

Métodos de análisis químico.

En análisis químico, tanto cualitativo como cuantitativo, se utilizan una serie de métodos y procedimientos químicos, algunos de los cuales son los siguientes:

ensayo Se denomina ensayo a cualquier prueba de análisis cualitativo que se efectúa con un reactivo adecuado sobre un compuesto químico, con objeto de verificar la presencia de un determinado elemento. El «ensayo a la llama» es un método por el que se identifica la presencia de ciertos elementos en un compuesto gracias a la coloración específica que adquiere la llama de un mechero Bunsen cuando en su seno se introduce una muestra volátil del mismo.

Volumetría, también llamada valoración química, método químico para medir cuánta cantidad de una disolución se necesita para reaccionar exactamente con otra disolución de concentración y volumen conocidos. Para ello se va añadiendo gota a gota la disolución desconocida o 'problema' a la otra disolución (disolución valorada) desde un recipiente cilíndrico denominado bureta, hasta que la reacción finaliza. Según el tipo de reacción que se produzca, la volumetría será, por ejemplo, volumetría ácido-base, de oxidación-reducción o de precipitación. El final de la reacción suele determinarse a partir del cambio de color de un indicador, como papel de tornasol o una mezcla especial de indicadores denominada indicador universal.

Si se prepara una cantidad de ácido o base con una concentración conocida, se puede medir cuánta cantidad de la otra disolución se necesita para completar la reacción de neutralización, y a partir de ello determinar la concentración de dicha disolución. Para determinar cuánto ion cloruro hay en una disolución se emplea una disolución de nitrato de plata de concentración conocida. Cuando la reacción se completa se forma cloruro de plata insoluble, que aparece en el fondo del líquido como un precipitado blanco.

La gravimetría consiste en el análisis cuantitativo que se realiza mediante pesadas. En el análisis gravimétrico, previa transformación de la muestra inicial, por lo general provocando un precipitado insoluble, se lleva a cabo la pesada exacta de un compuesto que contiene en proporción fija y conocida el elemento objeto de análisis. El método gravimétrico y el volumétrico constituyen el cuerpo principal del análisis químico cuantitativo.

Cromatografía, técnica de análisis químico utilizada para separar sustancias puras de mezclas complejas. Esta técnica depende del principio de adsorción selectiva (no confundir con absorción). La cromatografía fue descubierta por el botánico ruso, de origen italiano, Mikhail Tswett en 1906, pero su uso no se generalizó hasta la década de 1930. Tswett separó los pigmentos de las plantas (clorofila) vertiendo extracto de hojas verdes en éter de petróleo sobre una columna de carbonato de calcio en polvo en el interior de una probeta. A medida que la solución va filtrándose por la columna, cada componente de la mezcla precipita a diferente velocidad, quedando la columna marcada por bandas horizontales de colores, denominadas cromatogramas. Cada banda corresponde a un pigmento diferente.

La cromatografía en columna utiliza un amplio espectro de adsorbentes sólidos, incluidas la sílice, la alúmina y la sílice gelatinosa. También los líquidos pueden ser adsorbidos en estos sólidos y a su vez sirven como adsorbentes (un proceso denominado partición cromatográfica) permitiendo al químico elaborar columnas de diferentes propiedades para diversas aplicaciones. En la cromatografía con líquidos de alto rendimiento, una variante de esta técnica de uso frecuente hoy en día, se utilizan líquidos adsorbidos en partículas muy pequeñas y uniformes, lo cual proporciona una sensibilidad bastante alta. Para llevar la mezcla a través de la columna se precisa una bomba.

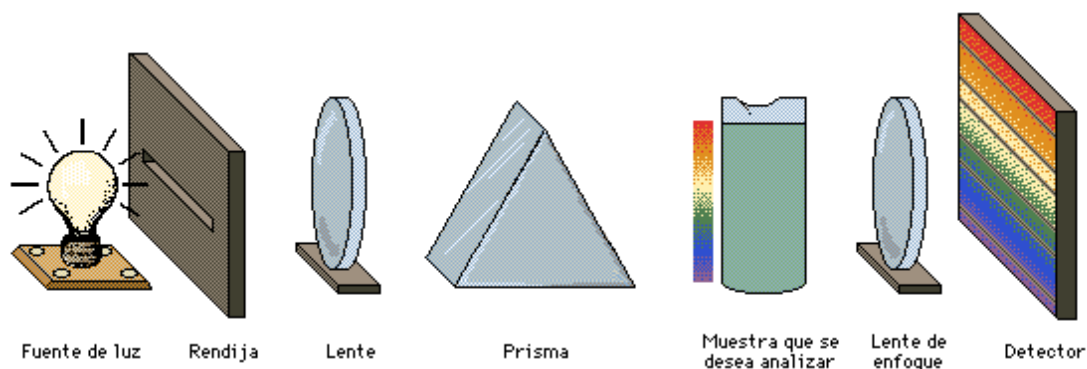


La cromatografía de capas finas es otra forma de cromatografía en columna en la cual el material adsorbente reposa en un cristal o en una película de plástico.

En la cromatografía en papel, una muestra líquida fluye por una tira vertical de papel adsorbente, sobre la cual se van depositando los componentes en lugares específicos. Otra técnica conocida como cromatografía gas-líquido permite la separación de mezclas de compuestos gaseosos o de sustancias susceptibles de vaporizarse por calor. La mezcla vaporizada es conducida mediante un gas inerte a través de un estrecho tubo en espiral que contiene una sustancia, por la que los componentes fluyen en diferentes proporciones, siendo detectados al final del tubo. Otro método es la cromatografía por infiltración gelatinosa, basado en la acción filtrante de un adsorbente poroso de tamaño uniforme. Con este método se consigue separar y detectar moléculas de mayor masa molecular.

El uso de la cromatografía está ampliamente extendido en el análisis de alimentos, medicinas, sangre, productos petrolíferos y de fisión radiactiva.

Espectroscopia, en física y química física, el estudio de los espectros. La espectroscopia se basa en que cada elemento químico tiene su espectro característico. Este hecho fue observado en 1859 por los científicos alemanes Gustav Robert Kirchhoff y Robert Wilhelm Bunsen. Kirchhoff y Bunsen desarrollaron el espectroscopio de prisma en su forma moderna y lo aplicaron al análisis químico. Este instrumento, que es uno de los dos tipos principales de espectroscopio, está formado por una rendija por la que entra la luz procedente de una fuente externa, un conjunto de lentes, un prisma y un ocular. La luz que va a ser analizada pasa por una lente colimadora, que produce un haz de luz estrecho y paralelo, y a continuación por el prisma. Con el ocular se enfoca la imagen de la rendija. De hecho, lo que se ve son una serie de imágenes de la rendija, conocidas como líneas espectrales, cada una con un color diferente, porque el prisma separa la luz en los colores que la componen.



Los dos científicos alemanes mencionados fueron los primeros en darse cuenta de que cada elemento emite y absorbe luz de colores característicos, que componen su espectro.

Espectrógrafo

En un espectrógrafo el ocular se sustituye por una cámara. No hace falta fotografía en color para identificar las imágenes de la rendija. Se pueden calcular sus longitudes de onda a partir de sus posiciones en la película fotográfica. Los espectrógrafos son útiles en las regiones ultravioleta y visible del espectro, y también en la zona infrarroja hasta los 1.200 nanómetros (nm). La espectroscopia en las zonas extremas del ultravioleta y el infrarrojo es similar a la de la zona visible; sin embargo, el vidrio no transmite esas radiaciones, por lo que las lentes y prismas tienen que ser de cuarzo, fluorita, silvina o sal de roca. Las lentes también pueden sustituirse por espejos cóncavos. Para esas longitudes de onda es necesario utilizar emulsiones fotográficas especiales. Estos métodos permiten investigar el espectro ultravioleta hasta longitudes de onda inferiores a los 60 nm; los espectros de infrarrojos pueden investigarse con métodos especiales en zonas más allá de los 0,01 cm.

Espectrofotómetro

El espectrofotómetro se usa para medir la intensidad de un espectro determinado en comparación con la intensidad de luz procedente de una fuente patrón. Esta comparación permite determinar la concentración de la sustancia que ha producido ese espectro. Los espectrofotómetros también son útiles para estudiar espectros en las zonas no visibles, porque sus elementos de detección son bolómetros o células fotoeléctricas. Los primeros se aplican especialmente al análisis de espectros de infrarrojos, y los segundos al de espectros ultravioletas.

Red de difracción

El segundo tipo de espectroscopio usado habitualmente es el espectroscopio de red, empleado por primera vez en la primera década del siglo XIX por el físico alemán Joseph von Fraunhofer. En estos instrumentos, la luz se dispersa mediante una red de difracción en lugar de un prisma. Una red de difracción es una superficie especular de metal o vidrio sobre la que se ha trazado con un diamante un elevado número de líneas paralelas. Una buena red tiene una gran potencia dispersiva, por lo que permite mostrar detalles mucho más finos en los espectros. Las líneas de la red de difracción también pueden trazarse sobre un espejo cóncavo, de forma que la red sirva al mismo tiempo para enfocar la luz y sea innecesario el uso de lentes. En un espectroscopio de este tipo, la luz no necesita pasar por ninguna sustancia transparente, por lo que estos instrumentos se emplean en toda la región ultravioleta y en la región de rayos X. Las redes de difracción pueden emplearse, igual que los prismas, tanto en los espectrógrafos como en los espectrofotómetros.

Análisis espectral

La luz se emite y se absorbe en unidades minúsculas o corpúsculos llamados fotones o cuantos. La energía de

cada fotón es directamente proporcional a la frecuencia ν , por lo que es inversamente proporcional a la longitud de onda λ . Esto se expresa con la sencilla fórmula

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

donde el factor de proporcionalidad h es la denominada constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. Los diferentes colores o longitudes de onda (y, por tanto, las diferentes energías) de los cuantos de luz emitidos o absorbidos por un átomo o molécula dependen de la estructura de éstos y de los posibles movimientos periódicos de las partículas que los componen, ya que estos dos factores determinan la energía total (potencial y cinética) del átomo o molécula. Un átomo está formado por su núcleo, que no contribuye a la emisión y absorción de luz porque es pesado y se mueve con mucha lentitud, y los electrones que lo rodean, que se mueven a bastante velocidad en múltiples órbitas; el átomo emite o absorbe un cuanto de luz de un color determinado cuando uno de sus electrones salta de una órbita a otra. Los componentes de una molécula son los núcleos de los diferentes átomos que la forman y los electrones que rodean cada núcleo. La emisión y absorción de luz por parte de una molécula corresponde a sus diferentes modos de rotación, a los modos de oscilación de sus núcleos atómicos y a los movimientos periódicos de sus electrones en las distintas órbitas. Siempre que cambia el modo de oscilación o rotación de una molécula, también cambian sus movimientos electrónicos y se emite o absorbe luz de un color determinado.

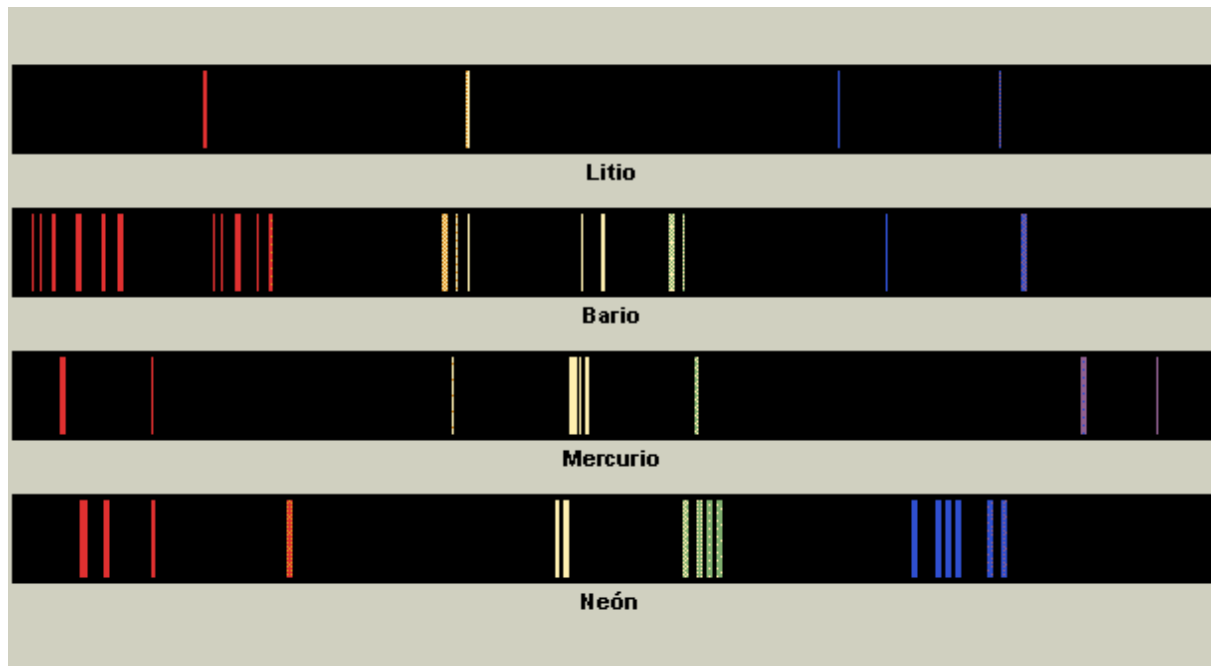
Por tanto, si se pueden medir las longitudes de onda de los fotones emitidos por una molécula o átomo, es posible deducir una información considerable sobre su estructura y sobre los distintos modos de movimiento periódico de sus componentes.

Espectro continuo

La forma de espectro más sencilla, llamada espectro continuo, es la emitida por un cuerpo sólido o líquido que puede ser llevado hasta altas temperaturas. Estos espectros no presentan líneas porque contienen luz de todos los colores, que se suceden sin solución de continuidad como en un arco iris. Los espectros continuos sólo pueden analizarse con métodos espectrofotométricos. En el caso de un emisor ideal, llamado cuerpo negro, las intensidades de los colores del espectro sólo dependen de la temperatura. Dos de las leyes que rigen la distribución de energía en un espectro continuo fueron descubiertas alrededor de 1890 por el físico alemán Wilhelm Wien y los físicos austriacos Ludwig Boltzmann y Josef Stefan. La ley de Stefan-Boltzmann afirma que la energía total por unidad de tiempo radiada por un cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta; la ley de desplazamiento de Wien afirma que, a medida que aumenta la temperatura, el espectro de radiación de un cuerpo negro se desplaza hacia las frecuencias altas de forma directamente proporcional a la temperatura absoluta. En 1900, el físico alemán Max Planck descubrió la tercera y más importante de las leyes que describen la distribución de energía entre las diferentes longitudes de onda radiadas por un cuerpo negro. Para deducir una ley que explicara sus resultados experimentales, Planck argumentó que las propiedades termodinámicas de la radiación térmica emitida por la materia debían ser las mismas independientemente del mecanismo de emisión y de las suposiciones sobre la naturaleza de los átomos. Estas ideas llevaron al desarrollo de la teoría cuántica.

Líneas espectrales

Cuando se vaporiza una sustancia y se calienta el vapor hasta que emite luz, es posible que predomine un único color, como el amarillo de las lámparas de vapor de sodio, el rojo de las lámparas de neón o el azul verdoso de las lámparas de vapor de mercurio. En ese caso, el espectro está formado por varias líneas de longitudes de onda determinadas, separadas por regiones de oscuridad total. En el caso del vapor de sodio, el color amarillo es producido por dos líneas cuya longitud de onda aproximada es de 589,0 y 589,6 nm.



El ojo humano no puede detectar la diferencia de color entre ambas líneas, pero es fácil resolverlas, es decir, separarlas y distinguirlas con un buen espectroscopio. Estas dos líneas se denominan D2 y D1, y sus longitudes de onda pueden medirse con mayor precisión; por ejemplo, la línea D2 tiene una longitud de onda de 588,9977 nm. Se han realizado medidas aún más precisas de las longitudes de onda de algunas líneas del espectro de mercurio isotópicamente puro. Un espectrógrafo de alto poder de resolución produce un espectro en el que las líneas ocupan un porcentaje muy pequeño de la superficie, y por lo general la inmensa mayoría del espectro está completamente vacía.

Aunque la mayor parte de la energía del espectro del vapor de sodio se concentra en las dos líneas D, el espectro contiene muchas otras líneas débiles. A temperaturas más altas, como las de un arco voltaico, o en una chispa eléctrica, cuya temperatura y condiciones ionizantes son aún mayores, el espectro del sodio contiene un gran número de líneas adicionales. El primer espectro que se explicó satisfactoriamente fue el del hidrógeno, que es el átomo más sencillo y produce también el espectro más sencillo. A principios de la década de 1880, el matemático y físico suizo Johann Jakob Balmer descubrió cuatro líneas con longitudes de onda de 656,3, 486,1, 434,0 y 410,2 nm en el espectro visible del átomo de hidrógeno. Estas líneas se designan respectivamente por Ha, Hb, Hg y Hd. Balmer también mostró que estas cuatro longitudes de onda forman una serie, la serie de Balmer, y que todas pueden expresarse por medio de una fórmula sencilla:

$$3646 \frac{N^2}{N^2 - 4}$$

donde N toma los valores 3, 4, 5 o 6, y la longitud de onda viene expresada en angstroms ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Poco después, el astrónomo británico William Huggins descubrió en la región ultravioleta una serie de líneas espectrales adicionales producidas por el hidrógeno, y cuyas longitudes de onda obedecían a la misma fórmula, con valores de N cada vez mayores. Al aumentar N, las líneas se juntan, y a partir del valor límite de 364,6 nm no se distinguen una de otra.

Trabajos de Niels Bohr

En 1913, el físico danés Niels Bohr revisó radicalmente el concepto de la emisión de radiación por partículas eléctricamente cargadas que se mueven en órbitas en el interior del átomo, a la que hasta entonces se había aplicado la teoría electromagnética del físico británico James Clerk Maxwell. Bohr introdujo un modelo que combinaba la teoría clásica de Maxwell con la teoría cuántica de Planck. Empleando esa teoría híbrida, Bohr

obtuvo una fórmula general para la radiación emitida por el átomo de hidrógeno, que no sólo proporcionaba las longitudes de onda de las líneas de Balmer (la fórmula de Balmer anteriormente indicada resultaba ser un caso especial de la fórmula de Bohr) sino que predecía correctamente otras series de líneas que se observaron posteriormente en la zona ultravioleta e infrarroja del espectro del hidrógeno.

El razonamiento de Bohr era que la existencia de un átomo como el hidrógeno, formado por un protón cargado positivamente y un electrón cargado negativamente que gira alrededor de él, sólo puede entenderse a partir de una determinada distancia básica entre ambos que explique las dimensiones estables del átomo (es decir, que explique por qué el electrón no 'cae' en el núcleo). Como las consideraciones dimensionales demuestran que esta distancia no puede obtenerse mediante una combinación matemática que implique exclusivamente la carga del electrón e y su masa m , Bohr argumentó que había que introducir en la teoría atómica otra constante física básica que, combinada adecuadamente con las constantes e y m , proporcionara la distancia buscada. Bohr halló que la constante de Planck, h , cumplía bien ese cometido, y sugirió que la distancia básica venía dada por la combinación matemática

$$\frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

El valor de esta distancia es de $5,29 \cdot 10^{-11}$ m, que constituye el llamado radio de Bohr del átomo de hidrógeno. Este valor también se denomina radio de la primera órbita de Bohr. Bohr utilizó un concepto revolucionario y totalmente opuesto a la física clásica, introducido por la teoría cuántica. Según este concepto, existe una cantidad física llamada acción que está cuantizada en unidades de valor h (lo que significa que no puede haber una acción menor que h). Bohr explicó la estabilidad del átomo de hidrógeno asignando una única unidad de acción a la primera de las llamadas órbitas de Bohr. Con ello se eliminaba cualquier posible órbita más pequeña, porque una órbita así tendría una acción menor que h , lo que violaría la hipótesis cuántica. A continuación, Bohr supuso que cada órbita permitida del electrón a medida que se aleja del protón difiere de la órbita inmediatamente anterior en una única unidad de acción h . Por tanto, la acción de la segunda órbita debe ser $2h$, la acción de la tercera órbita $3h$, y así sucesivamente. Esto significa que la acción de la órbita número n , donde n es un entero, debe ser nh , y entonces puede demostrarse que el radio de la n -ésima órbita tiene que ser

$$\frac{n^2 h^2}{4\pi^2 e^2 m}$$

Por la dinámica clásica, Bohr sabía que la energía total cinética y potencial de una partícula que se mueve en una órbita circular es negativa, porque la energía potencial negativa de la órbita es mayor que su energía cinética (que es positiva). Además, la energía total es inversamente proporcional al radio de la órbita. Por tanto, asignó a la energía del electrón en la órbita n -ésima el valor

$$- \frac{2\pi^2 e^4 m}{n^2 h^2}$$

multiplicando la inversa del radio por $e^2/2$ y cambiando su signo por motivos dimensionales. Cuando el electrón salta de la órbita n -ésima a la órbita k -ésima, experimenta un cambio de energía igual a

$$- \frac{2\pi^2 e^4 m}{k^2 h^2} - \left(- \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2 n^2} \right)$$

o

$$\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right)$$

Este cambio aparece en la forma de un único cuanto de energía, o fotón, emitido o absorbido. Cuando k es mayor que n , se absorbe un fotón; cuando k es menor que n , se emite un fotón.

Así, se llega a la fórmula de Bohr para la inversa de la longitud de onda del fotón emitido cuando el electrón salta de la órbita n a la órbita k , al igualar la fórmula anterior con signo cambiado y la energía del fotón, hc/λ . Esto proporciona la ecuación

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{c h^3} \left(\frac{1}{k^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

La cantidad

$$\frac{2\pi^2 e^4 m}{c h^3}$$

se conoce como constante de Rydberg, o R , en honor al físico sueco Robert Johannes Rydberg. Si k se hace igual a 2, esta fórmula es totalmente equivalente a la fórmula de Balmer, y se obtienen todas las líneas de Balmer haciendo n igual a 3, 4, 5, y así sucesivamente. Esto significa que las líneas de Balmer corresponden a transiciones de electrones desde órbitas superiores hasta la segunda órbita.

Si k se hace igual a 1 y n adopta los valores 2, 3, 4 (transiciones de los electrones a la órbita más baja) se obtiene la llamada serie de Lyman, un conjunto de líneas espectrales situado en el ultravioleta. Otras series de líneas como las de Paschen, Brackett o Pfund, situadas en el infrarrojo, se obtienen igualando k a 3, 4 y 5, y haciendo que n adopte todos los valores enteros superiores.

Estas series de líneas constituyen el espectro completo del átomo de hidrógeno, pero la fórmula de Bohr sólo proporciona sus características más generales y aproximadas. Un análisis espectroscópico cuidadoso muestra que las líneas espectrales tienen una estructura fina debida a tres causas: la forma elíptica de las órbitas de los electrones, el espín del electrón y el espín del protón. En la práctica, también hay que tener en cuenta los campos eléctricos y magnéticos parásitos que puedan existir, y el hecho de que el hidrógeno suele ser una mezcla de hidrógeno atómico y molecular, y de isótopos normales y pesados. Además, todas estas partículas se mueven de forma aleatoria, por lo que también aparecen efectos Doppler aleatorios. Todos estos fenómenos afectan a las líneas espectrales, por lo que el espectro observado en una muestra de hidrógeno gaseoso es más complejo de lo que predice la teoría.

Si una luz blanca atraviesa átomos de hidrógeno gaseosos excitados cuyos electrones giran en torno al protón en la segunda órbita de Bohr ($n = 2$), como ocurre en la atmósfera de las estrellas, estos electrones excitados absorben de la luz blanca los fotones cuyas longitudes de onda corresponden a la serie de Balmer, con lo que saltan a órbitas o niveles más altos. Un análisis espectral de esa luz blanca después de atravesar el gas mostrará líneas oscuras sobre un fondo brillante, exactamente en las posiciones en que se encontrarían las líneas de Balmer brillantes. Es lo que se llama un espectro de absorción.

Los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia se deben a la absorción de fotones de una determinada longitud de onda seguida por la emisión de fotones de una longitud de onda mayor. Tanto en la fluorescencia como en la fosforescencia, el fotón absorbido de la radiación que ilumina excita un electrón situado inicialmente en el estado fundamental a un estado de mayor energía. Después, este electrón excitado cae a un nivel más bajo, pero no inmediatamente al estado fundamental, con lo que emite un fotón de mayor longitud de onda que el que absorbió. En la fluorescencia, la emisión se produce en un intervalo de tiempo bastante corto después de la absorción, por lo que este fenómeno sólo tiene lugar mientras dura la iluminación. En la fosforescencia, en cambio, la emisión se produce de forma bastante lenta, y dura algún tiempo después de haber desconectado la iluminación.

El átomo de sodio, que tiene 11 electrones un grupo interno de 2, un grupo medio de 8 y un electrón externo, produce un espectro más complejo que el del hidrógeno. Si se excita el sodio mediante una chispa eléctrica, muchos de estos electrones pueden dar lugar a la aparición de líneas; si se excita con un arco voltaico o una llama, la mayoría de las líneas se deben al electrón externo, y hasta cierto punto éste se comporta a grandes rasgos como el electrón del átomo de hidrógeno. Sin embargo, el movimiento de este electrón externo presenta complejidades debidas a su interacción con los 10 electrones internos que ocupan los niveles completos del átomo de sodio. Además de que el electrón puede saltar a otras órbitas, éstas pueden tener diferentes excentricidades, y en cada órbita el electrón puede adoptar distintos valores de momento magnético orbital y momento angular orbital. Estas variaciones no sólo producen varias series de líneas, sino también dobletes y tripletes, grupos de dos o tres líneas cuya longitud de onda es prácticamente igual. Las series de líneas más importantes se denominan nítida, principal, difusa y fina (en los trabajos teóricos se las abrevia como S, P, D y F, correspondientes a las denominaciones inglesas sharp, principal, diffuse y fine; otras series adicionales se abrevian como G y H, sin que tengan un nombre específico).

Espectros de bandas

La mayoría de la información que tienen los físicos sobre la estructura del átomo se ha obtenido mediante espectroscopia. Los espectros moleculares son igualmente útiles para determinar la estructura de las moléculas, algo que interesa a los químicos aún más que a los físicos. La mayor parte de los espectros moleculares son espectros de bandas, es decir, están formados por una serie de bandas brillantes cada una de las cuales es similar a un fragmento del espectro continuo, separadas por zonas oscuras. Estas bandas no son en realidad continuas, sino que están formadas por muchas líneas muy juntas que pueden resolverse mediante espectroscopios de alta resolución. El espaciado de las líneas en cualquier serie de bandas moleculares depende de si el espectro es rotacional o vibracional. Como los niveles de energía rotacionales pueden ser excitados por energías bajas, están poco separados y las líneas de una banda rotacional están muy apretadas, sin apenas espacios intermedios. Los niveles vibracionales, en cambio, están mucho más separados, por lo que las líneas de una banda vibracional están más espaciadas. También es posible excitar los niveles de energía electrónicos de una molécula, y las transiciones de los electrones entre dichos niveles dan lugar a las líneas electrónicas del espectro molecular, muy separadas entre sí.

Igual que los espectros de absorción atómicos, también existen espectros de absorción moleculares, que se obtienen haciendo pasar una radiación continua a través de un líquido o gas molecular. Este tipo de espectro, formado por bandas oscuras separadas por zonas brillantes, es el más usado para estudiar la estructura molecular. Existen otras bandas en los espectros moleculares que no pueden resolverse en líneas ni siquiera con los instrumentos más potentes, y parecen ser regiones continuas de absorción o emisión de energía.

Aplicaciones del análisis espectral

Los dos usos principales del análisis espectral se dan en la química y la astrofísica.

– Análisis químico

El espectro de un elemento determinado es absolutamente característico de ese elemento. Sin embargo, elementos distintos producen en ocasiones líneas que están muy juntas, lo que lleva a posibles errores o malinterpretaciones. Por ejemplo, la línea G de Fraunhofer, situada aproximadamente en 430,8 nm, corresponde a dos líneas diferentes, una causada por el calcio, con una longitud de onda de 430,7749 nm, y la otra causada por el hierro, con una longitud de onda de 430,7914 nm. Con un espectroscopio ordinario sería difícil distinguir estas dos líneas. Las otras líneas del calcio, sin embargo, son muy distintas de las otras líneas del hierro. Por tanto, la comparación del espectro completo de un elemento con un espectro conocido simplifica su identificación. Cuando se excita una sustancia desconocida mediante una llama, un arco voltaico, una chispa u otro método apropiado, un análisis rápido con un espectrógrafo suele bastar para determinar la presencia o ausencia de un elemento determinado. Los espectros de absorción son muchas veces

útiles para identificar compuestos químicos.

Los espectros situados más allá de la región ultravioleta (rayos X y rayos gamma) se estudian mediante detectores de ionización adecuados. Los espectros de rayos gamma son útiles para el análisis por activación de neutrones. En esta técnica, se irradia una muestra con neutrones en un reactor nuclear; la muestra se vuelve radiactiva y emite rayos gamma. Los espectros de estos rayos gamma sirven para identificar cantidades minúsculas de determinados elementos químicos en la muestra. Esta técnica se emplea en investigaciones policiales, junto con formas más convencionales de espectroscopia.

La espectroscopia Raman, descubierta en 1928 por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman, se ha empleado mucho recientemente en química teórica. Los espectros Raman se forman cuando, en determinadas condiciones, la luz visible o ultravioleta se absorbe y luego se vuelve a emitir a una frecuencia más baja después de provocar la rotación o vibración de las moléculas.

Los métodos magnéticos de espectroscopia en la región del espectro de las radiofrecuencias, son muy útiles para proporcionar información química sobre las moléculas y mostrar su estructura detallada. Estos métodos son la resonancia magnética nuclear (RMN) y la resonancia de espín electrónico (REE); esta última técnica también se denomina resonancia paramagnética de electrones. Estos métodos se basan en el hecho de que los electrones y protones giran sobre sí mismos como pequeños trompos. Para alinear los ejes de giro, se coloca la muestra en un campo magnético. Los electrones o protones de la muestra invierten repentinamente sus ejes de giro cuando se suministra la radiofrecuencia adecuada.

– Aplicaciones astrofísicas

La distancia a la que puede situarse un espectroscopio de la fuente de luz es ilimitada. Esto hace que el estudio espectroscópico de la luz solar permita un análisis químico preciso de la composición del Sol. Las llamadas líneas de Fraunhofer fueron descubiertas a principios del siglo XIX en el espectro solar; más tarde se comprobó que esas mismas líneas podían producirse en la Tierra. El helio se descubrió en el Sol, y de él recibió su nombre mucho antes de que se detectara su presencia en la Tierra. Posteriormente, el estudio espectroscópico del Sol proporcionó fuertes indicios indirectos de la presencia de un ion hidrógeno negativo. Por tanto, el estudio espectroscópico de las estrellas ha proporcionado a los científicos importantes conocimientos teóricos, y en la actualidad sigue siendo así, porque las estrellas constituyen unos 'laboratorios' en los que se mantienen condiciones inalcanzables en la Tierra, como temperaturas extremadamente elevadas y presiones extremadamente altas o bajas. Por ejemplo, durante mucho tiempo se pensó que ciertas líneas halladas en los espectros de las nebulosas correspondían a un elemento no descubierto en la Tierra, al que se llamó provisionalmente nebulio. En la actualidad, los científicos saben que esas líneas son producidas por elementos conocidos en condiciones de vacío muy elevado. El espectroscopio también es muy útil para estudiar objetos del Sistema Solar. Así, el análisis espectral de los anillos que rodean el planeta Saturno ha indicado que están formados en gran parte por amoníaco helado. Nuestro conocimiento de la composición de la atmósfera de los planetas y satélites se deriva en gran medida de las observaciones espectroscópicas.

Cuando la fuente de radiación se acerca al observador o se aleja de él, se produce un desplazamiento de la posición de las líneas espectrales. Este desplazamiento de las longitudes de onda, conocido como efecto Doppler, permite medir con bastante precisión la velocidad relativa de cualquier fuente de radiación. En general, si todas las líneas del espectro de una estrella se desplazan hacia el rojo, la estrella se está alejando de la Tierra, y la velocidad de alejamiento puede calcularse a partir de la magnitud del desplazamiento de las líneas. Por el contrario, si la estrella se está acercando a la Tierra, su espectro se desplaza hacia el violeta. El desplazamiento hacia el rojo observado en los espectros de las galaxias indica que el Universo se está expandiendo.

Las líneas espectrales de algunas estrellas distantes se duplican periódicamente. Este fenómeno se debe a la presencia de dos estrellas que forman una estrella doble o binaria, llamada espectroscópica, porque ambas

estrellas no pueden resolverse con un telescopio, y sólo su espectro indica que es una binaria. Las dos estrellas giran una en torno a la otra. Cuando una de ellas se mueve hacia la Tierra y la otra se aleja de nuestro planeta, todas las líneas del espectro de la primera se desplazan hacia el violeta, y todas las de la segunda se desplazan hacia el rojo. Cuando las dos estrellas se mueven en dirección transversal con respecto a la línea de visión desde la Tierra, los espectros de ambas coinciden.

Todas las moléculas de un gas están en movimiento constante, por lo que en un instante dado algunas se mueven hacia el espectroscopio y otras se alejan de él. Las longitudes de onda de algunos de los fotones son más cortas, y las de otros más largas, que si todos los átomos estuvieran en reposo. Debido a esta variabilidad de la longitud de onda, cada línea del espectro se ensancha ligeramente. Si se aumenta la temperatura, la velocidad media de las moléculas se hace mayor, y las líneas se ensanchan aún más. Por tanto, la medida del ancho de determinadas líneas espectrales proporciona una indicación de la temperatura de la fuente, como por ejemplo el Sol. En muchos casos, el interior de una fuente está a mayor temperatura que el exterior. El interior produce un espectro de emisión de líneas anchas, y en el exterior se genera un espectro de absorción, con líneas más estrechas al estar más frío. El resultado global para cada línea es una zona brillante con un centro oscuro. Este fenómeno se conoce como autoinversión.

Un fenómeno relacionado con el efecto Doppler es el efecto Mössbauer, cuyo descubrimiento anunció en 1958 el físico alemán Rudolf Ludwig Mössbauer. En un experimento de efecto Mössbauer se mide la emisión sin retroceso de rayos gamma por un núcleo y su absorción por un segundo núcleo similar. Para que se produzca absorción, el espectro de energías de los rayos gamma del núcleo emisor debe coincidir muy precisamente con el espectro de las posibles energías de excitación del núcleo absorbente. El mínimo cambio en el movimiento del núcleo absorbente con respecto al emisor hace que varíe la energía aparente de los rayos gamma que 've' el núcleo absorbente. Moviendo el núcleo emisor o el núcleo absorbente, los científicos pueden clasificar las energías de los rayos gamma con una precisión muy alta. Esta información es valiosa en estudios de los campos eléctricos y magnéticos en torno a los núcleos de un sólido. El efecto también proporciona una medida precisa del movimiento relativo, que puede aplicarse, por ejemplo, en el acoplamiento de vehículos espaciales.

En física nuclear se emplea espectroscopia de alta resolución para estudiar la influencia del tamaño y la forma del núcleo sobre la estructura atómica externa. Por otra parte, cuando se coloca una fuente de luz en un campo magnético o eléctrico, las líneas espectrales se dividen o ensanchan en muchos casos, con lo que proporcionan importante información sobre la estructura atómica de la fuente o sobre los campos, que no podría obtenerse de otra forma. El físico holandés Pieter Zeeman descubrió en 1896 que cuando se coloca una fuente de luz en un campo magnético, las líneas espectrales se ensanchan o incluso se duplican. Este fenómeno se conoce como efecto Zeeman. El llamado efecto Stark se llamó así en honor al físico alemán Johannes Stark, que en 1913 consiguió dividir las líneas espectrales en varios componentes mediante un campo eléctrico intenso.

Electroforesis, movimiento de partículas eléctricamente cargadas a través de un gas o líquido como resultado de un campo eléctrico formado entre unos electrodos sumergidos en el medio. Por ejemplo, en una emulsión de látex en un medio acuoso, las gotitas de látex tienden a adquirir una carga eléctrica por la adsorción de iones. Si se aplica una tensión entre un par de electrodos introducidos en la emulsión, las partículas de látex se desplazan hacia el electrodo de signo opuesto a su carga. Las partículas depositadas sobre el electrodo se fusionan configurando un objeto con la misma forma que el electrodo; este proceso se emplea, por ejemplo, para la fabricación de guantes quirúrgicos de látex. Igualmente, muchas piezas de automóviles se recubren de pintura mediante un proceso de deposición electroforética. El precipitador electrostático de Cottrell atrapa partículas de humo atrayéndolas por electroforesis hacia un electrodo montado en la chimenea, con lo que reduce su emisión a la atmósfera. Si las partículas en suspensión se desplazan hacia el cátodo, el electrodo negativo, el proceso se denomina cataforesis; si lo hacen hacia el ánodo, el electrodo positivo, se habla de anaforesis. La electroósmosis es un fenómeno relacionado en el que se mantiene inmóvil la fase sólida y el líquido se desplaza debido al campo eléctrico aplicado.

Espectrómetro de masas, aparato que convierte moléculas en iones, y que separa estos iones en función de su proporción de masa y carga. Los espectrómetros de masas se utilizan para identificar átomos e isótopos, y determinar la composición química de una muestra.

Si bien hoy día se utilizan varios tipos de espectrómetros de masas, todos ellos están relacionados con el dispositivo desarrollado en 1919 por el físico británico Francis William Aston. El instrumento de Aston usaba un haz fino de iones con carga positiva, que se desviaba en primer lugar mediante un campo eléctrico y que a continuación se desviaba en la dirección opuesta con un campo magnético. La cantidad de partículas resultantes de la deflexión se registraba en una placa fotográfica, y dependía de su masa y velocidad. Cuanto mayor era la masa del ion, menor era su deflexión. Aston midió las masas moleculares de los isótopos de muchos elementos, y comprobó la abundancia relativa de éstos en la naturaleza.

Todos los espectrómetros de masas cuentan con cuatro características comunes: (1) un sistema para introducir la sustancia que se desea analizar en el instrumento, (2) un sistema para ionizar la sustancia, (3) un acelerador que dirige los iones hacia el instrumento de medida y (4) un sistema para separar los distintos iones analizados y para registrar el espectro de masas de la sustancia.

El espectrómetro de masas de deflexión magnética

Este tipo de espectrómetro de masas crea iones con carga positiva a partir de una muestra y acelera los iones utilizando un campo electrostático. Un campo magnético desvía los iones en función de su masa, y chocan contra el detector aquéllos que tienen una masa determinada. Los iones de menor masa se desvían demasiado y no alcanzan el detector, mientras que los iones más pesados no se desvían lo suficiente. La intensidad del campo magnético varía lentamente, para que el detector pueda medir las proporciones relativas de todos los componentes de la muestra. El detector suele estar conectado a un ordenador que procesa toda esta información.

Aplicaciones de los espectrómetros

Los espectrómetros de masas pueden proporcionar un alto grado de resolución como ayuda a los análisis de mezclas complejas. Por ejemplo, los productos del refinado y procesamiento del petróleo, que contienen normalmente hidrocarburos muy similares, son difíciles de separar con métodos de análisis químico convencionales, pero pueden ser aislados y analizados con un espectrómetro de masas. Se consigue una mayor precisión con espectrómetros de masas en serie, que consisten en varios espectrómetros colocados uno tras otro. En el campo de la biología molecular, los espectrómetros en serie (con dos espectrómetros de masas) permiten determinar en pocos minutos la secuencia lineal de los aminoácidos de una proteína. Estos espectrómetros de masas son más de mil veces más precisos que un dispositivo único, lo que hace que resulten muy útiles para analizar cantidades muy pequeñas de compuestos biológicos con masas moleculares muy altas. Los dispositivos más sensibles que pueden emplearse en la espectrometría de masas son los aceleradores electrostáticos en serie, que comprenden varios espectrómetros de masas dispuestos en serie y conectados a un potente acelerador electrostático de partículas.

Este trabajo ha sido realizado por Alejandro Villamarín y Rubén Jiménez.

- Enciclopedia Microsoft Encarta 99
- Enciclopedia Multimedia PlanetadeAgostini
- Enciclopedia Larousse
- Enciclopedia Universal Sopena

