

TÉCNICAS PARA LA MANIPULACIÓN DE MUESTRAS EN ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Prof. Silvia Mendoza A.

La espectroscopia Infrarroja es una técnica analítica utilizada en la identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, de ahí la importancia para la manipulación de la muestra dependiendo de su estado físico (líquido, sólido o gas).

La preparación de las muestras debe basarse en el criterio del químico, que aplicará la técnica adecuada para obtener la información. En la práctica, unos métodos se usan más que otros, a continuación se mencionaran las distintas técnicas para adquirir un conocimiento de los procedimientos básicos, de sus aplicaciones y limitaciones.

MUESTRAS SÓLIDAS

Pueden prepararse de la siguiente forma:

- *Pastilla (NaCl, KBr o CsI)
- *Película
- *Suspensión
- *Disolución

Pastilla

Para la preparación de una pastilla se debe tener la muestra seca, se coloca en un mortero de ágata de 2 a 3mg, se muele perfectamente hasta que quede adherida a las paredes del mortero, después se agrega el haluro que puede ser polvo de NaCl o KBr o CsI secos (30 mg aproximadamente) y se procede nuevamente a pulverizar hasta que quede perfectamente homogenizado. Esta mezcla se comprime en una pastilladora a suficiente presión, para obtener una pastilla transparente. El NaCl, KBr y CsI son haluros alcalinos que a altas presiones forman una pastilla transparente, el NaCl absorbe a partir de 600 cm^{-1} , el KBr absorbe a partir de 400 cm^{-1} y el CsI es transparente de 4000 a 200 cm^{-1} . La técnica de pastilla ofrece ciertas ventajas sobre otras técnicas, pero también algunos inconvenientes que se deben considerar, los haluros que se usan deben ser de alta transmitancia para la totalidad del intervalo espectral, una baja presión de sinterización, una fácil disponibilidad en estado puro, una estabilidad química y un índice de refracción muy próximo al de la mayoría de los compuestos a estudiar. Las desventajas son que estos haluros son higroscópicos (deben estar siempre en la estufa a más de 100°C), otra desventaja es que el compuesto no está realmente disuelto en estos haluros produciendo dispersión de la radiación por lo que no hay reproducibilidad en el espectro ya que puede variar la intensidad y la posición de las bandas. Además de estos haluros también podemos utilizar Teflón y espuma de poliestireno de baja densidad.

Película

Si la muestra a examinar es un sólido de bajo punto de fusión, es posible calentar (no más de 100°C) con cuidado sobre papel aluminio la muestra entre dos ventanas (NaCl, KBr o CsI) en una estufa o parrilla, hacer presión entre ambas para que quede una película delgada.

Suspensión

Polvos o sólidos reducidos a partículas pequeñas pueden estudiarse como una pasta delgada. Una pequeña cantidad de muestra seca (aproximadamente 5 mg) es pulverizada en un mortero de ágata en un polvo muy fino, hasta que este bien adherido a las paredes del mortero. Se añaden unas gotas de Fluorolube o Nujol para formar la suspensión y se homogeniza hasta que se obtiene una pasta uniforme. Con una espátula se toma un poco de la pasta y se coloca en una ventana de NaCl, KBr o CsI. Con otra ventana se comprime para obtener una película muy delgada, se colocan en un soporte de celda apropiado y se procede al registro del espectro. Los compuestos que se usan para preparar la suspensión son: aceite mineral (Nujol), perfluorokeroseno, clorofluorocarbono (Fluorolube) y el hexaclorobutadieno. Esta técnica requiere que el tamaño de partícula del sólido suspendido sea menor que la longitud de onda del haz de infrarrojo, si no se cumple esta condición, se pierde una parte de la radiación por dispersión.

Disolución

Esta técnica permite eliminar las interacciones intermoleculares que pueden tener la preparación de la muestra por pastilla o suspensión. Se utilizan celdas selladas con ventanas de diversos materiales NaCl, KBr, CsI para disolventes no-polares, AgCl, Irtran, BaF₂ para disolventes polares etc., la muestra se disuelve en un disolvente polar o no-polar dependiendo de la solubilidad del compuesto por analizar y de la celda que se tenga, ya que no puedo utilizar etanol si la celda es de NaCl; se introduce con una pequeña jeringa de vidrio o con una pipeta Pasteur de abajo hacia arriba para evitar que se formen burbujas ya que es indispensable que este perfectamente llena con la disolución que se va analizar, existen diferentes espesores (0.01mm, 0.015mm, 0.035mm, 0.1mm, etc.) por lo que se recomienda utilizar los más pequeños para tener más cantidad de muestra que de disolvente. El inconveniente que presenta esta técnica es que el disolvente tiene bandas de absorción así como el material de la celda, por lo que se recomienda utilizar más de un disolvente. Las principales ventajas de trabajar con disoluciones es la facilidad de preparación de la muestra, la uniformidad de la dispersión del soluto y la posibilidad de fijar la concentración y el espesor de la celda.

Es necesario tener mucho cuidado con la limpieza de este tipo de celdas ya que hay que evitar que se formen precipitados dentro de ella, no utilizar disolventes que no sean de grado espectroscópico, no dejar disoluciones en ella. Se recomienda limpiar muy bien con el disolvente que se haya empleado para la disolución y registrar su espectro para verificar que esta limpia.

Para un análisis cuantitativo se utilizan estas celdas selladas y se recomienda calcular el espesor de la celda por el desgaste normal de éstas, para ello se utilizan las franjas de interferencia originadas por la variación del índice de refracción de las ventanas y del espacio de aire entre las ventanas.

$$t = \frac{5N}{\bar{v}^2 - \bar{v}_1}$$

t= espesor de la celda en mm.

N= la cantidad de ondas completas

\bar{v} = número de onda

MUESTRAS LÍQUIDAS

*Película

*Disolución

Película

Esta técnica se utiliza cuando queremos examinar directamente un líquido. Una gota del compuesto líquido puro se coloca entre dos ventanas (NaCl, KBr o CsI) se hace una fuerte presión para que quede una película delgada se coloca en su soporte y se realiza el registro del espectro. Para polímeros, resinas y sólidos amorfos se puede disolver en disolventes volátiles no polares, por el material de la ventanas, se coloca varias gotas de esta disolución en la ventana y se espera para que se evapore el disolvente. Muchas veces es necesario realizar un análisis infrarrojo a varios líquidos pero en las mismas condiciones en estos casos se puede utilizar celdas sellas con espesor fijo que pueden ser de 0.01 mm, 0.015 mm, 0.035 mm, 0.1mm, etc. También para líquidos volátiles o para sustancias de viscosidades bajas.

Es importante conocer los métodos de pulimento de las celdas de haluros (NaCl, KBr, CsI), ya que por su constante uso, humedad y otros causas externas se van desgastando o deformando y es necesario pulirlas para su uso. El desbaste grosero se realiza muy bien con papel de lija del número 200, ésta debe estar con unas gotas de etanol. El desbaste de la celda se realiza con movimientos en forma de ocho, cuando la superficie del corte se ha suavizado, se interrumpe el desbaste con el papel del número 200 o papel filtro.

Un desbaste posterior con papel similar del número 600 conducirá a una superficie más fina. Hay que

precisar, asimismo, que el movimiento debe ser con movimientos en ocho como anteriormente se mencionó. Si la celda sólo esta opaca para pulirla sólo se requiere un papel filtro humedecido con agua o etanol, se pule en forma de ocho.

Disolución

Por medio de esta técnica permite que las bandas se presenten mejor definidas ya que no hay interacciones intermoleculares. Se utilizan celdas selladas con ventanas de diversos materiales NaCl, KBr, CsI, etc para disolventes no-polares, AgCl, Irtran, BaF₂ etc para disolventes polares., la muestra se disuelve en un disolvente polar o no-polar dependiendo de la solubilidad del compuesto por analizar y de la celda que se tenga, ya que no se puede utilizar etanol si la celda es de NaCl; se introduce con una pequeña jeringa de vidrio o con una pipeta Pasteur de abajo hacia arriba para evitar que se formen burbujas ya que es indispensable que este perfectamente llena con la disolución que se va analizar, existen diferentes espesores (0.01mm, 0.015mm, 0.035mm, 0.1mm, etc.) por lo que se recomienda utilizar los más pequeños para tener más cantidad de muestra que de disolvente. El inconveniente que presenta esta técnica es que el disolvente presenta bandas de absorción así como el material de la celda, por lo que se recomienda utilizar más de un disolvente. Las principales ventajas de trabajar con disoluciones es la facilidad de preparación de la muestra, la uniformidad de la dispersión del soluto y la posibilidad de fijar la concentración y el espesor de la celda.

Si una celda origina conjuntos pobres de ondas, esto supone una falta de paralelismo de las ventanas de las celdas, o que las ventanas no son planas. También resultan conjuntos pobres en ondas después de una utilización prolongada de las celdas cuando la superficie de las ventanas se han deteriorado por disolventes o humedad. En estos casos, el espesor de las celdas pueden determinarse como se mencionó en la parte de preparación de un sólido en disolución

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLEXION INTERNA.

La espectroscopia infrarroja de reflexión interna es una técnica que permite la obtención de espectros de infrarrojo de muestras que presentan alguna dificultad, como son los sólidos de limitada solubilidad, fibras, pastas, adhesivos, polvos, etc., éstos se pueden utilizar tanto para el análisis cualitativo como cuantitativo.

La reflexión de la radiación es de cuatros tipos: reflexión especular, reflexión difusa, reflexión interna y reflexión total atenuada (ATR). La reflexión especular se observa cuando el medio reflectante es una superficie uniformemente pulida. En este caso el ángulo de reflexión es idéntico al ángulo de incidencia de la radiación. Si la superficie contiene una sustancia capaz de absorber radiación del infrarrojo., la intensidad relativa de la reflexión es menor en las longitudes de onda donde la superficie absorbe que en las longitudes de onda en las que no hay absorción.

En la reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando el haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente molido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Cuando un haz de radiación pasa de un medio más denso a otro menos denso, se produce la reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia, más allá de cierto ángulo crítico, la reflexión es completa. Teórica y experimentalmente se ha demostrado que durante el proceso de reflexión el haz se comporta como si penetrara en el medio menos denso antes de reflejarse. La profundidad de penetración, que puede ser desde una fracción de longitud de onda a varias longitudes de onda, depende de la longitud de onda, del índice de refracción de los dos materiales, y del ángulo del haz con respecto a la interfase. La radiación que penetra se denomina **onda evanescente**. Si el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, se produce una atenuación del haz a las longitudes de onda de las bandas de absorción. Este fenómeno se conoce como reflectancia total atenuada (ATR)

BIBLIOGRAFÍA:

Conley R.T.
Espectroscopia Infrarroja
Ed. Alambra (1979)

Osland R.C.J.
Principles and Practices of Infrared Spectroscopy
Published by Pye Unicam Ltd.
2da Ed. (1985)

Skoog, Holler and Nieman
Principios de Análisis Instrumental
McGraw-Hill
Quinta Ed. (2001)