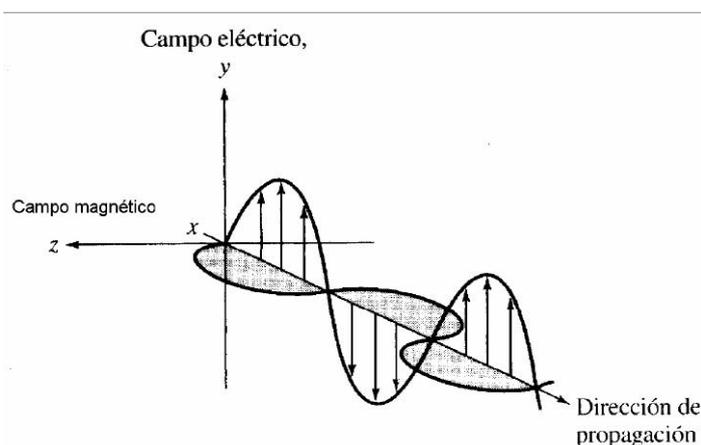


INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS

Los métodos espectrométricos son un amplio grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopias atómica y molecular. La espectroscopia es un término general para la ciencia que trata de las distintas interacciones de la radiación con la materia. La espectrometría y los métodos espectrométricos hacen referencia a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico.

Los métodos espectrométricos más ampliamente utilizados son los relacionados con la radiación electromagnética, que es un tipo de energía que toma varias formas, de las cuales las más fácilmente reconocibles son la luz y el calor radiante y sus manifestaciones más difícilmente reconocibles incluyen los rayos gamma y los rayos X, así como las radiaciones ultravioleta, de microondas y de radiofrecuencia.

En este documento se van a tratar las interacciones de las ondas electromagnéticas con las especies atómicas y moleculares, describiremos los distintos tipos de métodos espectrométricos utilizados para la identificación y determinación de los elementos presentes de distintas formas en la materia, y veremos la utilización de la espectrometría para la determinación estructural de las especies moleculares, así como los métodos para su determinación cuantitativa.



Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se explican con un modelo clásico de onda sinusoidal, que utiliza parámetros como la longitud de onda, la frecuencia, la velocidad y la amplitud. A diferencia de otros fenómenos ondulatorios, como el sonido, la radiación electromagnética no necesita un medio de apoyo para transmitirse y, por tanto, se propaga fácilmente a través del vacío. Se define la amplitud A de una onda sinusoidal como la longitud del vector eléctrico en el máximo de la onda. El tiempo, en segundos, necesario para el paso de sucesivos máximos o mínimos por un punto fijo en el espacio es el período de la radiación, p . La frecuencia,

ν , es el número de oscilaciones del campo por segundo, y es igual a $1/\rho$. La longitud de onda, λ , es la distancia lineal entre dos puntos equivalentes de ondas sucesivas. La multiplicación de la frecuencia en ciclos por segundo por la longitud de onda en metros por ciclo da la velocidad de propagación de la onda en metros por segundo.

El espectro electromagnético abarca un intervalo enorme de longitudes de onda y de frecuencias, de hecho, el intervalo es tan grande que se necesita una escala logarítmica. La región visible del espectro percibido por el ojo humano es muy pequeña si se compara con otras regiones espectrales. Hay que tener en cuenta también que los métodos espectroquímicos que utilizan no sólo la radiación visible sino también la radiación ultravioleta e infrarroja se denominan con frecuencia métodos ópticos, a pesar de que el ojo humano no es sensible a los dos últimos tipos de radiación.

Experimentalmente se observa que la velocidad a la que se propaga la radiación a través de una sustancia transparente es menor que su velocidad en el vacío y depende de los tipos y concentraciones de átomos, iones o moléculas del medio. De estas observaciones se deduce que la radiación debe interactuar de alguna manera con la materia. El índice de refracción de un medio es una medida de su interacción con la radiación.

Así, la transmisión de la radiación a través de la materia puede representarse como una retención momentánea de la energía radiante por átomos, iones o moléculas, seguida de una reemisión de la radiación en todas las direcciones cuando las partículas vuelven a su estado inicial.

Cuando la radiación electromagnética se absorbe o se emite, se produce una transferencia permanente de energía al medio absorbente o procedente del objeto emisor. Para describir estos fenómenos, hay que tratar a la radiación electromagnética no como un conjunto de ondas, sino como un flujo de partículas discretas denominadas fotones o cuantos.

Es la teoría cuántica la que explica estos fenómenos y postula que:

- Los átomos, iones y moléculas sólo pueden existir en ciertos estados discretos, caracterizados por cantidades definidas de energía. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados.
- Cuando los átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación al realizar la transición de un estado de energía a otro, la frecuencia ν o la longitud de onda, λ , de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados por la ecuación

$$E_1 - E_0 = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Para átomos o iones en estado elemental, la energía de cualquier estado dado proviene del movimiento de los electrones alrededor del núcleo cargado positivamente.

Consecuentemente, los distintos estados de energía se denominan estados electrónicos. Además de los estados electrónicos, las moléculas también tienen cuantizados los estados vibracionales, que están asociados a la energía de las vibraciones interatómicas, y los estados rotacionales, que provienen de la rotación de las moléculas alrededor de sus centros de gravedad. El estado de energía más bajo de un átomo o molécula es su estado fundamental. Los estados de energía superiores se denominan estados excitados. Generalmente a temperatura ambiente, las especies químicas se encuentran en su estado fundamental.

La radiación electromagnética se origina cuando las partículas excitadas (átomos, iones o moléculas) se relajan a niveles de menor energía cediendo su exceso de energía en forma de fotones. La excitación puede producirse por diversos medios, tales como:

1. el bombardeo con electrones u otras partículas elementales, que generalmente conduce a la emisión de rayos X;
2. la exposición a chispas de corriente alterna o al calor de una llama, un arco o un horno, la cual produce radiación ultravioleta, visible o infrarroja;
3. la irradiación con un haz de radiación electromagnética, que produce radiación fluorescente;
4. una reacción química exotérmica, que produce quimioluminiscencia.

La radiación emitida por una fuente excitada se caracteriza por un espectro de emisión, que generalmente toma la forma de una representación gráfica de la potencia relativa de la radiación emitida en función de la longitud de onda o de la frecuencia. Hay tres tipos de espectros que son:

1. Espectros de líneas: los espectros de líneas en las regiones ultravioleta y visible se producen cuando las especies radiantes son partículas atómicas individuales que están muy separadas entre sí, en estado gaseoso.
2. Espectros de bandas: los espectros de bandas se encuentran con frecuencia en fuentes espectrales que presentan radicales o pequeñas moléculas en estado gaseoso.
3. Espectros continuos: la verdadera radiación continua se produce cuando los sólidos se calientan hasta la incandescencia. Los sólidos calentados son importantes fuentes de radiación infrarroja, visible y ultravioleta cercano para instrumentos analíticos.

Cuando la radiación atraviesa una capa de un sólido, un líquido o un gas, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, un proceso en el que la energía electromagnética se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra. La absorción provoca que estas partículas pasen de su estado normal a temperatura ambiente, o estado fundamental, a uno o más estados excitados de energía superior.

De acuerdo con la teoría cuántica, los átomos, moléculas o iones sólo tienen un número limitado de niveles de energía discretos; de modo que para que se produzca la

absorción de la radiación, la energía de los fotones excitadores debe coincidir exactamente con la diferencia de energía entre el estado fundamental y uno de los estados excitados de las especies absorbentes.

En general, la naturaleza de un espectro está influida por variables como la complejidad, el estado físico y el entorno de las especies absorbentes.

El paso de radiación policromática ultravioleta o visible a través de un medio constituido por partículas monoatómicas, como mercurio o sodio gaseosos, produce la absorción de sólo unas pocas frecuencias bien definidas, son los llamados espectros atómicos. La relativa simplicidad de dichos espectros se debe al pequeño número de posibles estados de energía de las partículas absorbentes. Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas, especialmente en estado condensado, son considerablemente más complejos que los espectros atómicos, ya que el número de estados de energía de las moléculas es generalmente enorme si se compara con el de los átomos aislados, son los llamados espectros moleculares.

En general, el tiempo de vida de un átomo o una molécula excitados por absorción de radiación es breve, ya que existen diversos procesos de relajación que les permiten regresar al estado fundamental. La relajación no radiante implica la pérdida de energía a través de una serie de pequeñas etapas, en las que la energía de excitación se transforma en energía cinética al colisionar con otras moléculas, produciéndose un pequeño aumento de la temperatura del sistema. La fluorescencia y la fosforescencia son procesos de emisión, de importancia analítica, en los que los átomos o las moléculas se excitan mediante la absorción de un haz de radiación electromagnética; la emisión radiante se produce cuando las especies excitadas regresan al estado fundamental.

Los métodos espectroquímicos se clasifican en cuatro categorías, por un lado los basados en la emisión, luminiscencia y dispersión, y por el otro los basados en la absorción.