



Universidad Autónoma del Estado de México
Facultad de Ingeniería
Centro Interamericano de Recursos del Agua

UNIDAD DE APRENDIZAJE:

Análisis Instrumental



DOCTORADO EN CIENCIAS DEL AGUA



Dra. Guadalupe Vázquez Mejía

Febrero 2017

Equipo de SAA con análisis de muestra

Introducción a la espectrometría óptica

Guía de diapositivas

Diapositiva 3

Diapositiva 7

Diapositiva 15

Diapositiva 21

Diapositiva 27

Diapositiva 31

Diapositiva 41

Diapositiva 44

Introducción a la química analítica

Pasos de un análisis cuantitativo

Instrumentos de espectroscopia óptica

Espectrometría infrarroja

Transiciones rotacionales

Frecuencia de vibración

Ejemplo

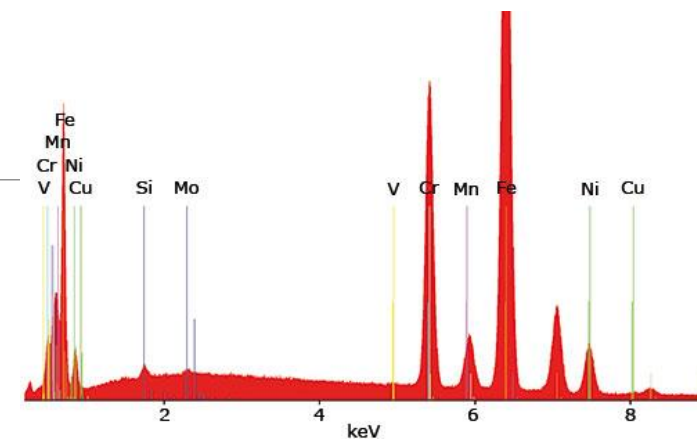
Referencias

1. Introducción a la química analítica





Identifica los componentes que constituyen la muestra



Determina la cantidad de uno o varios de los componentes de la muestra





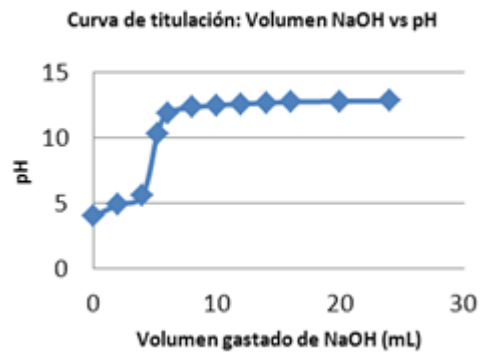
Análisis Cuantitativos

Clásicas

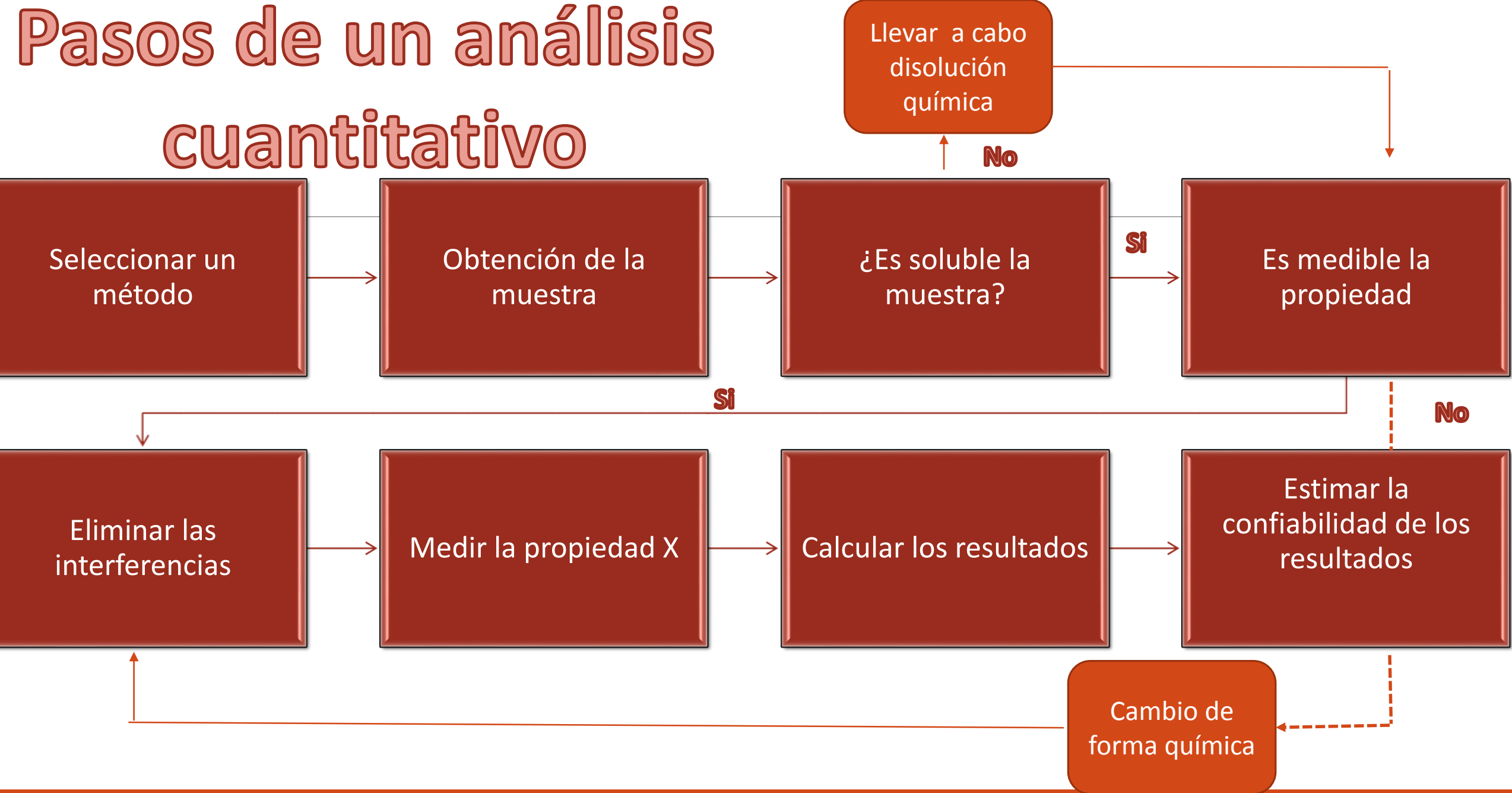
Instrumentales

Gravimétricos
Volumétricos

Espectroscópicos
Absorción molecular
Emisión atómica



Pasos de un análisis cuantitativo



Selección del método

Esta etapa resulta fundamental para el éxito del proceso analítico global:

- puede ser la etapa más difícil,
- Requiere experiencia e intuición.
- representa un compromiso entre: exactitud requerida, concentración prevista del analito en la muestra, disponibilidad de tiempo, factor económico, complejidad de la muestra y número de muestras bajo análisis, entre otros factores.



- ¿necesito conocer la composición elemental de la muestra, la composición molecular, o detectar la presencia de ciertos grupos funcionales?
- ¿es necesario un análisis cualitativo o cuantitativo?
- en caso de análisis cuantitativo, ¿qué precisión se requiere?
- ¿se trata de un componente mayoritario, o a nivel de trazas?
- ¿de cuanto material dispongo para realizar el análisis?

- ¿puede utilizarse un método destructivo, o debe conservarse la muestra?
- ¿cuál es la composición de la matriz?
- el resultado del análisis, ¿debe conocerse inmediatamente, o puede retrasarse durante algún tiempo?
- ¿se trata de un análisis aislado, es necesario repetirlo al cabo de algún tiempo, o incluso debe monitorizarse el sistema para obtener datos continuamente?
- ¿qué trascendencia tienen los datos analíticos obtenidos?

Obtención de la muestra

Para la obtención de un resultado confiable, el análisis debe llevarse a cabo en una muestra que tenga la misma composición que el resto del material a partir del cual se obtuvo.

El muestreo es el proceso a través del cual se colectan pequeñas cantidades de masa de un material cuya composición representa de manera precisa la composición del material que está siendo muestreado

Eliminación de interferencias

Una vez que se tiene la muestra en disolución y se ha convertido el analito a una forma adecuada para ser medido, el paso siguiente es eliminar todas aquellas sustancias de la muestra que pueden interferir en las mediciones

Calibración y medición de la concentración

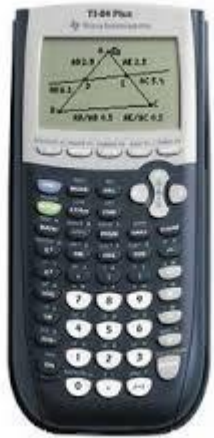
Todos los resultados analíticos dependen de la medición final X de una propiedad física o química de analito. Esta propiedad debe variar de manera conocida y reproducible con la concentración C_A del analito. De manera ideal la medición de una propiedad dada es directamente proporcional a la concentración del analito:

$$C_A = kX$$

Calculo de los resultados



FX991EX



Evaluación de los resultados

Se debe proveer alguna medida de la incertidumbre asociada con el cálculo de los resultados si pretende que los datos tengan validez

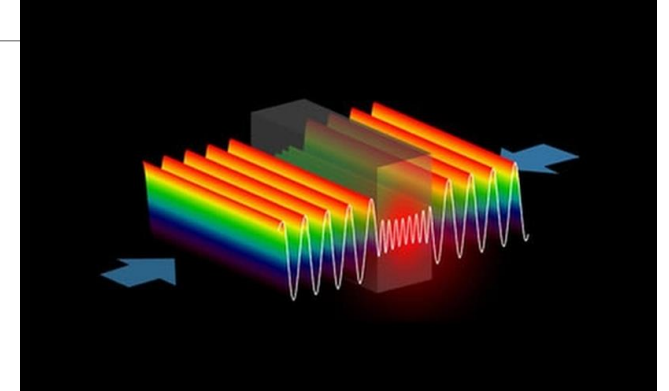


Un resultado analítico sin una estimación de confiabilidad no tiene ninguna validez

2. Instrumentos de espectrometría óptica

Espectroscopia óptica

Región óptica del espectro que incluye las regiones uv/vis e IR

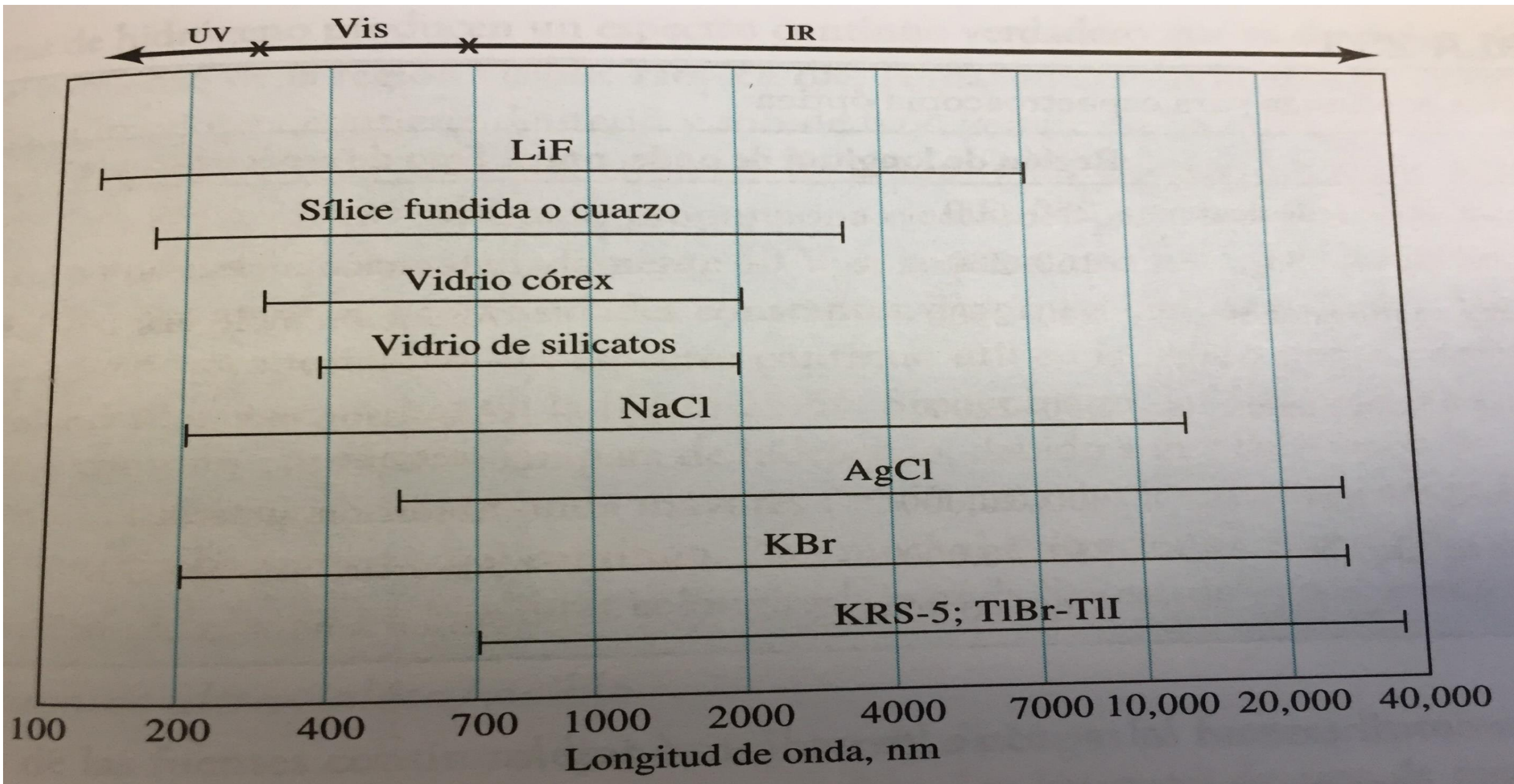


Componentes instrumentales

-
- Una fuente de energía radiante
 - Un selector de longitud de onda
 - Contenedor de muestra
 - Detector de radiación
 - Hardware electrónico, computadora

Materiales ópticos

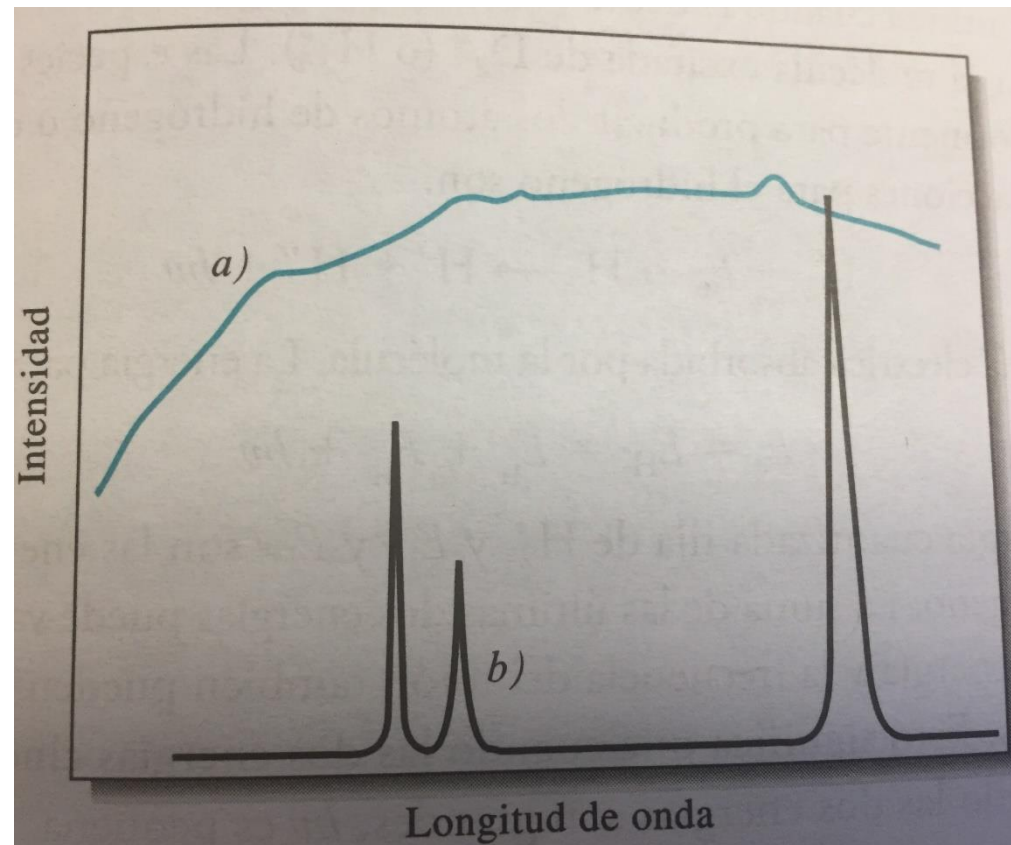
Las celdas, ventanas, lentes, espejos y elementos para seleccionar longitudes de onda en un instrumento utilizado para espectroscopia óptica deben transmitir la radiación en la región de longitud de onda que se está investigando



Fuentes espectroscópicas

Fuentes continuas, emiten radiación que solo cambia de intensidad lentamente en función de la longitud de onda (a)

Fuentes lineales, emiten un número limitado de líneas espectrales (b)



Fuentes continuas en la región ultravioleta/visible

Fuente	Región de longitud de onda, nm	Tipo de espectroscopia
Lámpara de arco de xenón	250-600	Fluorescencia molecular
Lámpara de H ₂ y D ₂	160-380	Absorción molecular uv
Lámpara de tungsteno/halógeno	240-2500	Absorción molecular/uv/visible/IR cercano
Lámpara de tungsteno	350-2200	Absorción molecular visible/IR cercano
Lámpara de Nerst	400-20000	Absorción molecular IR
Alambre de nicromo	750-20000	Absorción molecular IR
Globar	1200-40000	Absorción molecular IR

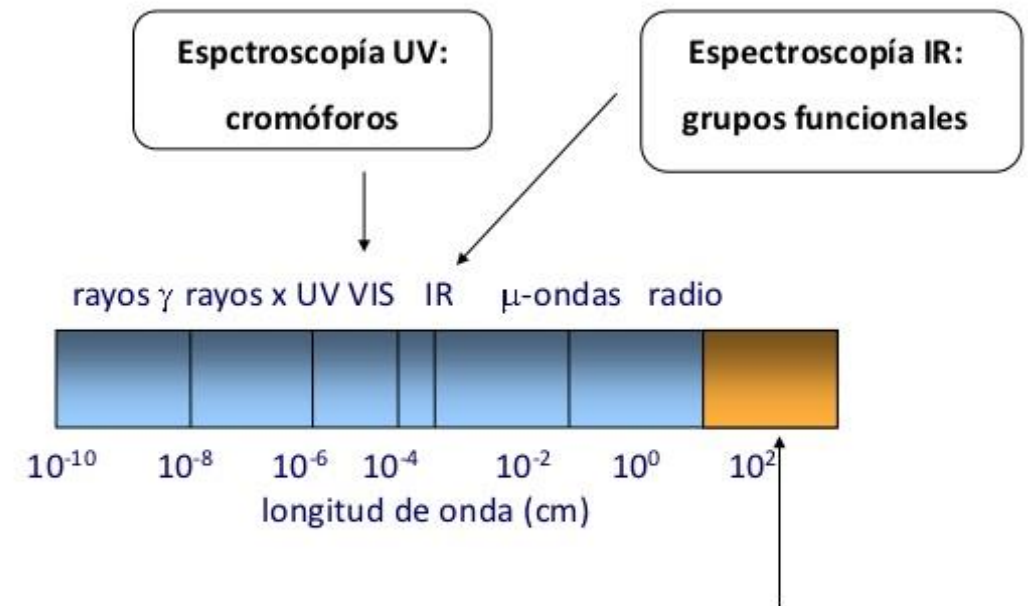
2.1 Espectrometría infrarroja

La región infrarroja (IR) del espectro comprende radiación con número de onda que varía entre 12800 y 10 cm^{-1} a longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm .

$$\Delta E = h\nu$$

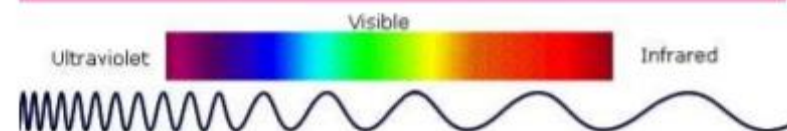
$$\nu = c/\lambda$$

Espectro Electromagnético



La energía de la luz infrarroja es adecuada para provocar vibraciones en las moléculas orgánicas

Espectroscopía RMN: átomos individuales y su entorno



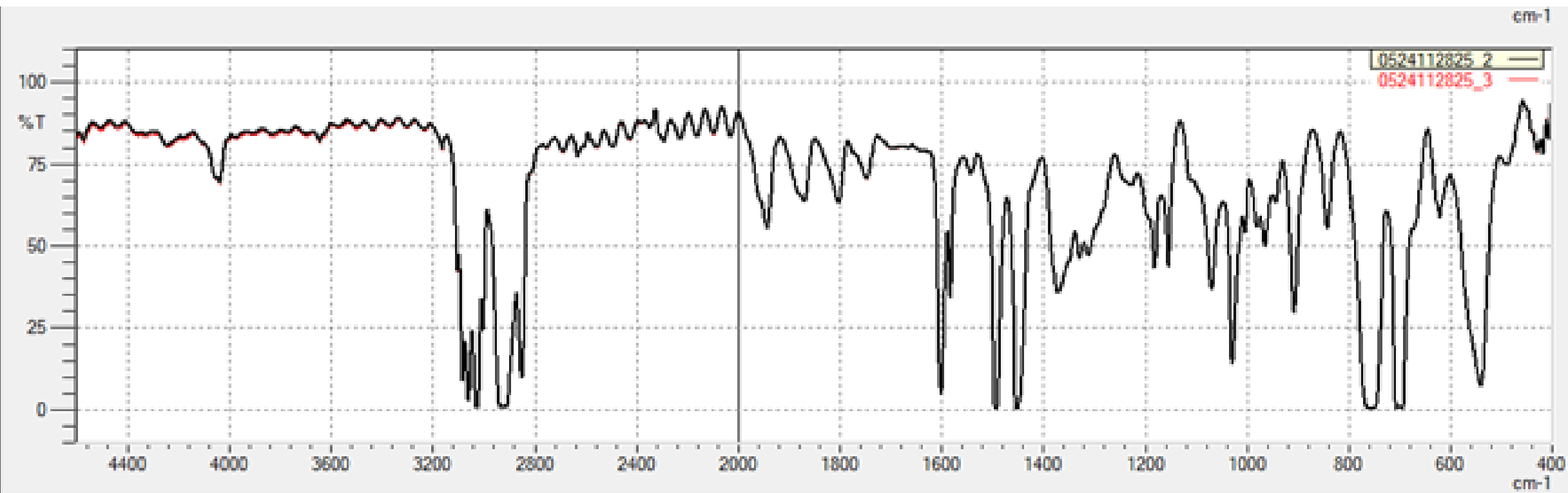
Infrarrojo cercano

Infrarrojo medio

Infrarrojo lejano

Regiones del espectro de infrarrojo

Región	Longitud de onda (λ), mm	Número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frecuencias (ν), Hz
Cercana	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Media	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejana	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}



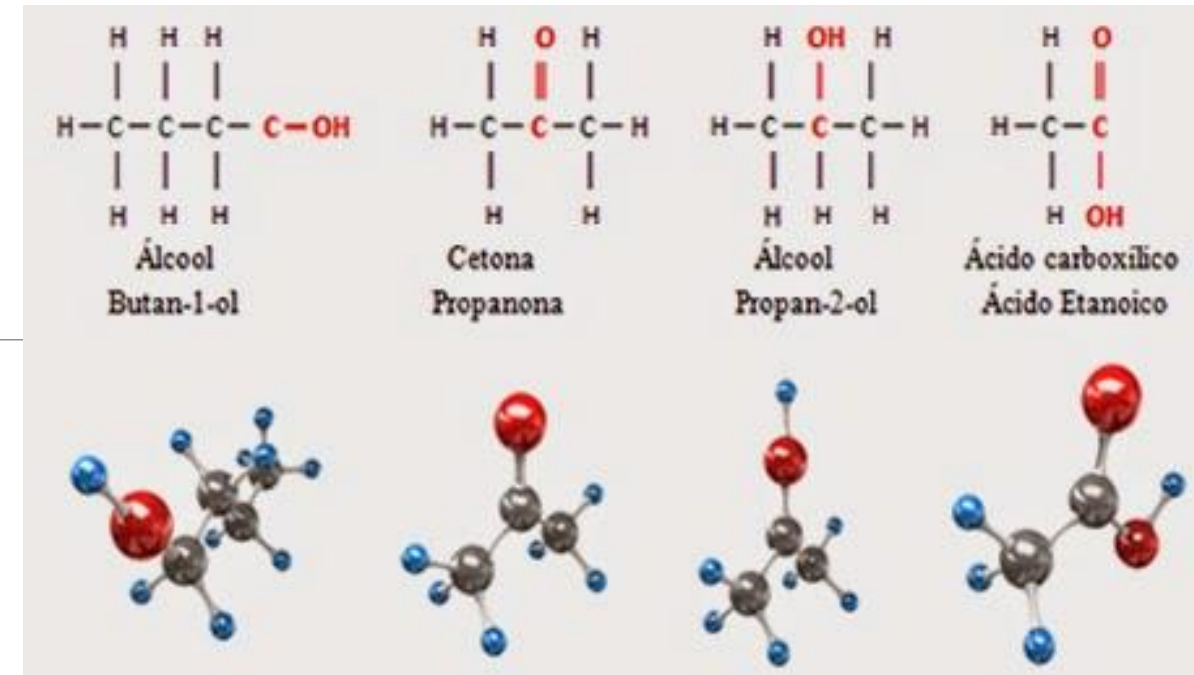
Espectro de absorción de IR
de una fina película de poliestireno

La radiación infrarroja no tiene la suficiente energía para producir la clase de transiciones electrónicas que se encuentran en las radiaciones ultravioleta y visible.

La radiación infrarroja se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira.

Molécula	Estructura	Momento dipolar
Hidrógeno	H-H	0
Cloro	Cl-Cl	0
Cloruro de hidrógeno	H-Cl	1.08
Bromuro de hidrógeno	H-Br	0.82
Monóxido de hidrógeno	C≡O	0.11
Dióxido de carbono	O=C=O	0
Agua	H-O-H	1.85



El momento dipolar esta determinado por la magnitud de la diferencia de carga y por la distancia entre los dos centros de carga.

Transiciones rotacionales en IR

La energía necesaria para provocar un cambio en los niveles rotacionales es muy pequeña y corresponde a radiaciones de $\bar{\nu} \leq 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda > 1000 \text{ }\mu\text{m}$). Como los niveles rotacionales están cuantizados la absorción por *los gases* en la región *infrarrojo lejano* se caracteriza por líneas discretas bien definidas.

En líquidos o sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas y originan un espectro continuo

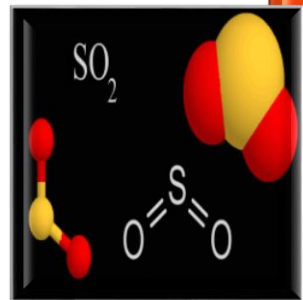
Transiciones vibracionales/rotacionales

Los niveles de **energía vibracionales** también están cuantizados, y en la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del **infrarrojo medio**

En los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; en las rotacionales desaparecen y sólo quedan bandas vibracionales algo ensanchadas

Vibraciones moleculares

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula.



Molécula diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de dichas vibraciones

En las moléculas poliatómicas, es difícil, si no imposible, hacer un análisis de estas vibraciones



Vibraciones

De estiramiento

De flexión

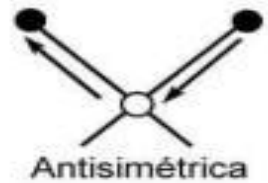
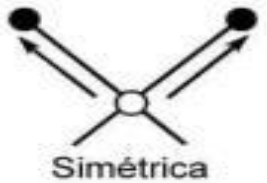
Tijereteo

Balanceo

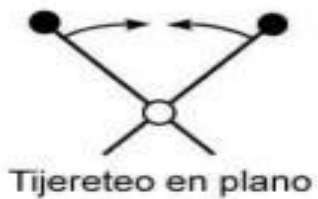
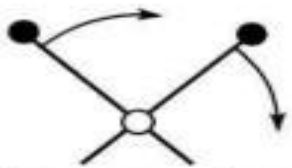
Aleteo

torsión

Vibraciones de tensión



Vibraciones de flexión



Frecuencia de vibración

El movimiento de la masa en función del tiempo t se puede deducir, de acuerdo con la mecánica clásica:

Segunda ley de Newton:

$$F = ma$$

$$a = \frac{d^2 y}{dt^2} \quad (1)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -ky \quad (2)$$

$$y = A \cos 2\pi\nu_m t \quad (3)$$

Donde :

ν_m es la frecuencia natural de vibración y A es la amplitud máxima del movimiento.

Su segunda derivada es:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = -4\pi^2\nu_m^2 A \cos 2\pi\nu_m t \quad (4)$$

Sustituyendo la ecuación 3 y 4 en 2:

$$A \cos 2\pi\nu_m t = \frac{-4\pi^2\nu_m^2}{k} A \cos 2\pi\nu_m t$$

La frecuencia natural de la oscilación es :

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (5)$$

Donde ν_m es la frecuencia natural del oscilador mecánico.

La ecuación 5 se puede modificar para describir el comportamiento de un sistema que consta de dos masas m_1 y m_2 unidas por un resorte

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6)$$

Por lo tanto, la frecuencia vibracional para este sistema

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1+m_2)}{m_1 m_2}} \quad (7)$$

Tratamiento cuántico de las vibraciones

Las ecuaciones de la mecánica clásica que se han utilizado, no describen por completo el comportamiento de las partículas con dimensiones atómicas

La soluciones de estas ecuaciones para las energía potenciales tienen la forma siguiente

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (8)$$

Donde h es la constante de Plank, y ν es el número cuántico vibracional, que solo puede tomar valores enteros positivos.

Al sustituir la ecuación 7 en 8 se tiene

$$E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_m \quad (9)$$

Donde ν_m es la frecuencia de la vibración del modelo clásico

Al suponer que pueden producirse transiciones entre los niveles de energía vibracional por la absorción de radiación y puesto que ν en la ecuaciones 8 y 9 sólo pueden tomar valores enteros, es decir:

$$\Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (10)$$

A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas se encuentra en el estado fundamental $\nu=0$; por tanto, a partir de la ecuación 9

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu_m$$

La promoción al primer estado de excitado $\nu = 1$ con energía

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu_m$$

Requiere radiación de energía

$$\left(\frac{3}{2} h\nu_m - \frac{1}{2} h\nu_m \right) = h\nu_m$$

La frecuencia de la radiación ν que producirá este cambio es idéntica a la frecuencia de vibración clásica del enlace ν_m . Es decir:

$$E_{\text{radiación}} = h\nu = \Delta E = h\nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{k_\mu}$$

O bien:

$$\nu = \nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (11)$$

Si se desea expresar la radiación en números de onda, se sustituye en la ecuación: $\bar{\nu} = k\nu$ y se reordenan los términos.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (12)$$

Donde ν es el número de onda en cm^{-1} , correspondiente a un máximo de absorción, k es la constante de fuerza de enlace en newtons por metro (N/m), c es la velocidad de la luz en cm s^{-1} , y μ es la masa reducida (kg) que se define mediante la ecuación 6.

Ejemplo

Calcule el número de onda y la longitud de onda aproximados de la absorción fundamental correspondiente a la vibración de estiramiento de un grupo carbonilo C=O.

Solución:

La masa del átomo de carbono en kilogramos es:

$$m_1 = \frac{12 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ atom/mol}} \times 1 \text{ atom} = 2.0 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

De manera análoga, para el oxígeno,

$$m_2 = \frac{16 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6.0 \times 10^{23} \text{ atom/mol}} \times 1 \text{ atom} = 2.7 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Y la masa reducida μ es (de acuerdo a la ecuación 6)

$$\mu = \frac{2.0 \times 10^{-26} \text{kg} \times 2.7 \times 10^{-26} \text{kg}}{(2.0 + 2.7) \times 10^{-26}} = 1.1 \times 10^{-26} \text{kg}$$

$$\bar{\nu} = 5.3 \times 10^{-12} \text{ s/cm} \sqrt{\frac{1 \times 10^3 \text{ N/m}}{1.1 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = \mathbf{1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}$$

3. Referencias

1. Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Ni.(2008) Principios de análisis instrumental 6ª ed. Ed. CENGAGE learning.
2. Douglas A. Skoog and Donald M. West. (2015). Fundamentos de Química analítica. 9ª ed. Ed. CENGAGE learning.
3. Olsen E.D. (1990) Métodos ópticos de análisis. Editorial Reverté.