



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

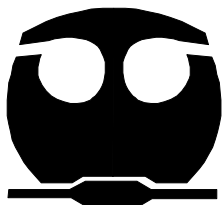
FACULTAD DE QUIMICA

PLANTEAMIENTO DE CRITERIOS PARA LA  
ELECCIÓN DE UNA TÉCNICA ANALÍTICA  
INSTRUMENTAL

TRABAJO ESCRITO VÍA CURSOS DE  
EDUCACIÓN CONTINUA

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
**QUIMICO**

PRESENTA:  
**ALONSO RUBIO LOZA**



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. ERNESTINA CERVERA FLORES
Vocal	Prof. SILVIA DE JESUS MENDOZA ARELLANO
Secretario	Prof. ADOLFO GARCIA OSUNA
1er. Suplente	Prof. FRANCISCO ROJO CALLEJAS
2do. Suplente	Prof. ZOILA NIETO VILLALOBOS

Sitio en donde se desarrolló el tema	Departamento de Química Analítica Edificio "A" Laboratorio 3 B Facultad de Química Ciudad Universitaria
--------------------------------------	--

Asesor del tema	Q. Adolfo García Osuna
-----------------	------------------------

Sustentante	Alonso Rubio Loza
-------------	-------------------

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>DISCUSIÓN</b>	<b>3</b>
	<b>Técnicas Electroquímicas</b>	<b>4</b>
	<b>Conductimetría</b>	<b>4</b>
	<b>Potenciometría</b>	<b>5</b>
	<b>Voltamperometría</b>	<b>6</b>
	<b>Amperometría</b>	<b>8</b>
	<b>Técnicas Espectroscópicas</b>	<b>10</b>
	<b>Esp. UV visible</b>	<b>10</b>
	<b>Esp. Absorción y Emisión Atómica</b>	<b>12</b>
	<b>Esp. Infrarroja</b>	<b>14</b>
	<b>Esp. resonancia magnética Nuclear</b>	<b>16</b>
	<b>Esp. Masas</b>	<b>19</b>
	<b>Técnicas Cromatográficas</b>	<b>22</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>25</b>
<b>5</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>27</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>29</b>

# **CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES**

# INTRODUCCIÓN

Actualmente la química analítica es una herramienta esencial para el control de procesos industriales y de investigación, el avance de la ciencia y la tecnología en el siglo XX y principios del XXI ha dado origen al desarrollo de múltiples y sofisticadas formas de análisis de tipo instrumental, que no necesariamente sustituyen a las primeras técnicas establecidas, por lo que es posible analizar una misma muestra con diversas técnicas analíticas instrumentales y de preparación de muestra, lo que conlleva al desarrollo de diferentes metodologías analíticas para una misma muestra, por ello a veces no resulta simple elegir una técnica y/o metodología que dé los resultados que se buscan teniendo que ajustarse además a otras necesidades externas como tiempo, costo del análisis, etc.. En ocasiones el profesional quien tiene que elegir la técnica y/o metodología de análisis no tiene una formación propiamente química dificultándosele aún más la elección, en este trabajo se presenta un breve análisis y descripción de las técnicas analíticas más empleadas tanto en investigación como en la industria junto con criterios que se deben considerar para su aplicación, información que se considera relevante para cumplir el propósito antes mencionado.

## ANTECEDENTES

La forma como se ha estructurado este trabajo es abordando las técnicas analíticas instrumentales, presentando la siguiente información:

Fundamento teórico.

Ventajas y desventajas.

Manejo de muestras.

Criterio para su aplicación.

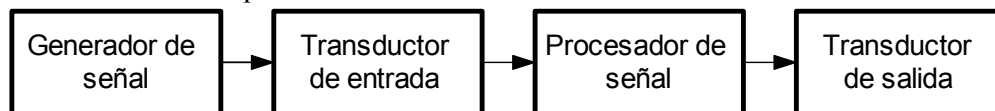
Este tipo de estructura permitirá que el profesional tenga el conocimiento suficiente para poder elegir adecuadamente la técnica que resolverá su problema específico.

Debido a la extensa información que se puede plantear de cada técnica y los límites de las páginas de este trabajo se abordará cada uno de ellos en forma breve.

También hay que indicar que sólo se tocarán las áreas instrumentales conocidas como Electroquímicas (se abordarán las más utilizadas en la Química Analítica), Espectroscópicas (sólo UV-Vis, IR, RMN y EM) y las Cromatográficas.

Las técnicas instrumentales son llamadas así por permitir la medición analítica por medio de lo que se conoce como instrumento, en el área instrumental se denomina como instrumento a un dispositivo que convierte una señal, que no es detectable ni comprensible por los seres humanos, en otra señal que sí lo es, la señal es generada por algún fenómeno físico o químico y posteriormente transformado a alguna propiedad de tipo eléctrico y luego a alguna unidad que permita relacionarla a información de tipo cualitativo y cuantitativo. <sup>Skoog y Willard</sup>

Independientemente de su complejidad, un instrumento analítico no contiene más que 4 componentes fundamentales, estos son un generador de señal, un transductor de entrada (conocido como detector) un procesador de señales y un transductor de salida o de lectura, esto se puede visualizar de manera de bloques:



Una explicación más amplia de la función de cada uno de estos componentes se da en el anexo I de este trabajo. Cada una de estas partes recibe nombres específicos en cada técnica instrumental, lo cual también será indicado en este trabajo en los anexos correspondientes.

# **CAPÍTULO II**

# **DISCUSIÓN**

# TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

En este campo de la Química Analítica se estudia desde el punto de vista instrumental los fenómenos que se producen al interaccionar la materia con propiedades eléctricas, planteadas desde el punto de vista físico por la ley de Ohm ( $E=IR$ ), por lo anterior y dependiendo el tipo de propiedad eléctrica que se va a medir se tienen las siguientes técnicas electroquímicas: Conductimetría, Potenciometría, Voltamperometría, Amperometría, Coulombimetría y Electrogravimetría. En estas técnicas no es tan fácil separar los componentes en los bloques mencionados en la parte de antecedentes pero se puede relacionar de la siguiente manera:

El componente manejado como generadores de señal es conocida como la celda electroquímica que esta constituida de electrodos y la disolución electroquímica aunque en ese caso los electrodos también forman parte del transductor de entrada, el procesador de señal y el transductor de salida normalmente estarían formados por lo que se conoce como el potencióstato que aplicará y medirá las propiedades electrónicas respectivas (este aparato recibe diferentes nombres dependiendo las limitantes electrónicas que aplica en cada técnica que se plantearán en cada caso), una información más completa de esta parte instrumental mencionada se encuentra en el anexo I.

Se procede a explicar solamente las técnicas más utilizadas a continuación.

## CONDUCTIMETRÍA Skogg, Willard, Batanero y Charlot

### DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TÉCNICA

Consiste en medir la conductancia entre dos electrodos inertes separados entre sí una distancia establecida generalmente un centímetro colocados en la disolución problema, lo anterior es posible debido a la presencia de los compuestos iónicos (electrólitos) presentes en dicha disolución. Sabiendo los iones presentes en la disolución se puede calcular su concentración conociendo además la conductividad equivalente iónica de cada ión (reportada la mayoría de las especies iónicas conocidas en agua en la literatura). Esta técnica permite dar en su análisis directo la conductancia de las disoluciones como una propiedad física de ésta y de manera indirecta monitorear valoraciones en disolución y poder realizar un análisis cuantitativo. Ver anexo I para mayor información de la instrumentación.

### FUNDAMENTO TEÓRICO

Un electrolito es una sustancia que al disolverse en agua da como resultado una disolución que conduce la electricidad, la molécula se separa en aniones y cationes al rodearse cada vez más por moléculas de agua, finalmente en la disolución quedan los aniones y cationes solvatados (rodeados por moléculas de agua), los cuales son responsables de que la solución sea conductora. Los iones solvatados se mueven a través de la disolución bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado externamente, a dicho movimiento se le llama conducción iónica. Bajo el criterio de medición la facilidad del paso de la corriente eléctrica a través de la disolución electrolítica es la unidad conocida como Conductancia.

### VENTAJAS

- El valor de conductancia es una propiedad física como el punto de ebullición, etc. y por lo tanto este valor se llega a utilizar para clasificar muestras, como ejemplo, es una de las características que tiene que cumplir el agua para su clasificación.<sup>ASTM</sup>
- Es una técnica que permite realizar análisis cuantitativo de las muestras de manera indirecta (Conductancia vs mL de titulante) al realizar titulaciones conductimétricas.
- Es una técnica analítica instrumental muy económica.
- Esta técnica instrumental es uno de detectores utilizados por la técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia para analizar iones en la variante conocida como cromatografía de iones.



### **DESVENTAJAS**

- Por el hecho de que mide la conductancia total de la disolución electrolítica no se puede diferenciar que electrolitos provocan esto por lo que no permite realizar análisis cualitativo.
- Por lo mencionado anteriormente la realización de análisis cuantitativo de manera directa (Conductancia vs Concentración) no tiene aplicaciones importantes.
- Es una técnica que por su fundamento se trabaja mejor en medio acuoso y no en muestras semisólidas o sólidas.

### **TIPO DE MUESTRAS QUE SE PUEDEN ANALIZAR**

Con esta técnica sólo se pueden trabajar de manera directa muestras acuosas o que contengan agua en ellas. Únicamente sustancias que al disolverse conduzcan la electricidad, generalmente con electrolitos presentes en la disolución.

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- ▲ Su mayor uso es de tipo cuantitativo, pero sólo de manera indirecta en titulaciones conductimétricas y como detector para cromatógrafos de líquidos.
- ▲ Hay que recordar que el analito a estudiar o analizar tiene que presentarse como electrolito para poder ser estudiado por medio de esta técnica.
- ▲ La muestra debe encontrarse pura respecto a otros compuestos que también conduzcan en disolución.
- ▲ Bajo costo.
- ▲ El tiempo de análisis es del orden desde segundos hasta minutos.
- ▲ Es una técnica con alta disponibilidad.
- ▲ Los riesgos de toxicidad generalmente son bajos.
- ▲ Alto grado de precisión y exactitud.
- ▲ Es necesario contar con información fisicoquímica previa.

## **POTENCIOMETRÍA**

### **DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TÉCNICA**

Es una técnica que me permite medir el potencial de las celdas electroquímicas que se vayan a estudiar, esto se realiza por medio de 2 electrodos (uno de trabajo y otro de referencia) y un potenciómetro que permite al ponerlos en contacto con una disolución completar la celda electroquímica (galvánica) y medir su voltaje, se puede calcular el potencial de semicelda de electrodos, conocer los potenciales estándar de celdas, hacer el cálculo de la concentración de analitos (ya sea de manera directa o indirecta) presentes en la disolución problema del cual se desconoce su concentración. Los electrodos son hechos de diversos materiales y pueden permitir determinar en las disoluciones especies específicas, en esos casos se les conoce como electrodos selectivos. Ver anexo I para mayor información de la instrumentación.

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

Se basa en las medidas del potencial de las celdas electroquímicas en ausencia de corrientes apreciables.

### **VENTAJAS**

- Dado que se pueden controlar las condiciones del medio de reacción, se logran determinaciones más precisas y exactas, determinaciones simultáneas, separaciones, etc..
- Permite no sólo obtener información analítica sino también fisicoquímica y de otro tipo útil en investigaciones.
- El análisis cuantitativo se puede trabajar tanto de manera directa (con electrodos selectivos) y

de manera indirecta (titulaciones o valoraciones).

- Existen métodos establecidos para análisis cuantitativo de productos de tipo medicamentoso, que deben seguirse para que el análisis pueda tener valor legal, estos métodos se encuentran compilados en las farmacopeas <sup>Farmacopea Mexicana, Farmacopea EU, Farmacopea Europea</sup> de los diferentes países.

### **DESVENTAJAS**

- Los electrodos selectivos no son completamente específicos ya que permiten el paso de algunos otros iones causando problemas de interferencias si no se condiciona de manera adecuada la disolución electrolítica.
- Si no se tiene todo bajo condiciones controladas se puede tener un alto grado de incertidumbre en las determinaciones debido al error que trae consigo el uso de material volumétrico en especial el uso de pipetas. Además del error humano para percibir (en el caso de las valoraciones con indicador) cambios de color, inicios de precipitación y otros fenómenos visuales empleados para determinar puntos de equivalencia, además de que no siempre es posible recrear las condiciones a la cuales están reportadas las constantes de equilibrio.
- Es una técnica que permite realizar análisis cuantitativo sobre todo, en cuanto al análisis cualitativo puede dar información de las especies presentes y su estado de oxidación sobre todo con la aplicación de los electrodos selectivos pero como se ha mencionado tiene que haber un gran control de las condiciones de trabajo en la celda electroquímica.
- En general en las metodologías en que se aplica esta técnica se gasta mucha cantidad de reactivos, se ha buscado desarrollar métodos para hacer valoraciones a microescala pero no han sido muy difundidos por ser más difícil cumplir requisitos para su validación.
- Al usar grandes cantidades de reactivos (a nivel laboratorio), si éstos son tóxicos, existe un alto riesgo de intoxicación para el analista.
- También al usar grandes cantidades de reactivos (a nivel laboratorio), el nivel de contaminación es muy alto, basta con algunos gramos de ciertos reactivos para contaminar grandes volúmenes de agua de manera peligrosa.

### **TIPO DE MUESTRAS QUE SE PUEDEN ANALIZAR**

Como se ha mencionado la existencia de electrodos selectivos permite el análisis de diversas especies químicas como  $H^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $F^-$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $S^{2-}$ , etc..

Se puede analizar toda especie química que pueda encontrarse en disolución y que tenga una constante de reacción cuantitativa para con el reactivo titulante. La mejor manera de clasificar los compuestos que se pueden analizar mediante una titulación o valoración es por el tipo de reacción establecida que se lleva a cabo:

- Ácido base
- Oxidación y reducción
- Reacciones de complejación
- Reacciones de precipitación

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- ▲ Cuando se requiere el análisis cuantitativo de especies electrolíticas a concentraciones grandes la precisión de la técnica es excelente.
- ▲ Hay que tener conocimiento de las teorías de equilibrio y reacciones químicas para utilizar las metodologías relacionadas con esta técnica satisfactoriamente, debido a que se requiere optimizar las condiciones de la disolución electrolítica para obtener buenos resultados.
- ▲ Existen diversos factores que pueden afectar la precisión y exactitud.
- ▲ Bajo costo.
- ▲ Riesgo de contaminación y toxicidad a nivel laboratorio.
- ▲ Alta disponibilidad de la técnica

# VOLTAMPEROMETRÍA

## DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TÉCNICA

La voltamperometría es una técnica electroanalítica en la que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función de la variación del potencial aplicado, esto se realiza en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador (o de trabajo). Generalmente, con el objeto de aumentar la polarización, los electrodos de trabajo en voltamperometría son microelectrodos que tienen áreas superficiales de unos pocos milímetros cuadrados como máximo y en algunas aplicaciones, unos pocos micrómetros cuadrados. Estos microelectrodos forman parte de una celda electroquímica a la cual se le aplica una señal de excitación que es un potencial variable (con respecto a un electrodo de referencia). Esta señal de excitación provoca una respuesta de intensidad de corriente de las especies que se oxiden o reduzcan en el sistema a esos potenciales aplicados, lo anterior permite elaborar un gráfico de Potencial (E) vs Corriente (I) al cual se le conoce como Voltamperograma. Históricamente, el campo de la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía que es un tipo particular de voltamperometría que recibe este nombre porque el microelectrodo de trabajo es un electrodo de gota de mercurio. En este caso el gráfico que se obtiene se le conoce con el nombre de Polarograma, este tipo de voltamperometría es muy utilizada para el análisis de cationes. Skoog, Willard, Batanero

## FUNDAMENTO TEÓRICO

Como ya se mencionó arriba el principio general es simple en cuanto ha medir las corrientes generadas por los analitos electroactivos (que se reduzcan u oxiden) al aplicar diferentes valores de potencial a la celda electroquímica, en esta técnica se busca que la concentración de lo analitos no varíe durante el estudio ha pesar de estarse oxidando o reduciendo, para lograr esto se utilizan electrodos pequeños (microelectrodos), que sean fácilmente polarizables, la polarización limita la migración de los analitos aun estos cuando se siga aplicando el potencial de reducción u oxidación. Como ya se mencionó en la introducción a las técnicas electroquímicas se basan en aplicar la ley de Ohm y ya que se controla el potencial y se mide la corriente se tiene que mantener constante a la resistencia, esto se logra con la adición a la disolución electrolítica un electrolito no electroactivo en la zona de trabajo que se conoce como electrolito soporte., lo que permite mantener la resistencia constante durante el estudio. Skoog, Willard, Batanero Esta técnica tiene varios modos de trabajo dependiendo de la manera en que es aplicado el potencial y como se lee la corriente medida, algunos de estos modos son la voltamperometría lineal, voltamperometría diferencial de pulsos, voltamperometría cíclica, etc., además si se aplica el electrodo de mercurio, este aumenta más las posibilidades de estudio que se pueden tener, por las variantes como la gota de mercurio que no se puede tener con otros electrodos sólidos de trabajo.

## VENTAJAS

- Los diferentes modos mencionados en el fundamento teórico hacen que esta técnica desde el punto de vista cualitativo permita conocer el analito electroactivo que se está obteniendo además de conocer su estado de oxidación, lo que permite el especiar a los analitos en estudio.
- Desde el punto de vista cuantitativo permite cuantificar a los analitos y con alguno de estos modos permite medir en el orden de las trazas de los ppm y en algunos casos ppb.
- Otros de esos modos de trabajo permiten tener información de tipo fisicoquímico sobre el analito, como valores de cinética de fenómenos redox, etc..
- Permite encontrar las condiciones óptimas de trabajo de las técnicas amperométricas, potenciométricas, coulombimétricas, electrogravimétricas, etc..

## DESVENTAJAS

- Lo deseable es poder tener todos los modos de trabajo mencionados en las ventajas, pero esto no llega a ser barato ya que se requerirá una inversión alrededor de los \$50,000.<sup>00</sup> USD como mínimo para tal vez lograr esto.

- Las zonas electroactivas de trabajo dependen en parte del tipo de electrodo con el que se vaya a trabajar, lo que lleva también a que en el caso de querer abarcar la mayor cantidad de opciones se tiene que invertir en varios tipos de electrodos.
- Es una técnica con una mayor aplicación a compuestos inorgánicos que para los orgánicos.
- En el caso de trabajar la polarografía se tiene al mercurio como un elemento con riesgo de provocar (a nivel laboratorio) intoxicación y contaminación por lo que es importante su adecuado manejo y control de contaminación.
- Lamentablemente en México es una técnica no tan difundida.

### **TIPO DE MUESTRA QUE SE PUEDEN ANALIZAR**

Como ya se mencionó tiene una mayor aplicación hacia los compuestos inorgánicos, pero también hacia los compuestos orgánicos, las muestras en general están condicionadas a poder ser tratadas y llevadas a medio acuoso ya que es el medio en que mejor se trabaja la técnica, aunque hay aplicaciones en disolventes no acuosos, etanol por ejemplo.

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- ▲ Además de los fines analíticos la voltamperometría es muy utilizada por los químicos inorgánicos, los fisicoquímicos y los bioquímicos con la finalidad de hacer estudios básicos de procesos de oxidación y reducción en diferentes medios y procesos de adsorción sobre superficies de electrodos químicamente modificadas.
- ▲ Se utiliza como técnica base para conocer los fenómenos oxido-reductivos de diferentes sistemas y planificar un mejor trabajo en las otras técnicas electroquímicas.
- ▲ Poca disponibilidad de la técnica.
- ▲ Alto costo.
- ▲ Precisión y exactitud razonables.
- ▲ Tiempo de análisis del orden de minutos hasta pocas horas.

## **AMPEROMETRÍA**

### **DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TÉCNICA**

La amperometría es la medida de la corriente eléctrica de una disolución electroquímica a un potencial fijo, a la que se le introducen dos electrodos inertes conectados a un amperímetro. Contando con información previa sobre el comportamiento voltamperométrico del analito, valores de potenciales estándar y constantes de equilibrio del sistema de la celda se puede relacionar la intensidad de corriente medida con la concentración del analito, como puede verse es una técnica cuantitativa y está totalmente relacionada con la técnica voltamperometría, ya que se debe hacer un estudio voltamperométrico del analito antes de hacer determinaciones amperométricas del mismo. En definitiva debe ocurrir una reacción de oxido-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria.<sup>Batanero</sup>

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

La corriente que pasa a través de una celda electrolítica en un cierto tiempo se mide en amperios. El fenómeno de la electrólisis fue descubierto en 1820 por el físico y químico inglés Michael Faraday. Consiste en la descomposición mediante una corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos.

El proceso electrolítico consiste en lo siguiente:

- Se disuelve el electrolito en un determinado disolvente normalmente agua, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones (ionización).
- Se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una

fuente de alimentación eléctrica y sumergidos en la disolución. El electrodo conectado al polo negativo se conoce como cátodo, y el conectado al positivo como ánodo.

- Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones positivos, o cationes, son atraídos al cátodo, mientras que los iones negativos, o aniones, se desplazan hacia el ánodo.
- La energía necesaria para separar a los iones e incrementar su concentración en los electrodos es aportada por la fuente de alimentación eléctrica.
- En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre éstos y los iones, produciéndose nuevas sustancias. Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-).

### **VENTAJAS**

- Se adapta fácilmente a la automatización.
- Se llega a utilizar como un detector para varias técnicas instrumentales.
- Alto grado de precisión y exactitud.
- Se requiere poca cantidad de reactivo.
- Selectividad
- Sensibilidad alta.
- Rapidez.<sup>Skoog</sup>

### **DESVENTAJAS**

- Únicamente análisis cuantitativo.
- Se debe buscar que no haya depositación de materia en los electrodos.

### **TIPO DE MUESTRAS QUE SE PUEDEN ANALIZAR**

Compuestos orgánicos, inorgánicos y aquellas especies químicas que presenten fenómenos de oxido-reducción. Aunque como en todas las técnicas electroquímicas hay que tener las condiciones adecuadas en la celda electroquímica para poder controlar de manera adecuada las constantes de equilibrio de las reacciones que pudieran suceder al potencial de trabajo aplicado.

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- ▲ Cuando se requiera únicamente análisis cuantitativo.
- ▲ Cuando se requiera precisión y exactitud.
- ▲ Preferentemente cuando se cuenta con información previa.
- ▲ Cuando se requiere rapidez.
- ▲ Poca disponibilidad de la técnica (en México).
- ▲ Bajo costo.

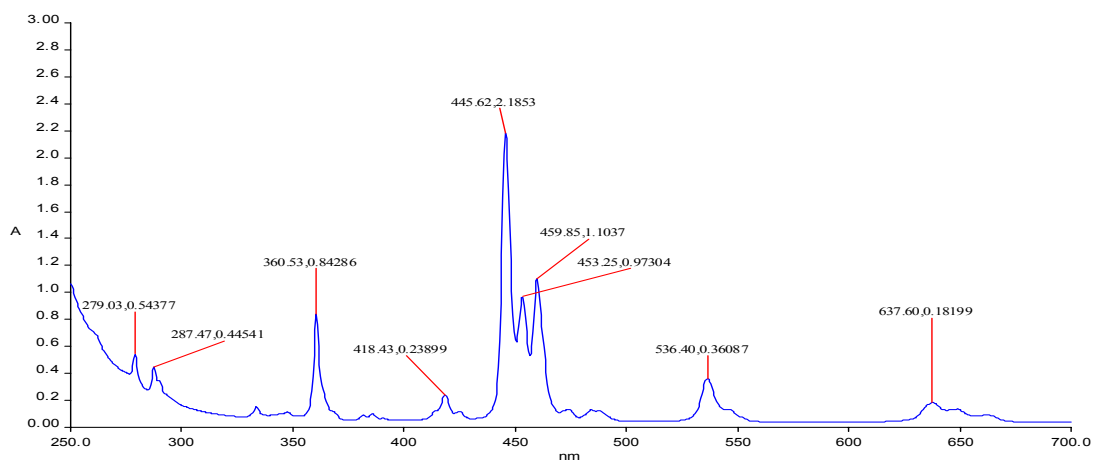
# TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

En esta campo de la Química Analítica se estudia la interacción de la materia con la energía o radiación electromagnética. Existen dos modelos teóricos que intentan explicar lo que es el fenómeno que comúnmente conocemos como energía electromagnética, el primero de ellos es la teoría ondulatoria y la segunda la corpuscular. En 1873, James Clerk Maxwell propuso que la luz visible está formada por ondas electromagnéticas. De acuerdo con la teoría de Maxwell, una onda electromagnética tiene un componente de campo eléctrico y otro de campo magnético. Estos dos componentes tienen la misma longitud de onda y frecuencia y, por lo tanto, la misma velocidad; sin embargo viajan en planos mutuamente perpendiculares. La teoría ondulatoria de Maxwell explica muchos fenómenos relacionados con la radiación electromagnética pero otros no, como por ejemplo el efecto fotoeléctrico, en el año de 1900, el físico alemán Max Carl Ernst Ludwing Planck (1858-1947) quien recibió el premio Nobel de física en 1918, estableció la teoría corpuscular, la cual básicamente dice que la radiación electromagnética no llega de una manera continua, sino que está compuesta por pequeños paquetes de energía, a los que se les llama cuantos, estos cuantos de energía también se les conoce como fotones. Esta nueva teoría logró explicar fenómenos que la teoría ondulatoria no lo hacía, como mencionamos anteriormente es el caso de el efecto fotoeléctrico. Posteriormente Einstein logra relacionar las 2 teorías al plantear la ecuación de que la  $E=hu$  que permite el relacionar las propiedades de onda que tiene la radiación electromagnética con valores energéticos. Lo anterior permitió relacionar para cada región del espectro electromagnético los diferentes fenómenos que está energía provoca en la materia. De este campo se abordarán solamente las siguientes técnicas instrumentales que son de las más utilizadas actualmente en el área de la Química Analítica: Espectroscopia UV-Vis., Esp. de Absorción y Emisión Atómica, Esp. Infrarroja, Esp. de Resonancia Magnética Nuclear y Espectrometría de Masas. Para ver la instrumentación de las técnicas espectroscópicas ver anexo I.

## ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

### DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TÉCNICA

La región visible como su nombre lo indica es aquella que es perceptible por el ojo humano, las longitudes de onda de trabajo común van de los 800 hasta los 400 nm. Los colores del espectro se ordenan como en el arco iris, formando el llamado espectro visible. La combinación de todos los colores del espectro da origen a la luz blanca, el color de un objeto es la longitud de onda que refleja o deja pasar, las demás longitudes de onda que le llegan las absorbe.<sup>Chang</sup> La región ultravioleta tiene longitudes de onda que van aproximadamente desde los 400 hasta los 10 nm, a su vez la región ultravioleta del espectro electromagnético se divide en dos regiones conocidas, el ultravioleta lejano que va de 180 a 10 nm, y el ultravioleta cercano que va de los 400 a los 180 nm, en Química Analítica la región que nos es útil es la del ultravioleta cercano. La radiación electromagnética ultravioleta y visible al interactuar con la materia (normalmente en disolución) produce un fenómeno de absorción de la radiación, la absorción de esta radiación provoca fenómenos en los orbitales de enlace y en ocasiones de los orbitales externos de aquellos compuestos que contienen grupos cromóforos, lo que permite trabajar con aquellos compuestos orgánicos que presentan dobles ligaduras conjugadas y/o sistemas aromáticos, y en el caso de los compuestos inorgánicos con aquellos que obviamente dan color. Esta absorción es medida obteniendo ya sea datos de absorbancia y/o un gráfico conocido como espectro UV-Vis (Absorbancia vs long. de onda), estos datos pueden ser directamente leídos e interpretados para realizar sobre todo análisis de tipo cuantitativo y algo de información cualitativa.



*Espectro UV-Vis del Óxido de Holmio.*

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

Esta técnica se basa en trabajar el fenómeno conocido como absorción de los electrones externos de los átomos, donde los electrones de las moléculas al recibir ésta radiación ultravioleta-visible pasan del estado basal a un estado excitado, es decir, de un orbital de menor energía a uno de mayor energía, esta absorción de radiación tiene una longitud de onda característica que al caracterizarla nos aportará información analítica, dependiendo si esto se aplica a compuestos orgánicos, inorgánicos u organometálicos los estados basal o excitado reciben diferentes nombres, estos nombres se indican en la siguiente tabla:

<i>Tipo de compuesto</i>	<i>Nombre del estado basal</i>	<i>Nombre del estado excitado</i>
Orgánico	Orbitales moleculares de enlace pi ( $\pi$ ) y n	Orb. moleculares de antienlace pi excitado ( $\pi^*$ )
Aniones inorgánicos	n	pi excitado ( $\pi^*$ )
Iones de metales de transición	d y f basales	d excitado ( $d^*$ ) y f excitado ( $f^*$ )

En el caso de los compuestos organometálicos, estas especies presentan lo que se conoce como absorción por transferencia de carga y se llegan a conocer como complejos de transferencia de carga, este fenómeno se lleva a cabo cuando uno de sus compuestos tiene características de dador de electrones y el otro de aceptor. la absorción de la radiación implica entonces la transferencia de un electrón desde el dador hasta un orbital del aceptor. Siendo el estado excitado el producto de un tipo de proceso de oxidación/reducción interno.

Una ley que nos ayuda a transformar el dato de la longitud de onda absorbida por el compuesto a un valor cuantitativo es la ley de Lambert y Beer:

$$A = \alpha lc$$

En resumen, la ley explica que hay una relación lineal entre la absorción de luz de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la absorbancia y la longitud del cuerpo que atraviesa. Si conocemos  $l$  y  $\alpha$ , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz absorbida. El término  $\alpha$  es una constante que depende del compuesto y de la longitud de onda aplicada por lo que es una característica cualitativa para el compuesto y se le conoce como el coeficiente de absorptividad del compuesto y sólo en caso de que la concentración se trabaje en concentración molar recibe el nombre de coef. de absorptividad molar. El valor del coeficiente de absorptividad ( $\epsilon$ ) se determina experimentalmente. Esta ley de Lambert y Beer tiene sus limitaciones tanto reales, como químicas e instrumentales.

### **VENTAJAS**

- Se pueden trabajar compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos.

- Es una de las técnicas instrumentales cuantitativas más económicas y versátiles en el mercado.
- Es muy simple de manejar instrumentalmente.
- Permite realizar análisis cuantitativo de manera muy rápida, precisa y exacta.
- Permite realizar el análisis cuantitativo de los compuestos desde nivel de trazas hasta concentraciones porcentuales.
- Se conocen bastantes reacciones químicas para generar nuevos compuestos que absorban en esta región a pesar de que el analito de interés no lo haga y así poder ser cuantificables.
- Permite ser utilizado como un detector de manera indirecta para realizar otro tipo de aplicaciones como:
  - Valoraciones o titulaciones espectrofotométricas (con y sin indicador).
  - Cálculo de fórmula de complejos.
  - Cálculos de constantes de complejación.
  - Como detector para la Técnica de Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (HPLC por sus siglas en inglés) y la de Análisis por Inyección en Flujo (FIA por sus siglas en inglés).

### **DESVENTAJAS**

- Sólo se puede trabajar con aquellos compuestos que presentan los grupos cromóforos mencionados, pero como ya se indicó también se pueden pegar químicamente grupos cromóforos a estos para poder trabajarlos con esta técnica.
- Da poca información estructural y sólo puede aplicarse para saber la presencia de compuestos de interés cuando el universo de trabajo que proporciona es conocido y cerrado.

### **TIPO DE MUESTRAS QUE SE PUEDEN ANALIZAR**

Como se mencionó anteriormente se pueden analizar compuestos orgánicos que tengan sistemas de dobles ligaduras conjugadas y/o sistemas aromáticos, aniones inorgánicos, iones de metales de transición y compuestos organometálicos. La técnica instrumentalmente está hecha para trabajar a las muestras en disolución o en forma gaseosa, por lo que las muestras sólidas o líquidas tienen que ser diluidas, aquí no importando en que disolvente, en cambio las muestras gaseosas tienen que colocarse en celdas selladas para que no fuguen. Por lo tanto es una técnica que puede trabajar todo tipo de muestras.

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- ▲ La aplicación de esta técnica es sobre todo de tipo cuantitativo.
- ▲ Para compuestos que contengan dobles ligaduras conjugadas.
- ▲ Para muestras puras.
- ▲ Para muestras en cualquier estado de agregación.
- ▲ Bajo costo.
- ▲ Preferentemente debe contarse con información previa sobre el análisis.
- ▲ Se requiere poca cantidad de muestra, se pueden detectar desde trazas hasta concentraciones molares.

## **ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA**

### **DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICAS**

En esta técnica se busca llevar a su estado atómico elemental en fase gaseosa a los compuestos inorgánicos presentes en la muestra, lo anterior se logra por medio de un aparato conocido como atomizador, que por medio de la aplicación de temperatura logra lo mencionado anteriormente. Los átomos son llevados por esta temperatura a su estado basal y se tiene que aplicar energía electromagnética monocromatizada de la región UV-Vis para que pase a su estado excitado al medir la absorción de la radiación necesaria se está aplicando la técnica de Absorción Atómica, pero si la temperatura aplicada lleva a los elementos hasta su estado excitado, lo que se mide es la radiación electromagnética emitida por el elemento al regresar a su estado basal se está aplicando la técnica



de Emisión Atómica, cualquiera de estas 2 técnicas permite trabajar con 70 elementos de la tabla periódica (metales y no metales)<sup>Willard y Skoog</sup>.

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

La teoría que mejor explica el fenómeno de absorción y emisión atómica es la del físico danés Niels Henrik David Bohr (1855-1962), quien ganó el premio Nóbel de física en 1922. Bohr, como los físicos de su época, describe al átomo como una unidad donde los electrones giran alrededor del núcleo en orbitas circulares a gran velocidad, Bohr ofreció una explicación teórica del espectro de emisión del átomo de hidrógeno, su modelo imponía restricciones estrictas, el único electrón del átomo de hidrógeno podría estar localizado sólo en ciertas órbitas. Puesto que cada órbita tiene una energía particular, las energías asociadas al movimiento del electrón en las órbitas permitidas deberían tener un valor fijo, es decir, estar cuantizadas. Bohr atribuía la emisión de radiación por un átomo de hidrógeno energizado a la caída del electrón de una órbita de mayor energía a otra de menor energía, originando un cuanto de energía (un fotón) en forma de luz. La teoría de Bohr del átomo de hidrógeno permite explicar el espectro de líneas del átomo de hidrógeno. La energía radiante absorbida por el átomo hace que el electrón se mueva de un estado energético mas bajo a otro estado de mayor energía. El movimiento cuantizado del electrón de un estado energético a otro es análogo al movimiento de una pelota de tenis hacia arriba o hacia abajo de una escalera, la pelota puede parar en cualquiera de los peldaños, pero nunca entre éstos. El modelo de Bohr que logró describir el comportamiento del átomo de hidrógeno, falló al momento de describir el comportamiento de otros elementos, en absorción atómica se trabaja con muchos otros elementos, y aunque quizá las ecuaciones de Bohr no funcionen para estos, observamos que la descripción de Bohr es algo similar a lo que ocurre en absorción atómica, porque los átomos para llegar al estado excitado necesitan de una cantidad exacta y precisa de energía, en este caso en forma de energía electromagnética.<sup>Chang</sup> En la técnica de Absorción Atómica la realización del análisis cuantitativo está basada en la Ley de Lambert y Beer que fue explicada en la parte de la técnica UV-Vis, pero en el caso de la técnica de Emisión Atómica se aplica la ecuación:

$$\%I \text{ ó } I = kC$$

En resumen, la ley explica que hay una relación lineal entre la el % de Intensidad o Intensidad de emisión de luz de un elemento y la concentración de la sustancia. Si conocemos  $k$ , la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz absorbida. El termino  $k$  es una constante que depende del compuesto y de la longitud de onda aplicada por lo que es una característica cualitativa para el elemento y se le conoce como el coeficiente de emisión. El valor del coeficiente de emisión se determina experimentalmente. Esta ley tiene como en el caso de la Ley de Lambert y Beer sus limitaciones tanto reales, como químicas e instrumentales.

### **VENTAJAS**

- En el análisis cualitativo se puede conocer los elementos presentes en la muestra pero sin poder conocer su estado de oxidación presente en ésta.
- Permite realizar el análisis cuantitativo de los elementos a nivel de trazas hasta porcentajes en las muestras.
- Se pueden analizar a los elementos aunque se encuentren en diferentes formas en la matriz de la muestra.
- Con instrumentación adecuada se pueden detectar varios de los elementos simultáneamente.
- Permite el análisis de 70 elementos (entre metales y no metales) de la tabla periódica.
- Límites de detección y cuantificación adecuados para análisis ambientales.

### **DESVENTAJAS**

- Solo se trabajan compuestos inorgánicos y organometálicos.
- Como se mencionó en las ventajas no se puede conocer el estado de oxidación que presenta el elemento en la muestra.
- La instrumentación es costosa tanto para el caso de la Absorción Atómica como la Emisión

Atómica por Plasma, Emisión Atómica de Flama es mas económica.

- De los 70 elementos que se pueden trabajar la sensibilidad de éstos se reparte en un tercio para la Absorción Atómica con atomizador de Flama, otro tercio con la Absorción Atómica con atomizador Electrotérmico (horno de grafito) y otro tercio con Emisión atómica de Plasma.
- El costo de la técnica depende del elemento que se desee determinar

### TIPO DE MUESTRAS QUE SE ANALIZAN MEDIANTE ESTAS TÉCNICAS

Como ya se mencionó sólo se pueden trabajar compuestos inorgánicos y organometálicos, pero en la mayoría de los casos se requiere darle tratamiento a la muestra para poder trabajarle en los instrumentos. Se puede trabajar cualquier tipo de muestra, ya sea sólida, semisólida y líquida con estas técnicas, pero puede variar la forma del tratamiento de la muestra para adecuarlo al tipo de la técnica y atomizador que se emplee.

Sirve para analizar los siguientes elementos de la tabla periódica:

Li	Be											B					
Na	Mg											Al	Si	P			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
				Pr	Nd		Sm	Eu	Gd		Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th		U												

### CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA

- ▲ Cuando se desee la determinación de los elementos antes mencionados en concentraciones muy reducidas (trazas y ultratrazas) y que no sea de importancia el estado de oxidación que pueda tener éste en la muestra.
- ▲ Cuando se tienen mezclas de uno o mas de los anteriores elementos.
- ▲ Los costos varían junto con la técnica, hay modalidades en esta técnica de diversos precios.
- ▲ Alta disponibilidad de la técnica.
- ▲ Toxicidades y riesgos de contaminación bajos.
- ▲ Alcanza un altísimo grado de precisión y exactitud.
- ▲ Generalmente debe contarse con información fisicoquímica previa (longitudes de absorción y emisión de los elementos).

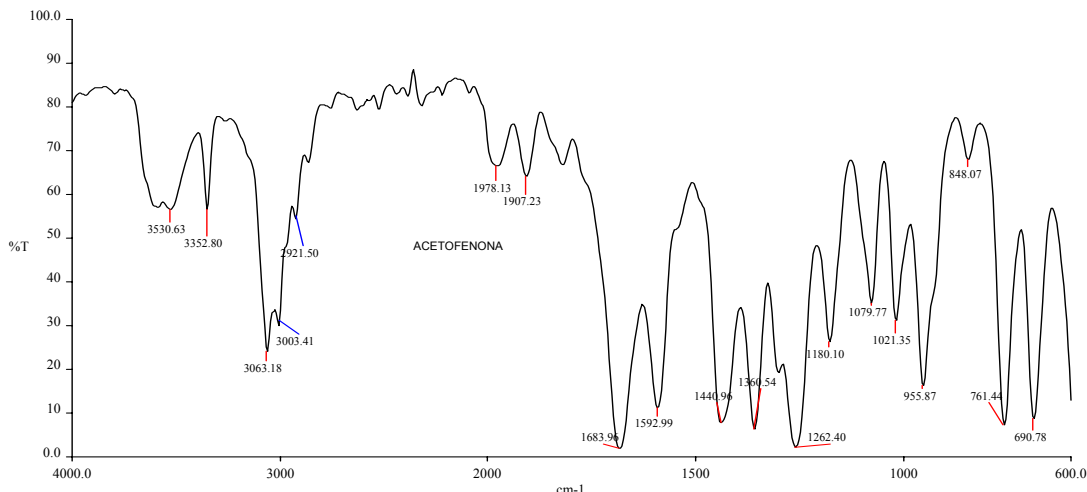
## **ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)**

La región infrarroja se encuentra entre las regiones visible y la de microondas del espectro electromagnético, éste es el intervalo que va de nm de longitud de onda y de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) que es la unidad utilizada en la región infrarroja. La región se divide en el infrarrojo cercano, medio y lejano. En este trabajo por ser muy amplios el trabajo en la 3 regiones sólo se explicará el infrarrojo medio y lejano, región que se encuentra entre los  $4000\text{cm}^{-1}$  a los  $60\text{cm}^{-1}$ .

### DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA TÉCNICA

En la espectroscopia infrarroja se hace pasar un haz de radiación infrarroja a través de la materia, el haz después de interaccionar con la muestra llega a un detector que registra la cantidad de energía infrarroja que permite pasar la muestra y da una idea de la energía absorbida por ésta. Esta interacción puede lograrse enviando esta energía en forma de un haz monocromático, lo que

permite el variar la longitud de onda de la radiación (y por lo tanto la energía) a través del tiempo, o usando equipos con interferómetros y transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez, esta última opción es la más utilizada actualmente. En cualquiera de estos casos, se puede obtener un gráfico conocido como espectro de infrarrojo, el cual muestra los valores de número de onda de las bandas de absorción que presenta la muestra y permite a través de éstas una interpretación de los enlaces (y por lo tanto de grupos funcionales) presentes en el compuesto estudiado.



*Espectro de IR de la Acetofenona*

### **FUNDAMENTO TEÓRICO.**

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en su estructura, que hace que los enlaces se estiren y contraigan, que los átomos oscilen y que se presenten otras vibraciones moleculares. La cantidad de energía que contiene una molécula no es una variable continua, sino cuantizada; esto es, una molécula sólo se puede estirar o flexionar en determinadas frecuencias. Aunque se suele hablar de las longitudes de los enlaces como si fueran fijas, las cantidades que se manejan son promedios. Los enlaces cambian constantemente de longitud. Así un enlace C-H característico, con número de onda promedio de 3000 a 2800 cm<sup>-1</sup>, en realidad vibra con cierta frecuencia y se estira y se contrae de manera alternada como si fuera un resorte que uniera a los dos átomos. Cuando la molécula es irradiada con radiación electromagnética de la región infrarroja, ésta absorbe radiación cuando su frecuencia coincide con la del movimiento vibratorio. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, aumenta la amplitud de vibración molecular cuya frecuencia coincide con la de la radiación. Como cada frecuencia que absorbe una molécula corresponde a cierto movimiento molecular, se puede ver qué clases de movimientos tiene una molécula midiendo su espectro infrarrojo.<sup>McMurry</sup>

### **VENTAJAS**

- La técnica del IR medio y lejano permite realizar el análisis cualitativo de las moléculas permitiendo conocer los grupos funcionales presentes en éste.
- Se puede realizar el análisis cuantitativo de los compuestos en las muestras en disolución y análisis semicuantitativo en muestras sólidas.
- Entre las técnicas instrumentales para realizar análisis cualitativo ésta es de las más económicas.
- Los análisis de espectroscopia de infrarrojo son rápidos, la mayor parte del tiempo se consume en preparar las muestras, una vez hecho esto, el análisis lleva unos pocos segundos.
- Se requiere poca cantidad de muestra para efectuar un análisis.
- Dado que el espectro de IR es único para cada compuesto podemos identificar fácilmente un compuesto puro por IR si contamos con una base de datos para comparar o estándares certificados. Existen diversas compilaciones de espectros de IR, algunas pertenecientes a instituciones privadas por lo que acceder a ellas en ocasiones tiene un costo, la existencia de

estas bases de datos de espectros de IR es muy limitada para la gran diversidad de compuestos existentes sobre todo en química orgánica además de que constantemente se sintetizan compuestos nuevos para los cuales no hay forma de comparar con una base de datos, en este caso únicamente se recurre únicamente a la interpretación del espectro que nos indicará únicamente según el tipo de bandas que presente que grupos funcionales se encuentran en el compuesto esto se hace con ayuda de tablas que reportan el intervalo de frecuencias más usuales en las que aparecen las señales de los diferentes grupos funcionales, a menudo en estas circunstancias esta técnica es acompañada por resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas, únicamente combinando estas tres técnicas se podrá caracterizar con mayor certeza el compuesto.

### **DESVENTAJAS**

- Como ya se mencionó en las ventajas la única información que se puede obtener de un espectro de IR son los grupos funcionales que presenta el compuesto, esto que es ventaja también es una desventaja ya que si no se cuenta con una base de datos que permita comparar el espectro de la muestra con otros espectros de estándares o el compuesto no se encuentra presente en ésta no se puede determinar de que compuesto se trata, y por lo tanto tampoco el dilucidar la estructura de éste
- El aprender a interpretar la información que se tiene en un espectro de IR requiere de capacitación.
- El IR medio y lejano no se utiliza mucho para la realización de análisis cuantitativo ya que la Ley de Lambert y Beer no presenta intervalos lineales tan amplios ni sensibilidad como en el UV-Vis, además de que se requiere para optimizar esto en general aditamentos extra al sistema base del instrumento.

### **TIPO DE MUESTRAS QUE SE ANALIZAN**

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, como tal, es de suma utilidad para compuestos orgánicos, también se analizan compuestos inorgánicos, pero es muy poco usual y la información de tablas y bases de datos es muy escasa para estos compuestos. Otra característica que deben poseer los compuestos es que estén puras ya que la presencia de otros compuestos genera un espectro IR de la mezcla con los grupos funcionales mezclados lo que da origen a confusiones al tratar de dilucidar la estructura. Sí no se trabaja dentro de un contexto cerrado de información, determinar mezclas en IR es casi imposible. Lo anterior indica que aunque se pueden trabajar muestras tanto sólidas, semisólidas, líquidas y gaseosas se tiene que realizar tratamiento a estas muestras para aislar al compuesto de interés y poder obtener su espectro de IR.

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

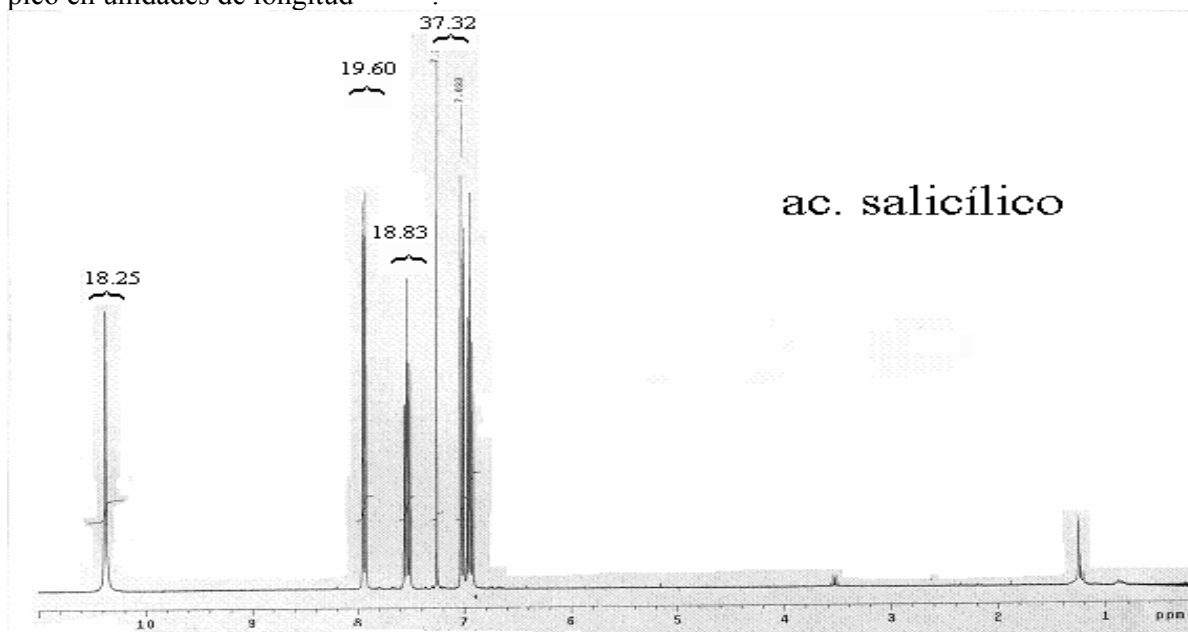
- Análisis cualitativo y cuantitativo pero especialmente cualitativo.
- La muestra debe estar pura.
- Bajo costo.
- Alta disponibilidad.
- Se puede contar o no con información previa según el caso.
- Alto grado de precisión y exactitud.
- Tiempo corto de análisis del orden de segundos.
- Requiere poca cantidad de muestra, del orden de miligramos.

## **RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR RMN ( $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$ )**

### **DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA**

El equipo de resonancia magnética nuclear es un enorme electroimán capaz de producir campos magnéticos intensamente poderosos, de hasta 21 teslas (T), aunque son más comunes en el intervalo de 1.4 a 4.7 T. En el centro del electroimán se coloca la muestra (que debe contener núcleos ya sea

de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) generalmente disuelta en un disolvente cuyas señales no interfieran con las de la muestra, el cloroformo deuterado es muy empleado, esta disolución está contenida en un recipiente especial, un pequeño tubito de vidrio con medidas especiales acorde al diseño del equipo, las medidas tiene que ver con el tipo y la marca del equipo. El equipo cuenta con un emisor de radiofrecuencia, radiación que es emitida hacia la muestra para hacerla entrar en resonancia, para campos con intensidades de 0.7, 1.4 y 2.1T se requieren energías de radiofrecuencia de 30, 60 y 90 MHz respectivamente a fin de poner en resonancia a un núcleo de  $^1\text{H}$  y de 15 MHz para hacerlo con un núcleo de  $^{13}\text{C}$ , para un campo de 21T se ocupa una energía de radiofrecuencia de 90 MHz. El equipo cuenta también con un detector de radiofrecuencia que capta las señales de los núcleos que están en resonancia, el detector mide la diferencia entre los diferentes estados de espín, esta información pasa a una computadora donde es interpretada. Los equipos más modernos cuentan con programas que permiten la edición de los espectros a fin de extraer la información que nos interesa entre muchas otras funciones, los espectros de resonancia magnética nuclear se muestran en gráficas donde el eje x cartesiano, se encuentra en la escala de partes por millón de hertz, escala que permite que todos los espectros de resonancia magnética nuclear de un mismo compuesto sean iguales aunque se saquen en equipos de diferente capacidad, la parte izquierda de la gráfica es el lado de campo bajo, y la parte derecha, la de campo alto esto se refiere a la intensidad del campo magnético aplicado, en esta gráfica se toma como punto de referencia al compuesto tetrametilsilano (TMS), se le agrega una pequeña cantidad a la muestra). Se usa TMS para medidas de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , porque produce los dos espectros en un solo pico en un campo mas alto que las demás absorciones que suelen presentar los compuestos orgánicos. El eje y cartesiano únicamente mide la intensidad del pico en unidades de longitud<sup>McMurry</sup>.



*Espectro de RMN*

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

Muchos núcleos atómicos se comportan como si giraran en torno de un eje como la Tierra gira sobre sí misma. Dado que tienen carga positiva, funcionan como diminutos imanes rectos, por lo que pueden interactuar con un campo magnético externo. No todos los núcleos se comportan así, sólo los que presentan una disparidad masa carga, a falta de un campo magnético externo, los giros de los núcleos magnéticos se orientan al azar. Cuando se coloca una muestra que contenga esos núcleos entre los polos de un imán potente, los núcleos adoptan orientaciones específicas, así como las brújulas se orientan con el campo magnético terrestre, los núcleos no se orientan todos en la misma dirección, unos se orientan a favor y otros en contra del campo magnético, la orientación a favor del campo magnético posee una menor energía y por tanto tiene mayor probabilidad de

ocurrir, los núcleos orientados se someten a la radiación electromagnética de la frecuencia adecuada, hay una absorción de energía y el estado “voltea su espín” o giro y pasa al estado de mayor energía. Cuando sucede el giro, se dice que los núcleos magnéticos están en resonancia con la radiación aplicada. La frecuencia exacta necesaria para que haya resonancia depende tanto de la intensidad del campo magnético externo como de la identidad de los núcleos, todos los núcleos en las moléculas están rodeados por electrones, cuando se aplica un campo magnético externo a una molécula, los electrones en movimiento desarrollan campos magnéticos locales, aunque diminutos. Estos campos locales se oponen al campo aplicado, de tal manera que el campo efectivo que siente el núcleo es algo menor que el campo aplicado. Al describir este efecto se dice que los núcleos están protegidos contra el efecto total del campo aplicado por los electrones en movimiento que los rodean. Puesto que cada núcleo específico en una molécula tiene un entorno electrónico un tanto distinto, cada núcleo está protegido en grado ligeramente distinto y el campo magnético efectivo no es igual para todos ellos, el instrumento de RMN tiene la suficiente sensibilidad y detecta las diminutas diferencias entre los campos magnéticos efectivos que sienten los diferentes núcleos por lo que podemos ver una señal distinta de RMN para cada núcleo.<sup>McMurry</sup>

### **VENTAJAS**

- La información que se obtiene de los espectros de RMN permiten dilucidar la estructura y con ello la fórmula del compuesto que se está analizando, esto se logra debido a que la información obtenida permite ir juntado los diferentes grupos funcionales protonados y con  $^{13}\text{C}$  que generan las señales en los espectros.
- La resonancia magnética nuclear en dos dimensiones aporta mucha más información que nos permite por ejemplo asociar espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  o que núcleos se encuentran junto a otros, pudiendo interpretar así moléculas grandes y complejas.
- Para análisis de  $^1\text{H}$  se requieren 30 mg y para análisis de  $^{13}\text{C}$  cantidades que van desde los 50 a los 100 mg.
- Los modelos teóricos y matemáticos sobre resonancia magnética nuclear, permiten hacer la predicción de los espectros, en la actualidad existen programas de computadora que dibujan al instante un espectro de RMN de determinadas moléculas, de esta forma tenemos un patrón de comparación.
- El tiempo de análisis es rápido generalmente unos pocos minutos, en caso de analizar núcleos cuya abundancia relativa es escasa como pasa con el núcleo de  $^{13}\text{C}$ , el tiempo de análisis podría ir desde media hora hasta 24 horas, pero estamos hablando del tipo de muestras que se tardarían más.

### **DESVENTAJAS**

- El aprendizaje de la interpretación de los espectros de resonancia magnética nuclear requiere de capacitación especial.
- El principal inconveniente del análisis por resonancia magnética nuclear es que es sumamente costoso, el imán siempre tiene que estar prendido, dado que el electroimán es muy grande, se calienta demasiado por lo que debe estar enfriando constantemente con nitrógeno líquido, además del gasto energético y otros mantenimientos por lo que muy pocos lugares en donde su uso es necesario cuentan con un equipo propio, por lo que laboratorios que necesitan de este equipo tienen que mandar a hacer sus espectros a otros lugares a un precio elevado, si el equipo se daña en ocasiones es imposible su reparación por lo que hay que sustituirlo por completo, el costo de los espectros se eleva aún más cuando se trata de hacer análisis en dos dimensiones.
- La interpretación de moléculas muy grandes y complejas es demasiado complicada además de que en el caso de este tipo de moléculas a veces los modelos matemáticos que permiten la predicción del espectro fallan, impidiendo así contar con esta útil herramienta de comparación.

### **TIPO DE MUESTRAS QUE SE ANALIZAN**

El principal uso de esta técnica es el análisis cualitativo aunque también puede hacerse análisis

cuantitativo, la resonancia magnética nuclear es la primera técnica utilizada por los químicos orgánicos cuando quieren determinar la estructura de un compuesto, aunque generalmente también va acompañada de análisis de espectroscopia de infrarrojo y de espectrometría de masas, estos análisis auxiliares nos aportan información que nos ayuda a corroborar la estructura propuesta. El uso de resonancia magnética nuclear también es útil en química inorgánica para compuestos que contengan alguno de los núcleos antes mencionados. Los compuestos pueden ser sólidos y líquidos pero por dedicarse a la dilucidación de estructura se busca que los compuestos se encuentren puros y no es normal trabajarlos mezclados.

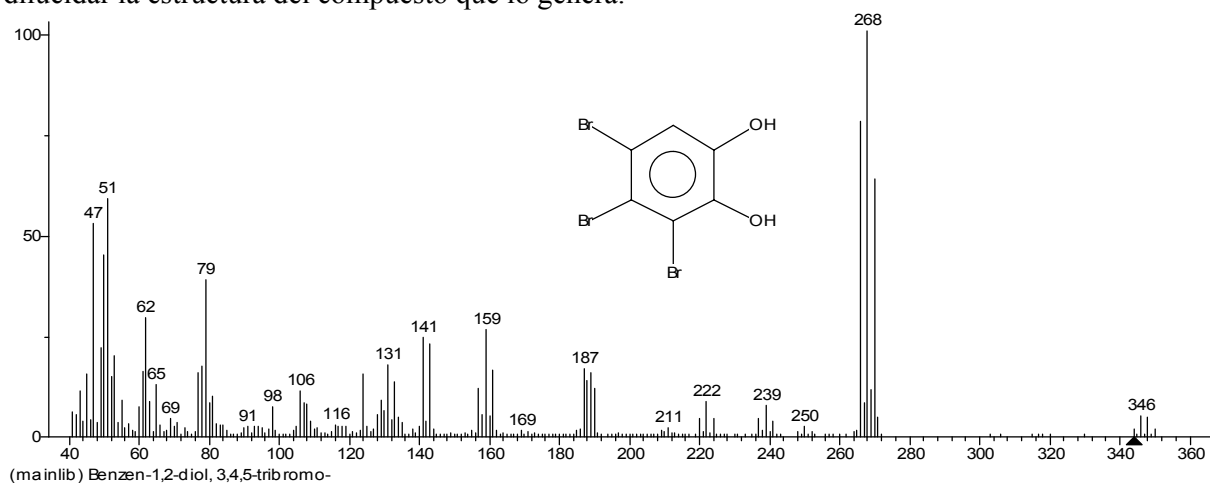
### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- Para muestras puras.
- La cantidad de muestra disponible debe ser del orden de mg (30-100).
- Para realizar análisis cualitativo y cuantitativo.
- Para muestras sólidas y líquidas.
- Las muestras deben ser solubles en disolventes que no causen señales interferentes.
- Análisis que van desde media hora hasta un día.
- Los equipos son costosos únicamente se encuentran en centros de investigación.
- Es útil contar con información previa sobre la muestra.

## **ESPECTROMETRÍA DE MASAS (EM)**

### **DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA**

Consiste en irradiar o bombardear con un haz de electrones de alta energía una muestra en fase gaseosa ocasionando el desprendimiento de por lo menos un electrón de la molécula formando un radical catiónico conocido como ion molecular, si la energía aplicada es demasiada para ser estabilizada por la molécula ésta se fragmenta, formándose fragmentos más pequeños que en caso de retener la carga positiva se les conoce como iones fragmento, y en el caso de no retenerla son conocidos como fragmentos neutros, después por medio de un analizador másico los iones fragmento son separados de acuerdo a su relación de masa a carga ( $m/z$ ) y pasan a un detector, que los registra en forma de picos en las distintas relaciones  $m/z$ . dado que  $z$ , la cantidad de cargas en cada ion, suele ser 1, el valor de  $m/z$  para cada ion es igual a su masa  $m$ . El espectro de masas de un compuesto se presenta a manera de una gráfica de barras, con las masas (valores de  $m/z$ ) en el eje x cartesiano y la intensidad (cantidad de iones de cierta relación  $m/z$  que llega al detector) en el eje y. Al pico más alto, se le llama pico base y se le suele asignar en forma arbitraria con el valor de 100% de intensidad normalizada. De este gráfico se buscará obtener la información necesaria para dilucidar la estructura del compuesto que lo genera.



***Espectro de masas del Benzen-1,2-diol,3,4,5-tribromo.***

## **FUNDAMENTO TEÓRICO**

Alrededor de 1890 muchos científicos estaban interesados en el estudio de la radiación, la emisión y transmisión de la energía a través del espacio en forma de ondas. La información obtenida por estas investigaciones contribuyó al conocimiento de la estructura atómica. Para investigar sobre este fenómeno se utilizó un tubo de rayos catódicos, precursor de los tubos utilizados en los televisores y los espectrómetros de masas, consta de un tubo de vidrio al cual se ha sacado casi todo el aire al que se colocan dos placas metálicas y se conectan a una fuente de alto voltaje, la placa con carga negativa, denominada cátodo, emite un rayo invisible, este rayo catódico se dirige hacia la placa con carga positiva, denominada ánodo, el cual atraviesa una perforación y continúa su trayectoria hasta el otro extremo del tubo. Cuando dicho rayo alcanza el extremo, cubierto de una manera especial, produce una fuerte fluorescencia o luz brillante. De acuerdo con la teoría electromagnética, un cuerpo cargado en movimiento se comporta como un imán y puede interactuar con los campos magnéticos y eléctricos que atraviesa, los rayos catódicos son atraídos por una placa con carga positiva y repelidos por una placa con carga negativa que se encuentran, deben ser partículas con carga negativa. Actualmente, estas partículas con carga negativa se conocen como electrones. El físico inglés J.J. Thomson utilizó un tubo de rayos catódicos y su conocimiento de la teoría electromagnética para determinar la relación entre la carga eléctrica y la masa de un electrón. El número que él obtuvo es  $-1.76 \times 10^{-8} \text{ C/g}$ , donde C es la unidad de carga eléctrica en coulombs, esto significa que al producir un haz de iones y someterlo a la acción de un campo eléctrico o magnético, se provocará su deflexión. Si en ese caso podemos medir el grado de desviación ante un campo determinado, podremos entonces calcular el valor de  $m/z$  que cada ion posea. El instrumento ocupado por Thomson fué el primer instrumento similar a un espectrómetro de masas descrito. En 1918 y 1919 A. J. Dempster y F. W. Aston construyeron los primeros instrumentos capaces de actuar como un espectrómetro de masas.<sup>Chang</sup>

Actualmente además del separador másico de sector magnético se tienen para trabajar esta técnica los sistemas cuadrupolares, trampas iónicas y tiempos de vuelo que siguen aplicando el mismo principio básico.

## **VENTAJAS**

- Con el conocimiento adecuado del manejo de la información de los espectros obtenidos se tiene la capacidad de identificar de manera inequívoca casi cualquier tipo de sustancia.
- Aporta información isotópica.
- Aporta información estructural, energías de enlaces, cinética, fisicoquímica, etc.
- Además del análisis cualitativo se puede trabajar el análisis cuantitativo.
- Tiene una alta sensibilidad.
- Se puede manejar como una técnica universal o específica.
- Rapidez (análisis en línea en tiempos reales, control de procesos enzimáticos, metabólicos, etc.)
- Se requiere poca muestra.

## **DESVENTAJAS**

- Los equipos son muy costosos, los hay del orden de millones de dólares.
- Su mantenimiento también es costoso.
- El personal que maneja estos equipos deben tener conocimientos de alta especialidad en la técnica.
- Para poder explotar adecuadamente la información de los espectros se requiere también que la persona que trabaje éstos tenga conocimientos de alto nivel de la técnica.

## **TIPO DE MUESTRAS QUE SE ANALIZAN MEDIANTE ESTA TÉCNICA**

Sustancias orgánicas e inorgánicas, desde átomos ligeros hasta moléculas complejas de peso molecular elevado. Dependiendo del tipo de muestra varía la técnica de ionización (ver anexo II).

Esta técnica es socorrida para determinar pesos moleculares y con ello fórmulas condensadas, podemos obtener información de los demás fragmentos que se reportan en el espectro ya que



algunos grupos de compuestos fragmentan de forma similar dando iones característicos de ese grupo, entre esos grupos encontramos a halógenos, alcanos, alquenos, alquinos, hidrocarburos cíclicos insaturados, hidrocarburos cíclicos saturados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes alifáticos saturados, alcoholes aromáticos (fenoles), aldehídos y cetonas y aminas, y aunque podemos decir que según el tipo de grupo hay iones característicos de estos grupos no podemos afirmar que aparecerán en un determinado compuesto que entre en alguna de las anteriores clasificaciones. Además de lo anterior, los estudiosos de la espectroscopia de masas tienen teorías sobre fragmentación de compuestos y hacen predicciones e interpretaciones de fragmentación que a menudo se acoplan bastante bien a la realidad. Actualmente con el acoplamiento con técnicas como cromatografía de gases, cromatografía de líquidos de alta eficiencia e ICP le ha dado una fuerza de análisis cualitativo y cuantitativo aplicándose para analizar compuestos contaminantes en muestras ambientales a niveles altos y/o en trazas.

#### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- Análisis cualitativo y cuantitativo.
- Es importante contar con información previa sobre la muestra.
- Técnica costosa. En el caso de uso como detector másico para cromatografía de gases es más accesible.
- Técnica poco disponible, sólo en institutos e industrias grandes.
- Poco riesgo de contaminación.
- Útil cuando se requieren precisiones y exactitudes altísimas.
- Se pueden trabajar muestras en cualquier estado de agregación.
- Se trabajan cantidades del orden de miligramos.
- Tiempo de análisis de unos pocos minutos.
- Se pueden determinar compuestos puros y algunas mezclas.

# TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS

La técnica de Cromatografía es una técnica física de separación que consta de una fase móvil y una fase estacionaria, como sus nombres lo indican la fase móvil se moverá a través del sistema llevando con él a los diferentes componentes que forman la muestra y la fase estacionaria se encuentra estática en el sistema recibiendo a la fase móvil y los compuestos de la muestra que vienen con ésta, el equilibrio que experimentan los compuestos entre estas 2 fases de los compuestos en la mezcla irán retrasando su desplazamiento a través del sistema y si las constantes de equilibrio son lo suficientemente diferentes entre ellas se logran separar

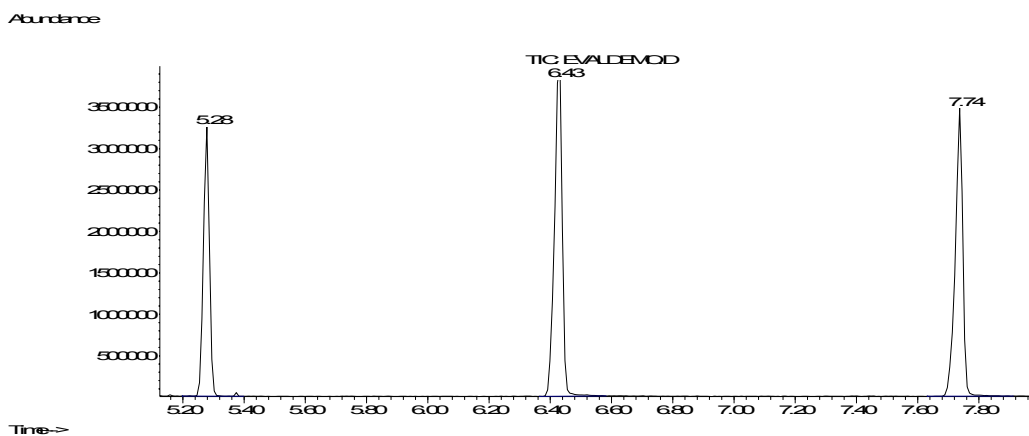
Desde el punto de vista instrumental las 2 técnicas cromatográficas más utilizadas son la Cromatografía de Gases (CG por sus siglas en español) y la Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (CLAE por sus siglas en español y HPLC por sus siglas en inglés), siendo éstas de las que daremos información. Para ver las partes instrumentales ver anexo I.

## a) Cromatografía de gases (CG).

La muestra en disolución se inyecta a un sistema de introducción con ayuda de una jeringa, una vez en el sistema de introducción la muestra se volatiliza, una característica que debe poseer la muestra es que no debe ser termolábil, después esta pasa con un flujo controlado al sistema de separación del equipo con la ayuda de la fase móvil (conocido también como gas acarreador), el sistema de separación consta de una columna (empacada o capilar) enrollada que se encuentra dentro de un horno, dado que cada componente de la mezcla tiene propiedades fisicoquímicas distintas es retenida por la fase estacionaria dentro de la columna, logrando así la separación de los componentes de la muestra. Existen diversas fases estacionarias que permiten separar diferentes tipos de muestras, cada componente llega a diferente tiempo al sistema de detección. Existen diversas tecnologías para sistemas de detección, el sistema de detección envía lo que detecta a un sistema de registro el cual traduzca las señales que recibe a un gráfico al que se le conoce comúnmente como cromatograma el cual es interpretado por el usuario.<sup>Rubinson</sup>

## b) Cromatografía de Líquidos de Alta Eficiencia (CLAE).

Se cuenta con una fuente de fase móvil que puede ser un disolvente sólo o mezcla de disolventes con una polaridad acorde a nuestras necesidades, la muestra debe ser soluble en la fase móvil (o en alguno de los componentes de la fase móvil), esta fase móvil es bombeada hasta el equipo. La muestra que debe encontrarse en disolución es introducida al sistema de introducción de la muestra al cual se le conoce como válvula de inyección, la cual se encarga de introducir la muestra al equipo de manera uniforme y controlada para que entre en contacto con la fase móvil que está siendo bombeada, la muestra acarreada por la fase móvil pasa al sistema de separación que consta de una columna que contiene a la fase estacionaria, como se mencionó para CG dado que cada componente de la mezcla tiene propiedades fisicoquímicas distintas con respecto a la fase estacionaria y móvil éstos son retenidos por la columna de diferente manera logrando así la separación de los componentes de la muestra, cada componente llega a diferente tiempo al sistema de detección, como en cromatografía de gases, también existen diversas tecnologías para sistemas de detección, el sistema de detección envía lo que detecta a un sistema de registro el cual traduce las señales que recibe como picos cromatográficos que son interpretados por el usuario. En este caso también existen diversas fases estacionarias para poder separar diferentes tipos de muestras.<sup>Rubinson</sup>



Cromatograma de una muestra de contaminantes, de izquierda a derecha, dodecano, bifenilo y clorobifenilo.

### **FUNDAMENTO TEÓRICO**

La manera de manipular estas constantes de equilibrio es como lo indica su definición:

$$K = \frac{\text{Conc. del analito en la fase estacionaria}}{\text{Conc. del analito en la fase móvil}}$$

Cambiando la fase estacionaria, cambiando la fase móvil (conocido como poder eluyente) y la temperatura se logra separar los compuestos obteniendo un perfil de separación gráfico de señal vs tiempo de retención conocido como cromatograma y que permiten realizar el análisis cuantitativo y cualitativo sólo si cuento con estándares.

Para la técnica de Cromatografía de Gases la fase móvil es un gas y la fase estacionaria es un sólido o un líquido, y para manipular la constante de equilibrio una vez que las 2 fases mencionadas han sido elegidas y colocadas en el instrumento el parámetro que se varía para buscar la separación de los compuestos de la muestra es por medio de la variación de la temperatura de la columna donde se encuentra la fase estacionaria.

### **VENTAJAS**

- Análisis simultáneo de múltiples componentes a la vez en la muestra.
- Análisis cualitativo y cuantitativo a la vez.
- Relación costo/beneficio muy reducida.
- Puede analizar una extensa gama de compuestos.
- Rapidez (minutos).
- Usa poca muestra  $\mu\text{L}$ .
- Análisis cuantitativo en el orden de trazas  $10^{-12}\text{g}$  o menos.
- Es la mejor técnica analítica instrumental para determinar mezclas.

### **DESVENTAJAS**

- Aunque los equipos son costosos son equipos analíticos muy poderosos y la relación costo beneficio se paga muy bien.
- El análisis cualitativo de compuestos desconocidos por el tiempo de retención puede llevar a cometer errores si no se tiene información sobre el comportamiento de estándares previos de los compuestos de la mezcla, es por ello que el acoplamiento con la técnica de Espectrometría de Masas es tan fuerte por ser una gran técnica cualitativa.

### **TIPOS DE MUESTRAS QUE SE ANALIZAN**

Cualquier tipo de compuestos ya sea orgánicos, inorgánicos, organometálicos, polímeros, proteínas y sistemas bioquímicos, pueden ser analizados por estas técnicas. Es por ello que son técnicas tan utilizadas.

### **CRITERIO PARA USO DE LA TÉCNICA**

- ▲ Como condicionante para la técnica de Cromatografía de Gases los compuestos deben de poder ser volátiles a temperaturas no mayores de 400°C y además no descomponerse con la temperaturas aplicadas, y es excelente para muestras gaseosas.
- ▲ La Cromatografía de Líquidos no puede trabajar con muestras gaseosas pero si con todos los demás tipos de compuestos.
- ▲ Las 2 técnicas son complementarias entre si y con ellas se pueden abarcar todo tipo de muestras.
- ▲ Análisis cuantitativo y cualitativo.
- ▲ Un cromatógrafo cuesta alrededor de USD \$25000.00
- ▲ Bajo riesgo de toxicidad e intoxicación.
- ▲ Grado de precisión y exactitud altísimos.
- ▲ Para el análisis cualitativo es indispensable contar con información previa.
- ▲ El tiempo de análisis es del orden de minutos u horas.

# **CAPÍTULO III**

# **CONCLUSIONES**

- ❖ Como se ha visto en la explicación de las técnicas analíticas instrumentales no existe una técnica analítica que pueda analizar cualquier tipo de muestra, aunque los equipos cromatográficos y de espectrometría de masas se aproximan, por lo que en los problemas reales a menudo tenemos que recurrir a la combinación de técnicas analíticas.
- ❖ También hay que observar que varias de las técnicas instrumentales se han acoplado entre ellas para lograr sistemas instrumentales que permiten lograr tanto análisis cualitativo como cuantitativo con éstas, como ejemplo se tienen las técnicas Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas, Emisión Atómica de Plasma/Espectrometría de Masas, Cromatografía de Líquidos/Espectrometría de Masas, Cromatografía de Líquidos/Espectroscopia UV-Vis, etc..
- ❖ Las grandes ventajas de las técnicas instrumentales más sofisticadas en ocasiones tienen que ver con el precio que se pueda pagar, existiendo equipos que van desde los miles de pesos hasta las decenas de millones de pesos.
- ❖ Hay que tomar en consideración también si se va a trabajar con concentraciones altas de compuestos presentes en la muestra o a nivel de trazas.
- ❖ Aunque en este trabajo no se hace mucha mención de las pruebas estadísticas aplicadas para validar a las técnicas instrumentales esto también hay que tenerlo en cuenta a la hora de decidir la técnica instrumental a aplicar.
- ❖ Los criterios mas importantes que se deben tomar en cuenta para la elección de una técnica analítica son:
  - ▲ Las características de la muestra, estado de agregación, pureza, cantidad disponible, etc.
  - ▲ Si se busca realizar análisis cualitativo y cuantitativo.
  - ▲ Tiempo de análisis.
  - ▲ Costos.
  - ▲ Disponibilidad de la técnica.
  - ▲ Toxicidades y riesgos de contaminación.
  - ▲ Grado de precisión y exactitud requerido.
  - ▲ Si se cuenta o no con información previa.

# **CAPÍTULO IV**

# **BIBLIOGRAFÍA**

1. ASTM. American Society for Testing and material. Annual Book of ASTM Standards. Vol. 11.01 y 11.02 WATER. 1991.
2. Chang Raymond, Química. Editorial McGrawHill. México. 1992. 4ª Edición.
3. Charlot G. Chimie Analytique Générale. Editorial Masson & Cie. Paris. 1971.
4. Farmacopea de los Estados Unidos de América y sus suplementos 1997.
5. Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos y sus suplementos 1997.
6. Farmacopea Europea y sus suplementos 1997
7. McMurry John, Química Orgánica. Grupo editorial iberoamérica. México. 1994. 3ª Edición.
8. Rubinson J.F. , Química Analítica Contemporánea. Editorial Pearson Education. México. 2000. 1ª Edición.
9. Sánchez Batanero, Química Electroanalítica. Editorial Alhambra Universidad. México. 1981. 1ª Edición.
10. Skoog Douglas A, Química Analítica. Editorial Mc Graw Hill. México 2001. 7ª Edición.
11. Willard, Métodos Instrumentales de Análisis. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V. México 1991.



# **ANEXO I**

# GENERALIDADES DE INSTRUMENTACIÓN

El análisis químico proporciona información sobre la composición de una muestra de materia. Algunos análisis dan resultados de tipo cualitativo y aportan información útil en la que pueden reconocerse especies atómicas o moleculares, deducirse características estructurales de las mismas o reconocer en la muestra la presencia de determinados grupos funcionales.

Otros análisis son de tipo cuantitativo; en estos los resultados se presentan como datos numéricos y se expresan como porcentaje, partes por millón o miligramos por litro. En ambos tipos de análisis la información necesaria se obtiene por medio de la medida de una propiedad física que se relaciona en forma característica con el o los componentes de interés.

Las propiedades que se utilizan para conocer la composición química de la muestra pueden denominarse señales analíticas. Como ejemplo de este tipo de señales cabe citar la emisión o la absorción de la luz, la conductancia, el peso, el volumen y el índice de refracción, pero ninguna es exclusiva de una especie dada; así por ejemplo, todos los elementos metálicos presentes en una muestra cuando se calientan en un arco eléctrico a una temperatura suficientemente elevada, emiten por lo general radiación ultravioleta o visibles; todas las especies cargadas conducen electricidad y todos los componentes de una mezcla contribuyen a su peso, su volumen y su índice de refracción. En consecuencia, en todos los procedimientos analíticos es necesario realizar una separación. En algunos casos esta etapa consiste en la separación física de los componentes químicos individuales que están presentes en la muestra antes de la generación de la señal analítica. En otros casos se genera y se observa la señal en la muestra entera, luego se aísla o se separa la señal deseada. Con cierto tipo de señales es posible realizar esta separación mientras que con otras no lo es.

En la siguiente tabla se enumeran las señales más comunes que se utilizan con fines analíticos.

<i>Señal analítica</i>	<i>Métodos analíticos basados en la medición de señal</i>
Emisión de radiación	Espectroscopia de emisión (rayos X, ultravioleta, radiación visible), métodos radioquímicos.
Absorción de radiación	Espectrofotometría (rayos X, ultravioleta, radiación visible, infrarrojo); colorimetría; absorción atómica, resonancia magnética nuclear y espectroscopia de resonancia espín del electrón
Dispersión de radiación	Turbidimetría, nefelometría, espectroscopia Raman
Refracción de radiación	Refractometría, interferometría
Difracción de radiación	Rayos X, métodos de difracción electrónica
Rotación de radiación	Polarimetría, dispersión óptica rotatoria y dicroísmo circular
Potencial eléctrico	Potenciometría, cronopotenciometría
Corriente eléctrica	Volatmperometría (Polarografía), amperometría, coulombimetría
Resistencia eléctrica	Conductimetría
Razón masa/carga	Espectrometría de masa
Velocidad de reacción	Métodos cinéticos
Propiedades térmicas	Termogravimetría, análisis térmico diferencial, conductividad térmica y métodos de entalpía

En el sentido más amplio, un instrumento de análisis químico es un dispositivo que convierte una señal, que no es detectable ni comprensible directamente por los seres humanos, en otra señal que si lo es. En consecuencia el instrumento puede considerarse como un dispositivo de comunicación entre el sistema en estudio y el científico o el técnico.

Independientemente de su complejidad, un instrumento analítico no contiene más que cuatro componentes fundamentales. Estos son un generador de señal, un transductor de entrada o detector, un procesador de señales y un transductor de salida o de lectura.

Los generadores de señales producen señales analíticas a partir de los componentes de la muestra, los transductores de entrada o detectores son dispositivos que pueden convertir una señal de

determinado tipo en otro diferente. La mayoría de los transductores que se encuentran en los instrumentos analíticos convierten las señales analíticas en un voltaje, una corriente o una resistencia eléctrica, debido a la facilidad con que este tipo de señales pueden ampliarse y modificarse para accionar dispositivos de lectura. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que las señales transducidas por algunos instrumentos no son de naturaleza eléctrica.

Los procesadores de señales modifican la señal transducida para hacerla más adecuada en el funcionamiento de los dispositivos de lectura. La modificación más frecuente sin duda es la amplificación, o sea la multiplicación de la señal por una constante mayor que la unidad. En una balanza analítica de dos platillos, el movimiento de los brazos es amplificado por el fiel, cuyo desplazamiento es significativamente mayor. La amplificación producida por una película fotográfica es enorme, ya que un sólo fotón puede generar hasta  $10^{12}$  átomos de plata. Las señales eléctricas por supuesto, pueden amplificarse fácilmente con un factor de  $10^6$  o más.

También se suelen utilizar otras modificaciones de las señales eléctricas; muchas veces éstas en lugar de amplificarse se multiplican por una constante menor que uno (atenuación), se integran, se diferencian, se suman, se restan, o se incrementan exponencialmente. Otras operaciones comprenden la conversión en corriente alterna, la rectificación para proporcionar la corriente continua, la comparación de la señal transducida con otra que sirve de referencia y la transformación de una corriente en un voltaje y viceversa.

Los dispositivos de lectura emplean un transductor de salida que convierte la señal amplificada proveniente del procesador, en una señal que puede ser leída por el hombre. Los dispositivos de lectura tienen la forma de medidores con aguja sobre un cuadrante o carátula, registradores de rollo de papel, osciloscopios y dispositivos digitales.

***Algunos ejemplos de componentes de instrumentos***

<b><i>Instrumento</i></b>	<b><i>Generador de señal</i></b>	<b><i>Señal analítica</i></b>	<b><i>Transductor de entrada</i></b>	<b><i>Señal transducida</i></b>	<b><i>Procesador de señal</i></b>	<b><i>Lecturas</i></b>
Fotómetro	Lámpara de tungsteno, filtro, muestra	Haz de luz atenuado	Fotocelda	Corriente eléctrica	Ninguno	Medidor de corriente
Espectrómetro de emisión atómica	Llama, monocromador, rendija, muestra.	Radiación UV visible	Tubo fotomultiplicador	Potencial eléctrico	Amplificador, desmodulador	Registrador sobre papel
Coulombímetro	Fuente de corriente continua	Corriente de la celda	Electrodos	Corriente eléctrica	Amplificador	Registrador sobre papel
Medidor de pH	Muestra	Actividad del ion hidrógeno	Electrodos de vidrio y de calomel	Potencial eléctrico	Amplificador, digitalizador	Unidad digital
Difractómetro de rayos X	Tubo de rayos X, muestra	Radiación difractada	Película fotográfica	Imagen latente	Revelador químico	Imágenes negras sobre película
Comparador de color	Luz natural, muestra	Color	El ojo	Señal transmitida por nervio óptico	Cerebro humano	Respuesta visual al color

El desarrollo del análisis instrumental se produjo en forma paralela al de la electrónica, dado que la generación, transducción, amplificación y presentación final de una señal se puede hacer en forma rápida y conveniente por medio de circuitos electrónicos. Se han desarrollado numerosos transductores para convertir señales químicas en señales eléctricas, lo que hace posible realizar una amplificación considerable de la señal transducida. A su vez estas señales eléctricas se presentan fácilmente por medio de medidores de aguja y cuadrante, registradores o unidades digitales. La gran cantidad de circuitos electrónicos que se emplean en los laboratorios, enfrenta al químico moderno a la pregunta de cuánto conocimiento de electrónica es necesario para usar más eficientemente el instrumental analítico.

# PARTES INSTRUMENTALES DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS<sup>SKOOG Y WILLARD</sup>

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. a esta celda también se le denomina celda galvánica o voltaica, en honor a los científicos Luigi Galvani y Alessandro Volta quienes desarrollaron las primeras celdas de este tipo.

Una celda electroquímica de corriente continua consta de por lo menos dos conductores eléctricos llamados electrodos, cada uno sumergido en una disolución adecuada de electrolito. Para que circule una corriente en una celda es necesario:

- Que los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico.
- Que las dos disoluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una otra, esto generalmente se logra con la ayuda de un puente salino.
- Que pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los dos electrodos<sup>Chang</sup>.

## CONDUCTIMETRÍA

Potenciostato:

-Fuente de poder de corriente alterna (1000Hz, 100Hz, 3000Hz) (60 ciclos 110-10V)

-Puente de Wheatstone

Celda Electroquímica:

*-Electrodos:*

\*Dos electrodos de trabajo, electrodos platinados para mayor superficie y eliminación al mínimo de las corrientes faradaicas. Para medir bajas conductancias se utilizan electrodos grandes. Para medir altas conductancias se utilizan electrodos pequeños.

*-Disolución electrolítica:*

\*La muestra de manera directa disuelta normalmente en medio acuoso.

## POTENCIOMETRÍA

Potenciostato:

-Potenciómetro que como característica principal presenta una resistencia grande para permitir el estudio a corriente nula.

Celda Electroquímica:

*-Electrodos:*

\*Dos electrodos, uno de trabajo y uno de referencia.

+Electrodos de referencia presentan por característica que:

- Su semicelda debe ser reversible y seguir la ecuación de Nernst.
- Presentar un potencial constante con el tiempo.
- Volver al potencial original después de haber estado sometido a una corriente pequeña.
- Presentar poca histéresis con ciclos de temperatura.
- Los más utilizados son:

Electrodo de calomel

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{sat}), \text{KCl} (\text{xM})//$

Electrodo de Ag/AgCl

$\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{sat}), \text{KCl} (\text{xM})//$

+Electrodos de trabajo o indicadores presentan la característica de responde rápidamente y reproduciblemente a los cambios de actividad de ion o del analito. Normalmente se clasifican en metálicos e indicadores (o de membrana).

*-Disolución electrolítica:* Se llega adicionar un electrolito inerte o soporte además de la muestra

para condicionar la fuerza iónica y el pH, esto se realiza normalmente para mantener bajo condiciones controladas a ésta disolución.

## **VOLTAMPEROMETRÍA**

Potenciostato:

Permite aplicar potenciales ( $\Delta E$ ) y medir la corriente ( $i$ ) generada por la celda electroquímica.

Celda electroquímica:

*-Electrodos:*

Se trabaja con 3 electrodos:

- Un microelectrodo de trabajo pequeño y fácilmente polarizable.
- Un electrodo de referencia grande.
- Un electrodo auxiliar, cuya función es que en el se realice el fenómeno redox contrario al del electrodo de trabajo.

*-Disolución electrolítica:*

A ésta se le agrega un electrolito en exceso no reactivo llamado electrolito soporte, de 10 a 50 veces más concentrado que los analitos electroactivos que estén o se generen en la disolución.

## **AMPEROMETRÍA**

Se utiliza la misma instrumentación mencionada en el caso de voltamperometría.

# PARTES INSTRUMENTALES DE LAS TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS<sup>SKOOG Y WILLARD</sup>

## ESPECTROSCOPIA UV-VIS

*Fuentes de radiación de los equipos de ultravioleta visible*

<i>Lámpara</i>	<i>Tipo de radiación electromagnética que emite</i>
Lámpara de tungsteno o wolframio.	Para la región del visible.
Lámpara de arco de deuterio	Para la región ultravioleta.

*Detectores de los equipos de ultravioleta visible*

<i>Detector</i>	<i>Equipo en el que se emplea</i>
Fotomultiplicador.	Se emplea en los equipos dispersivos.
Arreglo de diodos.	Se emplea en los equipos de arreglo de diodos.

## ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y EMISIÓN ATÓMICA

*Sistemas de atomización de los equipos de absorción y emisión atómica*

<i>Sistema de atomización</i>	<i>Descripción</i>
Flama.	Se nebuliza una disolución de la muestra y se pone en contacto con una flama de aire acetileno u óxido nitroso, la flama alcanza temperaturas entre 2100 y 2800°C. Resultados de 3 a 5 segundos, el volumen de muestra empleado es de mL.
Sistema de mercurio por vapor frío.	La reducción química del mercurio a su estado elemental seguido de vaporización en la celda en el paso de luz del Espectrómetro. Únicamente sirve para analizar mercurio.
Sistema de generación de hidruros.	Se hace reaccionar el óxido del metal con un reductor como NaBH <sub>4</sub> para reducir el metal, el hidruro del metal se descompone para dejar al metal en estado de oxidación cero en fase gaseosa y desprender H <sub>2</sub> . Análisis de trazas (µg/L), resultados de 20 a 30 segundos, el volumen de la muestra empleado es de 1 ó 10 mL, aplicable únicamente a As, Se, Bi, e, Sb, Sn y Hg.
Sistema electrotérmico (horno de grafito).	Como su nombre lo indica es un pequeño horno hecho de grafito donde se calienta la muestra hasta pirolizarla en ausencia de oxígeno, no generando así flama. Análisis de trazas (µg/L), resultados de 1 a 3 minutos, el volumen de muestra es de mL.

<b>Sistema de atomización</b>	<b>Descripción</b>
Sistema de plasma (ICP por sus siglas en inglés).	El plasma se produce aplicando una chispa de 12.4 electrónvolts(eV) a un flujo de de argón que va de 15 a 18 litros/min a través de una ranura de escasos milímetros, otro flujo de 0.5 litros/min de argón que va en la misma dirección pero que rodea como una cubierta al flujo de argón del plasma se emplea para evitar que el plasma se expanda.

*Fuentes de radiación de los equipos de absorción y emisión atómica*

<b>Fuentes de radiación</b>	<b>Descripción.</b>
Lámparas de cátodo hueco (HCL por sus siglas en inglés)	Cilindro de vidrio o cuarzo relleno con gas inerte a baja presión (Ar) con un cátodo hecho del material del analito a estudiar.
Lámparas de descarga sin electrodo (EDL por sus siglas en inglés)	El analito es vaporizado y atomizado en bulbo de cuarzo sellado usando un campo de radiofrecuencia.
Lámparas de descarga tipo bosted (super lámpara o ultra lámpara)	Es una HCL con un segundo grupo de electrodos para una excitación mas completa de los átomos bombardeados.

*Detectores de los equipos de absorción y emisión atómica*

<b>Detector</b>	<b>Equipo en el que se emplea</b>
Fotomultiplicador.	Se emplea en todos los equipos.

## ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

*Fuentes de radiación en espectroscopia infrarroja*

<b>Fuente de radiación</b>	<b>Características</b>
Arco de mercurio.	Es un tubo de cuarzo que contiene mercurio a más de una atmósfera de presión, al pasar electricidad sobre el vapor se origina energía radiante. Este dispositivo es utilizado para la región de infrarrojo lejano, un número de onda menor a $200\text{cm}^{-1}$
Lámpara de Tungsteno.	Es una lámpara con un filamento de tungsteno que al ser calentada genera una radiación en la región del infrarrojo cercano (NIR) de $4000$ a $12800\text{ cm}^{-1}$
Lámpara de Nernst	Una fuente mas caliente y, por lo tanto, más brillante, tiene una temperatura de operación de hasta $1500^{\circ}\text{ C}$ . Las lámparas de Nernst se construyen con una mezcla de ácidos fundidos de zirconio, itrio y torio, moldeados en forma de barras huecas de 1-3 mm de diámetro y de 2-5 cm de largo. Los extremos de las barras se



<b><i>Fuente de radiación</i></b>	<b><i>Características</i></b>
Globalar	<p>unen a cortos tubos de cerámica para facilitar el montaje; pequeños alambres de platino proporcionan las conexiones de alimentación.</p> <p>La fuente Globalar, una barra de carburo de silicio de 6-8 mm de diámetro y 50 mm de largo tiene características intermedias entre las bobinas o enrollados de alambre calentados y la lámpara de Nernst. La fuente es autoactivable y tiene una temperatura de operación cercana a los 1300°C</p>
Nicromo	<p>Es una bobina con espiras muy cerradas llevada a la incandescencia por calentamiento resistivo; se forma en la bobina una película de óxido negro, dando lugar a una emisividad aceptable, alcanzando temperaturas de 1100°C, no necesita enfriamiento por agua, requiere mantenimiento mínimo y da largo servicio.</p>

#### *Detectores comunes en espectroscopia infrarroja*

<b><i>Detector</i></b>	<b><i>Características</i></b>
Detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS por sus siglas en inglés).	Es un dispositivo piroeléctrico operado a temperatura ambiente. Tiene una respuesta mucho más rápida y su sensibilidad es menor comparado con el termopar.
Detector de mercurio, cadmio, telurio (MCT)	Es un dispositivo fotoconductor operado a la temperatura del nitrógeno líquido. Tiene respuesta a frecuencias más altas que el detector DTGS
Detector de tantalato de litio (LiTaO)	Opera a temperatura ambiente, los cambios de temperatura generan una polarización eléctrica.

## **RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

La instrumentación de RMN de onda continua comprende seis unidades básicas:

- 1) Un imán o magneto necesario para separar los estados de espín energético;
- 2) por lo menos dos canales de radiofrecuencia, uno para la estabilización campo frecuencia, otro para aportar la energía de radiofrecuencia de irradiación, y un tercero que podrá utilizarse para desacoplar cada núcleo;
- 3) un portamuestra que contenga bobinas para acoplar la muestra con el (o los) campo(s) de radiofrecuencia;
- 4) un detector para procesar las señales de RMN;
- 5) un generador de barrido que permita variar el valor del campo magnético o la radiofrecuencia, a lo largo de las frecuencias de resonancia de la muestra; y
- 6) un sistema de registro para visualizar el espectro.

Actualmente se usan a veces electroimanes superconductores o solenoides que producen campos intensamente poderosos, de hasta 21.6 teslas (T), aunque son más comunes en el intervalo de 4.7 a 7.0 T. Con una intensidad de campo de 4.7T se requiere una energía de radiofrecuencia (rf) en la

región de 200 MHz para llevar a resonancia a un núcleo de  $^1\text{H}$ , y una energía de rf de 50 MHz para hacerlo con un núcleo de  $^{13}\text{C}$ .

Los imanes permanentes son simples y de bajo costo de operación pero requieren de aislamiento extenso y de controles termostáticos dentro de  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ . las unidades comerciales que utilizan electroimanes o imanes permanentes operan con intensidades de 14.09, 21.14 o 23.49 KG. Los electroimanes requieren del uso de fuentes de alimentación y de sistemas de enfriamiento.

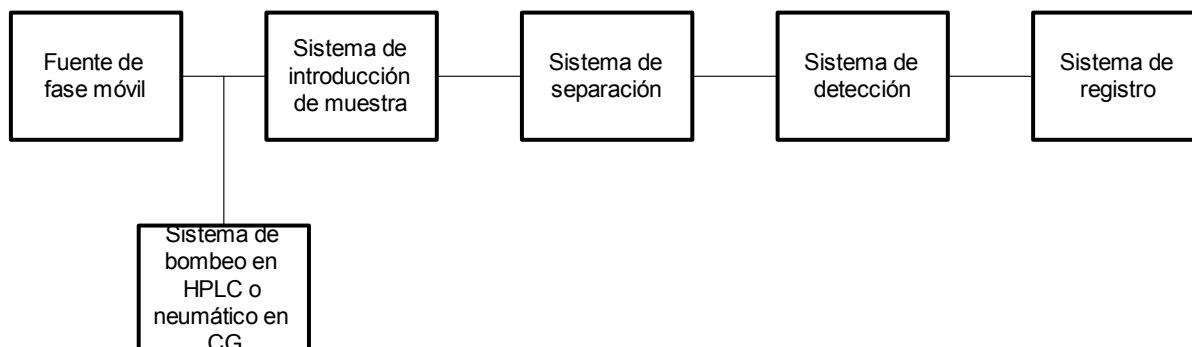
## ESPECTROMETRÍA DE MASAS

### *Fuentes de ionización en espectrometría de masas*

<b><i>Fuente de ionización</i></b>	<b><i>Tipo de Muestra</i></b>
Ionización electrónica (IE por sus siglas).	Cualquier tipo de moléculas cuyo ión molecular es estable.
Ionización química (IQ por sus siglas).	Moléculas cuyo ión molecular es inestable y no aparece por ionización electrónica.
Bombardeo con átomos rápidos (FAB por sus siglas en inglés).	Moléculas polares, lábiles (termolábiles) y compuestos de alto punto de ebullición.
Electrospray (ESI por sus siglas en inglés).	Es la opción para analitos polares y iónicos
Ionización Química a Presión Atmosférica (APCI por sus siglas en inglés).	Bueno para analitos moderadamente volátiles y poco polares, mayor fragmentación (Todo lo anterior en comparación con (ESI).
Ionización/Desorción con Láser asistida por una matriz (MALDI por sus siglas en inglés).	Péptidos, proteínas, enzimas, ácidos nucleicos, polímeros.
Análisis directo en tiempo real (DART por sus siglas en inglés).	Análisis directo en diversos objetos, tabletas, billetes, explosivos etc.

# PARTES INSTRUMENTALES DE LAS TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS<sup>SKOOG Y WILLARD</sup>

La instrumentación en CG y CLAE se puede dividir básicamente en los siguientes módulos:



## ***Fuente de fase móvil***

- ❖ En el caso de la CG estos son normalmente tanques de alta presión que contienen alguno de los 3 gases utilizados como gases acarreadores: N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> o He.
- ❖ En el caso de la CLAE son recipientes de vidrio que contengan disolventes de alta pureza.

## ***Sistema neumático o de bombeo***

- ❖ En el caso de la CG se utiliza un sistema neumático que permita el movimiento del gas acarreador en el sistema cromatográfico lográndose esto por medio de manómetros y válvulas de flujo.
- ❖ En el caso de la CLAE se utilizan sistemas de bombeo que desplacen a la fase móvil líquida a través del sistema cromatográfico, lográndose esto normalmente con las bombas de pistón recíprocante.

## ***Sistema de introducción de muestra***

- ❖ En el caso de CG se utiliza una pieza conocida como inyector que normalmente se calienta para pasar a los compuestos a su estado gaseoso.
- ❖ En el caso de CLAE se utiliza una pieza conocida como válvula de inyección que permite la inyección de la muestra sin tener que parar el flujo de la fase móvil por el sistema.
- ❖ En cualquiera de los 2 casos en caso de inyecciones manuales se utilizan jeringas para llevar a los compuestos que se encuentran en disolución a estas piezas.

## ***Sistema de separación***

- ❖ Para CG esta parte la forman la columna analítica (empacada o capilar) que contiene a la fase estacionaria y un horno que se utiliza para variar la temperatura del sistema de separación, con esto variar la constante de equilibrio y buscar la separación de los compuestos que formen la muestra.
- ❖ Para la CLAE esta parte normalmente la forma la columna analítica empacada que contiene a la fase estacionaria y esta junto con la variación del poder eluyente de la fase móvil se varía la constante de equilibrio y se busca la separación de los compuestos que formen la muestra.

## ***Sistema de detección***

- ❖ Para la CG se utilizan los detectores de ionización de flama, conductividad térmica, flama alcalina, captura de electrones, etc.
- ❖ Para la CLAE los podemos dividir en 2 grandes grupos, Espectroscópicos (UV-Vis, Fluorescencia y Refractometría) y Electroquímicos (Conductímetros y Amperímetros).

- ❖ Hay que mencionar que actualmente para ambas técnicas el Espectrómetro de Masas se ha vuelto un detector de gran uso.

***Sistema de registro***

- ❖ Para las 2 técnicas se utilizan integradores o computadoras (con programas de computo) que permiten generar y procesar cromatogramas.