



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERETARO

FACULTAD DE QUIMICA

" ESPECTROFOTOMETROS DE INFRARROJO "

TESINA

QUE PRESENTA

IRMA SOCORRO QUEVEDO NOVOA

PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO BIOLOGO

QUERETARO, QRO. 1991

J50669



J50669

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE QUERETARO

Facultad de Química

“ ESPECTROFOTOMETROS DE INFRARROJO ”

T E S I N A

Que presenta:

IRMA SOCORRO QUEVEDO NOVOA

para obtener el título de:

QUIMICO BIOLOGO



Querétaro, Qro. 1991.

ESPECTROFOTOMETROS DE INFRARROJO

INDICE

| | Pag. |
|------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1. FUNDAMENTOS TEORICOS..... | 1 |
| 1.1. Historia..... | 1 |
| 1.2. Campo de acción. Ventajas y desventajas..... | 3 |
| 1.3. Origen de los espectros moleculares..... | 5 |
| 1.3.1. El espectro electromagnético..... | 5 |
| 1.3.2. Absorción de la radiación electromagnética..... | 8 |
| 1.3.3. Vibraciones moleculares..... | 10 |
| 1.3.4. La intensidad de las bandas espectrales..... | 21 |
| 1.4. Análisis cualitativo..... | 22 |
| 1.4.1. Factores que influyen en el número observado de bandas de absorción..... | 23 |
| 1.4.2. Posición de las bandas de absorción infrarroja..... | 25 |
| 1.5. Análisis cuantitativo..... | 27 |
| 1.5.1. Ley de Beer..... | 27 |
| 1.5.2. Técnicas de medición..... | 29 |
| 1.6. Fuentes de error..... | 31 |
| 2. ASPECTOS BASICOS DE LA INSTRUMENTACION INFRARROJA..... | 34 |
| 2.1. Fuentes de radiación..... | 35 |
| 2.2. Ventanas..... | 37 |
| 2.3. Lentes..... | 39 |
| 2.4. Espejos..... | 40 |
| 2.5. Elemento dispersante..... | 41 |
| 2.5.1. Prismas..... | 41 |
| 2.5.2. Rejillas de difracción..... | 42 |
| 2.6. Detectores..... | 44 |

INDICE

| | Pag. |
|----------------------------------------------------------|------|
| 2.7. Interruptor giratorio..... | 49 |
| 2.8. Filtros..... | 51 |
| 2.9. Rendija (slit)..... | 52 |
| 2.10. Atenuadores..... | 54 |
| 2.11. Circuito amplificador..... | 55 |
| | |
| 3. FUNCIONAMIENTO..... | 56 |
| 3.1. Teoría de operación..... | 56 |
| 3.2. Descripción de los componentes del instrumento..... | 58 |
| 3.2.1. Suministro de energía radiante infrarroja..... | 58 |
| 3.2.2. Compartimiento de muestras..... | 59 |
| 3.2.3. Atenuador tipo peine..... | 59 |
| 3.2.4. Atenuador de ajuste 100% (trimmer)..... | 60 |
| 3.2.5. Fotomedidor..... | 61 |
| 3.2.6. Monocromador..... | 61 |
| 3.2.7. Detector..... | 63 |
| 3.2.8. Sistema de registro..... | 63 |
| 3.2.9. Barrido del espectro..... | 63 |
| 3.3. Controles de Operación..... | 64 |
| 3.3.1. Ajuste de la carta..... | 64 |
| 3.3.2. Suministro de energía..... | 65 |
| 3.3.3. Ajuste de ganancia de amplificación..... | 65 |
| 3.3.4. Ajuste del 100% Transmitancia..... | 66 |
| 3.3.5. Ajuste del tiempo de barrido..... | 66 |
| | |
| 4. PREPARACION Y EXAMEN DE MUESTRAS..... | 67 |
| 4.1. Introducción..... | 67 |
| 4.2. Gases..... | 67 |

INDICE

| | Pag. |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 4.3. Líquidos y soluciones..... | 72 |
| 4.3.1. Disolventes..... | 79 |
| 4.3.2. Concentración..... | 83 |
| 4.4. Sólidos..... | 85 |
| 4.4.1. Películas de polvos..... | 86 |
| 4.4.2. Suspensiones..... | 87 |
| 4.4.3. Películas depositadas..... | 90 |
| 4.4.4. Suspensiones en bromuro de potasio, pastillas..... | 90 |
| 4.4.4.1. Cuidados al equipo..... | 96 |
| 4.4.4.2. Recomendaciones..... | 97 |
| 4.4.4.3. Reconocimiento de fallas en la preparación de pastillas.... | 97 |
| 4.5. Métodos especiales de análisis..... | 99 |
| 4.5.1. Reflectancia..... | 99 |
| 4.5.2. Reflectancia difusa..... | 99 |
| 4.5.3. Reflección interna múltiple..... | 100 |
| 4.5.4. Pirólisis..... | 102 |
| 4.5.5. Espectrofotometría IR acoplada a Cromatografía de Gases.... | 103 |
| 4.5.6. Espectrofotometría IR acoplada a HPLC..... | 109 |
| | |
| 5. INTERPRETACION DE ESPECTROS..... | 113 |
| 5.1. Notas preliminares..... | 113 |
| 5.1.1. Identificación de materiales desconocidos..... | 114 |
| 5.1.2. Análisis de mezclas..... | 123 |
| 5.1.3. Uso de las cartas de correlación..... | 126 |
| 5.1.4. Resumen.- Listado de pasos a seguir para la identificación de compuestos desconocidos..... | 128 |
| | |
| 6. MANTENIMIENTO PREVENTIVO..... | 130 |
| 6.1. Introducción..... | 130 |
| | |
| 7. BIBLIOGRAFIA..... | 143 |

1. FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1. HISTORIA.

La primera evidencia sobre la existencia de la radiación infrarroja fue reconocida en 1800 por Sir William Herschel, quien adaptó un prisma de vidrio con la finalidad de medir el efecto del calentamiento de la luz solar dentro de y más allá de los límites del espectro visible. Sin embargo, sus investigaciones se vieron frustradas por dificultades experimentales.

El interés en este fenómeno permaneció olvidado los siguientes 80 años, pero para 1900 las corrientes definitivas entre la absorción infrarroja y la estructura molecular estarían por establecerse. Para el año de 1903 surgieron nuevos avances en este campo, como el de E. W. Coblentz, de la Institución Cornegie de Washington, quien investigó el espectro IR de cientos de sustancias con una exactitud bastante aceptable, de tal manera que muchos de sus espectros son útiles hoy en día. Pero las dificultades experimentales con las que se toparon tales investigadores fueron enormes, no solamente tenían que diseñar el instrumento, sino también construirlo, para luego colocarlo en un lugar donde las mediciones no se alteraran demasiado, generalmente usaban los sótanos y trabajaban durante la noche para minimizar el efecto de las vibraciones sobre el sensible radiómetro o radiomicrometro.

Los puntos espectrales tenían que medirse por separado, tardándose de 3 a 4 horas para obtener el resultado, lo cual constituía un trabajo tedioso, fue por esto que la técnica no se usó casi en su totalidad hasta en 1940, aún cuando ya se tenía el conocimiento de que cada compuesto presentaba un único espectro infrarrojo y difícilmente podría confundirse con el de otro.

La Segunda Guerra Mundial trajo la necesaria expansión para la instrumentación analítica, pero también un rápido avance en la ciencia de la electrónica, esto es, se amplificaron electrónicamente las

señales muy pequeñas que antes eran difíciles de detectar.

Fue Robert Brattain, de la R. B. Barnes y Princeton de Washington, quien construyó el espectrofotómetro que sirvió de prototipo para que la espectroscopía IR llegara a ser aceptada como una ventajosa herramienta para estudios estructurales, ya que hizo posible obtener muchos espectros con una respuesta rápida. Con este avance se abrió la puerta a la creación de espectrofotómetros de doble haz, los cuales estaban programados para proporcionar cartas de lectura en porcentaje de Transmitancia como una función lineal de la longitud de onda o del número de onda.

Desde entonces, la espectroscopía de infrarrojo dejó de ser una técnica tediosa, por el contrario, rápidamente se expandió y se hizo muy popular. Después siguió un período de intensos esfuerzos en donde se examinaron miles de muestras y se investigaron las limitaciones -- instrumentales, hasta que los espectroscopistas obtuvieron mucho mayor resolución y exactitud de longitud de onda.

Actualmente se han desarrollado muchas series de instrumentos, como los espectrofotómetros interferométricos, con avances admirables, por lo que quizás no es demasiado el esperar que en un futuro muy cercano sea posible obtener espectros libres de ruidos, que verdaderamente representen los contornos, frecuencias e intensidades de absorción molecular sin distorsiones.

1.2. CAMPO DE ACCION. VENTAJAS Y DESVENTAJAS.

La espectroscopía infrarroja es usada en muchas disciplinas y en cada una de éstas, tiene un significado diferente. Al químico analista le sirve como una herramienta para resolver problemas, tales como la - caracterización de ceras, resinas, polímeros, emulsificantes, etc., - hasta conocer la identidad del lugar de origen de una carga de opio - ilegal. Para la Industria Farmacéutica tiene un papel muy importante - en la identificación y valoración de las materias primas, lo cual queda establecido en las farmacopeas y el Formulario Nacional, que son -- las principales referencias bibliográficas en las que se basa tal industria. Para los físicos, representa un método para el estudio de los niveles de energía en semiconductores, determinando las distancias interatómicas en las moléculas, también para medir la temperatura de las flamas producidas por un cohete que saldrá al espacio. Para el biólogo le es de gran utilidad en el estudio del transporte de materiales bioactivos en los tejidos vivos, provee muchos indicios en el estudio de la estructura de la célula, su utilidad en la estructura molecular es definitiva para la caracterización de nuevos compuestos ya que proporciona una especie de fotografía de los grupos funcionales presentes y una estimación razonable de su arreglo, por lo tanto, significa una -- llave de la estructura de muchos antibióticos como la Penicilina, que es un ejemplo clásico de tal beneficio. Al Químico-físico le puede proporcionar relevantes conocimientos sobre el mecanismo de catálisis heterogéneas, también para encontrar el medio conveniente para el seguimiento de la cinética de complicadas reacciones.

La técnica infrarroja lleva implícitas tanto ventajas como desventajas. Probablemente el principal atributo de la absorción infrarroja es su relevante especificidad. Un espectro infrarrojo es muy característico para grupos funcionales, que se dice es comparable a la "huella dactilar" de tales grupos funcionales, lo que constituye un medio

seguro y rápido para el químico orgánico o analista en general, para la identificación de sustancias. Con la excepción de isómeros ópticos no hay dos compuestos que tengan espectros de absorción idénticas.

La espectrofotometría infrarroja es también de provecho en el análisis de especies inorgánicas, especialmente para la caracterización de compuestos organometálicos, aunque éstos es realmente muy difícil.

La mayor limitación de la "huella dactilar" infrarroja se presenta en los estudios sobre miembros cercanos en series homólogas, particularmente cuando están involucradas moléculas grandes. Bajo estas -- condiciones, las diferencias son mínimas, pudiendo ser adecuadas para identificaciones positivas de un compuesto dado. Por ejemplo, el metileno es la única diferencia entre el hexadecano y el heptadecano, no hace que el espectro varíe significativamente y la diferenciación -- exacta es difícil en un análisis práctico. Ahora bien, es de suma importancia el tener precaución al reportar la presencia de grupos funcionales ya que pueden presentarse confusiones con bandas de absor--- ción que se encuentren en una posición característica de otro grupo, es entonces cuando la experiencia del analista juega un importante pa--- pel. En algunos casos, la ausencia de una banda de absorción significa una evidencia confiable, ya que ésto confirma la ausencia de un de--- terminado grupo al menos dentro de un rango razonable de concentra--- ción.

La tarea de identificación supone cotejar los espectros obtenidos contra los de muestras auténticamente puras, lo que en sí, es una --- prueba relativamente sencilla y de sensibilidad moderada, ésto último porque a niveles por debajo del 1%, el IR no es muy sensible a las im--- purezas de la muestra. No obstante, el éxito práctico del análisis -- cualitativo depende en lo general de dos factores: la facilidad de -- disponer de un "archivo" de espectros de las sustancias de interés en el estado puro, y de contar con un método eficiente de búsqueda y re--- cuperación. La introducción de las computadoras ha permitido avanzar enormemente en este sentido.

Las energías involucradas son extremadamente bajas y lo son aún más a longitudes de onda más grandes.

Los compuestos orgánicos e inorgánicos se pueden estudiar si se presentan como gases volátiles y vapores, como líquidos o como sólidos. La técnica es menos efectiva para mezclas, porque se producen numerosas bandas para cada grupo funcional, observándose un modelo traslapado de difícil identificación. Afortunadamente, nuevas técnicas de separación, tales como la Extracción y la Cromatografía han ayudado mucho en estos casos. Su unión con el infrarrojo ha dado lugar a un sistema analítico extremadamente efectivo.

Una seria limitación del infrarrojo ha sido la falta de disolventes que no absorben en la región IR. Generalmente, ningún disolvente por sí mismo sirve para cubrir un rango de longitud de onda razonablemente amplio. El agua absorbe muy fuertemente, de allí que las soluciones acuosas sean de uso limitado.

En términos económicos, los métodos infrarrojos son comparables a otros métodos instrumentales, aunque inicialmente sea más alto por el equipo, pero en el trabajo de rutina, el costo del análisis es bajo, a menos que la interpretación llegue a ser demasiado extensa.

1.3. ORIGEN DE LOS ESPECTROS MOLECULARES.

1.3.1. El espectro electromagnético.

El espectro electromagnético se define como un arreglo secuencial de la radiación electromagnética en función de la longitud de onda.

La asignación de regiones espectrales se establece siguiendo un criterio según el cual, las radiaciones comprendidas entre sus límites producen efectos fisicoquímicos similares y son producidas y detectadas obedeciendo el mismo principio fundamental, para más claridad se esquematiza en la Fig. 1.1, las regiones del espectro electromagnético.

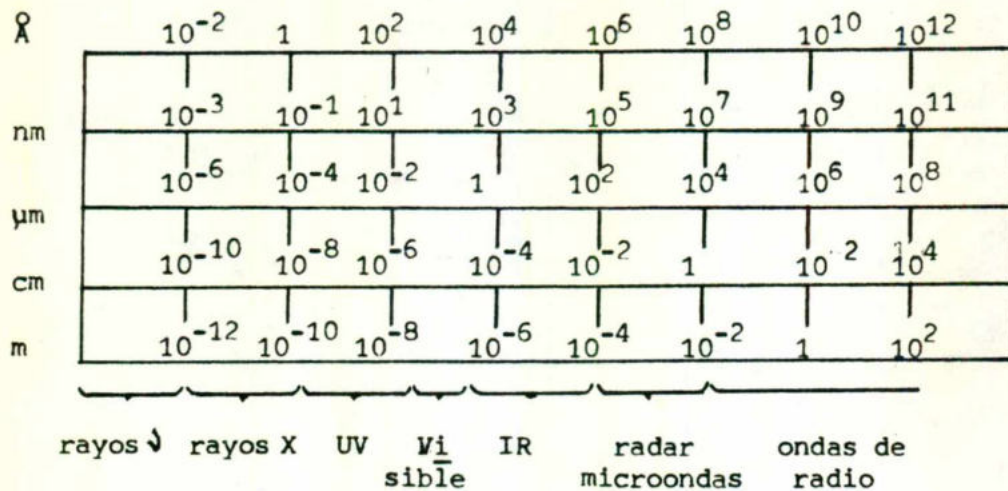


Fig. 1.1. (II, Cap.5, Pag. 398). El espectro electromagnético. La división en regiones es sólo aproximada. Las unidades μm , micrómetro, son las unidades de longitud de onda más usadas en IR.

Puesto que la radiación se comporta en ciertos casos como una onda, su propagación puede describirse en términos de su longitud de onda o en términos de su frecuencia.

La Frecuencia de cualquier onda es el número de oscilaciones que pasan por un punto en cierto tiempo; se representa por la letra griega ν , nu, y depende únicamente de las propiedades de la fuente emisora. La unidad más común es el Hertz, Hz, y tiene dimensiones de ciclos/segundo.

La Longitud de Onda es la distancia de cresta a cresta, o de valle a valle medida a lo largo de la línea de propagación de la radiación; su símbolo es la letra griega λ , lambda, y se expresa en unidades lineares.

El Número de Onda, $\bar{\nu}$, nu barra, es el recíproco de la longitud de onda; se refiere al número de ciclos de una cierta radiación que pueden ser contenidos en un espacio de un centímetro de longitud. En consecuencia, sus dimensiones son de cm^{-1} .

La longitud de onda y el número de onda se relacionan mediante la

ecuación:

$$\bar{\nu} = \frac{10^4}{\lambda (\mu\text{m})} = \text{cm}^{-1} \quad (\text{Ecuación 1.1})$$

En la práctica de la espectroscopía infrarroja se acostumbra a reportar la radiación utilizada en el análisis en términos del número de onda, cm^{-1} , o en la longitud de onda, μm .

El intervalo de radiaciones cubierto por la región del infrarrojo, 0.8 - 1000 μm , corresponde a un conjunto de valores de número de onda que se extiende desde los 13333 hasta los 10 cm^{-1} .

Algunos fenómenos físicos, en especial el efecto fotoeléctrico, hacen suponer que la descripción completa de la radiación electromagnética debe incluir la concepción de que la transferencia de energía electromagnética procede a través de un flujo de "paquetes" de energía, llamados cuantos o fotones. La misma interpretación de "partícula" y de "onda" es necesaria cuando se explica el comportamiento de las partículas materiales. La relación entre la energía de los cuantos y los parámetros ondulatorios de la radiación electromagnética es ta dada por la ecuación:

$$E = h\nu \quad (\text{Ecuación 1.2})$$

Donde E, es el contenido de energía cinética del cuanto, en ergs; ν es la frecuencia de oscilación del emisor de la radiación, en ciclos $\times \text{seg}^{-1}$; h es una constante física fundamental, la constante de Planck que es igual a 6.62×10^{-27} ergs \cdot seg.

$$\nu = c / \lambda \quad (\text{Ecuación 1.3})$$

Cuando se combina la ecuación 1.2 con la ecuación 1.3, que vincula la frecuencia, la velocidad de propagación en el vacío, $c \approx 3.0 \times 10^{10}$ cm/seg, y la longitud de onda en el vacío, se obtiene una expresión que muestra la interdependencia de las propiedades de partícula con otros parámetros ondulatorios:

$$E = hc / \lambda \quad (\text{Ecuación 1.4})$$

La energía de un cuanto aumenta directamente proporcional con la frecuencia, y es inversamente proporcional a la longitud de onda.

Se considera que la región espectral del infrarrojo comienza en el extremo del rojo de la región visible, el punto en el que el ojo humano ya no es capaz de detectar a la radiación.

El conjunto de frecuencias cuyos números de onda se encuentran entre los 13333 y los 4000 cm^{-1} , se denomina "Infrarrojo Cercano", por ser la más próxima al visible.

La porción verdaderamente útil en el análisis es conocida como la "Región Analítica" y se extiende de los 4000 a los 400 cm^{-1} , motivo por el cual se centrará la atención en ella.

Finalmente, las radiaciones de frecuencias en el orden de 400 a 10 cm^{-1} entran en el dominio del "infrarrojo Lejano". En la figura 1.2 se esquematizan las posiciones y las extensiones relativas de estas zonas.

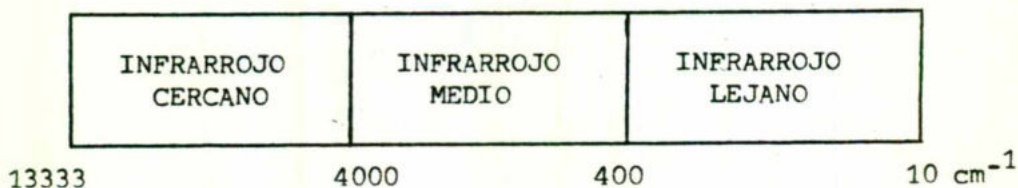


Fig. 1.2. (I, Cap.3.3., Pag. 3-9). Subdivisiones de la región espectral del infrarrojo.

1.3.2. Absorción de la radiación electromagnética.

La espectrofotometría infrarroja, como método óptico de análisis, se basa en el hecho de que las partículas materiales pueden entablar alguna forma de interacción con la radiación electromagnética. Siendo más específicos, se tendría que decir que muchas entidades químicas, moléculas, absorben radiación infrarroja en mayor o menor cuantía. El espectroscopista, a través de su instrumento, debe ser capaz de inter

pretar correctamente las características propias de cada interacción.

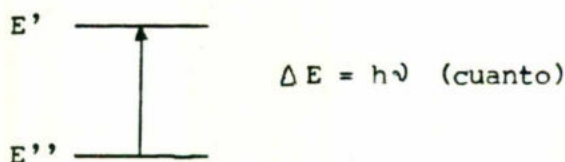
La determinación espectroscópica implica la exposición de una muestra del material bajo examen a un haz de radiaciones de frecuencia variada y la ulterior detección, electrónica, de las distintas frecuencias para saber cuáles de ellas fueron absorbidas por las partículas absorbentes y cuál fue la magnitud de la absorción.

Puesto que cualquier especie química sólo puede absorber la radiación selectivamente, cuando se grafica la magnitud de la absorción, o una cantidad equivalente, contra el rango de frecuencias de la radiación empleada en el análisis, se obtiene una curva en la que se observan los efectos de la interacción. A esta clase de gráficas se le conoce como "Espectros de Absorción Molecular", y en el caso del infrarrojo, cada espectro es característico de la especie que lo origina.

En vista de que la radiación electromagnética es portadora de energía, la absorción de un cuanto por una molécula causa un incremento en su contenido energético, y dado que la energía está cuantizada, el incremento es idéntico a la energía del cuanto, es decir,

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{Ecuación 1.5})$$

Si la molécula se encuentra en su estado basal o fundamental, "E'", es decir, el estado de energía mínima y estabilidad máxima bajo las condiciones estándar, durante la interacción, el proceso de absorción se eleva en su contenido energético a un estado superior o excitado, "E''". Observe la figura 1.3. Luego de un tiempo finito, la molécula retorna espontáneamente a su condición original.



ENERGIA DEL FOTON, $h\nu$ = DIFERENCIA DE ENERGIA, ΔE

Fig.1.3. (VIII, Cap.5, Pag. 159). Diagrama que ilustra el concepto del cambio en energía cuando una molécula pasa de un estado basal a uno excitado.

Todos los espectros se originan a partir de transiciones entre estados energéticos, por ello, la espectroscopía molecular en el infrarrojo está concernida con el cambio en la energía interna que sucede cuando una molécula absorbe radiación infrarroja en cantidades discretas o cuantos:

$$\Delta E = E' - E'' = h\nu, \text{ en joules. (Ecuación 1.6)}$$

Puesto que E' y E'' son magnitudes energéticas esencialmente precisas, la radiación absorbida es monocromática, por lo que otras frecuencias no sufrirán una reducción de su intensidad.

En el caso general, la energía total de una molécula se reparte entre diferentes clases de movimiento, a saber: Translación de la molécula completa, lo que bien puede tomarse como una translación rectilínea del centro de masa; Rotación de la molécula alrededor de su centro de gravedad; Vibraciones de los átomos constituyentes de la molécula, y finalmente, Giro o Spin de los electrones y los núcleos de los átomos.

Los casos de movimiento por Translación y por Giro no conciernen en el contexto de la espectrofotometría infrarroja, razón por la cual no son considerados en las discusiones sucesivas.

El factor de mayor relevancia en lo referente a las energías moleculares es la existencia de niveles discretos de las componentes energéticas de movimiento. Las diferencias energéticas entre los niveles vibracionales son mayores que las correspondientes a los niveles rotacionales. A consecuencia de ésto, las transiciones rotacionales tienen lugar bajo la influencia de radiación perteneciente a la porción lejana de la región del infrarrojo.

1.3.3. Vibraciones moleculares.

En cualquier momento dado, se puede inferir el estado de una molécula si se define la configuración exacta de la misma.

El número de grados de libertad de una partícula se define como el número de coordenadas requeridas para especificar su posición en el espacio. Los grados de libertad totales de un sistema formado por N partículas es igual a $3N$. Si se usan tres de estas coordenadas para representar el centro de masa de la molécula, su posición translacional, y tres más para fijar la posición rotacional de su eje, la configuración molecular queda definida por $3N-6$ coordenadas referidas a un centro fijo de masa y de rotación; en otras palabras, bastan $3N-6$ coordenadas para conocer el número de modos fundamentales de vibración molecular. Sin embargo, las moléculas lineales, por ejemplo, O_2 , CO_2 , C_2H_2 , etc., sólo tienen dos grados de libertad rotacional porque en ellas no se lleva a cabo una rotación en el sentido usual alrededor del eje principal de la molécula. Así pues, una molécula lineal se describe posicionalmente con $3N-5$ grados de libertad vibracional.

El número de grados de libertad indica el número de frecuencias fundamentales, con las cuales puede idealmente vibrar una molécula de N partículas. Teóricamente, esperamos que en el caso en que las frecuencias de las radiaciones comprendidas en la región del infrarrojo, haya lugar a interacciones entre las partículas y la radiación incidente en ellas.

Para apreciar un poco mejor las formas de vibración que pueden mostrar los átomos en una molécula, tomemos un modelo molecular en el que los núcleos puedan ser representados como esferas y las fuerzas de unión entre ellas, por resortes espirales. En un modelo como éste, se supone que las fuerzas de recuperación para restaurar el equilibrio del sistema más importantes, se sitúan a lo largo de las uniones de valencia y que la fuerza de recuperación para desplazamientos pequeños obedece la Ley de Hooke. El modelo escogido es el del benceno. Los resortes que conectan los átomos se elongan ligeramente cuando cada uno de los seis pares de "pesas" se tensa en la dirección de los enlaces carbono-hidrógeno. Las esferas de hidrógeno se mueven doce veces más -

de sus posiciones de equilibrio que las esferas de carbono. Cuando las "pesas" son soltadas simultáneamente, se inicia una vibración en la -- que ambos tipos de esferas se desplazan atrás y adelante en la dirección del enlace, figura 1.4.

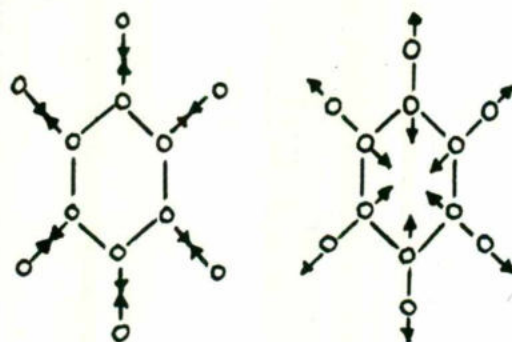


Fig. 1.4. (X, Cap.8, Pag. 210). Sistema modelo del benceno.

El movimiento continúa a lo largo de estas direcciones carbono-hidrógeno y el centro de gravedad del sistema no se altera. Es esta forma de vibración la conocida como el modo de alargamiento-acortamiento o "stretching" simétrico del benceno.

En conjunto, hay $(3N-6)=30$ posibles modos normales de vibración para la molécula del benceno. Un modo normal de vibración es aquél en el que cada núcleo ejecuta oscilaciones armónicas simples alrededor de su posición de equilibrio. Todos los núcleos se mueven con la misma frecuencia y en fase, mientras que el centro de gravedad de la molécula se mantiene inalterado. El número de modos normales apreciables se reduce cuando una de las frecuencias fundamentales de dos enlaces idénticos es igual para ambos y por tanto, interactúan con la misma frecuencia de radiación. Cuando ésto sucede, en lugar de una vibración para cada enlace, se observa una vibración de intensidad ma--

yor, es decir, una degeneración.

Podemos recurrir a otro modelo para representar una situación en la cual las esferas de carbono se desplazan ligeramente arriba del plano del anillo, en tanto las seis esferas de hidrógeno lo hacen en el sentido opuesto. Si todas las esferas dejan de sujetarse simultáneamente a la tensión, el movimiento resultante toma la forma ilustrada en la figura 1.5.

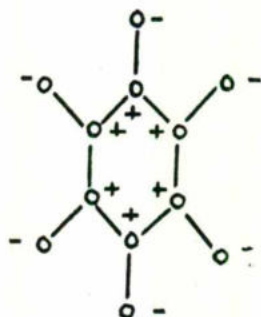


Fig. 1.5. (X, Cap.8, Pag.210). Representación gráfica de la vibración fuera del plano del benceno.

En la gráfica, los signos positivos y negativos indican desplazamientos en direcciones opuestas fuera del plano del anillo de la molécula.

Cada uno de los $3N-6$ modos normales puede ser representado por su propio diagrama de energía potencial, similar al que se muestra en la figura 1.6. En dicho diagrama, la abscisa es la coordenada normal que describe los desplazamientos de todos los átomos involucrados en la vibración, y " ν " es el número cuántico vibracional, "y" se refiere al cambio de energía que causa la transición de uno a otro nivel vibracional.

En la nomenclatura de la espectroscopía infrarroja, se emplean diferentes notaciones para designar las diferentes clases de vibración y las frecuencias fundamentales. Se pueden considerar las vibraciones

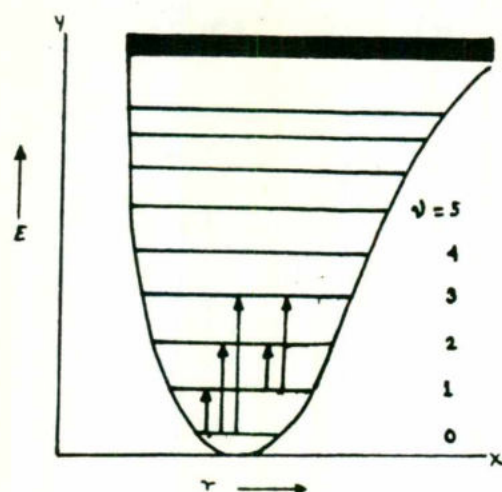


Fig. 1.6. (V, Cap.V, Pag.346). Diagrama de energía potencial para una molécula en oscilación, en el que se muestran algunas de las transiciones posibles. v es el número cuántico vibracional.

de moléculas diatómicas como un modelo simple, como se aprecia en la figura 1.7. En una molécula diatómica existe una asociación de cargas positivas y negativas que se identifican con los núcleos y los electrones de los átomos participantes. En una molécula simétrica, figura 1.7. a, el centro de carga positiva coincide con el de la carga negativa, de modo que quedan en posiciones opuestas y en conjunción a pesar de la posición vibracional de los átomos. En el caso en el que los átomos difieren en masa y electronegatividad, figura 1.7. b, los centros de carga no son coincidentes y, de hecho, cambian sus posiciones relativas durante el movimiento. Esto da lugar a la aparición de un dipolo en oscilación, que se mantiene en sincronía con la vibración general.

En el supuesto de que una sola molécula asimétrica pudiera ser irradiada, y que la radiación incidente tuviera la misma frecuencia --



Fig. 1.7. (XIII, Cap.VI, Pag.10). Moléculas diatómicas compuestas de:
a) átomos semejantes y b) átomos desiguales.

que la vibración, se establecería una condición de resonancia entre el dipolo oscilante y la componente eléctrica de la radiación. En razón de ésto, la molécula recibiría energía que tendería a aumentar la amplitud disminuyendo la frecuencia. Asimismo, si el fenómeno pudiera ser observado, nos percataríamos de que las radiaciones en otras frecuencias no tendrían una participación sustancial en los eventos descritos.

Dado que sólo la unión covalente puede permitir la distribución asimétrica de cargas, se acepta que la absorción de la radiación infrarroja depende del aumento de energía de vibración y, a menudo, también de la energía de rotación, asociada al enlace covalente, pero siempre y cuando dicho aumento de energía se acompañe de un cambio en el momento dipolo de la molécula, el momento dipolo es una cantidad característica de una unidad dipolo, y es igual al producto de una de sus cargas por el vector distancia que separa las cargas. El argumento antecedente nos lleva a considerar que todas las moléculas que tengan uniones covalentes muestran algún grado de absorción selectiva en el infrarrojo. Sin embargo, debido a que algunas moléculas presentan simetría marcada en sus centros de carga eléctrica, por ejemplo, H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , etc., lo que les confiere un carácter de inactividad en el infrarrojo.

De esta manera, se tiene que el criterio fundamental para la absorción de energía vibracional de la molécula en la región del infrarrojo, es que debe ocurrir un cambio en el momento dipolo eléctrico - durante el modo normal de vibración, o lo que es igual, la vibración debe producir un desplazamiento temporal del centro eléctrico de gravedad.

En una molécula, las vibraciones se pueden clasificar en dos tipos generales: longitudinales y de deformación.

Se denomina "Vibración Longitudinal" al movimiento de los átomos que tiene lugar a lo largo de los enlaces, ésto es, que ocurren en un solo plano, figura 1.8.

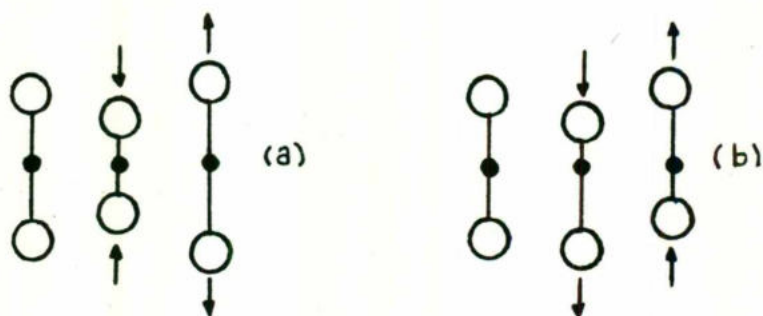


Fig. 1.8. (XIII, Cap.VI, Pag.10). a) y b) Vibraciones longitudinales en tensión simétrica y asimétrica, respectivamente, en una molécula triatómica lineal, como el dióxido de carbono.

Por comparación, en las "Vibraciones de flexión o deformación", los átomos en movimiento salen del eje del enlace. Son 4 los tipos - más comunes de vibración de deformación:

- 1) De tijera ("scissoring").- Dos átomos conectados a otro que es central, se acercan y alejan entre sí deformando el ángulo de valencia, figura 1.9 a.
- 2) Bamboleo o flexión plana ("Rocking").- La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado al otro sin apartarse del plano de simetría de la molécula, figura 1.9 b.

- 3) Oscilación o abanico ("wagging").- La unidad estructural se inclina alternativamente de un lado al otro en el plano perpendicular al plano de simetría de la molécula, figura 1.9 c.
- 4) Torsión ("twisting").- En este caso, la unidad estructural gira alternativamente en dos direcciones alrededor del plano de simetría de la molécula, figura 1.9 d).

Para una molécula diatómica, hay sólo un modo vibracional, el que se expresa como $(3N-5) = 3 \times 2 - 5 = 1$. Las moléculas diatómicas homonucleares, X_2 , son por lo general inactivas, tal como se ha hecho notar. Las moléculas diatómicas heteronucleares, XY , poseen un momento dipolo permanente y la vibración de XY alrededor de su posición de equilibrio produce un cambio en el valor de dicho momento dipolo. Por tanto, las moléculas diatómicas del tipo XY dan lugar a un espectro en el infrarrojo, por ejemplo, la molécula de óxido nítrico (NO), es un átomo de nitrógeno unido a uno de oxígeno por un enlace flexible.

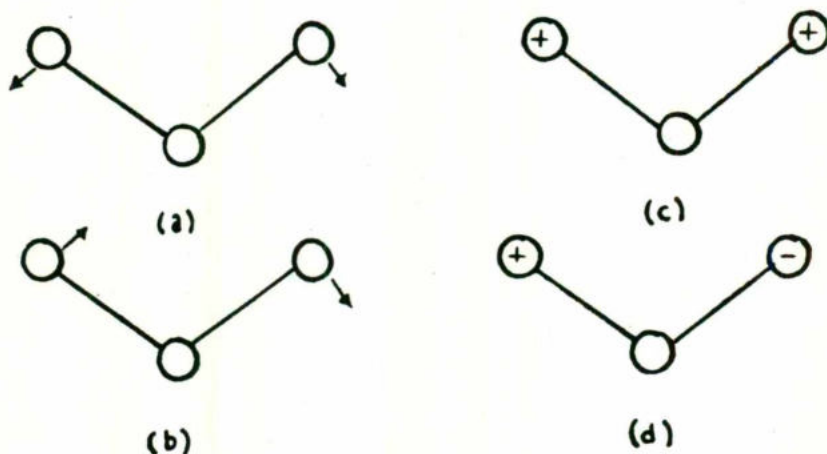


Fig. 1.9. (XII, Cap.5, Pag.135). En una molécula triatómica no lineal, vibración de : a) tijera, b) flexión, c) oscilación y d) torsión.

El oxígeno es más electronegativo que el nitrógeno, y por ello, - durante una vibración la distribución de la carga cambia continuamente, de tal manera que la radiación incidente "ve" una carga en oscilación.

En el caso de una molécula triatómica lineal como el CO_2 , hay en teoría cuatro $(3N-5)$ modos vibracionales fundamentales. Estos modos - pueden representarse esquemáticamente como sigue, figura 1.10.

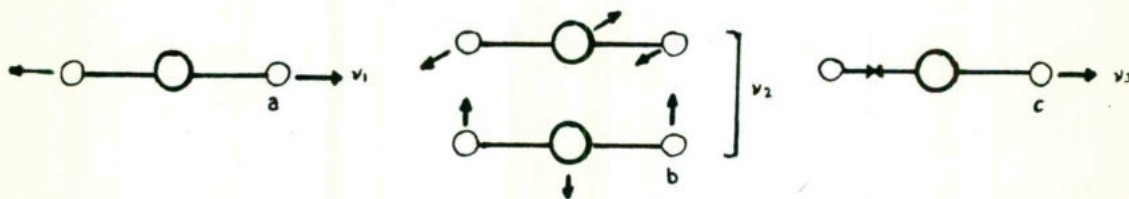


Fig. 1.10. (XII, Cap.5, Pag.130). Vibraciones de la molécula de CO_2

- El modo simétrico de alargamiento-acortamiento de valor $\bar{\nu}_1$.
- Es un modo de deformación y valor $\bar{\nu}_2$; durante esta vibración, la molécula deja de ser exactamente lineal.
- Es el modo antisimétrico de alargamiento-acortamiento y valor $\bar{\nu}_3$.

La vibración faltante se explica por el hecho de que el modo de deformación es doblemente degenerado; en otras palabras, si el modo b) estuviera en el plano del papel y se rotara en 90° , de suerte que el movimiento se llevara a cabo fuera del plano del papel, la flexión del enlace ocurriría a la misma frecuencia $\bar{\nu}_2$. Este movimiento fuera del plano está representado por las flechas diagonales, y así encontramos que las cuatro frecuencias esperadas se reducen a tres. Para decidir cuál de estas vibraciones es activa en el infrarrojo, tenemos que aplicar el principio de que durante la vibración debe ocurrir un cambio en el momento dipolo, por ejemplo;

- 1) En la vibración b), la molécula es lineal inicialmente, pero durante la vibración adopta una configuración como la esquematizada en la Fig. 1.11. En este arreglo, la molécula tiene un momento dipolo resultante, satisfaciendo el criterio para la absorción.

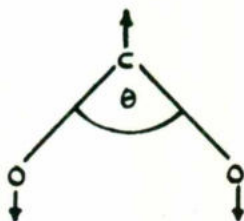


Fig. 1.11. (XII, Cap.5, Pag.130). Cambio en el ángulo de enlace θ durante el modo de deformación en la molécula.

- 2) En el caso a), la molécula nunca tiene un momento dipolo resultante, debido a que los cambios del enlace siempre se cancelan cuando se hace la suma vectorial, por lo que esta vibración no aparece en el espectro.
- 3) Para c), los cambios de los enlaces en cada mitad de la molécula están defasados, lo que conduce a la aparición del dipolo. Por consiguiente, esta vibración es también activa.

La molécula de agua es una molécula triatómica no lineal, en la que pueden reconocerse tres modos de vibración, figura 1.12, donde dos de ellos son longitudinales a lo largo del enlace O-H y uno es de deformación del ángulo de valencia entre H-O-H.

En las vibraciones de las moléculas poliatómicas, todos los átomos que forman el armazón se mueven conjuntamente y en fase, pero con amplitudes diferentes. Los espectros en el infrarrojo de compuestos poliatómicos covalentes son, por lo general, muy complejos y, por consiguiente, muy difíciles de interpretar. Afortunadamente, se han encon-

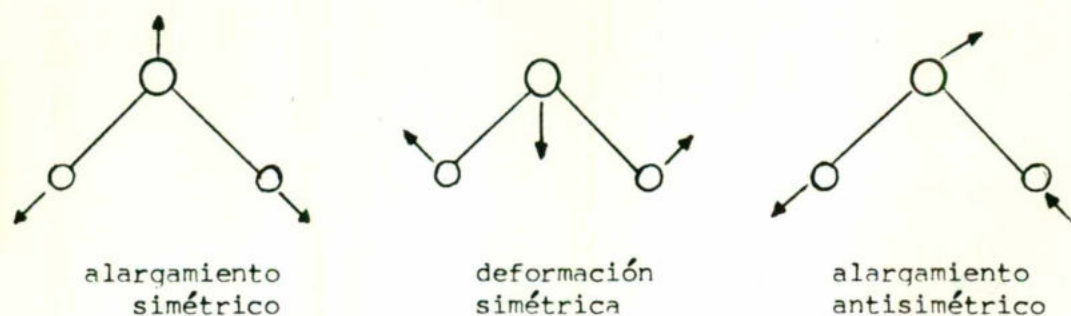


Fig. 1.12. (XII, Cap.5, Pag.132). Modos vibracionales de la molécula de agua.

trado empíricamente que ciertos grupos químicos, tales como CH_3 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{P}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, etc., absorben a frecuencias muy constantes casi independientemente de la molécula en la que se encuentren. Dichas absorciones son llamadas "frecuencias de grupo", y constituyen un método rápido y seguro de confirmar la presencia o la ausencia de la entidad responsable de la absorción.

Por lo común, la posición de la absorción varía dentro de un rango de frecuencias que está definido por las influencias internas y externas que actúan sobre la molécula vibrante.

La capacidad de absorción de radiación infrarroja que una molécula muestra durante una vibración particular, depende tan sólo de su geometría molecular. Con base en este postulado se han podido desarrollar métodos matemáticos que hacen posible predecir la actividad en el infrarrojo de las varias vibraciones de una molécula remitiéndose a su simetría.

Los espectros de absorción molecular en el IR se grafican, por lo general, en porcentaje de transmitancia en las ordenadas - el porcentaje de la radiación incidente que no es absorbida por la muestra -, contra los números de onda de la radiación en las abscisas.

1.3.4. La intensidad de las bandas espectrales.

Los cambios de energía dependen de la capacidad de que una molécula interactúe con la radiación electromagnética. La probabilidad de que una molécula experimente una transición de un nivel de energía a otro, se conoce como la probabilidad de transición. El cálculo detallado de las probabilidades absolutas de transición es una tarea compleja. Empero, es mucho más fácil decidir si la probabilidad de la transición es o no de cero, esto es, deducir las reglas de selección.

En términos del número cuántico ν , se imponen las siguientes restricciones al proceso de la absorción:

- 1) Sólo un número cuántico puede cambiar en valor durante una transición entre dos niveles vibracionales.
- 2) El cambio, $\Delta\nu$, es igual a ± 1 , es decir, $\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \pm 1$.
- 3) $\Delta\nu$ debe ser cero para ciertas vibraciones.

Ocasionalmente, dichas reglas son desafiadas, pero si llega a suceder una transición que no es permitida por las reglas de selección, la intensidad de esa transición espectral particular será nula.

La justificación teórica para el empleo de dichas reglas proviene de la mecánica cuántica, dominio en el cual, la resolución de las ecuaciones exige la introducción de ciertas limitaciones, por ejemplo, cuando se formula la ecuación mecánico-cuántica para la absorción de energía de vibración de una molécula diatómica, se encuentra necesario, para obtener una solución aceptable de la ecuación, que entre un estado energético superior caracterizado por el número cuántico vibracional ν' y un estado vibracional inferior, caracterizado por ν'' , exista una relación tal que:

$$\Delta\nu = \nu' - \nu'' = \pm 1 \quad (\text{Ecuación 1.7})$$

Así entonces, los cambios en energía vibracional están limitados, mediante esta regla, a transiciones entre niveles adyacentes. Las transiciones con intensidad finita son denominadas transiciones permi

tidas o finitas. Las transiciones $\Delta v = \pm 2, \pm 3$, etc., tienen intensidad cero y no son observables en el espectro vibracional puro de esta molécula; éstas se conocen como transiciones prohibidas o inactivas.

Cabe señalar, no obstante, que aún cuando una transición sea teóricamente posible, no necesariamente tiene que ser detectada experimentalmente.

La absorción de la radiación infrarroja causa transiciones vibracionales y rotacionales en el seno de las moléculas. Empero, las bandas de absorción vibracional son de mayor interés práctico, debido a que pueden ser medidas con mayor facilidad, y puesto que sólo unos cuantos compuestos producen bandas rotacionales puras, por tanto, las discusiones se refieren en casi todos los casos, a los espectros vibracionales.

1.4. ANALISIS CUALITATIVO.

La utilidad del infrarrojo para análisis cualitativos -ya sea para la identificación de compuestos desconocidos o en aspectos estructurales- depende de:

- a) El hecho de que los grupos funcionales tienen vibraciones características,
- b) El ambiente que rodea al grupo funcional promueve cambios pequeños pero significativos en la frecuencia de la vibración, y
- c) Ciertas vibraciones importantes son atribuibles a la molécula en su totalidad.
- d) Tener información adicional del compuesto que se va a estudiar.

En consecuencia, con la información que se tenga acerca del punto a), el espectroscopista puede detectar rápidamente el tipo general -- del compuesto bajo estudio -si es un hidrocarburo, aromático, cetona, etc. -, en tanto que a través de los datos relacionados con los pun-

tos b), c) y d), puede establecerse la identidad de la muestra. Por lo general, la identificación final supone la comparación del espectro -- desconocido con el de una muestra conocida. A través de los años se han recopilado y publicado en cartas extensivas , correlaciones. Estas cartas, con la ayuda de discusiones adicionales, son invaluablees en la caracterización de una muestra desconocida.

1.4.1. Factores que influyen en el número observado de bandas de absorción.

Si se supone que cada vibración fundamental causa una y sólo una - banda de absorción, el cálculo del número de bandas queda reducido al uso de la expresión $3N-6$ ó, $3N-5$ cuando la molécula sea lineal. En realidad, las causas son más complicadas debido a la ocurrencia de factores que promueven la aparición de bandas adicionales o la reducción -- del total de las bandas esperadas. En la mayoría de los casos, no es - posible anticipar el efecto de estos factores y, por tanto, no puede - predecirse el número de bandas que serán observadas en un cierto com-- puesto. A pesar de ello, el entendimiento de los factores en juego puede traducirse en una ayuda efectiva en la asignación de las bandas y en el estudio general de los espectros.

Uno de los factores que limita el número de bandas de absorción ob servadas ha sido ya discutido, la necesidad de que se presente un cambio en el momento dipolo de la unidad absorbente. Este es un aspecto - particularmente significativo en las moléculas con elevada simetría ya que sus espectros suelen ser muy simples. En muchas ocasiones, cuando se conoce la simetría de la molécula, se puede prever el impacto de - este factor. De la misma manera, un espectro puede ser muy útil al eva luar la simetría de un sistema molecular nuevo.

El número de bandas de absorción puede aumentar por la aparición - de bandas combinadas de vibración-rotación. Con anterioridad se hizo - referencia a estos movimientos como si se tratara de eventos separados,

el problema está en que tienen lugar simultáneamente en la molécula.

Al considerar poblaciones moleculares, se debe tomar en cuenta, que en cada instante existe una gran variedad de estados de vibración-rotación, y aunque una parte sustancial de dicha población se halla en el estado vibracional más bajo en condiciones estándar, las bajas energías asociadas a la rotación aseguran la presencia de muchos niveles rotacionales. A la luz de estos hechos, hay acuerdo para que un cambio vibracional dado, por ejemplo, $v = 0 \rightarrow v = 1$, algunas moléculas aumentan en forma discreta su energía potencial, en tanto que otras sufren los decrementos correspondientes. De ello resulta que una banda vibracional única a menudo se presente acompañada de una serie de bandas subsidiarias localizadas a frecuencias menores y mayores, conformando un sistema denominado popularmente como "series PQR". Para el caso restringido, en el cual $\Delta J = 0$ no está permitido (J es el número cuántico rotacional), la rama principal, Q , está totalmente ausente y sólo se observan las ramas P y R .

Es de esperarse que el efecto rotacional sea menos pronunciado entre más restringido se torne el sistema molecular. Por ejemplo, los espectros de muestras gaseosas se caracterizan por ser sistemas muy complejos de vibración-rotación, pero estos espectros disminuyen su intensidad cuando las muestras son líquidas o sólidas.

Otra de las causas que conduce a un aumento en el número de bandas es la "anarmonicidad", es decir, la desviación de un movimiento armónico simple. Cuando un grupo dado se encuentra en vibración, la fuerza de recuperación no se apega exactamente a la Ley de Hooke, $F = -kx$, donde F es la fuerza de recuperación proporcional al desplazamiento x pero con dirección opuesta y k es el factor de proporcionalidad o "constante de fuerza", y depende de la naturaleza del enlace, debido a la acción de las fuerzas interatómicas y de otros agentes que operan dentro del sistema molecular. La anarmonicidad favorece la aparición de bandas de sobretono, esto es, $v = 0 \rightarrow v = 2, v = 3$, etc., y bandas de

combinación en las que dos vibraciones fundamentales interactúan y son influenciadas por la radiación a la frecuencia combinada, o sea, $\nu_1 \pm \nu_2$.

De esta manera, pueden encontrarse vibraciones a las frecuencias que son múltiplos simples de las fundamentales, sobretonos, y a otras frecuencias, combinaciones.

1.4.2. Posición de las bandas de absorción infrarroja.

Si bien las vibraciones moleculares implican en sentido estricto - los movimientos de todos los átomos en la molécula, hay veces en que - la energía de un modo normal se localiza casi por completo en el alargamiento-acortamiento o en la deformación de un enlace dado. En estas circunstancias, se observa una banda de absorción que es característica de ese enlace. Esto es válido para los grupos terminales si la masa de un átomo es mucho menor a la de otro o si la constante de fuerza - del enlace, k , es mucho mayor que la constante de los enlaces adyacentes, por ejemplo, $>C=O$, $-C\equiv N$, etc.

Esto ha llevado a extensos estudios empíricos, especialmente en química orgánica, y en los casos en que se ha podido establecer correlaciones entre bandas y grupos químicos particulares, la observación de ciertas bandas es fuerte evidencia de la presencia de un determinado grupo.

Un sistema diatómico que se mueve de un modo armónico simple, vibra con frecuencia que puede expresarse de la siguiente forma:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{Ecuación 1.8})$$

donde $\bar{\nu}$ está en cm^{-1} , k es la constante de fuerza, y m es la masa reducida de los átomos, obtenida por la división del producto de sus pesos atómicos entre su suma. Si m se expresa directamente en unidades de peso atómico, la ecuación 1.8 se escribe de la forma siguiente:

$$\bar{\nu} = 1303 \frac{k \times 10^{-5}}{m} \quad (\text{Ecuación 1.9})$$

La ecuación 1.9 muestra que la frecuencia de una vibración dada es proporcional a la constante de fuerza, e inversamente proporcional a la masa reducida. Por tanto, los grupos con átomos ligeros tienden a vibrar y por ende a absorber a frecuencias altas, mientras que las unidades con átomos pesados lo hacen a frecuencias menores. Análogamente, los grupos bien cohesionados vibran a frecuencias más altas que las correspondientes a los grupos unidos laxamente. Así entonces, mientras no tomemos en cuenta el resto de la molécula, podemos esperar que un cierto grupo absorba en cualquier posición permitida en toda la molécula. En buena medida, esta suposición es correcta, y es posible verificar la presencia de grupos específicos atendiendo a sus absorciones características. No obstante, hay efectos que son favorecidos por los otros átomos y que tienden a modificar las frecuencias de grupos en grado variable. Y aunque parezca paradójico, ésto es a menudo una ventaja porque los cambios moderados en las frecuencias de absorción aportan información valiosa concerniente al ambiente exacto del grupo absorbente.

Si el número de átomos en el grupo funcional aumenta, la expresión $\bar{\nu} = 1/2\pi\sqrt{k/m}$ ya no es aplicable porque la masa efectiva del grupo no es la suma de las masas atómicas. Esto se debe a que aún cuando todos los átomos del grupo vibran en fase, no todos lo hacen en la misma dirección con la misma amplitud.

La sustitución de átomos en un grupo funcional también produce corrimientos de la banda de absorción. La sustitución de hidrógeno por deuterio es una técnica bien conocida en el estudio de las vibraciones en las que el hidrógeno está involucrado. En general, la sustitución con un átomo más pesado conduce a longitudes de enlace más cortas. Esta aparente discrepancia es consecuencia del hecho de que la longitud observada del enlace es sólo un promedio tomado en el transcurso de la vibración total; los isótopos más pesados hacen recorridos más breves y, por tanto, muestran una distancia de enlace que es, en promedio, menor.

La simetría y la geometría de la molécula también tienen un marcado efecto sobre las frecuencias e intensidades de sus absorciones vibracionales. Recordemos que una vibración tiene actividad en el infrarrojo sólo si se acompaña de un cambio en el momento dipolo y que la intensidad de una banda de absorción depende de la magnitud del cambio que la radiación "ve" durante la vibración. Es claro, entonces, que la ausencia de una absorción de frecuencia de grupo en el lugar apropiado del espectro no indica por necesidad la ausencia de tal grupo en la molécula.

Debe señalarse que aunque la regla simétrica se cumple exactamente en el estado gaseoso, en los líquidos o en los sólidos las moléculas son afectadas por sus vecinas a tal punto que algunas absorciones "prohibidas" pueden llegar a acusar una débil actividad.

También pueden haber corrimientos de las frecuencias de grupo que son atribuibles a efectos mecánicos en el sistema vibrante.

Las frecuencias de grupo se ven también afectadas por factores internos adicionales tales como los efectos electrónicos -efecto inductivo, mesomería, resonancia y conjugación-, efectos de asociación, e influencias externas -estado físico, disolvente, concentración y temperatura- algunos de los cuales se discutirán más adelante.

Además de las frecuencias de grupo características, existen otras vibraciones en las que la energía se distribuye uniformemente por toda la molécula. Las bandas resultantes de este proceso reflejan algunas propiedades estructurales del conjunto que son únicas en cada especie. La mayoría de estas bandas se reparten en los rangos de frecuencias medias y bajas del espectro vibracional normal, y constituyen lo que se ha dado en llamar "La región de la huella digital".

1.5. ANALISIS CUANTITATIVO.

1.5.1. Ley de Beer.

Los fundamentos de la espectroscopía cuantitativa fueron formula-

dos por Bouguer en 1729, y más tarde, Lambert los replanteó basándose en sus propias observaciones de que una parte de la energía radiante incidente a una capa delgada de una sustancia era absorbida de una manera que dependía del espesor de dicha capa. En el año de 1852, Beer estudió con más detalle el proceso de absorción y logró reportar los resultados que han servido de base para correlacionar la absorción -- con la concentración. Los trabajos de Beer alcanzaron tal cobertura -- que pudo llegar a relacionar la absorción con la cantidad de especie-absorbente. Tomando ésto como fundamento, la absorbancia A, es proporcional al número de centros absorbentes, como se establece en la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{P_o}{P} = kN \quad (\text{Ecuación 1.10})$$

donde P_o es la potencia radiante incidente y P , la potencia radiante transmitida, k es una constante, y N representa el número de centros de absorción. Puesto que N está relacionada con la concentración de la especie en solución y el espesor de la celda. La ecuación 1.10 incluye ambas variables y puede describirse en su forma más familiar:

$$A = abc \quad (\text{Ecuación 1.11})$$

donde a es la absorptividad molar, b es el espesor óptico y c es la -- concentración. Esta ecuación representa la formulación más simple de la Ley de Beer. Un aspecto significativo de esta relación, es que la absorbancia depende de la razón de P_o y P , y no de sus cantidades absolutas.

Solo en ciertos casos existen excepciones a la Ley de Beer, por lo que es conveniente enfatizar sus aspectos más sobresalientes:

- 1) La radiación incidente es monocromática.
- 2) La absorción está limitada a un volumen de sección transversal uniforme.
- 3) Cada centro de absorción es independiente de los demás y no es afectada por su naturaleza o su concentración.

Casi todas las desviaciones a la Ley de Beer pueden atribuirse a fallas de los aspectos que se acaban de señalar.

El análisis de las ecuaciones con las que se expresa la Ley de Beer, lleva a la conclusión lógica de que la absorbancia es una función lineal de la concentración, y por otra parte, que la transmitancia (P/P_0) no lo es. Se entiende que en el trabajo cuantitativo se prefiere obtener una estimación de la absorbancia pues así se simplifica la calibración del instrumento a la vez que se cuenta con un medio sencillo y de amplia aceptación de reportar los datos. Para una concentración y un espesor óptico que sean unitarios, la absorbancia es igual a la absorptividad, un parámetro de mucha aplicación en los estudios de laboratorio. Cuando la concentración se expresa en gramos por litro, la absorptividad se reporta en litros $g^{-1}cm^{-1}$. La absorptividad molar, ϵ , es simplemente el producto de la absorptividad y el peso molecular de la sustancia absorbente.

1.5.2. Técnicas de medición.

Puesto que el análisis cuantitativo comprende la determinación de la concentración, la Ley de Beer es más útil bajo la forma :

$$c = \frac{A}{a b} \quad (\text{Ecuación 1.12})$$

Una vez que se define el producto ab , la concentración se calcula fácilmente a partir de los valores de absorbancia, y el éxito del análisis depende tan solo de la facilidad y confiabilidad con las que se realizan las mediciones. Comúnmente, se recurre al empleo de las siguientes técnicas:

- 1) El método puntual, también conocido como método de celda adentro-celda afuera, y
- 2) El método de la línea basal.

De entre las técnicas citadas, la más simple es la primera, porque

sólo implica las mediciones de P_0 y de P a la longitud de onda analítica, lo cual corresponde al máximo de absorción. Un serio defecto en el procedimiento es su insensibilidad a cambios que suceden en el fondo, resultantes de otras especies absorbentes o de variaciones instrumentales. Su aplicación efectiva exige que se conozca con exactitud las eventuales variaciones en P_0 . El uso del método basal alivia en mucho estas dificultades, por lo que se considera más confiable en muchos análisis.

En el método de celda adentro-celda afuera, las mediciones de la absorbancia se llevan a efecto a una sola frecuencia. Puesto que no se realiza barrido alguno, queda implícita la necesidad de una línea plana de 100% T y las determinaciones pueden efectuarse en el modo de un solo haz si así se desea. En este método se obtienen sucesivamente espectros del disolvente y de la muestra respecto al haz de referencia no obstruido. Se usa la misma célula para cada medición. La transmitancia de cada solución frente al haz de referencia se determina entonces en un máximo de absorción del constituyente que interesa. Luego de haber hecho estas mediciones de las soluciones desconocida y de referencia, se pasan a absorbancia y se procede a calcular la concentración desconocida usando las relaciones de Beer.

Un método alternativo para la medición de la absorbancia, es el método de la línea basal, en el cual se supone que la transmitancia del disolvente es constante o por lo menos cambia linealmente entre los hombros del pico de absorción.

No es extraño encontrar algunas desviaciones de la Ley de Beer, particularmente en la región IR. Estas desviaciones tienen dos causas principales: efectos químicos y efectos espectrofotométricos. Un ejemplo de un efecto químico es la formación de puentes de hidrógeno en los alcoholes. En solución, existe un equilibrio entre los grupos hidroxilo asociados y disociados. En consecuencia, en los rangos de concentración en los que ambas formas están presentes, una banda única a

una de las formas, pero no a la otra, obedece a la Ley de Beer. El segundo tipo de desviación es de carácter instrumental, y más comúnmente atribuido a la resolución del espectrofotómetro. La Ley de Beer no puede cumplirse a menos que la resolución tenga un ancho de banda menor al de la banda de absorción que se mide. Otro tipo común de desviación es por la radiación parásita, la que puede diferir de una a otra frecuencia, dependiendo del espectrofotómetro que en particular se usa.

Cuando la desviación es apreciable para la exactitud analítica deseada, se requiere de gráficas directas de absorbancia contra concentración, es decir, se elabora una curva de calibración. Esta curva se hace de la forma convencional; usando compuestos de referencia a concentraciones conocidas. Una vez construida la curva, la determinación se realiza tomando los valores de concentración directamente de la curva, valores que corresponden a la absorbancia de la solución desconocida. Cuando se hace uso de ella, una curva de calibración ayuda a corregir los errores que son reproducibles y sistemáticos. No obstante, debido a que la elaboración de estas curvas es algo tardada, su uso se limita normalmente a aquellos análisis en los que se determina un gran número de muestras.

Si más de un compuesto absorbe a la longitud de onda analítica, debe considerarse la posibilidad de que se presente una interferencia en la absorción. Cuando las sustancias absorbentes son realmente independientes entre sí, la absorbancia total a una longitud de onda dada es simplemente la suma de las absorbancias individuales.

1.6. FUENTES DE ERROR.

a) Factores instrumentales.

Una falacia muy común en el análisis instrumental, particularmente entre el personal no experimentado, es la confianza ciega que se

tiene en las lecturas mostradas en el instrumento. Sin hablar de la técnica misma, el analista debe tener alguna idea de las limitaciones del sistema y su magnitud. Es aconsejable la aplicación de procedimientos de verificación sobre una base periódica y frecuente.

En la espectrofotometría el analista se enfrenta con dos géneros de errores de carácter instrumental: aquellos que son de importancia en un laboratorio en particular, y los que preocupan en varios laboratorios. Por supuesto, éstos últimos son más difíciles de controlar.

Entre la gama de factores que deben atenderse figuran los siguientes:

- A.- Espesor óptico.
- B.- Pérdidas debidas a la reflexión.
- C.- Longitud de onda.
- D.- Efectos de la rendija del monocromador.
- E.- Geometría del haz.
- F.- Radiación parásita.
- G.- Ruido.
- H.- Fotometría.
- I.- Errores de barrido.
- J.- Mala resolución.

b) Factores asociados con las muestras.

Muchos errores serios en el análisis cuantitativo tienen su origen en la muestra misma. Muchos analistas culpan al espectrofotómetro por no obtener resultados repetibles y exactos, cuando en realidad la falla se encuentra en la preparación de las muestras o en la naturaleza de las mismas. Los factores que deben ser atendidos son:

- A.- Dispersión.
- B.- Absorción por el disolvente.
- C.- Efectos químicos.
- D.- Efectos físicos.

E.- Interferencias.

F.- Temperatura.

G.- Ensanchamiento de bandas de absorción causado por la presión.

H.- Distribución de la muestra en el momento de su preparación.

2. ASPECTOS BASICOS DE LA INSTRUMENTACION INFRARROJA.

Existe una gran variedad de espectrofotómetros infrarrojos en el mercado, sencillos o sofisticados, figura 2.1, pero todos contienen los mismos elementos, es decir, cuentan con una fuente de energía que suministra la radiación infrarroja, un dispositivo para exponer la muestra, un sistema monocromador que seleccione o dapte la radiación para ser manejada por la parte electrónica del instrumento, un sistema óptico, cuyo detector es la parte principal, un amplificador de las señales, y por último, el medio en que se pueda visualizar, cuantificar e imprimir el fenómeno sucedido, el graficador, figura 2.2.



Fig. 2.1. (XII, Cap.2, Pag.9). Clasificación de los espectrofotómetros IR.

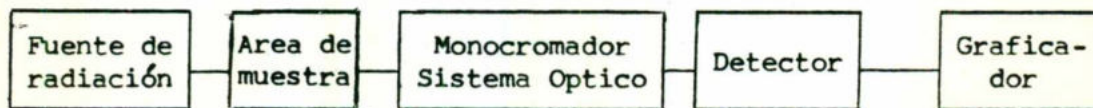


Fig.. 2.2. (XIII, Cap.IX, Pag.19). Componentes básicos de un espectro fotómetro infrarrojo.

2.1. FUENTES DE RADIACION.

Las principales fuentes de suministro de radiación infrarroja son:

Nerst Glower.- Se elabora incrustando óxidos de elementos tales como el cerio, el circonio, el torio y el itrio y sus terminales de platino formando un cilindro de aproximadamente 2 cm de largo por 1 a 2 mm de diámetro. Esta fuente tiene un alto coeficiente de resistencia eléctrica a temperatura negativa, por lo que para mantener la temperatura deseada debe ser calentada hasta el rojo oscuro en forma externa para que se pueda circular a través de él una corriente suficiente. El circuito de la fuente debe diseñarse de tal forma que la corriente se vea limitada, pues la resistencia decrece con el aumento de la temperatura, de otro modo la fuente pronto se calienta y se deteriora prematuramente. Su temperatura de color va de 1800 a 2000°K. La fuente de Nerst Glower es muy frágil y de baja tensión, pero puede mantenerse intacta con soportes rígidos. Respecto a su costo, es bajo, haciéndola una de las más utilizadas en el infrarrojo, además de que puede operarse con ella en presencia de aire debido a que no sufre oxidación.

Globar.- Es una varilla de carburo de silicio, por lo general de 5 cm de longitud y 0.5 cm de diámetro, con terminales metálicas con electrodos para suministro de energía eléctrica. El paso de corriente eléctrica en su interior hace que se eleve su temperatura alrededor de los 1000°C. Se requiere para este caso de un soporte con las adaptaciones capaces de tener un sistema de enfriamiento a base de agua para los electrodos, usualmente de plata. Esta fuente tiene la ventaja de poseer un coeficiente positivo de resistencia, pero el calentamiento de las terminales lo hace menos conveniente con respecto a otras fuentes de radiación.

Lámpara de gas.- A esta lámpara se le conoce como lámpara de gas mantle. La luz producida por una lámpara de gas es usada en lugares donde no se puede proveer de suficiente electricidad. Esta fuente está compuesta por

Óxido de torio. Las longitudes de onda emitidas, caen dentro del rango del IR cercano, 0.8-2.5 μm . Su temperatura de color es de 1650°K y sus dimensiones son de 25.4 mm por 38.1 mm.

Lámpara de arco de zirconio.- Esta lámpara está construida por un cátodo de material refractario, recubierto con óxido de zirconio y un ánodo metálico en forma de disco con una abertura orientada hacia el cátodo, el cual contiene argón. El arco producido al calentarse alrededor de los 300°K, produce un haz de area pequeña, pero muy intensa. Estas lámparas están disponibles desde 2 a 300 watts.

Se pueden emplear otras fuentes, pero su uso está racionado por su poca linealidad y corta vida, por ejemplo, el arco de carbón que despiende mucho calor y su radiación es muy dispareja.

El de alambre de Nicromé se puede usar si el rango de la longitud de onda requerida y la intensidad no son demasiado grandes. Tiene larga duración y su costo es bajo, se le puede encontrar al aire o al vacío encapsulado.

Otra fuente de radiación que no es muy común es un alambre de rodio encerrado en un cilindro de cerámica. La cerámica calentada a unos 1200°K, que produce también una radiación bastante aceptable dentro del rango de 4000 a 200 cm^{-1} , en una porción incandescente de 15 mm de longitud y 3 mm de diámetro. Esta fuente presenta gran resistencia, es decir, es durable y no requiere de sistema de enfriamiento.

El rayo laser es una fuente de radiación monocromática disponible en la región IR y tiene mucho significado como fuente de luz en espectrofotometría de alta resolución.

Los laser pueden hacerse con materiales activos. Es importante, entre los sólidos, un molde de vidrio que contenga un porcentaje bajo de neodimio o alguna otra tierra rara, tal como el granate de itrio y aluminio. Puede lograrse que varios gases emitan rayos laser al pasar una descarga eléctrica directamente a través de ellos: resaltan en esta area los gases helio-neón, nitrógeno y bióxido de carbono.

2.2. VENTANAS.

Las ventanas son dispositivos usados en los espectrofotómetros IR, para contener las muestras y permitir un aislamiento del compartimiento contra contaminaciones por polvo, bióxido de carbono, vapor de agua, etc.

La selección de una ventana consiste en considerar primeramente el rango de longitud de onda sobre el cual se va a correr el espectro, otra consideración importante es la solubilidad del material de la ventana - en la muestra, la reactividad de la ventana con la muestra, el índice de refracción de la ventana con respecto a la muestra y algunas veces, características mecánicas y térmicas del material de la ventana. Los rangos de transmisión aproximados para las ventanas más comunes se tabulan en la Fig. 2.3. Las ventanas son generalmente de halogenuros alcalinos combinados y cristalizados. Las ventanas más usadas son de NaCl y CsI. Estos materiales son higroscópicos por lo que deben manejarse con cuidado, se recomienda guardar las ventanas en un desecador cuando no se usen.

| Material de ventana | Composición química | Rango de trans. (μm) | Sensible | Índice de refracción | Observaciones |
|-------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------|
| Vidrio | — | 0.35-2 | HF, alkali | 1.5-1.9 | |
| Cuarzo | SiO ₂ | 0.2-4 | HF | 1.43 | |
| LiF | LiF | 0.2-7 | Acido | 1.39 | |
| Zafiro | Al ₂ O ₃ | 0.2-5.5 | — | 1.77 | |
| Fluorita | CaF ₂ | 0.2-10 | NH ₄ ⁺ sales | 1.40 | Buena resistencia, no se fractura. |
| Irtran I ^a | MgF ₂ | 2-8 | — | 1.3 | Insoluble en agua. |
| Servofrax ^b | As ₂ S ₃ | 1-12 | Alkali | 2.59 | Policristalino. Suaviza a 195°C. |
| BaF ₂ | BaF ₂ | 0.2-13 | — | 1.45 | Insoluble en agua. |
| Sal | NaCl | 0.2-16 | Agua, glicerina | 1.52 | |
| Irtran II ^a | ZnS | 1-14 | — | 2.24 | Insoluble en la mayoría de los solventes. |
| Silvita | KCl | 0.3-21 | Agua, glicerina | 1.49 | |
| Irtran III ^a | CaF ₂ | 0.2-11 | — | 1.34 | Policristalino, no se fractura. |
| Irtran IV ^a | Zn ₂ Se | 1-21 | — | 2.5 | Policristalino. |
| KBr | KBr | 0.2-27 | Agua, alcohol | 1.53 | Higroscópico. |
| AgCl | AgCl | 0.6-25 | Metales, luz. | 2.00 | Muy suave. |
| Ge | Ge | 2-20 | — | 4.0 | |
| Si | Si | 1.5-7 | HF, alkali | 3.4 | El rango en las frecuencias bajas depende de la pureza. |
| KRS-5 | Tl ₂ BrI | 0.7-38 | Alcohol, HNO ₃ | 2.38 | Tóxico, suave. |
| CsBr | CsBr | 0.3-40 | Agua, alcohol | 1.66 | Higroscópico, suave. |
| CsI | CsI | 0.3-50 | Agua, alcohol | 1.74 | Higroscópico, suave. |
| Polietileno | (CH ₂ CH ₂) _n | 20-200 | — | 1.52 | Muy suave. |

^a Marca registrada de Eastman Kodak Company.

^b Marca registrada de Servo-Corporation of America.

Fig. 2.3. (III, IR, Pag.5). Propiedades de materiales de ventanas.

De estos materiales, el KBr es un poco más higroscópico que el -- NaCl, y a su vez, el CsI lo es más que el KBr. En realidad, todas se rayan fácilmente.

Si se tiene que trabajar con muestras acuosas o húmedas, alcalinas o ácidas, las ventanas de sílica fundida, las de CaF_2 y BaF_2 son recomendables, aunque están limitadas por su larga transmisión de longitud de onda. Estas limitaciones por transmisión pueden evitarse al usarse ventanas de ZnS, ZnSe o CdTe, ya que estos materiales son excepcionalmente resistentes al ataque químico, además de contar con un bajo coeficiente de expansión térmica y dureza, sin embargo, estas ventajas es tan parcialmente fuera de lugar por su alto costo y también por el alto índice de refracción de los materiales, lo que acarrea grandes pérdidas de reflectividad en las interfaces aire-cristal y la aparición de interferencias en la mayoría de los espectros.

Otros materiales como el KRS-5, bromuro de talio-yoduro, y AgBr, - bromuro de plata, son también de utilidad con muestras acuosas o húmedas, aunque tienden a rayarse después de cierto tiempo. En consecuencia, las de KRS-5 no deben ser usadas con soluciones de sales de amonio ya que se forma un compuesto tóxico, ésta es la gran desventaja -- que posee el KRS-5, además de que deben manejarse con cuidado, el usua rio no debe intentar repulir la ventana de este material si se opaca o se raya.

El carácter insoluble del material AgBr y su ancho rango de transmisión, lo hacen particularmente atractivo para ser usado con emulsiones acuosas y otras muestras húmedas, evitando que reaccionen con la - ventana.

En el infrarrojo lejano se utilizan materiales como el polietileno, el silicón y el cristal de cuarzo. Entre éstos, el polietileno es el -- menos caro pero tiene como principal desventaja, su suavidad, además - de que tales ventanas son difíciles de limpiar.

El tipo de diamante II, transmite mejor que el cuarzo en el infrarrojo lejano, pero su alto costo y tamaño limitado lo hace prohibitivo

para el comercio. Sin embargo, se usa para microceldillas de prueba de gases a alta presión.

Se siguen desarrollando nuevos materiales, ya que pruebas sofisticadas los exigen, así por ejemplo, están el Irtrán I, II, III, V y el VI, que tienen mucha semejanza en sus propiedades ópticas, la diferencia se encuentra en sus propiedades mecánicas y particularmente sus grados de resistencia a la temperatura y presión.

Es importante notar que para repulir una ventana se debe contar con experiencia por el alto costo de los materiales constituyentes, la elección adecuada del tipo de abrasivo, su grado de pureza y tener cuidado de no cambiar el plano del cristal para no cambiar sus ángulos de refracción. Sin embargo, en particular en la región infrarroja del espectro, la calidad superficial de las ventanas no es extremadamente crítica, porque el barrido de la radiación electromagnética es inversamente proporcional a la cuarta parte de la potencia de la longitud de onda.

2.3. LENTES.

Los lentes usados en los espectrofotómetros son fabricados con los mismos materiales y cuidados que las ventanas, excepto en el grosor y forma de sus superficies. Se utilizan moldes con la forma deseada, ya sea toroidales, parabólicas y elípticas. Del grosor y forma de sus superficies conforman sus propiedades ópticas, como su índice de refracción, aberración cromática. Para su corte, afilado y pulido siguen las mismas técnicas que los materiales de las ventanas.

Como se puede suponer, se deben manipular con sumo cuidado, ya que cualquier rayón o fisura deformaría el ángulo de refracción, como también si fueron fabricados con materiales higroscópicos, se tomarán en cuenta los cuidados con respecto a vapores de agua o medios húmedos.

En algunos lentes, como los fabricados de cloruro de plata, se usa

un molde a base de níquel a alta presión y atmósfera seca. Recientemente las combinaciones de Irtran han sido moldeadas para este propósito.

Los lentes son generalmente utilizados para transferencia de energía infrarroja que lleva información proveniente de imágenes de alta calidad e importancia, por lo que las aberraciones se deben llevar a su mínima expresión.

2.4. ESPEJOS.

Los espejos son usados en los espectrofotómetros para enfoque, colimación o cambios de dirección de los rayos de radiación.

Los espejos son usualmente hechos de Pyrex, porque éstos son relativamente bajos en deformaciones por efectos de temperatura, además de que el Pyrex es fácil de trabajar y soporta cambios de temperatura y presión, gracias a su resistencia mecánica.

Cervit es otro material usado con bastante frecuencia, ya que cuenta con una capa delgada de un metal altamente reflejante. Algunos fabricantes usan métodos de depósitos de evaporación en vacío. El metal escogido para espejos infrarrojos es el aluminio, ya que tiene una reflectividad bastante satisfactoria además de su maleabilidad y resistencia a la oxidación que alarga su vida útil. Sólomente la plata lo supera en reflectividad, pero la capa de plata es fácilmente atacada por vapores, inclusive la oxidación. El oro también tiene alta reflectividad y eficiencia, pero su costo lo hace exclusivo para casos especiales, por ejemplo, en celdas multipasos de gas.

Con respecto a costos, el precio estará condicionado al material empleado como reflejante, la forma de sus superficies y calidad de pulido. En este campo también se ha introducido a las resinas epóxicas y silicones, con lo que se han abaratado los costos, pero los riesgos de manipulación se aumentaron en consecuencia.

2.5. ELEMENTO DISPERSANTE.

Como elemento dispersante en un espectrofotómetro infrarrojo, se encuentran a los prismas y a las rejillas de difracción.

2.5.1. Prismas.

Los prismas son usados en los monocromadores para extender el rayo de radiación en el espectro, esto en virtud de su diferencia de índice de refracción presente en la diferencia de longitud de onda de la luz.

Consecuentemente, el material del prisma debe satisfacer todos los requerimientos de los materiales empleados en las ventanas y en adición deberán tener una alta dispersión, por lo cual hacemos cambio de rango de índice de refracción con longitud de onda. Por esta razón, los prismas deben ser más gruesos que las ventanas, sin embargo, deben cumplir mayores requisitos de calidad óptica que las ventanas. Aunque también se pueden usar filtros para aislar bandas espectrales seleccionadas.

Los espectros se diseñan normalmente a base de estos prismas dispersores y/o rejillas de difracción.

En los prismas, la dispersión se logra por el fenómeno de refracción, debido al cambio del medio de propagación, tanto a la entrada como a la salida del mismo prisma, las ondas de radiación sufren una desviación en su trayectoria fundamental que depende de la longitud de onda en cuestión y el índice de refracción del prisma. Esta desviación es mayor para longitudes de onda menor, hacia el UV, que para las mayores, IR.

El índice de refracción es la relación de la velocidad de propagación de la luz en el aire respecto a aquella alcanzada en otro medio, en este caso el material del prisma, siendo diferente para cada longitud de onda.

Más que un valor grande de índice de refracción, interesa un gran cambio del mismo para diferentes longitudes de onda, lo que permitirá obtener excelentes dispersiones.

Considerando prismas con superficies planas, todos los rayos para-

l_elos de un haz serán refractados idénticamente, conservándose el paralelismo entre los mismos sin problemáticas aberraciones; en forma contraria, con haces convergentes o divergentes aparecerán con toda clase de aberraciones. De aquí la recomendación del uso del colimador que normalmente antecede al prisma. En trabajos de espectroscopía, la dispersión angular del prisma es de primordial importancia. Por dispersión angular se entiende el cambio en el ángulo de salida correspondiente a un cambio dado en la longitud de onda. La dispersión angular está relacionada con la variación del índice de refracción. Los máximos cambios en índice de refracción ocurren cerca de las bandas de absorción propias del material del prisma, éstas son regiones de mejor dispersión.

Por contraste, donde el prisma es altamente transparente, el índice de refracción es aproximadamente constante y la dispersión es relativamente significativa.

Primero, el hecho de que la dispersión no es uniforme con la longitud de onda y, segundo, la dispersión es mejor en regiones donde el prisma absorbe, se conlleva a entender que no es práctico tener un prisma de un solo material para obtener alta dispersión, amplio rango espectral y gran transmitancia.

Para longitudes de onda inferiores, los materiales más adecuados son: cuarzo hasta 185 mm, fluoruro de calcio hasta 140 mm, fluoruro de litio hasta 120 mm. Desafortunadamente, todos los materiales de transmisión del infrarrojo comunes, excepto el cuarzo, se rayan fácilmente y son solubles en el agua, por lo que se deben usar desecadores para protegerlos.

Es importante el poder de resolución que tenga el prisma, ya que corresponderá a su capacidad de diferenciar líneas espectrales cercanas.

2.5.2. Rejillas de difracción.

Ultimamente se prefieren las rejillas como elementos dispersores ,

las cuales semejan espejos grabados con líneas paralelas. Una vista al microscopio revelará una superficie con surcos uniformes y paralelos, como se observa en la Fig. 2.4.

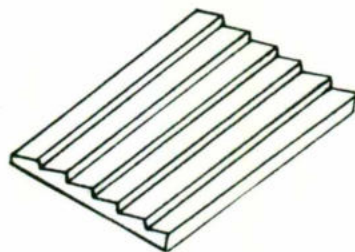


Fig. 2.4. (IX, Manual de Operación, Pag.23). Vista ampliada de una rejilla.

El principio operativo de las rejillas de difracción, ya sea de reflexión o de transmisión, se basa en los efectos de interferencia de onda. La radiación incidente en la rejilla, formada por rayos paralelos es reflejada o transmitida en trayectorias de diferentes longitudes respecto al frente de la onda perpendicular.

Para cada longitud de onda específica hay cierto ángulo donde los rayos se refuerzan entre sí, proceso conocido como interferencia constructiva.

En otros ángulos existirá interferencia destructiva, ésto es, los rayos tenderán a cancelarse entre sí. La ecuación 2.1, que rige el proceso de interferencia es:

$$m \lambda = d (\sin \alpha + \sin \beta) \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde d es la distancia entre surcos sucesivos, λ es la longitud de onda, m es un entero llamado orden de interferencia, y corresponde a los denominados máximos principales o aquéllos puntos donde la diferencia de trayectorias es un múltiplo entero de la longitud de onda en cuestión y existe interferencia constructiva, α y β son los ángulos de in-

incidencia y difracción, respectivamente, en relación a la normal, figura 2.5.

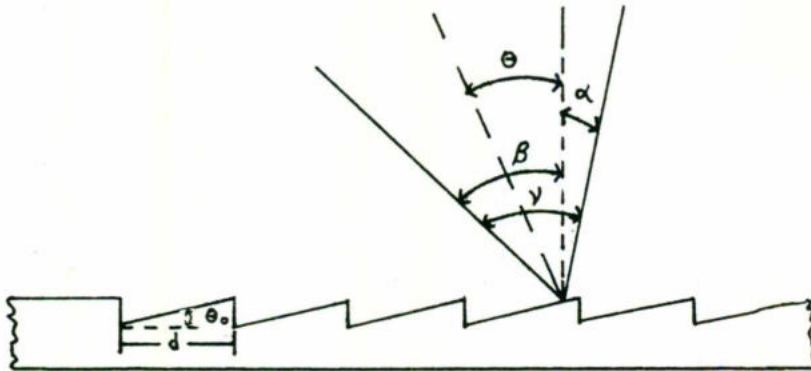


Fig. 2.5. (IX, Manual de Operación, Pag. 24). Sección transversal de una rejilla de reflexión, donde α es el ángulo de incidencia, β es el ángulo de difracción y/o el de reflexión, el ángulo de templado es θ_0 , y d es la constante de la rejilla.

El trazado de surcos con caras planas y ángulos controlados hace posible concentrar la energía espectral en cualquier región angular deseada. A este propósito se le denomina "templado" de una rejilla, y el ángulo de la cara del surco respecto al plano se llama ángulo de templado.

2.6. DETECTORES.

Los detectores para el infrarrojo pueden clasificarse en dos grupos:

- 1.- Los llamados detectores térmicos, que dependen de la energía integrada de un gran número de fotones incidentes y que producen una respuesta medible a través de sus efectos térmicos.
- 2.- Los que provocan la movilidad de un electrón a un nivel más alto con la energía de un fotón de radiación infrarroja.

En general, los detectores de fotones son más rápidos y más sensibles pero los rangos de longitudes de onda a los cuales responden, están muy restringidos. En cambio, los detectores térmicos son útiles en un rango amplio de longitudes de onda, pero tienen relativamente, baja sensibilidad y respuesta fina.

El termopar.- Es el detector infrarrojo más usado, se fabrica en varias formas, pero generalmente se hace con un área pequeña de hoja de oro ennegrecida que actúa como verdadero absorbente de radiación. Es un modelo muy común, la hoja se solda a los contactos eléctricos y e--alambres muy finos de dos metales de potencia termoeléctrica muy diferente, lo que proporciona un soporte mecánico. Los alambres delgados se conectan con alambres de soporte más pesado. El conjunto se monta en un recipiente en vacío, con una pequeña ventana que recibe la radiación infrarroja, que aumenta la sensibilidad al hacer mínimas las pérdidas por conducción de calor. La unión fría del par, consiste en alambres pesados de cobre-plomo que están en contacto con los alambres del termopar. Debido a que el detector solo necesita responder a la radiación discontinua y a fin de dar un rendimiento dado, únicamente tienen importancia los cambios en la temperatura, en consecuencia, la verdadera temperatura de la unión fría no reviste mayor significado. Los detectores de termopar son de baja impedancia que generalmente se acoplan a un pre-amplificador a través de un transformador de alta eficiencia con una excelente respuesta a baja frecuencia.

El bolómetro.- Este detector es un termómetro en miniatura, de resistencia con alambre de platino o un termistor que sirve para hacer las medidas.

El termistor es cinco veces más sensible que el platino; puede lograrse que produzca una respuesta medible en menos tiempo, pero es probable que sea menos reproducible.

Una parte del bolómetro está expuesta a la radiación, mientras que la otra parte está protegida de la misma, pero sujeta a condiciones idénticas ambientales.

Se puede demostrar que el voltaje de salida es proporcional a la relación de las resistencias de las dos partes mencionadas, siendo esencialmente eliminados los efectos por los cambios de la temperatura ambiente. El bolómetro se puede encontrar construido con termistores o con fototransistores. La representación electrónica se muestra en la figura 2.6.

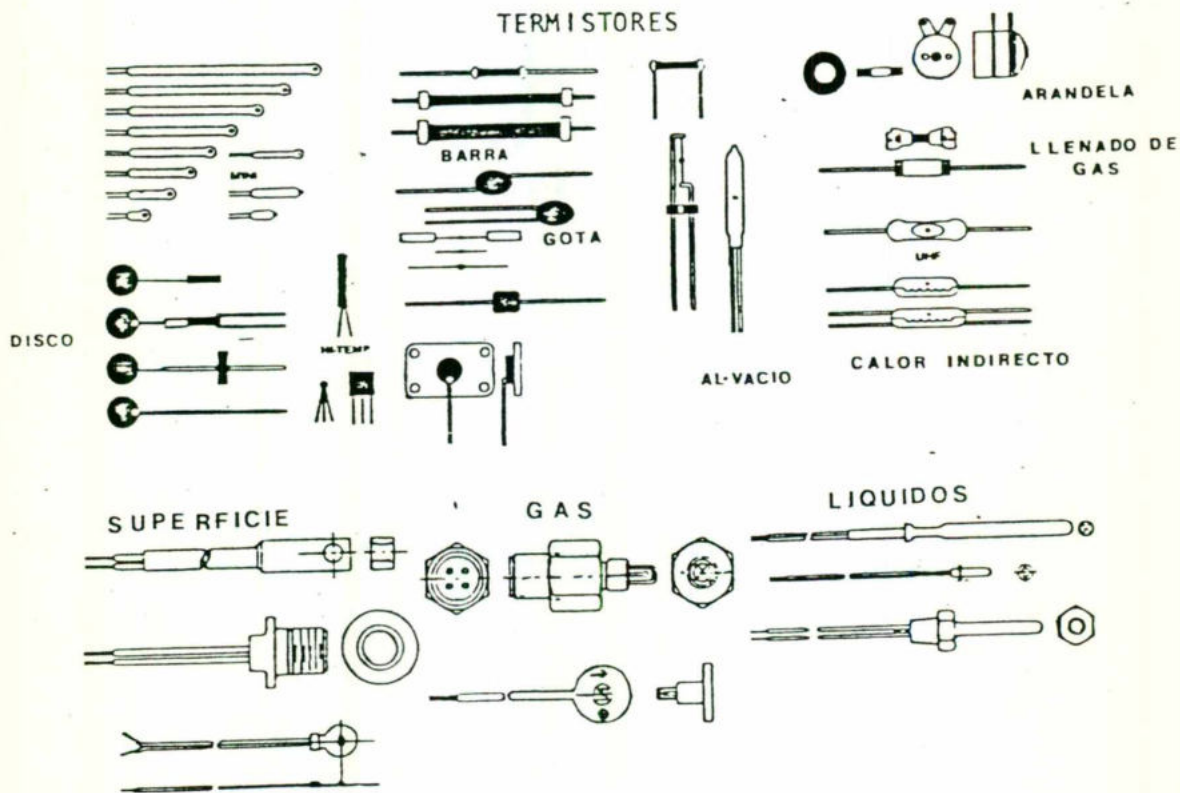


Fig. 2.6. (II, Cap.4, Pag.353). Representación de varios termistores tipo bolómetro.

Celda de Golay.- Otro tipo de detector es el llamado Celda de Golay, cuyo principio se basa en el aumento de la presión por el incremento de la temperatura de un gas encerrado. La radiación que va a medirse

se absorbe en una película oscura localizada en el centro de una pequeña cámara de gases. El aumento de la presión hace que un espejo flexible delgado se encorve hacia afuera: el espejo convexo forma parte de un sistema óptico por el cual la luz de un pequeño bulbo incandescente es enfocada en una celda. La señal que capta la fotocelda se modula de acuerdo con la potencia del haz incidente radiante en la celda de gas.

El detector de Golay es más útil para las medidas de radiación discontinua de frecuencias de 10 a 15 Hz. Tiene aproximadamente la misma sensibilidad de un detector de termopar para la región media del infrarrojo, pero su rango de utilidad es más amplio. Es uniformemente sensible desde el ultravioleta, visible y en el infrarrojo, hasta por lo menos una longitud de onda de 7.5 mm en la región de microondas, siempre y cuando se seleccione el material adecuado para las ventanas. Es el más caro y de mayor volumen, pero más fácil de operar que muchos detectores de IR.

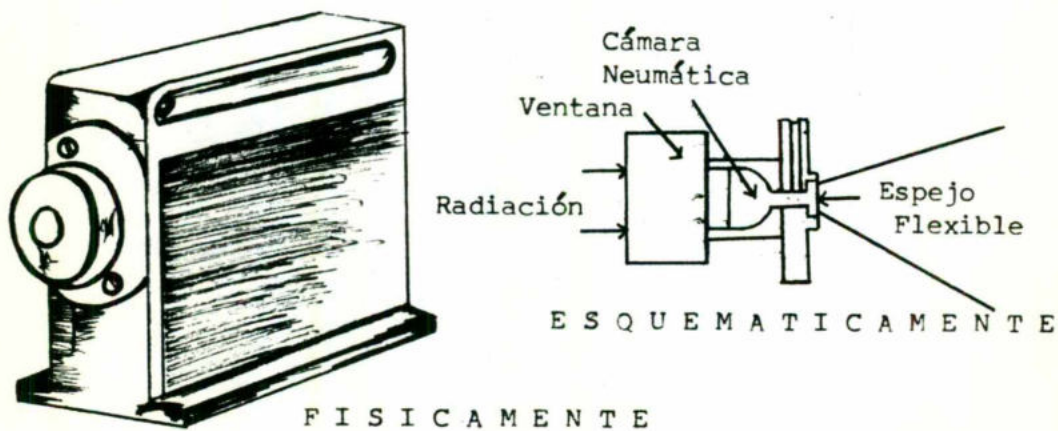


Fig. 2.7. (II, Cap.5, Pag. 428). Celda de Golay.

Piroeléctricos.- Son cristales usados como detectores, ya que tienen la propiedad de desarrollar un voltaje a través de sus caras opuestas cuando son sometidos a un calentamiento. Los materiales empleados para estos cristales son el sulfuro de triglicina, titanato de bario o niobato de litio. Una de sus propiedades es su constante de tiempo menor que otros detectores térmicos, lo que significa que puede medirse una radiación a una velocidad mayor y el espectro barrerse ligeramente, lo que representa una ventaja considerable. Pero estos cristales son de costo elevado en comparación con los termopares.

Los detectores de fotones para el infrarrojo tienen la forma de pequeñas hostias de material semiconductor, como el sulfuro de plomo, el antimonio de indio o el germanio cubierto con partículas de cobre o mercurio. Estos compuestos se localizan entre los detectores más rápidos y más sensibles pero tienen rangos en longitudes de onda limitados y además deben enfriarse con nitrógeno líquido, algunos con helio líquido.

El sulfuro de plomo puede usarse en el IR cercano a la temperatura ambiente, por lo que resulta ser un detector adecuado para este rango, de la misma manera resulta ser el fotodetector construido de seleniuro de plomo.

Los detectores laser son actualmente muy utilizados; reciben la luz del rayo laser proveniente del sistema óptico, la cual tiene varias propiedades únicas, es decir, es altamente monocromática, las ondas originadas por todos los átomos o moléculas de la sustancia emisora están en fase entre todas ellas, y como consecuencia de dicha coherencia el haz colimado de la radiación laser tiene muy poca tendencia a espaciarse, perder colimación, mientras se propaga.

2.7. INTERRUPTOR GIRATORIO.

Todos los instrumentos contienen un interruptor giratorio llamado "chopper", cuya finalidad es causar una interrupción periódica en el rayo de radiación que será detectado por el sensor. Esta operación causa en el sensor una salida tal, que es más fácilmente amplificada, ya que al proveer la señal en períodos en los cuales van zonas oscuras que permiten a la electrónica del sensor corregir o diferenciar -- contra esta línea basal.

Este interruptor está formado por unas aspas de vidrio, que en algunos casos una de sus caras son fabricadas como espejos y deberán manipularse como tales. Estan montadas sobre un motor que en algunos casos es de velocidad variable con sistema de regulación, de tal manera que pueda dar una frecuencia de interrupción del orden de 5 a 400 Hz, en casos especiales pudiera dar hasta 4 KHz o más. Las aspas son diseñadas para interrumpir el rayo de radiación a una onda específica, por ejemplo, onda cuadrada u onda sinusoidal.

El sistema de regulación deberá tener un sensor angular de velocidad para sincronizarlo con la salida o sensibilidad del sistema óptico y sistema detector. Por ejemplo, si el detector es termocople o bolómetro metálico, la frecuencia del interruptor giratorio está dentro del rango de 10 a 13 ciclos/seg. Cuando el interruptor giratorio trabaja en un instrumento de anulación óptica, sólo dará la relación muestra-referencia, M-R.

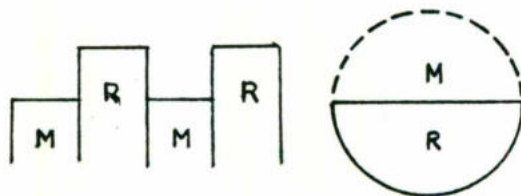


Fig.2.8. (XIV, Cap.3, Vol.2, Pag.98). Interruptor giratorio sencillo.

En cambio, en sistemas de ajuste electrónico, el diseño de las aspas permite recibir el registro de la muestra, la referencia y un blanco, es decir, este blanco permite tener lo que se conoce como "cero vivo", o sea que, constantemente y durante todo el análisis se tiene como referencia el 0 % de Transmitancia, esta situación es manejada por un microprocesador, el cual ordena los ajustes electrónicos, ya que -- también en este sistema se anula el peine de ajuste de rayo de referencia.

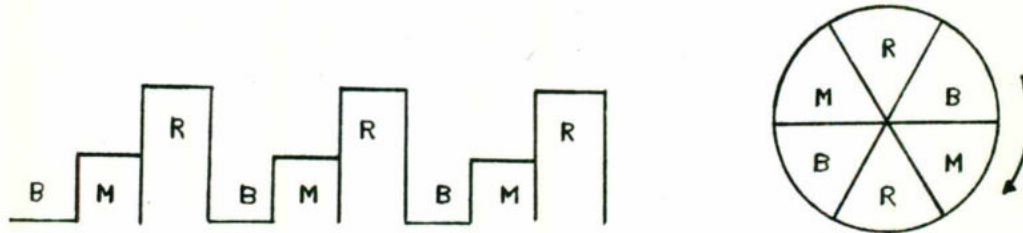


Fig. 2.9. (XIV, Cap.3, Vol.2, Pag.98). Interruptor giratorio combinado.

La construcción de los interruptores es muy variada, según sea su aplicación o requerimientos de atenuación:

- a) De disco rotatorio.- Esta técnica es ampliamente usada en muchos -- instrumentos por la modulación que le da al rayo y que es perfectamente aprovechada por los sistemas electrónicos.
- b) De paleta oscilante.- Estos son usualmente utilizados para mezcla -- de frecuencias entre 10 y 3000 ciclos/seg. Una variación de esta -- técnica es la paleta de banda tensa, este tipo puede ser usado para hacer largos, pero queda restringido para frecuencias bajas de 100 ciclos/seg.

- c) De paleta rotativa.- En esta técnica, una de las paletas gira en---
frente de la abertura, obteniéndose una respuesta de curva senoidal,
debido a dos aberturas triangulares ensambladas con sus vértices en
el eje óptico.
- d) Espejo oscilante.- El espejo está montado sobre un dispositivo que
lo hará girar parcial o totalmente, dirigiendo el rayo intermitente
a través de una abertura. Su trabajo lo realiza solamente para unos
pocos cientos de ciclos/seg., su ángulo de reflectancia es de 2 a 4
grados centígrados.

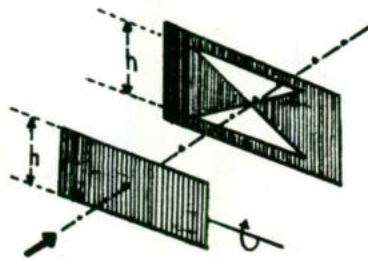


Fig. 2.10. (XIV, Cap.3, Pag.99, Vol.2). Interruptor de paleta rotativa

2.8. FILTROS.

Los filtros ópticos son dispositivos utilizados para atenuar la ra
diación, esta atenuación es selectiva para algunas longitudes de onda,
ésto se refiere a que las sustancias que absorben en otras regiones de
longitud de onda, son menos probable que interfieran, en otras pala---
bras, asisten al monocromador en la purificación de la radiación.

Casi todos los instrumentos cuentan con varios filtros, los cuales
se van cambiando durante el barrido, ya sea mecánicamente o electróni-
camente.

Los filtros pueden actuar por reflexión, dispersión, absorción, refracción o interferencia. Siguiendo la terminología electrónica, los filtros también serían clasificados como filtros pasa-bajos y filtros pasa-altos, en base a la función de permitir el paso de bajas frecuencias o altas frecuencias. Además, existen filtros neutros cuyo propósito es atenuar la radiación de todas las longitudes de onda más o menos en el mismo factor. Deben ser delgados para evitar fenómenos de reflexión y el material con que están contruidos depende del rango de trabajo; así, por ejemplo, el carbón negro suspendido en polietileno, es un excelente filtro pasa-bajos en el infrarrojo lejano.

Algunos otros son contruidos con cristal de cuarzo con una cubierta que permite disminuir el índice de refracción, o bien, como separador de dos capas delgadas de cristal o sustrato.

2.9. RENDIJA (SLIT).

La rendija está formada por dos laminillas de metal planas comúnmente de latón, con un soporte que les permita variar su distancia entre ellas, además de que deben tener un corte tipo mordaza y una precisión excelente.

El arreglo correcto e incorrecto se muestra en la figura 2.11, en la que se observa cómo la cuña formada en los bornes causa un efecto de aberración dispersivo, el que ocasiona radiación parásita, y en consecuencia la sincronización con el detector falla. Si el arreglo de la rendija es correcto, la porción seleccionada de longitud de onda sigue su camino sin alteración y podrá ser capturada por el detector linealmente.

El movimiento de las dos piezas es afectado por la calibración de la longitud de onda del monocromador. Respecto a esta situación hay muchos arreglos, en el caso de que las rendijas, tanto la de entrada como la de salida estén en una configuración cercana, se puede tener un

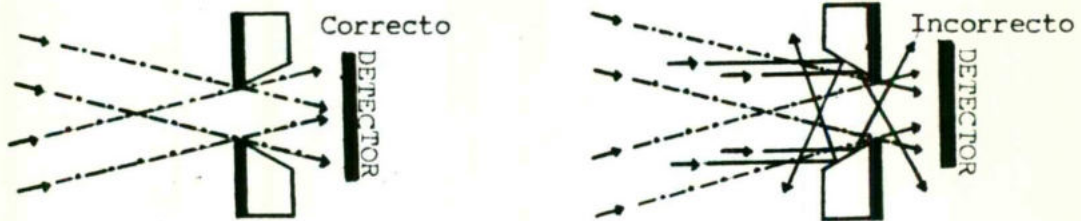


Fig.2.11. (IV, Cap.9, Pag.324). Colocación correcta e incorrecta de la rendija.

dispositivo como el de la figura 2.12 A, en el que el movimiento sincrónico es tá impulsado por una leva.

Otro arreglo es el de un montaje de dos piezas circulares concéntricas, las que giran opuestamente acercándose o alejándose, según sea el requerimiento, figura 2.12 B.

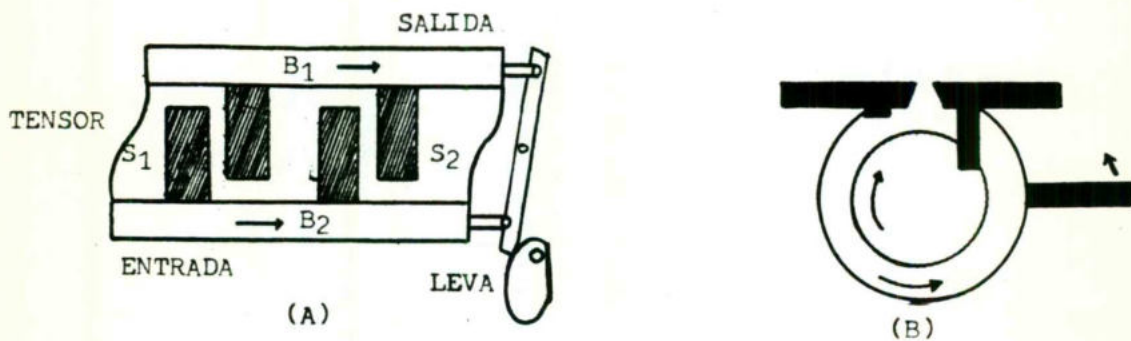


Fig. 2.12. (IV, Cap.9, Pag.325). (A) Rendijas paralelas. (B) Rendijas en montaje concéntrico.

Cuando una región del espectro en especial se requiere ampliar para tener una buena gráfica, es necesario ajustar la rendija continuamente para mantener más o menos constante el nivel de potencia radiante sobre el detector.

El ancho de la rendija requerida para una longitud de onda dada, está determinada por factores como son: la salida del suministro de la energía radiante, la dispersión del monocromador, la eficiencia de las rejillas de dispersión o la absorción del prisma, la eficiencia del sistema óptico y la sensibilidad del detector.

Debido al montaje y al movimiento por sistema de levas, es imposible introducir factores multiplicadores que permitan variar la potencia de resolución.

2.10. ATENUADORES.

La gran mayoría de la instrumentación infrarroja maneja dos atenuadores contruidos en lámina metálica en forma de peine y cuña.

El peine, comb, es manejado por un servo sistema para mantener un balance nulo de energía entre la referencia y el haz de muestra, es decir, determina la exactitud del porcentaje de transmitancia sobre la gráfica. El movimiento del peine de transmitancia varía linealmente en la dirección longitudinal, con la pluma registradora indicando el porcentaje de transmitancia. Está generalmente diseñado con un área abierta, la cual tiene de 3 a 6 segmentos en forma de "V", como se observa en la figura 2.13.

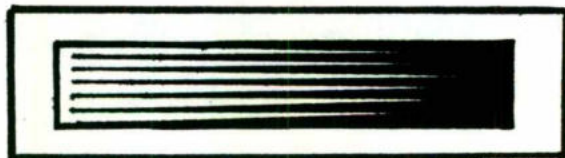


Fig. 2.13. (IV, Cap.9, Pag.327). Peine, Comb.

El otro atenuador similar al peine se le conoce como cuña o trimmer de ajuste de 100 % de T, el cual se ajusta manualmente sobre la incidencia del haz de muestra, es decir, se controla el área de muestra radiada. La cuña también tiene relación proporcional al movimiento de la pluma marcadora y con el atenuador tipo peine.

2.11. CIRCUITO AMPLIFICADOR.

Los detectores son unos dispositivos que transforman la energía radiante IR en una pequeña señal eléctrica. Independientemente del tipo de detector, todos mandan una señal demasiado pequeña que tiene el riesgo de perderse ya que es del orden de 10^{-10} volts, inclusive en la resistencia presentada por el cableado interconector de circuitos. Además, existe una señal parásita producida por los dispositivos, ya sea de origen térmico, electrónico o mecánico, llamado "ruido".

Este ruido se podría interlapar con la señal registrada. Estas condiciones hacen que inmediatamente a la salida del detector se instale un circuito pre-amplificador de señal registrada, capaz de elevar la señal a unos milivoltios y acoplarla a otro circuito electrónico, llamado "amplificador".

En el amplificador, la señal se elevará a un valor mayor capaz de ser transformada y rectificadas para alimentar a uno o varios servomotores.

El preamplificador está diseñado y construido cuidadosamente para minimizar la generación interna de ruido y evitar aumentos de resistencia y capacidad en el sistema de interconexión. Se puede decir que el detector y el preamplificador forman una sola unidad, como caja negra.

El montaje deberá eliminar campos magnéticos, movimientos vibratorios que pudieran inducir señales microfónicas, ocasionadas por los motores de los interruptores giratorios, choppers, movimientos mecánicos de levas, cambios de rejillas, etc.

3. FUNCIONAMIENTO.

3.1. TEORIA DE OPERACION.

La mayoría de los instrumentos actuales están diseñados para utilizar el sistema de anulación óptica o anulación electrónica.

En el sistema de anulación óptica, la radiación proveniente de la fuente de radiación, es dividida en dos haces de igual intensidad, magnitud y dirección, el haz de muestra y el haz de referencia. En el haz de muestra se intercala la muestra en un dispositivo de soporte, celdilla porta-pastilla, celdilla para películas, celdilla para gases o microceldillas especiales.

La magnitud del área radiada, que será la analizada, está controlada por el atenuador cuña, trimmer, al mismo momento el haz de referencia es interrumpido ya sea por una muestra de referencia o por el atenuador tipo peine, comb, el que controla la exactitud del porcentaje de transmitancia. Los dos haces al entrar en el instrumento son manipulados por un interruptor giratorio o de otro tipo de manufactura. Este interruptor giratorio permite el paso de una forma intermitente, es decir, un tiempo de haz de muestra por uno de haz de referencia. De esta forma llega al monocromador atravesando la rejilla, slit, de entrada.

El monocromador contiene en muchos casos una rejilla dispersora y como su nombre lo indica, dispersa al haz de referencia en sus diferentes longitudes de onda. Esta dispersión es concentrada por medio de espejos de diferentes formas, según sea el fabricante, es decir, toroidales, parabólicos, etc., esta concentración es dirigida a través de una rendija de salida, esta rendija determina la cantidad de ancho de banda de las ondas de radiación provenientes del monocromador, que entrarán al detector.

El detector es un transductor sensitivo a la radiación infrarroja, que tiene la función de transformar estas radiaciones en pulsos eléctricos.

Acoplado a este detector, cualquiera que use el instrumento, esta un circuito electrónico llamado preamplificador. En esta etapa, la señal detertada es preamplificada electrónicamente, después pasa al amplificador donde es llevada a valores que puedan ser manipulados o que sirvan para poner en marcha otros sistemas de servomotores.

Como la señal amplificada es tal que para ser aprovechada es necesario hacerla pasar por un circuito rectificador, algunos servomotores también tienen su circuito amplificador de potencia y para hacer esta amplificación, reciben la señal ya rectificada y la modulan otra vez a una señal como la inicial, la cual es posible amplificar.

Los servomotores tienen a su cargo el control de movimiento de los atenuadores y rendijas, movimiento o cambio de rejillas de refracción o filtros según el rango en el barrido del espectro infrarrojo.

La posición del atenuador cuña es transferido a un movimiento del graficador, que indica el porcentaje de transmitancia.

El eje de número de onda es manipulado por el motor de barrido de número de onda. Este motor opera a la leva de número de onda, a la leva de la rendija y contador del número de onda, al mismo tiempo que impulsa a los engranes que mueven a la carta graficadora. Todas las cartas de graficación de espectros de infrarrojo, traen la longitud necesaria para un barrido total del espectro infrarrojo.

Existe una sincronización entre el inicio y final del espectro, -- con el contador de barrido del espectro, ésto permite para algunos casos, seleccionar cualquier otro valor de longitud de onda dentro del rango del espectro que cubra el instrumento en cuestión.

La leva de número de onda opera a la rendija de difracción, el cambio de número de onda de la radiación monocromática que entra al detector durante este proceso, también se mueve la leva de la rendija, slit, de salida, reajustándose y manteniendo al detector constante en el rango de número de onda.

Cuando la muestra es atravezada por la radiación en una frecuencia

dentro del rango del espectro y ésta es absorbida, el marcador descenderá marcando el porcentaje de transmitancia y regresando a la línea - basal seleccionada.

3.2. DESCRIPCIÓN DE LOS COMPONENTES DEL INSTRUMENTO.

3.2.1. Suministro de energía radiante infrarroja.

Casi todas las fuentes de radiación sobrepasan los 1200°C con un consumo aproximado de 60 watts. Después de un tiempo, horas/trabajo, la fuente de radiación irá manifestando decadencia y habrá que sustituirla. Como se muestra en la figura 3.1, la radiación emitida por la fuente es captada por un par de espejos que por su forma, toroidal o cóncava, concentran la radiación y forman un haz de aproximadamente 2 cm^2 , ya sea en forma circular o rectangular, que se dispersa por el prisma o la rejilla y posteriormente llegar al detector. Otro sistema -

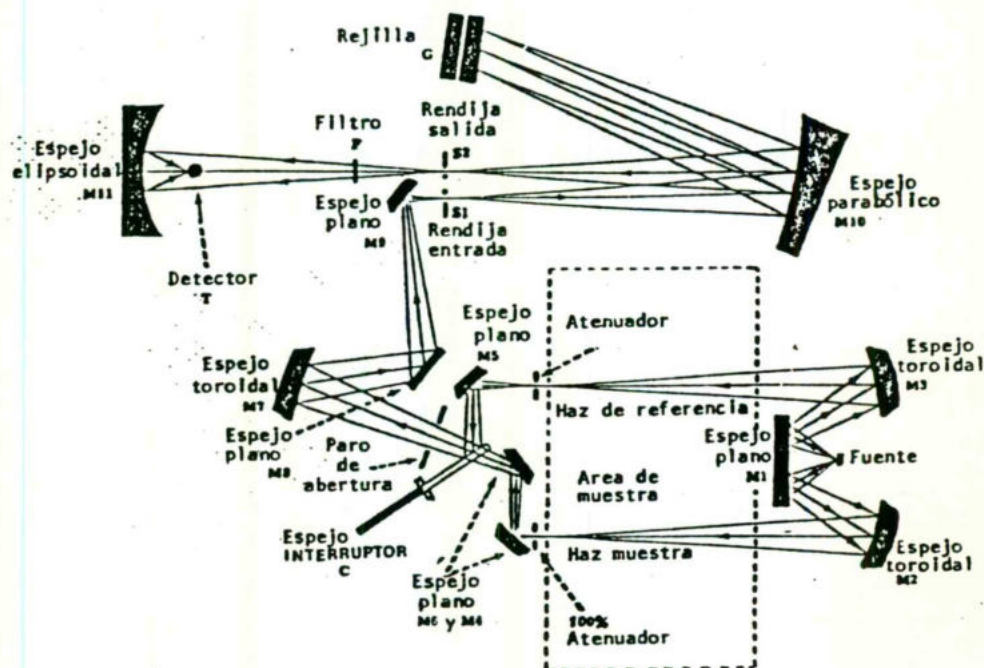


Fig.3.1. (XI, Sección II, Pag.8). Trayectoria de la radiación IR y su formación como haz.

es el formado por un espejo que recibe la radiación total y la divide en dos, enfocada a los espejos toroidales, los cuales concentran esta radiación en un solo haz que es dirigido sobre los atenuadores para posteriormente llegar al interruptor giratorio, luego al monocromador y finalmente al detector, en donde ya la radiación es una señal eléctrica.

3.2.2. Compartimiento de muestras.

Esta cavidad es variable en cuanto a dimensiones, pero por lo regular debe tener el suficiente espacio para introducir las manos y colocar las celdas portamuestras, algunos modelos cuentan con dispositivos que obstruyen totalmente la salida de los haces mientras se colocan las muestras.

La cavidad debe manejarse destapada cuando se esté trabajando con muestras volátiles, ya que los vapores desprendidos se pueden infiltrar al interior del instrumento y ocasionar deterioros en la óptica.

La distancia disponible está relacionada con los puntos focales de los espejos toroidales, si se observa la figura 3.1, el enfoque del haz debe incidir en los atenuadores de peine, comb o wedge, y cuña, -trimmer - ajustador 100%. Esta separación entre la fuente y la recepción del haz de radiación es una aislación que nos permite disipar la energía calorífica de la fuente de radiación y la energía calorífica producida por el circuito llamado fuente de poder, éste circuito electrónico permite manejar diferentes valores de voltaje que serán empleados por los motores y por la propia fuente de radiación que consume varios amperes, además que como cuenta con transformadores que son dispositivos que generan campos magnéticos que podrían alterar en alguna forma las señales de las pruebas.

3.2.3. Atenuador tipo peine.

Este atenuador determina la exactitud de la graficación del porcentaje de transmitancia. Varía linealmente en dirección longitudinal, la dimensión y precisión de su forma es manufacturada por grabación fotométrica.

Se localiza en la recepción del haz de referencia y es manejado por un servomotor. La posición de paro es donde la energía del haz de muestra y el haz de referencia se balancean y ésta posición indica el porcentaje de transmitancia en corrección de marcador y atenuador.

Existen instrumentos para algunas pruebas especiales donde se coloca otro atenuador externo, el cual se ajusta manualmente.

En la Fig.3.2 se muestra un atenuador tipo persiana y uno tipo peine.

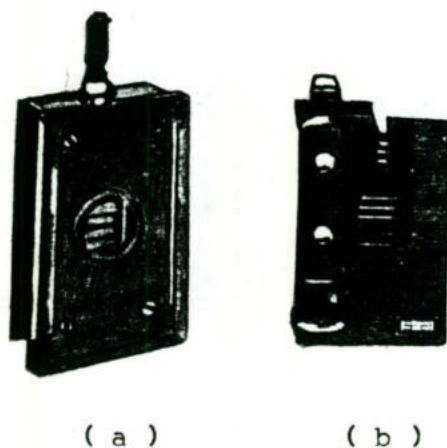


Fig.3.2. (III, Reference Beam Attenuators, Pag.7). Atenuadores externos, (a) Tipo persiana y (b) Tipo peine.

3.2.4. Atenuador de ajuste 100% (trimmer).

El atenuador se encuentra localizado en la recepción del haz de muestra y se utiliza para seleccionar el 100% moviendo la perilla de ajuste, dando por resultado un manejo del servomotor del atenuador del

haz de referencia y balancea la energía de los dos haces.

El atenuador y el marcador del graficador son fácilmente ajustados a su posición con el atenuador para lectura de 100% T sobre la carta de graficación. En los instrumentos que cuentan con una salida externa para otro graficador o lecturas digitales, con el ajuste anterior lleva al punto de contacto externo una señal del orden de 10 mV, si es necesario un reajuste, se usa un control que se mueve con un pequeño desarmador.

3.2.5. Fotomedidor.

En este compartimiento o sección, los haces de muestra y de referencia son tratados para combinarlos en un solo haz. Para que se genere una señal alterna, AC, las energías de los dos haces deben ser diferentes. Esta señal activará el servomotor respectivo que maneja al atenuador propiciándole un movimiento en la dirección correcta para igualar los dos haces.

El sistema óptico del suministro de radiación y esta sección, son arreglados de tal manera, que los dos haces sean del mismo tamaño y longitud óptica. La parte de este sector que combina los dos haces y forma uno solo es el llamado interruptor giratorio "chopper", que debido a su movimiento giratorio transfiere alternativamente el haz de muestra y el de referencia al detector.

3.2.6. Monocromador.

El compartimiento entre la rendija de entrada, S_1 , y la rendija de salida, S_2 , comprende el monocromador, el cual produce la radiación monocromática de un nivel de energía óptima.

En la figura 3.3 se observa como los dos haces que entran alternados al compartimiento fotométrico son enfocados sobre la rendija de en

trada del monocromador. El haz que atraviesa la rendija S_1 es reflejado y colimado por un espejo esférico M_{11} . Este haz paralelo es dispersado por la rejilla de difracción G , posteriormente es reflejado sobre otro espejo esférico M_{12} , éste a su vez, lo enfoca sobre la rendija de salida S_2 . El número de onda de la radiación que pasa a través de S_2 , es cambiada por la rotación de la difracción de la rejilla G , ocasionada por la leva del número de onda. El nivel de energía es controlado por el ajuste que se hace en la rendija conforme al barrido de número de onda, manteniendo el mismo nivel de energía que llega al detector.

La abertura de la rendija está controlada por una leva que lleva una velocidad acorde al programa seleccionado.

Cuando se usa la rejilla de difracción como elemento dispersor, la radiación que deja pasar la rendija de salida pasa a través de unos filtros, los cuales renuevan los rangos altos del espectro dejando solamente pasar el rango de ancho de banda para el cual fueron calculados, normalmente con tres se cubre todo el espectro infrarrojo.

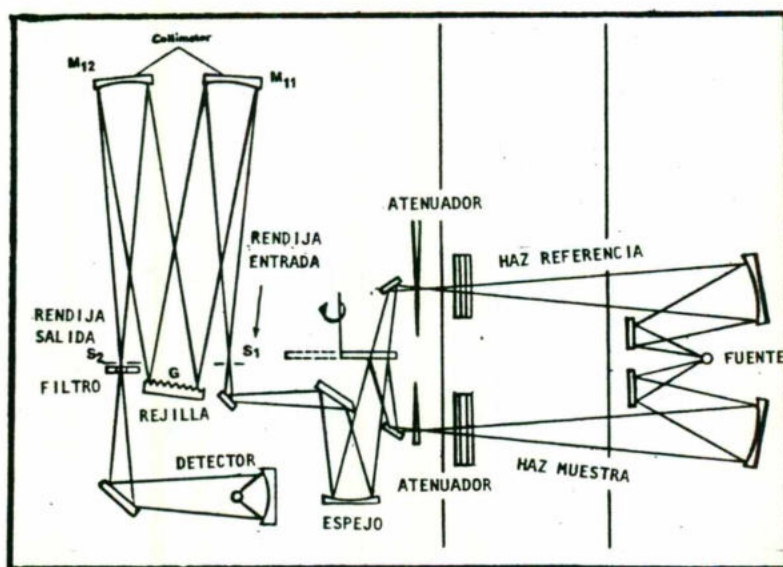


Fig.3.3. (IX, Cap.2, Pag.23). Esquema Óptico IR.

3.2.7. Detector.

La radiación monocromática que deja pasar la rendija de salida, S_2 , y el juego de filtros, es reflejada por el espejo plano M_{13} y éste lo transmite al espejo elíptico M_{14} . Este espejo forma una imagen del haz de aproximadamente 3.17 mm, que cubre el área disponible de la ventana del detector que es aproximadamente de 0.4 x 2 mm, claro que estas dimensiones varían según el tipo de detector, estas medidas corresponden a un detector termocople. Volviendo a la figura 3.3, se observa la dirección que toma el haz para llegar al detector.

3.2.8. Sistema de registro.

Los servomotores de los atenuadores continuamente están recibiendo señales de corrección para la posición de la pluma del registrador.

Como la muestra absorbe la radiación, el detector genera una señal AC, la fase de esta señal variará 180° dependiendo de qué tan grande es la energía. En consecuencia, dependiendo de la fase de la señal AC, los atenuadores se moverán en la dirección requerida para rebalancear los haces.

En el mecanismo que mueve a estos atenuadores se encuentran sujetos los soportes de la pluma registradora, de tal manera que quedan sincronizados ambos movimientos de estas dos partes. En sus extremos - la pluma registradora cuenta con un sistema de desembrague, esta acción la limita a no salirse de la longitud de la carta graficadora.

3.2.9. Barrido del espectro.

El motor que maneja el barrido del espectro por medio de un sistema de engranes y levas, también comparte su movimiento con la leva que mueve la rendija, con el contador de número de onda, escala circular o acoplado a un circuito analógico-mecánico que lo transforma en informama

ción digital, y al engranaje que mueve la carta graficadora.

El número de onda de la radiación monocromática saliente de la rejilla está determinada por el ángulo horizontal de la rejilla de difracción, este ángulo está determinado por el movimiento de la rejilla de difracción ocasionado por el nivel de la leva que lo mueve. Esta leva de número de onda también está arreglada para que los cambios de número de onda sean lineales en proporción directa a la rotación del ángulo de la rejilla.

El contador del número de onda normalmente se muestra en dos colores. Por ejemplo, en verde para el rango de 4000 a 2000 cm^{-1} con divisiones de 2 cm^{-1} y de 2000 a 600 cm^{-1} en color negro con divisiones de 1 cm^{-1} .

3.3. CONTROLES DE OPERACION.

3.3.1. Ajuste de la carta.

La instalación del rollo es sencilla, variando un poco según el instrumento, pero en todos existen marcas indicando el sentido de la hoja, todas las cartas vienen con perforaciones en los extremos para ser engranadas en los rodillos impulsores que a su vez traen marcado uno de los dientes para poder sincronizar el inicio de la carta, 4000 cm^{-1} , con el contador de número de onda. El equipo tiene controles de avance y retroceso para la posición de la carta, además de colocar el control en neutral.

En los modelos más recientes que tienen sistemas computarizados, se tiene que seguir un procedimiento lógico; primero se oprime el botón referente a la carta y después oprimir el indicado, según el sentido del avance deseado.

3.3.2. Suministro de energía.

Insertar el cable a la toma de energía eléctrica y oprimir el botón de encendido. Con esta operación se energiza al instrumento y comienza a energizarse la fuente de radiación, mientras llega a su punto óptimo de trabajo se sincroniza la carta y se seleccionan los parámetros del instrumento donde no se necesiten los haces de radiación.

Tales controles pueden ser: la selección de velocidad de la carta, multiplicador, el punto de inicio del número de onda y la carga de tinta de la pluma. En los instrumentos computarizados se cuenta con circuitos electrónicos que efectúan un autochequeo de todas las funciones que va a desarrollar el instrumento, por consiguiente sólo queda programar la función que se quiera desarrollar.

El tiempo deseado para que esté en condiciones de trabajo el instrumento, es aproximadamente de 30 minutos.

3.3.3. Ajuste de ganancia de amplificación.

Seleccione la longitud de onda donde se quiera iniciar el barrido y se comienza a monitorear el control de ganancia, gain control, hasta donde la pluma se balancea rápidamente. Si un obturador bloquea el haz de muestra, la pluma marcará una curva rápida descendente.

La siguiente figura nos muestra unos prototipos de las variaciones del uso correcto del ajustador de ganancia.



Fig.3.4. (IX, Instruction Manual, Pag.48). Curvas características de ajustes de ganancia.

3.3.4. Ajuste del 100 % Transmitancia.

Seleccione el número de onda donde se desee iniciar el barrido, abra el obturador del haz de referencia lentamente. Se observará que la pluma irá subiendo hasta un valor cercano al 100%.

3.3.5. Ajuste del tiempo de barrido.

El tiempo requerido para completar un barrido desde los 4000 cm^{-1} hasta los 650 cm^{-1} , 400 cm^{-1} o 200 cm^{-1} , son estandarizados por el fabricante por lo que provee varios tiempos y factores de multiplicación para esto, de tal manera que se tienen tiempos de 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 6, 12, 24 y 48 minutos. El tiempo de 12 o 24 minutos es el recomendado para análisis cuantitativos.

Cuando la energía disponible sea baja, seleccione 24 o 48 minutos.

Para un bosquejo rápido sobre un estimado, se recomiendan los tiempos pequeños, 1.5, 2, etc. El tiempo de 3 o 4 minutos es suficiente para análisis cualitativos que requieren mucha precisión.

4. PREPARACION Y EXAMEN DE MUESTRAS.

4.1. INTRODUCCION.

La espectroscopía infrarroja puede ser utilizada en el estudio de los espectros de absorción molecular de compuestos puros o en mezcla en los estados de gas, líquido o sólido sin que el color, la turbidez, el peso molecular o la solubilidad sean un impedimento. Debido a esto las técnicas de preparación de los materiales son también variadas, - lo que supone una sólida experiencia del espectroscopista para decidir cuál puede ayudarle.

En este capítulo se discuten los métodos de tratamiento más usuales, pero debe tenerse en cuenta que en cada uno de ellos hay posibilidades de modificación. En ocasiones, el método de tratamiento es -- dictado por la naturaleza propia de la muestra, por lo general cabe - la posibilidad de elegirlo. Es indudable que cada técnica tiene una - utilidad, pero también padecen de limitaciones serias que previenen - para adoptarlas como procedimientos estándar para toda clase de mues- tra.

Puesto que el estado físico de la muestra puede ejercer una fuer- te influencia sobre su espectro infrarrojo, se aconseja establecer de antemano una jerarquía entre los métodos más variables para el labora- torio. Dicha jerarquía queda subordinada a los tipos de muestras que vayan a procesarse y a las condiciones bajo las cuales se hayan elabo- rado los espectros que se tomen como referencia.

4.2. GASES.

Los gases son de fácil manejo en la región infrarroja porque la - concentración puede controlarse variando la presión. Debido a sus re- ducidas concentraciones moleculares, los espesores ópticos de las cel- das van desde un centímetro hasta varios metros. La celda convencio--

nal es un cilindro de vidrio o metal provisto de ventanas transparentes al infrarrojo en sus extremos, figura 4.1.

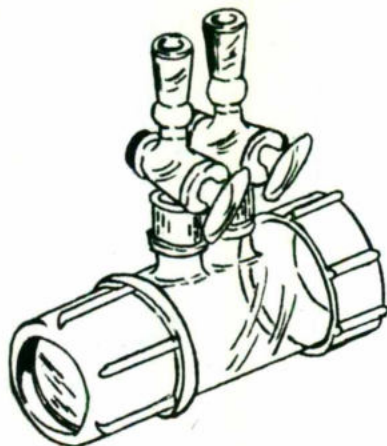


Fig. 4.1. (XIII, Experiment IV, Pag.4-3). Celda simple para análisis con muestras gaseosas.

Las ventanas pueden unirse con cementos o ceras o sujetarse por medios mecánicos. Sobre el cuerpo se montan uno o dos brazos con llave de paso para la evacuación y/o la introducción de la muestra. Los espesores ópticos tipo de la celda de gas son de 5 y 10 centímetros.

El método más común de llenado de la celda de gas se basa en el uso de un sistema múltiple, que puede ser sencillo o elaborado, según las necesidades particulares, figura 4.2.

El sistema opera de la siguiente manera: En primer lugar, el sistema completo, incluyendo la celda de gas y las líneas de conexión, es evacuado. A continuación, se cierra la válvula situada entre el múltiple y la bomba de vacío y se hace pasar el gas de muestra por la línea de entrada de la muestra, hasta que en la celda se obtenga la presión deseada. En ese momento, se cierra la llave de paso de la celda, el --

resto del sistema es evacuado nuevamente y la bomba se detiene. Entonces puede agregarse lentamente un gas presurizador hasta que el manómetro indique una presión ligeramente superior a la del interior de la celda. Luego se abre la llave de paso y se deja entrar el gas a la celda. Mientras la presión del gas presurizador se mantenga por arriba de la presión en la celda, no habrá difusión inversa del gas de muestra al múltiple. Una vez alcanzada la presión previamente determinada en el sistema, la llave de paso de la celda y la válvula de entrada del gas presurizador se cierran simultáneamente.

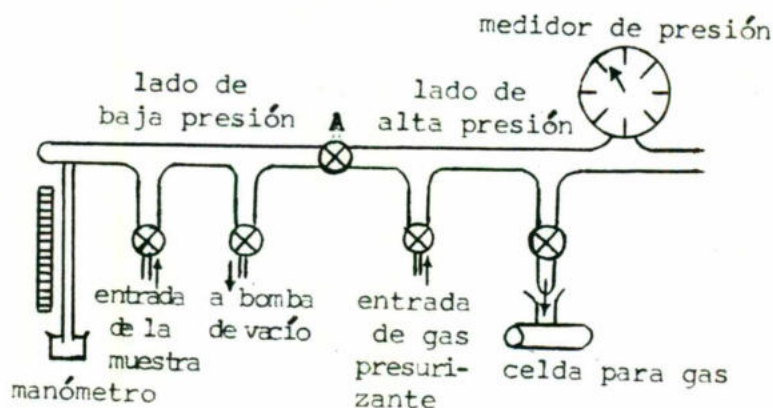


Fig. 4.2. (XIII, Experiment IV, Pag.4-5). Sistema de múltiple de propósitos generales para el llenado de celdas de gas.

Si se piensa trabajar con presiones altas, arriba de 760 mmHg, debe verificarse que el sistema haya sido construido para soportarlas.

Una alternativa es construir todas las partes del sistema a la derecha del punto A, incluyendo la celda, de metal para garantizar su resistencia a la presión. El lado izquierdo puede ser de vidrio a condición de que la presión nunca exceda de los 760 mmHg.

Cuando se presurice, la válvula A debe estar cerrada. Bajo ninguna

circunstancia debe permitirse que el lado de baja presión se someta a la alta presión del resto del sistema.

El mezclado de los gases es favorecido por la introducción en la celda de una barra magnética recubierta con teflón antes del llenado.

Luego que la celda se ha llenado, se agita vigorosamente para asegurar la mezcla. Un método opcional consiste en forzar una corriente de aire caliente, por ejemplo, de un secador eléctrico de pelo, alrededor de la celda llena para promover la formación de corrientes de convección en su interior.

Usualmente, las muestras gaseosas se presurizan a una atmósfera usando un diluyente inerte como el nitrógeno seco con el propósito de reducir las variaciones derivadas del engrosamiento debido a la presión. Este procedimiento ayuda a aumentar la sensibilidad para constituyentes traza, excepto en las mediciones realizadas a alta resolución, a la vez que ayuda al análisis cuantitativo del gas.

En lo general, el examen de gases no presenta problemas particulares excepto cuando la muestra puede reaccionar con las ventanas o con el cuerpo de la celda. Con frecuencia, las ventanas de polietileno resultan útiles, pero no pueden someterse a grandes cambios de presión.

Deberá evitarse el uso de empaques salvo cuando éstos sean de algún material inerte como vitón o teflón; otros materiales pueden producir contaminación cruzada entre las muestras debido a absorción y desorción.

Estudios como los de la contaminación atmosférica, en los que una alta sensibilidad es necesaria, exigen el empleo de celdas multirreflectoras de considerable espesor óptico. Existen celdas compactas con espesores de hasta 20 metros diseñadas para soportar presiones bajas y altas. En la literatura espectroscópica se han descrito celdas especiales de hasta 1 Km de espesor óptico. Las sensibilidades que se han reportado en exámenes como éstos son de 0.1-1 ppm, para contaminantes como CO, N₂O, NO, NO₂, HNO₃, O₃ y C₂H₄.

El espectro de absorción de un gas a baja presión consiste de una gran cantidad de bandas muy angostas y definidas que corresponden a transiciones entre niveles energéticos individuales de vibración-rotación. Ya que la mayoría de estas líneas no pueden ser resueltas con muchos espectrofotómetros comunes, la envoltura de absorción observada es una absorción promedio, con transiciones apreciables sólo cuando las moléculas exhiben niveles rotacionales muy espaciados, como en el caso del CO_2 . Conforme se eleva la presión total, por la adición del gas presurizador, el número de colisiones con moléculas de la especie absorbente aumenta. La molécula no puede rotar libremente durante estas colisiones, y si su energía rotacional cambia a consecuencia de la absorción de radiación, es probable que uno o ambos de los niveles energéticos involucrados sea desplazado aleatoriamente. Por consiguiente, la banda de absorción promedio se engrosa, el espectrofotómetro puede resolverla mejor, y se observa un aparente aumento en la intensidad. Este fenómeno, conocido como ensanchamiento debido a la presión, es de gran interés en la espectroscopía de gases y vapores.

La efectividad de las moléculas del gas presurizante para producir ensanchamientos debidos a la presión, depende en cierta medida de su tamaño, siendo más pronunciada, en general con las moléculas grandes. Sin embargo, no existen reglas definitivas en lo concerniente al orden de efectividad. Es más, las diferentes bandas de absorción del mismo gas pueden mostrar comportamientos distintos al ensanchamiento debido a la presión.

En la actualidad, no se tiene un conocimiento satisfactorio del efecto de ensanchamiento debido a la presión. Todo lo que se puede decir con seguridad es, que la mejoría en la absorción depende de la especie estudiada, de la banda de absorción específica observada, del gas presurizador y de la presión de éste último. Sin embargo, desde un punto de vista práctico, hay muchas ventajas en correr todos los gases como "soluciones" en nitrógeno a presión atmosférica. Tal procedimiento reduce las variaciones en intensidad adjudicables al ensan-

chamiento y da una mejor sensibilidad cuando se trabaja con absorbentes débiles. Una ventaja adicional es que se excluyen los cambios en intensidad que pueden tener lugar cuando se cuela aire a la celda.

4.3. LIQUIDOS Y SOLUCIONES.

Las muestras que normalmente son líquidas a temperatura ambiente y presión atmosférica estándar son manejadas como "películas capilares" o bien, se examinan sin diluir en una sola celda sellada para líquidos. En cualquiera de estos casos se requiere de determinados espesores típicos de muestra para producir espectros apropiados a los -- propósitos cualitativos, es más, hay veces en que según la polaridad, es necesario reducir aún más el espesor. Los espesores de muestra que pasan de unas cuantas centésimas del milímetro llegan a resultar en -- espectros con bandas tan intensas que no son de utilidad. Cuando una o más de las bandas exhibe una opacidad exagerada, se oscurecen las posiciones exactas de las frecuencias comprendidas.

Las celdas selladas para líquidos pueden construirse bajo especificaciones muy rigurosas de espesor, pero cuando son muy delgadas presentan serios problemas de llenado y limpieza, razón por la cual casi siempre se las destina al trabajo con los líquidos más volátiles.

Los líquidos viscosos o no volátiles se analizan mejor bajo la -- forma de películas capilares en celdas desmontables.

Por lo general, las celdas para líquidos son del tipo "sandwich".

El espaciador, que gobierna el espesor óptico, puede fabricarse con casi cualquier metal en hoja delgada. Sin embargo, los espaciadores de teflón son los más utilizados. Otra alternativa es el uso de espaciadores de plomo, éstos son muy resistentes a la corrosión, aunque -- cuando el espesor de la celda es pequeño, por ejemplo, 0.03 mm o menor, es más frecuente el uso de cobre en virtud de las dificultades --

que implica el manejo de láminas muy angostas de plomo.

La mejor medida para prevenir fugas por el espaciador de plomo consiste en recubrirlas, "humedecerlas", con mercurio para formar una amalgama sobre las ventanas. Luego que la celda se ha ensamblado y los tornillos se han ajustado, la amalgama endurece en varias horas. Si la operación se efectúa correctamente, se tiene una celda permanente de mucha utilidad. La ventana frontal, el empaque y la placa han sido previamente perforados siguiendo un patrón geométrico bien definido para permitir la entrada y la salida de las muestras. La mayoría de las celdas comerciales están provistas de adaptadores para el uso de jeringas hipodérmicas que facilitan el llenado y la limpieza del recipiente.

Casi en su totalidad, las ventanas se elaboran con haluros alcalinos que transmiten en el infrarrojo; entre los que destacan el cloruro de sodio y el bromuro de potasio. Estos materiales son muy solubles en agua y muy frágiles. Sus superficies se rallan con facilidad y se opacan rápidamente cuando se exponen al vapor de agua de la atmósfera y con la humedad de los dedos y el aliento.

El cuidado y el manejo correcto de estos cristales de sal son requisitos indispensables para la obtención de espectros de buena calidad. Las ventanas opacas dispersan la radiación infrarroja, causando pérdidas en la energía que atravieza las ventanas, conduciendo a errores en la interpretación y en la evaluación de resultados. Muchos de estos problemas pueden ser prevenidos, o al menos puede restárseles importancia, mediante una acertada preparación de la muestra y una buena limpieza de las celdas. Debe prestarse atención especial a este aspecto durante la discusión subsecuente.

Normalmente, la muestra se introduce con la ayuda de una jeringa hipodérmica. El conducto que no se usa durante la carga actúa como ventilación, dejando que escape el aire al tiempo que el líquido ingresa.

Un procedimiento recomendable es el siguiente:

- a) Retire los tapones de los conductos de entrada y salida. Las celdas y las ventanas deben manejarse sólo por las orillas. Ni los dedos ni el aliento deben tener contacto con las ventanas. Algunos espectroscopistas prefieren usar guantes o dedales de hule para evitar daños a la celda.
- b) Llene una jeringa limpia con la muestra; es posible que no necesite de la aguja. Lo más común es tomar 1 cc o menos del líquido para llenar una celda de espesor óptico menor de 0.1 mm. Es aconsejable usar jeringa de vidrio porque las de plástico pueden causar contaminación.
- c) Si la aguja está montada en la jeringa, retírela. Ahora, sostenga la jeringa verticalmente, con la punta hacia arriba, y presione con suavidad el émbolo para expulsar el aire.
- d) Inserte firmemente la punta de la jeringa en el conducto de entrada, en realidad, cualquiera de los dos puede ser el de entrada, pues ambos pueden aceptar la punta de la jeringa. Así, el otro pasa automáticamente a ser el "respiradero".
- e) Vacíe la jeringa con cuidado. Puede evitar la formación de burbujas de aire si inclina un poco la celda sobre uno de los cantos, $\sim 45^\circ$. Un llenado favorece la formación de burbujas de aire difíciles de eliminar o puede pasar que el líquido salga inesperadamente por el respiradero, por lo cual el llenado no debe hacerse en forma rápida, puesto que si se hace pausadamente, puede saberse con exactitud cuándo se ha cargado por completo la celda.
- f) Tan pronto como el líquido aparece en la abertura del respiradero, se deja de presionar el émbolo. Sin retirar aún la jeringa, tapese el respiradero con un movimiento de tornillo para asegurar un buen sello.
- g) Hasta entonces, proceda a retirar la jeringa y tape el conducto de entrada de la misma manera. No ejerza demasiada presión al cerrar los conductos porque se puede producir la fractura de las ventanas, figura 4.3.

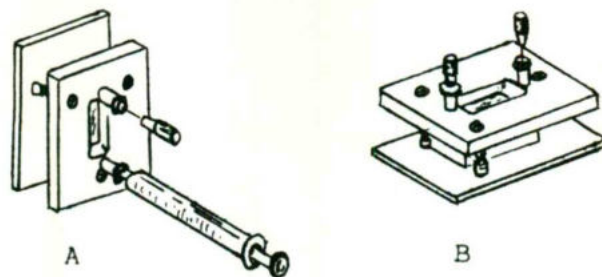


Fig. 4.3. (XIII, Experiment 8, Pag. 8-3). Llenado de la celda sellada para líquidos.

h) Después de verificar la ausencia de burbujas de aire, la celda está lista para colocarse en el espectrofotómetro.

En la figura 4.4. se representa el espectro del tetracloruro de carbono contenido en una celda correctamente cargada de espesor óptico de 0.02 mm. Obsérvese la banda de absorción a 770 cm^{-1} , las burbujas de aire que puedan quedar en la trayectoria de la radiación causan el efecto indicado por la línea punteada, esto es, la banda resulta "recortada".

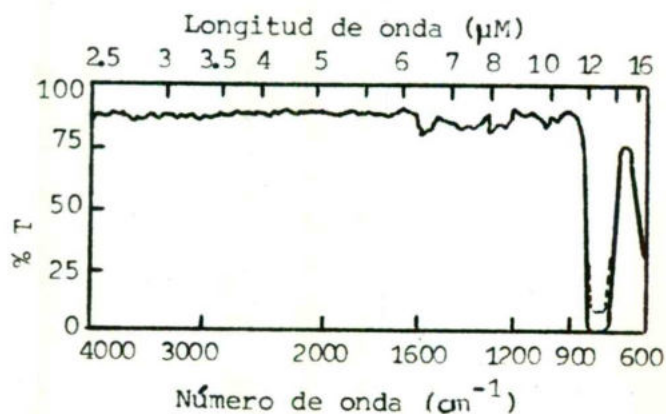


Fig. 4.4. (XIII, Experiment 8, Pag.8-4). Espectro del CCl_4 , película delgada de 0.02 mm de espesor óptico.

Este efecto sobreviene siempre que haya radiación que alcance el detector sin pasar por la muestra.

La celda se vacía quitando ambos tapones y extrayendo el líquido con la jeringa.

Después de cada uso, la celda debe ser lavada. Por lo regular, se hace enjuagándola con un disolvente adecuado varias veces. No force el paso del disolvente por la celda, y evite que los líquidos o los disolventes escurran por las superficies exteriores de las ventanas, ya que esto puede ocasionar el depósito de residuos. Algunos fabricantes recomiendan un lavado final con cloroformo o isopropanol anhidro.

El disolvente se elimina tapando el respiradero y conectando el conducto de entrada a una línea de vacío. Es importante evitar el paso de grandes volúmenes de aire a través de la celda pues la humedad puede opacar las ventanas. El vacío debe dejarse, al menos cinco minutos para que la celda se seque.

Otra técnica de secado se basa en el bombeo de nitrógeno o aire comprimidos y secos, durante cinco minutos.

Al término del procedimiento de limpieza y secado, conviene inspeccionar visualmente la celda o, mejor aún, hacerlo espectrofotométricamente para determinar si hay bandas de absorción residuales. Cuando las celdas no se usan, deben ser guardadas en un desecador o en un área caliente y seca destinada a este propósito. El método descrito puede no ser práctico para líquidos viscosos, en cuyo caso la celda tiene que ser desensamblada, lavada con un disolvente apropiado, y vuelta a ensamblar.

La técnica de la película capilar es otra alternativa de provecho para la obtención de espectros cualitativos. La preparación de la muestra es económica, simple, rápida y de aplicación para casi todo líquido, excepto para los más volátiles. La cantidad requerida de muestra es pequeña y los espesores ópticos son del orden de 0.01 mm o menos.

A diferencia de las celdas selladas, el uso de las películas capi-

lares brinda la oportunidad de ajustar el espesor óptico dentro de ciertos límites para obtener intensidades espectrales óptimas. Y al igual que en el caso anterior, la celda para película capilar también puede ser desensamblada para su limpieza. A continuación se describe el procedimiento convencional para la preparación de películas capilares:

a) Coloque una ventana sobre una superficie suave, por ejemplo, una servilleta, una toalla desechable, etc. y deposite una o dos gotas -- del líquido que quiere analizar en el centro de la ventana.

b) Cubra rápidamente el líquido con otra ventana; deje que uno de sus extremos toque antes la superficie de la primera ventana. El peso de la ventana hará que el líquido se disperse para formar una película -- continua y delgada. De no ser así, mueva orbitalmente la placa superior hasta conseguirlo. Cuide de no presionar demasiado porque podría rallar o romper las ventanas.

c) Coloque las ventanas en un soporte desmontable y arme la celda, -- ajuste la presión de los tornillos lo suficiente para que las ventanas no se deslicen. Verifique que no haya burbujas de aire en el paso de la luz mediante inspección visual.

d) Monte la celda en el espectrofotómetro y compruebe el espesor óptico haciendo un barrido manual rápido, si el equipo lo permite, en todo el rango espectral. Para propósitos cualitativos, ninguna de las -- bandas deberá llegar a 0 % T, pero unas cuantas caerán en el intervalo de 0 - 10 % T.

e) Si el espesor no es correcto, retire las ventanas y rótelas entre sí aplicando una presión ligera. Nunca trate de ajustar el espesor -- con los tornillos de la celda pues puede provocar la ruptura de las -- ventanas. Si no tuviera éxito, limpie las ventanas y repita la operación.

f) Cuando haya logrado el espesor adecuado, proceda a graficar el es-

pectro.

Las ventanas de cloruro de sodio y de bromuro de potasio se limpian mejor con un paño que no deje fibras sobre la superficie, o bien con una toalla de papel suave. Si se sigue el método que se describe a continuación, se puede eliminar por completo casi cualquier muestra, aún si ésta no es soluble en el disolvente usado, usualmente acetona.

- a) Coloque una toalla de papel suave o un paño limpio sobre la superficie plana y humedezca con acetona un área circular de unos 5 cm de diámetro.
- b) Tome una de las ventanas y frótelas rápidamente sobre la zona humedecida para remover la muestra.
- c) Sin despegar la ventana de la toalla, muévela a una parte seca de la toalla, o paño, y vuelva a frotar. Si la ventana llega a levantarse sin que haya secado por completo, la evaporación en su superficie puede producir condensación de humedad y un consecuente opacamiento de ella.
- d) Repita este procedimiento con la segunda ventana.

Hay ocasiones en las que, a juicio del espectroscopista, es necesario o deseable examinar líquidos y sólidos en solución en lugar de hacerlo en su estado original. La técnica, aunque algo más problemática que otras, tiene la gran ventaja de ser muy reproducible. Además, las concentraciones pueden ajustarse al espesor de la celda, de tal manera que la forma y la estructura de todas las bandas de absorción fuerte sean claramente evidentes, una situación que no se presenta con mucha frecuencia cuando se corren muestras de líquidos sin diluir en celdas de espesor fijo.

Los espectros obtenidos de compuestos orgánicos en solución diluida de disolventes no polares muestran una baja o nula interacción fuerte con moléculas vecinas que muchas veces son evidentes en los espectros de líquidos puros.

4.3.1. Disolventes.

El disolvente ideal para el análisis infrarrojo debería:

- Disolver una gama grande de sustancias orgánicas sin reaccionar con ellas.
- Ser totalmente transparente en toda la región del infrarrojo.
- Ser volátil para facilitar el lavado y la limpieza de las celdas.

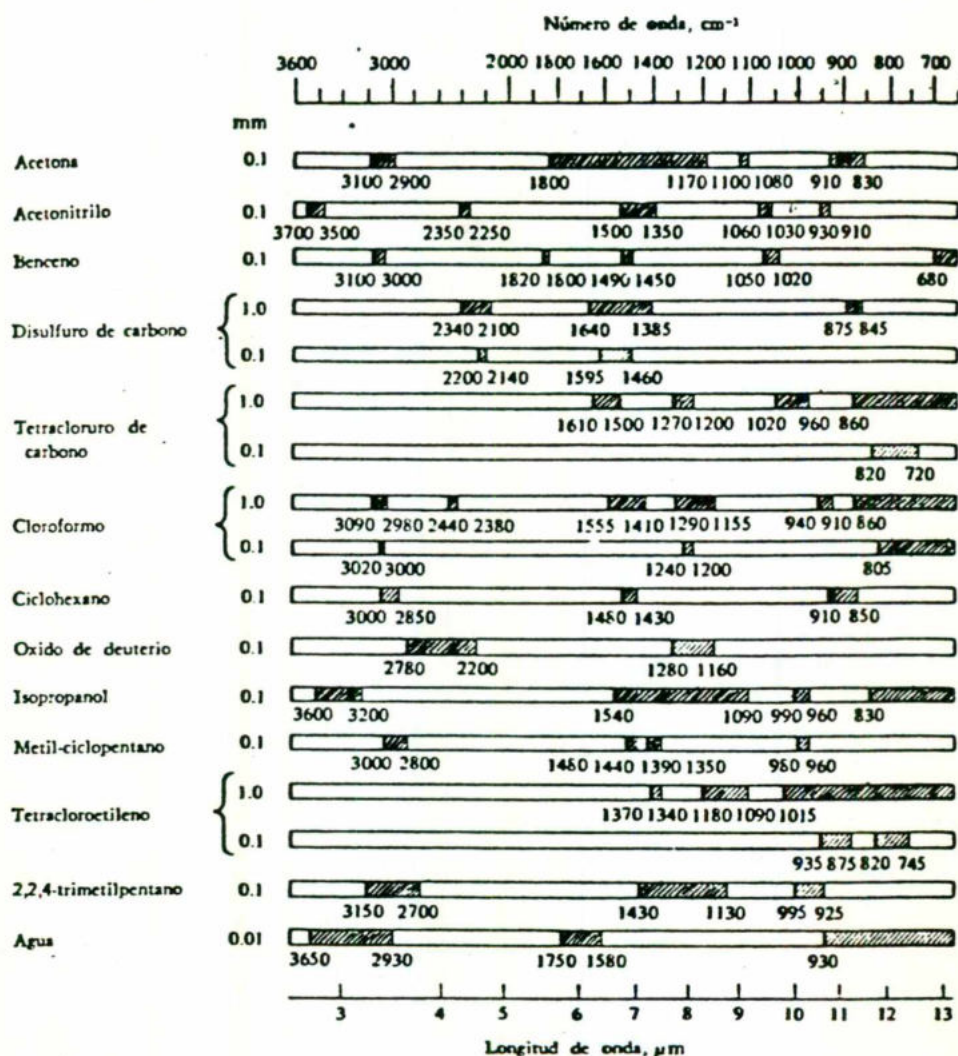


Fig.4.5. (XV, Cap.5, Pág.125). Características de transmisión de disolventes seleccionados.

En la práctica, no existe tal disolvente. Por suerte hay algunos que califican alto en este sentido. El estudio de los factores que -- contribuyen al número total y a la intensidad de las bandas lleva a -- la conclusión de que los líquidos orgánicos no polares de estructura más simple resultan candidatos idóneos, figura 4.5.

En general, los disolventes más útiles en la región IR son el -- CCl_4 y el CS_2 . Aunque los espectros de ambos compuestos presentan algunas bandas de absorción intensa en la región de $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ a los espesores ópticos útiles, cada uno de ellos es relativamente transparente en la región en la que el otro absorbe. El CCl_4 transmite de -- los 4000 a los 1330 cm^{-1} y el CS_2 desde 1330 hasta 625 cm^{-1} , aproxima-- damente. Por consiguiente puede explotarse este hecho con la combina-- ción de ellos en la técnica conocida como "técnica de solución dividi-- da" para cubrir todo el rango útil del infrarrojo.

Aunque son relativamente apolares, el CCl_4 y el CS_2 son disolven-- tes que se utilizan con buenos resultados ante compuestos orgánicos, también son muy volátiles, lo que es una ventaja para el lavado de -- las celdas pero una desventaja para el análisis cuantitativo. Su prin-- cipal inconveniente es la toxicidad, y en el caso del CS_2 , su bajo -- punto de inflamación.

Entre otros disolventes de baja polaridad que son de provecho, fi-- guran muchos de los hidrocarburos halogenados menores, por ejemplo, - el cloroformo, el bromoformo, el cloruro de metileno, el bromuro de - metileno y el percloroetileno. Debido a su mayor polaridad, estos di-- solventes pueden disolver materiales que son insolubles en CCl_4 o CS_2 .

De mayor polaridad son la acetona, el acetonitrilo, el nitrometa-- no, la N,N-dimetilformamida, el éter dietílico, el dioxano y el orto-- diclorobenceno. Por supuesto, las regiones de transmisión están más - difíciles de diferenciar, no obstante, pueden obtenerse datos de mu-- cha utilidad aún en las regiones en las que se forman las bandas de - absorción del disolvente si se aplica con propiedad la técnica diferen-- cial.

Aunque de menor importancia, pero de alguna utilidad, la técnica de la mezcla de disolventes se aplica cuando se trabaja con compuestos de difícil disolución; en casos de esta naturaleza, se añade una pequeña cantidad de disolvente polar a otro apolar. El disolvente polar puede ser cualquiera de los que se mencionaron en el párrafo anterior.

El agua es un disolvente muy destacado, especialmente en los sistemas bioquímicos. Como disolvente en el infrarrojo presenta dos desventajas. En primer lugar, no es posible usar las ventanas de sal más comunes debido a su solubilidad. En segundo lugar, el agua absorbe intensamente en un amplio intervalo de la región infrarroja. A pesar de esto, se encuentran en su espectro regiones de transparencia razonable, sobre todo si se emplean celdas de pequeño espesor óptico, de 0.02 mm, de KRS-5, BaF_2 , AgCl o de Irtran-2 y se ajustan las rendijas del espectrofotómetro para compensar las pérdidas de energía. De esta forma, se pueden obtener espectros muy aceptables de soluciones acuosas en el intervalo de 1540 a 830 cm^{-1} . Es posible disponer de un rango espectral diferente si se usa D_2O en lugar de H_2O , pero si se combina con muestras que tengan hidrógenos lábiles, puede que ocurra un intercambio.

La humedad en las muestras afecta no sólo su solubilidad, también opaca las ventanas. El material humedecido puede someterse a secado antes de ser disuelto agregándole 2,2-dimetoxipropano, que reacciona con agua en medio ácido para formar acetona y metanol. Tanto el reactante como sus productos son volátiles y pueden removerse por calentamiento.

En la práctica, se preparan dos soluciones de igual concentración, una en CCl_4 y otra en CS_2 . Las soluciones se ponen en celdas separadas del mismo espesor óptico. Una celda se usa para registrar aproximadamente, la mitad del espectro, luego se corre la solución de la segunda celda para completar el barrido. La figura 4.6 se compone de los espectros de CCl_4 y de CS_2 como líquidos de 0.1 mm de espesor óptico. Ponga atención a las posiciones de las bandas de absorción fuerte. Para eliminar la interferencia de estas bandas, debe interrumpir el barrido y

cambiar las celdas en el "punto de cruce" de los espectros, $\approx 1330 \text{ cm}^{-1}$, el CCl_4 se usa con las altas frecuencias -es decir, longitudes de onda cortas- y el CS_2 con las bajas frecuencias -las longitudes de onda -- largas-. Con alguna práctica podrá intercambiar las celdas sin que en la gráfica se vea un corte apreciable del trazo, figura 4.7. Cuando se recurre a la técnica de solución dividida, el fondo del espectro de estos disolventes sólo muestra una banda de absorción moderadamente intensa de CCl_4 cerca de 1550 cm^{-1} y una banda débil debida al CS_2 próxima a los 885 cm^{-1} .

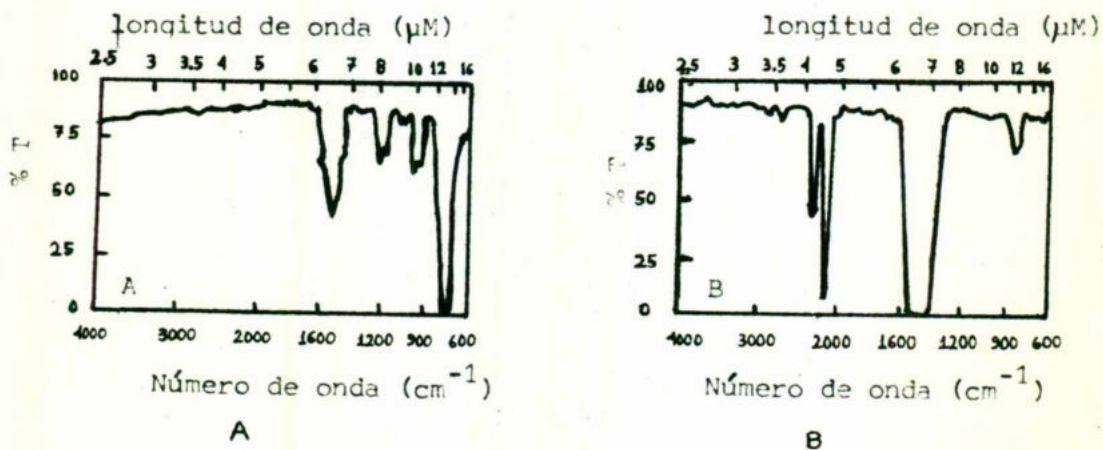


Fig. 4.6. (XIII, Experiment 9, Pag.9-6). Espectros de disolventes. A) CCl_4 , película delgada de 0.1 mm de espesor, B) CS_2 , película delgada de 0.1 mm de espesor.

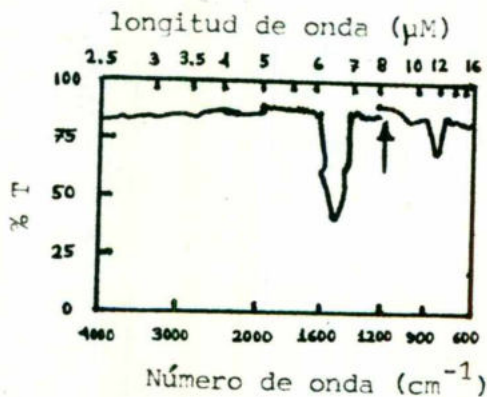


Fig. 4.7. (XIII, Experiment 9, Pag.9-7). Fondo espectral debido a la división de disolventes, CCl_4 - CS_2 , película de 0.1 mm de espesor.

4.3.2. Concentración.

Por conveniencia, las soluciones se preparan normalmente sobre la base de peso a volumen, p/v, aunque las soluciones peso a peso, p/p, y volumen a volumen, v/v, son perfectamente aceptables con la condición de que el espectroscopista sea consistente con los estándares y las muestras "desconocidas", en especial cuando se trata de análisis cuantitativos.

Para la preparación de las soluciones peso a volumen, la experiencia ha demostrado que la mayoría de los compuestos orgánicos producen buenos espectros entre los 4000 y 625 cm^{-1} a una concentración de ---- 1 g/10 cc en una celda de 0.1 mm de espesor. Los compuestos que exhiben absorciones fuertes, por ejemplo, los compuestos organofluorados, se disuelven a 0.2 g/10 cc para examen en el intervalo de 1330-625 cm^{-1} .

Posiblemente sea necesario aumentar la concentración o el espesor óptico después de los 600 cm^{-1} , excepto cuando el compuesto absorba -- fuertemente.

Quando se usen disolventes volátiles, como el CCl_4 y el CS_2 , es recomendable pesar la muestra en un matraz volumétrico pequeño, de 10 ml o menos, y agregar el disolvente, agitar hasta estar seguro de la disolución y la mezcla, dejar que la solución equilibre su temperatura ambiente y, finalmente afore. Posteriormente se tomará una parte de la solución con una jeringa hipodérmica y se procede a llenar la celda.

Una gran cantidad de compuestos son insolubles en CCl_4 y CS_2 , como los materiales iónicos orgánicos e inorgánicos, las sustancias muy polares y la mayoría de los polímeros. Si bien hay otros disolventes que disuelven estas sustancias, tienden a ser muy polares y por lo tanto, exhiben muchas bandas de absorción muy intensas. Por este motivo los espectros obtenidos bajo estas condiciones son, por lo general, inadecuados para la identificación o las determinaciones estructurales, y habrá que experimentar con otros métodos de preparación. Empero, en al

gunos casos se puede encontrar algun disolvente polar que sea muy transparente en el rango de frecuencias de interés, entonces las determinaciones cuantitativas pueden realizarse con esta técnica, preferida por encima de las otras.

Debe subrayarse que aún en el caso de disolventes apolares existe siempre algún grado de interacción soluto-disolvente. Debido a esto, puede haber un ligero corrimiento de la posición de las bandas de las soluciones. Sin embargo, estos desplazamientos son por lo común menores y de consecuencias sin importancia práctica. En el caso del cloroformo, lo mismo que entre disolventes de más polaridad, es de esperarse que la interacción sea más manifiesta.

Las soluciones se manejan bien en celdas selladas de espesor óptico proporcional a la intensidad espectral deseada. Un espesor de 0.1 mm es conveniente.

Cuando se corren espectros de soluciones, se acostumbra colocar una celda de compensación, conteniendo un volumen igual de disolvente puro en el haz de referencia. De esta manera, se intenta cancelar las bandas de absorción debidas al disolvente, siempre y cuando no muestre una absorción mayor al 70%. Para facilitar la labor de ajuste del espesor óptico, puede recurrirse al uso de celdas de espesor variable con tornillo micrométrico, figura 4.8. Esta misma celda elimina la necesidad de

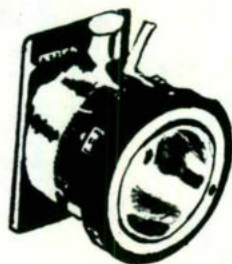


Fig.4.8. (XI, Parte C, Pag.8). Celda de absorción para líquidos de espesor variable.

contar con una serie de celdas de diferente espesor ya que cubre el rango de 0.025-6 mm.

En el caso de líquidos, soluciones y sólidos, el tratamiento de la estructura rotacional detallada deja de tener aplicabilidad porque en las fases condensadas las colisiones moleculares son muy frecuentes y las bandas se engrosan. El cambio de estado produce también un corrimiento en la frecuencia de los grupos funcionales. La magnitud de corrimiento al pasar del gas al líquido, es muy variable. Puede ser hasta 100 cm^{-1} , pero lo común es menor a los 25 cm^{-1} . Por ejemplo, el alargamiento-acortamiento del C=O en el vapor de acetato de etilo se presenta a 1763 cm^{-1} y en la solución de CCl_4 a 1741 cm^{-1} . En la región de $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, las frecuencias casi siempre disminuyen al pasar al estado condensado. Por otra parte, se ha encontrado para algunas bandas de baja frecuencia, en el rango de $340\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$, que los valores en fase líquida son superiores a los correspondientes a la fase gaseosa.

En el estado cristalino, los campos de fuerza que actúan sobre las moléculas individuales son coherentes, con el resultado de que se producen más cambios en el espectro. Usualmente, las absorciones vibracionales se tornan más agudas y, a menudo, se dividen, dando lugar a la aparición de bandas nuevas. Esto ocurre así porque cada "celda" actúa como una entidad vibracional, pero cada "celda" contiene más de una molécula. Así pues, cabe la posibilidad de movimientos en fase y fuera de fase, los que pueden presentarse a diferentes frecuencias. También puede hacer un balanceo, rotacional parcial, de las moléculas individuales y vibraciones reticulares de baja frecuencia estos estados energéticos se superponen a la absorción vibracional.

4.4. SOLIDOS.

Las muestras sólidas presentan con frecuencia severos problemas de preparación y examen en el IR, en especial si no son solubles en algu-

no de los disolventes de uso común para el infrarrojo, o bien, si no pueden ser reducidos a un polvo fino. En general, los métodos de solución son los preferidos debido a que los efectos químicos son reducidos al mínimo y las exactitudes cualitativas son mejoradas. Pero si las muestras tienen que ser examinadas en el estado sólido, debe tenerse mucho cuidado de que la muestra se distribuya uniformemente en el paso del haz del espectrofotómetro y de aminorar los efectos de dispersión de la radiación. Un pre-requisito a la satisfacción de estas condiciones, es la reducción de la muestra a un polvo muy fino.

Los efectos de dispersión son aminorados cuando el tamaño de la partícula es pequeño, usualmente, de un diámetro inferior a 1-2 μm , y se rodea las partículas con un material transparente al infrarrojo de un índice de refracción similar.

Una distribución no uniforme del polvo de la muestra puede resultar en formas distorsionadas de las bandas. En el peor de los casos, la ocurrencia de "agujeros" entre las partículas de la muestra deja pasar radiación que no entra en contacto con la muestra y alcanza el detector, produciendo así intensidades de absorción que son anormalmente débiles.

4.4.1. Películas de polvos.

Un método muy simple de preparación de sólidos en polvo, es la técnica de las partículas de polvos. En este método, la muestra se espolvorea o se deposita después de suspensión en un líquido volátil sobre una ventana para análisis en el infrarrojo. Cuando se haya formado una capa del espesor adecuado y todos los residuos del disolvente se hayan disipado, colóquese la ventana entre las placas de una celda desmontable y ajuste los tornillos para que la ventana se sostenga en su sitio; una presión excesiva puede quebrar la ventana. Inserte la "celda" en el espectrofotómetro y verifíquese mediante un rápido barrido manual,

Cuando el Nujol se usa con moderación, la suspensión muestra una absorción moderadamente baja debida al aceite en una buena porción -- del espectro. No obstante, el Nujol presenta absorciones intensas a $3000-2800\text{ cm}^{-1}$, absorciones moderadamente intensas a $\sim 720\text{ cm}^{-1}$, tal como lo muestra el espectro de la figura 4.9.

Las absorciones son atribuibles a los modos de alargamiento-acortamiento, torsión y flexión plana del enlace C-H alifático, volviendo inútiles o de uso limitado, estas porciones del espectro. El problema se resuelve si se recurre a la técnica de suspensión dividida, en la que se hace uso de aceites clorados o fluorados, por ejemplo, Fluorolube LG-160, para el rango de $4000\text{ a }1340\text{ cm}^{-1}$ y los aceites minerales para el espectro comprendido más allá de los 1340 cm^{-1} . Como se podrá apreciar, esta técnica es análoga a la de la solución dividida.

Es esencial que las partículas se muelan hasta que su diámetro - sea menor a la longitud de onda de la radiación analítica. Para lograrlo, muele una pequeña cantidad de sólido, de ser posible, no más de 10 a 20 mg en un mortero de ágata, tratando de que las partículas sean reducidas a un polvo muy fino mediante la acción vigorosa pero suave del pistilo. En este punto, la muestra deberá tener un aspecto que recuerde a una masa tersa, el molido requiere de unos 5 minutos.

Agréguese luego una gota de aceite y vuélvase a moler vigorosamente por varios minutos hasta que el sólido quede totalmente suspendido en el aceite. Repita el procedimiento si se juzga conveniente.

La suspensión final deberá tener una consistencia parecida a la de la pasta de dientes. La superficie de la pasta se ve tersa y algo brillante, pero no debe acusar signos de separación del aceite. La -- transferencia de la suspensión del mortero a la ventana de la celda + se efectúa con el auxilio de un "gendarme de hule".

La pasta se coloca en la parte central de una ventana limpia de - cloruro de sodio, acto seguido, se cubre la suspensión con una segunda ventana. Presiónese con suavidad las ventanas mientras las rota en sentidos opuestos para que se forme una película continua muy delgada.

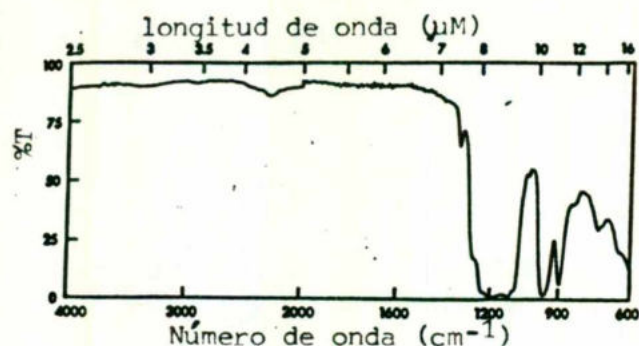


Fig. 4.10. (XIII, Experiment V, Pag.5-5). Espectro IR del Fluorolube.

Cuando esta operación se ha realizado con acero, la suspensión es ligeramente translúcida y no revela la ocurrencia de "agujeros" o "fracturas".

El "secreto" de la preparación de buenas suspensiones, es el moli do del sólido. Cuando se trabaja con muestras pequeñas, esta tarea -- toma de 1 a 15 minutos.

Cuando el sólido no ha sido completamente pulverizado, algunas -- porciones del haz de la muestra son interceptadas por partículas esencialmente opacas, otras por partículas con las dimensiones correctas, y las restantes no son interceptadas del todo.

La radiación que no es absorbida en la banda de absorción, produce un falso nivel de cero que conduce a una distorsión del espectro.

A otra clase de distorsión de las bandas de absorción se le conoce como Efecto Christiansen y es causado por cambios drásticos en el índice de refracción entre la muestra y la matriz; la suspensión -- transmite la radiación eficientemente cuando los índices coinciden en un lado de la banda de absorción, pero dispersa mucho al otro lado, - tómese en cuenta que el índice de refracción varía con la longitud de onda para todo medio óptico.

El efecto es aminorado mediante la reducción de las partículas del sólido a tallas menores a la longitud de onda de la radiación incidente. Si la estructura cristalina del sólido es alterada debido al calor y a la presión del molido mecánico, el espectro cambia como una función del tiempo de molido.

La presencia de cualquiera de los efectos discutidos es una señal de que la muestra no ha sido molida lo suficiente: habrá entonces que repetir todo el proceso con material seco. Hay que añadir, por último, que las suspensiones con aceites clorados o fluorados se hacen básicamente igual a la manera descrita con aceite mineral.

4.4.3. Películas depositadas.

Algunos materiales sólidos no pueden ser pulverizados con facilidad, no son solubles en los disolventes más apropiados para el infrarrojo. Pero sí existe la posibilidad de procesarlos bajo la forma de películas depositadas, si se les puede disolver en un disolvente menos transparente pero volátil, por ejemplo, acetona.

En esta técnica, la muestra se disuelve y la solución se extiende sobre una ventana, donde el disolvente se evapora. El escape del disolvente ayuda a eliminar su interferencia, y resulta de mucha utilidad para el estudio de polímeros, pues al evaporar el disolvente queda una delgada película polimérica que es coherente y agranular.

4.4.4. Suspensiones en bromuro de potasio, pastillas.

La técnica de la suspensión en KBr fue utilizada por vez primera, en 1952, e involucra la mezcla de la muestra como un polvo fino con polvo de KBr, u otro haluro alcalino, por ejemplo, KI, CsI, TlBr, la cual se somete a un prensado en un disco evacuable para formar una pastilla transparente o translúcida.

En comparación con otros métodos, presenta las siguientes ventajas:

- a) Ausencia de muchas bandas de absorción interferentes.
- b) Buen control sobre la distribución y la concentración de las muestras.
- c) Facilidad para examinar muestras pequeñas.
- d) Conveniencia para el almacenamiento de especímenes para estudios futuros.

Presenta las siguientes desventajas principalmente:

Una posible interacción de la muestra con el haluro, y la posible existencia de polimorfismo, espectros diferentes. A esto, habrá que agregarse un mayor consumo de tiempo para la preparación de las pastillas y la necesidad de contar con equipo accesorio de alto costo, prensa hidráulica, etc.

La elección de un material que actúe como matriz, debe sujetarse a los siguientes requisitos:

- a) Mostrar una transmitancia alta en todo el rango espectral de interés
- b) Sintetizar a baja presión.
- c) Conseguirse comercialmente en un estado puro y no higroscópico.
- d) Tener una alta estabilidad química.
- e) Poseer un índice de refracción muy semejante al de la muestra.

El Bromuro de Potasio satisface en mucho estas demandas; aunque reaccione con ciertas sustancias y tiende a absorber mucha humedad, especialmente bajo la forma de un polvo fino.

La correcta preparación de las pastillas de KBr exige el mismo tamaño de partícula necesario para la suspensión en aceite mineral, con lo que se entiende que es preciso aplicar la misma técnica de molido para el tratamiento de la muestra. El tamaño de la partícula de la matriz ejerce una poderosa influencia sobre las propiedades ópticas de la pastilla. Es objetable la ocurrencia de cristales grandes debido a que dan lugar a "manchas" opacas. Las partículas extremadamente finas

son también indeseables pues absorben agua muy rápidamente y tienden a desprenderse como hojuelas.

Una distribución de partículas en el rango de 200-400 mallas es idónea.

Los espectroscopistas han intentado elaborar sus pastillas con sales de haluro de diversos grados de pureza y ventanas y prismas descargados.

La mayoría de los productos comerciales contienen iones interferentes y deben ser seleccionados cuidadosamente o recristalizarse antes de ser utilizados. Los haluros de grado "espectro" son los de mayor utilidad debido a su alta pureza y distribución favorable de tamaños de partículas. Por lo regular, el polvo de KBr, grado espectro, no requiere de un tratamiento previo a la mezcla con la muestra. Sin embargo, en vista de que el KBr es higroscópico, deben tomarse medidas para excluir la humedad. Un método recomendable para mantener seco el polvo consiste en almacenar el envase con la tapa floja en un desecador o en un horno caliente a 50°C. La humedad se evidencia por aglomeración del polvo y por la presencia de amplias bandas de absorción debidas al agua alrededor de los 3333 cm^{-1} y de los 1640 cm^{-1} . El exceso de humedad puede eliminarse si se deja el polvo en un recipiente de poca profundidad en horno a 120°C durante 24 horas, la remoción total de la humedad es impráctica, la mayoría de las pastillas contiene una pequeña cantidad de humedad, lo que se manifiesta en el espectro.

Cualquier muestra sólida que pueda ser bien pulverizada y que no reaccione con el KBr u otros haluros, puede ser examinada con esta técnica. Por supuesto, el procesamiento es de mayor aplicación en los casos en los que las muestras sean cristalinas, aunque algunos materiales de plástico y de caucho pueden molerse sin mayor dificultad en presencia de un exceso de KBr. Las muestras húmedas o gomosas producen pastillas de poca utilidad, por lo que deberán sujetarse a secado.

Las mejores pastillas se obtienen cuando se muele a la muestra sola y después se mezcla con el polvo de KBr. Es preferible el molido manual de la muestra en mortero de ágata. A veces, se puede facilitar el molido si se añade a la mezcla de la muestra y el KBr, unas gotas de un disolvente adecuado, como cloruro de metilo o hexano. El disolvente se evaporará mientras se realiza el molido.

En el caso de muestras que son solubles en agua, la técnica del secado por congelación permite una excelente distribución del soluto en la matriz de KBr. Una solución, conteniendo la muestra y el KBr como solutos, se deposita en un recipiente como una película delgada que se somete a congelación en un sistema evacuable usando acetona-hielo seco o gire líquido. La cámara se evacúa por varias horas; el agua se sublima y en el fondo del recipiente queda una capa de polvo fino y seco.

Este polvo se prensa para formar la pastilla.

Los materiales insolubles en agua se preparan como soluciones en disolventes orgánicos, cuyas propiedades de sublimación sean similares a las del agua. La solución se congela dentro de una cápsula conteniendo una solución congelada de KBr. La mayor desventaja de éste método es el tiempo necesario para procesar cada muestra.

Un método ingenioso para analizar superficies de pinturas, barnices, plásticos, metales y vidrios, se basa en el uso del polvo de KBr como abrasivo de la superficie para remover una capa de 50-100 Å de espesor. Si resulta deseable, pueden usarse máquinas para lograr una abrasión uniforme o mezclar el KBr con fibra de acero, que es posteriormente retirada con un imán, para ayudar a la acción de corte. Algunos ejemplos de la utilidad de este método son la detección de hidrocarburos sobre vidrio, de éster de ftalato sobre acero inoxidable, y de amidas en polietileno.

Cuando se trabaja con sólidos duros laminados o con materiales no rígidos e insolubles, existe la posibilidad de moler la muestra en un

molino mecánico después de congelarla con nitrógeno líquido. La muestra se introduce en un cilindro de acero, ó ágata, y se agregan dos o tres bolas de acero inoxidable; el cilindro se sumerge en N_2 líquido hasta que cese la ebullición. A continuación se coloca el cilindro en un molino vibrador mecánico y se procede al molido. De esta manera, materiales tales como resinas epóxicas, corcho, tabaco, celulosa, papel y uñas pueden ser pulverizados e incorporados en una pastilla. Los espectros de muestras preparadas de esta manera, son de muy buena calidad.

La preparación de pastillas de KBr con propiedades ópticas satisfactorias, depende en gran medida de la cantidad de mezcla usada, la magnitud y la duración de la presión, la sequedad del KBr, el grado de molido, así como del diseño y la condición del dado. Los dos primeros factores quedan subordinados a la experiencia, aunque existe una presión mínima por debajo de la cual, el material de la matriz no produce pastillas de calidad.

Con KBr, esta presión es de ≈ 80000 psi, libras por pulgada cuadrada.

Los problemas de humedad se aminoran reduciendo el tiempo de contacto con la atmósfera y evacuando el dado antes de prensar. Si no se logra obtener una pastilla adecuada a los propósitos analíticos, ésta puede ser vuelta a moler o prepararse una nueva.

Moler una pastilla ya terminada resulta particularmente útil cuando se tienen muestras cerosas o de otros materiales difíciles de moler.

Los dados comerciales se presentan en varios diseños, la mayor parte de ellos son evacuables, figura 4.11.

Es deseable que las caras sobre las que se forma la pastilla tengan un terminado de espejo a fin de evitar imperfecciones superficiales que introduzcan dispersión de la radiación. El cuidado del dado es esencial ya que los problemas de corrosión se intensifican con el uso de las sales de haluro. Si se tiene precaución en su manejo, el dado servirá por muchos años.

La exactitud cuantitativa con el método de la pastilla de KBr, depende de una distribución uniforme de la muestra en la matriz, el conocimiento de la concentración exacta de la muestra, peso/área unitaria, y el apego a la Ley de Beer-Lambert. Comúnmente, se mezcla una cantidad conocida de la muestra con una cantidad estándar de KBr, aplicando las correcciones necesarias para dar cuenta de las pérdidas de material que pudieran ocurrir durante la mezcla y el prensado. Algunos espectroscopistas recurren a estándares internos; otros simplemente pesan la mezcla inicial y la pastilla terminada, o bien, miden su espesor y suponen que las pérdidas debidas al manejo, se distribuyen por igual entre la muestra y la matriz.

Es un hecho bien conocido, que la Ley de Beer-Lambert es satisfactoria en terminos de concentración y espesor óptico, pero las variaciones en el tamaño de las partículas de la muestra influyen profundamente sobre las absorptividades observadas. No solo ocurre un cambio en la absorptividad de una cierta banda de absorción al cambiar el tamaño de la partícula, a esto se suma que, el efecto no es el mismo para las diferentes bandas. Por consiguiente, si se persigue un trabajo preciso, es esencial obtener partículas muy pequeñas de tamaño, forma y distribución uniforme.

La técnica de la pastilla de KBr adolece de deficiencias que no siempre son reconocidas en plenitud. Tal vez las más serias sean las debidas a los cambios de la estructura cristalina, así como las atribuibles a diferencias en la composición de la muestra. Los sólidos suelen acusar polimorfismo que se manifiesta en sus espectros y que son función de las técnicas de molido y prensado. Ciertos cambios en los espectros de fenoles y ácidos orgánicos son, en apariencia, causados por la adsorción de las moléculas a las partículas de haluro alcalino.

Algunas muestras pueden reaccionar con H_2O o CO_2 atmosféricos durante la preparación de la pastilla, aunque hay maneras de evitarlo.

Otros cambios espectrales son debidos a intercambio iónico parcial

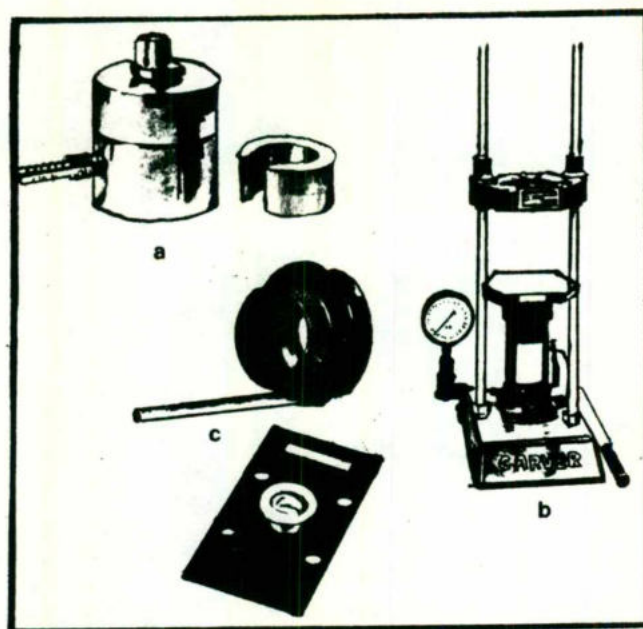


Fig.4.11. (III, Accessories for solid sampling, Pag.10). Accesorios para la elaboración de pastillas de haluro alcalino: a) Dado evacuable, b) Prensa hidráulica de laboratorio, 12 toneladas, c) y d) Adaptadores para el montaje de las pastillas.

o total, en especial cuando se trabaja con sales inorgánicas o con las sales hidroclicóricas de aminas y otras bases orgánicas. Este problema - está vinculado a la absorción de humedad, tiempo y temperatura del contacto ácido-sal y al tamaño de las partículas de KBr. Por estas razones, es recomendable reservar este método para el procesamiento de muestras que:

- 1) Son insolubles en los solventes de uso común en el infrarrojo.
- 2) Son amorfos o se presentan en estructuras cristalinas estables, y
- 3) No contienen iones intercambiables.

4.4.4.1. Cuidados al equipo.

Debido a la naturaleza corrosiva del KBr y otras sales de haluro,

es necesario limpiar y secar escrupulosamente el dado inmediatamente - después de usarlo. Esto se consigue enjuagando todas las partes metálicas con abundante agua y haciendo un enjuague final con acetona. Cuando no lo use, desarme y guarde el dado en un desecador o en horno caliente, 50°C. No permita que el disolvente, acetona, entre en contacto con los empaques de hule ni exponga éstos al calor.

4.4.4.2. Recomendaciones.

Mantenga en horno a 50°C todos los componentes metálicos antes de formar una pastilla. La pastilla preparada en un dado caliente, difícilmente se opaca, aún si la humedad ambiental es alta. El calor ayuda también a la extracción de la humedad residual del polvo durante el bombeo de evacuación.

Después de la presurización inicial, conviene subir y bajar lentamente la presión sobre el dado varias veces para "templar" la pastilla; esto reduce la posibilidad de que se formen fracturas y confiere a la pastilla una vida más prolongada en condiciones de almacenamiento.

Las pastillas hechas de esta manera parecen ser que son más resistentes al ataque por la humedad atmosférica, que aquellas prensadas en un solo paso. Las pastillas pueden ser guardadas por períodos largos - en un horno, en desecador o en ampollitas en desecación.

4.4.4.3. Reconocimiento de fallas en la preparación de pastillas.

Las fallas de mayor ocurrencia pueden dividirse en: a) Fallas debidas al manejo del polvo, y b) Las originadas por manipulación inadecuada del dado. Aparte del efecto creado por una presión insuficiente, -- error que puede ser reconocido con facilidad, cualquier imperfección inicial en la pastilla puede ser asignada al polvo.

Siete fallas, sus causas y remedios se exponen a continuación:

- 1a. Falla. La pastilla dispersa una pequeña cantidad de radiación.
Buena visibilidad de objetos distantes a través de la pastilla.
Causa. En general, los granos del polvo son grandes.
Remedio. Moler más el polvo.
- 2a. Falla. La pastilla, aunque transparente, muestra manchas blancas.
Causa. Algunos granos grandes entre un polvo fino.
Remedio. Un molido más homogéneo del polvo.
- 3a. Falla. Dispersión de radiación muy marcada a través de la pastilla.
Poca visibilidad de objetos distantes.
Causa. Impurezas. Las mezclas que contienen un 5% o más de otro haluro alcalino, muestran este efecto.
Remedio. Usar haluros puros. Si es necesario, purifique por precipitación de una solución saturada de KBr con HCl concentrado.
- 4a. Falla. Apariencia "manchada" irregular, combinación de casos 1 y 2.
Causa. Usualmente asociada con la humedad o la aglomeración del polvo.
Remedio. Moler y secar el polvo.
- 5a. Falla. Desprendimiento de hojuelas de la pastilla.
Causa. Molido excesivo del polvo.
Remedio. Moler el material fresco por menos tiempo.
- 6a. Falla. Pastilla opaca sólo en parte.
Causa. Presión insuficiente, posiblemente acompañada de una mala distribución en el dado.
Remedio. Aplicar mayor presión. Tener más cuidado al distribuir el polvo.
- 7a. Falla. La pastilla recién hecha es transparente, pero se opaca en un período que puede ser de 1 minuto hasta varias hrs.
Causa. falta de vacío.
Remedio. Revisar el sistema de vacío. Bombear por más tiempo.

4.5. METODOS ESPECIALES DE ANALISIS.

4.5.1. Reflectancia.

En ocasiones, el interés de un estudio se centra en el examen de capas muy delgadas, ~ 0.01 mm, depositadas sobre superficies reflectantes. Esto puede realizarse mediante la reflexión del haz de radiación por dicha superficie valiéndose de un **accesorio de reflectancia especular**. Este accesorio se usa ampliamente para la obtención de espectros de transmisión de recubrimientos agregados a caras reflectoras, como en el caso de envases de alimentos y bebidas, y en la industria de semiconductores se ha convertido en una técnica establecida para la medición de espesores epitaxiales por el método de las franjas de interferencia. Figura 4.12.

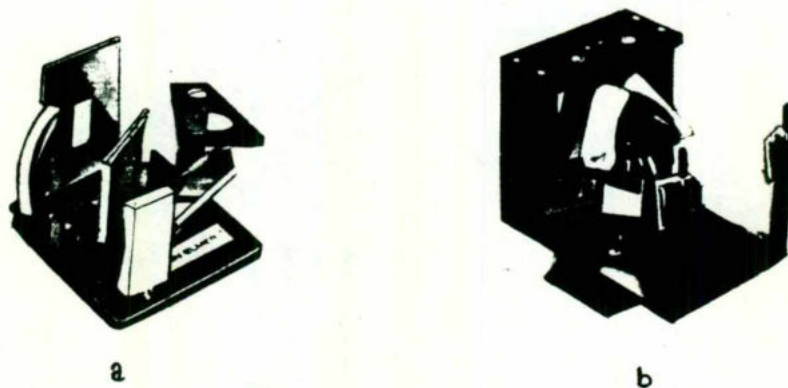


Fig. 4.12. (XI, Sección 2, Pag.11). a) Accesorio comercial de reflectancia especular, b) Accesorio de reflectancia difusa para espectrofotómetros dispersivos.

4.5.2. Reflectancia difusa.

Se trata de una técnica que puede ser utilizada para la obtención

de los espectros de sólidos tales como polvos, fibras, espumas o pinturas en forma de películas o trocitos. Entre sus ventajas se cuentan -- con una facilidad extrema en la preparación de las muestras, la diversidad de formas bajo las cuales pueden examinarse las muestras, la posibilidad de practicar microanálisis, y la ausencia de los efectos polimórficos con la técnica alternativa de la pastilla de KBr.

Una de las desventajas de la técnica de la reflectancia difusa, es el nivel de energía, relativamente bajo, con el que opera, usualmente una reflexión de no más del 5-8%, y en el caso de muestras de carbón - pulverizado, la reflexión es del orden del 2-3 %.

Las muestras cuyo tamaño caen en el rango "normal", 100 μg o más, producen buenos resultados por métodos directos; cuando la muestra es menor, debe recurrirse a las técnicas de identificación de la relación señal-ruido, y para los niveles por debajo del microgramo, se torna esencial el procesamiento de los datos.

Por lo regular, las muestras sólidas se muelen ligeramente y se -- mezclan con 10-20 veces su peso de KBr para diluirlas; luego se colocan en un portamuestras extendido, y se procede al barrido. Las muestras que se presentan como espumas, telas o papeles, pueden analizarse directamente.

4.5.3. Reflexión interna múltiple.

Los alcances y la versatilidad de la espectroscopía infrarroja como método de análisis de propósitos generales han aumentado considerablemente con la introducción de la técnica de la reflexión interna múltiple, también conocida como reflectancia total atenuada.

Cuando un haz de radiación penetra en una placa, o prisma, se refleja internamente si el ángulo de incidencia en la interfase que forman la muestra y la placa es mayor que el ángulo crítico, que es una -- función del índice de refracción. La reflexión interna es virtualmente

perfecta si se le compara con la reflectancia externa.

El uso de la reflectancia interna en la espectroscopía se basa en el hecho de que a pesar de que la reflexión es completa en la interfase, la radiación logra penetrar un poco en el medio de menor densidad, la muestra. Figura 4.13.

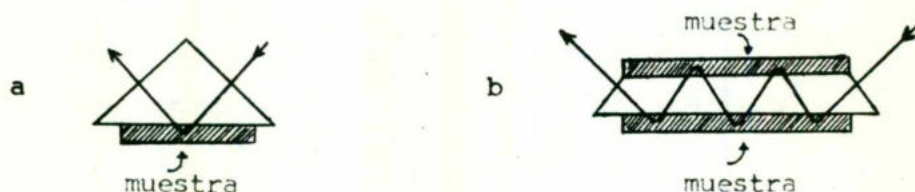


Fig. 4.13. (VIII, Cap.5, Pag.160). Representación esquemática de la reflexión interna: a) Prisma de reflexión única, b) Elemento de reflexión múltiple.

La radiación penetrante, llamada onda evanescente, puede ser absorbida parcialmente si se coloca una muestra en contacto óptico con el prisma. La radiación reflejada produce un espectro de absorción que se asemeja en mucho a un espectro obtenido por transmisión.

La mayor parte de los trabajos con esta técnica, se llevan a cabo por medio de un accesorio que se inserta y extrae fácilmente en el compartimiento de las muestras de un espectrofotómetro IR convencional.

Este accesorio consta de un sistema de espejos que envían la radiación de la fuente a través del prisma-portamuestras, y un segundo sistema de espejos que dirige la radiación hacia el monocromador.

El espesor del prisma se selecciona de tal manera, que sea igual o mayor que la altura de la rendija de salida del monocromador, 10-15mm.

La relación de longitud-espesor, determina el número de reflexiones una vez que se ha seleccionado el ángulo de incidencia; las dimensiones varían de 0.25 a 5 mm de espesor y las longitudes de 1 a 10 cm.

Los factores críticos son el paralelismo, la polaridad y la uniformidad.

midad de la superficie de la muestra.

La profundidad de penetración de la radiación es de sólo unos cuantos micrómetros y es independiente del espesor de la muestra. Por consiguiente, puede trabajarse con muestras que presentan dificultades a los métodos normales por transmisión. Esto incluye muestras que exhiben un alto grado de absorción, que no pueden prepararse como películas delgadas, sino sólo en capas gruesas y que sólo es posible montarlas en un material opaco. Las soluciones acuosas pueden manejarse sin compensar la posible absorción, fuerte, del disolvente. Las muestras que tienen partículas en suspensión, tales como sólidos dispersos o emulsiones, y que muestran efectos de fondo en los espectros por transmisión debidos a la dispersión, producen mejores resultados por reflexión interna múltiple.

Se logra una excelente eficiencia de contacto en la interfase muestra-cristal, cuando la muestra es un líquido móvil que se adhiere por sí solo, fluye por presiones moderadas, o puede evaporarse de la solución. Las muestras débilmente absorbentes, o las que no producen un contacto íntimo con la superficie del cristal, tales como una tela de superficie áspera, pueden hacerse absorber más, aumentando el número de reflexiones internas en forma análoga al incremento en el espesor óptico en los exámenes por transmisión.

4.5.4. Pirólisis.

Cuando todas las técnicas de preparación y examen de las muestras que se han discutido fallan, se puede someter a las muestras a la pirólisis o destilación seca, y estudiar por espectroscopía infrarroja las fracciones resultantes. En este caso, se toma un gramo, o menos, del material ya fragmentado y se deposita en un tubo de ensaye de vidrio de borosilicato. El tubo se sostiene en posición horizontal mientras el extremo cerrado se coloca en una flama. Las fracciones se colectan

alrededor del cuello del tubo y de ahí que pueden transferirse fácilmente a un cristal de sal para su estudio.

La pirólisis controlada en equipos contruídos ex-profeso, es más reproducible y permite también, el muestreo de vapores.

Se ha encontrado que en un gran número de casos, los espectros de los pirolizados se asemejan a los de sus compuestos originales. Pero aún cuando ésto no suceso, los espectros son muy reproducibles y, por esta razón pueden usarse como referencia. Los poliuretanos han sido identificados por pirólisis de polímeros desconocidos: las fibras utilizadas en la fabricación de bombas, dan lugar a productos de pirólisis muy característicos.

4.5.5. Espectrofotometría IR acoplada a cromatografía de gases.

Las fracciones que eluyen de un cromatógrafo de gases, CG, pueden ser colectadas y analizadas como muestras líquidas o examinarse mientras eluyen del cromatógrafo por técnicas de "detención del flujo" o "al vuelo". La colección requiere de cierta habilidad para la manipulación de cantidades pequeñas de muestra, 10-100 μg , por lo que resulta menos atractiva que los métodos in situ, pero con estos procedimientos no se pueden analizar muestras compuestas. No obstante, tiene la ventaja de producir espectros de un modo directo que son comparables a los que figuran en los archivos de referencia. Normalmente, las fracciones son tratadas como vapores a 180-200°C.

Los métodos de "detención del flujo" o de "captura de vapores" pueden ser aplicados en espectrofotómetros convencionales. De ordinario, la sensibilidad es inadecuada para constituyentes menores, pero puede mejorarse mediante un diseño especial de cromatógrafo optimizado para el muestreo IR. En este caso, el volumen de muestra que se inyerta es mayor, $\leq 100 \mu\text{l}$, y se logra una buena separación de componentes operando a una presión de 120 N/cm^2 (N = Newton) en todo el sistema. La caída de presión en la columna es relativamente pequeña, Ba-

jo las condiciones usadas, el detener el flujo del gas no degrada la resolución de la separación.

Las mediciones "al vuelo" exigen el uso adecuado de un espectrofotómetro dispersivo de barrido rápido o uno de interferencia. La mejor sensibilidad se alcanza cuando las dimensiones de la "celda", velocidad de flujo y tiempo de barrido, se optimizan.

Los espectrofotómetros dispersivos de barrido rápido son mejores que los espectrofotómetros convencionales infrarrojos debido a que ya no presentan la limitación de una respuesta lenta. Estos equipos de alta velocidad son necesarios para los estudios cinéticos y para la identificación continua de los constituyentes de una corriente fluída, por ejemplo, es conveniente poder hacer el espectro de absorción del efluente de un cromatograma en fase gaseosa cuando se va eluyendo, en vez de hacerlo en las fracciones que se recogen separadamente.

Los espectrofotómetros de barrido rápido requieren ya sea de un semiconductor enfriado o un detector piroeléctrico.

Un aparato disponible en el mercado con un detector piroeléctrico puede registrar un espectro de 2.5 a 1.5 μm , en aproximadamente un segundo. Está diseñado para ser conectado directamente a un cromatógrafo de gases, de modo que el gas transportador llene la celda de referencia mientras que el efluente de la columna pase a través de la celda analítica. Los espectros resultantes poseen una resolución totalmente adecuada para los fines de la identificación.

En los espectrofotómetros interferométricos, los campos eléctricos y los campos magnéticos instantáneos en cualquier punto, serán la resultante de las frecuencias individuales debido a que la energía radiante consta de una sucesión de ondas electromagnéticas, generalmente con muchas frecuencias superpuestas. Por lo tanto, en principio, debe ser posible recuperar toda la información transportada por un solo haz, simplemente dejándolo que incida en un detector y grafi-

cando su respuesta como función del tiempo. El problema con este enfoque directo es que los campos alternantes, medibles en unidades de 10^{14} Hz, son demasiado rápidos en muchos órdenes de magnitud para poderlos seguir con cualquier detector conocido.

El problema de la velocidad puede solucionarse con el uso de un interferómetro, figura 4.14. La luz de la fuente es alineada por la lente L y dividida en dos partes iguales por el divisor de rayos BS. Los rayos son reflejados de nuevo por los espejos planos M_1 y M_2 , y algunas partes de los dos rayos finalmente inciden en el detector. Si los dos espejos M_1 y M_2 están a la misma distancia de BS el detector registrará los mismos campos electromagnéticos variables con el tiempo, que hubiera captado sin necesidad del interferómetro, pero ahora tendrán solamente la mitad de la intensidad. Si se mueve el espejo M_2 hacia la derecha sobre el eje óptico, las fases de los dos haces que alcancen al detector diferirán produciéndose una interferencia. El retraso de la fase para un aumento dado en la longitud de la trayectoria depende de la longitud de onda de la radiación y lo capta el detector como una serie de sucesivos máximos y mínimos de intensidad.

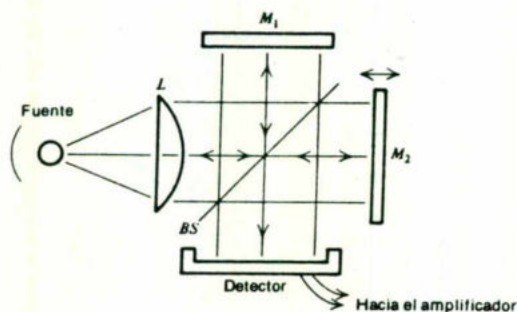


Fig. 4.14. (XV, Cap.5, Pag.129). Interferómetro de Michelson, tal como se usa en un espectrómetro con Transformadas de Fourier.

Para que este aparato se pueda usar como espectrofotómetro, se hace mover el espejo M_2 a una velocidad constante a través de una distancia que resulte en comparación con la longitud de onda. Esto ocasiona que la respuesta del detector oscile a una velocidad que depende de la velocidad con que se mueve el espejo y de la longitud de onda de la radiación.

Idealmente, la radiación monocromática debe producir una onda que sea función del coseno, ya que las dos trayectorias ópticas se desvían de la igualdad, coseno en vez de seno, pues la amplitud es máxima con una desviación de cero. Las figuras 4.15a y b, muestran estas curvas - para dos frecuencias monocromáticas. Si las dos frecuencias entran juntas al interferómetro se obtendrá la curva c. Prolongando las consecuencias de este enfoque sintético se producirán grandes complicaciones en los espectros, véase la figura 4.16. Sin embargo, se deduce que cualquier combinación de frecuencias con sus amplitudes correspondientes producirá un interferograma único que contendrá toda la información espectral de la radiación original.

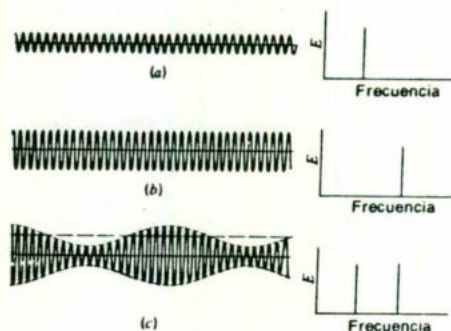


Fig. 4.15. (XV, Cap.5, Pag.129). Comparación entre la información obtenida en el campo del tiempo, izquierda, y en el de la frecuencia, derecha. (a) Primera onda coseno, ν_1 ; (b) Segunda onda coseno, ν_2 ; (c) Ambas frecuencias presentadas simultáneamente.

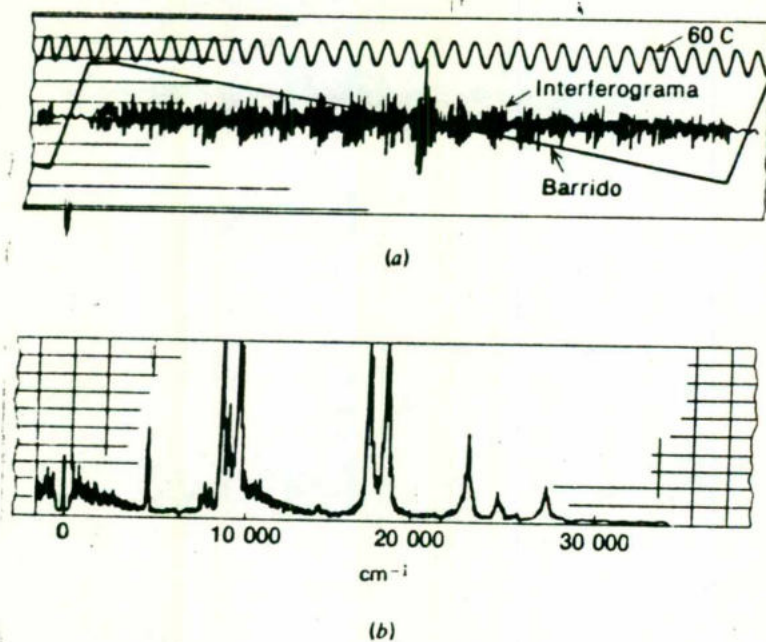


Fig. 4. 16. (XV, Cap.5, Pag.130). (a) Interferograma y (b) espectro - del mismo compuesto orgánico. La curva seno arriba de (a) es la curva de referencia para la calibración; la línea - inclinada marcada como "barrido" sigue el movimiento del espejo.

Los interferogramas obtenidos con la técnica anterior no pueden - ser interpretados sin ayuda electrónica, lo que significa que es nece- sario tener una microcomputadora digital. Desde un punto de vista ma- temático, el interferograma es la Transformada de Fourier del espec- tro, de modo que la tarea de la computadora consiste en aplicar la -- Transformada inversa de Fourier.

La espectroscopía interferométrica o Transformada de Fourier, co- mo se describe aquí, tiene una gran ventaja sobre las técnicas conven- cionales, pues desde la fuente hace uso de todas las frecuencias en - forma simultánea, en vez de sucesivamente, como sucede en un instru- mento de barrido, a esta ventaja se le conoce como "ventaja Fellgett"

en honor al científico que primero la describió.

Puede mostrarse que la ventaja Fellgett se traduce en un mejoramiento de la relación señal-ruido de \sqrt{M} , en donde M es el número de elementos de resolución deseado en un espectro en particular. Además de la ventaja Fellgett, el método interferométrico también tiene una sensibilidad muy aumentada debido a la gran cantidad de radiación que entra en el sistema sin rendija.

Existen varios instrumentos de este tipo en el mercado. El diagrama óptico de uno de ellos se muestra en la figura 4.17.

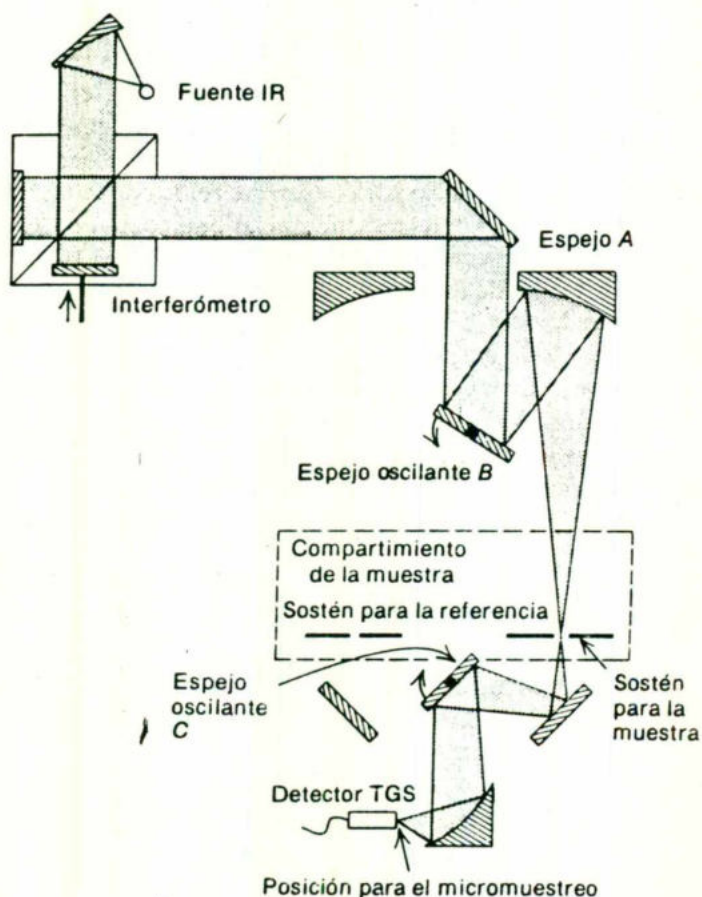


Fig. 4.17. (XV, Cap.5, Pag.130). Diagrama óptico de un espectrómetro con Transformada de Fourier, Modelo FTS-14.

4.5.6. Espectrofotometría IR acoplada a HPLC.

La Cromatografía de líquidos de alta presión, HPLC, es un método instrumental que tiene suma importancia y si se acopla a un método espectrofotométrico como el infrarrojo, resulta una técnica de grandes alcances.

Los principios de la HPLC, son en realidad los mismos que para la Cromatografía de Gases, CG, lo que cambia es la fase móvil, ya que en este caso es líquida en vez de gaseosa. La fase estacionaria puede ser un sólido o un líquido que cubra un soporte sólido. Los mecanismos encargados de la distribución entre las fases son la adsorción en la superficie, la distribución entre las fases, el intercambio iónico, las solubilidades relativas y los efectos estéricos.

La primera vez que la cromatografía se estudió como herramienta analítica, fue para separar materiales naturales como los pigmentos vegetales en solución. La cromatografía líquida estuvo relegada por muchos años debido al tremendo éxito de la de gases. Sin embargo, en la actualidad ha cobrado un nuevo auge como resultado de la aplicación de diseños modernos. La HPLC es un sistema instrumental más complejo que la CG, pero tiene la ventaja de que opera a temperatura más baja; el rango se limita obviamente con los puntos de congelación y de ebullición del disolvente. Actualmente se reconoce que aproximadamente el 20% de los compuestos de la naturaleza, se pueden analizar por CG y el 80% por HPLC.

En la Figura 4.18 se muestra el diagrama de flujo de un instrumento versátil para la HPLC. Los dos depósitos, A y B, para los disolventes están provistos de una cámara desgasificadora que elimina el aire disuelto. Los dos líquidos se mezclan, o se toma sólo uno de ellos, al colocar adecuadamente la válvula mezcladora. Esta válvula puede programarse con un motor de velocidades, de modo que las proporciones de los dos disolventes puedan cambiarse durante el proceso de una separación cromatográfica si así se desea. El líquido mezclado se bom--

bea a alta presión a través del empaque protector situado en una cámara a temperatura controlada.

El líquido pasa primero a través del tubo de la bobina, que lo acondiciona a la temperatura de trabajo, y después por una precolumna empacada con el mismo soporte y fase líquida que la columna analítica.

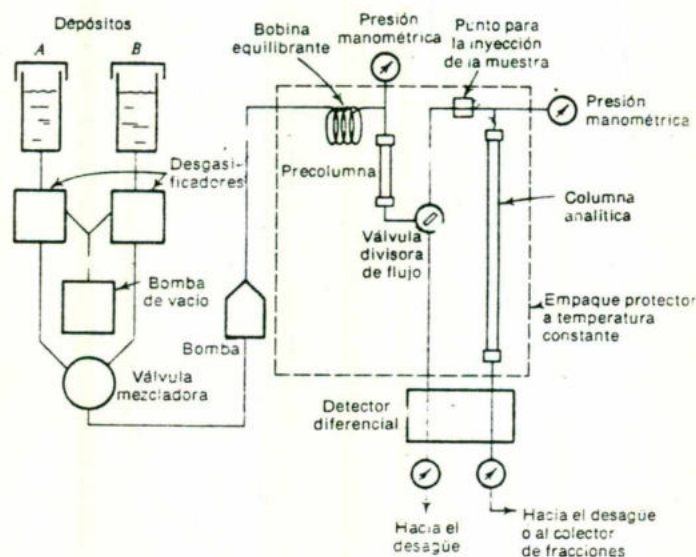


Fig. 4.18. (XV, Cap. 20, Pag.412). Diagrama de flujo para un cromatógrafo líquido común.

La muestra se introduce entre la precolumna y la columna analítica por medio de una jeringa o con una válvula tipo loop, como en la CG. El efluente de la columna pasa a un detector o puede ser desviado cuando se utiliza la técnica de colección de fracciones, figura 4.18.

El material de referencia para el detector consta de una parte -- del disolvente tomada de la corriente principal un poco antes de la inyección de la muestra.

En la figura 4.19 se muestran diagramas de bloques con diferentes sistemas HPLC de una manera sintetizada.

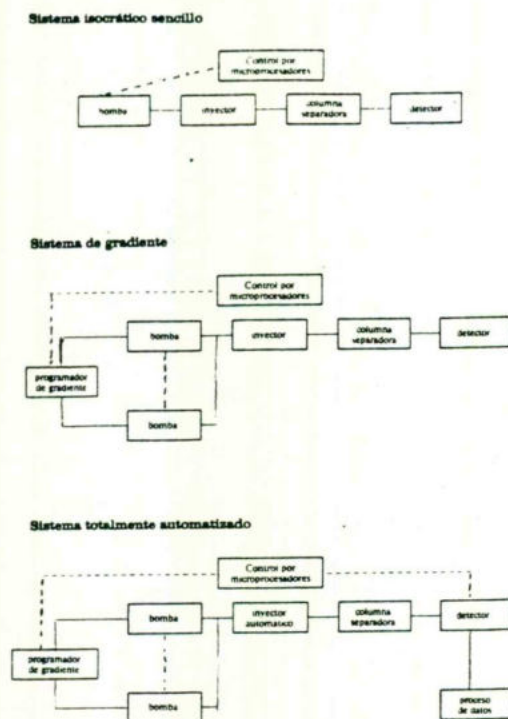


Fig. 4.19. (XVIII, Sección 13, Pag.36). Diagramas de bloques con diferentes sistemas HPLC: (a) Sistema isocrático sencillo, (b) Sistema de gradiente y (c) Sistema totalmente automatizado.

La HPLC enfocada a la industria farmacéutica es de gran aplicación como método analítico. Los avances y novedades de la tecnología de cromatógrafos y detectores, columnas empacadas y adsorbentes, han contribuido en gran medida a que sea posible analizar casi todas las muestras farmacéuticas.

Resultan especialmente ventajosas las siguientes propiedades de la HPLC:

- A menudo es posible emplear directamente las muestras acuosas o no acuosas.
- Selectividades altas a ciertos problemas específicos.
- Alto grado de automatización del método en conjunto, apto para trabajos rutinarios, y buena reproducibilidad de los resultados.
- Gran sensibilidad de detección debido a detectores específicos, por ejemplo, detección electroquímica/detección de reacciones.
- Flexibilidad tanto para el análisis del fármaco en todas sus formas de presentación como para la medida de la farmacocinética.

Los campos de aplicación de la HPLC importantes en el análisis farmacéutico son:

- Control de síntesis y aislamiento de sustancias naturales, extracción de plantas, procedimientos de producción microbiológica, etc.
- Estudio de la farmacocinética -absorción, biodisponibilidad y degradación- y metabolización -oxidación, reducción, hidrólisis o metilación/acilación-.
- Examen de la estabilidad; estabilidad por ejemplo, frente al agua, ácidos, bases, oxígeno, luz, temperatura, etc.
- Controles de producción en productos brutos y terminados.
- En el marco del ensayo clínico y control de terapéutica, por ejemplo, investigaciones farmacológicas y toxicológicas, etc.

5. INTERPRETACION DE ESPECTROS.

5.1. NOTAS PRELIMINARES.

La interpretación de los espectros en el infrarrojo, constituye un reto al analista. Aunque ciertos detalles del espectro pueden vincularse inmediatamente a la composición de la muestra, el espectro contiene una información tan vasta, que incluso los espectroscopistas más experimentados utilizan sólo una fracción de ella. Es más, los espectros muestran un comportamiento "anómalo" en el sentido de que las intensidades registradas de las bandas no son proporcionales a las concentraciones de los grupos que les dan origen, y los corrimientos de las frecuencias de grupo son determinados por influencias sólo parcialmente comprendidas. A pesar de todo, resulta muy estimulante que aún los más novatos en el campo pueden identificar sin equivocación un material -- desconocido, comparándolo con el de otro bien caracterizado. Además, -- conforme uno se familiariza más con la interpretación, se encuentra -- que la técnica puede ayudar a solucionar problemas estructurales difíciles o imposibles de trabajar por otros medios.

Si bien, la identificación de materiales desconocidos y la determinación de la estructura molecular se tratan casi siempre como aspectos separados, en la práctica hay que enfrentarse a una misma cuestión, -- pues a veces, el primer punto se resuelve en el segundo.

Desde la perspectiva de la identificación, se le llama material -- desconocido al tipo usual de muestras que se encuentran en un laboratorio de análisis de rutina. Por conveniencia, debe suponerse que en este caso, todas las muestras son mezcladas o, en el mejor de los casos, son muestras impuras.

Por otra parte, la determinación estructural se realiza sobre muestras que han sido cuidadosamente purificadas, es virtualmente imposi-- ble deducir la información estructural partiendo de una mezcla. Tam--- bién es necesario obtener datos espectrales que sean lo más completos

posible, por ejemplo, espectros de absorción IR en un amplio rango de longitudes de onda junto con datos Raman y de depolarización. En ciertos casos habrá que echar mano de los estudios de corrimientos en disolvente, de los contornos de las bandas en el estado de vapor, y otras técnicas auxiliares.

5.1.1. Identificación de materiales desconocidos.

No es posible dictar "recetas" para la caracterización de materiales desconocidos. Sólo es posible sugerir alternativas, que a juzgar por la experiencia, pueden tener alguna probabilidad de éxito. Empero, hay que señalar que no todos los compuestos logran ser plenamente identificados. Muchas veces sólo se puede conseguir una identificación tentativa de los grupos funcionales mayoritarios.

Es bien sabido que las probabilidades de éxito crecen con la cantidad de esfuerzo dedicado a la resolución de un problema, aunque existen muchos casos en los que se llega a un punto en el que ya no es provechoso invertir más tiempo y esfuerzo. En ocasiones, la caracterización de los grupos funcionales más importantes presentes dará una salida satisfactoria al problema, esto es especialmente cierto cuando todo lo que se necesita saber es que ciertas estructuras o grupos están ausentes. Es evidente que en casos como éste, la identificación plena es un ejercicio útil. Visto así, el punto es: tener claro cuál es la naturaleza del problema y cuál es el uso que se dará a los datos obtenidos antes de emprender el ataque del mismo.

Si se supone que la espectroscopía IR es el método elegido para resolver un problema en particular, se puede hacer acoplo de una cantidad considerable de información pertinente antes de correr el espectro.

La apariencia y las propiedades físicas de la muestra son de importancia obvia, por ejemplo, es probable que un sólido incoloro y cristalino pueda caracterizarse mejor que un material coloreado y resinoso.

Los atributos tales como la viscosidad de fluídos, la solubilidad, el punto de fusión y el exámen microscópico, son ejemplos de información valiosa.

El comportamiento de un espécimen pequeño cuando se introduce en una flama, es una indicación de que si el material es orgánico o inorgánico y, en el primer caso, si hay algún anillo aromático. Cabe también la posibilidad de hacer uso de pruebas de flama más refinadas que permitan detectar la presencia o ausencia de compuestos organometálicos. Por lo que toca a los sólidos o líquidos volátiles, un análisis en cromatografía de gases arroja datos sobre la pureza del material.

No obstante, hay que recalcar que la aparición de un solo pico en el cromatograma no significa necesariamente la presencia de una muestra pura debido a que la superposición de picos y residuos no volátiles ocurre con mayor frecuencia de lo que los analistas sospechan.

El "historial" de la muestra es otro aspecto a considerar a la hora de la identificación. El conocimiento de todos los reactantes y las condiciones de reacción, o el tratamiento de la muestra previamente a su recepción, puede contribuir a que un problema difícil se haga fácil de resolver. A todo ésto, habrá que agregar que si la muestra ha sido estudiada con anterioridad por otros analistas, hay riesgo de que el material este contaminado.

Luego que la muestra se ha "corrido" por alguna de las técnicas a las que se ha hecho alusión, hay que examinar el espectro de manera crítica.

Se puede suponer que una muestra es de constitución inorgánica --- cuando no es posible solubilizarla en disolventes orgánicos, pero habrá que proceder con cautela porque no siempre es fácil reconocer un compuesto inorgánico basándose sólo en su espectro, especialmente si se prepara como suspensión en aceite mineral puesto que la absorción del aceite enmascara partes del espectro que son fundamentales para la identificación. Por otra parte, las bandas de absorción de las espe---

cies inorgánicas suelen ser amplias, aunque no siempre sucede así.

Las vibraciones alargamiento-acortamiento del hidrógeno son muy reveladoras de la clase de compuesto(s) presente(s). El escrutinio de la intensidad y la posición de las bandas de absorción del enlace CH, pone de manifiesto si una muestra que se corre como dilución estándar es alifática, aromática, o ambas a la vez. Además de ésto, el espectro -- puede dar una idea de las cantidades de cada tipo de estructura.

Enseguida se discutirán los métodos de análisis espectral que el - espectroscopista utiliza. Para hacer una interpretación adecuada, primeramente se divide la región del infrarrojo en sus tres zonas básicas:

a) Infrarrojo cercano.

En esta posición del espectro se disponen de muchas bandas de absorción que resultan ser sobretonos armónicos de bandas fundamentales y - bandas combinadas que suelen estar asociadas con átomos de hidrógeno, entre éstas figuran los primeros sobretonos de las vibraciones de alargamiento-acortamiento de los enlaces O-H y N-H cerca de los 7140 cm^{-1} y de los 6667 cm^{-1} , respectivamente; bandas de combinación causadas -- por alargamientos-acortamientos del C-H y vibraciones de deformación - atribuibles a grupos alquilo a 4548 cm^{-1} y 3850 cm^{-1} . El uso de capas más gruesas de muestra, 0.5-10 mm, permiten la compensación de las débiles absorptividades molares distintivas en este intervalo de frecuencias. Estas radiaciones pueden ser aprovechadas empleando óptica de -- cuarzo, fuentes de emisión más intensa y detectores para el infrarrojo cercano más sensibles que sus homólogos para las porciones media y lejana. El infrarrojo cercano es muy útil para el análisis cuantitativo.

La espectrofotometría en el IR cercano es una poderosa herramienta en la investigación de mezclas de aminas aromáticas. Las aminas aromáticas primarias se caracterizan por un par de bandas relativamente intensas en la vecindad de los 5076 y 6711 cm^{-1} . La banda de 5076 cm^{-1} - es de combinación de los modos de alargamiento-acortamiento y deforma-

ción del N-H, en tanto que la localizada a 6711 cm^{-1} es el primer sobretono de la vibración simétrica de alargamiento-acortamiento del N-H.

Las aminas secundarias producen una banda de sobretono pero no absorben apreciablemente en la región de combinación. Estas diferencias en la absorción constituyen la base de métodos analíticos cuantitativos rápidos. Normalmente, los análisis de aminas se llevan a cabo en soluciones al 1% en CCl_4 y celdas de 10 cm de espesor óptico.

Las aminas terciarias no muestran una absorción significativa en este rango de frecuencias. Las bandas de sobretono y combinación de las aminas se corren a frecuencias cercanas a 6578 y 5000 cm^{-1} , respectivamente. La interferencia debida al primer sobretono de la vibración de alargamiento-acortamiento del O-H a 7142 cm^{-1} no es problema para los equipos modernos de infrarrojo cercano de alta resolución.

b. Infrarrojo medio.

La posición media del IR es la más rica en correlaciones útiles.

Los espectroscopistas reconocen aquí dos regiones mayores: la región de los grupos funcionales, $4000-1300\text{ cm}^{-1}$, y la región de la huella dactilar, $1300-600\text{ cm}^{-1}$. En la región de los grupos funcionales -- las bandas de absorción más prominentes están asociadas a unidades vibracionales que constan de sólo dos átomos de una molécula, es decir, unidades que dependen en mayor o menor grado del grupo funcional absorbente y no de la estructura molecular completa. Sin embargo, las diferencias estructurales entre las especies se expresan a través de cambios pequeños pero significativos.

Al intentar extraer la información de un espectro infrarrojo, primero se tiene que atender y asignar frecuencias a las bandas más sobresalientes.

1. La región NH-OH; $2500-4000\text{ cm}^{-1}$.

En este intervalo, la absorción es característica de vibraciones de alargamiento-acortamiento del hidrógeno con elementos de masa 19 o menor. Por consiguiente, a menos de que haya asociación intramolecular pronunciada debida a puentes de hidrógeno, se pueden observar las bandas de absorción de enlaces OH y NH libres cuando la muestra se diluye en un disolvente inerte. Con una dispersión y una exactitud en frecuencia moderadamente buenas, es factible distinguir -OH de -NH o NH₂ e incluso se puede discriminar entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios.

Una banda débil en esta región puede ser el primer sobretono de una absorción del enlace C=O, o puede deberse a una pequeña cantidad de agua, el agua libre en CCl₄ absorbe a 3700 y 3620. Los ácidos se reconocen con facilidad por su amplia absorción irregular que se extiende hasta 2000 cm⁻¹ o frecuencias aún más bajas.

2. La región de alargamiento-acortamiento del CH: 2800-3300 cm⁻¹.

La frecuencia más alta para la absorción de un enlace CH, corresponde a la unidad -C≡C-H a 3200-3300 cm⁻¹. El hidrógeno, acoplado a otro átomo de masa mayor a 19, da lugar a una banda que se superpone a esta región del triple enlace. Los grupos aromáticos e insaturados acusen absorciones alrededor de los 3100 cm⁻¹. Los anillos muy tensionados elevan las frecuencias de absorción del CH a este rango. La mayoría de los compuestos alifáticos absorben a 2800-3000 cm⁻¹, y el coeficiente de absorción molecular es proporcional a la longitud de la cadena para los alcanos de cadena recta. Los grupos metoxi o CH₃N absorben a 2780-2832 y los grupos -CH₂O- dan origen muchas veces a una banda débil o frecuencias inferiores a los que ordinariamente ocurre el alargamiento-acortamiento del CH. Tanto los aldehídos aromáticos como los alifáticos absorben de manera distintiva a 2700-2775 cm⁻¹

3. La región de la "ventana": 1850-2700 cm^{-1} .

Las bandas que se presentan en esta área, típicamente transparente, son muy evidentes y por lo regular es fácil deducir su origen. Entre estas bandas destacan las debidas a sales hidrocioradas de aminos, las que exhiben un patrón complejo a 2000-2800 cm^{-1} , de SH a 2540-2590 cm^{-1} , de PH a 2275-2440 cm^{-1} , de $\text{-C}\equiv\text{N}$ a 2220-2260 cm^{-1} , de SiH a 2090-2260 cm^{-1} , de $\text{-C}\equiv\text{C-}$ a 2100-2260 cm^{-1} , de $\text{-N}\equiv\text{C}$ a 2110-2150 cm^{-1} , y de $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ cerca de 1950 cm^{-1} .

4. La región de la doble ligadura: 1430-1950 cm^{-1} .

Entre los grupos con doble ligadura más comunes que absorben en esta región, se encuentran los carbonilos. Es también que probablemente sea la clase de grupo absorbente en el infrarrojo que más se ha estudiado.

Ciertas estructuras pueden ser diferenciadas simplemente por la posición de la banda de alargamiento-acortamiento del $\text{C}=\text{O}$, pero la superposición es tan común, que por lo regular resulta demasiado arriesgado asignar las frecuencias características si no se recurre a otras regiones del espectro. Como se ha hecho notar, los ácidos orgánicos, y usualmente los aldehídos, son fácilmente identificables a través de la banda de su carbonilo y de las absorciones en las regiones del OH y del CH, además de la vibración de alargamiento-acortamiento del CO, los ésteres absorben también fuertemente alrededor de los 1200 cm^{-1} en virtud de la vibración de alargamiento-acortamiento del C-O-R. Las cetonas también producen bandas de intensidad media a 1000-1370 cm^{-1} . Una absorción fuerte a 1540-1650 cm^{-1} es sugestiva de un carbonilo ionizado, por ejemplo, en sales metálicas de ácidos orgánicos, de una deformación en el plano de un NH en aminos, de un alargamiento-acortamiento del $\text{N}=\text{O}$ en nitratos, o de un alargamiento-acortamiento del $\text{C}=\text{O}$ en am-

bas. Nuevamente, la consideración de otras regiones es esencial para determinar el origen de la absorción.

Las absorciones de alargamiento-acortamiento del C=C alifático -- caen en el intervalo de 1630-1690 cm^{-1} , a menos que haya fluór en uno o ambos carbonos. En este caso, la absorción se mueve hacia las altas frecuencias, y el número de átomos de fluór puede correlacionarse con la posición de la banda. Los halógenos más pesados recorren la banda a frecuencias más bajas, puesto que, como se mencionó con anterioridad, el alargamiento-acortamiento del C=C involucra también una deformación del CH. La posición de esta banda y los modos asociados de deformación fuera del plano en las proximidades de los 800-1000 cm^{-1} -- ofrecen una valiosa información estructural. Los compuestos aromáticos con bajo grado de sustitución, dan lugar a tres, cuatro con buena resolución, bandas angostas en el espacio comprendido entre los 1450-1650 cm^{-1} . Acompañando a éstas, hay absorciones menores en torno a -- los 1000-1200 cm^{-1} , y las características deformaciones fuera del plano del hidrógeno a 670-900 cm^{-1} . Las especies aromáticas con alto grado de sustitución absorben con intensidad variable cerca de los 1400 cm^{-1} . Usualmente, el número y la posición de los sustituyentes puede inferirse por exámen del patrón a 670-900 cm^{-1} , o bien, del análisis de las bandas de absorción de sobretono y de combinación a 1660-2000 cm^{-1} . Se requiere de concentraciones diez veces mayores de los normal para observar estas bandas de alta frecuencia.

5. La región de la huella dactilar: 1300 cm^{-1} y frecuencias menores.

Los rasgos más sobresalientes de esta región son las absorciones de alargamiento-acortamiento debidas a enlaces simples y a las vibraciones de deformación, frecuencias del esqueleto, de los sistemas poliatómicos, y que involuozran movimientos de enlaces que unen un grupo sustituyente al resto de la molécula. El número y la forma de las ban

das es muy grande como para intentar la asignación individual, pero -- vistas como colectivo significan una gran ayuda para la identificación.

Además del patrón característico que cada especie química evidencia en esta región, se encuentran varias frecuencias de grupo muy útiles.

Algunas vibraciones importantes del C-H se localizan en este espacio. La vibración de tierra del metileno en alcanos se localiza cerca de los 1467 cm^{-1} . El modo de deformación asimétrico del CH_2 cae en las inmediaciones de los 1460 cm^{-1} , pero su deformación simétrica debe buscarse cerca de los 1380 cm^{-1} , y es favorable para la identificación.

Otros movimientos característicos del CH son las vibraciones fuera del plano del hidrógeno en compuestos aromáticos e insaturados.

En esta región ocurren correlaciones adicionales bien conocidas entre las que figuran la vibración de alargamiento-acortamiento del CF cerca de 1200 cm^{-1} , las bandas de alargamiento-acortamiento del C-O y de deformación del OH en alcoholes a $1000\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$, la de alargamiento-acortamiento del P=O alrededor de los 1200 cm^{-1} , la de alargamiento-acortamiento del SiO a $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ y las debidas a las vibraciones de alargamiento-acortamiento del CCl en la vecindad de $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

c) Infrarrojo lejano.

En el intervalo de frecuencias en el que se ubican las vibraciones de deformación de C, N, O y F con átomos de masa superior a 19, y movimientos adicionales de deformación en sistemas cíclicos o insaturados.

Las vibraciones moleculares de baja frecuencia propias del infrarrojo lejano son particularmente sensibles a cambios en la estructura global de la molécula. Cuando se estudia la conformación de la molécula como un todo, las bandas del IR lejano difieren, a menudo, de manera predecible, de acuerdo con las formas isoméricas del mismo compuesto básico. Las frecuencias de grupo de los compuestos organometálicos son susceptibles de variación como una función del átomo o ion metáli-

co, y ésto también es ventajoso en el análisis de enlaces de coordinación. Es más, esta región es especialmente importante en la investigación de compuestos organometálicos o inorgánicos cuyos átomos son pesados y cuyos enlaces tienden a ser más bien débiles.

Los espectroscopistas tienen por costumbre aprenderse las correlaciones que son sólo de utilidad al campo de su interés, lográndose así formar en poco tiempo opiniones sobre la naturaleza de los materiales con los que tienen que trabajar.

El siguiente paso consiste en buscar en el archivo de referencia los espectros de los compuestos sugeridos como posibles candidatos luego de la revisión del espectro y otras evidencias. En el caso de que no se diera con el compuesto más probable de inmediato, puede iniciarse una búsqueda en la "biblioteca" de espectros IR, utilizando de preferencia, un sistema computarizado de recuperación que entregue en forma impresa una lista de candidatos en orden de probabilidad. Si esta operación tampoco produjera los resultados esperados, queda aún la alternativa de inspeccionar críticamente los espectros de estructuras relacionadas. En estas circunstancias, es deseable obtener datos adicionales provenientes del análisis químico u otros métodos. Una determinación del peso molecular puede reportar grandes beneficios. En muchos casos, un tratamiento químico, por ejemplo, la saponificación de un éster puede ser una tarea necesaria.

El procedimiento descrito en estos últimos párrafos, conforma la etapa crítica en el transcurso de la identificación, y es el momento en el que el espectroscopista debe echar mano de su experiencia e intuición química para deducir una estructura química que encaje con datos recogidos.

El proceso completo se representa esquemáticamente en la figura 5.1.

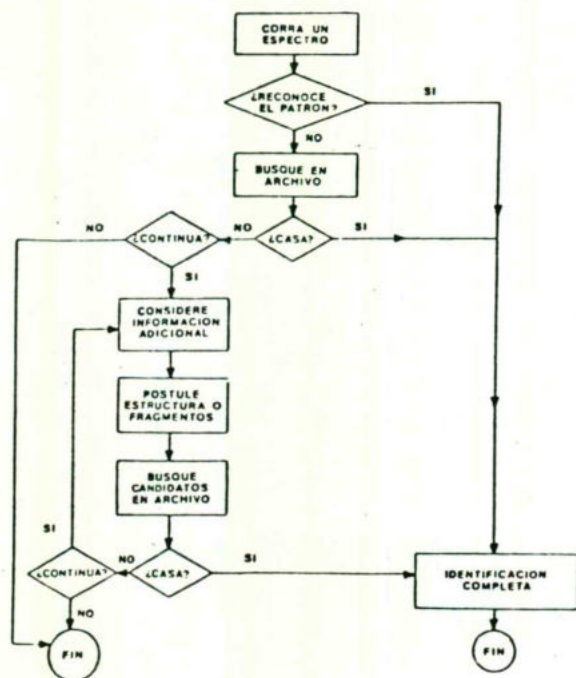


Fig. 5.1. (V, Cap.D, Pag.388). Diagrama de flujo del procedimiento usado por los espectroscopistas para la identificación de un compuesto desconocido.

5.1.2. Análisis de mezclas.

Ocasionalmente, los espectros de mezclas pueden ser interpretados mediante el recurso de las técnicas de búsqueda por computadora. Deben haber más de dos o tres componentes, y en el supuesto de que sus espectros estén incluidos en el archivo de referencia, la identificación debe ser factible a través del acertado uso de la información concerniente a la presencia y la ausencia de bandas. Los usuarios de

equipos basados en interferometría, y así como los de dispersión que estén apoyados con una base de datos en cuya memoria se hayan ingresado los espectros de referencia, pueden hacer uso de una técnica conocida como sustracción de absorbancias o "descortezado" espectral, en la que los espectros de referencia de los compuestos individuales son primeramente multiplicados por un factor de ajuste, y después son sucesivamente sustraídos del espectro de la mezcla, dejando solo los componentes no identificados.

A veces, los espectrofotómetros de doble haz, pueden usarse para cancelar ópticamente las bandas de un compartimiento mayoritario. La muestra impura se coloca en la trayectoria del haz de la muestra, el componente conocido se introduce en una celda de espesor variable, micrométrica, y se coloca en el paso del haz de referencia; el espesor de la celda se ajusta cuidadosamente para cancelar las absorciones de ese componente en la muestra.

En teoría, cuando se corre el espectro, sólo se registran las absorciones debidas a los componentes restantes. En la práctica, es probable que las interacciones moleculares, los efectos del índice de refracción y las desviaciones a la Ley de Beer contribuyen a producir espectros con trazos anormales. Asimismo, si el componente cuya absorción se desea cancelar, presenta bandas menores a $\sim 25\% T$, es posible que la plumilla sea incapaz de registrarlas aunque haya otras bandas en esa zona, pertenecientes a algún otro componente. A pesar de que los métodos de compensación sólo son de utilidad real en intervalos espectrales limitados, resultan muy convenientes para el "desenmascaramiento" de bandas de absorción en mezclas y soluciones.

La separación física de los componentes, por medio de cromatografía de gas o de líquidos, destilación, o extracción por disolvente, puede conducir a la obtención de resultados muy satisfactorios.

Para las mezclas constituidas por unos cuantos componentes, una separación parcial combinada con un "descortezado" espectral, permite

obtener espectros de los componentes puros sin necesidad de un conocimiento previo de su número o identidad. El método se basa en la determinación de la razón de los espectros de los componentes parcialmente fraccionados.

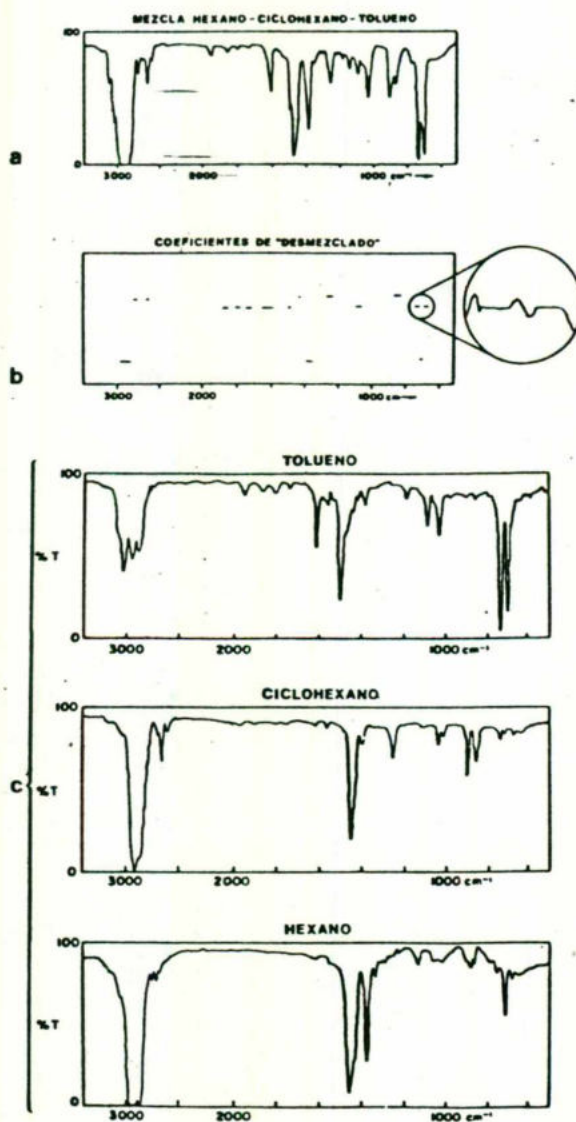


Fig. 5.2. (V, Parte 3, Pag.391). a) Espectro de una mezcla de tolueno-ciclohexano-hexano; b) Razón de las absorbancias de dos mezclas sucesivas después de evaporación parcial; c) Espectros resueltos por computadora de los componentes de la mezcla.

El procedimiento de fraccionamiento puede ser tan simple como una evaporación parcial de la mezcla, el paso de la muestra a través de un adsorbente sólido o la extracción o precipitación parcial .

Tampoco es necesario que la separación sea completa ni que se conozca el efecto sobre los materiales individuales.

En la figura 5.2 se ilustra un ejemplo en el que se aplica esta técnica. Primero se obtiene el espectro de una mezcla, figura 5.2.a; luego se deja evaporar por un tiempo, se vuelve a hacer un barrido y se deriva la razón de los dos espectros usando una computadora, y se procede a determinar el número de regiones planas de diferente altura, que es numéricamente igual al número de componentes, figura 5.2.b; finalmente, se averigua matemáticamente la forma del espectro de cada componente.

En la figura 5.2.c, se ilustran los resultados logrados en una mezcla de tolueno-ciclohexano-hexano.

Este procedimiento es más confiable cuando se usa un espectrofotómetro de interferencia acoplado a una computadora.

5.1.3. Uso de las cartas de correlación.

En muchos casos, la identificación de los compuestos se tiene que realizar mediante una disección, paso a paso, del espectro, operación en la cual las cartas de correlación brindan mucha ayuda, ya que su función consiste en sugerir las estructuras y los compuestos hacia los que podría dirigirse una investigación eventual. Las interpretaciones basadas únicamente en correlaciones de posición de las bandas, tal y como se obtienen de las cartas, conducen casi invariablemente a identificaciones erróneas.

Las cartas de correlación son una derivación natural de la existencia de las absorciones características de grupo en la región del infrarrojo. En estas cartas se muestra el rango de frecuencias más probable,

las que se han determinado empíricamente a partir de estudios realizados en un gran número de estructuras conocidas, cuando se sabe que un cierto grupo está presente. Puesto que la posición exacta de una frecuencia de grupo depende de muchos factores, los rangos de absorción pueden ser amplios y superponerse considerablemente.

Usadas con propiedad, las tablas de correlación son una valiosa ayuda en la caracterización de estructuras. Pero también pueden llevar a conclusiones erróneas si no se reconocen sus limitaciones. Por tanto, es importante tener presente las siguientes restricciones:

1. Por lo general, no es posible hacer determinaciones estructurales acertadas basándose sólo en las tablas de correlación. Debido a que los rangos de absorción se superponen, a que las frecuencias de grupo son susceptibles de corrimiento, y a que las cartas sólo reflejan las bandas más evidentes y características, el analista que intenta una interpretación mecánica, corre el riesgo de fallar.
2. El espectro del material estudiado debe ser obtenido bajo condiciones aproximadas a las usadas durante la recopilación de los datos de la carta. Para citar un ejemplo obvio, la mayoría de las cartas de correlación no pueden usarse con espectros en el estado de vapor ya que muchas frecuencias pueden caer fuera de los rangos normales a sus estados condensados.
3. Debe inspeccionarse el espectro como un todo y no como un conglomerado de absorciones aisladas siempre que se trate de hacer una interpretación. Los grupos carbonilo, por ejemplo, muestran un sobretono débil que puede ser fácilmente confundido con una traza de OH. Absorciones fuertes en las regiones de $690-870\text{ cm}^{-1}$ pueden indicar grupos aromáticos, pero salvo que se acompañen de las absorciones pronunciadas cercanas a los $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ y de 1100 cm^{-1} , es probable que se deban a algún otro grupo tal como CCl.
4. Las formas de las bandas y las intensidades relativas pueden tener

igual o mayor importancia que las posiciones de las bandas. Las bandas aromáticas son comúnmente afiladas, y las alturas relativas de las bandas a $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ dan idea del tipo de sustituyente sobre el grupo fenilo. La absorción del $\text{C}=\text{C}$ cerca de los 1650 cm^{-1} da un pico afilado que no debe confundirse con la banda de las amidas, absorción $\text{C}=\text{O}$, que se sitúa en el mismo lugar.

El espectroscopista experimentado es capaz de reconocer éstos y --
tros muchos casos.

5.1.4. Resumen.- Listado de pasos a seguir para la identificación de -- compuestos desconocidos.

A fin de optimizar la adquisición de la información pertinente del espectro, debe tratarse de reducir al mínimo los efectos generados por el disolvente y otras clases de interacción. Por tanto, las muestras --
deben tratarse de acuerdo con procedimientos bien establecidos y repro-
ducibles, de preferencia bajo la forma de soluciones en CCl_4 y CS_2 . --

Los materiales insolubles pueden ser preparados como películas por la técnica de la suspensión en aceite mineral, reflectancia interna --
múltiple, o por el método de la pastilla de KBr , según resulte más con-
veniente. Es importante evitar las elecciones caprichosas de la técni-
ca para la preparación de la muestra.

La identificación de los materiales desconocidos puede abordarse --
de la siguiente manera:

- 1) Determine que información es esencial acerca de la muestra y del --
uso que se vaya a hacer de dicha información.
- 2) Advierta las características obvias del material, tales como la for-
ma, el color, el olor y la solubilidad.
- 3) Consiga el "historial" de la muestra en la forma más completa que --
sea posible.
- 4) Corra el espectro IR.

- 5) Examine críticamente el espectro. Aplique sus conocimientos sobre las frecuencias de grupo y sus variaciones resultantes de cambios en la estructura molecular. Si dispone de ellos, use los datos espectroscópicos de RMN, UV y masas.
- 6) Compare los espectros de estructuras similares a las sugeridas en el paso anterior.
- 7) De no hallar correspondencia con los espectros manejados en el paso anterior, auxíliese de un sistema de recuperación de espectros para tratar de reconocer al compuesto problema; use el método de evaluación de las bandas.
- 8) Si le es propicio, aplique los procesos de separación que a su juicio sean los más acertados, y para cada componente, comience de nuevo a partir del paso 4).
- 9) Use las cartas de correlación para complementar la lista de los candidatos más probables.
- 10) Obtenga datos adicionales de otros análisis elementales; espectros de masas, Raman y de RMN, o pesos moleculares.
- 11) Postule un modelo que sea consistente con los datos espectrales y con las propiedades físicas y químicas encontradas.

6. MANTENIMIENTO PREVENTIVO.

6.1. INTRODUCCION.

Las pruebas en infrarrojo son relativamente rápidas, pero requieren de una calidad alta en la preparación de las muestras, ya que el resultado es alcanzado por comparación de gráficas.

Una vez comparados y detectados a los grupos funcionales, se pueden tener sus valores cualitativos y cuantitativos, que a su vez nos dan idea de la pureza y concentración de ellas.

Por estas razones es importante extremar los cuidados en la preparación de las muestras. Además, debido a que el infrarrojo es una región comúnmente empleada para estudios de la dinámica de las reacciones químicas a través de la detección de entidades químicas específicas que aparecen y desaparecen, y que son impresas en el espectrograma en función del tiempo.

De estas consideraciones se puede concluir que debe adquirirse una buena técnica de preparación de muestras y un amplio conocimiento del manejo de los parámetros variables del instrumento y que solamente a base de trabajar el propio instrumento, se adquiere esta habilidad.

En consecuencia, se pueden agrupar los errores debidos a técnicas y a instrumentación. Con relación a la preparación de la muestra se tiene:

- a) Muestra muy dispersa.
- b) Absorción del disolvente.
- c) Efectos químicos.
- d) Efectos físicos.
- e) Interferencias.
- f) Temperaturas.
- g) Presión inadecuada.
- h) Homogeneidad de las muestras.

Con respecto al instrumento se tiene:

- a) Longitud de la trayectoria del haz.
- b) Fugas por reflexión del haz.
- c) Longitud de onda del suministro.
- d) Efectos de la rendija.
- e) Geometría del haz.
- f) Magnitud o fuerza del haz.
- g) Ruido térmico y ruido electrónico.
- h) Fotometría, estado de espejos, rejillas, etc.
- i) Error de huella, ajuste incorrecto de parámetros.

Tomando como base lo enunciado anteriormente, se da esta guía de pruebas sencillas que el operador podrá realizar y que lo llevará a una mejor comprensión del fenómeno presentado, además de poder dialogar con el personal de servicio.

Las siguientes recomendaciones pueden variar debido a la marca, el modelo y las recomendaciones de los fabricantes, que deberán consultarse en los manuales respectivos.

A.- SENSIBILIDAD DEL DETECTOR.

- 1) Seleccione a 4000 cm^{-1} , cheque la indicación sobre la carta.
- 2) Solamente consérvese cerrado el obturador del haz de referencia.
- 3) Cuando la sensibilidad del detector está deteriorada, la absorción de vapor de agua o bióxido de carbono atmosférico decrece. Cuando la falla está aproximadamente por los 25 % a 1000 cm^{-1} , el detector deberá ser reemplazado.
- 4) Cuando el nivel de ruido es casi plano, indica que la energía que va al detector es apreciablemente constante, si la fluctuación o estas bajadas son de más o menos 50 % del promedio de nivel de ruido, son debidas a un mal ajuste de la leva de la rendija o a un mal funcionamiento de los filtros.

B.- PRUEBA DE PRECISION DEL NUMERO DE ONDA.

La precisión del número de onda puede checarse con la película de poliestireno, pero también se puede checar por las bandas de absorción del vapor de agua o bióxido de carbono en la modalidad de haz sencillo.

1) Instrucciones:

Registrar la película de poliestireno a velocidad de 6 minutos con amplificación de 1.

Compare el registro contra la gráfica estándar.

2) Especificaciones:

$\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ para el rango de $4000\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$ y $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ para el rango de $2000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$. Es importante tomar en cuenta que pueden variar según el modelo, por lo que deben consultarse las especificaciones del fabricante.

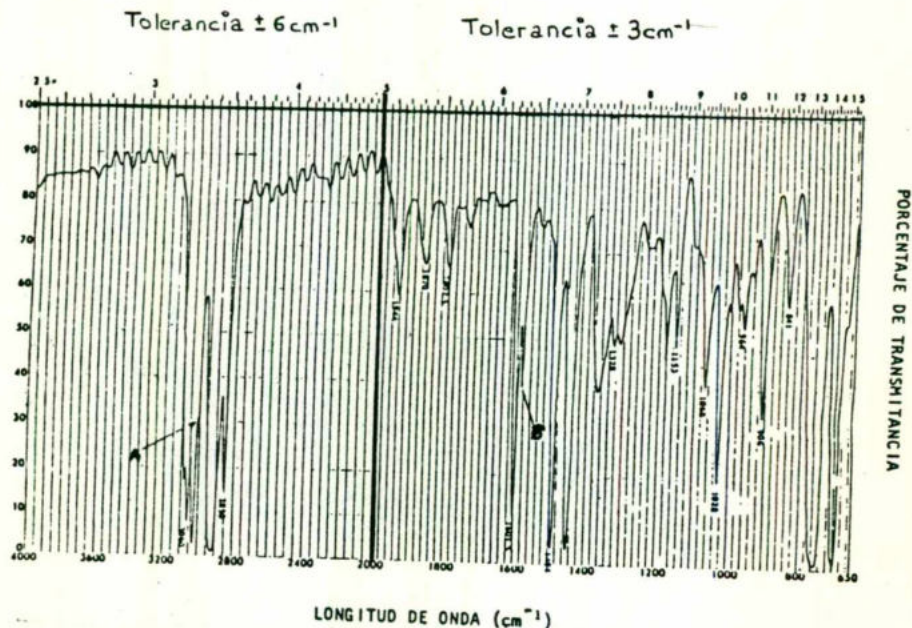


Fig. 6.1. (IX, Cap.8, Pag.48). Espectrograma del poliestireno.

- 3) Si está fuera de especificaciones requiere de ajuste interno que lo realizará un servicio especializado.

C.- PRUEBA DEL PROGRAMA DE RENDIJA.

- 1) Instrucciones:

Pruébese la precisión a 0% T y 100% T a 4000 cm^{-1} .

Colóquese el control de ganancia en "SB", haz sencillo, y obture el haz de referencia.

Velocidad de papel de 6 minutos, inspeccione el nivel de ruido.

- 2) Especificaciones:

El nivel de ruido de fondo debe estar dentro del 25% del promedio de las fluctuaciones, según especificaciones del fabricante puede variar el porcentaje, excepto para bandas de absorción causadas por vapor de agua o bióxido de carbono.

El nivel remanente de ruido deberá ser esencialmente uniforme y libre de picos de absorción.

- 3) Ajustes:

Cuando el nivel de ruido es mucho mayor que lo especificado a 1000 cm^{-1} , se aconseja que el detector sea reemplazado.

Las grandes fluctuaciones de nivel de ruido son causadas por deterioro del suministro de radiación, dislocación de la abertura, dislocación de la leva de la abertura de rendija o funcionamiento mecánico incorrecto de los filtros.

En la figura 6.2 se muestra un espectro de programa de rendija.

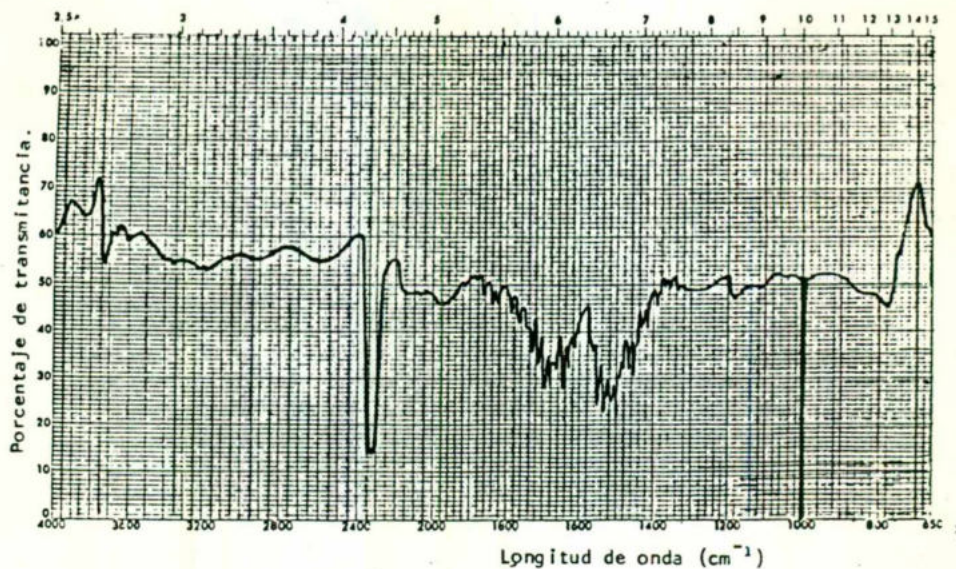


Fig. 6.2. (V, Cap.6, Pag.432). Espectro de programa de rendija, 6 minutos, del CO₂ y de vapor de agua del aire.

D.- PRUEBA DE BARRIDO DE LUZ.

1) Instrucciones:

Precisión a 0% T y 100% T con 4000 cm⁻¹.

Graficar transmitancia de placa de cuarzo, 1 mm, y placa de liF, 5 mm, con velocidad de 6 minutos y el control de ganancia en la posición 1.

2) Especificaciones:

El instrumento deberá tener menos que 0.5% de barrido de luz a - 1800-650 cm⁻¹.

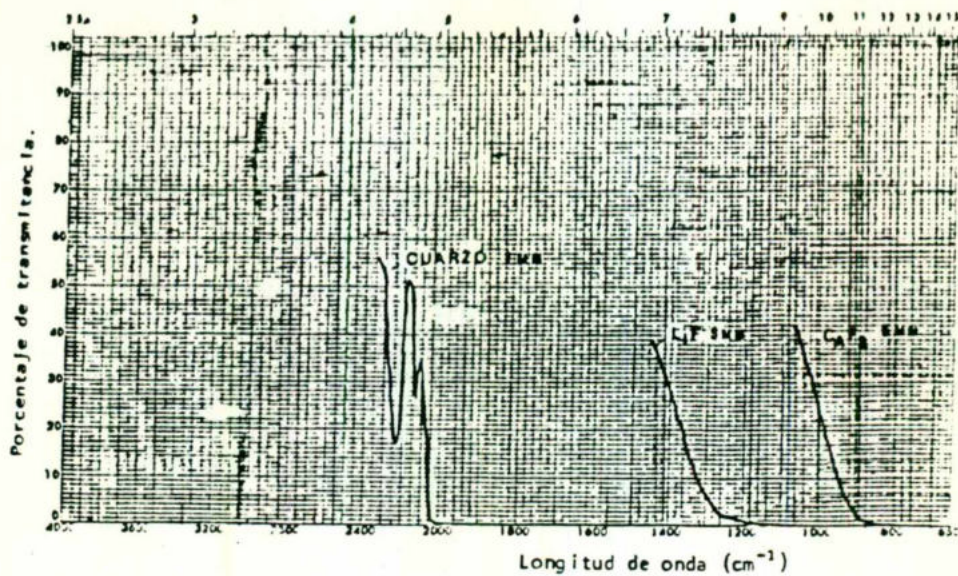


Fig.6.3. (IX, Cap.8, Pag.56). Espectro de barrido de luz, 6 minutos.

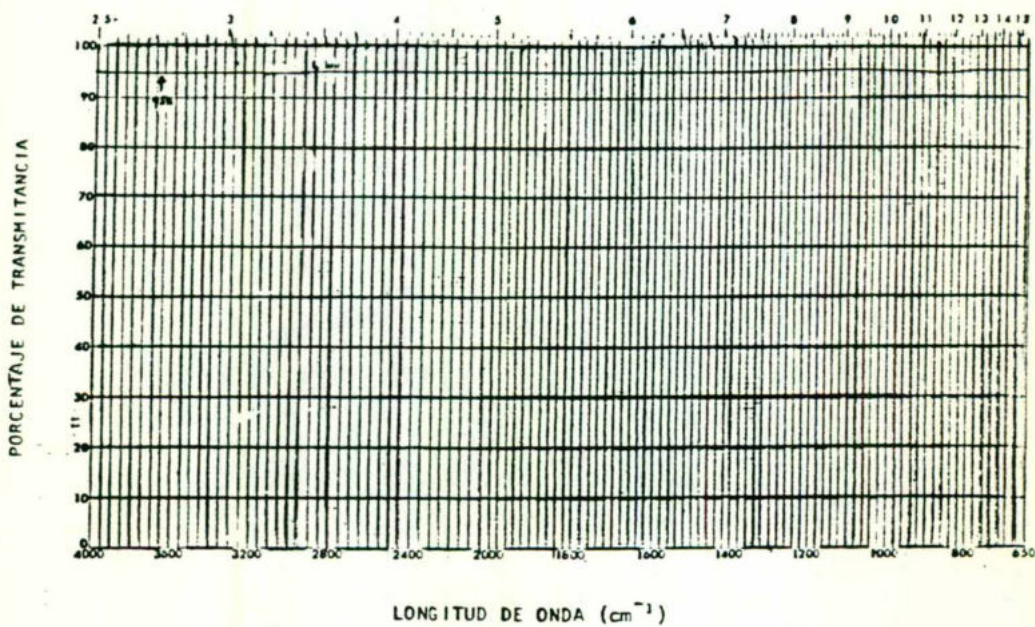


Fig.6.4. (IX, Cap.8, Pag.57). Espectro de resolución a 95%.

3) Ajustes:

La desviación de la radiación se incrementa cuando el intercambio de filtros no tiene una acción normal u ocurre un número de onda incorrecto. Chéquese que los filtros se cambien de F_1 a F_2 para un nominal de 2175 cm^{-1} , y de F_2 a F_3 para un nominal de 1200 cm^{-1} . Consúltense las especificaciones del fabricante, pueden variar según sea el modelo. Figura 6.3.

E.- LINEA DE 100% T.

1) Instrucciones:

Colóquese el control para prueba al 95% a 4000 cm^{-1} .
Velocidad del papel de 6 minutos y control de ganancia en 1.
Inspeccione la calidad de la línea de 100%.

2) Especificaciones:

La gráfica debe ser plana con 4% de variación permitida.

3) Ajuste:

La variación de la línea de 100% es causada por desbalance del sistema óptico, haz de muestra o haz de referencia, o deterioro del globar, fuente de radiación.

El desbalance del sistema óptico ocurre entre la fuente de radiación y la abertura de entrada.

Obsérvese la figura 6.4.

F.- RESOLUCION.

1) Instrucciones:

Grafíquese el espectro de película de poliestireno con ganancia de 1 y velocidad de 6 minutos.

Inspeccione la resolución en la banda de absorción a 3000 cm^{-1} y 6000 cm^{-1} .

2) Especificaciones:

El espectro de absorción del poliestireno cerca de los 3000 cm^{-1} , deberá mostrar más de 5 bandas.

El espectro de absorción del poliestireno cerca de los 1600 cm^{-1} , deberá tener una resolución mayor a un 10%.

G.- RESOLUCION CON GAS DE AMONIO.

1) Instrucciones:

Grafíquese el valor de amonio en celda de 10 cm con amplificación de 4 y barrido de 48 minutos.

2) Especificaciones:

Checar contra la gráfica patrón.

3) Ajustes:

- Ganancia pobre; cuando la ganancia seleccionada en 1 es insuficiente, incremente a 2, 3 y 4. Cada pico ganará en $X\sqrt{2}$
- Suministro de energía insuficiente: ésto es, si se llega a la posición 3 y no se llega a las especificaciones de la abertura, es una indicación suficiente para reemplazar la fuente de radiación.
- Sensibilidad pobre del detector; despues de checar los pasos A, B y C, inspeccione el detector. Para el reemplazo del detector consúltese al servicio especializado.
- Circuito rectificador sincrónico desfasado, consúltese al servicio especializado.
- Sistema óptico monocromador dislocado, incluyendo la abertura y colimador, consúltese al servicio especializado.

H.- REPRODUCIBILIDAD.

1) Instrucciones:

Graficar el espectro del poliestireno y regrésese la carta y vuelva a graficar tratando de colocar la carta en la posición de la -- primera gráfica, si es posible, cambie de color la tinta.

2) Especificaciones:

La reproducibilidad de la transmitancia debe ser 0.5%, excepto en zonas de bandas de H_2O y CO_2 .

La reproducibilidad sobre el eje del número de onda debe ser con - trazo de pluma delgada, ± 0.3 mm.

3) Ajuste:

Para una precisión óptima, ajústese el control de ganancia para = una respuesta adecuada con un nivel bajo de señal.

I.- CARACTERISTICAS DE RAPIDEZ DE BARRIDO.

1) Inspección:

Control de ganancia en 1, gráfíquese la película de poliestireno con tiempo de barrido de 1.5 minutos. Inspeccionar los resultados a 3000 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} .

Remueva la película de poliestireno, colóquese el control de % T a 95% para 4000 cm^{-1} .

Grafíquese con control de ganancia a 1 y 1.5 de tiempo de barrido; inspeccione el deslizamiento de la línea de 100% T.

2) Especificaciones:

El espectro del poliestireno resolverá dentro de 4 bandas de ab-- sorción en 3000 cm^{-1} y dos bandas dentro de los 1600 cm^{-1} .

La línea de 100% T podrá tener una variación del orden de $\pm 2\%$ a través del rango de barrido, incluyendo las zonas de vapor de agua de $1800-1400\text{ cm}^{-1}$.

3) Ajuste:

Reducción de resolución en la modalidad de barrido rápido, es a menudo causada por una pobre sensibilidad de la pluma.

Cuando la absorción debida al vapor de agua aparece claramente sobre la línea de 100% T, el sistema electrónico requiere ajuste.

Consultar al servicio especializado. Figura 6.5.

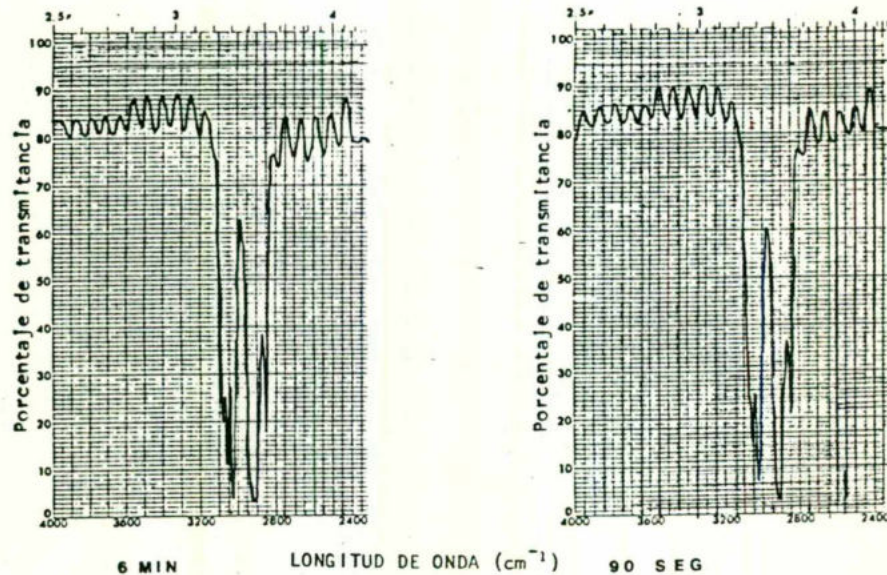


Fig. 6.5. (VI, Vol.47, Order No.IR-101, Pag.26). Espectros de diferentes barridos de poliestireno.

Los equipos recientes cuentan con sistemas computarizados que hacen funcionar una serie de alarmas que indican cuando existe un parámetro fuera de servicio.

Con la ayuda de un sistema codificado se indican las posibilidades

de fallas y el modo de corrección.

Esta operación la realizan los instrumentos en los primeros 60 segundos de estar energizados. Si después del tiempo estipulado aparece el número de onda, 4000 cm^{-1} , indicará que solamente debe esperarse a que el equipo alcance su temperatura de trabajo, es decir, que la fuente de radiación esté en óptimas condiciones.

Si aparece la palabra "dead", leer el manual y oprimir el botón - que indique, aparecerá un número de codificación que indicará donde - pudiera estar el mal funcionamiento y la forma de intentar la corrección. Esta codificación varía según sea la marca y el modelo.

Existen otros modelos que cuentan con sistemas de memorias de --- pruebas o condiciones que requieren del uso de baterías recargables - para los casos de interrupción de energía eléctrica. Si se cuenta con este tipo de instrumento y si por alguna causa se va a dejar de usar por un período grande, es recomendable desconectar las baterías, o retir^urlas, evitando su descomposición y daño consecuente de los circuitos electrónicos.

PULIDO DE VENTANAS.

Cabe recordar que las ventanas son cristales altamente higroscópicos y fácilmente quebradizos, por lo tanto, se debe seleccionar el disolvente adecuado para su limpieza y medio para usar el abrasivo.

El abrasivo más recomendable es el proporcionado por los fabricantes de estos instrumentos, que los proporcionan en juegos ya preparados.

Las técnicas de pulido pueden variar, solamente que la finalidad es que se conserve el plano de la ventana, o sea, que no se desgaste de un solo lado.

Estas son algunas recomendaciones:

- a.- Usar una superficie plana y dura -vidrio de 1 cm de grueso que sea esmerilado fino-.
- b.- Usar guantes de latex.
- c.- Utilizar disolventes adecuados al material de las ventanas.
- d.- Mover en forma giratoria con cambios continuos de puntos de presión.
- e.- Ejercer poca presión.
- f.- Espectro antes de la acción de pulido.
- g.- Espectro comparativo después del pulido
- h.- Medio con poca humedad ambiental.

NOTA: Tomar en cuenta que las ventanas de KRS-5, son de yoduro de bromo con talio y son altamente tóxicas.

Manéjense manualmente lo menos posible y lávense las manos inmediatamente después de cualquier contacto.

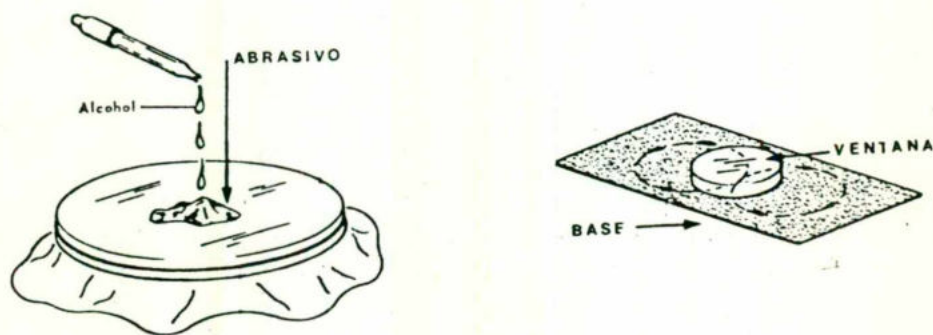


Fig. 6.6. (XVI, Handbook of Optics, Pag.58). Pulido de ventanas.

Entre las figuras 6.7 y 6.8 se aprecia la diferencia existente en los espectros, puesto que se compara una ventana limpia y pulida contra una ventana opaca.

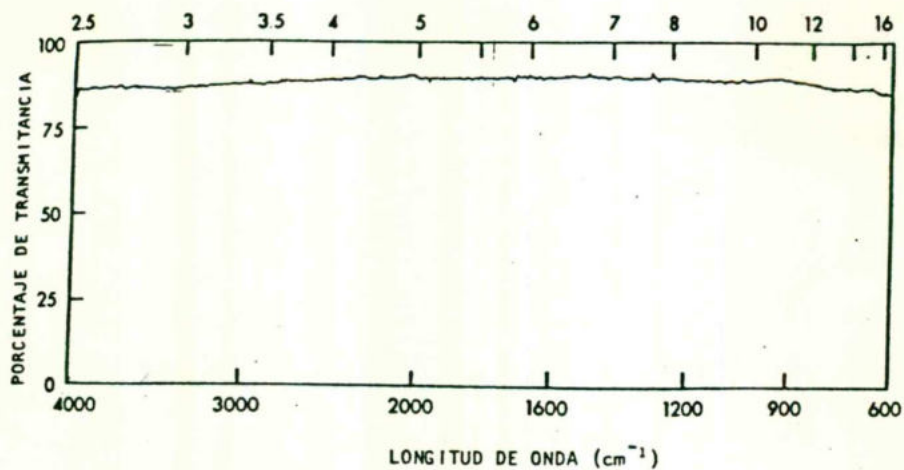


Fig. 6.7. (VI, Vol.47, Order No.IR-101, Pag.34). Espectro de ventana limpia y pulida.

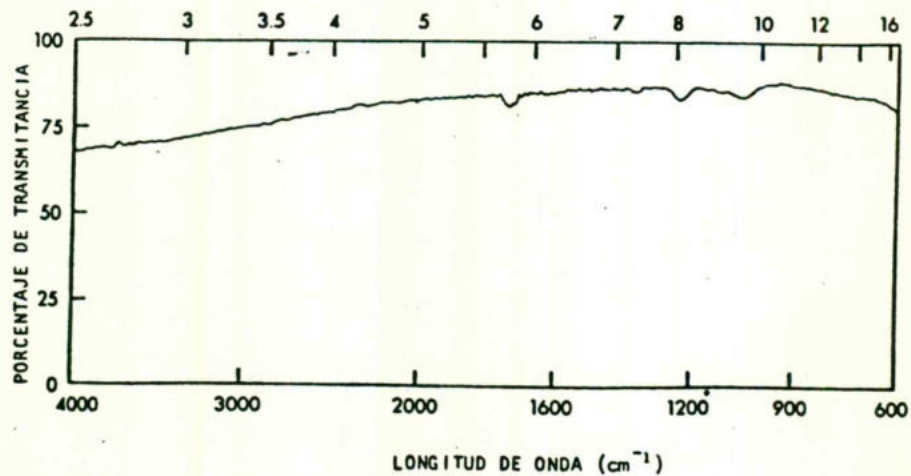


Fig. 6.8. (VI, Vol.47, Order No.IR-101, Pag.34). Espectro de ventana opaca.

7. BIBLIOGRAFIA

- (I) Analytical Metrology.
Met-7220. Spectroscopy.
Met-7223. Applications of Spectroscopy.
Cap. 3.3, Pag.3-9 y 15.
Ed. Metron Institute of Measurements Technology.
Chicago,1987.
- (II) N. Norton Harry.
Sensor and Analyzer Handbook.
Cap.4, Visible, Ultraviolet and Infrared Light Intensity.
Pag. 353.
Cap.5, Optical Quantities.
Pags. 398 y 428.
Ed. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs.
N.Y., U.S.A., 1988.
- (III) Perkin-Elmer Manual.
Accessories for Infrared Spectroscopy.
Pags. 4 y 10.
Editado por Perkin-Elmer Company.
U.S.A., 1990.
- (IV) Stewart E. James.
Infrared Spectroscopy.
Experimental Methods and Techniques.
Cap.5, Pag.324-328.
Cap. 12, Pag.403 y 405.
Ed. por Marcel Dekker, Inc.
New York, 1987.
- (V) Willey John.
Treatise on Analytical Chemistry.
Volumen 7.
Parte 1, 2 y 3.
Secciones H, V, D y G.
"Infrared Spectroscopy".
Pags. 249, 346, 388 y 432.
Editado por John Willey & Sons, Inc.
U.S.A., 1989.

- (VI) Infrared Spectra of Some Compound of
Pharmaceutical Interest.
Journal of the Association of Official
Agricultural Chemists.
Vol. 47.
Order No. IR-101.
Pags. 26, 34 y 35.
U.S.A., 1989.
- (VII) A. Seippel.
Transducers, Sensors and Detectors.
Reston Publishing, Company, Inc.
Pags. 99-106.
Reston, Virginia, 1988.
U.S.A.
- (VIII) W. Robinson James.
Undergraduate Instrumental Analysis.
Cap. 5. "Infrared Absorption".
Tema D. Analytical Applications Quantitative Analysis.
Pags. 159 y 160.
Third Edition, Marcel Dekker, Inc., 198.
U.S.A., 1987.
- (IX) Shimadzu Seisakusho LTD.
Shimadzu Infrared Spectrophotometer.
IR-400, Seri 202-34430.
Instruction Manual.
Pag. 48 y 49.
Service Manual.
Pag. 23.
Kyoto, Japan, 1990.
- (X) H. Bayer Henry, D. Christian Aary, E. O., Reilly James.
Instrumental Analysis.
Cap. 8, "Infrared and Raman Spectroscopy".
Pags. 201-222.
Editorial Allyn and Becon, Inc.
Tercera edición.
June, 1989, U.S.A.
- (XI) Instructions, Model 337 Spectrophotometer.
Perkin-Elmer, Instrument División.
Sección II, Linear Wavelength.
Set-Up Alignment and Test Procedures.
Pags. 8-15.
Ed. Perkin-Elmer Corp., U.S.A., 1988.

- (XII) R. Lee Smith.
Applied Infrared Spectroscopy.
Volumen 54. Chemical Analysis.
Cap. 5, Pag. 130-135.
John Willey & Sons.
U.S.A., 1987.
- (XIII) K. E. Stine.
Modern Practices in Infrared Spectroscopy.
Laboratory Manual.
Experiment IV, Pag. 4-3.
Experiment V, Pag. 5-4.
Experiment IX, Pag. 9-7.
Cap. VI, Pag. 10.
Cap. IX, Pag. 19.
Editado por Beckman Instruments, Inc.
Pullerton, CA. 92634.
U.S.A., 1987.
- (XIV) Borman, S. A.
Instrumentation in Analysis Chemistry.
American Chemical Society.
Cap. 3, Vol. 2, Pags. 98 y 99.
Ed. Borman, S. A.
Washington, D.F., 1989.
- (XV) Ewing, G. W.
Métodos Instrumentales de Análisis Químicos.
Cap.5, Pag.125.
Cap.19, Pags. 407 y 408.
Ed. Mc Graw-Hill.
México, 1987.
- (XVI) Driscoll, W. A. and Vaughan.
Handbook of Optics.
Mc Graw-Hill Book Co., N.Y., 1988.
Pag. 58.
- (XVII) W. Zubrick James.
The Organic Chem. Lab. Survival Manual:
A student's guide to techniques.
Cap. 29, "Infrared Spectroscopy".
Ed. John Willey & Sons.
U.S.A., 1990.

(XVIII) Cromatografía en la Química Farmacéutica
Manual Práctico.
Sección 13, Pag. 36.
Sección 18, Pag. 45.
Editado por Reactivos Merck.
R. F. de Alemania, 1991.