

**Posgrado en INGENIERÍA DEL
AGUA Y DEL TERRENO.**

**CURSO: INSTRUMENTACIÓN Y
MÉTODOS DE ANÁLISIS
QUÍMICO**

**TEMA: ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA 1-Fundamentos.**

José Luis Serrano Martínez

Espectroscopia infrarroja

1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido, en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Hay una segunda forma de espectroscopia vibracional (Raman) que se sustenta en un fundamento físico diferente y proporciona información similar y complementaria al IR. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-10\text{ cm}^{-1}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR): $12800-4000\text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000-400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400-10\text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales, aunque desde la década de los 80 la utilización del NIR ha experimentado un innegable auge. El NIR requiere una mínima o nula preparación de la muestra y ofrece un análisis cuantitativo sin consumir o destruir la muestra. Con frecuencia se combina con un espectrofotómetro Visible-Ultravioleta y dispositivos de fibra óptica para análisis remoto, encontrando especial interés en control de procesos. Por su parte el IR lejano requiere el uso de fuentes y materiales ópticos especiales. Es utilizado para el análisis de compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos que contengan átomos pesados (masa atómica superior a 19) y proporciona información útil en estudios estructurales.

Por lo que respecta al IR medio, existen espectrofotómetros comerciales desde 1940, aunque los avances más significativos en la técnica se produjeron con el desarrollo de instrumentos que incorporan el método de transformada de Fourier (FT-IR), que ha mejorado la calidad de los espectros y minimizado el tiempo requerido para la obtención de datos. Hoy en día, casi todos los instrumentos utilizados en espectroscopia infrarroja están equipados con sistema de análisis que utilizan transformadas de Fourier de haz sencillo.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

Como primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula.

Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en ésta alguna alteración. En el caso que nos ocupa, esta alteración guarda relación con cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto característica de ésta molécula. Así, entre otras aplicaciones, el espectro IR se puede usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Los espectros son a menudo complicados y resulta difícil asignar cada una de las bandas que aparecen en ellos a movimientos atómicos específicos. Esto no es siempre necesario para extraer información muy valiosa, de modo que el conocimiento “incompleto” de los espectros no disminuye su utilidad para realizar análisis cuantitativos y cualitativos. De hecho, la espectroscopia IR junto a la espectrometría de masas y la resonancia magnética nuclear, forman la base del análisis orgánico cualitativo contemporáneo centrado en la identificación de la estructura molecular de compuestos y mezclas desconocidas. También es cada vez mayor relevancia del IR en el campo del análisis cuantitativo, en el que la estimación de contaminantes atmosféricos provenientes de los procesos industriales ocupa un lugar relevante.

2. ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

2.1. Modelo mecánico-cuántico de vibraciones: oscilador armónico

En el tema anterior se estudió el origen del espectro de absorción a partir de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. En el caso concreto de la absorción de radiación infrarroja, es posible adoptar un modelo clásico, visual e intuitivo, que matizado desde el punto de vista de la mecánica cuántica ilustra la aparición de los espectros en función de los movimientos vibratorios en la molécula.

Una simple molécula diatómica como el monóxido de carbono ($C\equiv O$) mantiene unidos sus átomos mediante el solapamiento de varios orbitales. A una cierta distancia internuclear hay un balance entre las fuerzas atractivas y las interacciones repulsivas que tienen lugar entre los electrones internos de los dos átomos. Esta distancia de

equilibrio se puede modificar suministrando energía, y en este sentido podemos pensar en la molécula como dos masas conectadas por un resorte: un enlace químico actuaría como un muelle que conecta dos átomos con masas M_1 y M_2 . Las masas vibran con unas frecuencias características que dependen de ellas y de la fortaleza del muelle (k) según la expresión de la física clásica:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

Donde ν es la frecuencia natural de vibración de las masas; k es la constante de fuerza del muelle (enlace químico) que es una medida de su rigidez; y μ es la masa reducida.

Las tendencias que marca esta expresión se observan experimentalmente y por tanto permiten su aplicación con cierto éxito:

- *Cuanto más fuertes o rígidos son los enlaces químicos mayores son las frecuencias observadas.*
- *Las masas atómicas menores tienden a originar frecuencias mayores.*

Los cambios en la frecuencia debidos a las masas se aprecian bien cuando el hidrógeno se sustituye por deuterio. Así, es frecuente conseguir asignaciones de las vibraciones de diferentes partes de una molécula observando los cambios de los espectros vibracionales al realizar sustituciones isotópicas.

A pesar del éxito de esta analogía, encontramos limitaciones en algunos aspectos, sobre todo en los extremos de la vibración donde esta expresión debería contemplar por un lado la repulsión interelectrónica y por otro la posible disociación de la molécula. Además, a escala atómica la teoría cuántica requiere que sólo sean posibles ciertos niveles de energía, en otras palabras, el “muelle molecular” sólo podría ser estirado en porciones de magnitud determinada. Así, una vez realizada esta transición entre la mecánica clásica y la cuántica, las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un oscilador armónico de masa μ muestran que las energías permitidas son:

$$E = h\nu(v+1/2) \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

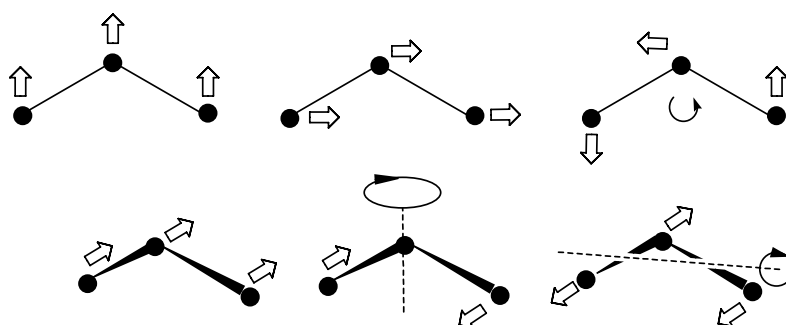
Hay dos aspectos interesantes de los niveles de energía en un oscilador armónico que conviene resaltar: el estado energético más bajo no tiene energía vibracional cero sino $E = 1/2h\nu$, mientras que la separación entre dos niveles contiguos cualesquiera es de $h\nu$. En ambos casos estas cantidades son mayores si el enlace es rígido y las masas de los átomos implicados en la vibración son pequeñas.

Por último, comentar que considerando un oscilador no-armónico como modelo se afinan los resultados, sobre todo en los comportamientos extremos. Las principales diferencias son que la separación entre niveles se hace más pequeña conforme aumenta el número cuántico y que la regla de selección es ahora $\Delta v = \pm 1, 2, 3, \dots$. Esto implica que además de la transición fundamental son posibles otras a niveles más altos, aunque con probabilidad menor y decreciente. Son los ya mencionados sobretonos que aparecerán a valores de frecuencia múltiplos de la vibración fundamental.

2.2. Modos normales de vibración

Las vibraciones en moléculas poliatómicas son mucho más complejas que en la simple molécula diatómica que *sólo puede vibrar en un modo* (stretching).

El número de modos independientes de vibración en una molécula de N átomos se calcula asumiendo que el movimiento de cada átomo se puede describir en términos de desplazamientos a lo largo de tres direcciones espaciales, de modo que tendremos $3N$ desplazamientos a considerar (la molécula posee $3N$ grados de libertad). Tres combinaciones de esos desplazamientos resultan en el movimiento en el espacio de toda la molécula y por tanto se corresponden con traslaciones de su centro de masas. Si la molécula es no-lineal, otras tres combinaciones de desplazamientos especifican la rotación de toda la molécula alrededor de su centro de masas, por lo que quedan $3N-6$ combinaciones de desplazamientos en los átomos que dejan el centro de masas y la orientación de la molécula inalterados, y que son las distorsiones de la molécula que nos interesan. (**Figura 1**, debajo)



Una molécula lineal de N átomos posee $3N-5$ modos de vibración, y una no lineal $3N-6$. Ejemplos: CO_2 $3 \times 3 - 5 = 4$; H_2O $3 \times 3 - 6 = 3$; SF_6 $3 \times 7 - 6 = 15$.

Estos modos normales son por tanto movimientos particulares del colectivo de átomos que conforman la molécula, independientes unos de otros y con su frecuencia de vibración característica (Figura 2). Aunque estos movimientos sean colectivos, en muchos casos es posible identificar la vibración como principalmente de tipo *stretching* o de tipo *bending*.

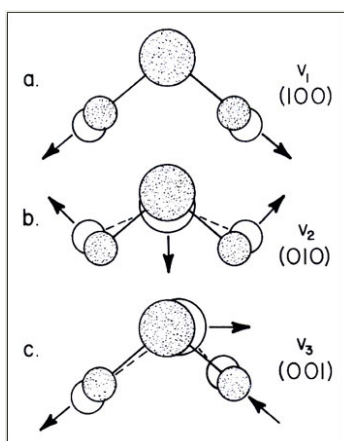


Figura 2. Los tres modos normales del H_2O $\nu_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$.

En teoría se podría alterar cada enlace de la molécula, por lo que el número máximo de modos vibracionales *stretching* para un enlace dado vendría dado por el número de enlaces de ese tipo en la molécula. En el caso del H_2O tenemos dos enlaces O-H que darían lugar a dos modos *stretching* $\nu(O-H)$. En realidad los dos enlaces no vibran de forma independiente, sino que sus movimientos se acoplan y vibran en fase o en oposición de fase, dando lugar a un *modo simétrico* y otro *asimétrico* de las vibraciones ($\nu_1 = 3652 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$) con frecuencias parecidas porque ambos modos suponen el estiramiento de los enlaces O-H. De forma análoga, sólo un ángulo define esta molécula y genera un único modo vibración *bending* para el H_2O . ($\nu_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$)

Las absorciones stretching de un enlace aparecen a frecuencias más altas que las correspondientes absorciones de tipo bending asociadas a ese enlace.

La excitación de un modo asimétrico requiere mayor energía que el correspondiente modo simétrico.

A medida que intervienen mayor número de átomos en la molécula aumentan el número de modos normales y con ellos la dificultad de visualizarlos individualmente. El conocimiento de la simetría de la molécula como un todo y de la simetría de cada modo normal es crucial a la hora de racionalizar el estudio de las vibraciones moleculares. La Teoría de Grupos aborda en profundidad el conocimiento de la simetría y es una herramienta imprescindible para la comprensión teórica de la espectroscopia vibracional.

2.3. Bandas activas en infrarrojo

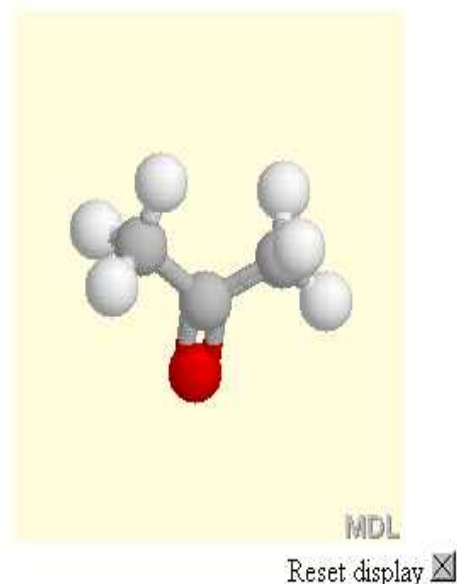
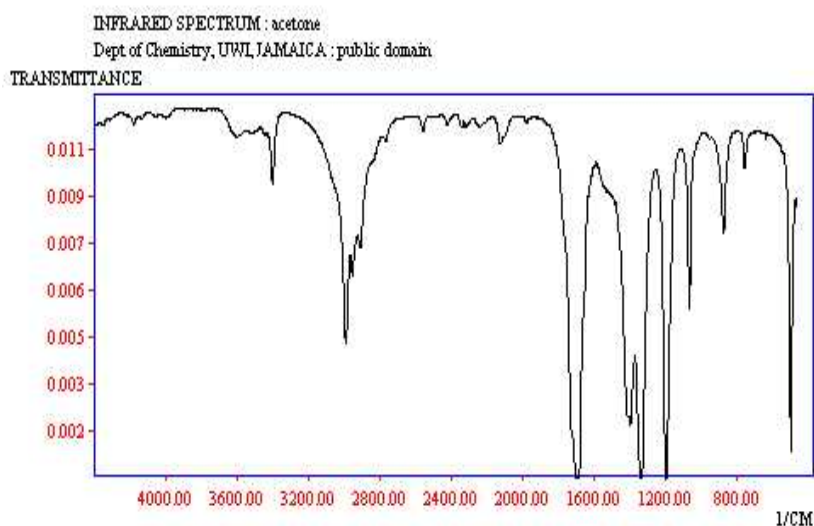
No todos los modos normales de una molécula necesariamente aparecen en el espectro como picos de absorción, siendo determinante para la selección de los mismos la simetría de la molécula.

- **El requerimiento general** para absorber radiación infrarroja es que la vibración debe producir un **cambio neto en el momento dipolar** de la molécula. ($\text{N}\equiv\text{N}$ inactivo; $\text{C}\equiv\text{O}$ activo)
- En moléculas altamente simétricas es frecuente que pares o triadas de modos sean idénticos. En este caso se llaman modos de vibración degenerados y dan lugar a una sola banda. (Ej. $\text{W}(\text{CO})_6$ una única banda *stretching*)
- Regla de exclusión: si una molécula tiene centro de inversión ninguno de sus modos normales puede ser activo a la vez en IR y Raman, pudiendo ser un modo inactivo en ambos.
- Las vibraciones que tienen frecuencias muy cercanas suelen aparecer como una sola banda.
- Las vibraciones que tienen poca intensidad pueden no ser observadas.

3. APARIENCIA DE LAS BANDAS

Como se ha comentado, en los espectros de IR no se observan saltos vibracionales puros (a una única frecuencia ν), que darían lugar a bandas discretas muy agudas. Los niveles rotacionales son de mucha menor energía y hay muy poca diferencia entre una transición vibracional pura y una rotacional-vibracional, por lo que se permiten transiciones a niveles rotacionales cercanos. El efecto observado en los espectros de líquidos y sólidos es la aparición de bandas anchas en el intervalo de frecuencias permitido. En un espectro típico se representa el % T (transmitancia) frente al número

de ondas expresado en cm^{-1} ($1/\lambda$ que es proporcional a la frecuencia ν y por tanto a la energía $E = h\nu$) y se observan absorciones de distinta intensidad en el intervalo en estudio. (**Figura 3**. Espectro de acetona). En el análisis cuantitativo es más común representar Absorbancia frente a número de ondas.



The embedded FTIR of acetone was recorded as a thin film using a PE1605 FTIR.
The xyz files were calculated from output by Gaussian90
run on a Convex 3400 using a program (Vibread.exe) by [Prof P. Lahti](#).

Figura 3

En resumen: los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además la simetría de la molécula y la de cada modo normal definen las absorciones activas, por lo que el espectro IR se convierte en una propiedad molecular específica del compuesto en cuestión.

**Posgrado en INGENIERÍA DEL
AGUA Y DEL TERRENO.**

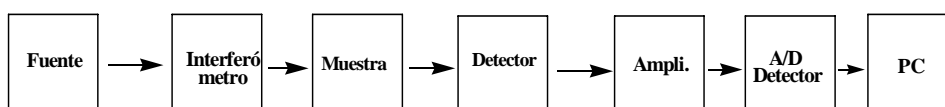
**CURSO: INSTRUMENTACIÓN Y
MÉTODOS DE ANÁLISIS
QUÍMICO**

**TEMA: ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA 2-Equipos y
preparación de muestras.**

José Luis Serrano Martínez

4. INSTRUMENTACIÓN Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Los espectrofotómetros IR tienen los mismos componentes básicos que el resto de aparatos utilizados en procesos de absorción, por ejemplo en el estudio de la zona visible-ultravioleta del espectro. Básicamente, se necesita un instrumento para medir la transmisión de radiación electromagnética de una muestra en función de la longitud de onda o del número de ondas. El elemento más importante debe permitir aislar la radiación de regiones espectrales definidas y permite diferenciar entre los distintos tipos de espectrofotómetros: no dispersivos, dispersivos y de transformada de Fourier (FT). En estos últimos se utiliza un interferómetro que permite una modulación de la radiación dependiente de la longitud de onda. Otro elemento esencial en los espectrofotómetros es una fuente de radiación que debe aportar la mayor intensidad posible en la región de longitud de onda que se está investigando. Las fuentes de radiación térmicas (sólido inerte calentado eléctricamente) son las más utilizadas, proporcionando una radiación continua, en contraste, el uso de fuentes láser suministra longitudes de onda muy concretas. El propósito del sistema óptico es transmitir la radiación desde la fuente al detector con la mínima pérdida. Los sistemas de lentes de vidrio o cuarzo utilizados en otras regiones no tienen utilidad en el IR porque absorben radiación, de modo que se utilizan espejos de vidrio con un recubrimiento de oro o aluminio. El sistema óptico va equipado con un compartimento para la muestra, en el que ésta se sitúa en el camino de la radiación, bien mediante celdas u otros accesorios que permitan realizar medidas diferentes a la transmisión. (Ej. Attenuated Total reflectance ATR) El detector se emplea para convertir la señal óptica en una señal eléctrica fácilmente medible, como el voltaje. Esto se consigue con la ayuda de equipos electrónicos para amplificar y digitalizar las señales. Mientras que los primeros espectros se registraban de forma analógica sobre papel, hoy en día el ordenador es un componente esencial con múltiples posibilidades para procesar y almacenar los espectros. Los aparatos basados en el método de transformada de Fourier ofrecen una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros, por lo que se imponen en el mercado. A continuación se esquematiza un instrumento de este tipo. (**Figura 4**, a continuación)



4.1. Espectrofotómetros FT-IR

Los espectrofotómetros dispersivos son los primeros que se utilizaron, aunque muy pocos quedan activos en la actualidad para medidas de rutina en el IR-medio. Emplean un dispositivo para restringir la longitud de onda que se mide de forma sucesiva, frente a la medida simultánea de todas las longitudes de onda que realizan los aparatos basados en la transformada de Fourier. En éstos últimos el componente más importante es el interferómetro (Figura 5)

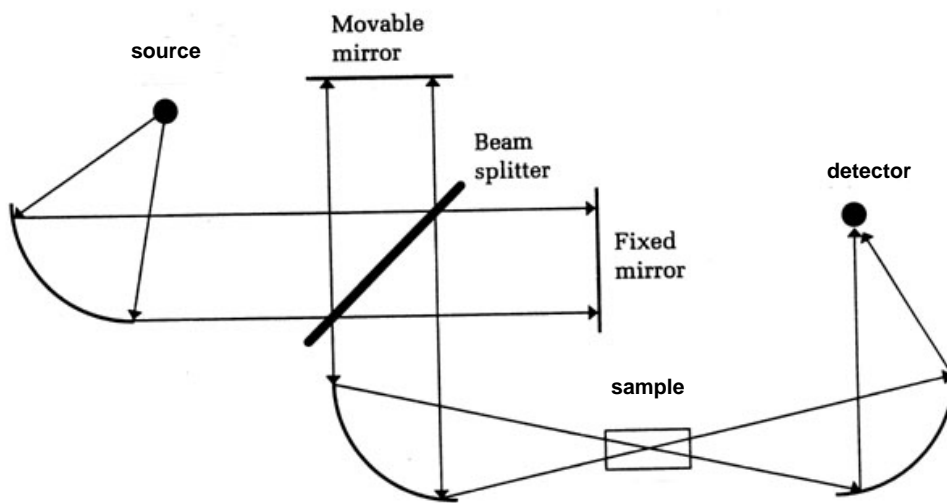


Figura 5. Esquema de un espectrómetro FT-IR con un interferómetro Michelson clásico.

En un interferómetro Michelson el haz de radiación que viene de la fuente se divide mediante un espejo semipermeable (beamsplitter) en dos haces parciales que se reflejan en sendos espejos, uno fijo y otro móvil, vuelven al beamsplitter y se recombinan en interferencia. Un desplazamiento del espejo móvil cambia el camino óptico en ese brazo del interferómetro, introduciendo una diferencia de fase entre los haces y por tanto un cambio en la amplitud de la interferencia. La intensidad de señal que llega al detector tras atravesar la muestra, representada como función de la diferencia en la trayectoria de ambos haces (retardo) es lo que se llama interferograma. Con una radiación monocromática se obtiene una señal coseno, que en el caso de caminos ópticos idénticos en ambos brazos proporciona una interferencia constructiva sin diferencia de fase entre los haces y por tanto una intensidad máxima. Si la fuente suministra diferentes radiaciones el patrón de interferencia corresponde a la suma de las señales coseno generadas por las frecuencias individuales. En la Figura 6 se muestran

algunos interferogramas y los espectros (intensidad en función de frecuencia o número de ondas) a los que dan lugar mediante la transformada de Fourier, observándose que para bandas espectrales anchas el máximo del interferograma cae rápidamente.

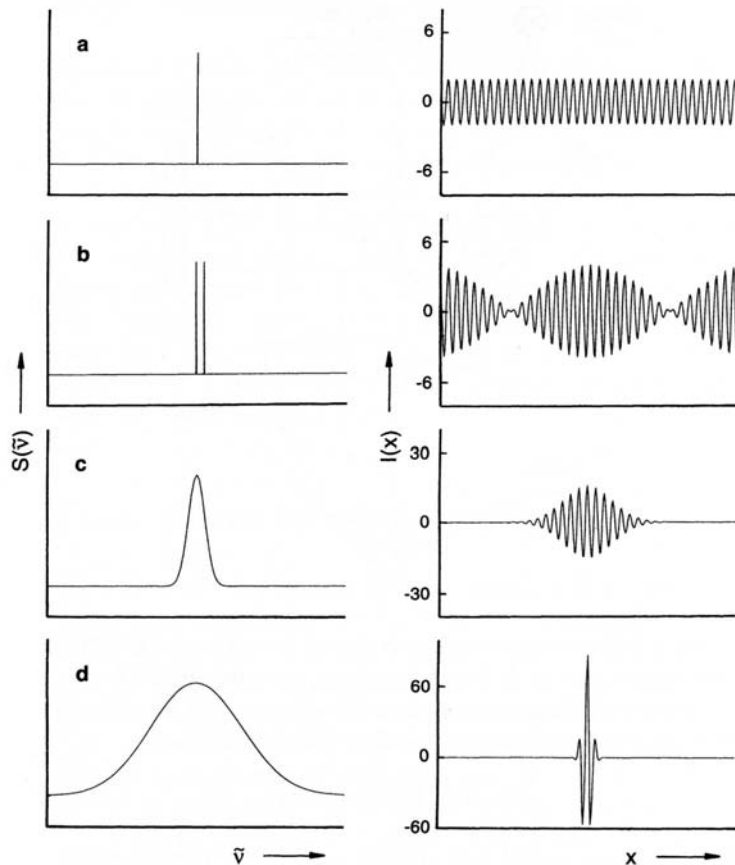
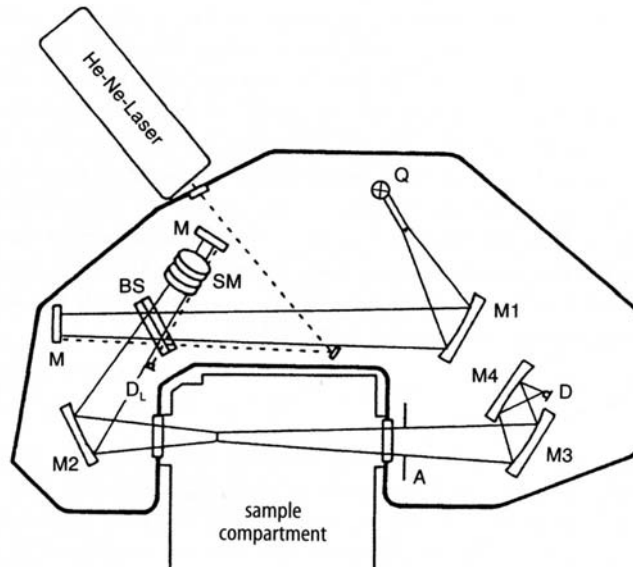


Figura 6: Espectros (izqda.) y sus respectivos interferogramas. Radiación monocromática(a) y radiación continua de una fuente térmica (d)

Este proceso que permite recoger información simultánea acerca de la respuesta de la muestra a todas las frecuencias en el rango de estudio se podría comparar con la audición de un concierto. El oído recoge la onda sonora compleja producida por la orquesta, el nervio auditivo transmite esta onda al cerebro, que a su vez devuelve la información sobre los instrumentos involucrados y su intensidad en la orquesta: la transformada de Fourier de las ondas complejas traducidas a frecuencias e intensidades. Por razones técnicas el interferograma no se guarda de forma continua sino punto a punto. Esto requiere registrar de forma simultánea el patrón de interferencia de una luz monocromática (laser He-Ne habitualmente) con un detector de diodo, de modo que éste determina los puntos que serán recogidos (Así la escala de frecuencia del

instrumento se relaciona con el láser, que aporta una referencia interna para cada interferograma). La mayoría de espectrómetros FT-IR son instrumentos de un solo haz con un diseño similar al que se muestra en la siguiente **Figura 7**.



El estudio simultáneo de longitudes de onda en los aparatos basados en el método de transformada de Fourier permite una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros que la ofrecida por los espectrómetros dispersivos.

4.2. Accesorios estándar

Se resumen aquí las posibilidades existentes para situar la muestra en el haz de radiación IR y conseguir unas medidas de transmisión óptimas.

Las celdas son contenedores con un camino óptico definidos apropiados para situar muestras líquidas o gaseosas en el paso del haz, que deben cumplir los siguientes requisitos:

- Las ventanas deben ser permeables al paso de la radiación a las longitudes de onda en uso, y a ser posible no provocar pérdidas por reflexión o dispersión.
- El material debe ser resistente a la muestra.
- El camino óptico debe estar perfectamente definido para análisis cuantitativo y permitir variaciones en el análisis cualitativo.

- En la medida de lo posible deben permitir recuperar la muestra.

En la Tabla siguiente se resumen los materiales más comunes utilizados en las ventanas de las celdas, especificando la región espectral de aplicación y otras propiedades de interés. Es fácil deducir los cuidados en el manejo y almacenamiento que requerirán la mayoría de estos materiales.

Material	Range (cm ⁻¹)	Properties
AgBr	22,000-286	A soft crystal; insoluble in water; darkens upon exposure to UV radiation; will cold flow.
AgCl	10,000-360	Soft crystal that is insoluble in water; darkens upon exposure to UV radiation; will cold flow.
Al ₂ O ₃ (Sapphire)	50,000-1,650	Glass-like. Sapphire (Al ₂ O ₃) is an extremely hard material which is useful for UV, NIR and IR applications through 5 microns.
AMTIR (GeAsSe Glass)	11,000-625	AMTIR (Amorphous Material Transmitting IR) is a glass; insoluble in water, resistant to corrosion.
BaF ₂	67,000-740	A hard, brittle crystal; insoluble in water; good resistance to fluorine and fluorides; no fog.
CaF ₂	77,000-1,110	A strong crystal; resists most acids and alkalis; withstands high pressure; insoluble in water; no fog.
CdTe	20,000-400	Lower thermal conductivity than ZnSe (used with CO ₂ lasers). Attacked by oxidizers. Also known as Irtran-6.
Chalcogenide (AsSeTe glass)	4,000-900	Good for Mid-IR fiber optics; chemically inert.
CsI	40,000-200	Soft crystal; soluble in water; hygroscopic; offers an extended transmission range. Because this material is so soft and extremely hygroscopic, it is very difficult to polish.
Ge	5,500-600	A hard, brittle crystal; insoluble in water; well suited for ATR.
KBr	40,000-400	Very soft, water soluble crystal; low cost and good transmission range; fogs.
KRS-5 (Thallium Bromide-Iodide)	20,000-250	A soft crystal, deforms under pressure; good ATR material. Soluble in bases and insoluble in acids. Toxic.
NaCl	40,000-625	Very soft, water soluble crystal; low cost and good transmission range; fogs.
Polyethylene (high density)	600-30	Excellent for Far-IR, very cheap, attacked by few solvents, difficult to clean
ZnS (Cleartran)	17,000-833	A water-free form of ZnS. Insoluble in water. Also known as Irtran-2
ZnSe	17,000-720	A hard and brittle crystal; inert; ideal material for ATR. Also known as Irtran-1.

Celdas desmontables: El tipo más sencillo de celda consta de dos ventanas circulares de unos 25 mm de diámetro separadas por un espaciador de aluminio o Teflón con un grosor variable entre 10 y 500µm dependiendo de la intensidad y concentración del espectro a medir. **(Figura 8)** El camino óptico que dicta el espaciador no se define de forma precisa, ya que está influenciado por la cantidad y viscosidad de la muestra que quede entre el mismo y la ventana. Por este motivo las celdas desmontables sólo se utilizan en medidas cualitativas.

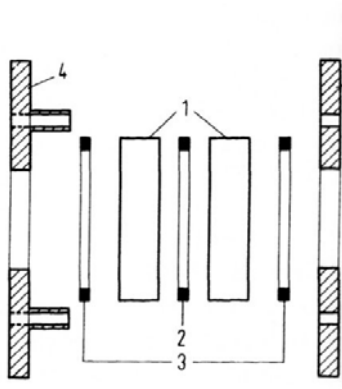


Figura 8: 1.- ventanas; 2.- anillo espaciador; 3.- anillos intermedios; 4.- soporte.

Celdas con camino óptico definido: Al igual que las anteriores tienen dos ventanas con un espaciador del grosor adecuado, aunque en este caso una de las ventanas presenta dos orificios para el llenado de la celda. Estos orificios continúan en el anillo intermedio y el soporte para acabar en un cuello que se cierra con un tapón de Teflón. Una vez cerradas pueden contener disolventes con puntos de ebullición por encima de 60°C, aunque hay que tener en cuenta que la muestra se calienta con el paso de la radiación y que el consiguiente aumento de presión puede traducirse en la evaporación parcial o completa de la muestra por fugas entre las ventanas y el espaciador. Normalmente se montan una vez y se reutilizan. Como alternativa se encuentran celdas comerciales selladas que permiten utilizar disolventes con puntos de ebullición más bajos. Estas celdas se emplean en medidas cuantitativas en las que es necesario conocer con exactitud el camino óptico y mantenerlo constante, al menos durante la serie de medidas de calibración y de la muestra en estudio.

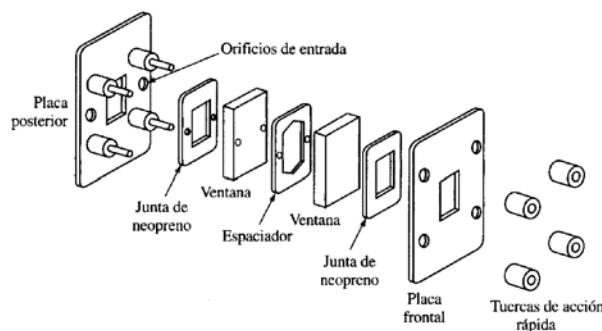


Figura 9: celda para análisis cuantitativo de líquidos.

Celdas para gases: De acuerdo con la menor densidad de los gases se necesita un camino óptico mayor que típicamente puede estar entre 5 y 10 cm (esta última se muestra en la **Figura 10**). Una celda consiste en un cilindro de unos 45 mm de diámetro con dos orificios que se puedan cerrar y resistentes a vacío, terminada en dos ventanas paralelas en torno a 50 mm de diámetro. Cuando hay que determinar trazas en gases poco absorbentes se usan celdas de multireflexión, que mediante un sistema de espejos permiten alcanzar caminos ópticos incluso de 40m.



Figura 10

Soportes para pastillas y films: Se pueden utilizar dos pastillas de KBr de unos 13 mm de diámetro colocadas en un soporte simple adecuado para estudios rutinarios. Otra opción es fijar directamente films o láminas de polietileno entre las que se coloca una suspensión de la muestra en una pieza de cartón perforada que además se ajuste a los raíles dispuestos para la sujeción de los soportes estándar.

Finalmente mencionar que para cantidades muy pequeñas de muestra existen las correspondientes microceldas para gases y líquidos, así como las herramientas para preparar micropastillas. Asimismo existen concentradores de la radiación para dirigirla exactamente sobre la muestra.

4.3. Preparación de muestras

Por lo que respecta a las muestras, la Espectroscopia IR es una técnica versátil que permite obtener espectros de sólidos, líquidos y gases utilizando en cada caso las celdas o soportes adecuados. Como se ha comentado, el material en cuestión debe ser transparente a la radiación incidente y los haluros alcalinos son los que más se emplean en los métodos de transmisión (NaCl, KBr, KCl etc.). En comparación con otras técnicas instrumentales, las muestras a analizar requieren poca o ninguna preparación. Basta con moler el sólido en una matriz de KBr o disolver la muestra en un disolvente apropiado (se prefiere CCl_4 o CS_2). El agua debe ser retirada de la muestra siempre que sea posible, ya que tiene una fuerte absorción en la región infrarroja. El tiempo de análisis para obtener un espectro en una muestra rutinaria es de 1 a 10 minutos, dependiendo de la resolución y el número de barridos requerido.

De acuerdo con la ley de Beer $I = I_0 e^{-abc}$ la transmitancia $T = I/I_0$ es función de la absorptividad, el camino óptico y la concentración, de modo que para obtener un espectro de intensidad moderada de una muestra sólida o líquida no diluida son suficientes caminos de 0.01-0.05 mm. Es necesario variar este parámetro en función de la concentración de la muestra. Aunque las cantidades en análisis de rutina pueden variar en función de la muestra disponible, el límite inferior cuando el sólido se analiza en un disolvente adecuado, estaría en torno a 1-10 μg ; 1 mg para pastillas de KBr; para analizar un líquido, basta con 0,5 μl . y para analizar un gas, es suficiente una concentración de 50 ppb (en este caso con el comentado aumento del camino óptico).

Preparación de muestras líquidas: Las celdas mencionadas en el apartado anterior se usan para medir disoluciones diluidas de muestras sólidas y líquidas disueltas en disolventes transparentes al IR. Desafortunadamente ningún disolvente es transparente a lo largo de todo el IR medio. Los más utilizados son: el CCl_4 para la región 4000-1330 cm^{-1} y el CS_2 para la región 1330-625 cm^{-1} . Ambos disolventes son bastante tóxicos y deben ser manipulados con precaución. Se puede reemplazar el CCl_4 con el $\text{CCl}_2\text{-CCl}_2$ o con el CH_2Cl_2 , menos tóxicos, y sustituir el CS_2 con n-hexano o n-heptano. Los disolventes polares, como el agua o los alcoholes son raramente usados, ya que absorben fuertemente en el IR medio y reaccionan con los haluros de los metales alcalinos, como el NaCl, comúnmente usados como ventanas transparentes al IR.

Para ensayos cualitativos es suficiente una gota colocada entre las ventanas de una celda desmontable, mientras que con muestras de débil absorción se usan espaciadores de 25-

50 μm . Hay que cerrar con cuidado la celda, evitando atrapar burbujas de aire y apretando los tornillos suficientemente pero sin romper las ventanas.

La preparación de disoluciones es un paso importante en los estudios por IR. Disolver muestras sólidas, reducir la viscosidad de líquidos y sobre todo, diluir la muestra para así poder usar caminos ópticos más largos y reproducibles en el análisis cuantitativo. Típicamente se analizan disoluciones de una concentración de 0,05 % a 10% en células de 0,1 a 1 mm de espesor. Una combinación práctica puede ser un 10 % de concentración y un camino óptico de 0,1 mm. Puesto que se necesitan volúmenes pequeños de muestra, se suele utilizar el método gravimétrico en su preparación.

Preparación de muestras sólidas: La mayoría de los compuestos orgánicos presentan numerosos picos de absorción en el infrarrojo medio, y encontrar un disolvente que no dé lugar a solapamiento de picos es con frecuencia imposible. Como consecuencia, a menudo se obtienen los espectros de dispersiones del sólido en una matriz líquida o sólida. Generalmente, en estas técnicas la muestra sólida se debe pulverizar hasta que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación ($<2 \mu\text{m}$) para evitar los efectos de la dispersión de la misma.

Pastillas: Una de las técnicas más populares es la formación de pastillas de KBr (también se han usado otros haluros de metales alcalinos). Las sales de haluros tienen la propiedad de flujo en frío (*cold flow*), por lo que, cuando se somete a la presión adecuada este material finamente pulverizado, sinteriza y forma una tableta transparente que se asemeja a un cristal. Al usar esta técnica, se mezcla a fondo un miligramo o menos de la muestra finamente pulverizada, con aproximadamente 100-300 mg de polvo de KBr. La mezcla se puede realizar con un mortero y su mano o en un pequeño molino de bolas. Posteriormente se presiona la mezcla en un troquel especial entre 700 y 1000 kg/cm^2 hasta obtener un disco transparente. Se obtienen mejores resultados si el disco se prepara a vacío para eliminar el aire ocluido. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico. Los espectros obtenidos presentan a menudo bandas a 3450 y 1640 cm^{-1} debidas a la humedad absorbida.



Figura 11. Troquel para fabricar discos uniformes con reproducibilidad

Para muchos compuestos las pastillas de KBr producen espectros excelentes para medidas cualitativas que aparecen en las colecciones de espectros (No es una técnica muy utilizada en el análisis cuantitativo). Al ser un compuesto iónico, el KBr transmite a lo largo de la mayor parte de la región del infrarrojo hasta una frecuencia de aproximadamente 400 cm^{-1} . El ioduro de cesio absorbe por debajo de 200 cm^{-1} y se utiliza para mayor transparencia a bajas frecuencias.

Después del prensado es importante realizar una limpieza cuidadosa de todos los accesorios, puesto que los residuos de KBr pulverizado son higroscópicos y muy corrosivos una vez húmedos. En relación con esto conviene resaltar la elevada polaridad de los haluros alcalinos que pueden incluso interactuar física o químicamente con la muestra, de tal modo que el espectro registrado por este método puede diferir si lo medimos empelando alguno de los métodos que se comentan a continuación. Algunos cambios son la hidratación de la muestra, saponificación de esteres, sustitución de grupos funcionales por haluro o descomposición del producto. Si se observan anomalías en la identificación de la muestra es recomendable probar otra técnica de preparación.

Suspensiones: Cuando los sólidos no son solubles en un disolvente transparente en la región del infrarrojo ni es conveniente prepararlos en forma de pastillas de KBr, sus espectros de infrarrojo se suelen obtener por dispersión del analito en una suspensión de un aceite mineral o un hidrocarburo fluorado. Las suspensiones se preparan moliendo de 2 a 5 mg de la muestra finamente pulverizada (tamaño de partícula $<2\ \mu\text{m}$) en presencia de una o dos gotas de un aceite hidrocarbonado pesado (Nujol, **Figura 12**). Si es probable que interfieran las bandas del hidrocarburo se pueden sustituir por 1,3-

hexaclorobutadieno. En cualquiera de los casos, la suspensión resultante se examina luego como una delgada película entre dos placas de sal o dos láminas de polietileno.

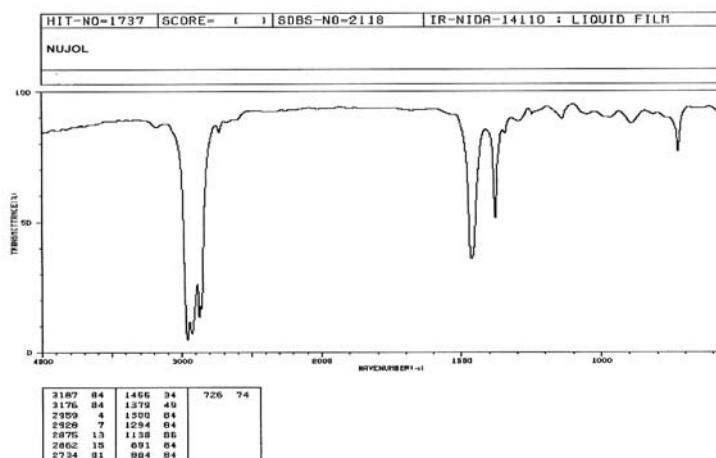


Figura 12

Láminas delgadas de polímeros: Se pueden obtener, con ayuda de un par de placas calientes y una prensa, láminas delgadas de polímeros con un espesor altamente reproducible, desde 15 hasta 500 μm . Respecto a la cantidad de muestra necesaria, para hacer un disco de 20 mm de diámetro basta con 10 mg de polímero si se quiere hacer una lámina de 15 μm de espesor. Esta lámina se analizará por transmisión.

Debido a que ciertos polímeros, como el nailon, se oxidan y descomponen un poco por encima de su temperatura de reblandecimiento, es preciso elevar la temperatura en su justa medida y prensar el polímero con cuidado.

Polymer	Temperature °C
Low Density Polyethylene	110
Linear Low Density Polyethylene	130
High Density Polyethylene	150
Nylon 6,6	215
Polyamide 11	160
Polyamide 12	170
Polyamide 6	200
Polyamide 6,10	200
Polyamide 6,6	240
Polyacetal	100
Polystyrene	140
Polymethylmethacrylate	150
Polyvinylchloride	160
Polypropylene	170
Polycarbonate	210

Temperaturas de reblandecimiento orientativas para varios polímeros

Si la muestra de polímero es soluble en un disolvente muy volátil es posible preparar un film a partir de una disolución muy concentrada que se deja evaporar sobre un soporte metálico.

Al igual que ocurre con las pastillas de KBr, films delgados de polietileno se pueden utilizar como soporte de muestras líquidas o de suspensiones de sólidos en Nujol. Estos films se montan a su vez sobre piezas de cartón compatibles con los mecanismos de sujeción estándar de los aparatos.

Preparación de muestras gaseosas: En el caso de los gases se requiere un método de trabajo diferente a los mencionados. Es también posible realizar estudios cuantitativos y, con la suficiente resolución, el espectro permite obtener conclusiones adicionales sobre el diseño molecular basadas en la estructura fina rotacional.

Las muestras gaseosas suelen distribuirse y almacenarse en cilindros metálicos o de vidrio, desde lo que hay que transferirlas a la celda, normalmente utilizando un aparato de vacío que tras la evacuación del sistema permite una medida exacta de la presión parcial. Después de forma similar se añade nitrógeno para conseguir la presión total deseada, puesto que hay una importante dependencia de la absorción con esta magnitud que hay que considerar en los ensayos cuantitativos. Así, es muy importante utilizar la misma presión total en las medidas de la muestra y en la correspondiente calibración

4.4. Otros métodos y accesorios

También se puede observar el comportamiento de los sólidos en el infrarrojo por técnicas de reflectancia y por el método fotoacústico. Estos espectros son, con frecuencia, similares a los espectros de absorción y proporcionan la misma clase de información.

Accesorios de reflectancia total atenuada (RTA): Esta gama de dispositivos son especialmente útiles para obtener espectros IR de muestras que no pueden ser colocadas en los soportes habituales para el método de transmisión. Así, son apropiadas para estudiar sólidos gruesos insolubles o muy absorbentes, muestras líquidas, incluyendo láminas, recubrimientos, polvos, hilos, adhesivos, polímeros y muestras acuosas. La

RTA requiere poca o ninguna preparación para la mayoría de las muestras y es una de las técnicas de muestreo más versátiles.

La RTA ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio más denso (con un mayor índice de refracción) en un medio menos denso (con un menor índice de refracción). La fracción del haz incidente reflejado se incrementa cuando aumenta el ángulo de incidencia. Toda la radiación incidente se refleja en la interfaz cuando el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico (que es función del índice de refracción). El haz penetra una distancia muy pequeña más allá de la interfaz hacia el medio menos denso antes de que suceda la reflexión completa. Esta penetración se llama «onda evanescente» y se produce a una profundidad de unas pocas micras. Su intensidad se ve atenuada por la muestra en las regiones del espectro IR donde la muestra absorbe.

En la práctica, la muestra se coloca en contacto íntimo con un cristal denso y altamente refractivo, de ZnSe, bromuro de talio – ioduro de talio (KRS-5) o de Ge. El haz IR se dirige hacia un extremo biselado del cristal y se refleja internamente a lo largo del cristal con una o más reflexiones. Tanto el número de reflexiones como la profundidad de la penetración decrecen con el incremento del ángulo de incidencia. Para un ángulo dado, las mayores relaciones longitud/espesor dan un mayor número de reflexiones. Existe una variedad de tipos de accesorios de RTA, como los verticales de ángulo variable, de 25 a 75°, los cristales horizontales o las cubetas cilíndricas de reflectancia interna para evaluación de líquidos.

El espectro resultante RTA-IR se asemeja al espectro IR convencional, pero con algunas diferencias: las posiciones de las bandas de absorción son idénticas en ambos espectros, pero las intensidades relativas de las bandas correspondientes son diferentes. Aunque los espectros RTA se pueden obtener usando instrumentos dispersivos o por transformada de Fourier, estos últimos permiten obtener espectros de mayor calidad en situaciones en las que la intensidad de la señal se halla limitada.

Reflectancia especular: Constituye un método no destructivo para analizar capas delgadas sobre sustratos selectivos sin necesidad de preparación de la muestra. La

reflexión especular se observa cuando el medio reflectante es una superficie enormemente pulida. En este caso el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia de la radiación. Si la superficie contiene una sustancia capaz de absorber radiación en el infrarrojo, la intensidad relativa de la reflexión es menor en las longitudes de onda donde la superficie absorbe que en las longitudes de onda en las que no hay absorción. Por ello, la representación gráfica de la reflectancia, que es la fracción de la potencia radiante incidente que se refleja respecto a la longitud de onda o número de onda, proporciona un espectro para un compuesto que es similar, en su aspecto general, al espectro de transmisión de la especie. Los espectros de reflexión especular se pueden utilizar para el examen y caracterización de las superficies lisas de sólidos y de sólidos revestidos, pero no se utiliza tanto como los espectros de reflexión difusa y total.

Reflectancia difusa: La espectrometría de reflectancia difusa es una forma eficaz de obtener espectros en el infrarrojo directamente sobre muestras pulverizadas con un mínimo de preparación de la misma. Además de ahorrar tiempo en la preparación de la muestra, permite la obtención de datos de la región espectral del infrarrojo convencional de muestras que no han sufrido una alteración apreciable de su estado original. Para el análisis, basta con hacer una mezcla al 5 % de la muestra molida en KCl.

**Posgrado en INGENIERÍA DEL
AGUA Y DEL TERRENO.**

**CURSO: INSTRUMENTACIÓN Y
MÉTODOS DE ANÁLISIS
QUÍMICO**

**TEMA: ESPECTROSCOPIA
INFRARROJA 3-Aplicaciones.**

José Luis Serrano Martínez

5. INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS: FRECUENCIAS DE GRUPO

Una vez que se registra el espectro, sigue la etapa crucial de interpretación del mismo. Por suerte ésta se simplifica, debido a que las bandas se pueden asignar a partes concretas de la molécula que producen lo que se llama *frecuencias de grupo*: **independientemente de a qué esté unido, un grupo funcional absorbe radiación (genera una banda de IR) en un intervalo concreto de frecuencias.** Así, las frecuencias de grupo permiten establecer si está presente o ausente en la muestra un grupo funcional dado.

Se ha ido acumulando información sobre la gama de frecuencias a la que pueden esperarse que absorban los distintos grupos funcionales, y se presenta en gráficas de correlación. Se han creado también bases de datos espectrales que facilitan la búsqueda y comparación, en ocasiones incluidas en el software de algunos aparatos.

5.1 Regiones espectrales importantes en el IR

El IR medio se suele estudiar en cuatro zonas:

1. Región de vibración de extensión X-H ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$)

Esta absorción corresponde a la extensión de enlaces con hidrógeno (alcoholes, aminas y enlaces C-H), y no se ve muy afectada por el resto de la molécula por lo que las bandas son bastante constantes en esa zona.

Las vibraciones de *stretching* C-H de los grupos metilo y metileno son las más características a la hora de identificar un compuesto como orgánico conteniendo al menos un centro alifático, y aparecen entre $3000-2850\text{ cm}^{-1}$.

El O-H *stretching* produce una banda ancha en el rango $3700-3600\text{ cm}^{-1}$, que probablemente es una de las más dominantes y características entre las absorciones de grupos funcionales. Si hay enlace por puente de hidrógeno (muy frecuente aunque en distinta extensión) se produce un ensanchamiento de las bandas y una ligera disminución en la frecuencia de absorción. La distinción entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios se hace con la ayuda de las bandas C-O- *stretching* y O-H *bending*.

El N-H *stretching* se suele observar entre 3400 y 3300 cm^{-1} y generalmente es una absorción más aguda que la O-H. Los compuestos con el grupo NH_2 presentan una estructura doblete mientras que las aminas secundarias tienen una única banda aguda.

Si hay humedad en la muestra, absorciones anchas debidas a las vibraciones O-H en torno a 3500 y 1400 cm^{-1} ocultan la existencia de otras posibles bandas en esas zonas.

2. Región del triple enlace (2500-2000 cm^{-1})

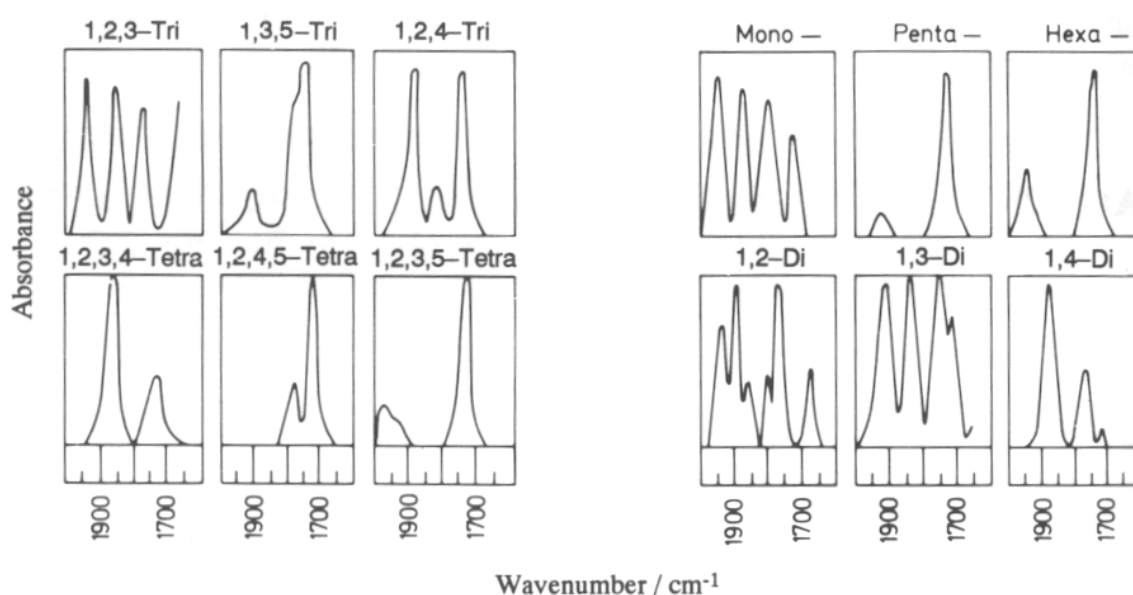
En esta región absorbe un número muy limitado de compuestos, de modo que su presencia se hace fácilmente evidente ($-\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$). Mientras que el $\text{C}\equiv\text{C}$ - *stretching* se presenta como una banda muy débil, las demás son de intensidad media.

3. Región del doble enlace (2000-1550 cm^{-1})

Las bandas principales se deben al grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ (1830-1650 cm^{-1}) y al doble enlace $\text{C}=\text{C}$, siendo la primera mucho más intensa que la segunda y una de las más fáciles de reconocer en el espectro. Otras bandas en esta zona son la $\text{C}=\text{N}$ y la flexión de aminas y alcoholes.

En la asignación de éstas flexiones y en la identificación del grupo funcional que contiene el carbonilo conviene chequear la zona X-H stretching y el resto del espectro para evitar confusiones

Una serie de bandas débiles de combinación entre 2000 y 1650 cm^{-1} se suelen utilizar para asignar el grado de sustitución en anillos bencénicos.



4. Región de huella dactilar ($1500-600\text{cm}^{-1}$)

En esta región del espectro pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula dan por resultado cambios importantes en la distribución de los picos de absorción. Como consecuencia, **la correspondencia de dos espectros en esta región constituye una prueba de su identidad**. Muchos enlaces sencillos absorben en esta región y se produce fuerte interacción entre enlaces vecinos. Debido a su complejidad, es muy difícil interpretar de forma exacta el espectro en esta región (a diferencia de las anteriores), pero es esta complejidad y singularidad la que permite la utilidad de identificación como “huella dactilar”.

5.2 Aplicaciones del IR en análisis cualitativo

Como se ha expuesto en el apartado anterior, la identificación de grupos funcionales específicos, especialmente en moléculas orgánicas, es la aplicación principal de la espectroscopia IR, en tanto que permite la caracterización de sustancias desconocidas y el seguimiento de especies concretas. A continuación se presentan las principales familias de compuestos en los que esta técnica ha encontrado aplicación cualitativa.

– **Compuestos orgánicos**

Una de las principales aplicaciones de la Espectroscopia IR es la identificación de compuestos orgánicos. Ya se han comentado las principales zonas del espectro que denotan la aparición de grupos funcionales. En las tablas de correlación se encuentra información exhaustiva para un gran número de grupos orgánicos.

– **Compuestos inorgánicos**

Los compuestos inorgánicos son estudiados habitualmente por IR. Reciben especial atención los compuestos de boro, silicio y fósforo.

– **Polímeros**

Esta técnica es un método habitual para la caracterización de polímeros, ofreciendo información sobre la estructura y composición del material. Así, se obtienen datos de isomería conformacional y configuracional, enlaces por puente de hidrógeno, orden en la cadena y cristalinidad.

– **Sistemas biológicos**

La comprensión de las relaciones entre la estructura y la función de los materiales biológicos es uno de los retos en la biología actual. La Espectroscopia IR ha demostrado ser una herramienta poderosa en el estudio de moléculas biológicas, especialmente las proteínas y los lípidos.

6. ANÁLISIS CUANTITATIVO

Cada propiedad de una sustancia que dependa claramente de su concentración puede utilizarse como base para un método de análisis cuantitativo. En el caso del IR se utiliza la cantidad de radiación electromagnética absorbida, y el parámetro a medir es el cociente entre la intensidad de la radiación (de una longitud de onda determinada) antes y después de atravesar la muestra. La ley de Beer describe la relación entre esta magnitud determinada experimentalmente y la concentración:

$$A = -\log(I/I_0) = a \cdot b \cdot c$$

donde **b** es el espesor de la celda que atraviesa la radiación y **a**, la absorptividad molar, es una constante para cada sustancia a una longitud de onda. Esta relación de proporcionalidad directa motiva que sea la absorbancia la magnitud utilizada en estudios cuantitativos, mientras que la transmitancia se prefiere en los estudios cualitativos. Así pues, una representación de la absorbancia frente a la concentración debe ser lineal con una pendiente **ab** y debe pasar por el origen.

En teoría, para analizar una disolución de concentración desconocida se deben preparar disoluciones patrón, elegir una banda adecuada, medir la absorbancia a esa longitud de onda y dibujar una recta de calibrado. La concentración de la muestra problema se hallará en esta recta de calibrado a partir del dato experimental de absorbancia medido en el aparato. Algunos matices importantes a esta situación son necesarios: respecto a la preparación de disoluciones de concentración conocida, deben tener valores de Absorbancia adecuados, ni demasiado débiles ni demasiado intensos; hay que elegir cuidadosamente el pico de absorción entre los más intensos que no presenten solapamiento (el stretching del grupo carbonilo C=O es muy utilizado); cuando aparecen picos asimétricos (frecuente en muestras sólidas) se debe utilizar el área bajo las bandas en lugar de la altura máxima. Estos y otros aspectos se analizan con más detalle a continuación.

Determinación de la absorbancia

Frente a la determinación del área total bajo una banda, se suele preferir la medida de la intensidad en el máximo de un pico A_{\max} en la posición de número de ondas correspondiente. Para ello se registra el fondo (background) colocando la celda con el disolvente puro, que debe tener un índice de refracción similar al del material utilizado en la ventana. Luego se pone la muestra en la celda y se registra el espectro, a partir del cual se calcula la intensidad. (Figura 1) Para ello se traza una línea perpendicular en el máximo de absorción y su transmitancia se mide en el eje Y. El valor de la línea de base en este eje se toma como I_0 de modo que el cálculo de A es inmediato. Actualmente los aparatos van acompañados de un software que permite realizar estas medidas de forma sencilla y automatizada, y la presentación en absorbancia es una opción disponible.

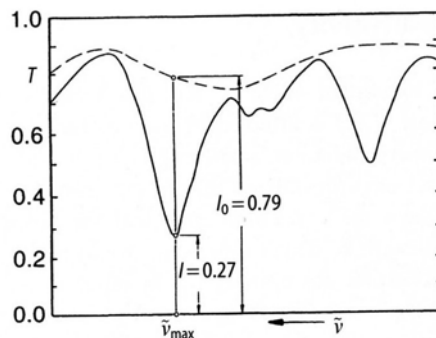


Figura 1 .Cálculo de Absorbancia $A_{\max} = -\log (0.27/0.79) = 0.466$

Absortividad y calibración

Ya se ha comentado que se debe obtener empíricamente la relación entre **A** y **c** en cada nueva situación mediante una recta de calibrado. Esta debe incluir el rango de concentración de las muestras problema para evitar errores acarreados por la extrapolación. Existen varias fuentes de errores, algunas son un termostato insuficiente, una resolución espectral demasiado baja, divergencia del haz en la celda, camino óptico variable, ventanas no paralelas, reflexión o efectos de interferencia

En la realización de la recta de calibrado, normalmente se evita usar la línea de fondo como base de evaluación, puesto que aporta incertidumbre a las medidas y requiere realizar un espectro adicional. Lo habitual es tomar una línea entre dos puntos a ambos lados de la banda en cuestión, que estén en posiciones reproducibles y con valores de transmitancia similares, normalmente en mínimos de absorción (Figura 2, a).

Por otra parte, el camino óptico **b** se selecciona de modo que el máximo de la muestra patrón de concentración más elevada tenga un valor aproximado de $T = 0.25$.

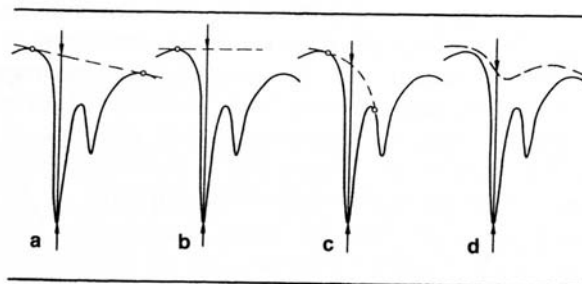


Figura 2 Opciones para determinar la línea de fondo. Los valores entre flechas se convierten a A_{\max} .

A continuación se recogen los datos y la recta de calibrado correspondiente a una muestra de aspirina disuelta en cloroformo, en la que se utiliza la banda de carbonilo a 1764 cm^{-1} (Figura 3)

Table 3.1 Calibration data for aspirin solutions. From Stuart, B., *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, ACO Series, Wiley, Chichester, UK, 1997. © University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich

Concentration (mg ml^{-1})	Absorbance at 1764 cm^{-1}
0	0.000
25	0.158
50	0.285
75	0.398
100	0.501

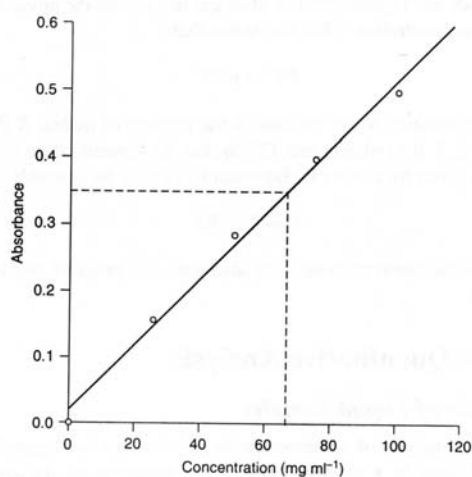


Figure 3.10 Calibration graph for aspirin solutions. From Stuart, B., *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*, ACO Series, Wiley, Chichester, UK, 1997. © University of Greenwich, and reproduced by permission of the University of Greenwich.

La transferencia de datos de calibración de un espectrómetro a otro, así como el uso de valores de absorptividad publicados en la bibliografía suelen acarrear errores, por lo que no son prácticas recomendables.

De un modo similar es posible realizar el análisis multicomponente, en el caso más sencillo con dos sustancias cuyas bandas en evaluación no interfieran. Un ejemplo podría ser una mezcla de acetona y benzonitrilo, utilizando respectivamente las bandas a 1715 y 2230 cm^{-1} . También se suele emplear en el análisis de un componente de una mezcla, especialmente cuando las sustancias que la componen son muy parecidas (ej. isómeros estructurales). El espectro IR de isómeros es muy distinto en la zona de la huella dactilar, y, como se ha comentado, esta técnica es no-destructiva y requiere una cantidad muy pequeña de muestra. Un ejemplo típico es el análisis de mezclas de hidrocarburos aromáticos, como ilustra con la siguiente figura en la que aparecen espectros de isómeros C_8H_{10} : o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno.

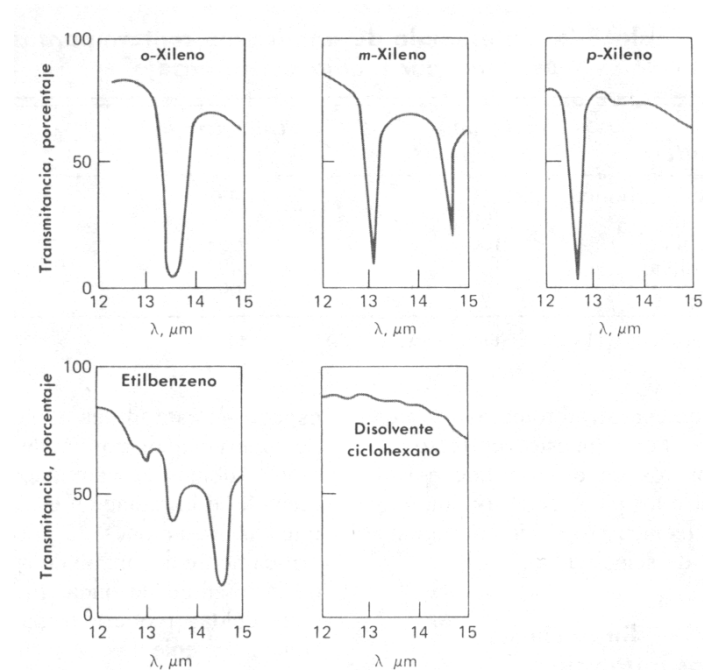


Figura 4

Las rectas de calibrado sólo son válidas si se mantiene invariable el camino óptico. Para trabajar con independencia de éste se hacen medidas relativas, de manera que en lugar de representar la A_{max} de la muestra se utiliza el cociente entre este valor y la absorbancia de una sustancia estándar A_{st} . Ambas medidas se realizan con la misma celda y un estándar habitual es el ciclohexano puesto que tiene tres bandas de distinta intensidad que permiten su utilización para distintos rangos de camino óptico. Cuando se trabaja con pastillas en estudios cuantitativos es recomendable utilizar este método.

Análisis de gases: Los gases requieren un método de evaluación algo diferente, debido a la dependencia de la absorbancia con la presión y temperatura. Se comienza introduciendo en la celda el gas patrón puro y seguidamente nitrógeno hasta un valor de presión total determinado, que será constante en todo el proceso para dar cuenta del ensanchamiento de las bandas producido por aumentos en este parámetro. Si la banda en evaluación es demasiado intensa se diluye hasta una presión parcial que la sitúe en un rango adecuado. Después se diluye el gas patrón a menores presiones parciales, añadiendo nitrógeno para alcanzar el valor prefijado de presión total, obteniendo así una recta absorbancia / presión parcial válida para la temperatura en estudio. Si hay cambios en la temperatura de medida, el valor de presión parcial se debe corregir con la expresión $P/T = P'/T'$

Interpretación y tratamiento de los resultados Los avances de la tecnología de los computadores asociados a la espectroscopía ha permitido la expansión del IR cuantitativo. La aplicación de métodos estadísticos al análisis de datos experimentales se conoce como quimiometría, y hoy en día se considera el último paso en la determinación de la composición de una muestra: el cálculo y la evaluación de los resultados analíticos. Los métodos más frecuentes en la espectroscopia infrarroja son los mínimos cuadrados clásicos (CLS), inverso (ILS) o parcial (PLS) o la regresión de componentes principales (PCR). Cuando no es necesario conocer la concentración específica de las especies, sino conocer cuales de ellas están presentes en una mezcla compleja, se usan otros métodos de reconocimiento de patrones multivariable como el análisis lineal discriminante (LDA) o redes neurales artificiales (ANNs). Estos métodos pueden comparar muchas variables dentro de un juego de datos, como intensidad, frecuencia y anchura de banda.

7. APLICACIONES INDUSTRIALES Y MEDIOAMBIENTALES.

En los apartados anteriores se ha puesto de manifiesto la gran variedad de compuestos que pueden ser estudiados por espectroscopia IR y los distintos análisis (cualitativo y cuantitativo) que se pueden realizar. A continuación se introducen algunas disciplinas concretas en las que se ha constatado la utilidad de esta técnica.

Industria farmacéutica: La espectroscopia IR es un complemento ideal a la Resonancia magnética Nuclear y la Espectrometría de masas, y se ha utilizado ampliamente tanto en

la evaluación de materiales crudos como en la producción de los compuestos activos y excipientes. La caracterización de los diferentes polimorfos de una droga se puede llevar a cabo por IR y cobra especial relevancia porque la actividad de una de las formas puede ser muy superior a las demás. Un ejemplo de estas diferencias se aprecia en la figura que recoge dos variedades polimórficas de un agente antiinflamatorio, el acetato de cortisona (Figura 5). Aunque los espectros son complejos por debajo de 1500 cm^{-1} , es fácil observar las diferencias en la región $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, así como en la banda del OH-*stretching* entre $3600\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$.

La técnica acoplada GC-IR es un método apropiado para detectar drogas y complementa a la perfección el método generalmente aceptado como definitivo (GC-MS). Por ejemplo las anfetaminas se han diferenciado de forma satisfactoria por GC-IR. Estas son moléculas estructuralmente parecidas que se pueden confundir con facilidad, especialmente las drogas de diseño derivadas de la propia anfetamina. Aunque no se pueden diferenciar mediante su espectro de masas, existen diferencias acusadas en su infrarrojo.

Industria alimentaria: Tanto el IR-medio como el cercano (NIR) se han utilizado para obtener información cualitativa y cuantitativa de muestras de alimentos. Étos son mezclas complejas que contienen agua, proteínas, grasas y carbohidratos como componentes mayoritarios.

Un método importante es el empleado para determinar isómeros *trans*- en grasas y aceites (principalmente triglicéridos). Aunque la configuración *cis*- aparece de forma predominante en la naturaleza, durante el procesado industrial puede ocurrir la isomerización en un grado importante que es necesario conocer. Ambos isómeros tienen en común una banda intensa a 1163 cm^{-1} del grupo éster (C-O, que puede servir de banda de referencia en estudios cuantitativos) y se diferencian por el *bending* fuera del plano del grupo C=C-H que aparece en la región $840\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ para el *cis*-, y como un pico muy característico a 966 cm^{-1} para el *trans*-. La determinación del contenido en *trans*- se puede obtener relacionando la concentración de éste con el cociente de absorbancias entre las bandas a 1163 y 966 cm^{-1} .

Por su parte el NIR se ha empleado en el control de la leche, con un importante desplazamiento de las bandas a menores longitudes de onda conforme disminuye la concentración de grasa y proteínas- La concentración de alcohol en vinos y bebidas de mayor graduación también se ha realizado con éxito mediante el NIR., así como el estudio de muestras adulteradas con metanol o etilglicol.

Control de la contaminación: El control rutinario de los niveles de sustancias tóxicas en el medioambiente (aire, agua y suelo), ha impulsado el desarrollo de técnicas para análisis cuantitativo automático. En el caso de los vapores nocivos se necesitan celdas grandes (1-20 m.) y una bomba para que la muestra de aire circule por el aparato. Los instrumentos se suelen dedicar a un solo contaminante empleando un sistema de filtros para seleccionar la longitud de onda, aunque también los hay para análisis multicomponente. Son de uso común las medidas de SO₂, HCN, ClCO, NH₃, H₂S y HCl. Aplicaciones típicas son el control de formaldehído en fábricas de plásticos y resinas, de anestésicos en quirófanos o de monóxido de carbono en aparcamientos. En el caso de contaminantes sólidos como los pesticidas también se ha utilizado con éxito la espectroscopia IR.

Otros usos: Esta técnica se ha empleado con éxito en el estudio de combustibles fósiles, por ejemplo determinando su contenido de agua. El análisis multicomponente se ha aplicado al estudio de minerales, aunque hay una dependencia marcada con el tamaño de partícula. Por último, el IR se ha utilizado en catálisis para identificar las especies adsorbidas en la superficie y el modo en que tiene lugar esta unión. Uno de los sistemas mejor estudiados es el monóxido de carbono sobre metales.

BIBLIOGRAFÍA:

- Modern Infrared Spectroscopy, Stuart, George, McIntyre. ACOLE Wiley & Sons.
- Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, K. Nakamoto, Wiley (2004)
- Inorganic spectroscopic methods A. K. Brisdon, Zeneca-Oxford University Press
- Infrared Characteristic Group Frequencies Wiley & Sons. (1994).
- IR Spectroscopy, an introduction. Günzler y Gremlich, Wiley- VCH (2002)
- Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications B. Stuart John Wiley & Sons, (2004)

DIRECCIONES WEB INTERESANTES:

- Infrared.als.lbl.gov Muy buena, Free spectral database for organic compounds. tutoriales, ejercicios de identificación, aplicaciones, videos, links a empresas y otras fuentes de información.
- Starting page for Infrared spectroscopy. Se puede acceder desde la anterior o a través de(<http://home.planet.nl/~skok/techniques/ir/>) Muy buena.
- [Chemistry WebBook](http://ChemistryWebBook) Database, simulation, texts, problemas, free software...
- <http://www.spectroscopynow.com/Spy/basehtml/SpyH/1,1181,0-0-0-0-home-0-0,00.html> Portal de Wiley para espectroscopistas con enlace a páginas