

TEMA 10. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

(Análisis instrumental Skoog–Leary)

Contenido:

- Fundamentos teóricos
- Instrumentación
- Aplicaciones cualitativas
- Aplicaciones cuantitativas
- **Fundamentos teóricos**

Fundamentalmente se aplica a la determinación cualitativa de especies moleculares. El infrarrojo corresponde a una longitud de onda desde 10^{-4} hasta 10^{-2} cm. Se suele trabajar con él numero de ondas.

Cuando aumenta el numero de ondas vamos a zonas de mayor frecuencia y por tanto a zonas más energéticas. El infrarrojo esta comprendido en $1300\text{--}33\text{ cm}^{-1}$ y las mediciones se hacen en un margen comprendido entre $4000\text{--}667\text{ cm}^{-1}$. Fundamentalmente se emplea para la determinación de compuestos orgánicos. Estos espectros dan gran cantidad de información. El espectro es único para cada compuesto orgánico excepto para isómeros ópticos.

Solamente las moléculas polares pueden experimentar las vibraciones y rotaciones que le permiten absorber energías en el infrarrojo. Al vibrar se produce un campo electromagnético oscilante que hace que pueda haber interacción con la componente eléctrica. Lo mismo ocurre con la rotación. Las moléculas apolares no absorben en el infrarrojo.

Por cada transición vibratoria hay varios estados rotatorios. Estos niveles están cuantizados.

Las transiciones de energía son muy pequeñas por lo que los espectros son de línea(en IR lejano).

Los picos se deben a transiciones vibratorias y aparecen ensanchados por las rotaciones que conllevan estos estados vibratorios.

Cuando la frecuencia de las vibraciones es igual a la radiación electromagnética incidente entonces es cuando se produce la absorción de la radiación.

Las vibraciones se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- **De extensión.** Supone un cambio continuo en la distancia de enlace a lo largo del eje de enlace.
- **De flexión.** Pueden ser a su vez de cuatro tipos:
 - De torsión.
 - En forma de tijera.
 - De balanceo.
 - De aleteo.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

La frecuencia de un grupo funcional se puede calcular por:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Donde m es la masa reducida que se define como:

Las vibraciones en las que intervienen átomos de hidrogeno tiene lugar a frecuencias más altas, igual que cuando intervienen dobles y triples enlaces.

• Instrumentación

FUENTE!MUESTRA!MONOCROMADOR!DETECTOR

Las fuentes más comunes son sólidos calentados entre 1500–2000K. Son fuentes de continuo y se aproximan al cuerpo negro.

Los tipos de fuentes que más se usan son:

- Fuente de Nernst
- Oxidos de tierras raras
- Alambre de aleaciones que contienen cromo.

Los monocromadores son de rejilla o de prisma. Suelen ser de NaCl, KBr, CsBr. Son sólidos cristalinos. Estos tipos de sales son solubles en agua por lo que tiene que ir dotados de un medio que evite humedad que disuelva estos sólidos.

La medida de radiación infrarroja es difícil debido a la baja intensidad de la fuente. Se utilizan detectores térmicos o basados en la fotoconductividad. Son semiconductores que al incidir la radiación experimentan un aumento considerable de la conductividad.

La fuente se modula por lo que se evita cualquier señal extraña que llegue al detector.

Normalmente se emplea un doble haz. Se utiliza para eliminar el ruido procedente de la inestabilidad de la fuente o el detector.

Se pueden medir muestras de gases, iones(es importante que el disolvente sea transparente a la radiación y que sea apolar). También se pueden medir líquidos puros y muestras sólidas.

• Aplicaciones cualitativas

Se puede dividir en regiones:

3700–2700cm ⁻¹	Tensión del Hidrogeno	Tensión entre un hidrogeno y algún otro tipo de átomo. OH, NH, CH.
2700–1850cm ⁻¹	Triple enlace	–C≡N–, –C≡C–
1950–1550cm ⁻¹	Doble enlace	C=O, acetonas, aldehidos, ac.Carboxilicos, esterres...

Esta también la región de la huella digital, Aquí los espectros suelen ser muy complejos(con gran cantidad de picos). Esta complejidad se suele aprovechar para fines de identificación.

Para el estudio de compuestos orgánicos hay que estudiar todas las zonas y hacer comparaciones. El IR no suele ser suficiente para identificar sustancias. Se suele completar con RMN, análisis elemental y espectroscopia de masas.

En algunos casos los picos están solapadas, no se obtiene linealidad por lo que no se puede trabajar con la ley de Beer.

Los equipos vienen preparados para trabajar con IR de transformada de Fourier basadas en el interferómetro de Michelson. Se hace incidir distintos tipo de señal y se obtiene mas información. Después toda la información se limpia matemáticamente mediante la transformada de Fourier. Esto lleva una serie de ventajas: Mayor exactitud y precisión, se obtiene espectros en breve espacio de tiempo y la calidad del espectro es mayor.

Análisis Instrumental. Tema 10

Página 2 de 2

© Willy. 1999

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$