

Los fundamentos de la espectroscopia: teoría

CONSTRUYENDO
UNA CIENCIA MEJOR
ENTRE AGILENT Y USTED



Agilent es una empresa comprometida con la comunidad educativa y no duda en ofrecer acceso a materiales de su propiedad.

Esta presentación ha sido creada por Agilent Technologies con fines exclusivamente educativos.

Si desea utilizar las imágenes, los esquemas o los dibujos para otros fines distintos, póngase en contacto previamente con Agilent Technologies.

Introducción

La **espectroscopia** es el estudio de las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética. Históricamente, la espectroscopia se originó a través del estudio de la luz visible dispersada por un prisma en función de su longitud de onda. Más tarde se amplió enormemente el concepto para constituir cualquier interacción con la energía radiante como función de su longitud de onda o frecuencia. Los datos espectroscópicos suelen representarse por un espectro, que es una gráfica de la respuesta de interés en función de la longitud de onda o la frecuencia.

- Spectrum (latín): imagen
- Skopos (griego): observador
- Espectroscopista = observador de imágenes

Índice

Antecedentes históricos

- Historia de los espectros ópticos
- 1666 Observación del espectro visible
- 1802 Líneas de absorción de Fraunhofer
- Experimento de emisión de Kirchhoff y Bunsen
- Experimento de absorción de Kirchhoff y Bunsen

Definiciones

- El espectro de Milton
- Espectroscopia y espectrómetro
- Espectro electromagnético
- La luz

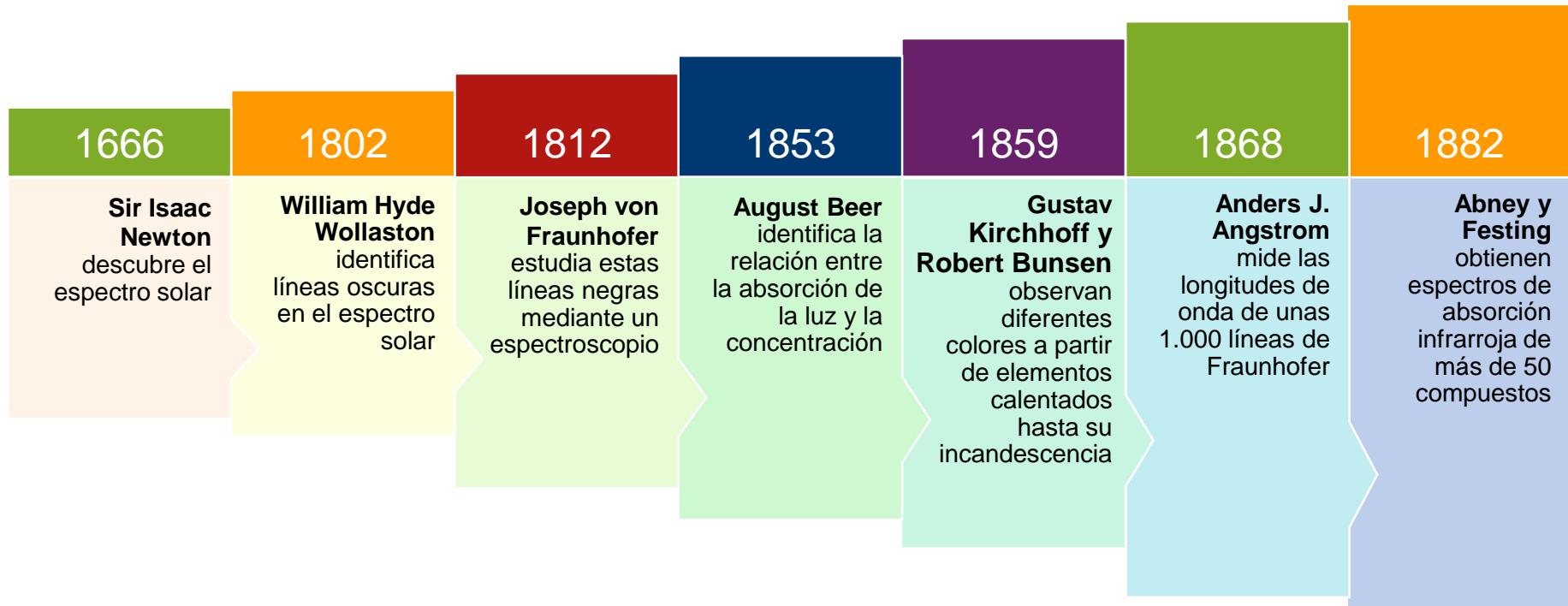
Parámetros clave

- Longitud de onda y frecuencia
- Absorción y emisión
- Luz absorbida y niveles de energía
- Características de los espectros atómicos
- Absorbancia y transmitancia
- Absorbancia: relación con la concentración
- Ley de Beer-Bouguer-Lambert



Antecedentes históricos

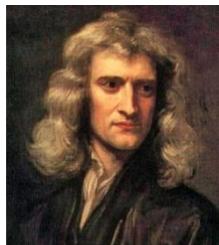
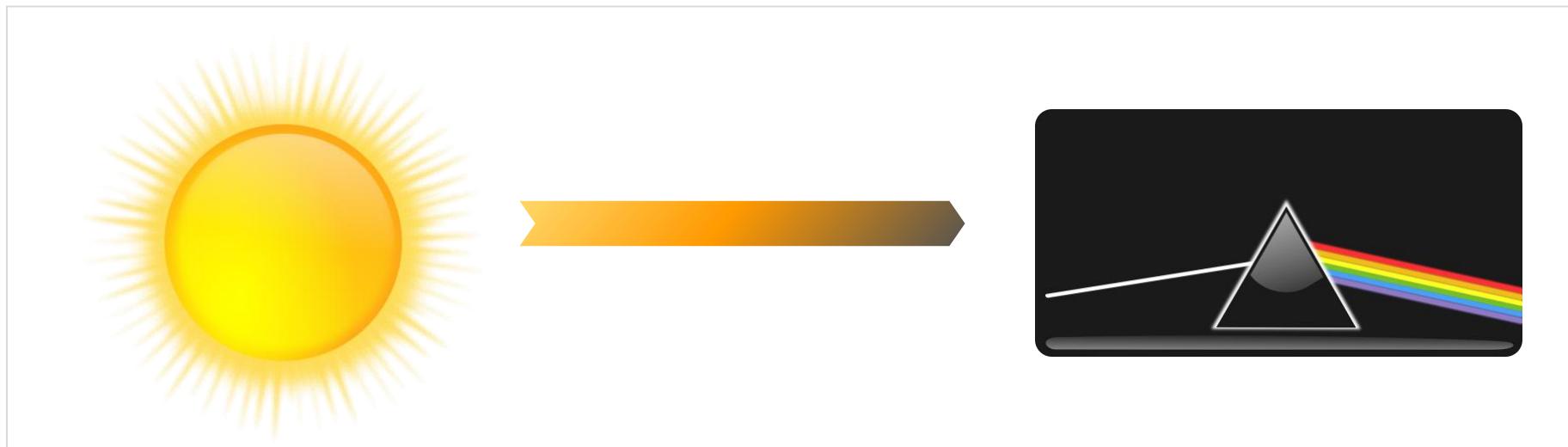
Historia de los espectros ópticos



Antecedentes históricos

1666 Observación del espectro visible

Experimento de Sir Isaac Newton



Sir Isaac Newton, 1642-1726
Físico y matemático inglés
Fuente: [Wikipedia](#)

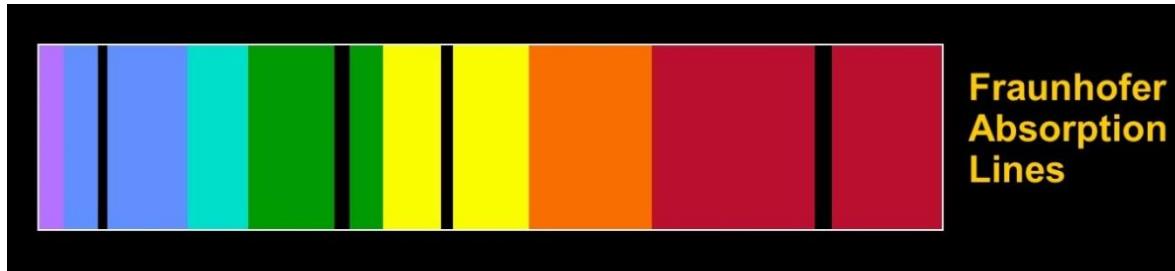
Índice



Antecedentes históricos

1802 Líneas de absorción de Fraunhofer

Wollaston y Fraunhofer, de manera independiente, descubren líneas negras en el espectro solar.



Fraunhofer introdujo la lente de difracción, que mejora la resolución espectral.

Fraunhofer propuso que las líneas negras se deben a que la atmósfera del sol absorbe luz.

Imag. 1: Joseph von Fraunhofer, 1787-1826, óptico alemán. Fuente: [Wikipedia](#),

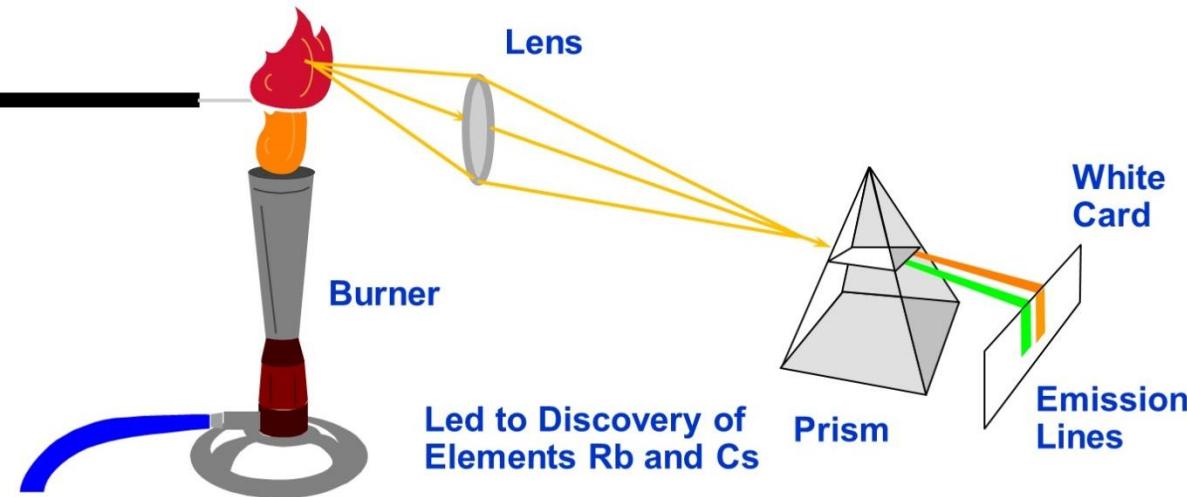
Imag. 2: William Hyde Wollaston, 1766-1828, químico inglés. Fuente: [Wikipedia](#)

Antecedentes históricos

Experimento de emisión de Kirchhoff y Bunsen

Kirchhoff & Bunsen's Experiment

Place Salt on Wire Loop
and Hold in Flame



Robert Bunsen (1811-1899)
Químico alemán,
Fuente: [Wikipedia](#)

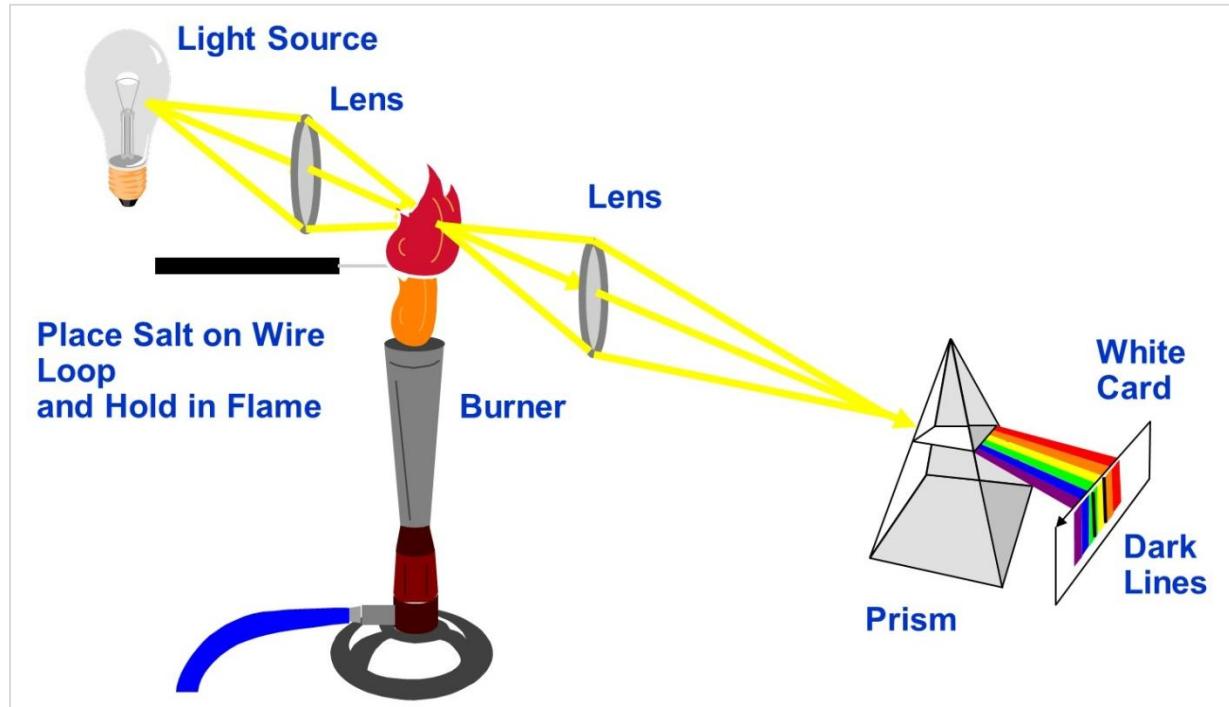
Gustav Robert Kirchhoff
(1825-1887) Físico alemán,
Fuente: [Wikipedia](#)

Kirchhoff y Bunsen observaron diferentes colores a partir de elementos calentados hasta su incandescencia.

Índice

Antecedentes históricos

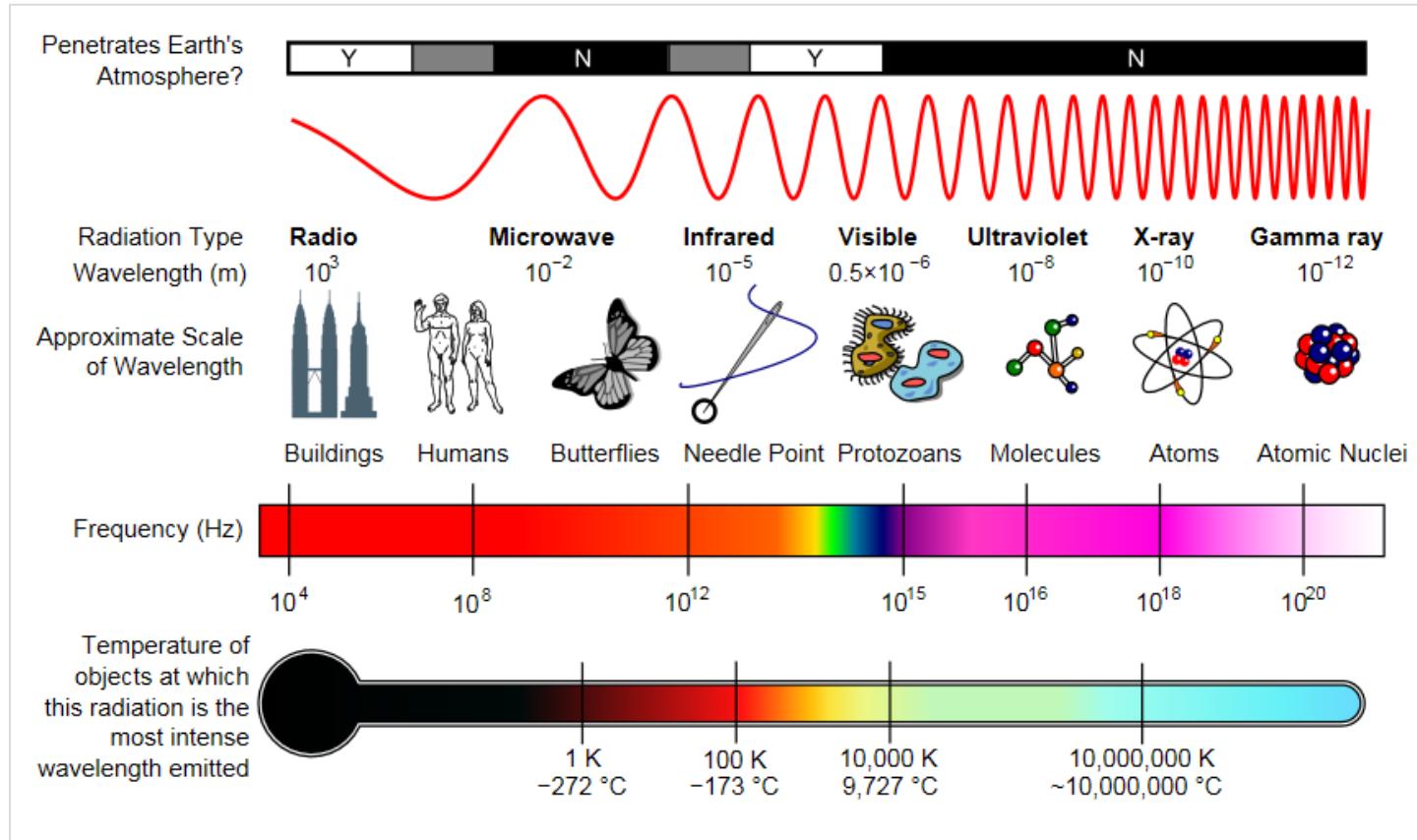
Experimento de absorción de Kirchhoff y Bunsen



Kirchhoff y Bunsen hicieron pasar un rayo de luz a través de la sal metálica calentada y obtuvieron líneas de absorción de Fraunhofer.

Definiciones

El espectro de Milton



Fuente: [Wikipedia](#); adaptado de [EM_Spectrum3-new.jpg](#), que es una imagen de la NASA

Índice



Definiciones

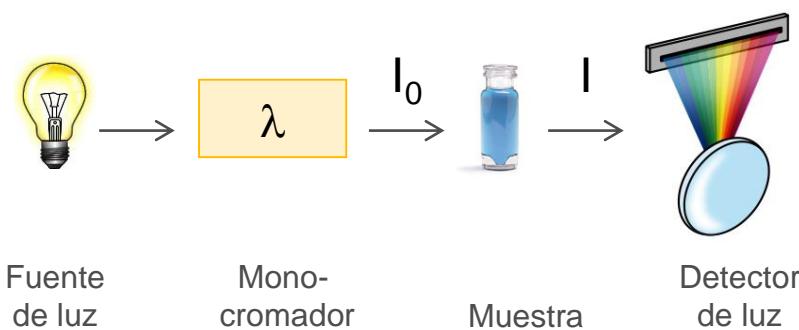
Espectroscopia

La medida de la interacción de la muestra con la luz de diferentes longitudes de onda de diferentes regiones del espectro electromagnético.

La medida de dichas señales como función de la longitud de onda genera un espectro y origina el término “espectroscopia”.

Espectrómetro

Instrumento para tomar medidas relativas en la región del espectro óptico, utilizando luz espectralmente dispersada por un elemento dispersador.

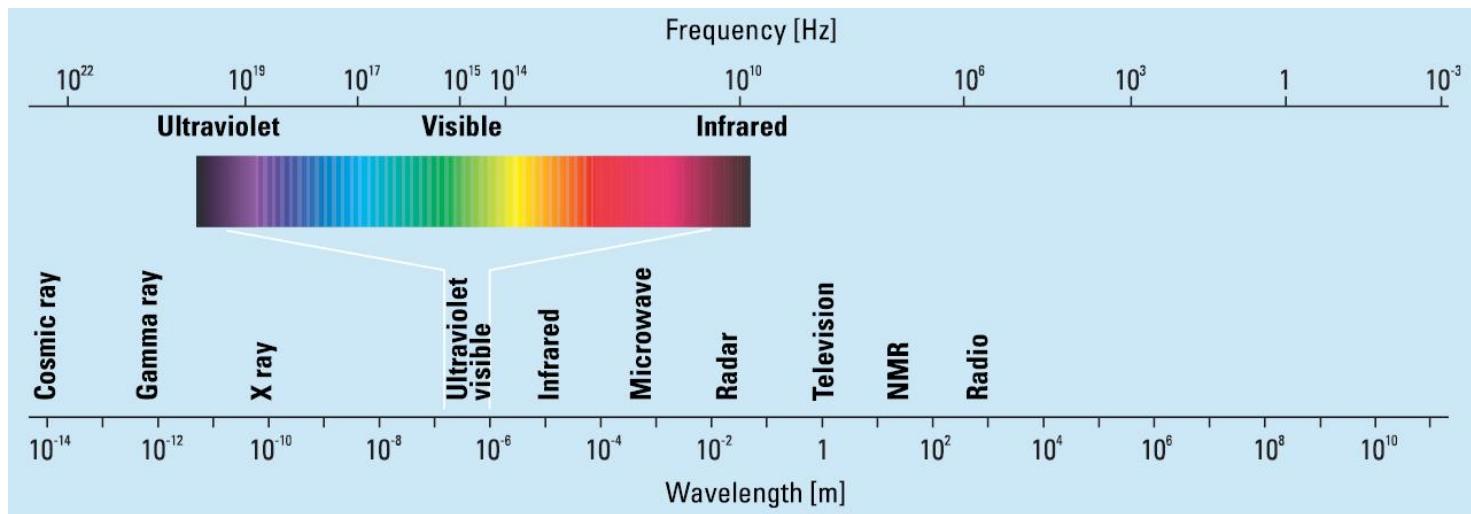


Definiciones

Espectro electromagnético

El espectro electromagnético abarca numerosos órdenes de magnitud en cuanto a frecuencia y longitud de onda.

- Los nombres de las regiones son meramente históricos
- No hay ningún cambio abrupto ni fundamental al pasar de una región a otra
- La luz visible solo representa una pequeña fracción del espectro electromagnético



*El espectro
electromagnético*

Índice

Definiciones

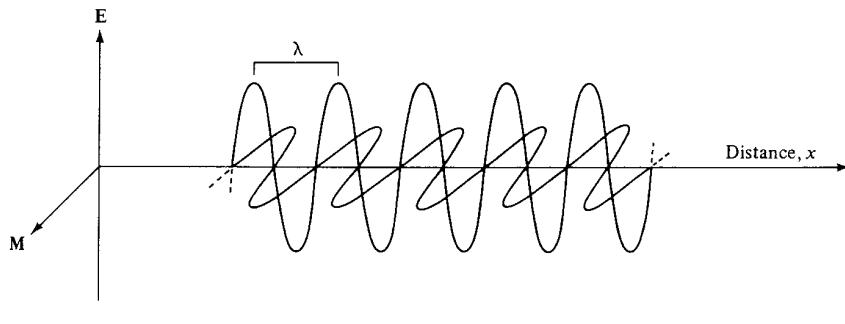
La luz

La luz puede describirse de dos maneras:

- Propiedades de ondas Suelen emplearse términos como longitud de onda y frecuencia
- Propiedades de partículas Se expresan en términos de paquetes de energía llamados fotones.

Estos términos son válidos en todo el espectro electromagnético y no se limitan a lo que normalmente se considera que es “luz” (visible, ultra-violeta e infrarroja).

La luz se considera de naturaleza ondulatoria, pues consta de campos eléctrico (E) y magnético (M) oscilantes. Estos campos forman ángulos rectos entre sí y viajan a velocidad constante en un medio dado. En el vacío, esta velocidad es de $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$.



Índice



Parámetros clave

Longitud de onda y frecuencia

La energía asociada con la radiación electromagnética puede definirse como sigue:

$$E = h \cdot \nu$$

Nota: En espectroscopia, la longitud de onda se expresa generalmente en micras, nanómetros o números de onda ($1/\lambda$; se expresa en el recíproco de centímetros).

La frecuencia está relacionada con la longitud de onda según:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

- E Energía (J)
- h Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ Js)
- ν Frecuencia (s^{-1})
- c Velocidad de la luz (3×10^8 ms $^{-1}$)
- λ Longitud de onda (m)



Parámetros clave

Absorción y emisión

Las interacciones de la radiación electromagnética con la materia se pueden clasificar de modo general en:

- **Procesos de absorción:**

La radiación electromagnética de una fuente es absorbida por la muestra y origina **una disminución** de la potencia radiante que llega a un detector

- **Procesos de emisión:**

La radiación electromagnética emana desde la muestra, lo que origina **un aumento** de la potencia radiante que llega a un detector

Índice



Parámetros clave

Absorción y emisión

Los procesos de absorción y emisión implican **transiciones** entre diferentes niveles o estados de energía.

Para que se produzca una transición, el fotón incidente deberá tener una energía **igual a la diferencia de energía entre los dos estados**. En tal caso, la energía puede absorberse y se produce una transición a un estado excitado.

Dichas transiciones pueden implicar cambios en

- Energía electrónica
- Energía vibracional
- Energía rotacional

$$\Delta E_{\text{electrónica}} > \Delta E_{\text{vibracional}} > \Delta E_{\text{rotacional}}$$

Los cambios en los niveles de energía del núcleo pueden observarse con energías muy elevadas (rayos γ), mientras que los cambios en los estados de spin del núcleo pueden observarse con energías muy inferiores (microondas y ondas de radio).

Índice

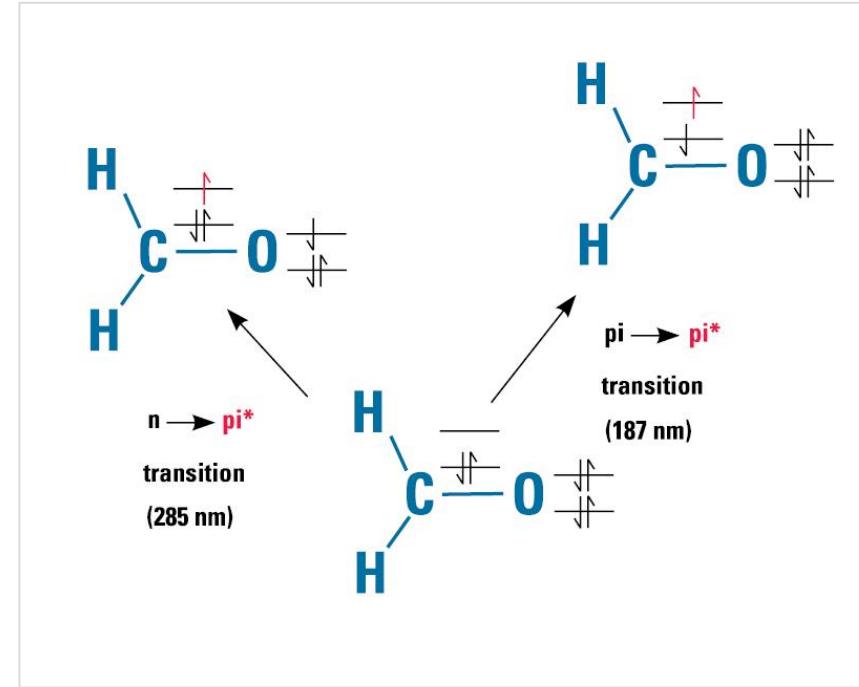


Parámetros clave

Absorción y emisión

Esta figura muestra un ejemplo de transiciones electrónicas en el formaldehído y las longitudes de onda de la luz que las provocan.

Estas transiciones originan bandas de absorbancia muy estrechas a longitudes de onda muy características de la diferencia en los niveles energéticos de la especie que absorbe.



Transiciones electrónicas en el formaldehído



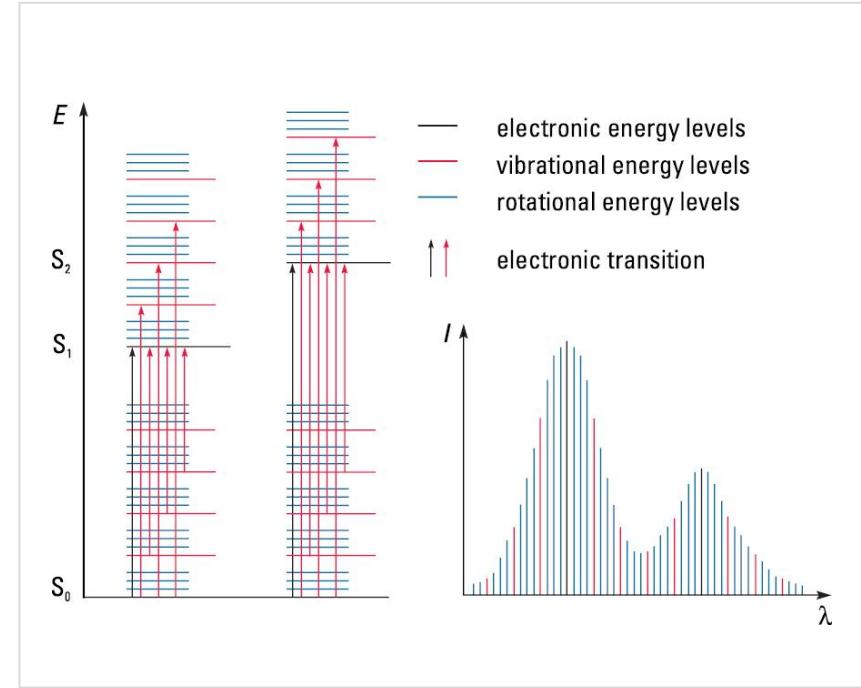
Parámetros clave

Absorción y emisión

Aquí vemos los niveles de energía vibracionales y rotacionales superpuestos sobre los niveles de energía electrónicos.

Dado que pueden producirse numerosas transiciones con diferentes energías, las bandas aparecen ensanchadas.

El ensanchamiento es aún mayor en disolución, debido a las interacciones soluto-disolvente.



Transiciones electrónicas y espectros UV-visible en moléculas

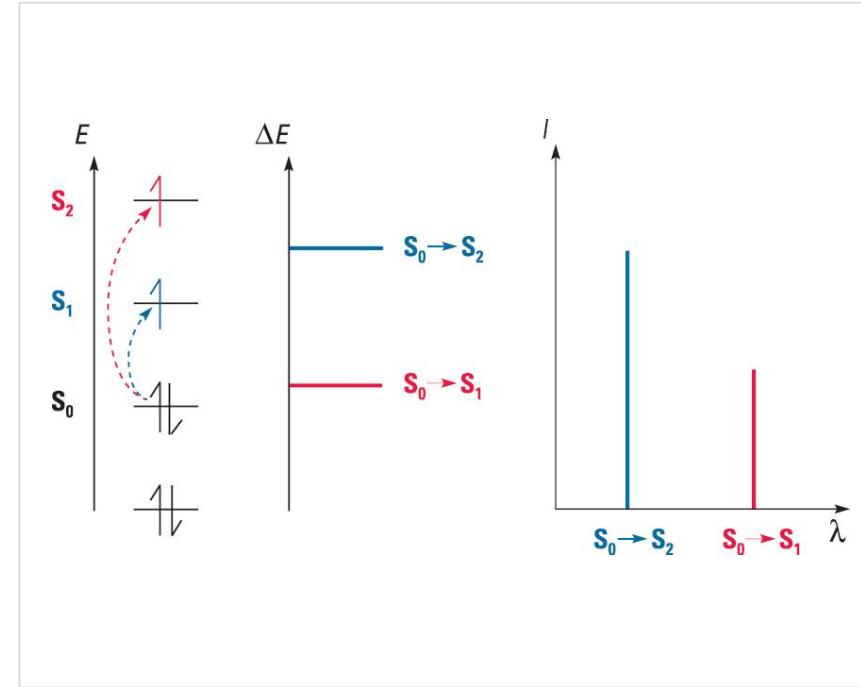
Parámetros clave

Absorción y emisión

Esta figura muestra un ejemplo de transiciones electrónicas en átomos.

Estas transiciones originan bandas de absorbancia muy estrechas a longitudes de onda muy características de la diferencia en los niveles energéticos de la especie que absorbe.

Hay longitudes de onda exclusivas para cada absorción/emisión de energía desde el átomo.



Transiciones electrónicas y espectros en átomos

Parámetros clave

Absorción y emisión

Los átomos pueden absorber cantidades discretas de energía:

- Calor
- Luz a longitudes de onda discretas

Un electrón puede cambiar de nivel de energía:

- Energía para cambiar de nivel = energía de la luz absorbida
- Los átomos se “excitan”
- El electrón pasa a un nivel de energía superior: E_1 , E_2 , ... E_n

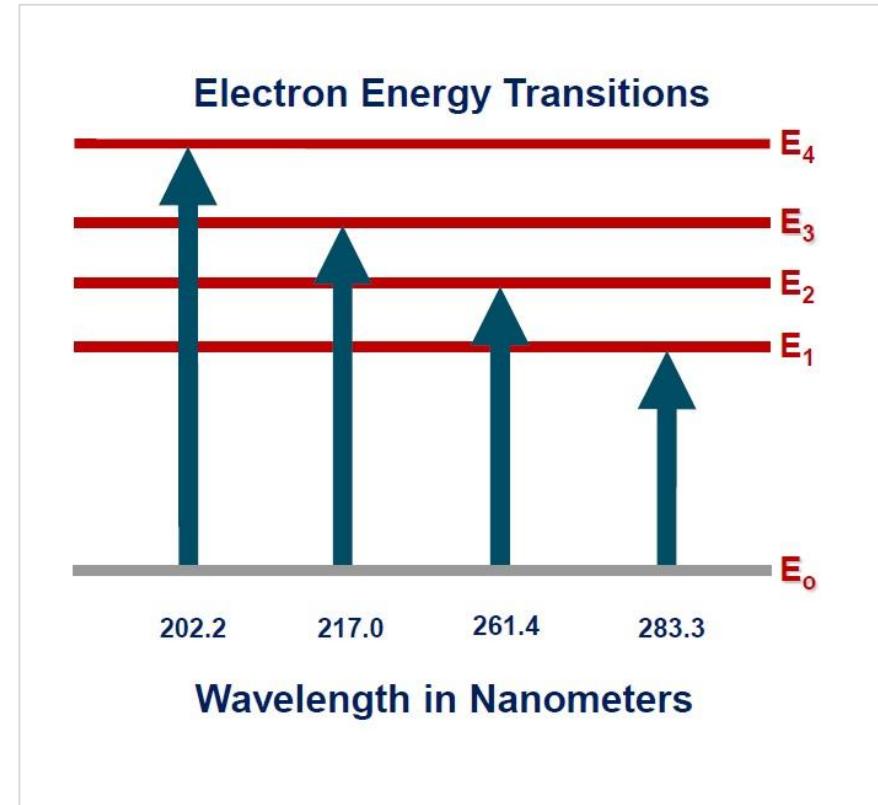


Diagrama de niveles de energía para el plomo (Pb)



Parámetros clave

Luz absorbida y niveles de energía

La longitud de onda de la luz (λ) es inversamente proporcional a la separación entre los niveles de energía:

$$\lambda = \frac{c}{\Delta \cdot E} \quad (\text{separación más amplia} = \text{longitud de onda más corta})$$

Cada transición tiene una separación y una energía diferentes y, en consecuencia, una longitud de onda diferente.

Los átomos también muestran líneas de emisión. El átomo se relaja al estado base liberando energía como luz emitida.

- La misma energía que en la absorción
- La misma longitud de onda que en la absorción

Índice



Parámetros clave

Características de los espectros atómicos

Picos estrechos (en comparación con los picos anchos de UV-Vis)

Las líneas más significativas se originan a partir del estado base

- Líneas de resonancia:
 - Las más intensas
 - Muy interesante en absorción atómica

Pueden tener lugar de un estado excitado a otro

- Líneas sin resonancia:
 - Líneas más débiles
 - Generalmente **no** resultan útiles para la absorción atómica



Parámetros clave

Absorbancia y transmitancia

Cuando la radiación interactúa con la materia, se pueden producir numerosos procesos:

- Absorbancia
- Reflejo
- Dispersión
- Fluorescencia/fosforescencia
- Reacciones fotoquímicas

Cuando la luz atraviesa una muestra o se ve reflejada por ella, la cantidad de luz absorbida es igual a la relación entre la radiación transmitida (I) y la incidente (I_0).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T = \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot 100$$

(Transmitancia)

$$A = -\log_{10} T$$

(Absorbancia)

Índice



Parámetro clave

Relación entre absorbancia y concentración

Ley de Lambert

- La parte de luz absorbida por un medio transparente es independiente de la intensidad de la luz incidente
- Cada unidad de grosor sucesiva del medio absorbe una fracción igual de la luz que la atraviesa

Ley de Beer

- La absorción de la luz es proporcional al número de especies absorbentes en la muestra



Espectroscopia UV-Vis

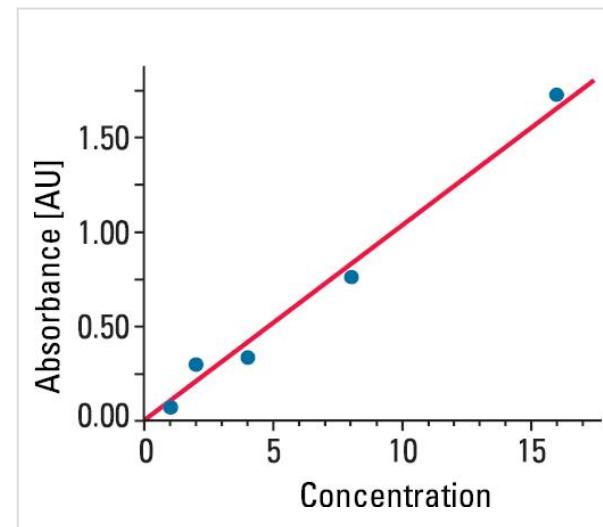
Ley de Beer-Bouguer-Lambert

La absorbancia está relacionada con la concentración por la ley de Beer-Bouguer-Lambert:

$$A = -\log_{10} T = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

- ε coeficiente de extinción o absorción molar ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
- b paso óptico (cm)
- c concentración

La absorción puede atribuirse a la interacción con la muestra y/o a pérdidas debidas a la reflexión y dispersión.



Ejemplo de curva de calibración. La calibración se realiza midiendo A mientras varía c.

Fuente: [Fundamentals of UV-visible spectroscopy \(Aspectos generales de la espectroscopía UV-visible\)](#)
consulte las notas para obtener más información



Abreviaturas

Abreviatura	Definición
A	absorbancia
AAS	espectroscopia de absorción atómica
AES	espectroscopia de emisión atómica
b	paso óptico (cm)
c	velocidad de la luz (3×10^8 ms $^{-1}$)
ϵ	coeficiente de extinción o absorción molar (Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$)
E	campo eléctrico oscilante
E	energía
h	Constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34}$ Js)
I	radiación transmitida
I ₀	radiación incidente

Abreviatura	Definición
ICP-OES	espectroscopia de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente
ICP-MS	espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente
λ	longitud de onda
M	campos magnéticos oscilantes
MP-AES	espectroscopia de emisión atómica por plasma de microondas
T	transmitancia
ν	frecuencia (s $^{-1}$)
XRF	fluorescencia por rayos X
XRD	difracción de rayos X

Índice



Más información

Para obtener más información sobre los productos de Agilent, visite los sitios web www.agilent.com y www.agilent.com/chem/academia

¿Tiene alguna consulta o sugerencia en relación con esta presentación?
Escriba a academia.team@agilent.com.

Publicación	Título	N.º pub.
Manual técnico	Atomic spectroscopy applications in the contract environmental laboratory (Aplicaciones de espectroscopía atómica para los laboratorios de análisis medioambientales)	5991-5326EN
Manual técnico	Fundamentals of UV-visible spectroscopy (Aspectos generales de la espectroscopía UV-visible)	5980-1397EN
Folleto	Atomic Spectroscopy Portfolio Brochure (Folleto de la gama de espectroscopía atómica)	5990-6443EN
Sitio web	CHROMacademy (acceso gratuito a los cursos online para estudiantes y personal universitario)	
Vídeos	www.agilent.com/chem/teachingresources	
Imágenes	www.agilent.com/chem/teachingresources	

Índice





GRACIAS POR SU ATENCIÓN

Número de publicación: 5991-6594ES

Índice

Exclusivamente para fines educativos

March 3, 2016

28



Agilent Technologies

ACADEMIC
& INSTITUTIONAL
RESEARCH