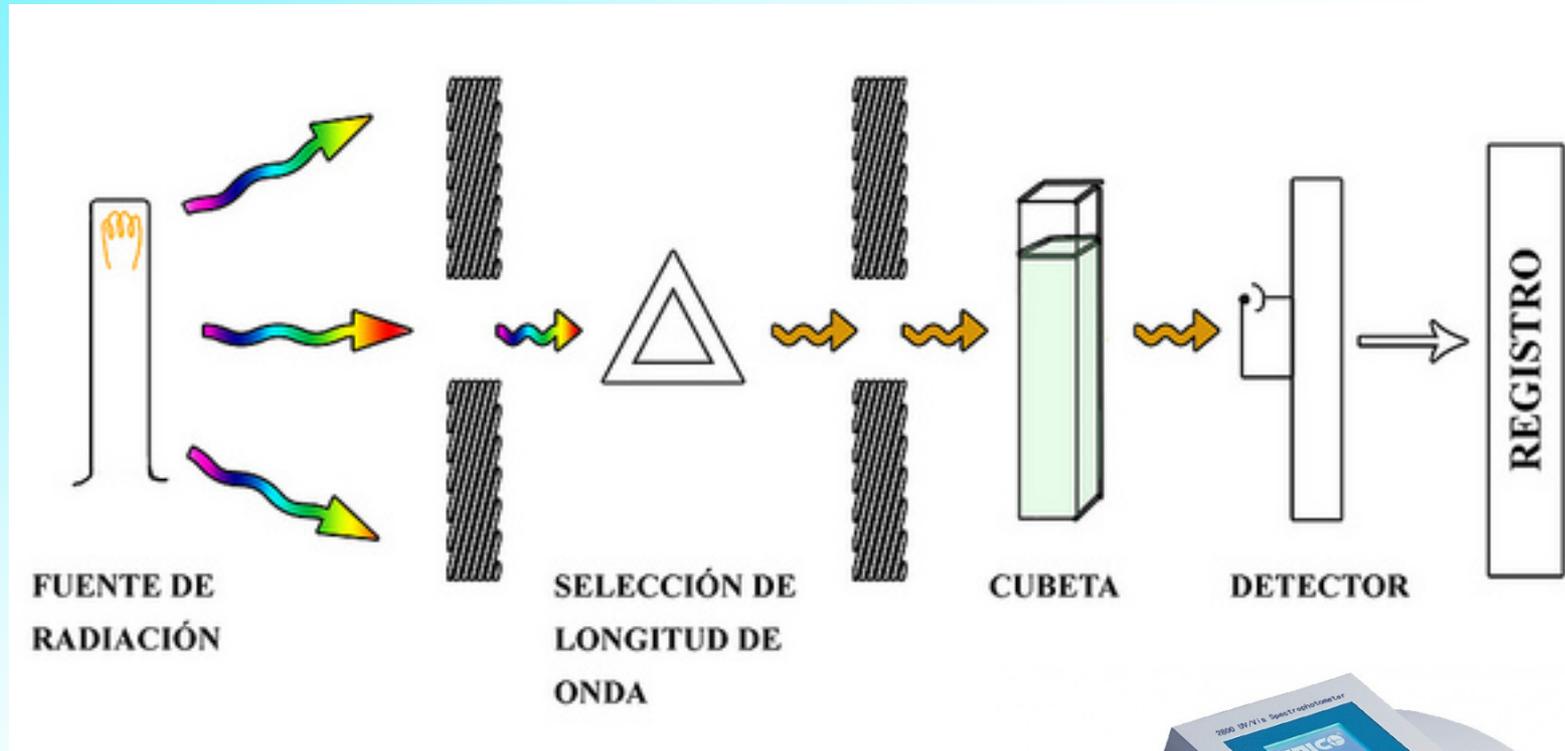
- cuarzo o sílice fundida para el UV-VIS
- Vidrio silicato 375-2000 nm
- Plástico para el visible
- Cloruro de sodio cristalino para IR



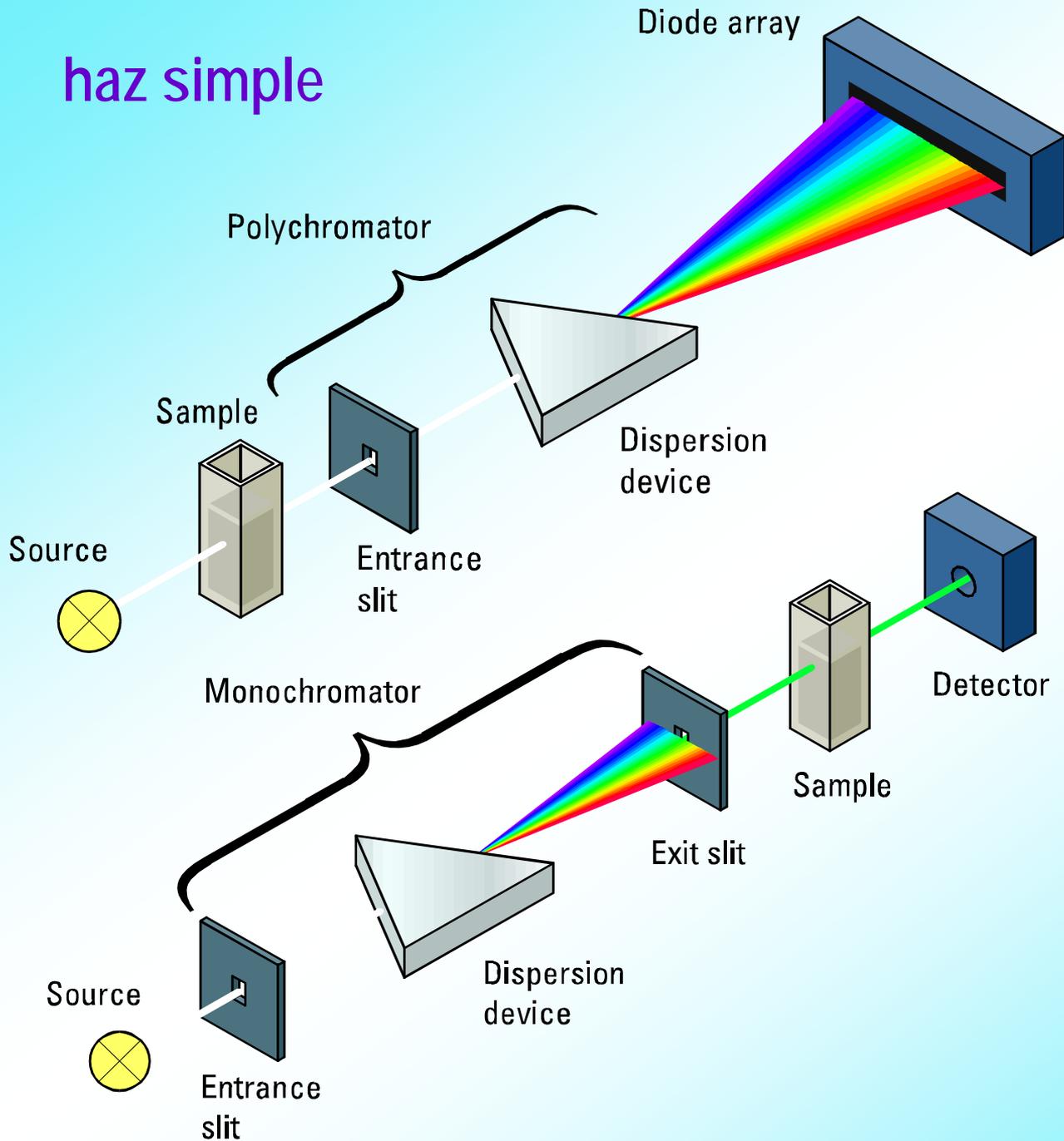
Modelos de cubetas



Componentes de un espectrofotómetro



haz simple

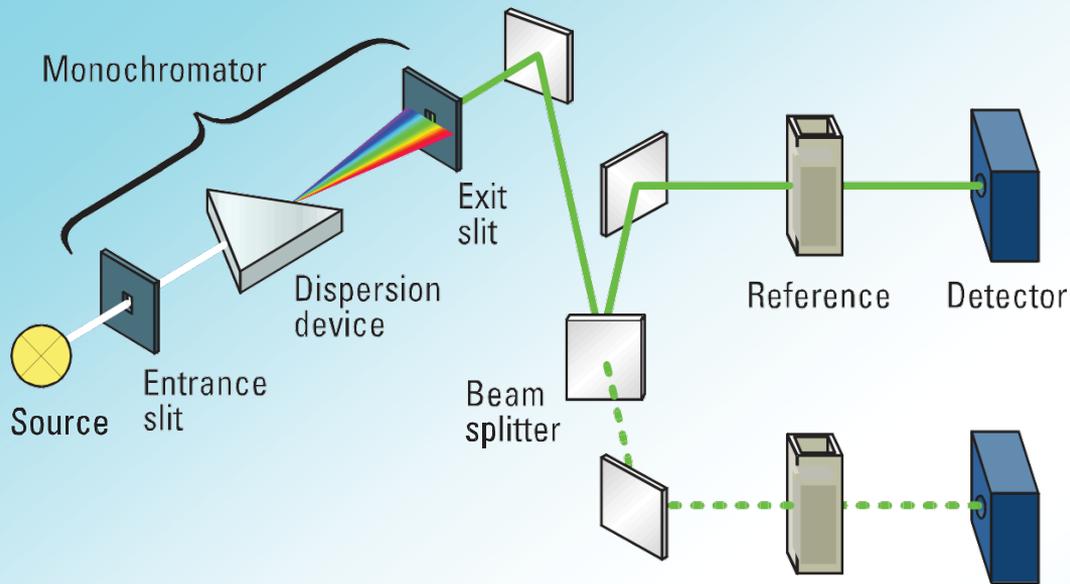


Monocromador entre la muestra y el detector



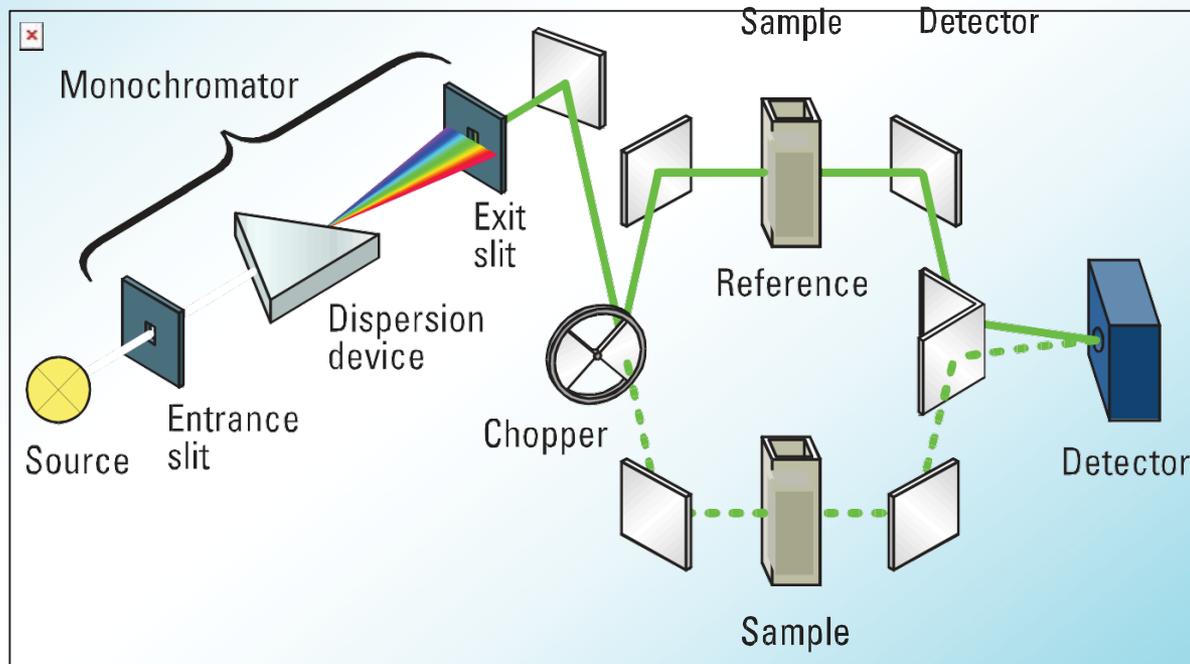
Muestra entre el monocromador y el detector





Doble haz

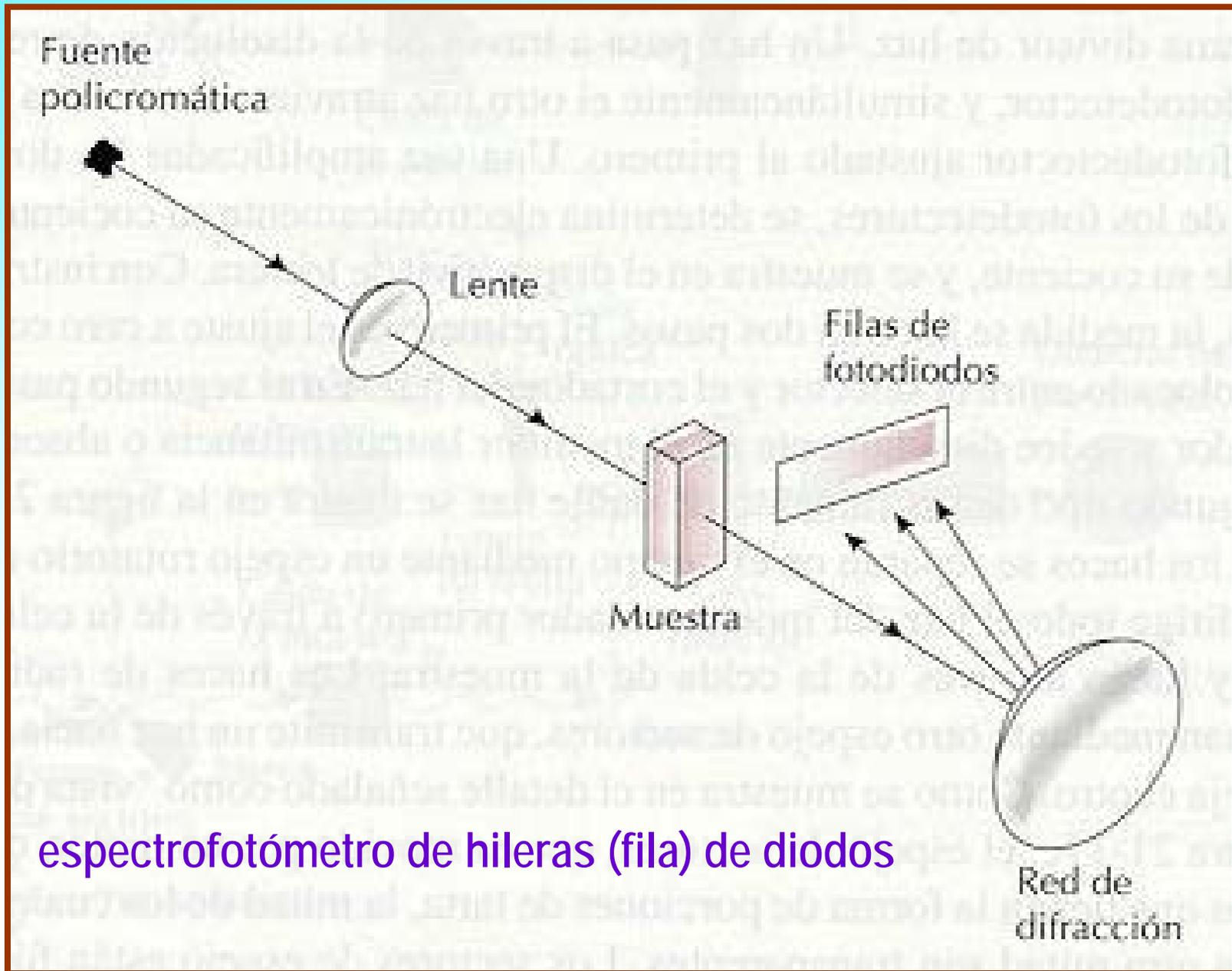
doble haz en el espacio



doble haz en el tiempo



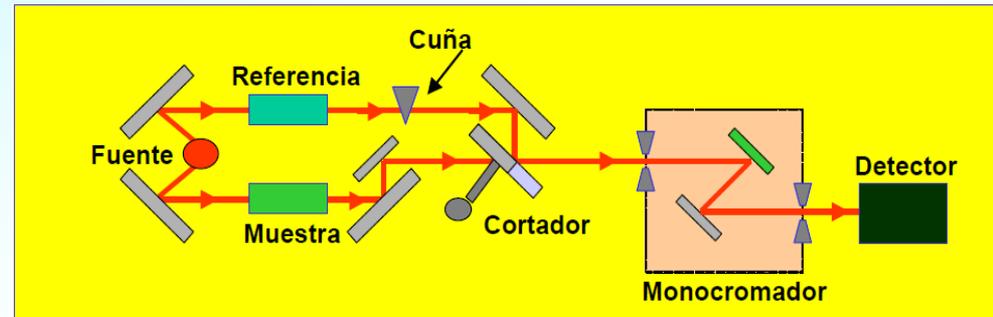
Instrumentos multicanal



EQUIPOS EMPLEADOS EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

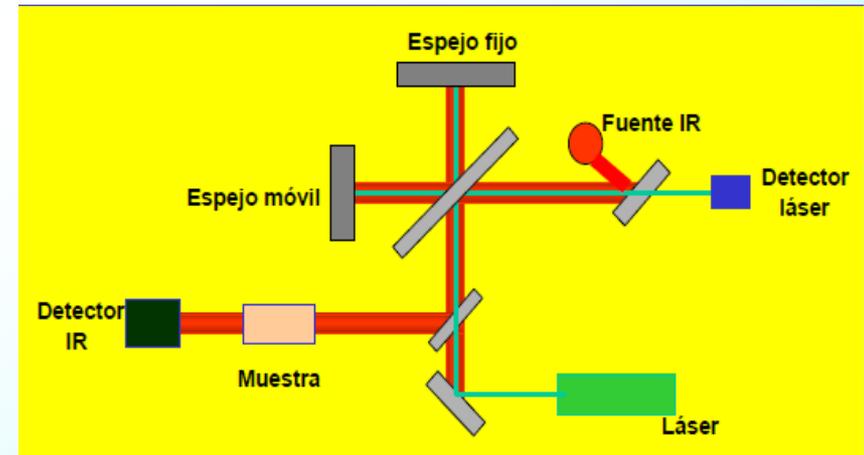
Espectrofotómetros dispersivos:

- Instrumentos de **doble haz**
- La muestra se sitúa entre la **fente** y el **monocromador**



Espectrofotómetros con transformada de Fourier:

- Emplean un **interferómetro** (interferencia de ondas)
- Señal muy compleja: **INTERFEROGRAMA**
- Interpretación interferograma: transformada de Fourier



Interferómetro de Michelson