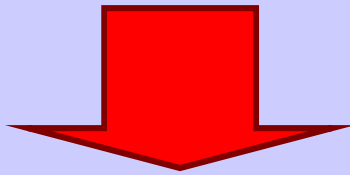




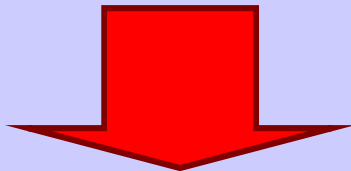
INSTRUMENTACION FOTOMETRICA

**Fuente
de luz**

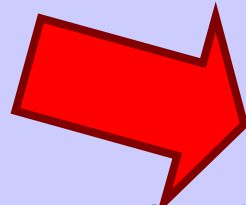
*Esquema lineal de la
Instrumentación óptica*



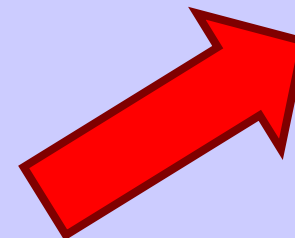
**Sistema
dispersivo**



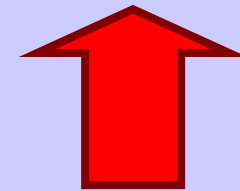
celdas



**Foto
detector**



**Captura de
datos**



**Procesador
datos**

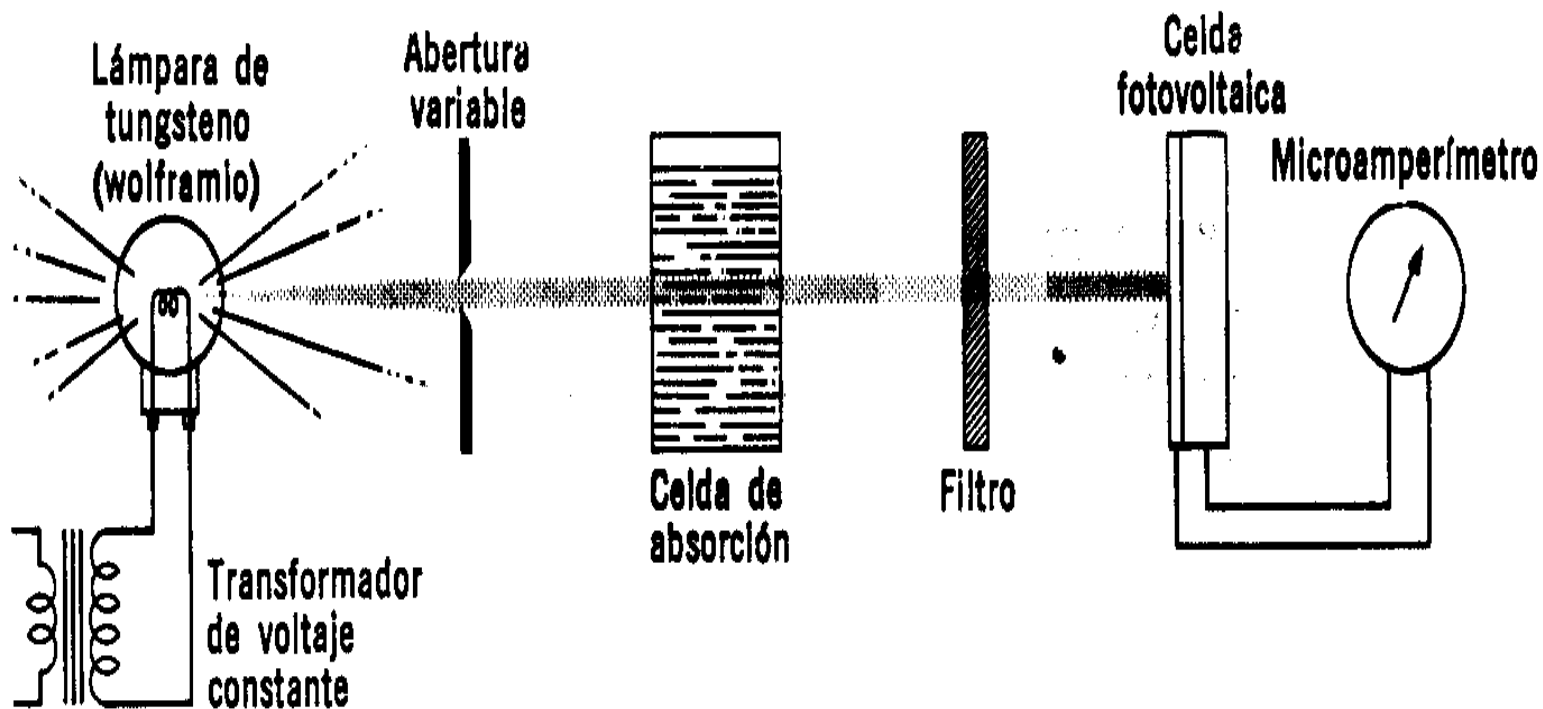
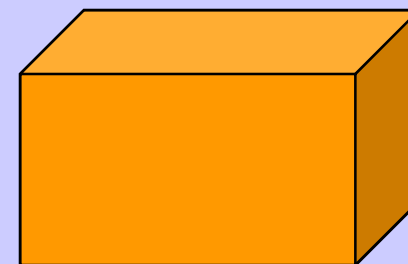
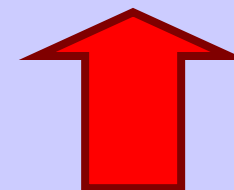
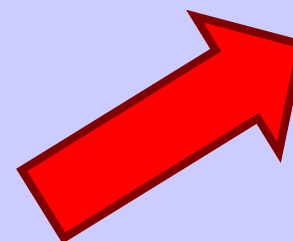
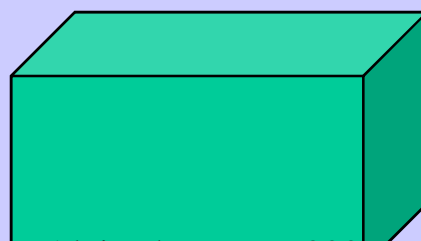
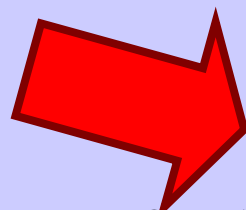
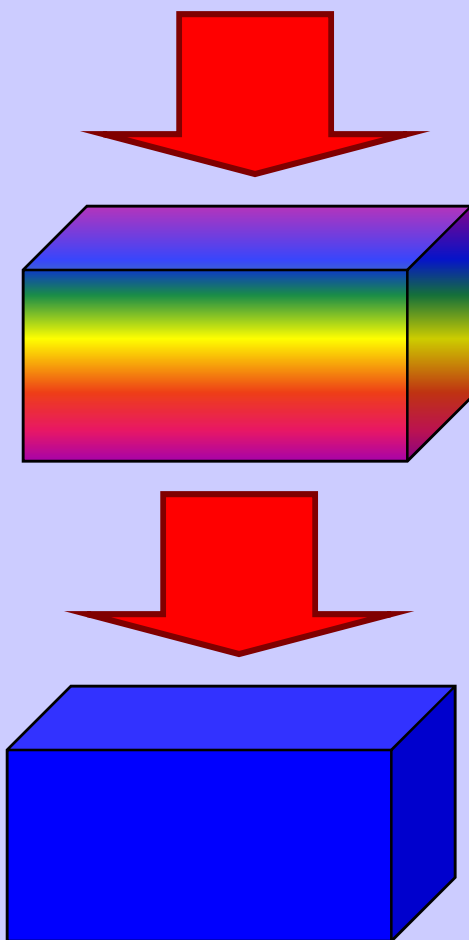


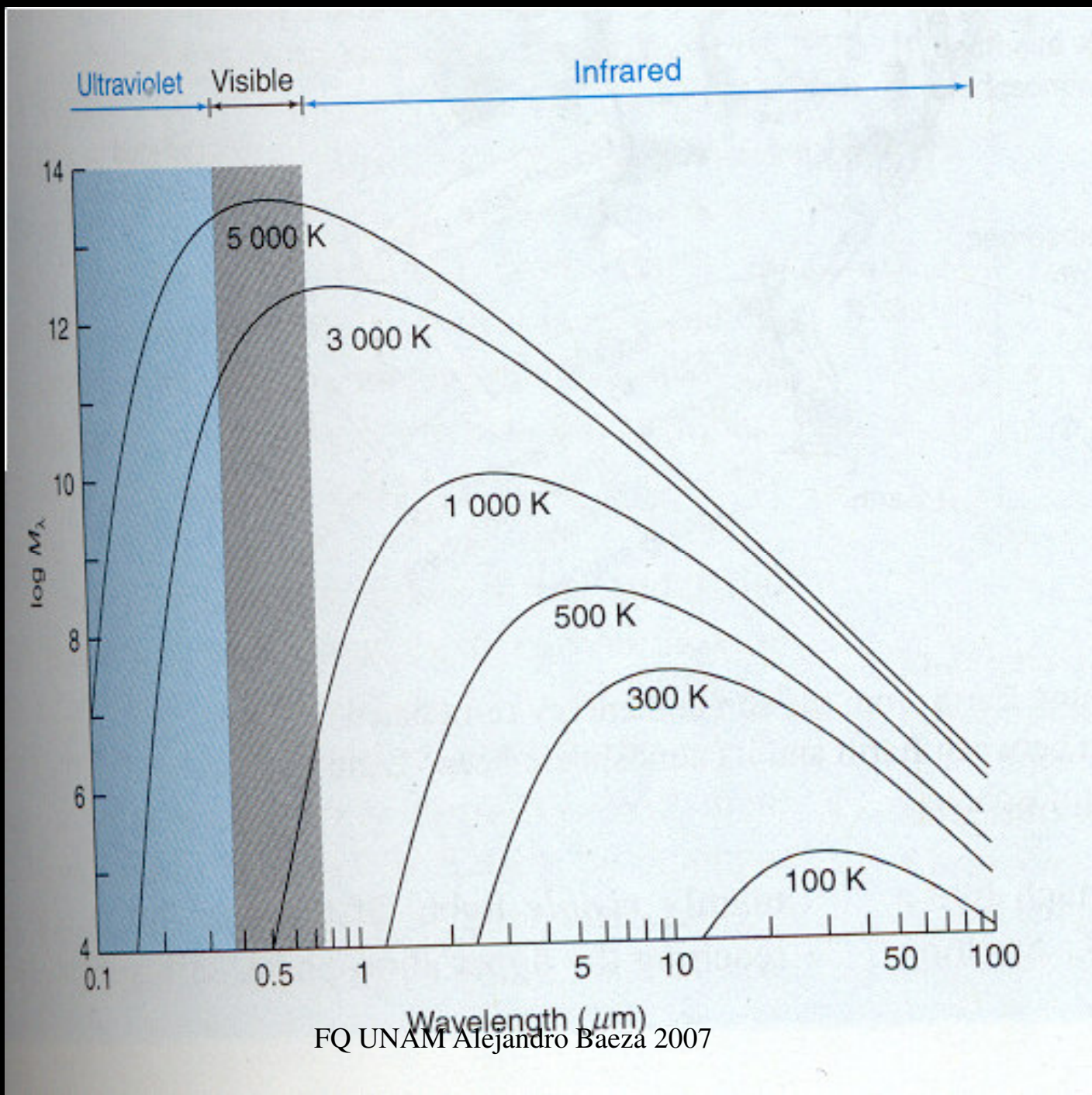
FIG. 7-1. Diagrama esquemático de un simple fotómetro fotoeléctrico de filtro, para análisis en la región visible.

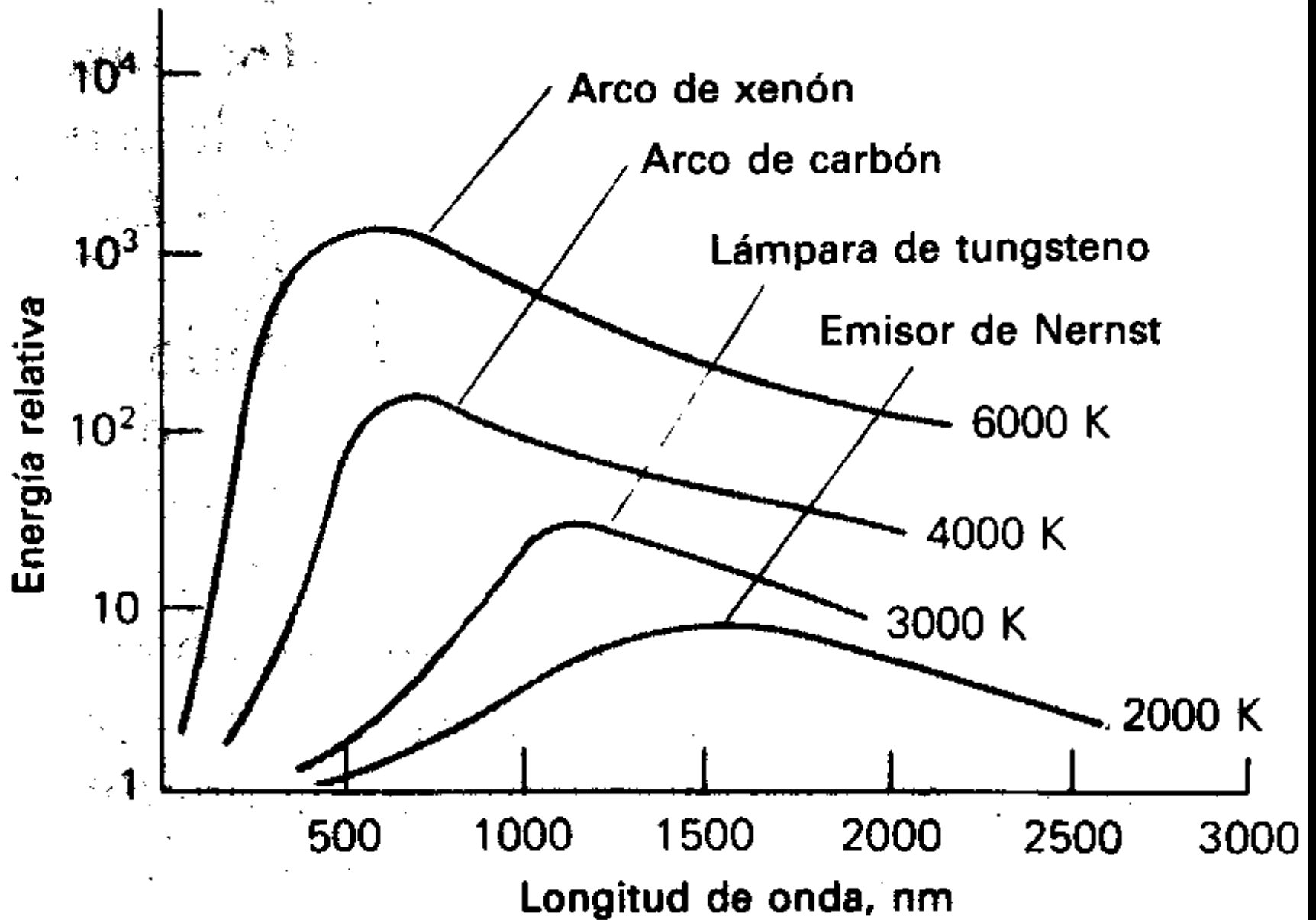
(1)

Fuentes
de luz

*Esquema lineal de la
Instrumentación óptica*







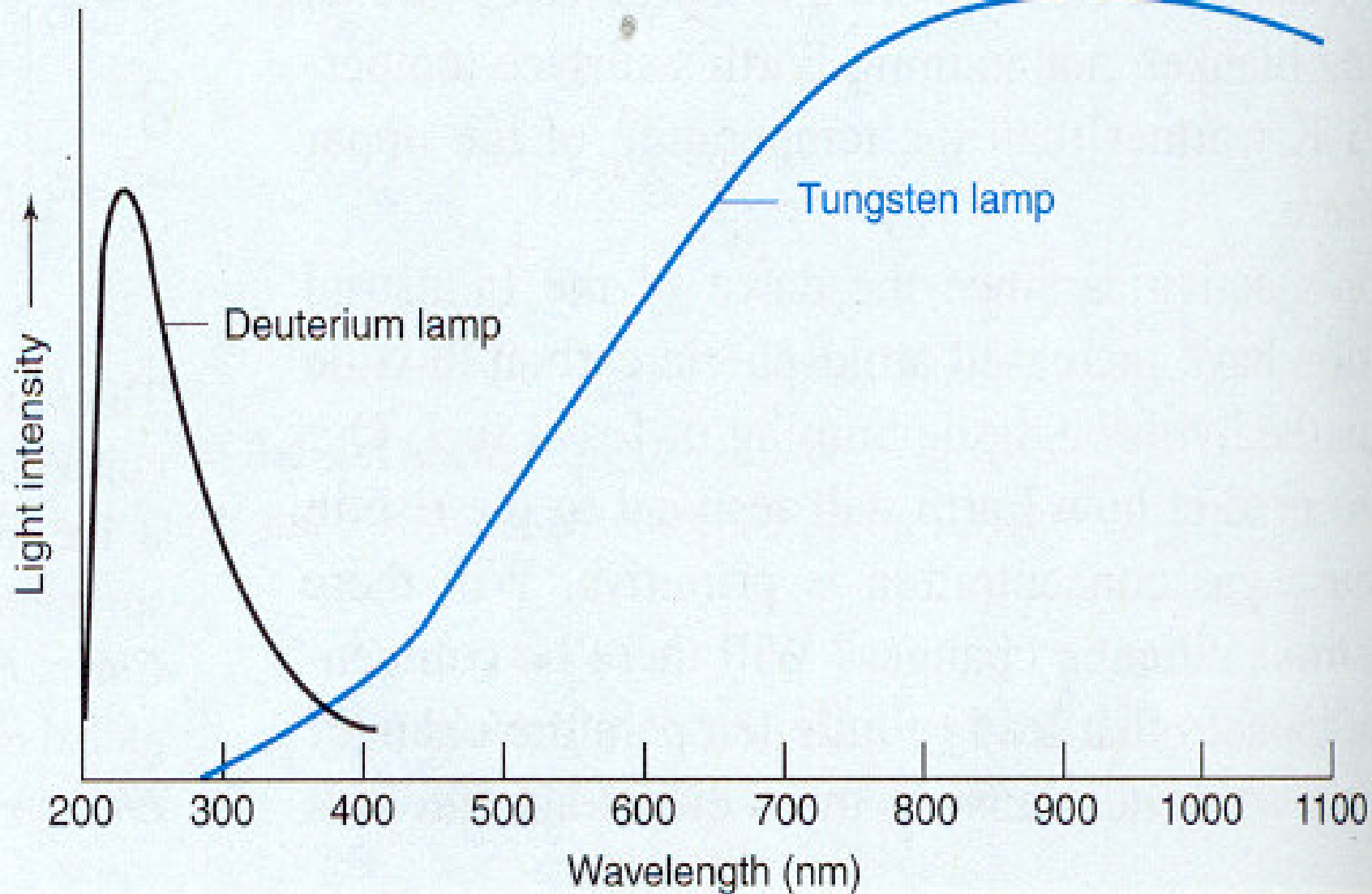


TABLA 7-1

COMPONENTES DE UN SISTEMA FOTOMÉTRICO DE ABSORCIÓN *

<i>Fuente†</i>	<i>Control de intensidad</i>	<i>Dispositivo para aislar la banda espectral</i>	<i>Recipiente†</i>	<i>Detector transductor†</i>	<i>Amplificador‡</i>	<i>Dispositivo computador y de presentación</i>
<i>Ultravioleta:</i> Lámpara de argón	Diafragma iris	Filtro	Celda con ventanas de LiF	Fototubo multiplicador	Electrónico	Microamperímetro
Lámpara de xenón	Peine	Cuña de interferencia	Celda de cuarzo	Fototubo	Cerebro humano (el detector es el ojo)	Galvanómetro
Lámpara de hidrógeno	Cuña neutral	Monocromador: de prisma, rejilla o ambos	Celda de vidrio	Celda fotovoltaica		Puente
<i>Visible:</i> Lámpara de tungsteno	Dispositivo polarizador		Celda con ventanas de NaCl, CsBr, o AgCl	Placa fotográfica		Potenciómetro
Luz del día	Diafragma de sector		Suspensiones en KBr (Pastilla)	Ojo		Cerebro humano (el detector es el ojo)
<i>Infrarroja:</i> Global						Osciloscopio
Fuente de Nernst				Celda de PbS		Potenciómetro de registro autoequilibrado
				Termopar		
				Bolómetro		
				Celda neumática		

* En algunos casos, puede alterarse el orden de las etapas. Los componentes típicos aparecen anotados y pueden combinarse en muchos patrones (pero no todos) para formar instrumentos reales.

† Los componentes así designados son útiles en una región espectral en particular.

‡ Pueden no aparecer en ciertos instrumentos.

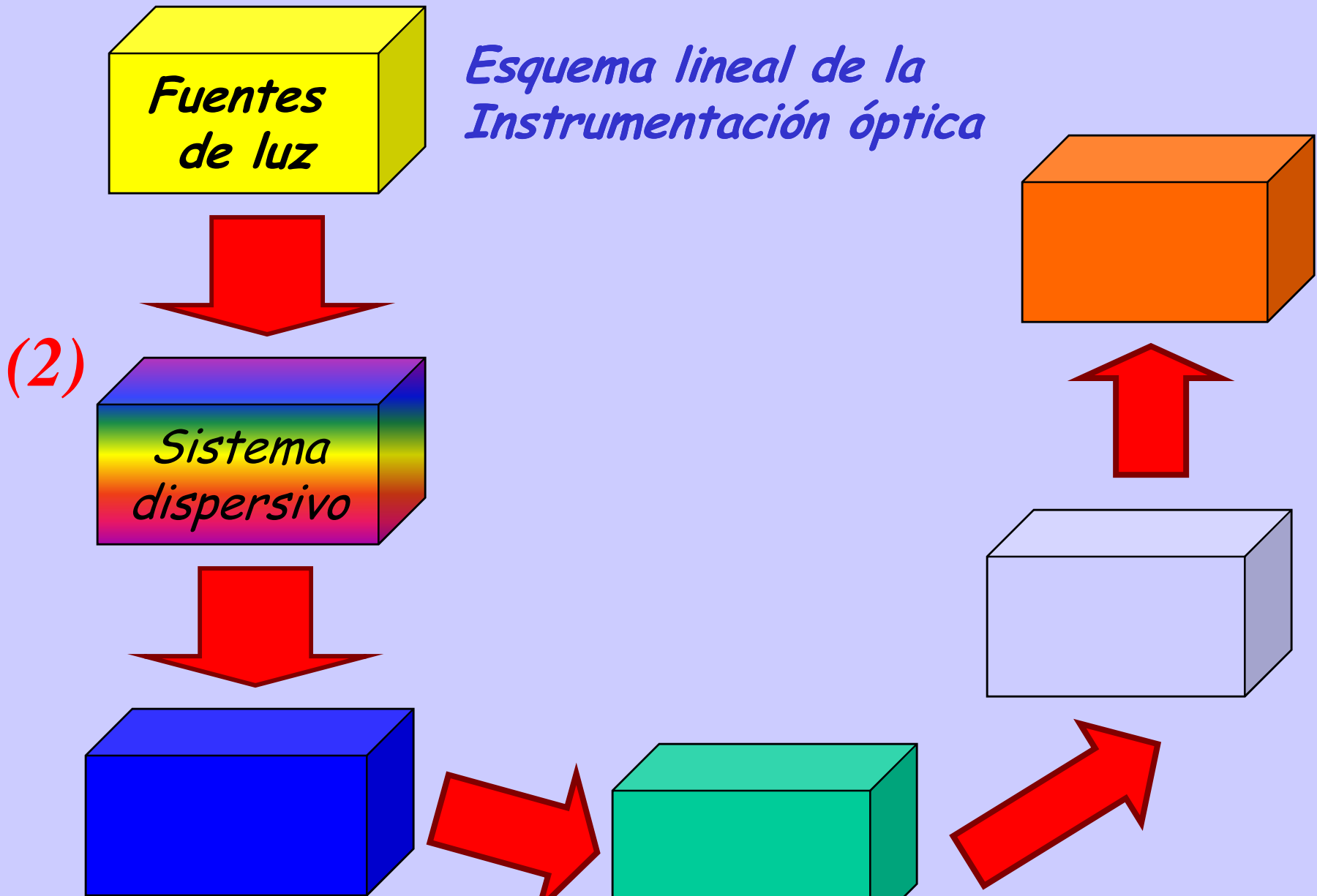
TABLA 7-2

ALGUNAS FUENTES DE RADIACIÓN CONTINUA

Tipo	"Filamento"		Temperatura de operación °K	Ventana o recubrimiento	Región de longitudes de onda útiles, μ
	Material	Dimensiones aproximadas			
Globar	SiC	6 mm diámetro 50 a 100 mm de longitud	1300 a 1500	Ninguna	1 a 40
Fuente de Nernst	ZrO ₂ Y ₂ O ₃	1 a 3 mm de diam. 10 a 30 mm de longitud	1200 a 2000	Ninguna	0.4 a 20
Resorte de nicromio	Aleación de Ni y Cr	Alambre			0.8 a 25
Lámpara de tungsteno	W		2600 a 3000	Vidrio	0.35 a 2.5
Lámpara de H ₂	H ₂			Cuarzo	0.18 a 0.38
Lámpara de Xe*	Xe			LiF, sílice fundido	0.15 a 0.70
Lámpara de A*	A			LiF	0.107 a 0.165

* Y. TANAKA, *J. Opt. Soc. Am.* 45, 710 (1955).

Esquema lineal de la Instrumentación óptica



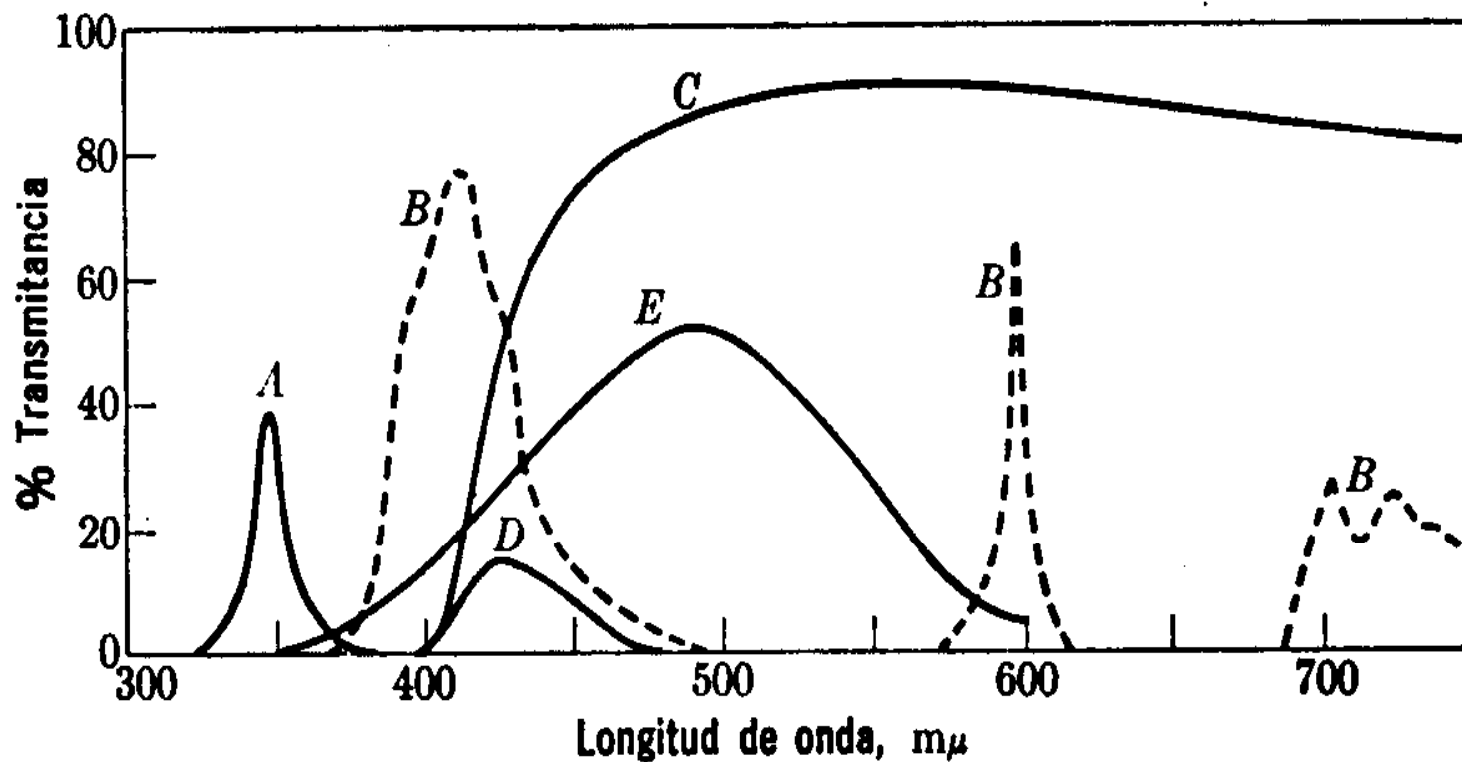
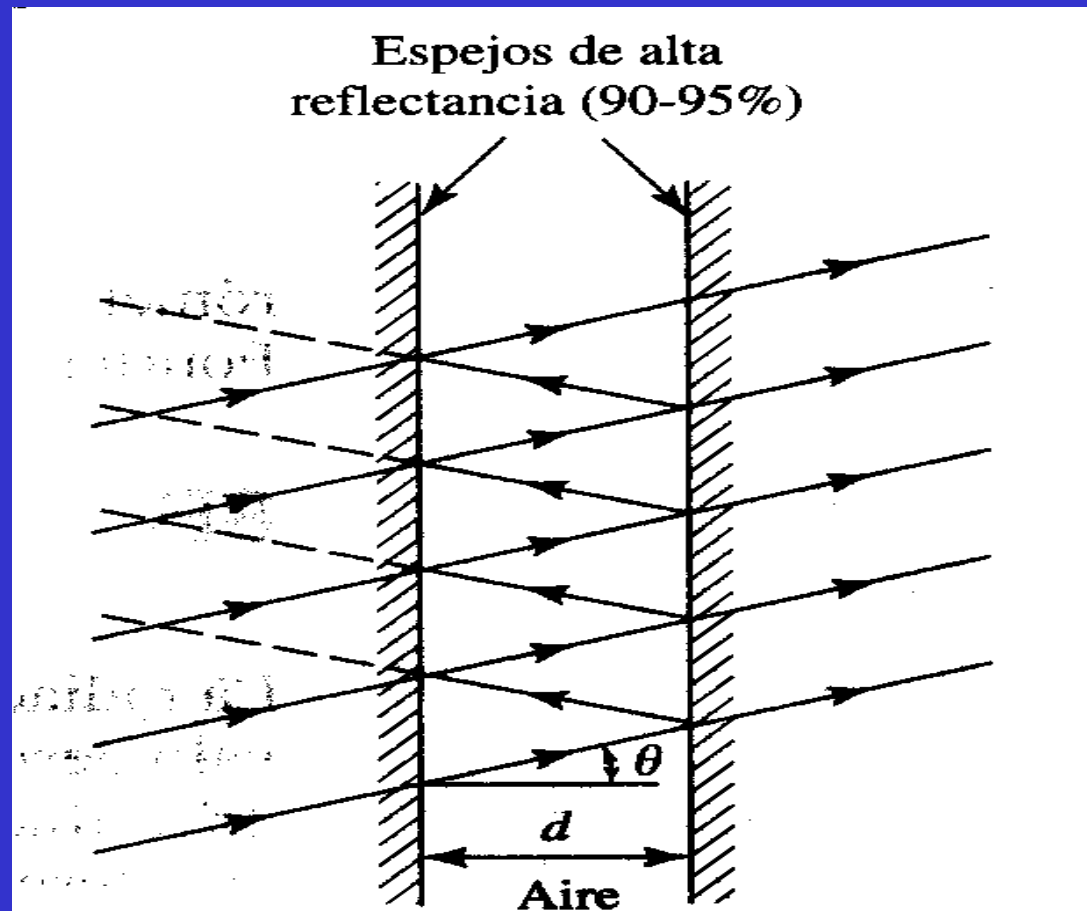


FIG. 7-3. Transmisión de filtros. A, de Fabry-Perot o filtro de interferencia, (la banda primaria en 700 $m\mu$ ha sido bloqueada). B, filtro de interferencia de multicapas con la banda "primaria" en 595 $m\mu$. C, filtro de corte rápido Corning 3389. D, filtro Corning de paso de banda angosto, hecho combinando los filtros 3389 y 5113. E, filtro Corning 4060 de vidrio.



**FIGURA 8A.9 ▲
Bases de operación de un
interferómetro sencillo.**

Si pasa luz monocromática a través de este dispositivo, aparecen una serie de anillos concéntricos de luz y de oscuridad en transmisión. Es equivalente a las bandas de luz y oscuridad de dos rendijas de difracción.

FO UNAM Alejandro Baeza 2007

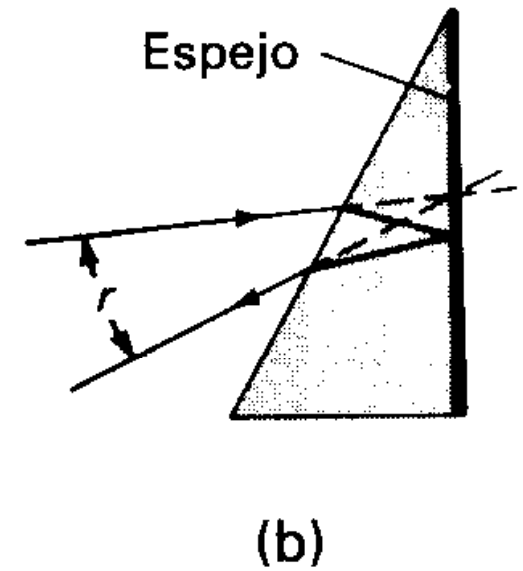
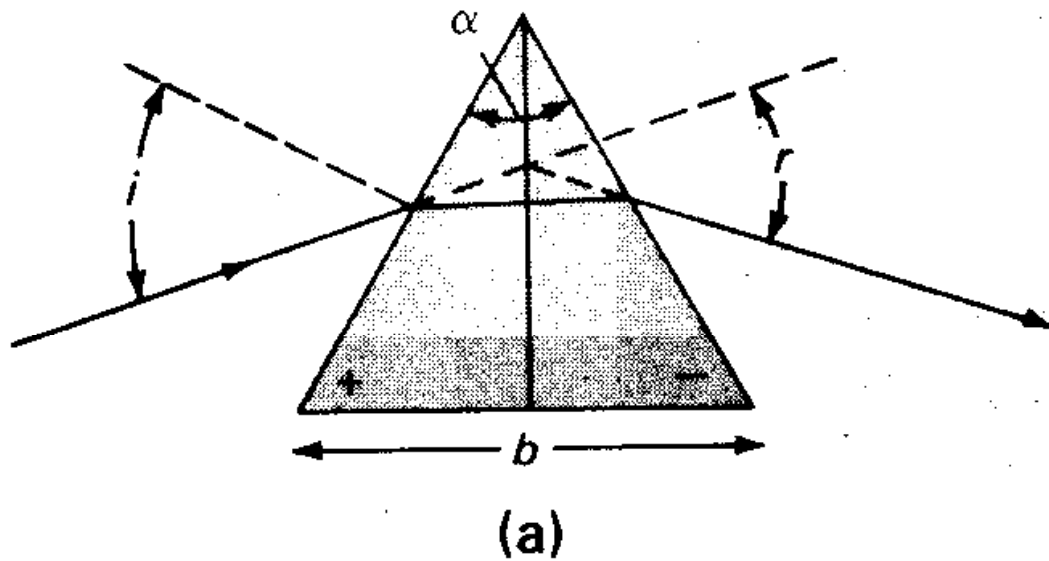


FIGURA 6-14. Dispersión por un prisma de cuarzo: (a) de tipo Cornu y (b) de tipo Littrow.

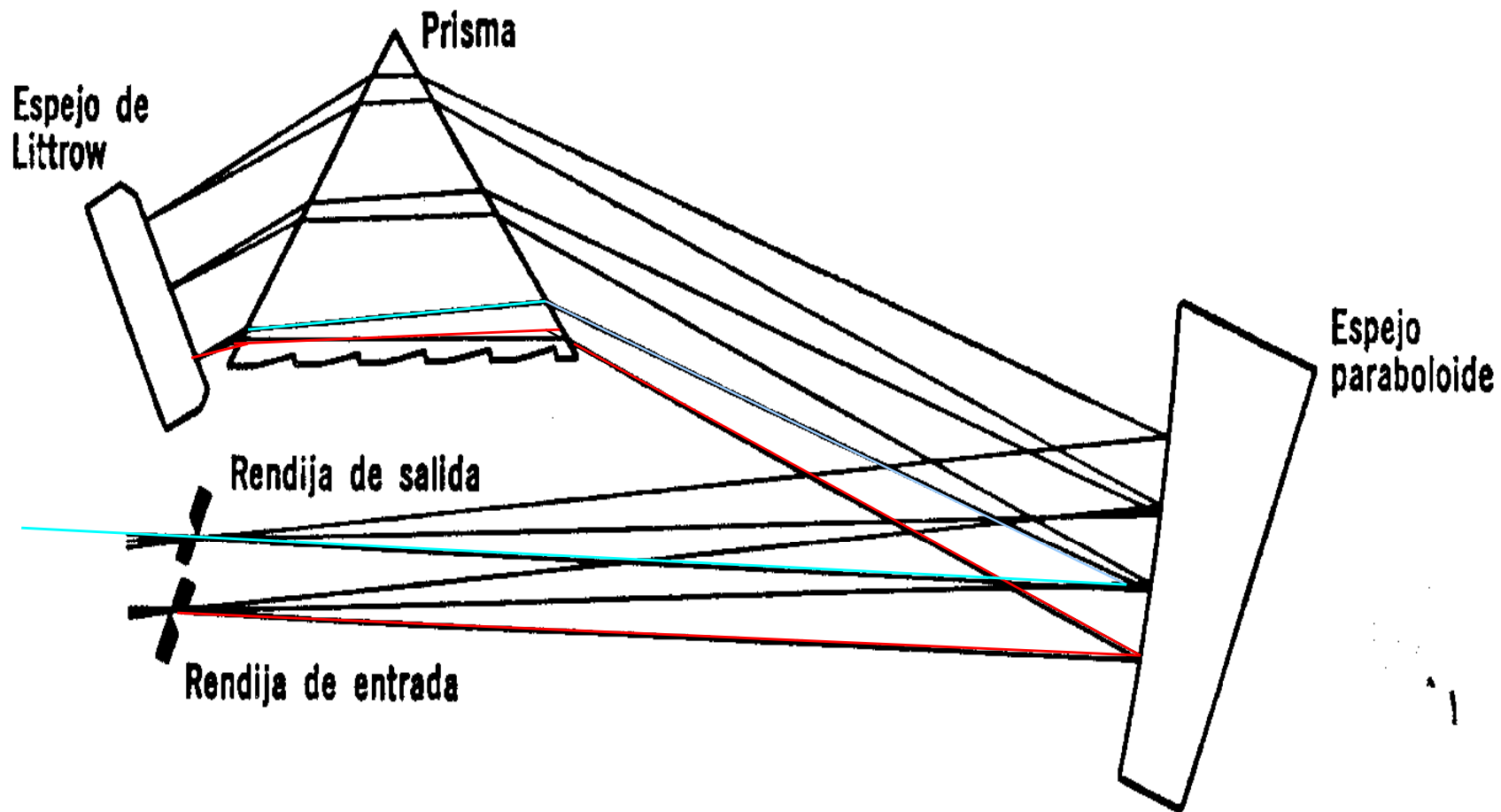
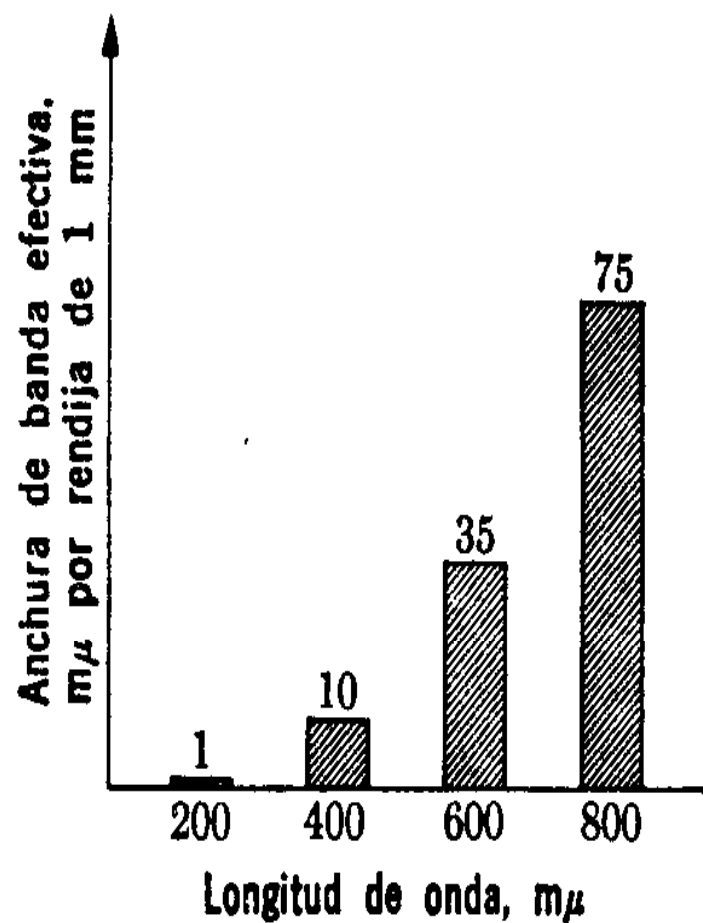
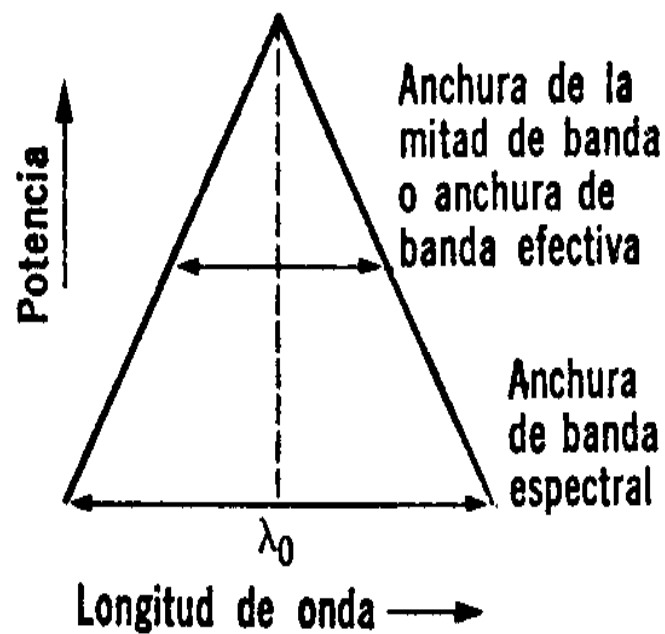


FIG. 7-4. Representación esquemática del monocromador del espectrofotómetro infrarrojo Modelo 137 de Perkin-Elmer. (Por cortesía de Perkin-Elmer, Corp.)

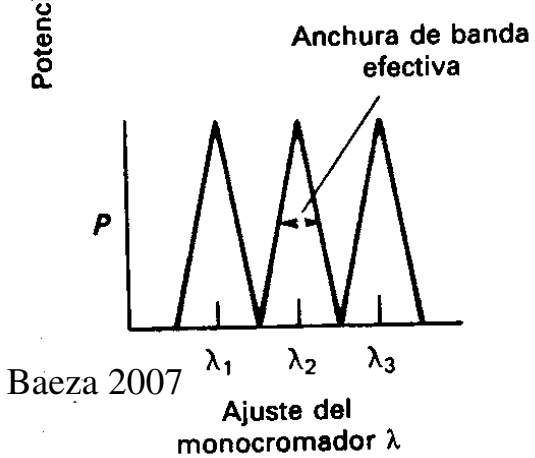
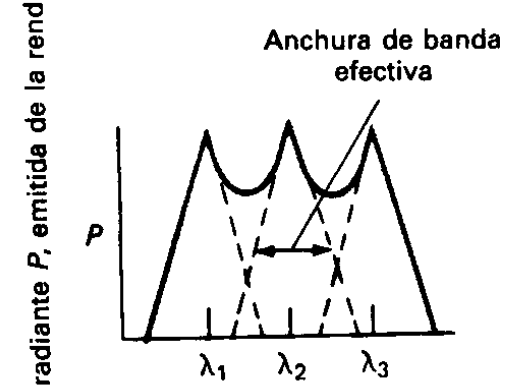
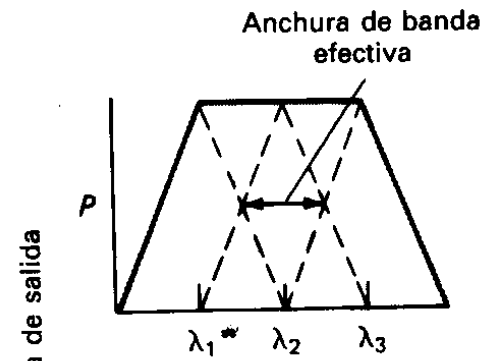
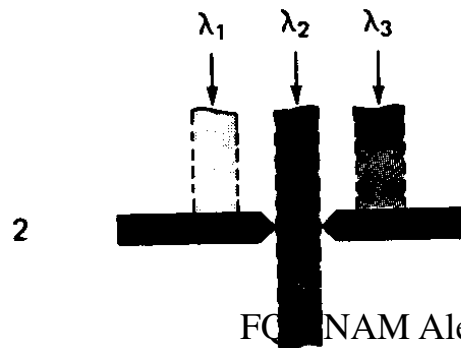
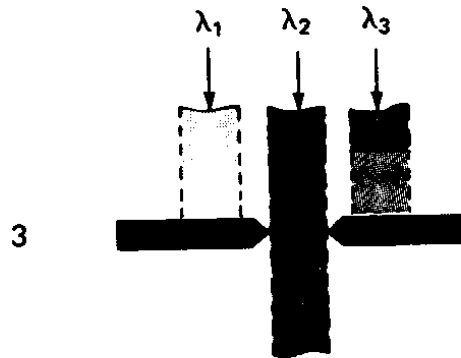
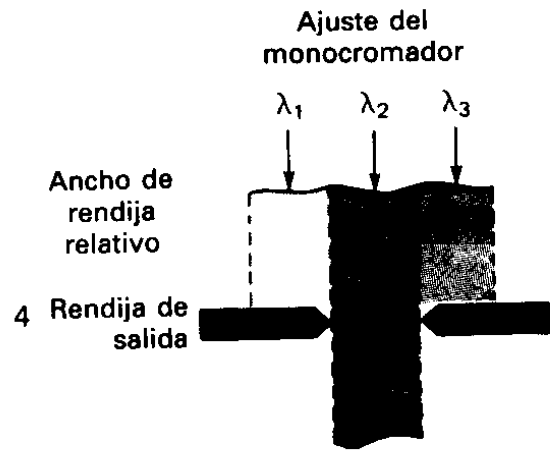


(a)



(b)

FIG. 7-5. Amplitudes de banda *a*) efectiva y *b*) espectral, de un monocromador Beckman DU. (Por cortesía de Beckman Instruments, Inc.)



FC NAM Alejandro Baeza 2007

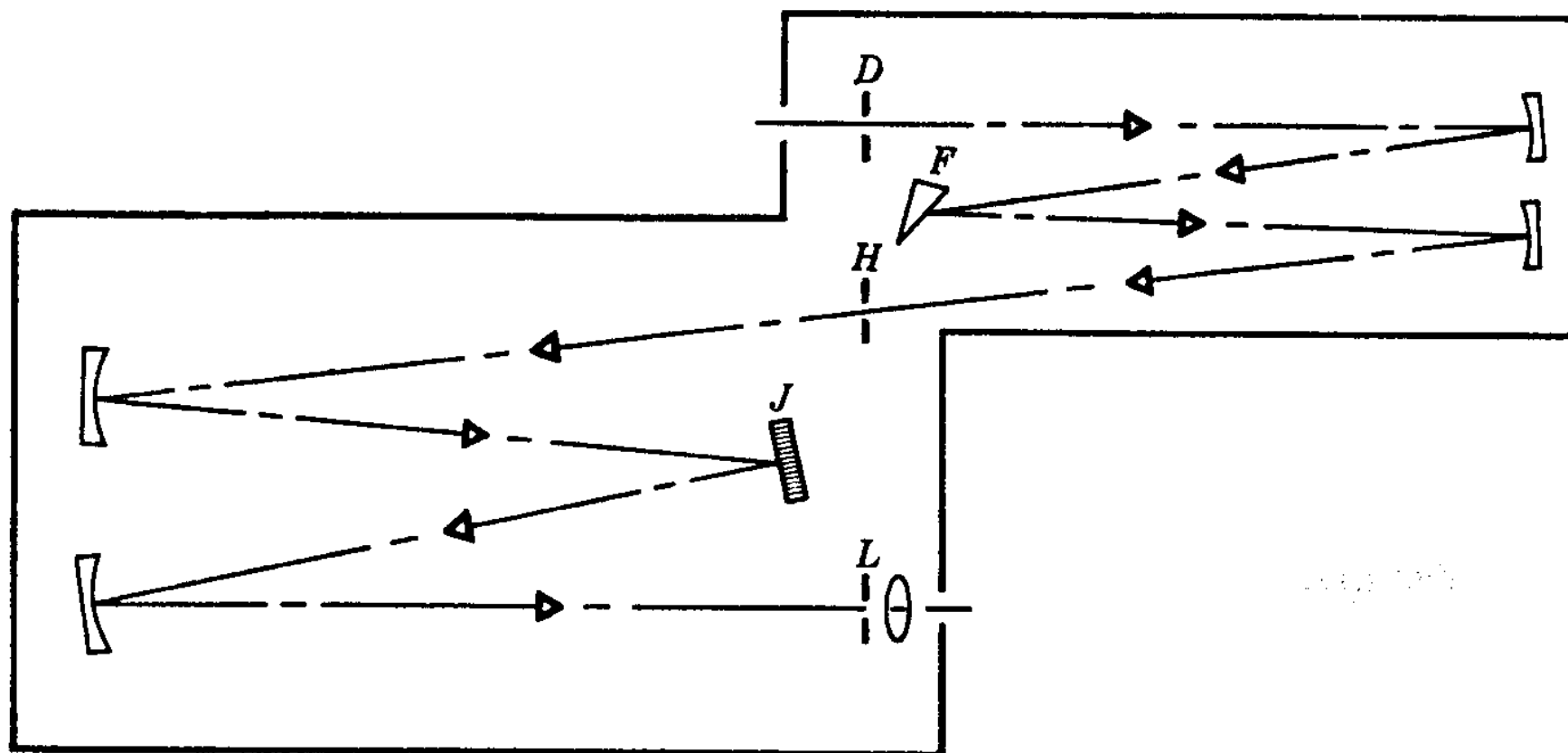
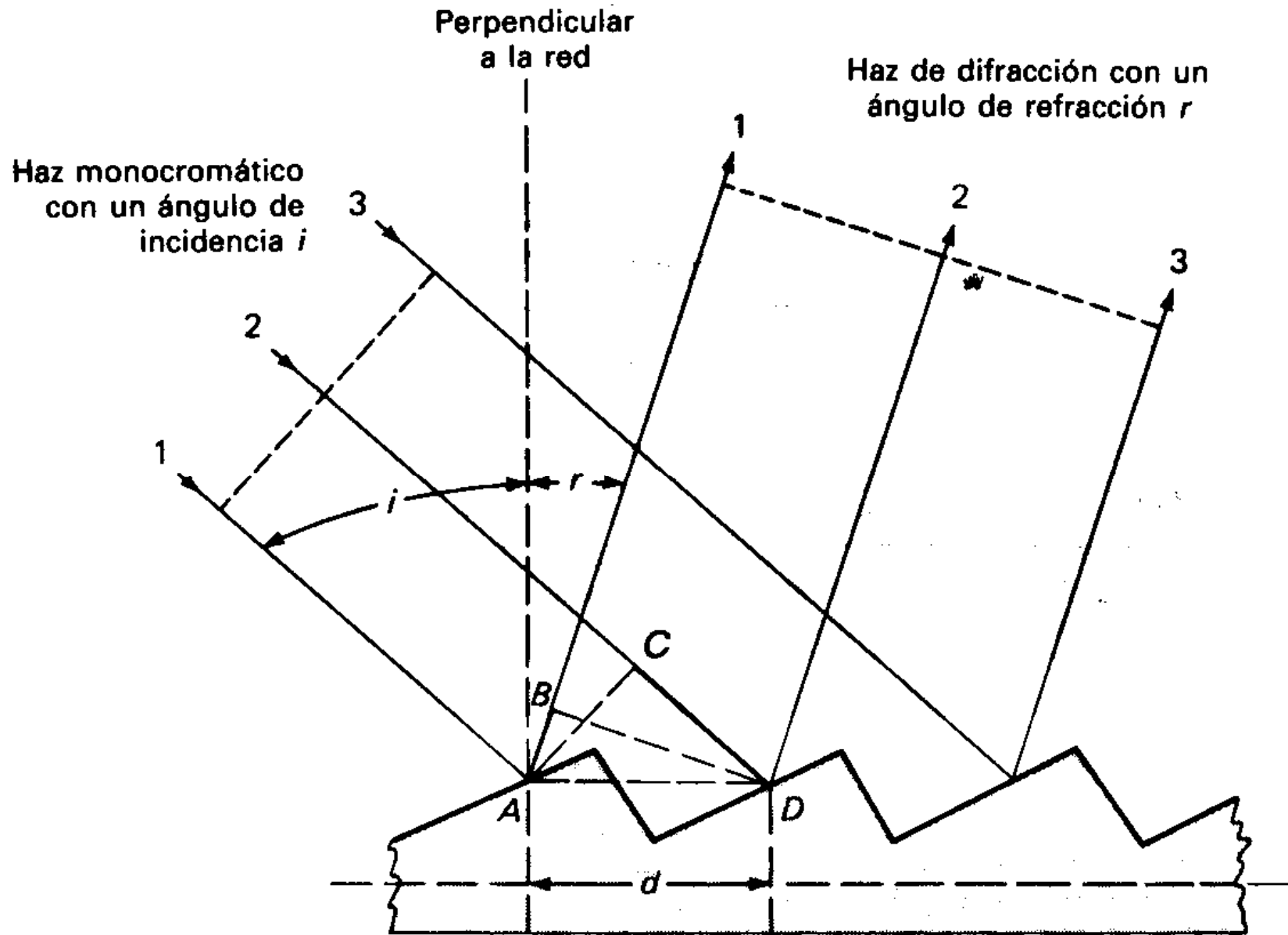


FIG. 7-6. Dibujo esquemático de la porción del espectrofotómetro Cary Modelo 14. Su región espectral es de 0.18 a 2.6μ . En las regiones ultravioleta y visible, la radiación penetra a través de la rendija D ; se dispersa mediante el prisma F y la rejilla J . H es la rendija intermedia de anchura variable. La radiación sale a través de la rejilla de salida L . En la cercana infrarroja, la radiación entra a través de la rendija L y sale por la D . (Cortesía de Cary Instruments, subsidiaria de Varian Associates.)



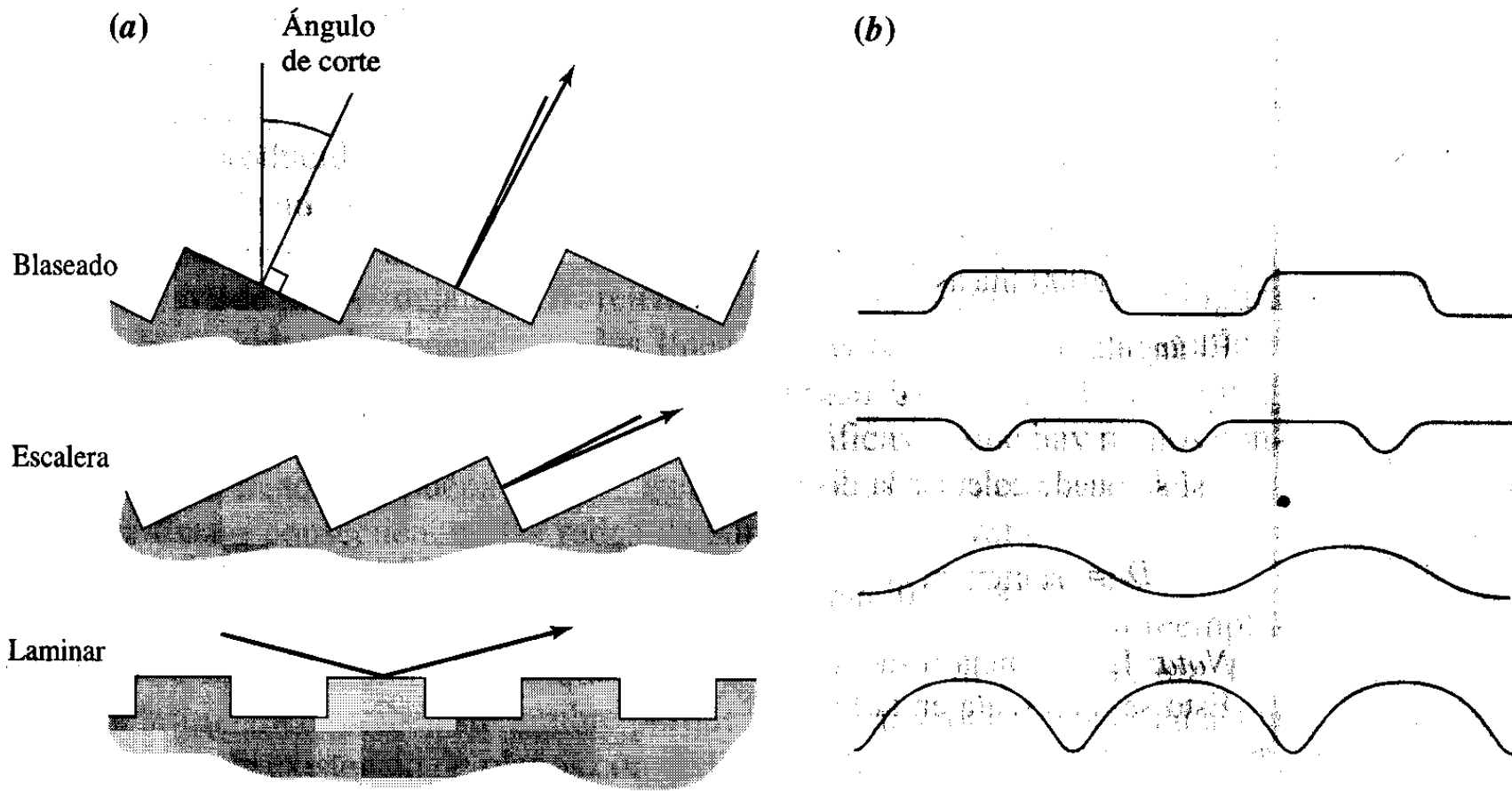
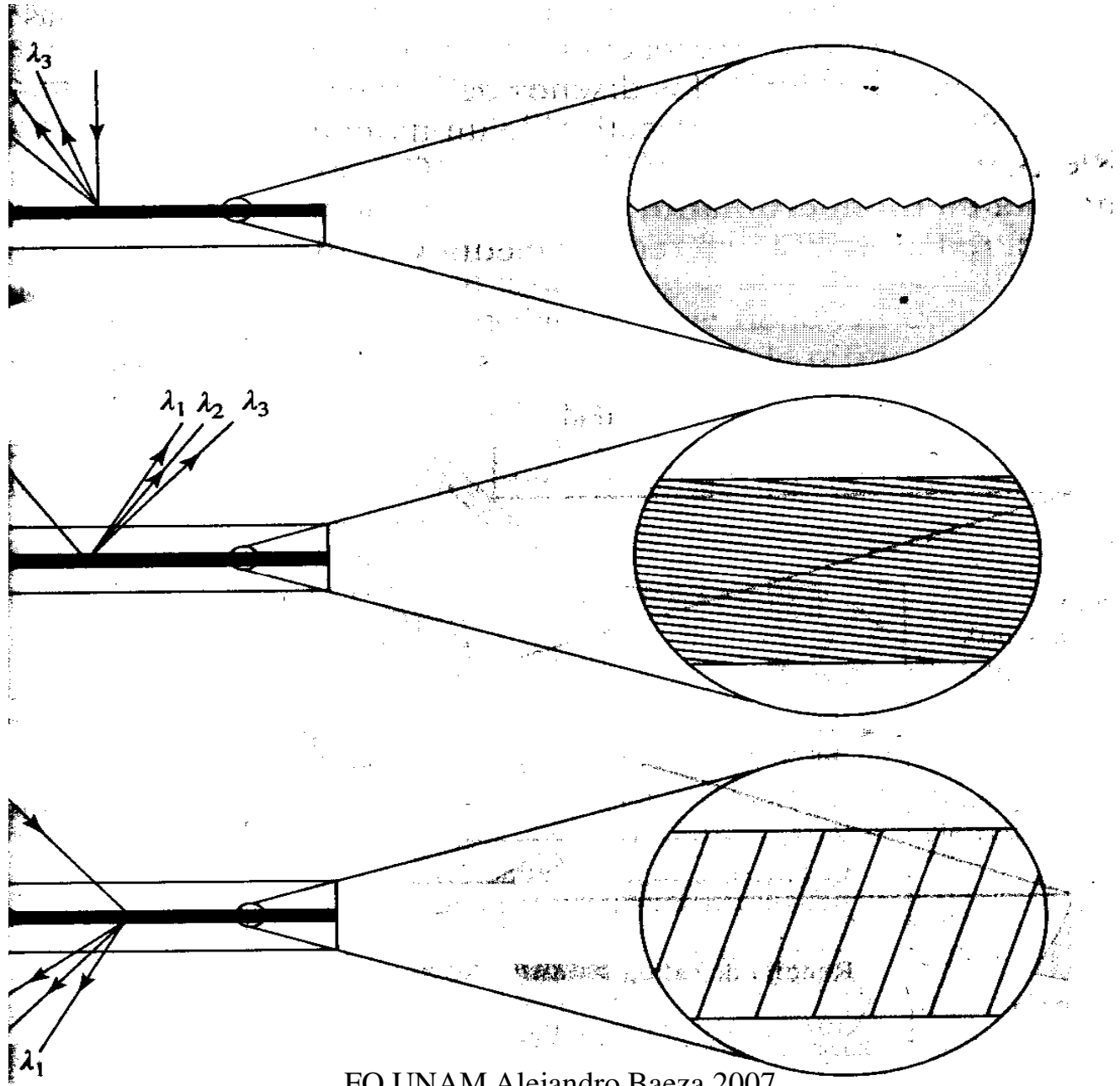


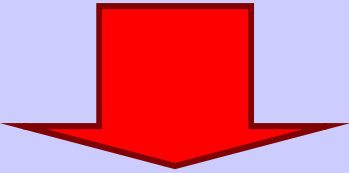
FIGURA 8A.6 ▲
Perfiles de redes planas.

(a) Superficie grabada con un instrumento de diamante. (b) Superficie con grabado holográfico.
 [Ref.: Horne, D. F. 1983. *Photomasks, Scales, and Gratings*. Bristol: Adam Hilger, Ltd. Courtesy of Adam Hilger.]

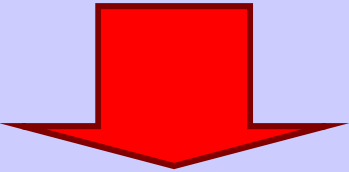


Fuente
de luz

*Esquema lineal de la
Instrumentación óptica*

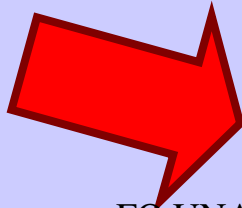


Sistema
dispersivo

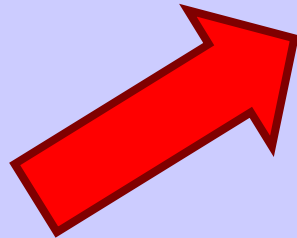


(3)

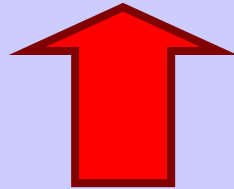
celdas



Detector

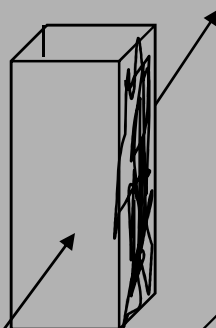
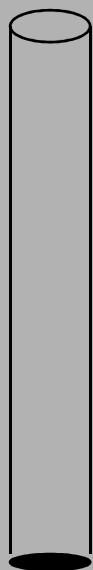


Amplificador



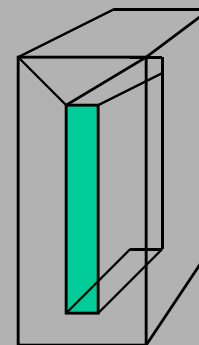
Display

Celdas para espectrofotometría en UV-VIS en solución



1 cm

$V = 3 \text{ mL}$



1 cm

$V = 1 \text{ mL}$



FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

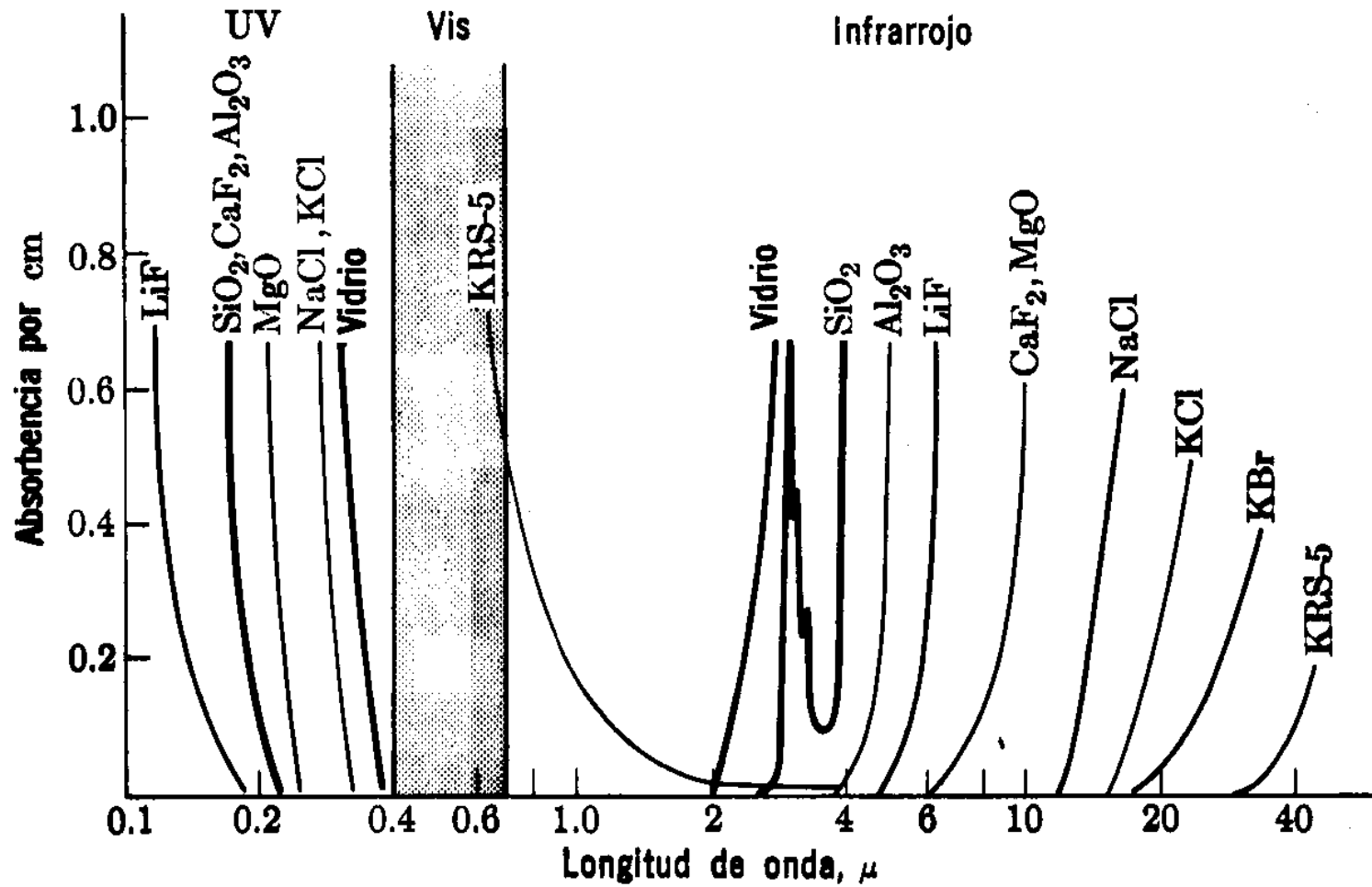
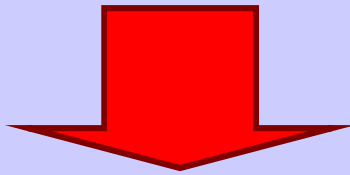


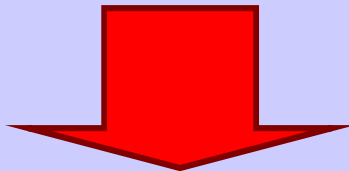
FIG. 7-2. Curvas de absorción de varios materiales ópticos. (Tomados en parte de (10), por cortesía de Pergamon Press.)

*Fuente
de luz*

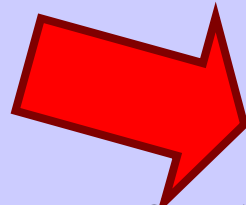
*Esquema lineal de la
Instrumentación óptica*



*Sistema
dispersivo*

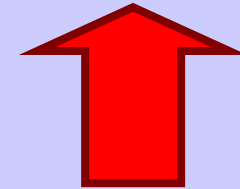
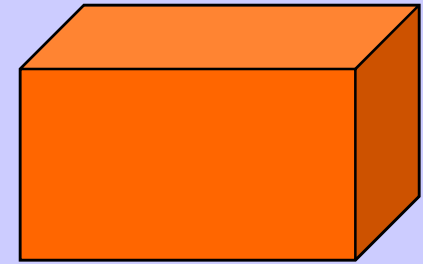
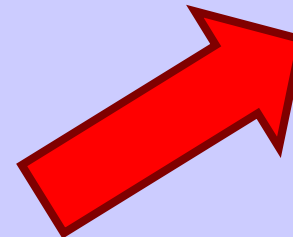


celdas



(4)

*Foto
detector*





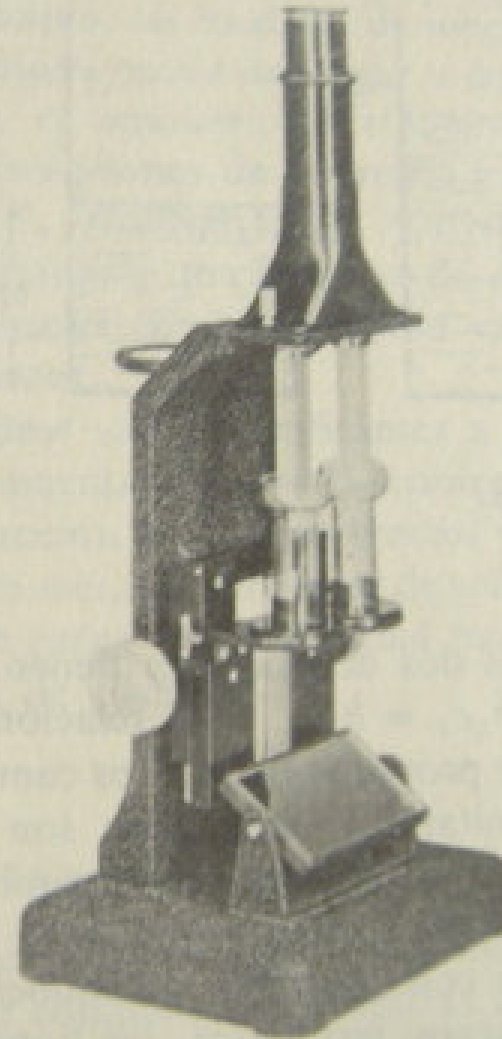
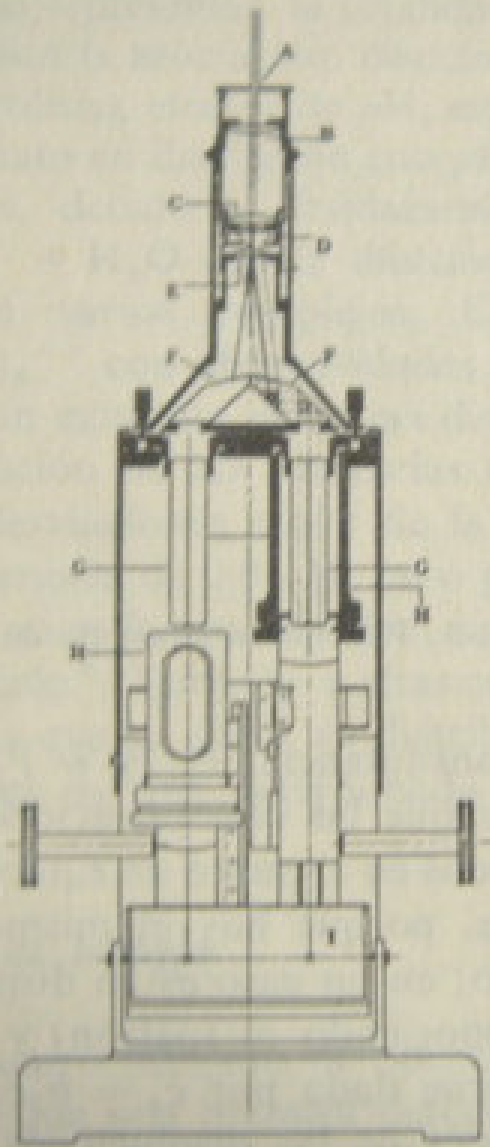
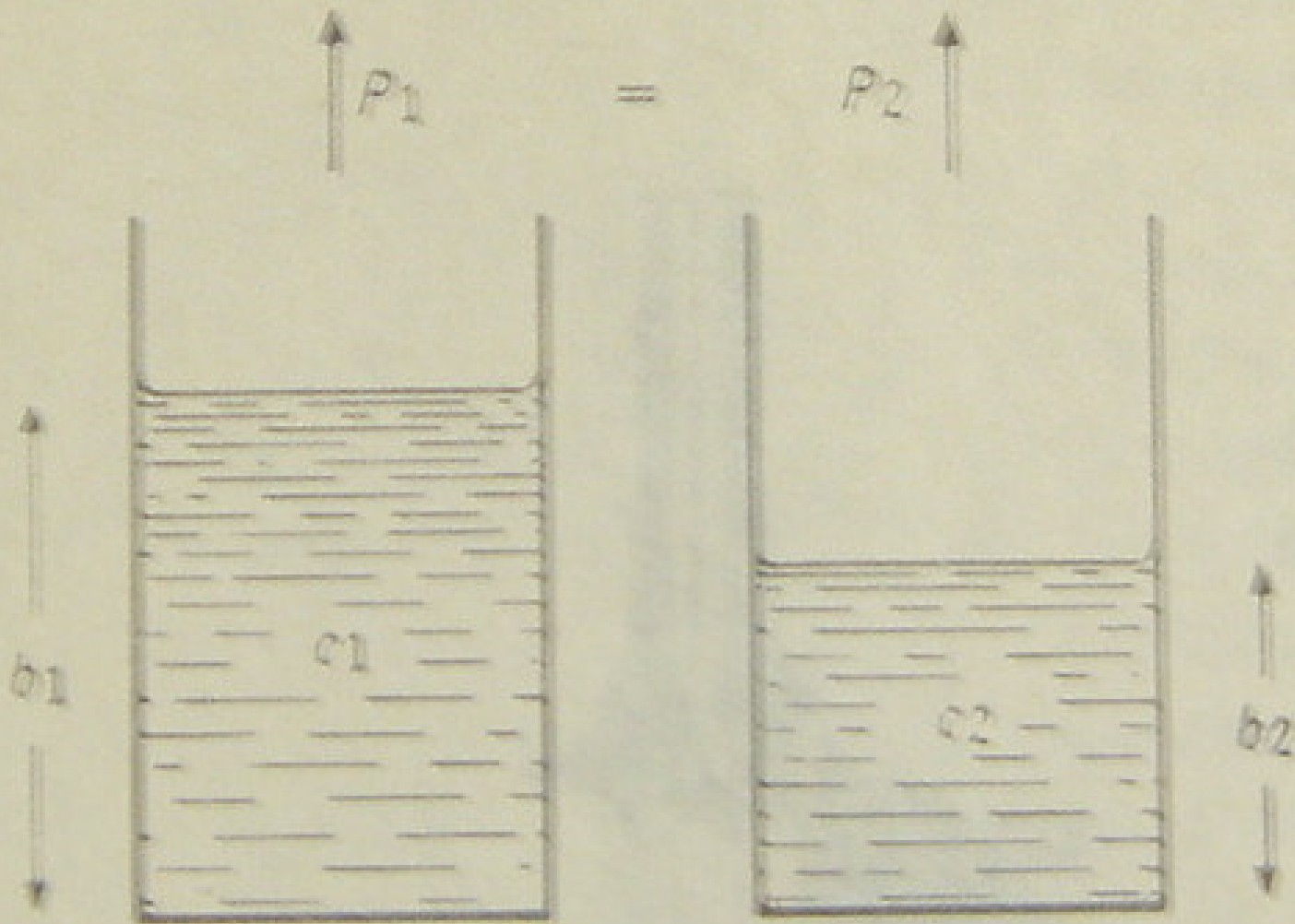


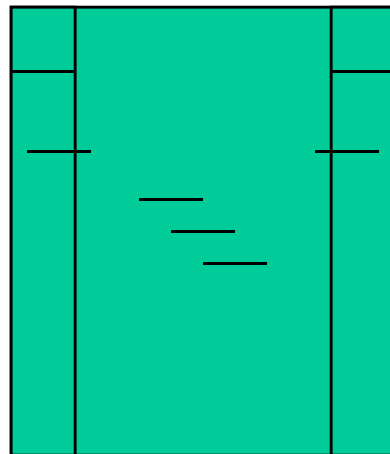
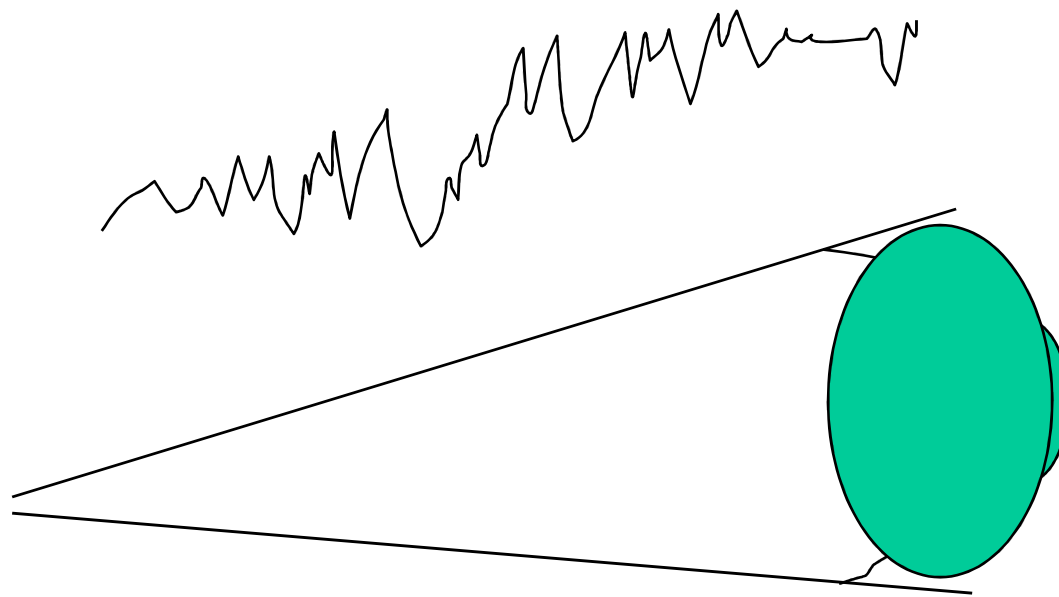
Fig. 31-4 Colorímetro Duboscq. Explicación del diagrama: A, punto de mira; B, ocular; C, colector; D, tapa de vidrio; E, biprisma romboidal; G, émbolos; H, cilindros; I, caja. (Cortesía de Bausch and Lomb Optical Co.)

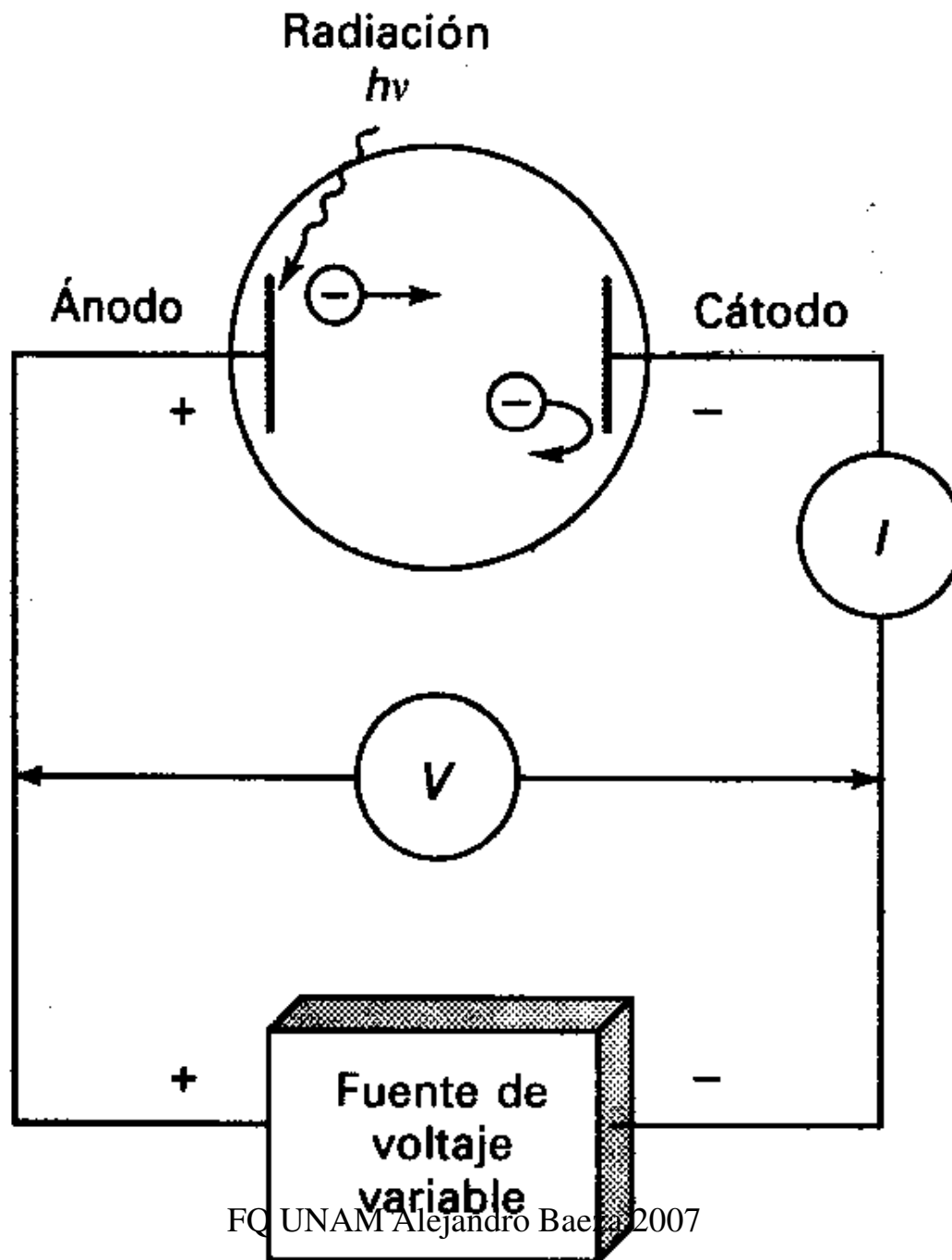
FQ UNAM Alejandro Baeza 2007

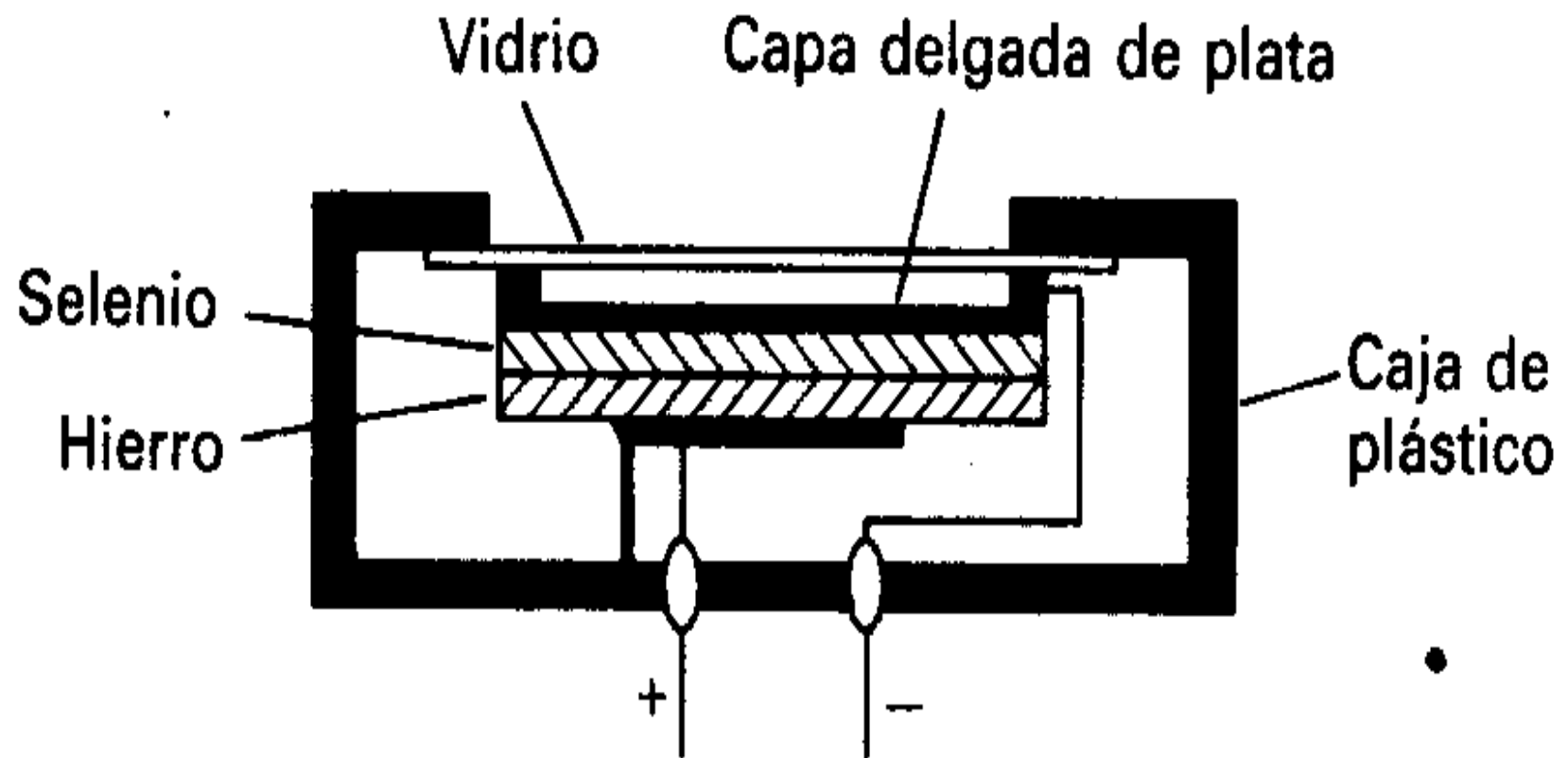
26 11:36AM

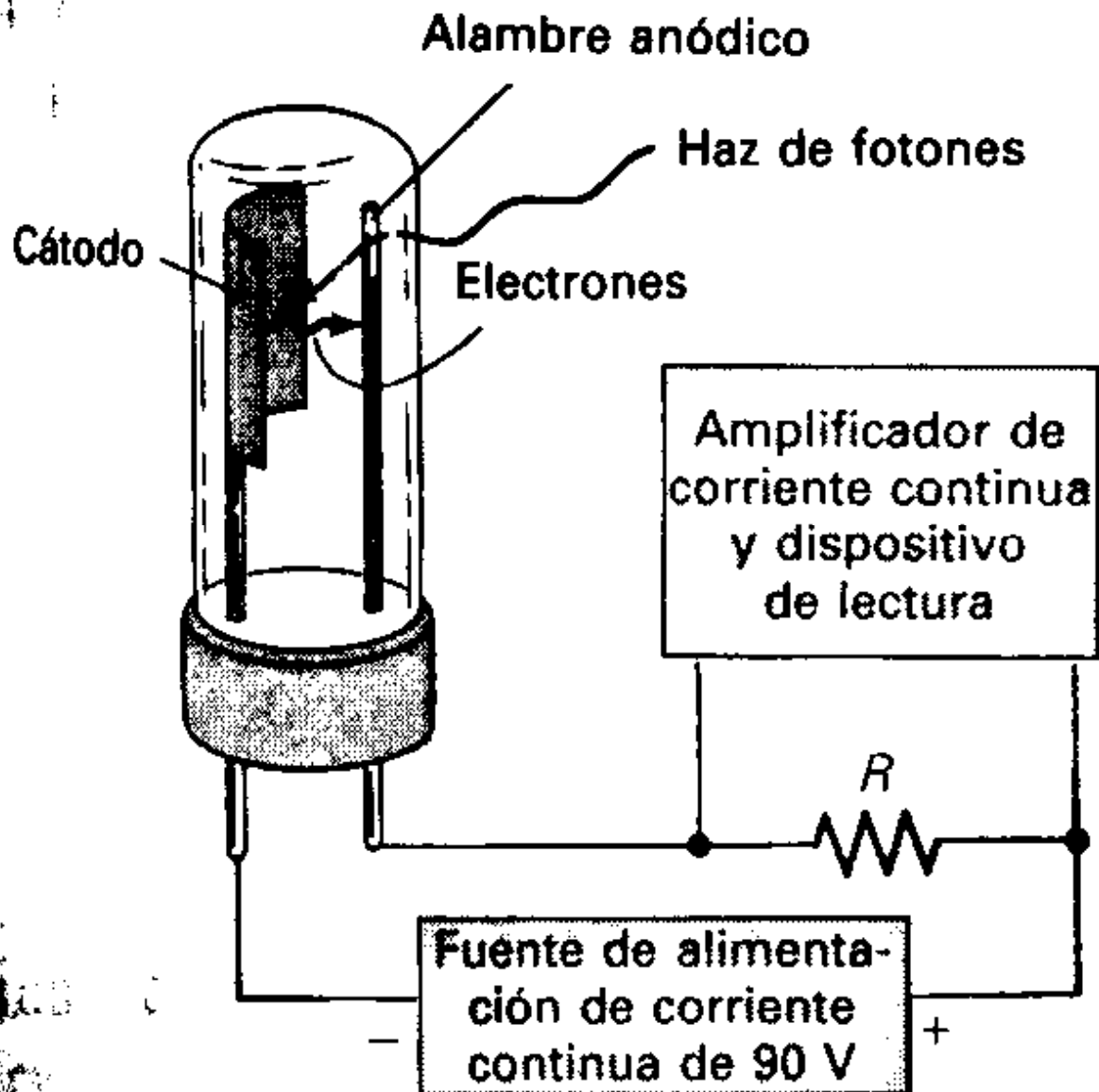
Absorción y emisión de energía radiante

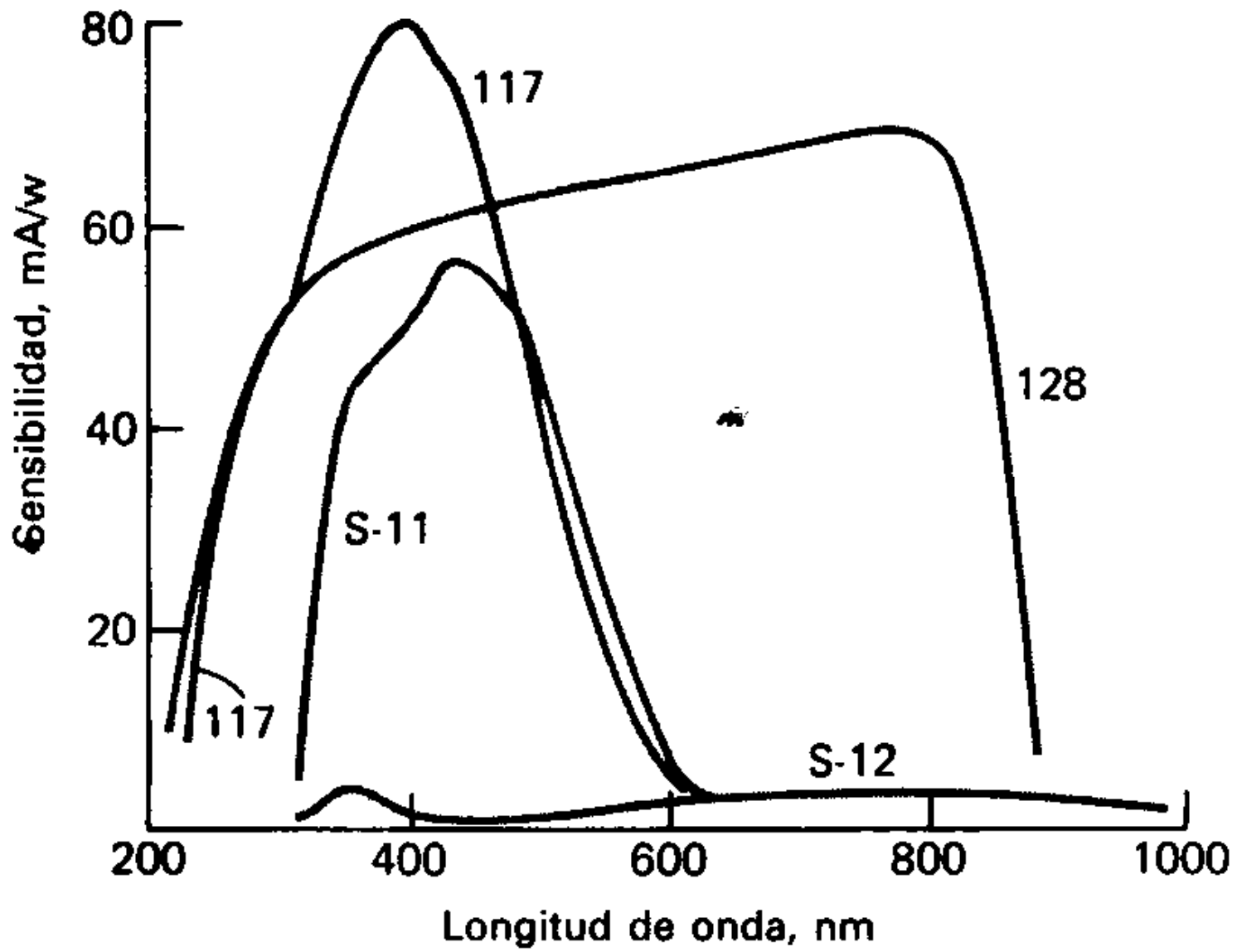












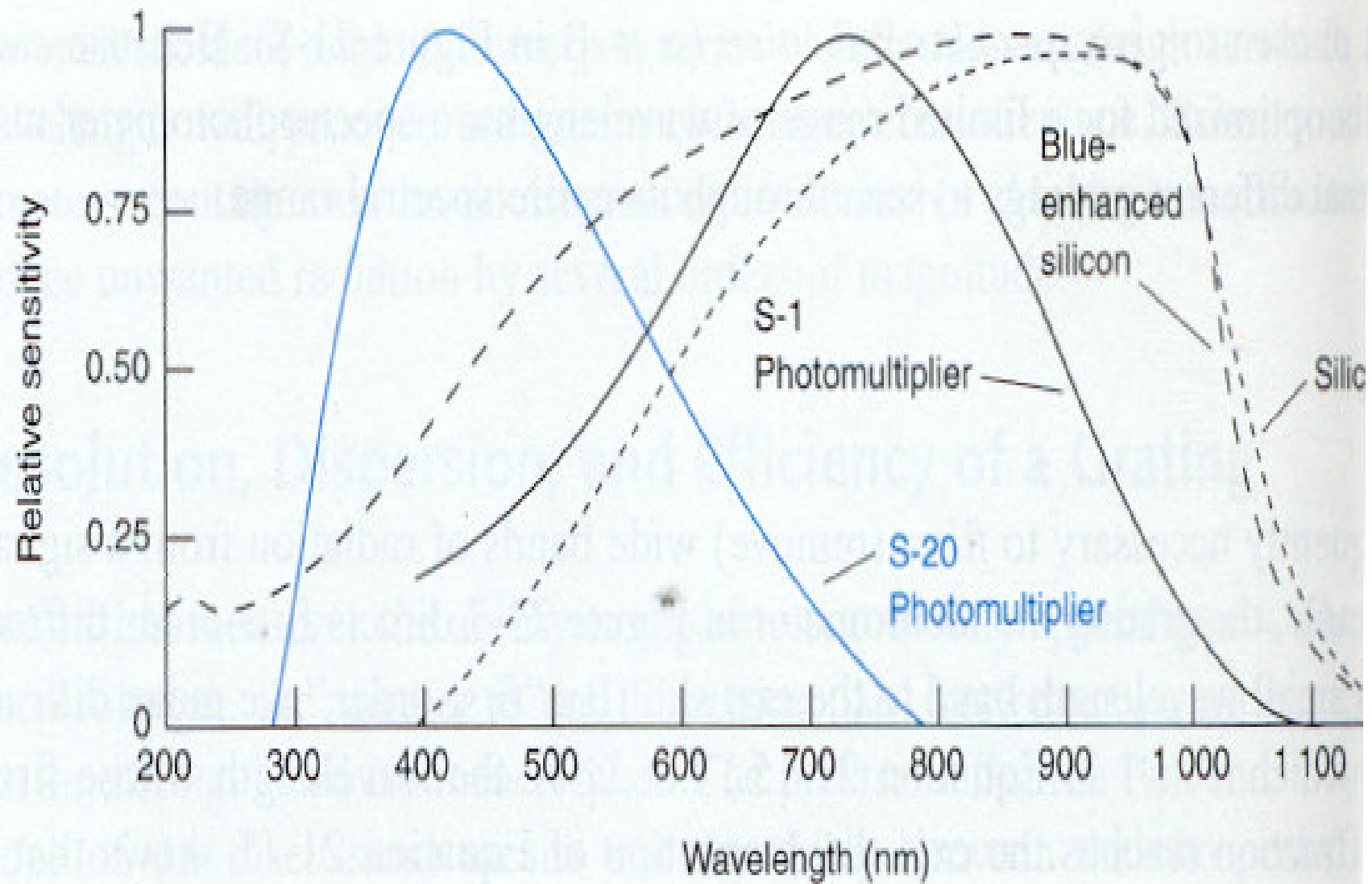
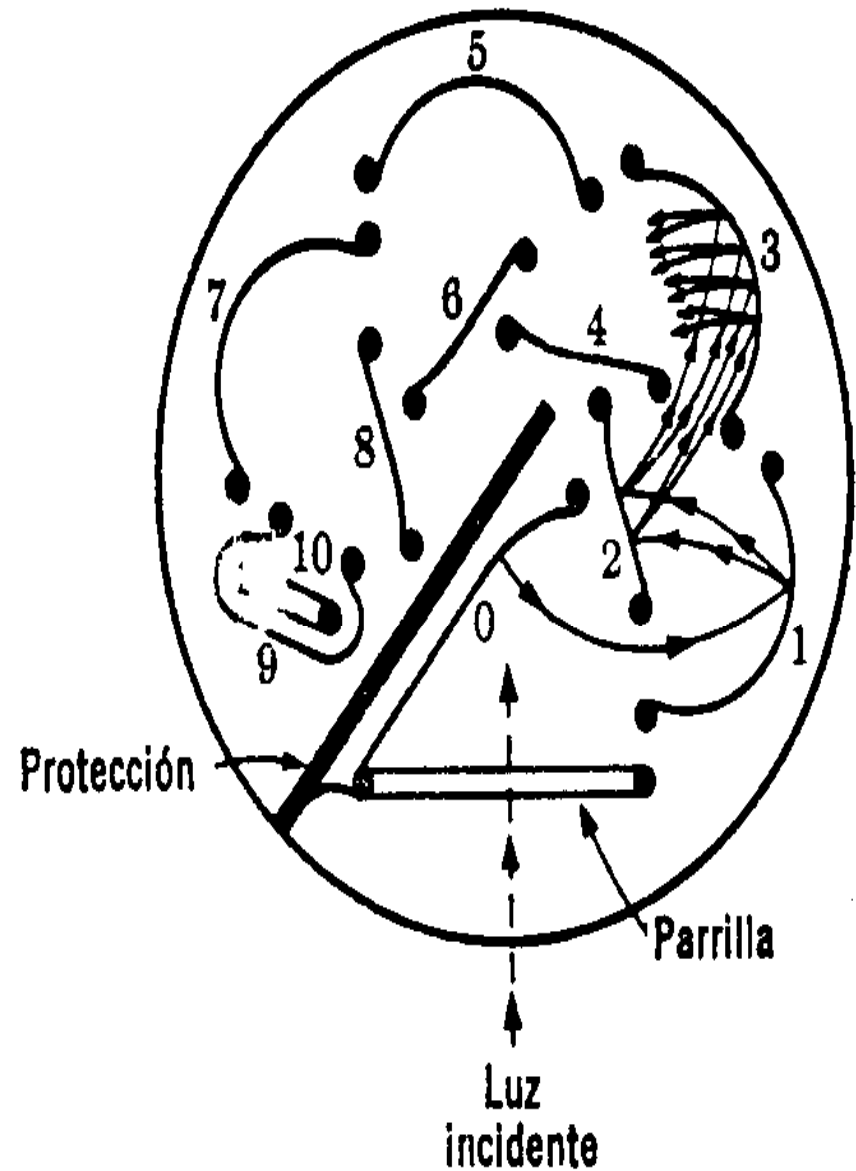


TABLA 7-3
CARACTERÍSTICAS DE RECEPTORES FOTOMÉTRICOS

<i>Tipo</i>	<i>"Elemento" sensible</i>	<i>Sensibilidad y tiempo de respuesta (μseg microsegundos mseg milisegundos)</i>	<i>Mejor región de frecuencia, μ</i>	<i>Tipo de salida: impedancia</i>
Fototubo electrónico	Oxido de metal alcalino	Sensibilidad muy alta, en función de la frecuencia: < 1 μseg	0.16 a 0.7 UV, vis	Corriente; alta
Fototubo	Oxido de metal alcalino	Sensibilidad muy alta, en función de la frecuencia: < 1 μseg	0.2 a 1 UV, vis	Corriente; alta
Celda fotovoltaica	Semiconductor sobre metal	Sensibilidad moderada, en función de la frecuencia; rápida	0.4 a 0.8 vis	Corriente o f.e.m.; baja
Película o placa fotográfica	Granos de AgX en emulsión	Sensibilidad alta, en función de la frecuencia; respuesta muy lenta (requiere revelado químico y exploración con densitómetro)	Con la sensibilización apropiada, 0.2 a 1.2 UV, vis +	Densidad del depósito de plata
Celda fotoconductor* Celda fotoconduc-tora*	PbS, PbSe y otro semiconductor	Sensibilidad muy alta, en función de la frecuencia; 100 a 1000 μseg	0.7 a 3.3 vis, cercana IR	Cambio de resistencia; moderada
Termopar (termopila)	Unión metálica disimilar, con franja ennegrecida como absorbedor	Sensibilidad alta, no selectiva; 50 a 100 mseg	0.8 a 40 IR	F.e.m.; baja
Bolómetro	Resistencia de alambre o resistencia termosensitiva con franja ennegrecida	Sensibilidad alta, no selectiva; 5 mseg	0.8 a 40 IR	Cambio de resistencia; baja
Celda neumática (Celda de Golay)	Membrana ennegrecida en cámara de gas	Sensibilidad alta, no selectiva; 3 a 30 mseg	0.8 a 1000 IR	Intensidad del haz de luz

* Este elemento se hace funcionar (100 veces o más) al enfriarse de -40 a -185°C o menos. Además, bajo estas condiciones responde a longitudes de onda de 8 μ o más largas.

FIG. 7-7. Diagrama esquemático del fototubo electrónico RCA IP28. 0, fotocátodo; 1-9, dinodos; 10, ánodo. Los fotoelectrones están enfocados en un haz mediante el campo electrostático y son acelerados hacia el primer dinodo. Un enorme número de electrones secundarios resultan del bombardeo y éstos, a su vez, son dirigidos hacia un segundo dinodo, etc. La respuesta espectral cubre la región de 200 a 600 (Por cortesía de Radio Corporation of America).



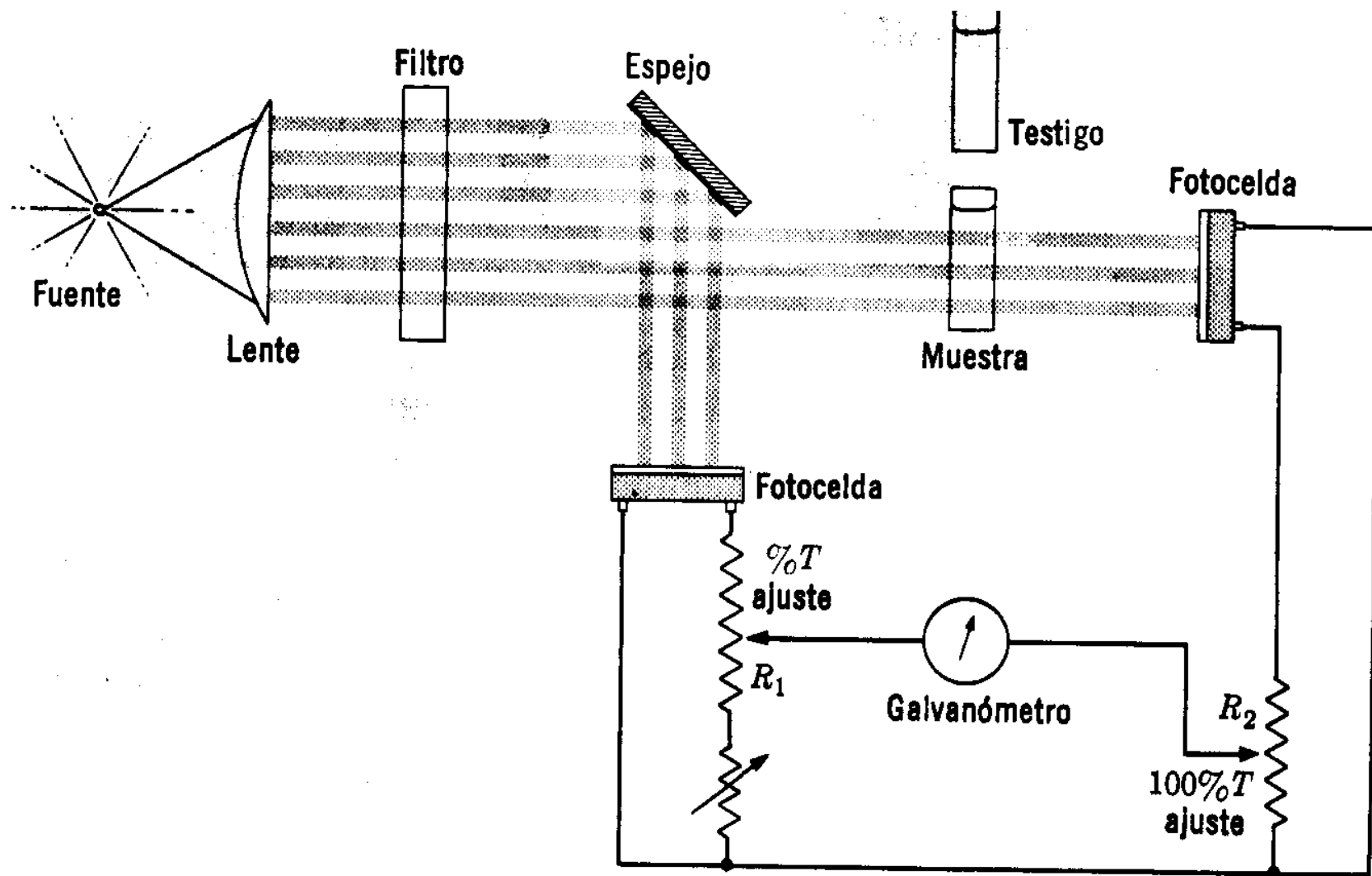


FIG. 7-9. Diagrama esquemático de un fotómetro de filtro de haz doble y de equilibrio de cero.

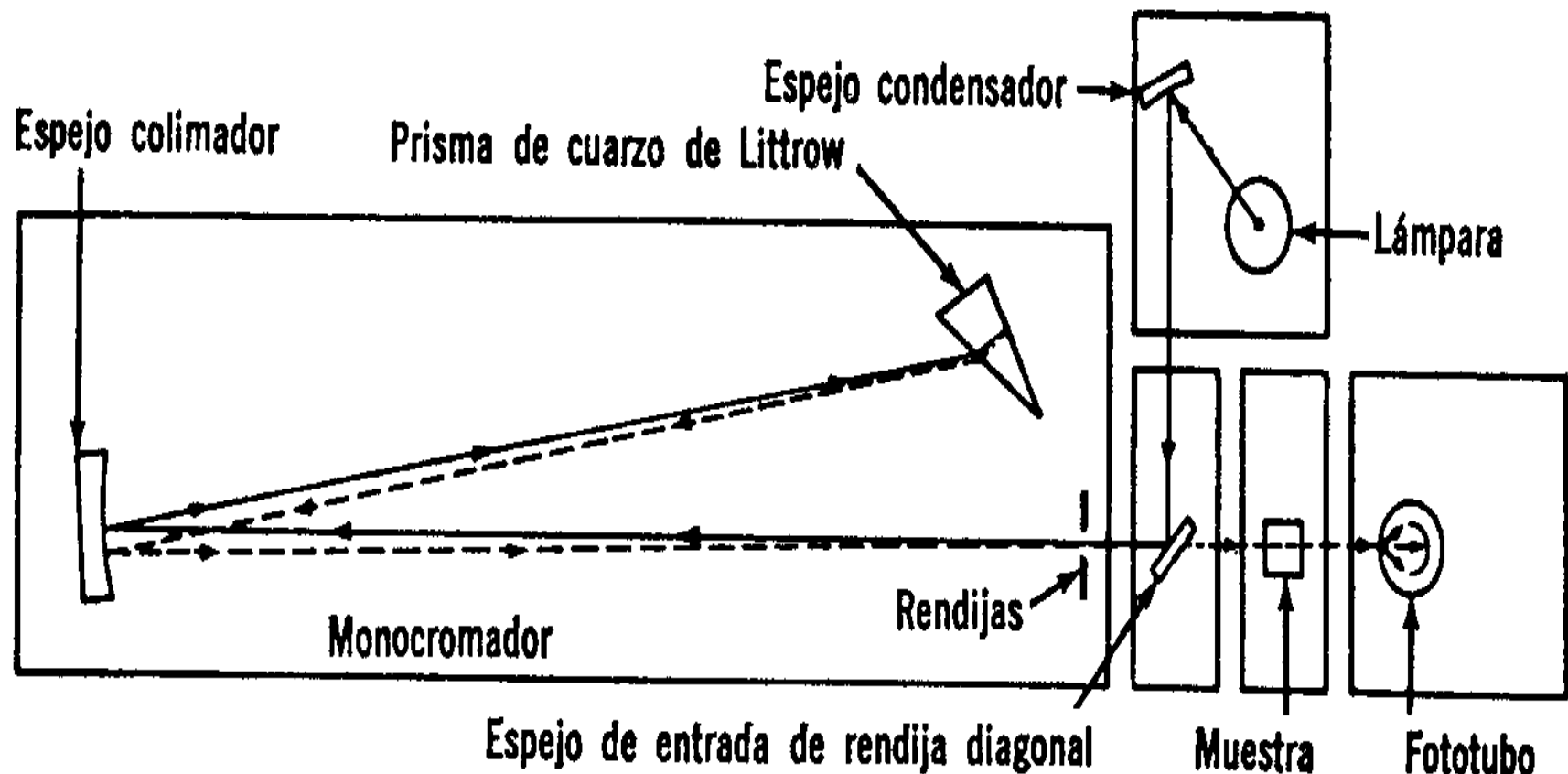


FIG. 7-10. Diagrama óptico esquemático de un espectrofotómetro Beckman DU. La longitud de onda de la luz deseada, se obtiene haciendo girar el prisma de Littrow sobre su montura dentro del monocromador (véase la fig. 5-11). Una rendija se encuentra sobre la otra en el monocromador. (Por cortesía de Beckman Instruments Inc.)

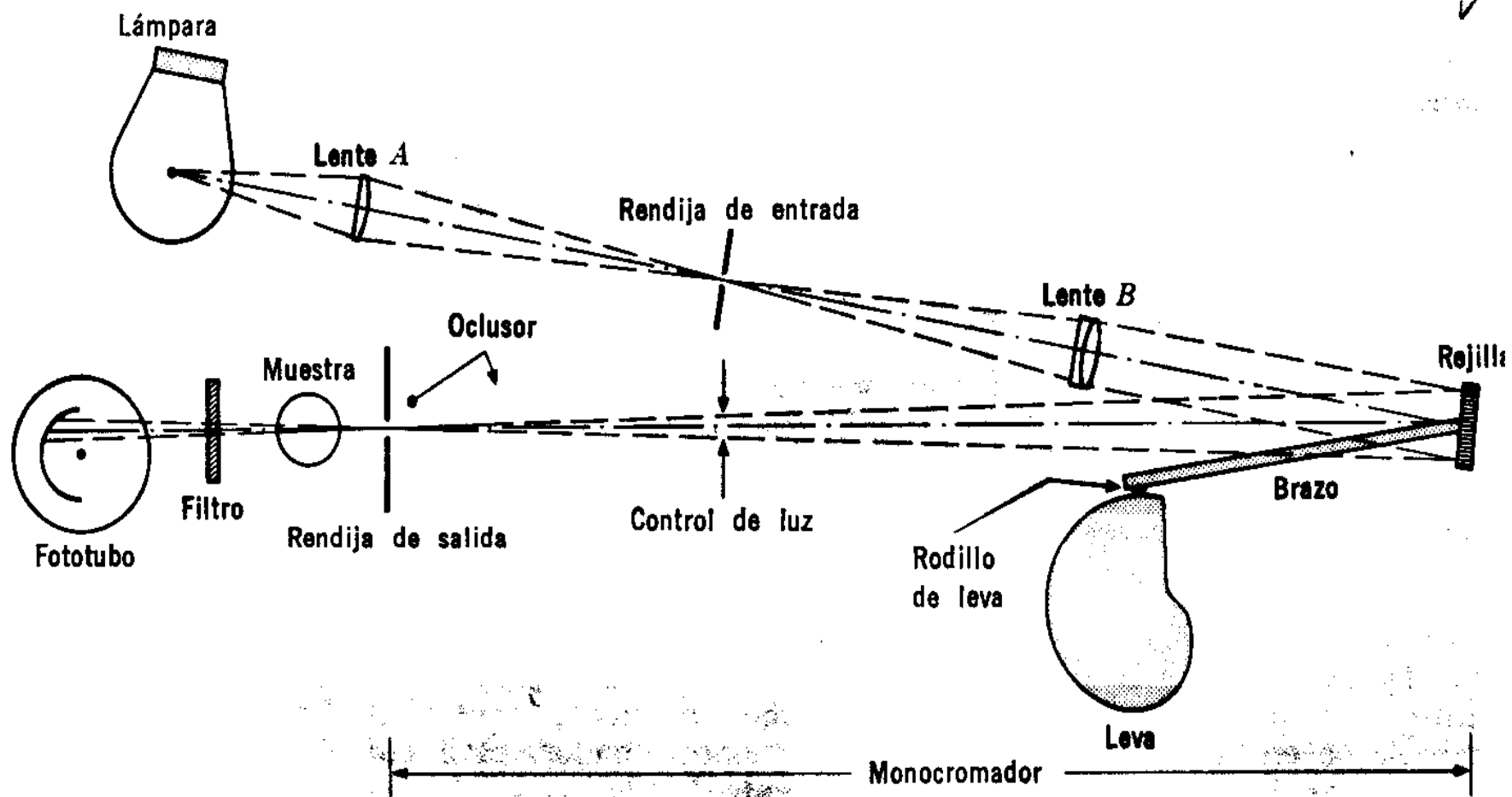


FIG. 7-11. Espectrofotómetro de rejilla y de lectura directa, el Spectronic 20 de Bausch and Lomb. Los lentes A y B enfocan y coliman; la rejilla es del tipo de réplica. El filtro pasa sólo radiación visible y otros ámbitos de espectros quedan bloqueados. (Por cortesía de Bausch and Lomb Optical Co.)

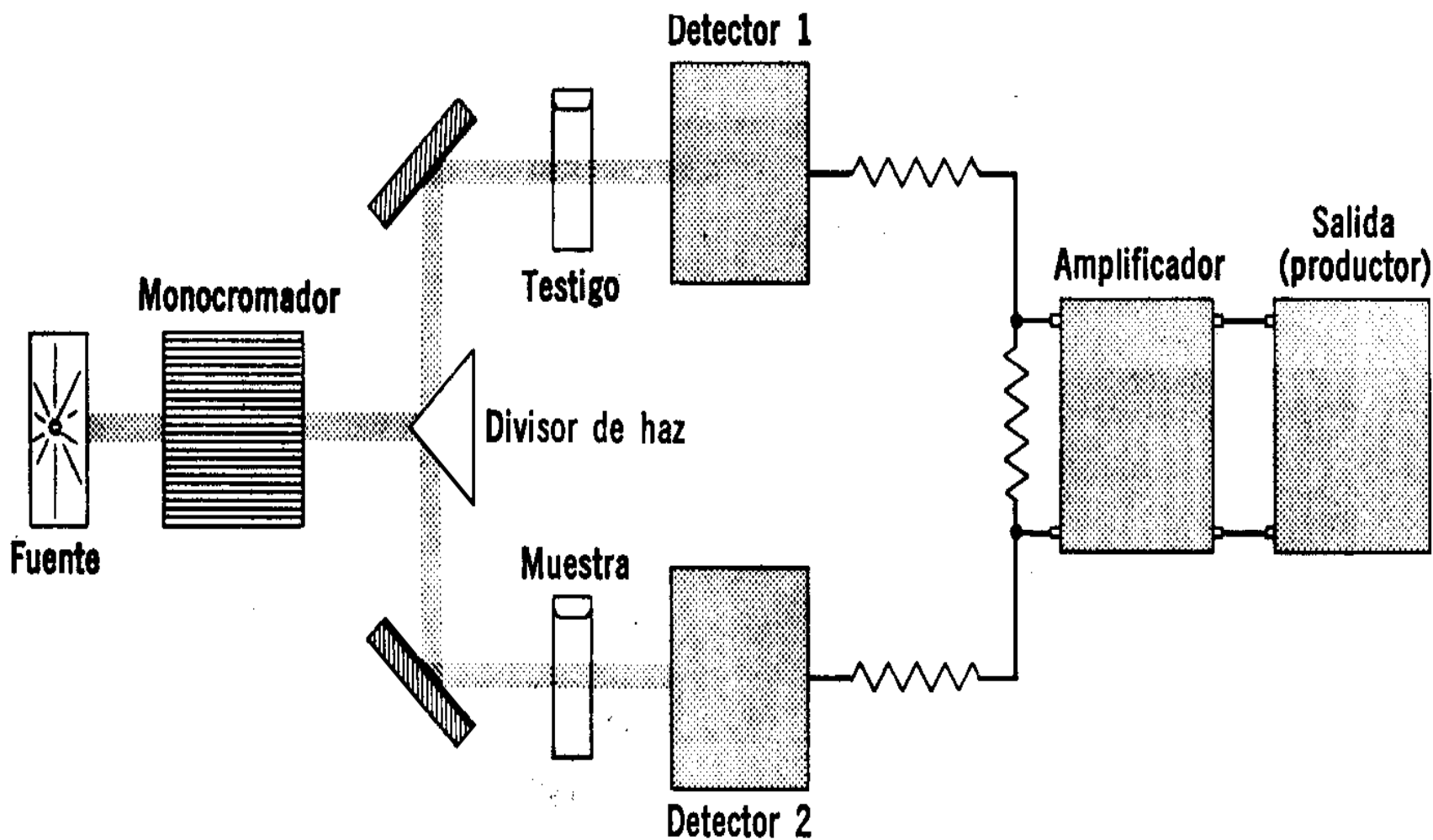


FIG. 7-12. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz y de lectura directa. La diferencia en las salidas de los detectores se amplifica para proporcionar la señal de presentación.

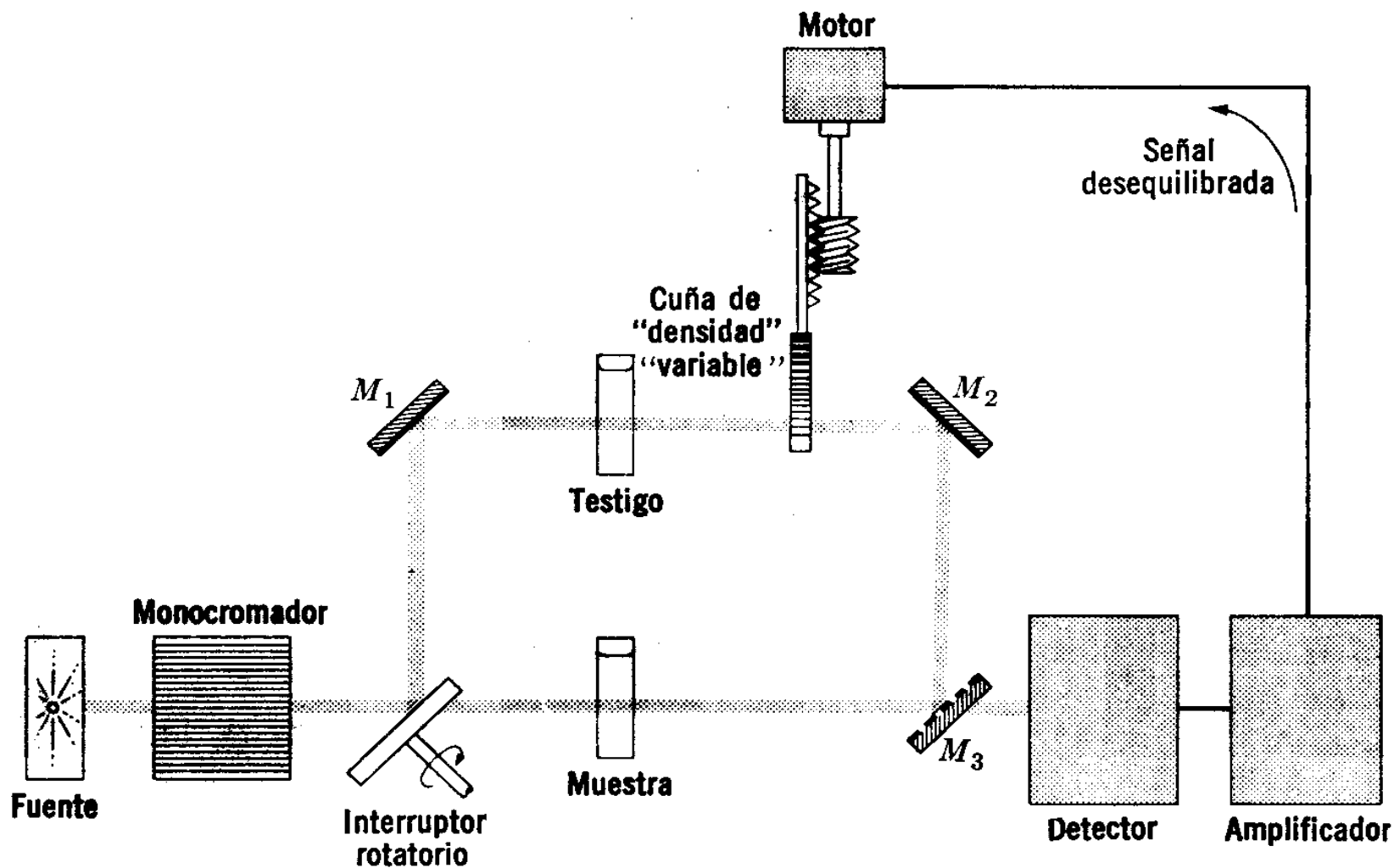


FIG. 7-13. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de doble haz y de diseño de cero óptico. Se utiliza un servomotor para lograr el equilibrio automático.

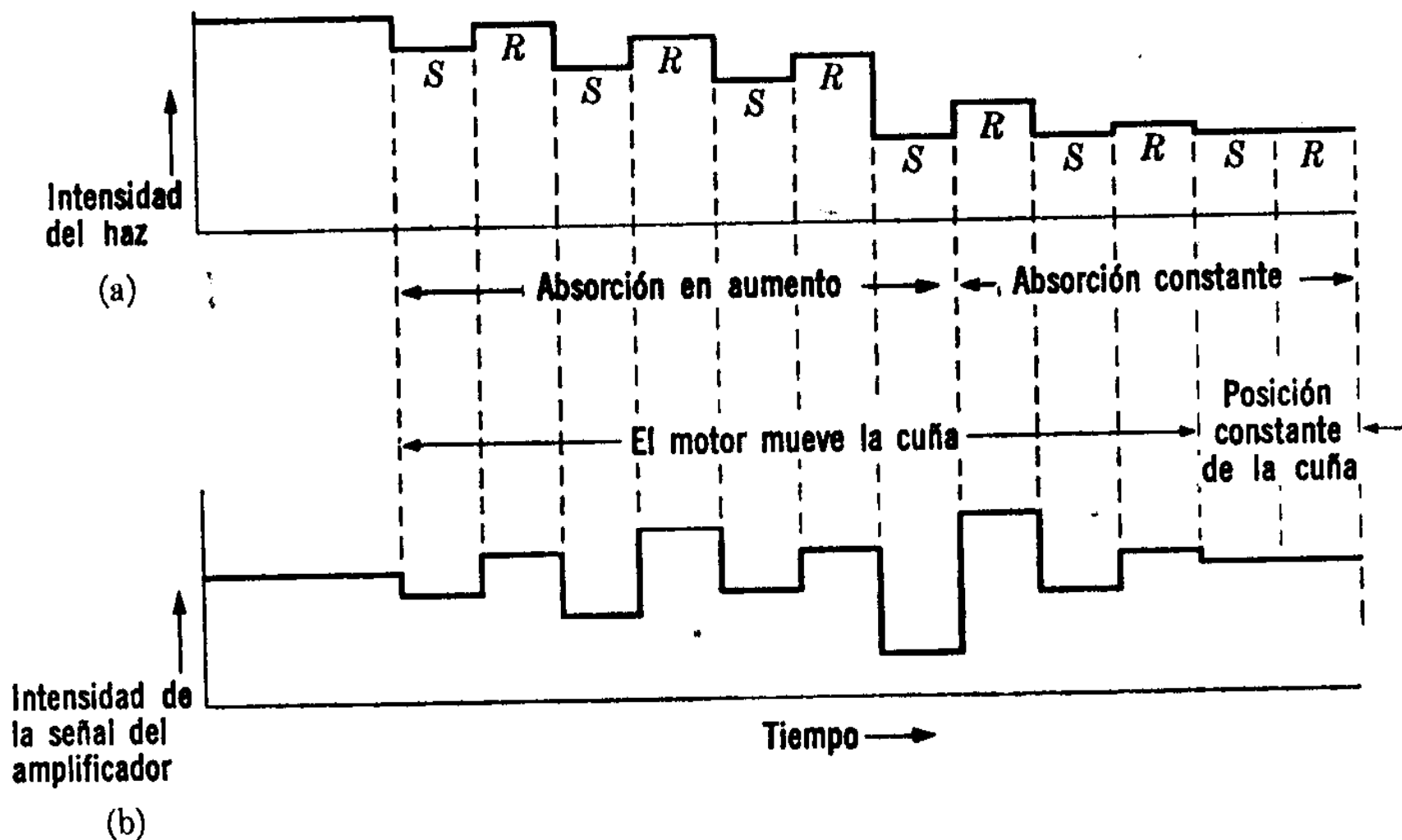


FIG. 7-14. Señales en un espectrofotómetro del tipo de doble haz y de cero óptico. *a*) Intensidad del haz en el detector, *b*) señal no equilibrada del amplificador al motor de la cuña. S, haz de la muestra y R, el haz de referencia.

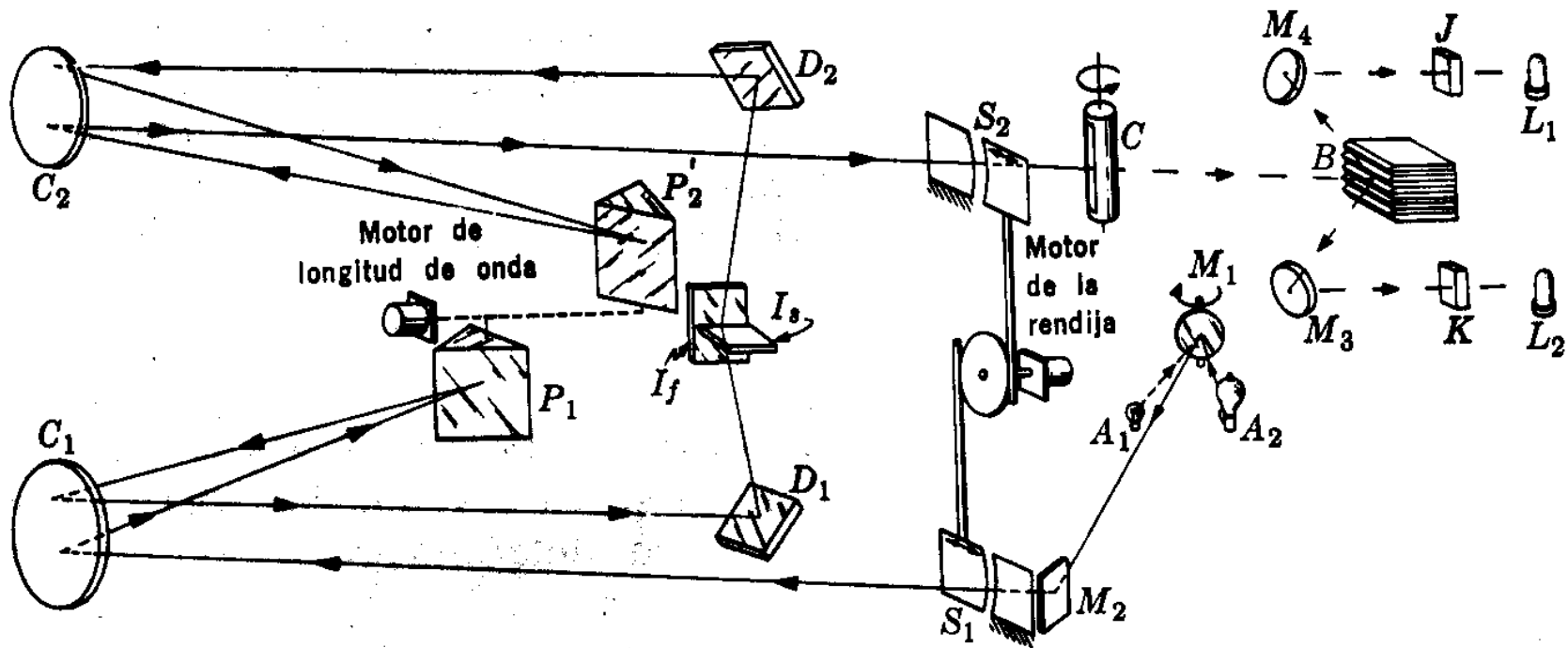
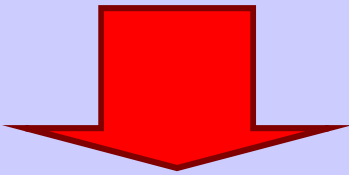


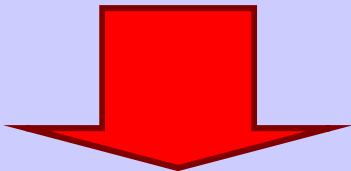
FIG. 7-15. Dibujo esquemático de los elementos ópticos de un espectrofotómetro de haz doble, automático y de registro, el Spectracord Modelo 4000 de Perkin-Elmer. Puede utilizarse en la cercana ultravioleta, la visible y la cercana infrarroja, intercambiando las fuentes y los detectores. Nótese el doble monocromador con dos prismas de Littrow P_1 y P_2 , los espejos colimadores C_1 y C_2 , los espejos de superficie frontal D_1 y D_2 y las rendijas S_1 y S_2 . Una lámpara de tungsteno A_1 o una de Nester A_2 (UV), pueden servir como fuente. El interruptor C corta el haz 50 veces por segundo y una serie de espejos muy pequeños, B , divide el haz para ser colimado por M_3 y M_4 y para que pasen a través de la celda de referencia K y la de muestra J , antes de la incidencia sobre los tubos fotomultiplicadores L_1 y L_2 . En la zona cercana infrarroja, los detectores son sustituidos por celdas de sulfuro de plomo. (Por cortesía de Perkin-Elmer Corp.)

**Fuente
de luz**

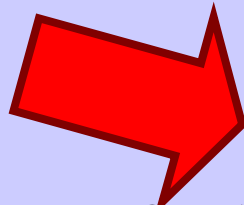
*Esquema lineal de la
Instrumentación óptica*



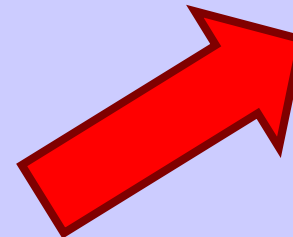
**Sistema
dispersivo**



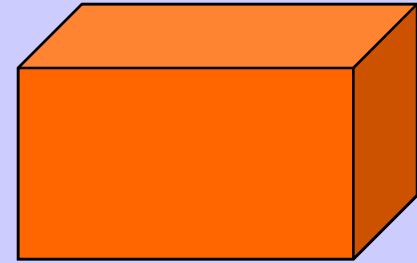
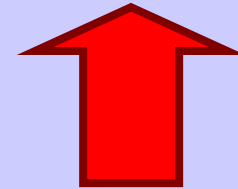
celdas



**Foto
detector**

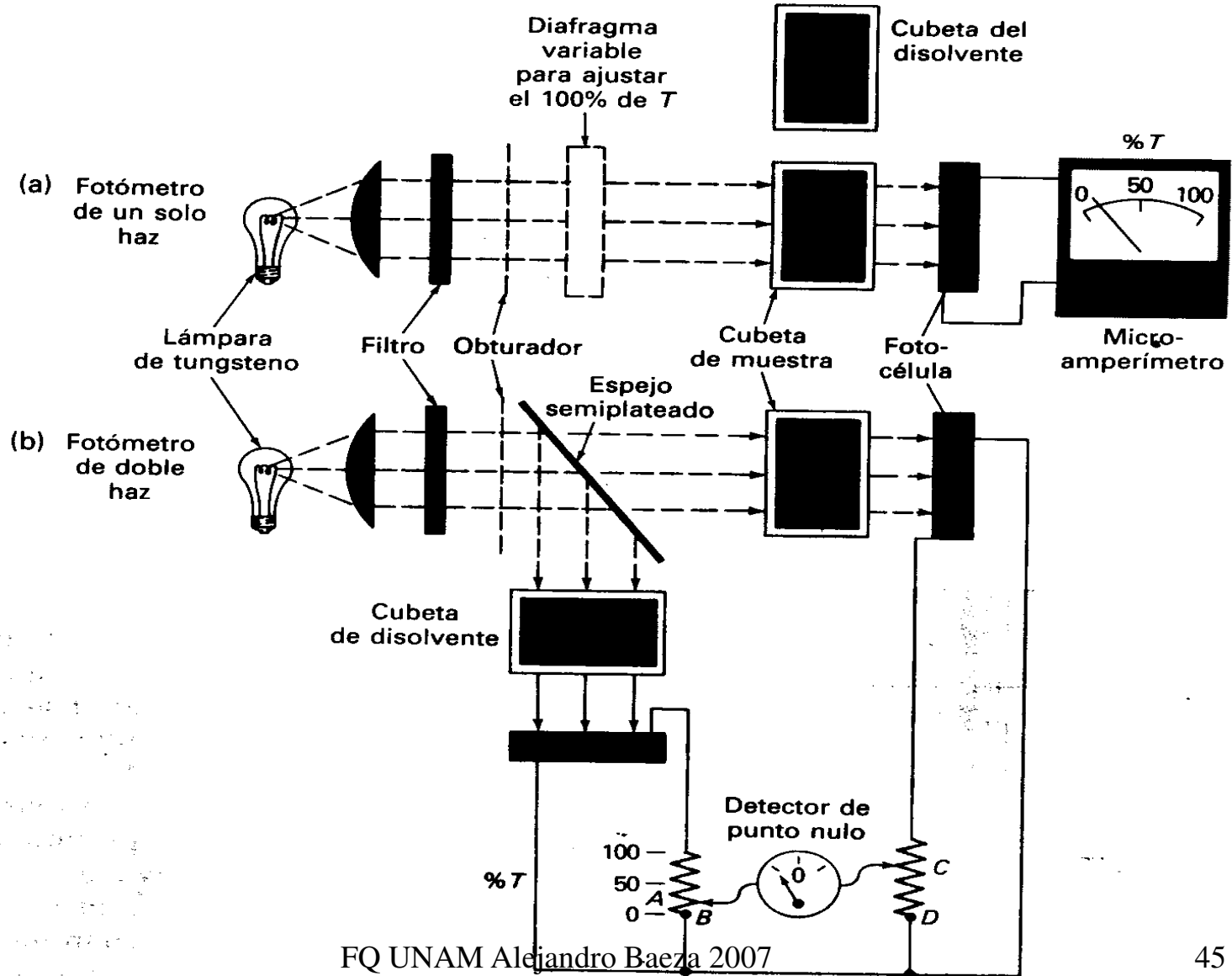


**Captura de
datos**



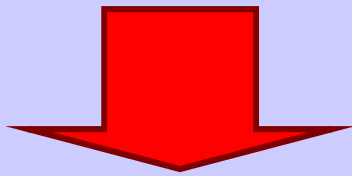
(5)

INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR

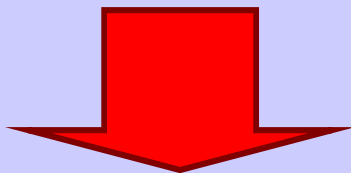


Fuente de luz

Esquema lineal de la Instrumentación óptica



Sistema dispersivo



celdas

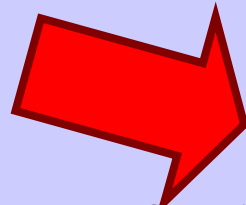
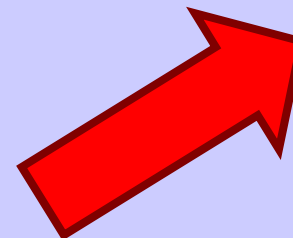
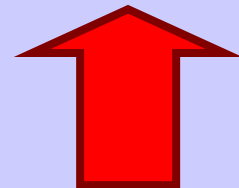


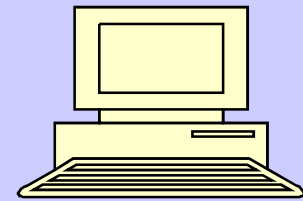
Foto detector



Captura de datos



Procesador datos



(6)

**Determinación del pT por medición microfotométrica de bajo costo.
Ejercicio práctico 1**

Alejandro Baeza⁽¹⁾, Adrián de Santiago⁽²⁾, Juan Manuel Martínez⁽²⁾

(1)Departamento de Química Analítica, Química Instrumental I. Sem. 1-97

(2) Programa “Jóvenes a la Investigación”

Introducción.

Al hacer incidir un haz de luz *monocromática* de intensidad incidente I_0 , a través de una disolución que contiene un *i-ésimo* analito de concentración $[i]$, durante una longitud de paso óptico l , la intensidad de la luz en cualquier punto del paso óptico de la disolución es una función de $[I]$ y de l , y dicha función tiene la forma de una diferencial total ^[1]:

$$dI = (\partial I / \partial l)_{[i]} dl + (\partial I / \partial [i])_l d[i] \quad (1)$$

para $[I] = \Phi_i C_0$

De acuerdo a la ley de Lambert:

$$(\partial I / \partial l)_{[i]} = -k_l I$$

y de acuerdo a la Ley de Beer y de Bouger:

$$(\partial I / \partial [i])_l = -k_{[i]} I$$

Sustituyendo las respectivas proporcionalidades de Lambert-Beer-Bouger en la ecuación diferencial (1), y multiplicando por -1 ambos miembros de la ecuación:

$$-dI = k_l I dl + k_{[i]} I d[i] \quad (2)$$

Si la ecuación (2) se divide entre I:

$$\frac{-dI}{I} = k_l dl + k_{[i]} d[i] \dots \dots \dots (3)$$

Esta ecuación (3) se integra desde $l=0$, $[i]=0$ cuando $I=I_0$, hasta $l=l$ y $[i]=[i]$ cuando $I=I$:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{(0,0)}^{(l,[i])} k_l dl + k_{[i]} d[i] \dots \dots \dots (4)$$

El término de la derecha de la ecuación 4 es una línea integral que de acuerdo al *teorema de Green*^[2], se reduce a:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \int_0^{[i]} \left(\frac{dk_l}{d[i]} - \frac{dk_{[i]}}{dl} \right) dl d[i] \quad (5)$$

Si k_1 y $k_{[i]}$ son funciones lineales de $[i]$ y de l , respectivamente, la ecuación anterior se convierte en:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \int_0^{[i]} (k_1 - k_2) dl d[i] \quad (6)$$

donde k_1 y k_2 son constantes definidas por $dk_l/d[i]$ y $dk_{[i]}/dl$, respectivamente. Resolviendo la integral y reorganizando $(k_1 - k_2) = K$, entonces se obtiene la conocida ley de Lambert-Beer-Bouguer:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kl[i]$$

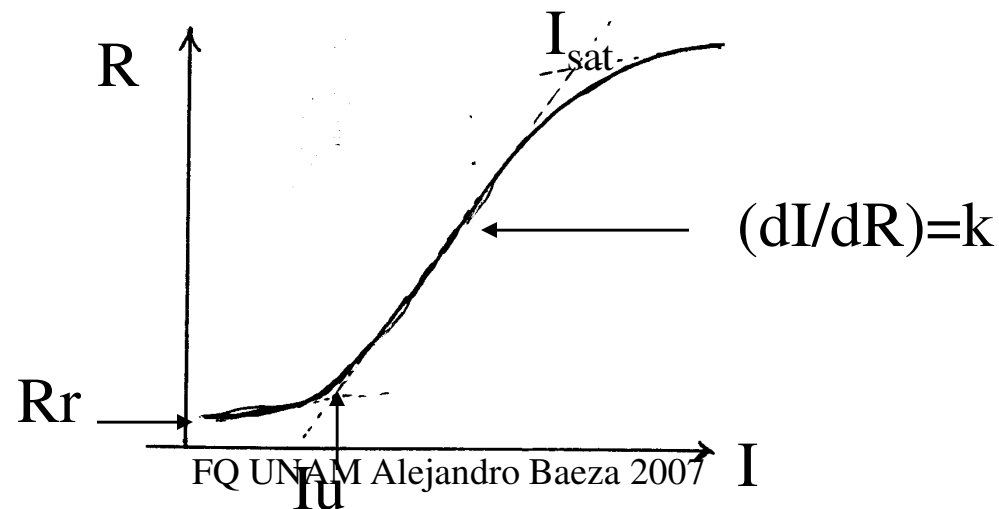
La relación I/I_0 se puede determinar experimentalmente si se mide la respuesta de un detector sensible a la luz. Los fotodetectores usados en fotocolorimetría proporcionan una respuesta en forma de diferencia de potencial eléctrico que puede medirse con un voltímetro. Se busca que el detector responda de acuerdo a la siguiente ecuación^[3]:

$$R = R_r + k I; \quad I_u < I < I_{sat}$$

donde R_r es la *respuesta residual*, es decir la respuesta del detector a la poca luz que se filtra conocida como luz parásita; k es una constante que representa la *rapidez de respuesta lineal* del detector, dR/dI ; I_u es la *intensidad umbral*, esto es, la mínima cantidad de luz que genera una respuesta lineal del detector; I_{sat} es la *intensidad de saturación*, es decir la máxima cantida de luz que proporciona una respuesta lineal y se caracteriza por $(dR/dI) \rightarrow 0$.

Un detector adecuado para fotocolorimetría o para espectrofotometría es aquel que presente las siguientes características fueran: $R_r \cong 0$, $I_u \cong 0$, $I_{sat} \uparrow$ y $k \uparrow$.

Un detector adecuado para fotocolorimetría o para espectrofotometría es aquel que presente las siguientes características fueran: $R_r \cong 0$, $I_u \cong 0$, $I_{sat} \uparrow$ y $k \uparrow$.



La determinación del cociente I/I_0 , conocido como *transmitancia*, T , puede efectuarse experimentalmente si se determina R_r (la respuesta con la luz apagada), R_0 (la respuesta de disolución *blanco o medio reaccional*) y R_i (la respuesta de la disolución del analito absorbente (concentración molar $[I]$)), ya que:

para el *blanco*:

$$I_0 = \frac{R_0 - R_r}{k}$$

para la disolución de analito absorbente:

$$I_i = \frac{R_i - R_r}{k}$$

entonces es posible **determinar** el *parámetro adimensional* T , conocido como *transmitancia*, por medio de la **medición** de la respuesta R del detector, de la siguiente manera:

$$T = \frac{I_i}{I_0} = \frac{R_i - R_r}{R_0 - R_r}$$

entonces es posible **determinar** el *parámetro adimensional T*, conocido como *transmitancia*, por medio de la **medición** de la respuesta R del detector , de la siguiente manera:

$$T = \frac{I_i}{I_o} = \frac{R_i - R_r}{R_o - R_r}$$

Este trabajo práctico tiene como propósito demostrar que con instrumentación sencilla es posible determinar el parámetro adimensional T y con éste, un segundo parámetro adimensional, $-\log T$, es decir el **pT**, conocido comunmente como *absorbancia*^[4]:

$$A = -\log T = pT$$

La absorbancia o pT se asocia a los valores de concentración de disoluciones estándar para obtener una gráfica llamada *curva de calibración* ($pT=f(C)$), la cual puede usarse para calcular , por interpolación, la concentración del analito absorbente en muestras de concentración desconocida, al determinar también el parámetro adimensional pT de dicha muestra^[5].

INSTRUMENTACIÓN QUÍMICA

H. A. STROBEL

