



La espectroabsorciometría y sus modernas aplicaciones analíticas

Por el

DR. F. SIERRA JIMENEZ

Catedrático de la Facultad de Ciencias

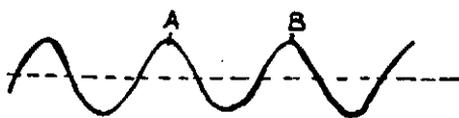
Nadie ignora que cuando se hace pasar la luz a través de un medio más o menos transparente (lámina, sustancia líquida o disolución), la radiación emergente no tiene, en general, las mismas características que poseía la incidente. De una manera análoga, también la luz reflejada por un objeto puede diferenciarse profundamente de la luz primitiva. Esto se debe a que los átomos y moléculas del medio modificador absorben parte de la energía radiante, que se emplea en desplazar electrones del nivel energético normal a niveles más altos o exteriores; y, cuando recuperan su nivel normal, devuelven la energía en forma cinética, calorífica o como luz de frecuencia menor.

Refiriéndonos en este trabajo a la absorción por refracción, recordaremos que el valor de ésta, aparte de depender de la naturaleza específica del medio atravesado, varía según las características de la luz empleada. Por esto, si hacemos pasar, no una radiación simple, sino un haz compuesto de distintas radiaciones, por ejemplo luz blanca, a través de ciertas sustancias, la absorción que se produce, aunque positiva para todas las luces del haz, tiene un valor distinto para cada una de ellas. Así que una disolución atravesada por luz blanca podrá aparecer visualmente de un cierto color porque absorba preferentemente una mayor proporción



de la energía de algunas de las radiaciones que integran la luz compuesta, dejando pasar, por el contrario, la mayor parte de la energía radiante correspondiente a las restantes.

En el espectro de la luz emergente puede comprobarse la presencia de bandas negras (bandas de absorción) correspondientes a las radiaciones que faltan. Si estas bandas son lo suficientemente estrechas para que se puedan considerar como rayas (caso de la absorción de la luz por el vapor de sodio), puede deducirse por la posición que ocupan en el espectro la medida de las longitudes de onda de las radiaciones que faltan. Más, de ordinario, en la absorción por líquidos y mezclas líquidas se presentan bandas propiamente dichas con extremos difusos, an-



(Figura 1)

chura variable y una negrura más o menos grande, que es medida de la intensidad de las radiaciones absorbidas.

¿Cómo se expresan numéricamente todas estas modificaciones de las radiaciones primitivas?

Para una luz monocromática no modificada (no polarizada), como la representada gráficamente en la figura 1, basta con las tres características siguientes: velocidad, longitud de onda e intensidad.

La *velocidad* c en el vacío de cualquier radiación tiene por valor 3×10^8 ms. por segundo. Este número tiene suficiente aproximación con fines espectroscópicos para que pueda considerarse como valor correcto de la velocidad de la luz, sea cual fuere el medio.

La *longitud de onda* λ , o distancia entre los nodos, es la constante más característica de la radiación. También se emplea en su lugar el número de nodos por centímetro, es decir, el valor de $1/\lambda$, que se conoce con el nombre de número de ondas cms^{-1} y se representa por ν' . Es, pues, un valor derivado de λ . También se usa mucho otra constante derivada de c y de λ ; nos referimos al número de ν de nodos que pasan por segundo por un punto fijo, a cuya constante se le denomina frecuencia. Las relaciones de interdependencia, por consiguiente, se expresarán por la igualdad: $1/\lambda = \nu' = \nu/c$.

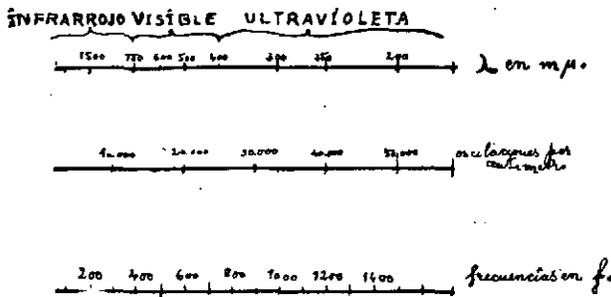
Las unidades adoptadas difieren según los dominios en que se utilicen. En el capítulo de los espectros de emisión se utiliza corrientemente para medir las longitudes de onda la unidad llamada angström. Como es sabido, esta unidad vale 10^{-8} cms. En el campo de los espectros de

absorción, las medidas sobre longitudes de onda no tienen hasta el presente una precisión que justifique unidad tan pequeña. Por eso se adopta una unidad diez veces mayor si se trata de radiaciones del espectro visible, es decir, la milimicra o milimicrón (10^{-7} cms.) $m\mu$ para luces entre $400 m\mu$ y $750 m\mu$. Por encima de $750 m\mu$, es decir, en los dominios del infrarrojo, se utiliza una unidad mil veces mayor por un motivo análogo; se emplea el micrón (10^{-4} cms.) μ

En las representaciones gráficas se reemplaza a veces la longitud de onda por las oscilaciones por centímetro.

Respecto a las frecuencias, y por ser muy elevada la velocidad de la luz, se suelen expresar en número de fresnels. Un fresnel f es el número de vibraciones, no por segundo, sino por 10^{-12} segundos. La figura 2 presenta estas unidades ópticas en escalas comparables.

La *intensidad* luminosa es el flujo luminoso transportado por un haz cónico referido a la unidad de ángulo sólido, entendiéndose por



(Fig 2)

flujo luminoso la cantidad de energía radiante transportada por el haz en la unidad de tiempo. Pero el valor absoluto de la intensidad de las radiaciones no importa en Absorciometría; solamente interesa y se mide la pérdida de energía radiante en la absorción por refracción, que depende del medio y de la longitud de onda de la luz empleada.

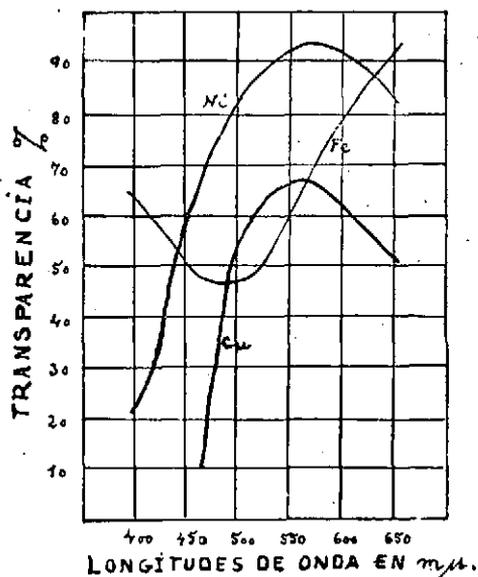
Para un medio determinado, y con una radiación de longitud de onda dada, si representamos por I_0 la intensidad de la luz incidente y por I la intensidad de la luz emergente, es característica la relación I/I_0 de las intensidades, que se denomina transmisión o *transparencia*, y que se representa por T . Esta relación marca la mayor o menor absorción de la energía lumínica. Es práctica muy acostumbrada expresar numéricamente el porcentaje de luz transmitida, es decir, $I/I_0 \times 100$ (representado en las gráficas por $\% T$). Esta relación se corresponde en la práctica diaria de las valoraciones absorciométricas con el cociente de



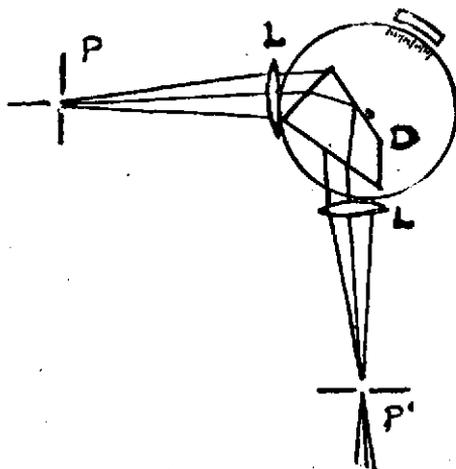
las intensidades de la luz que atraviesa, respectivamente, un medio de comparación y el que contiene la sustancia que se pretende dosificar. La célula fotoeléctrica es el aparato que mejor conviene para obtener dicha relación.

Si en lugar de una luz monocromática es un haz policromático el que atraviesa la sustancia, obtendríamos para valor de T con la célula fotoeléctrica un número estadístico sin ninguna significación física, pues, como ya hemos dicho, la absorción que corresponde a cada radiación monocromática tiene un valor distinto.

Si mediante una disposición técnica adecuada, por ejemplo con filtros de luz, aislamos sucesivamente del haz radiaciones casi monocromáticas



(Fig. 3)



(Fig. 4)

máticas que hacemos pasar por un medio determinado, el aparato fotoeléctrico nos dará la transparencia de la sustancia para cada una de aquellas radiaciones. Es lo que pone de manifiesto la figura 3, tomada de un trabajo de R. Greenburg (1), en la que están trazadas, usando agua como líquido de referencia, las curvas de *transparencia-longitudes de onda*, de las disoluciones acuosas de los compuestos originados por la reacción entre una disolución también acuosa del tiferrón (1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato disódico), con disoluciones pH-estáticas con carbonato y bicarbonato sódico, de los iones férrico (0,050 mg. en 50 ml.), cúprico (15,0 mg. en 50 ml.) y níquel (49,0 mg. en 50 ml.). En abscisas

están tomadas las longitudes de onda en $m \mu$ y en ordenadas los valores de $T \times 100$ correspondientes a aquéllas.

Ponen de manifiesto una transparencia mínima, es decir, una absorción máxima, aproximadamente para la luz de $490 m \mu$ con el compuesto de hierro (curva Fe). Esta absorción máxima corresponde justamente a la parte más oscura de la banda de absorción. En la misma gráfica pueden verse valores máximos de T de 67 % y 93 % para los compuestos de cobre (curva Co) y de níquel (curva Ni), respectivamente, con radiaciones de $550 m \mu$ y $575 m \mu$.

Como se ha visto, es diferente para las diversas radiaciones luminosas el valor correspondiente de T . ¿Cómo se comportarán a su vez los diferentes medios con una onda monocromática? Para hacer este estudio, se necesita el aislamiento de las radiaciones monocromáticas de los haces compuestos que emiten los focos luminosos. Los aparatos empleados para este fin se llaman monocromadores.

La figura 4 presenta esquemáticamente un tipo de monocromador simple de prisma. Por la estrecha hendidura P normal al plano del dibujo, y situada en el plano focal de la lente objetivo L , pasa un haz policromático procedente de un buen foco de luz (por ejemplo, la lámpara de wolframio); el haz de rayos paralelos procedente de L es dispersado por el prisma D , originando un abanico de haces paralelos monocromáticos que son obligados a converger separadamente mediante la lente L en su plano focal. En este último se forman muchas imágenes monocromáticas paralelas de la hendidura P . En este plano focal existe otra estrecha hendidura P' , también normal al plano del dibujo, que aísla la radiación monocromática que, para una determinada posición del prisma, coincide con la hendidura. Esta radiación será de una monocromaticidad tanto más perfecta cuanto más estrechas sean las hendiduras. Como se comprende, al girar el prisma siguiendo el giro de la plataforma circular que le sustenta, cambiará la onda monocromática cuyo paso permite la hendidura.

Si como interesa al químico, se desea estudiar la absorción de la energía radiante, en función de las características del medio que haya de atravesar, deberán dejarse fijas las constantes correspondientes a la luz, es decir, utilizaremos un manantial luminoso de intensidad fija, y para fijar la longitud de onda separaremos con un monocromador una radiación monocromática. Aunque los físicos nos enseñan la imposibilidad de separar radiaciones absolutamente monocromáticas, podremos aislar, como indicaremos más tarde, luces que se comporten prácticamente como poseyendo las características de aquéllas.

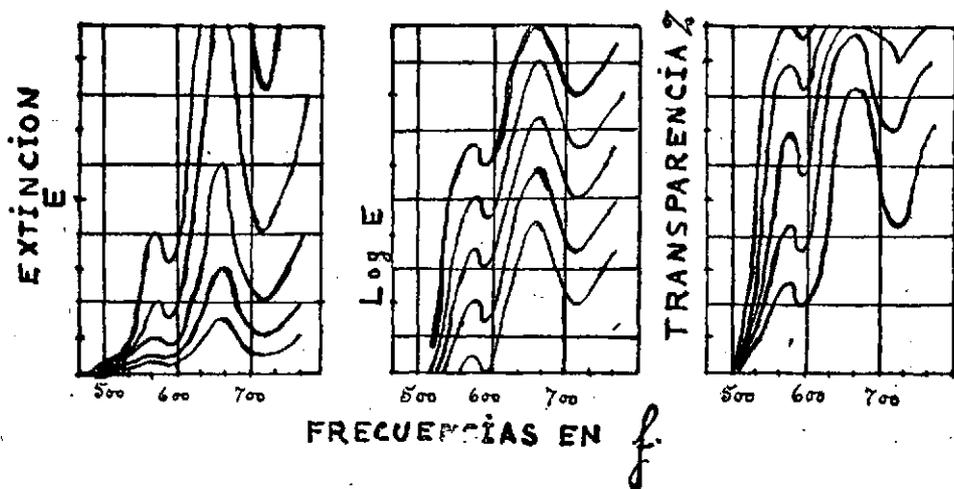
Para cualquiera de las radiaciones monocromáticas aisladas, hacién-

dolas atravesar cualquier medio permeable a la luz, tienē lugar una absorción que se rige por las leyes que, hace bastante tiempo, fueron establecidas por Lambert y por Beer, y que se compendian en la fórmula: $T = I/I_0 = 10^{-kcd}$, en la que k es una constante que sólo depende de la longitud de onda de la radiación usada y de la naturaleza química del medio atravesado; c es la concentración de la sustancia absorbente y d es el espesor de la capa atravesada por la luz.

Pasando de la expresión exponencial anterior a su forma logarítmica más útil para las aplicaciones analíticas, tendremos:

$$\log 1/T = -\log_{10} I/I_0 = \log I_0/I = kcd = E \quad (a)$$

Aparece, pues, un nuevo valor, E , que se conoce con el nombre de coeficiente de extinción, densidad óptica o simplemente *extinción*.



(Fig. 5)

La fórmula $E = kcd$ para una concentración $c = 1$ y una capa atravesada de espesor $d = 1$, resulta $E = k$. Se deduce de aquí la significación física de la constante k , que queda definida, como la *extinción que corresponde a una sustancia de concentración y espesor unidad*. Es por lo que se denomina *extinción específica*.

Esta constante, al igual que otras constantes ópticas, por ejemplo el poder rotatorio, puede referirse a una molécula gramo; y del producto de k por el peso molecular del compuesto objeto de las observaciones absorciométricas nos resulta una nueva constante denominada *extinción específica molecular*, muy usada cuando se comparan los espectros de absorción de diferentes sustancias.

Respecto a las representaciones cartesianas de la absorción de la luz, puede afirmarse que no existe ningún criterio general.

Corrientemente, se representan en abscisas las longitudes de onda, como se vió en la gráfica de la figura 3. Sin embargo, en los estudios sobre la constitución de los compuestos, se usan preferentemente los valores de la frecuencia en fresnel.

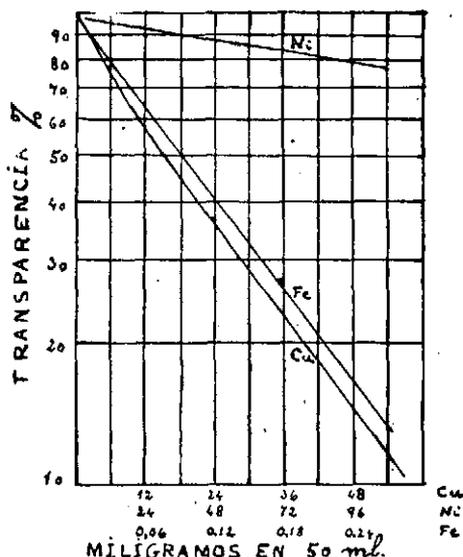
En ordenadas aparecen en la bibliografía, desgraciadamente, una multiplicidad de valores representados. Lo más corriente es representar en dicha coordenada los valores de T o de $T \times 100$. También se inscriben en ordenadas los valores de E o de $\log E$. La figura 5, tomada de un artículo de W. R. Brode (2), pone de manifiesto el aspecto distinto que presentan las gráficas de absorción de diversas disoluciones de concentraciones distintas (una gráfica para cada concentración), según los valores tomados en ordenadas. En la gráfica de la derecha, al igual que vimos en la de la figura 3, se han representado en ordenadas los valores de $T\%$; *en las de la izquierda se han tomado los valores de E* . La ventaja de utilizar los valores de E radica en la facilidad de calcular, a partir del valor de la extinción correspondiente a un espesor, la densidad óptica que corresponde a otro, pues, como se deduce de las fórmulas anteriores, la relación es lineal. Por el contrario, la transparencia no es una magnitud aditiva.

En la gráfica del centro se han tomado en ordenadas los logaritmos de E . De la expresión (a) se obtiene: $\log E = \log k - \log(cd)$, de donde se deduce que, puesto que k es función de la composición específica del medio y de la longitud de onda empleada; y el producto cd es independiente de esas características, resultará que el valor de $\log k$ definirá la forma de la curva; el término $\log(cd)$ sólo constituye, por consiguiente, un término aditivo que podríamos llamar de desplazamiento. La forma de las gráficas no depende, por tanto, ni de la concentración ni del espesor del medio; es por lo que este tipo de representación facilita mejor que ningún otro posibles comparaciones, y resulta más conveniente para los estudios relativos a la constitución de las especies y, sobre todo, para el reconocimiento analítico cualitativo. El mismo tipo de representación, e idénticas ventajas, corresponde a la inscripción de los valores de $\log k$ y $\log \epsilon$.

La lectura que proporcionan directamente los absorciómetros corresponde a los valores de T , $\log T$ o bien a los de E . Para facilitar la segunda y la tercera representación sin necesidad de cálculos cuando el aparato está graduado en $T\%$, se suele usar papel semilogarítmico. Algunos fabricantes de espectrofotómetros, como la casa Coleman, incluso nos proporcionan el papel espectrofotométrico apropiado. La figura 6 corresponde al trabajo ya citado de Greemberg (1), en el que se han

tomado en ordenadas a escala logarítmica los valores de $T\%$, con lo que resultan registrados logarítmicamente. Puede notarse que con esta representación se amplifican los valores correspondientes a los bajos porcentajes, aunque se disminuye al mismo tiempo la escala de los valores superiores.

A veces se representan en ordenadas los valores de $E \times 100$. El símbolo $E_{1\text{cc}}^{1\%} (\times 10^2)$ que se está usando recientemente en la bibliografía, para denominar a las ordenadas, tomándose en abscisas las longitudes de onda, indica que se han representado multiplicados por 100 los valores de la constante k que corresponde a cada luz monocromática, cuando atraviesan una disolución de concentración igual al 1 por 100, contenida en una cubeta de un centímetro de espesor. Con esta interpretación, si



(Fig. 6)

se fija la concentración del 1 por 100 como valor unidad, sería más correcto escribir la fórmula anterior con el símbolo $k_{1\text{cm}}^{1\%} \times 100$. Como nuestro deseo es informar al lector de las representaciones usadas y no tratamos de proponer ninguna reforma, presentamos a continuación la notación más correcta, tal como la presenta la bibliografía, para el coeficiente específico de extinción. Tal es, por ejemplo, la siguiente:

$$E_{1\text{cm}}^{1\%} (440 \text{ m } \mu, \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}, 5 \text{ m } \mu, 18^\circ) = 776$$

Significa el valor espectrofotométrico de k a 18° , correspondiente a una disolución alcohólica al 1% de la sustancia que se mide, contenida

en una cubeta de 1 cm. de espesor y usando filtro de luz de $440 \text{ m } \mu$ con una anchura máxima de banda de $5 \text{ m } \mu$.

Esta representación es semejante a la que se usa para registrar los valores rotatorios. Y, como con las constantes rotatorias, también en Absorciometría es posible obtener el valor c de la concentración de la sustancia ópticamente absorbente, a partir del valor del coeficiente específico de extinción previamente conocido y de la lectura experimental de E en el aparato. En efecto, de la fórmula (a) de la página 58 se de-

duce: $c = \frac{E}{k \cdot d}$. Sin embargo, aunque es posible que en muchos casos

podamos contar con valores absolutos de k que permitan aplicar la última fórmula, es indispensable que hayan sido obtenidos con aparatos de precisión, y que para la determinación de E se use el mismo espectrofotómetro con que se midió el coeficiente de extinción específica, o, en todo caso, que se contraste el absorciómetro con un aparato de garantía como el que sirviera para la inscripción de k en las tablas de constantes.

A causa de todos estos requisitos, y puesto que no en todos los laboratorios se dispone de absorciómetros de precisión que, por utilizar monocromadores, permitan operar con radiaciones monocromáticas de menos de $5 \text{ m } \mu$ y aun de $1 \text{ m } \mu$ de espesor de la banda de absorción, es más práctico y conveniente construir previamente la curva de calibrado.

La curva de calibrado se traza midiendo los valores de E correspondientes a muestras que contengan cantidades conocidas del cuerpo que después se va a valorar. El medio en que se disuelvan deberá presentar características análogas a las de la disolución problema. Los valores de E serán llevados en ordenadas y los correspondientes de c en abscisas.

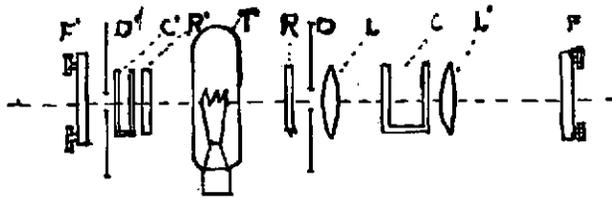
Así la figura 6 presenta tres gráficas de *transparencia-concentración*, en cuyas ordenadas están tomados los valores de T a escala logarítmica, correspondientes para cada línea a los valores de la concentración respectiva, en abscisas, del compuesto formado por el tiferrón con el ión metálico marcado en la curva. Como puede observarse, las líneas son rectas para el hierro y para el níquel, aunque no puede considerarse de esta forma la correspondiente al cobre. Y como de la fórmula (a) se deduce que tanto la extinción E como los valores de $\log T$ son proporcionales a c , al no ser rectas las gráficas *transparencia-concentración*, puede concluirse que no se cumple la ley de Lambert-Beer. Esto puede ser debido a modificaciones en la composición estructural del compuesto. Puede significar formación de nuevo complejo, hidrólisis, isomería, equilibrio iónico de tipo tautómero, solvatación, asociación molecular o polimeración, etc.

Aunque la ley de Lambert-Beer no se cumpla a lo largo de toda

la gráfica, se han tomado trozos de ella en cuyo intervalo se verifica prácticamente. Es decir, en muchas ocasiones ha sido posible realizar las valoraciones entre ciertos límites de concentración.

En otros casos se han podido hacer las medidas con luz de otra longitud de onda, distinta de aquélla para la cual presenta la disolución la absorción máxima. Así Joe, J. H., y Barton, C. J. (3), estudiando el cambio de absorción que se origina al variar la concentración de amoníaco en la clásica reacción de formación del complejo cupri-ammónico, tan usado en colorimetría para la dosificación de cobre, dedujeron que dicha absorción aumenta con la concentración en NH_3 . E indicaron que si en lugar de luz de $620 \text{ m}\mu$, que es la onda para cual se produce el máximo de absorción en las condiciones habituales, se emplea la de $560 \text{ m}\mu$, se obtienen iguales transparencias con dos disoluciones de Cu^{++} que contengan 100 partes por millón de dicho ión y concentraciones amoniacaes entre 0,4 M. y 2,5 M.

Habiendo mencionado hasta aquí lo concerniente a las represen-



(Fig. 7)

taciones espectrométricas de absorción, indicaremos ahora someramente los aparatos que se utilizan y la técnica de las medidas.

El esquema de la figura 7 corresponde al excelente absorciómetro Spekker, de la casa Hilger. En el dibujo indicado, *T* es una lámpara de filamento de wolframio que ilumina a un tiempo las partes del aparato colocadas a su derecha y a su izquierda; a la derecha se tiene el filtro de luz *R*, la abertura calibrada variable *D*, la lente *L*, que forma un haz paralelo de luz que atraviesa la cubeta *C*, donde se coloca la disolución objeto del análisis, y la lente *L'*, que forma una imagen del filamento de la lámpara sobre la célula fotoeléctrica medidora. En la parte izquierda del aparato se tiene un filtro *R'* (de las mismas características que el *R*), la cubeta *C'*, el diafragma sin calibrar *D'* y la célula fotoeléctrica de compensación *F'*. El sistema de lentes y la colocación del filamento de la lámpara centrado en el eje permiten la formación de una imagen completa del mismo en las células fotoeléctricas para cualquier valor de las aperturas. Las dos células fotoeléctricas están montadas en oposición con un galvanómetro, cuyo esquema no hemos presen-

tado; las medidas se realizan utilizando este último aparato como instrumento de cero.

La apertura variable está graduada de tal forma, que, si para una abertura dada, la luz que la atraviesa es l/n de la que dejaría pasar si estuviera completamente abierta, el aparato proporcionará una lectura m tal, que $m = \log. n$. De esta forma, se obtienen valores proporcionales a la extinción que, como ya sabemos, son una función lineal de la concentración de la disolución.

En las absorciometrías minerales se procede de la siguiente manera: se llena de agua destilada la cubeta D y se cierra la abertura del diafragma no calibrado; se colocan los filtros iguales R y R' , llenando también la cubeta C con agua destilada. Se hace girar el tambor circular de la abertura variable, no hasta que ésta quede cerrada, sino hasta que su indicador marque 1; porque de esta forma nos situamos en las condiciones de máxima precisión respecto a las indicaciones. Encendida la lámpara y abierto el circuito del galvanómetro, se comprobará una desviación de la aguja, que abriendo el diafragma D se puede devolver a la posición cero. Una vez que se ha realizado así la compensación, se sustituye la cubeta C por otra de igual espesor, que contenga una cantidad conocida de la sustancia, que en la muestra desconocida habrá de ser después objeto del análisis. Para devolver a la posición cero la aguja del galvanómetro, se abre la abertura calibrada hasta conseguir dicho efecto.

Obtendremos una lectura que, restada de 1, será llevada como ordenada, correspondiente al valor de la concentración conocida inscrita en el eje de abscisas. Si la ley de Lambert-Beer se cumple rigurosamente, deberá ser recta la gráfica que se obtenga con los valores anteriores y con otros puntos más, determinados con otras disoluciones de concentración distinta, pero conocida. En rigor, debería bastar con dos puntos; pero la curva de calibrado se traza siempre con seis o siete puntos.

Para la dosificación de una muestra de concentración desconocida, una vez trazada la curva de calibrado, será suficiente medir el valor de E con el aparato y deducir de la gráfica la concentración buscada.

Este tipo de aparatos, que no deben llamarse colorímetros, sino absorciómetros fotoeléctricos, porque no miden color, sino absorción de la luz, constituyen por la objetividad de sus indicaciones fotoeléctricas un perfeccionamiento en relación con los antiguos fotómetros, con los que la apreciación se hacía con un aparato relativamente imperfecto cual el ojo del observador; la comparación de dos iluminaciones realizadas visualmente presenta, en efecto, un error relativo no inferior al 1%. Aparte de que con este tipo de aparatos, aun cumpliéndose la ley de Lambert-Beer, no es posible establecer con la vista diferencias exactas

cuando son muy fuertes las intensidades que se comparan. Aun para intensidades no muy fuertes, son pocos seguros los resultados obtenidos con colores correspondientes a longitudes de onda inferiores a $440 \text{ m } \mu$ o superiores a $680 \text{ m } \mu$, a causa de la sensibilidad del ojo humano, mayor entre estos límites que fuera de ellos.

Además, el factor personal tiene con los colorímetros antiguos una influencia tan importante, que dos analistas distintos obtendrían valores algo dispares, operando ambos en las mismas condiciones. Por esta causa se usan ya muy poco, incluso los aparatos visuales tan renombrados como el fotómetro de Pulfrich, que tan excelentes servicios prestaron.

Los absorciómetros fotoeléctricos, también denominados fotómetros de filtro, emplean como monocromadores los filtros de luz constituidos algunos de ellos por capas de gelatina entre láminas de vidrio. Algunos sólo tienen un juego de cuatro filtros sencillos, como el fotocolorímetro C. E. D. A. C., que lleva un filtro azul, otro verde, otro naranja y otro rojo para longitudes de onda media correspondientes a sus respectivas bandas de absorción, de $470 \text{ m } \mu$, $510 \text{ m } \mu$, $610 \text{ m } \mu$ y $560 \text{ m } \mu$. Como vemos, la anchura de estas bandas es tan grande, que el aparato presenta muy poca selectividad.

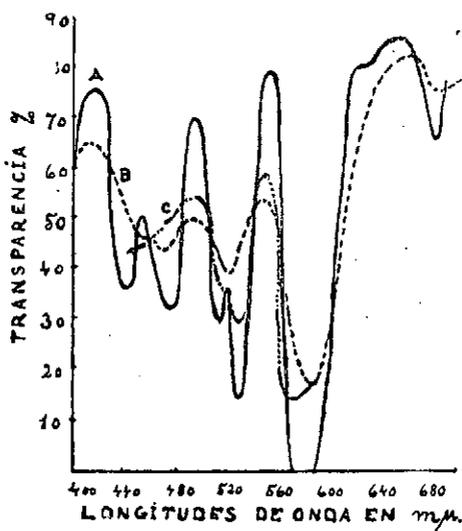
El equipo de los absorciómetros Spekker permite incluir ya a este aparato, en cierto aspecto, entre los espectrofotómetros, pues aparte de los filtros que constituyen su juego, puede contarse con otros especializados en dosificaciones particulares, y aun puede aumentarse su selectividad con el uso de los nuevos filtros de banda más estrecha que el mercado proporciona en mayor número cada día. Hasta hace poco, los filtros que llevaban aquel absorciómetro, además del que se aplica como absorbente del calor, eran los siguientes: violeta ($350\text{-}390 \text{ m } \mu$), azul ($400\text{-}440 \text{ m } \mu$), azul-verde ($450\text{-}490 \text{ m } \mu$), verde ($500\text{-}540 \text{ m } \mu$), amarillo-verde ($550\text{-}590 \text{ m } \mu$), amarillo ($600\text{-}640 \text{ m } \mu$), anaranjado ($600\text{-}640 \text{ m } \mu$) y rojo ($650\text{-}700 \text{ m } \mu$). Esta clase de aparatos resultan de manejo muy práctico, pero no pueden considerarse rigurosamente como espectrofotómetros si no disponen de filtros luminosos de estructura más fina, pues, como vemos, la anchura de banda de los anteriores filtros es mayor de $40 \text{ m } \mu$.

De día en día aumentan las posibilidades que ofrecen las valoraciones absorciométricas para la dosificación de mezclas. Pero la ampliación de las que actualmente han sido establecidas se basa en el uso de una radiación monocromática aislada, de longitud de onda conveniente y de anchura de banda lo más pequeña posible; es decir, en el empleo de verdaderos espectrofotómetros.

En la figura 8, tomada de un trabajo de M. G. Mellon (10), se mues-

tran tres curvas de *transparencia-longitud de onda*, trazadas usando tres tipos de filtros. La curva *A* corresponde a filtros a base de vidrios de dimidio, que dan paso solamente a radiaciones de una estructura fina de banda no superior a $5\text{ m}\mu$. Puede compararse con la gráfica *B*, obtenida con filtros de $35\text{-}40\text{ m}\mu$ de anchura de banda, y con la curva *C*, relativa a los absorciómetros que utilizan filtros de banda más ancha y que se denominan fotómetros de filtros propiamente dichos, como ya dijimos.

Algunos espectrofotómetros, como el modelo americano Beckman, van provistos de monocromadores que tienen un fundamento parecido al que mencionamos en la página 56. En otros, como por ejemplo el es-



(Fig. 8)

pectrofotómetro Coleman, el monocromador, en lugar de prisma, es una red de difracción. Para que la monocromaticidad resulte más perfecta, y lo mismo cuando se emplean filtros que cuando los aparatos van equipados con las otras clases de monocromadores, se utilizan como manantiales luminosos la lámpara de vapor de mercurio, la de amalgama de cadmio, el tubo de descarga de hidrógeno, etc. Estos focos luminosos tienen la gran ventaja de dar espectros de pocas rayas, y muy separadas entre sí, con lo que el monocromador puede realizar una separación selectiva y de mayor precisión. Así, por ejemplo, la lámpara de vapor de mercurio emite las siguientes líneas espectrales, bien definidas: en el amarillo, $5.790\text{-}5.770\text{ \AA}$; en el amarillo verde, $5.460,7\text{ \AA}$; en el azul-

verde, 4.916 Å; en el azul, 4.358,35-4.339,24 Å; en el violeta, 4.001,8-4.046,5 Å; en el ultravioleta, 3.663,27, 3.654,83, 3.650,15 y 3.341,48 Å.

El tubo de descarga de hidrógeno, de manera análoga al manantial luminoso anterior, constituye, como todos los tubos de descarga en gases enrarecidos, un excelente manantial espectral de rayas muy delgadas.

Entre los mejores espectrofotómetros, que también podemos denominar espectrómetros fotoeléctricos, existen en el comercio los excelentes modelos americanos Beckman DU de cuarzo y el Coleman 10 S.

Operando con el espectrofotómetro Beckman, B. F. Rider y M. G. Mellon (4) dosificaron una disolución de nitritos, operando con una radiación monocromática de $1 \text{ m } \mu$ de anchura de banda. Con el modelo Coleman 10 S. se puede operar también con radiaciones de una estructura fina de $2,5 \text{ m } \mu$.

Con este tipo de aparatos es posible obtener valores de k , que pueden considerarse prácticamente como valores absolutos y que podrían inscribirse en las tablas de constantes.

Para mostrar la influencia de la anchura de banda de la luz monocromática empleada, presentaremos unas notas de un trabajo de C. L. Comar (5). En dicho trabajo se nos da a conocer en un cuadrito los distintos valores de extinción que se obtienen con una disolución de clorofila en éter dietílico según la monocromaticidad de la luz usada; allí queda claramente patente la influencia de la anchura de banda de la luz empleada y se realizan las experiencias con las tres longitudes de onda cuyos valores medios son de $660 \text{ m } \mu$, $429 \text{ m } \mu$ y $472 \text{ m } \mu$. Utilizando la primera radiación y con una banda de $1 \text{ m } \mu$, el valor obtenido para E es 0,442; y con una anchura de banda de $15,3 \text{ m } \mu$ (que no puede considerarse tampoco como muy ancha), el valor de la extinción resulta ser igual a 0,359. Si consideramos como exacto al primer valor—pues no es posible operar con banda más estrecha—, se deduce de los valores anteriores, y de todos los demás de la fila de números siguientes, que con la luz de $660 \text{ m } \mu$, la anchura máxima de banda no debe exceder de $3,6 \text{ m } \mu$.

De una manera análoga, los datos experimentales nos indican que, con radiaciones de $429 \text{ m } \mu$ y $472 \text{ m } \mu$, las anchuras máximas de banda no deben exceder, respectivamente, de $6 \text{ m } \mu$ y de $15,5 \text{ m } \mu$.

Así, pues, se observa que el apartamiento del resultado experimental obtenido del verdadero valor absoluto de extinción que se había obtenido con una radiación de banda muy estrecha, no se somete a ley fija; y que dicho apartamiento depende tanto de la sustancia óptica-

mente absorbente como de la longitud de onda media de la luz empleada.

En los trabajos de investigación, en los de determinación estructural de las especies y para encontrar valores absolutos de k , como asimismo verificar el contraste de aparatos menos precisos, son indispensables los espectrofotómetros de alta precisión antes recomendados. Sin embargo, los espectrofotómetros son aparatos más caros y de manejo más delicado que los fotómetros fotoeléctricos de filtro, aunque estos últimos resultan más prácticos para los trabajos diarios de laboratorio y para muchos análisis que no requieren radiaciones de estructura muy fina. Además, el aislamiento de una banda monocromática muy estrecha, con los monocromadores simples o dobles que llevan los espectrofotómetros de precisión, disminuye mucho la energía radiante que, después de pasar por la cubeta, ha de incidir sobre la célula fotoeléctrica.

Por todo esto, la aparición durante el año 1946 de los filtros de interferencia, cuya primera descripción fué dada por Sanderson y por Ueberall, en el Report H 273 del Naval Research Laboratory de los Estados Unidos, y por Dennison y Handlei en la reunión de enero de 1946 de la American Physical Society, ha sido una conquista interesantísima y una solución ecléctica en Absorciometría Analítica, en la que la posibilidad de efectuar dosificaciones de sustancias, en mezclas con otras, está supeditada a la generalización en la práctica diaria del empleo de aparatos precisos que modernamente incluso extienden su uso a los análisis sencillos.

Estos filtros de interferencia, introducidos en el mercado por la Farrand Optical Co., Inc., Broux Blvd and East 238 th St., New York N. Y., consisten en delgadas láminas de material dieléctrico evaporadas sobre vidrio, entre películas metálicas semitransparentes. Las características de estos filtros, según el fabricante, son las siguientes: transparencia máxima, 20 a 30 %; anchura media de banda, 15 a 20 m μ ; anchura de banda correspondiente a la transparencia máxima, ± 10 m μ .

Equipando a los absorciómetros con dichos filtros, se realiza una transacción entre la mayor selectividad de los aparatos que van provistos de monocromadores de precisión y las ventajas de la gran transparencia para las radiaciones, cuyo paso permiten, inherentes a los filtros de luz.

Hasta ahora, los filtros lanzados por Farrand con las características ya indicadas lo son para radiaciones visibles, es decir, entre 400 y 700 m μ . La figura 9 muestra las curvas de transparencia-longitud de onda de estos filtros y permite observar las estrechas bandas que les caracterizan.

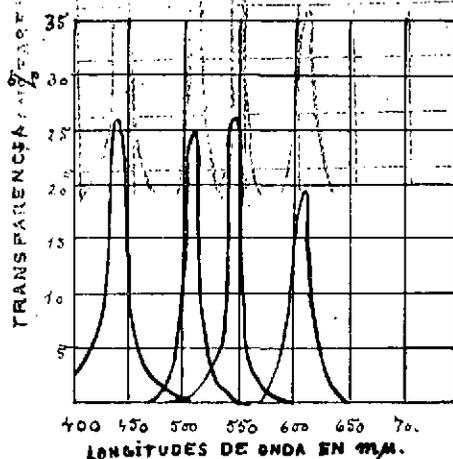
Muy recientemente, el mismo fabricante nos ha anunciado la pró-



xima aparición de filtros de interferencia para absorciometrías en el ultravioleta, es decir, para radiaciones de longitud de onda inferior a $400 \text{ m } \mu$, y también para el infrarrojo desde $700 \text{ m } \mu$ a $2,0 \text{ m } \mu$ y desde 2 a $30 \text{ } \mu \text{ m}$.

Habiendo presentado algunas consideraciones generales referentes a la Absorciometría, completaremos este trabajo con algunas aplicaciones analíticas e indicaremos las posibilidades que en este terreno se le ofrecen en el porvenir a la moderna técnica espectrofotométrica.

Como se sabe, la absorción de la luz, desde el punto de vista analítico, no se limita al intervalo del espectro visible. También se ex-



(Fig. 9)

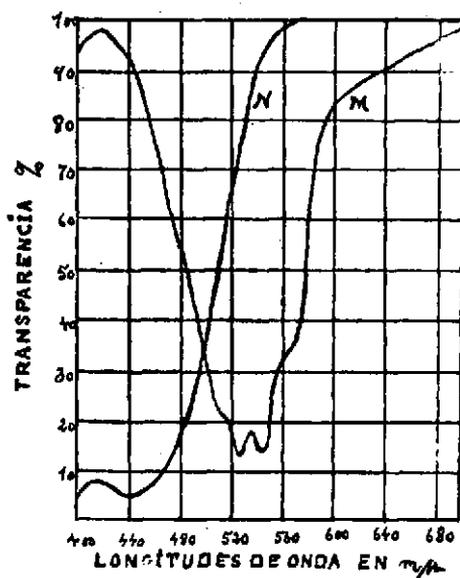
tienden sus aplicaciones, con el uso de radiaciones ultravioletas e infrarrojas.

Las mezclas líquidas que se le presentan al analista, por otra parte, son también de dos categorías. La de las sustancias que por sí mismas absorben la luz y la de aquellas otras que no la absorben, aunque la absorción tiene lugar por los compuestos resultantes de su reacción con reactivos convenientes.

Sea cual fuere el dominio a que pertenezca la longitud de onda de la luz empleada (visible, ultravioleta o infrarrojo), procede en primer término, para que una dosificación absorciométrica sea factible, comprobar que, en un cierto intervalo de concentraciones, al menos, se cumple la ley de Lambert-Beer. La forma recta de la gráfica *extinción-concentración* será la mejor verificación de su cumplimiento.

¿Qué radiación será más conveniente para trazar dicha gráfica y realizar después las dosificaciones?

Como regla general, puede establecerse que deberemos emplear siempre la radiación para la cual la sustancia dosificable presente la absorción máxima; es decir, el valor mínimo de T %. En consecuencia, hay que trazar previamente la gráfica % *transparencia-longitud de onda*, y, a ser posible, con un espectrofotómetro de fina estructura. Naturalmente que esto último sólo será necesario cuando se investigue la posibilidad de una nueva absorciometría, pues si se trata de utilizar una valoración absorciométrica ya establecida, su autor nos informará en la bibliografía de la radiación que deberemos emplear. Y si valoramos utilizando un fotómetro de filtro, se usará el que presente la máxima transparencia para dicha radiación.



(Fig. 10)

Sin embargo, como los problemas analíticos de verdadero interés en la vida práctica son los de valoración de especies contenidas en medios en los que coexisten con otras sustancias también absorbentes de la luz, podría resultar más conveniente el empleo de otra radiación (otro filtro) distinta a la indicada. Así, según John Center y Robert M. Mac Intosh (6), para realizar la valoración absorciométrica de Cu^{++} con ácido rubeánico, en lugar de emplear un filtro que posea la transparencia máxima, para la radiación de 440 m μ hacia la que muestra la máxima

absorción el compuesto formado, se usará, para evitar los errores debidos a los iones interferentes, una luz de $650 \text{ m } \mu$.

La figura 10 presenta también una gráfica *N* construída con los valores de absorción referentes a un soluto que contiene 0,5 gs. de dicromato potásico por litro, en sulfúrico 1,5 N, empleándose cubetas de 2 cm. de espesor. La línea *M* corresponde a la gráfica % *transparencia-longitudes de onda* de una disolución de permanganato potásico de concentración igual 0,03 gr. por litro en idéntico medio sulfúrico y contenida en una cubeta del mismo espesor que la anterior.

En la mezcla de ambas disoluciones se puede medir la concentración del permanganato, sin que interfiera la presencia del dicromato. Observando la gráfica comprobaremos que el filtro más conveniente, según Silverthorn y Curtis (7), será el que deja pasar luz de longitud de onda media de $575 \text{ m } \mu$ (amarillo-verde), y no el que corresponde según la representación a la máxima absorción por el permanganato. Efectivamente, según se observa en la figura, respecto a la luz de $575 \text{ m } \mu$ la disolución de dicromato resulta prácticamente transparente.

Esta dosificación de KMnO_4 , en presencia de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, constituye un ejemplo de análisis absorciométrico directo de un constituyente de una mezcla, sin que sea necesario corregir posteriormente el valor obtenido.

Si de nuevo observamos las gráficas de dicha figura, deduciremos que también es posible la valoración del dicromato. Nótese que para la luz de $450 \text{ m } \mu$ (filtro azul-verde) el dicromato potásico presenta la máxima absorción, y, en cambio, el permanganato potásico resulta bastante transparente. Sin embargo, la transparencia no es perfecta en este último caso; la gráfica pone de manifiesto que la radiación últimamente indicada es parcialmente absorbida también por el KMnO_4 .

Ello no obstante, se puede hacer la dosificación sin necesidad de separarlos; pero es indispensable, previamente, valorar la concentración en permanganato utilizando un filtro de $575 \text{ m } \mu$, como ya se indicó. Y, conocida la concentración de este último cuerpo, se medirá experimentalmente la absorción que es capaz de originar (sin la presencia del $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$) respecto a la luz de $450 \text{ m } \mu$. Bastará ahora descontar este valor de la absorción total que la mezcla de ambos determina para la radiación últimamente indicada, con lo que se deducirá el valor de la concentración en dicromato.

A título de aclaración de este procedimiento correctivo, exponremos su aplicación, según investigaciones de Greenburg (1), a la valoración de pequeñas cantidades de hierro, en presencia de diferentes cuerpos, y principalmente de Cu^{++} y Ni^{++} , utilizando en esta absorciometría



el reactivo tiferrón, a cuyo trabajo pertenecen las gráficas 3 y 6, ya mencionadas.

La figura 3 pone de manifiesto que la máxima absorción del compuesto de hierro tiene lugar para la luz de $490 \text{ m}\mu$. Por otra parte, las otras gráficas de la figura 6 indican que utilizándose esta última radiación, las sales de níquel la absorben también en proporción importante pero sólo cuando se encuentran en concentraciones elevadas; en cambio, la absorción por el compuesto de cobre es muy manifiesta. Por eso es posible, por dilución conveniente, inhibir la interferencia del compuesto de níquel, mas no la del cobre.

Ello no obstante, y para bajas concentraciones en Ni^{++} , se puede realizar la dosificación del hierro, en presencia del cobre, determinando previamente la riqueza que corresponde a este último por otro procedimiento cualquiera. Siguiendo la gráfica 6, se comprenderá esto perfectamente. Supongamos que una muestra de un volumen determinado de una mezcla del problema previamente analizada, respecto a cobre, tenga una riqueza en este metal de 12 mg. , y supongamos que proporcione con el espectrofotómetro la lectura 40. Siguiendo la curva del cobre de la indicada figura, comprobamos que el valor de % T correspondiente a una disolución de 12 mg. de cobre en el mismo volumen anterior es 56. Ahora podemos ver en la gráfica del hierro que la concentración referida a este último, que daría una absorción equivalente al 56 %, es de $0,074 \text{ mg.}$ de Fe. Como la lectura del aparato es 40, a cuyo valor corresponde una riqueza aparente de $0,12 \text{ mg.}$, el verdadero contenido en hierro será: $0,12 \cdot 0,074 = 0,046 \text{ mg.}$

Las valoraciones absorciométricas que emplean luz de longitud de onda inferior a $400 \text{ m}\mu$ son de dos tipos: fluorometrías y absorciometrías con luz Wood.

El empleo de las radiaciones ultravioleta extiende el campo de la colorimetría a líquidos y disoluciones incoloros a nuestra vista, es decir, transparentes a la luz visible, aunque no a la luz Wood. Así, el benceno o la acetona son transparentes a la luz visible, mas si nuestros límites de visión incluyeran longitudes de onda más cortas que $400 \text{ m}\mu$, podrían considerarse a dichos líquidos como sustancias coloreadas, porque, en efecto, absorben esos rayos ultravioleta.

Las lentes y los prismas son de cuarzo, como asimismo los filtros empleados para eliminar las radiaciones visibles; también deben ser de este material las cubetas que se utilicen. Las células fotoeléctricas con ventana de cuarzo se eligen del tipo que presente mayor sensibilidad para las radiaciones comprendidas entre 250 y $350 \text{ m}\mu$. Como manan-

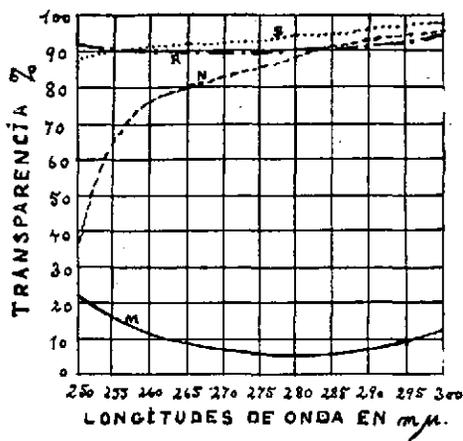


tial luminoso, es muy usado el tipo moderno de lámparas de vapor de mercurio.

No pueden emplearse con los espectrofotómetros fotoeléctricos ondas inferiores a $200\text{ m}\mu$, porque, en estas condiciones, es fortísima la absorción por el mismo aire y por todos los materiales usuales.

La figura 11 muestra la curva de *longitudes de onda-transparencia*, obtenida por J. L. Barthaner, F. Jones y A. V. Metler (8), en su valoración de la acetona, obtenida como subproducto en el proceso de obtención del propileno, por deshidratación catalítica del alcohol isopropílico.

La acetona se encuentra mezclada con éter diisopropílico, alcohol isopropílico y mono-olefinas de bajo peso molecular, que se producen simultáneamente. Han empleado 2,2,4-trimetilpentano como disolvente de la mezcla. Como se observa en la gráfica M (correspondiente a la absorción de una disolución al 1% de acetona en aquel disolvente), presenta la propanona una banda de absorción centrada a la luz de



(Fig. 11)

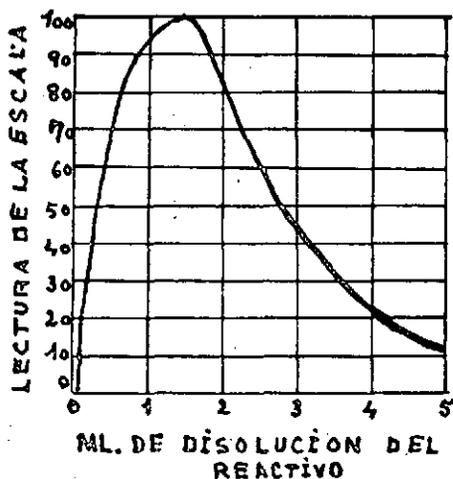
$280\text{ m}\mu$ aproximadamente; en tanto que el octeno (disolución al 10%) curva N, el alcohol isopropílico (disolución al 25%) curva R y el éter isopropílico (disolución al 25%) curva S, presentan una gran transparencia del orden del 90% y aún más para la indicada radiación. Es posible, en consecuencia, realizar la dosificación de la acetona con luz Wood de la longitud de onda indicada sin que perturben los otros componentes de la mezcla, y puede seguirse una técnica idéntica a la que ya hemos expuesto en relación con el empleo de la luz visible.

Las dosificaciones fluorométricas se basan en la medida de la inten-

idad de la luz visible, emitida por fluorescencia por ciertas sustancias, excitadas con luz ultravioleta de longitud de onda conveniente. La fluorescencia ha de producirse, como veremos, en condiciones fijas y adecuadas, y su intensidad debe variar según una función lo más lineal posible de la concentración de la sustancia fluorescente objeto del análisis.

Como la onda luminosa que recibe la célula fotoeléctrica procede de la fluorescencia de la sustancia y no directamente del manantial luminoso, la célula de medida recibirá una energía de radiación cuya intensidad, ordinariamente, no es muy grande.

En consecuencia, el galvanómetro de los fluorímetros habrá de ser de mayor sensibilidad que el de los absorciómetros fotoeléctricos ordi-



(Fig. 12)

narios con luz directa, o habrá de ser amplificada la corriente de la célula.

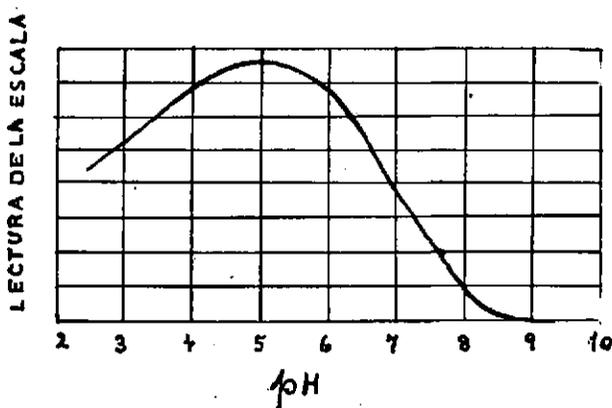
La medida de la fluorescencia de las disoluciones, como procedimiento de análisis cuantitativo absorciométrico, se limitó primeramente al campo de la química de las vitaminas, en cuyo dominio es abundantísima la bibliografía de referencia. Por eso, la mayor parte de los fluorímetros fueron equipados, en particular, para este uso. Sólo muy recientemente ha sido generalizado el método fluorométrico a los análisis de tipo mineral, por el perfeccionamiento de los aparatos y por el descubrimiento de nuevas reacciones de fluorescencia de mayor sensibilidad con nuevos reactivos.

En las determinaciones fluorimétricas se necesitan dos filtros: uno para filtrar las radiaciones visibles que acompañan a las ultravioletas

y otro para aislar la banda ultravioleta más conveniente, según los casos, para excitar la fluorescencia. El primero se coloca entre la lámpara de vapor de mercurio y la cubeta, como el llamado ultrafiltro rojo púrpura Corning núm. 5.874, que eliminará las luces cuya longitud de onda esté comprendida entre 4.100 y 7.000 Å. El segundo se sitúa entre la cubeta y la célula fotoeléctrica, y tiene por misión aislar el color de fluorescencia más importante que emite específicamente el compuesto. Ambos filtros, como ya sabemos, deberán ser de banda lo más estrecha posible.

Por lo general, las cubetas que se emplean en este tipo de determinaciones son de espesores muy variables, aunque, en general, las fluorimetrías de compuestos minerales requieren células más anchas.

El problema es más difícil en el campo de las fluorimetrías que con las otras clases de valoraciones absorciométricas, porque, como es sabido, la fluorescencia emitida por un compuesto insolado por una radiación ultravioleta dada no depende solamente de la concentración de



(Fig. 13)

la sustancia excitada y del espesor de la capa atravesada. Tienen en el fenómeno influencia muy marcada otros factores, como: el pH del medio; la concentración del reactivo empleado, cuando la fluorescencia no la origina por sí sola la sustancia que se trata de determinar; la presencia de iones u otras sustancias que acompañan a la dosificable; y la temperatura a que se hagan las medidas.

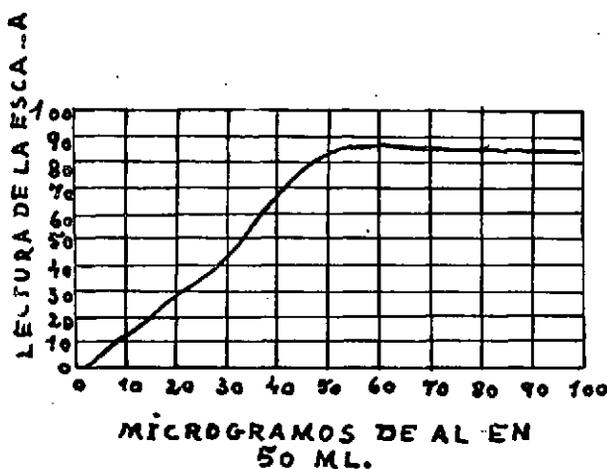
Además, aparte de los dos o tres minutos de previa insolación, que se necesita dejar transcurrir antes de hacer las medidas, se requiere en algunos casos un tiempo mucho más largo, absolutamente necesario para que alcance la fluorescencia máxima el compuesto resultante de la acción del reactivo sobre la disolución problema. Este tiempo no es susceptible



de acortarse en todas las ocasiones; podría ocurrir que si calentamos para alcanzar más pronto la máxima intensidad de fluorescencia, sólo lograríamos, por el contrario, alargar la duración.

Las figuras 12, 13 y 14 corresponden a un interesante trabajo de A. Weissler y Ch. E. White (9), relativo a un método fluorimétrico para la determinación de aluminio en un orden de concentraciones desde 0,001 hasta 1 %, en aceros, bronce y minerales. Se utiliza como reactivo la sal de sodio o cinc, del 4-sulfo-2-hidroxi- α -naftaleno-azo- β -naftol (Pontachrome-R). Este reactivo produce con el aluminio un compuesto que, excitado por la luz Wood, origina una fluorescencia, de la que con un filtro adecuado se aísla luz roja fluorescente, que es la radiación más característica de su emisión. Esta fluorescencia roja cubre el campo espectral comprendido entre 636,5 m μ y 700 m μ .

La figura 12, en la que están tomadas en abscisas las concentraciones y en ordenadas las lecturas del fluorímetro, pone de manifiesto que,



(Fig. 14)

para obtener resultados aceptables, deben valorarse muestras cuyas concentraciones estén comprendidas en el trozo recto de la gráfica. En este intervalo puede considerarse la intensidad de la fluorescencia como función lineal de la concentración de la disolución en aluminio.

La figura 13 la trazaron los indicados autores con disoluciones que en 50 ml. contenían 0,050 mg. de aluminio, 1,0 ml. de la disolución del colorante al 0,1 % y diversas mezclas pH-estáticas. Pone de manifiesto la gran modificación que experimenta la intensidad de la luz fluorescente emitida al variar la acidez del medio, y nos demuestra que el pH para

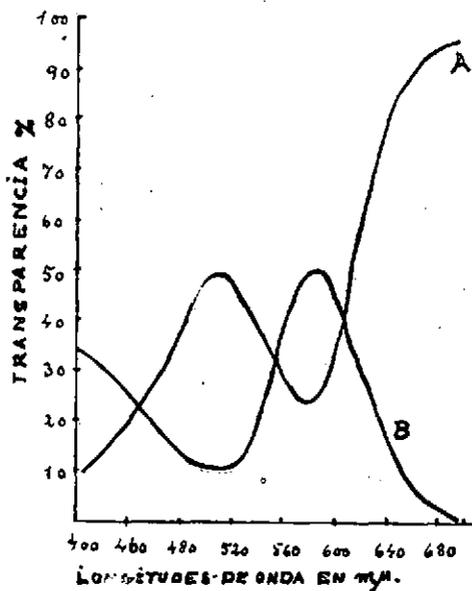


el cual dicha intensidad es máxima y, por consiguiente, más conveniente para la fluorimetría, es de 4,9.

La gráfica de la figura 14 ha sido construída con muestras que contenían las mismas cantidades de problema, reactivo y mezclas pH-estabilizadas al valor 4,9 y señalan el efecto de la concentración del reactivo en el volumen total de la disolución, indicando que la mayor intensidad de fluorescencia lo determina 1,5 ml. de disolución del reactivo Pontachrome Blue Black R al 0,1 %, en un volumen total de 50 ml.

* * *

Aparte de las aplicaciones cuantitativas, también presenta un gran interés para el análisis cualitativo la medida de la absorción de la luz. Se ha dicho constantemente que las porciones más características de



(Fig. 15)

las curvas espectrales (% transparencia-longitudes de onda) pertenecen a los intervalos ultravioleta e infrarrojo.

La figura 15 del trabajo ya citado de Mellon (4), presenta dos curvas espectrales, que corresponden: la A, a una disolución que contiene cloruro de cobalto, cloruro férrico y cloruro de cobre; y la B, a una disolución de púrpura de m-cresol con un pH de 8,2. Teniendo en cuenta

que ambas disoluciones presentan visualmente idéntico color violeta, la forma diferente de ambas curvas demuestra la utilidad de la espectrofotometría en el reconocimiento cualitativo.

Por otra parte, la curva *A* no presenta suficiente número de mínimos, correspondientes a distintas bandas de absorción características, como parece que debería corresponder a una mezcla de tres compuestos diferentes.

Ello no obstante, también en el intervalo visible existen curvas espectrales con muchas bandas características; tales son, por ejemplo, las del compuesto $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, o las del 2, 7, 12, 17-Tetrafenilporfina, aunque en los dominios comprendidos entre 400 y 750 m μ son muy poco corrientes gráficas tan completas de este tipo.

Las radiaciones infrarrojas, no muy alejadas del extremo rojo del espectro visible, poseen frecuencias que corresponden a las de las vibraciones de los átomos en el interior de las moléculas, y por esta causa los espectros infrarrojos, mejor aún que los correspondientes a las radiaciones de los otros intervalos, constituyen una verdadera marca específica de su composición, principalmente para los compuestos orgánicos. Podríamos considerarlos como verdaderas huellas digitales características de cada especie, pues entre la infinidad de compuestos posibles no existen dos cuyos espectros infrarrojos coincidan. Es por lo que presentan un gran interés en la industria, donde verifican la identidad de pureza de un compuesto fabricado y ponen de manifiesto la presencia de impurezas, que originarán discrepancias perfectamente reconocibles en las curvas espectrales.

Esto último es posible, pues aunque la *absorción de las radiaciones infrarrojas* presenta ligeras discrepancias con la ley de Beer—que en todo caso pueden determinarse experimentalmente y son de fácil corrección—, *posee*, por otra parte, mejor que con ningún otro rango de longitudes de onda *la importantísima cualidad de la aditividad*. Efectivamente, el espectro de absorción infrarrojo de una mezcla de compuestos resulta ser la suma de los espectros que corresponden a cada una de las sustancias. Es decir, con luz de frecuencia ν se tiene:

$$\log \frac{1}{T_\nu} = (k_\nu c_1 + k_\nu c_2 + \dots k_\nu c_n) x$$

De esta forma, como veremos después, la indicada curva proporciona indicaciones cualitativas según el valor de las abscisas (longitud de onda) e informaciones semicuantitativas según el valor de sus ordenadas (% de transparencia). Estos valores pueden convertirse en datos

cuantitativos de manera análoga a como advertimos que se procedía en las regiones visible y ultravioleta.

En los espectrofotómetros de radiaciones infrarrojas se usan como sistemas dispersivos las redes de difracción y los prismas. Recientemente, se ha extendido mucho el empleo de espectrómetros perfeccionados de prismas pequeños, cuyo manejo es cómodo y rápido. En los laboratorios industriales también se emplean más los espectrofotómetros de prismas, ordinariamente de sal gema, que los de redes de difracción de alto poder dispersivo; y en las manufacturas de cierta importancia, los espectrofotómetros mediante relais apropiados se convierten en aparatos registradores y automáticos. Con éstos se hace en diez minutos el trabajo analítico que antes requería de seis a ocho horas.

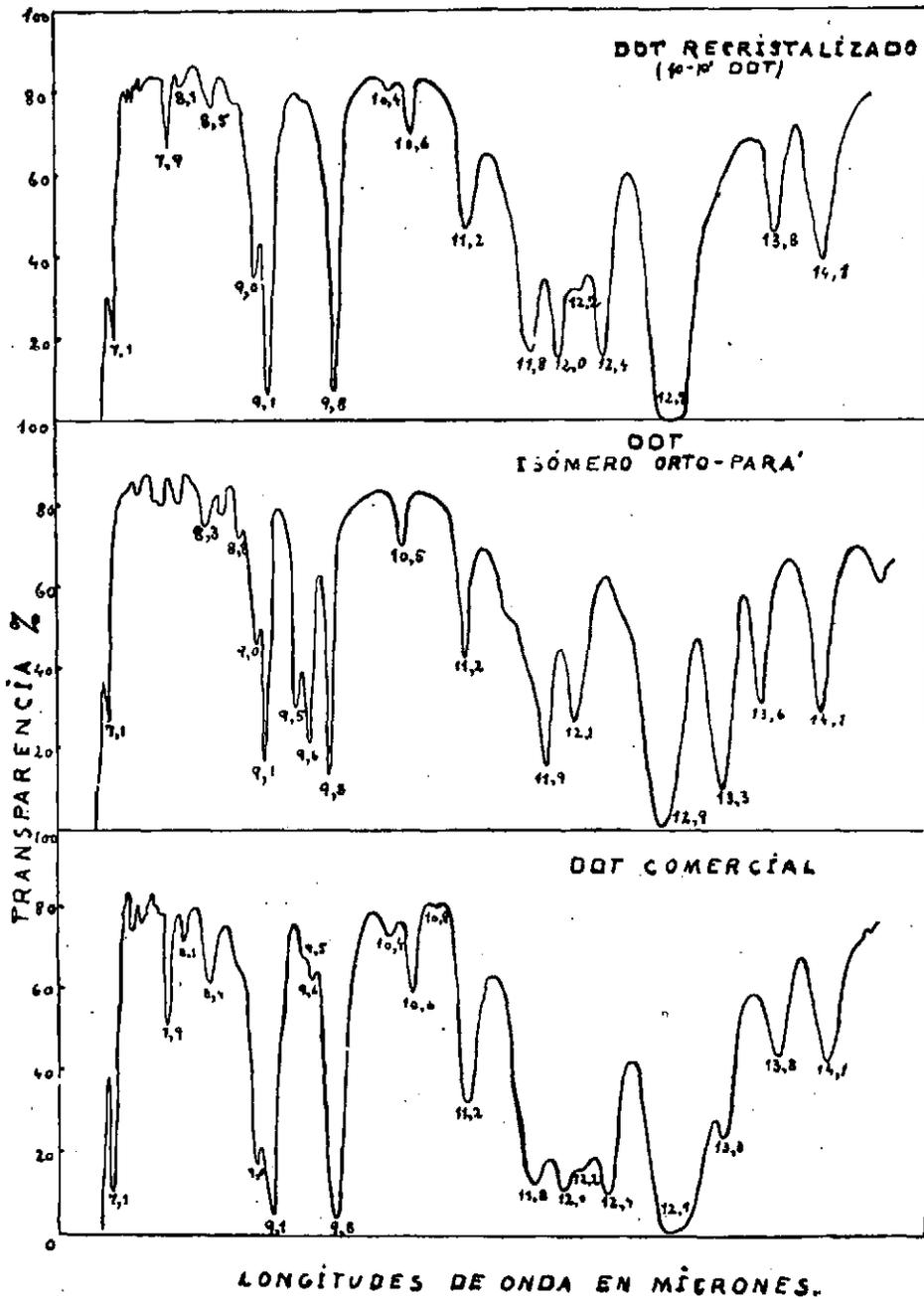
Incluso se construyen aparatos, proyectados en especial para los productos de una determinada industria, tomándose una región más limitada del espectro en relación con las exigencias características del tipo de análisis que se efectúe.

Así existen los llamados analizadores de gases, algunos de los cuales pueden considerarse como verdaderos espectrofotómetros de filtro para el infrarrojo; tales son los reconocedores y dosificadores de gases como el anhídrido carbónico, amoníaco, clorhídrico, mezclas gaseosas de hidrocarburos, etc. Con aparatos de este tipo puede descubrirse una concentración de anhídrido carbónico en el aire de una parte en diez mil.

Los elementos de enfoque, colimadores, etc., son espejos curvos en lugar de lentes.

Entre los prismas empleados los hay de sal gema, bromuro potásico y fluoruro de litio. Con los primeros, muy usados por cierto, se consigue la dispersión de radiaciones infrarrojas comprendidas en el amplísimo intervalo que se extiende entre el extremo rojo del visible ($750 \text{ m } \mu$) y las proximidades de las ondas de 20μ de longitud. Pero ya para las radiaciones de $3,3 \mu$ la dispersión es algo imperfecta, y resultan muy anchas las bandas espectrales que se aíslan. Los prismas de bromuro potásico extienden el intervalo de radiaciones infrarrojas dispersadas aún más que los de cloruro sódico, y la disminución de la selectividad en la dispersión tiene lugar para las ondas de $6,3 \mu$. Los prismas de fluoruro de litio tienen validez, exclusivamente, para un intervalo más pequeño que los anteriores, comprendido entre 1μ y poco más de $3,5 \mu$; mas, dentro de estos límites, son de un gran poder dispersivo en comparación con los anteriores, permitiendo una mayor selectividad en la estrechez de banda de las ondas aisladas.

Dado el carácter calorífico tan acusado de las radiaciones infrarro-



(Fig. 16)



jas, los aparatos deberán poseer un perfecto aislamiento térmico del exterior.

En relación con los intervalos de longitudes de onda mencionados, indicaremos que se requieren alrededor de 45 minutos para inscribir el espectro completo desde 1 a 15μ . Más entre 7 y 12μ , que constituye la región infrarroja más usada en la práctica, podría bastar con unos diez minutos para el análisis.

Las cubetas empleadas, al igual que los prismas, deben de ser de sustancias que no absorban las radiaciones pertenecientes a esta región, y suelen ser, además, de una anchura muy pequeña cuando se emplean para mezclas líquidas, por el gran poder absorbente que para el espectro infrarrojo presentan, aunque para las mezclas gaseosas el espesor que atravesase la radiación deberá ser bastante mayor.

La figura 16 presenta tres curvas espectrales, tomadas de un trabajo de J. R. Downing, W. V. Freed, I. F. Walker y G. D. Patterson (10), sobre aplicaciones del infrarrojo a la caracterización química y valoración del insecticida DDT.

Se presentan en dicha figura las curvas % *transparencia-longitudes de onda* de una muestra de DDT recristalizado (especie p-p'-DDT, que es el insecticida propiamente dicho); asimismo, la de una muestra del isómero orto-para' DDT, y la curva espectral de una muestra comercial de DDT con impurezas del isómero anterior y del compuesto 2,2,2-tricloro-1-(o-cloro-fenil)-etil-p-clorobencenosulfonato que como subproducto le acompaña.

Pueden observarse perfectamente las diferencias tan marcadas que existen entre las curvas espectrales de los dos isómeros p-p'-DDT y o-p'-DDT, que, sin embargo, presentan en común las fuertes bandas de absorción que tan claramente se destacan a 9,1 y 9,8 μ .

El isómero o-p'-DDT presenta, por su parte, grandes bandas que le son características a 9,6 μ , 13,3 μ .

En la muestra comercial, además de las bandas características del p-p'-DDT, que sustancialmente constituye el problema, y de las de su isómero el o-p'-DDT, se observa una fuerte banda de máxima absorción a 8,4 μ que caracteriza la presencia del 2,2,2-tricloro-1-(o-clorofenil)-etil-p-clorobencenosulfonato. Observando en la gráfica anterior el valor de la ordenada correspondiente a una banda de absorción, deducimos, y sobre todo por su familiarización con este tipo de muestras, el químico del laboratorio de control de una fábrica de DDT puede obtener indicaciones semicuantitativas sobre la composición de la muestra.

Para realizar el análisis cuantitativo, se utiliza la radiación de máxima absorción por el compuesto, y se hacen las correcciones que pro-

Universidad de Murcia
U.
M.
D.

cedan cuando la misma onda es también más o menos absorbida por otro u otros componentes de la mezcla.

* * *

En la actualidad, el perfeccionamiento instrumental debido al aumento de sensibilidad de las células fotoeléctricas, y sobre todo a la selectividad de las radiaciones que se logran aislar, determina que con los espectrofotómetros, absorciómetros e incluso fotómetros fotoeléctricos de filtro, se obtengan resultados que igualan a los de los mejores métodos volumétricos y gravimétricos, con la ventaja sobre ellos de la mayor rapidez y comodidad. Así, según afirma Oscar I. Milner (11), es más fácil valorar con estos aparatos la pequeña concentración en cobre de los aceros resistentes a la corrosión que por el también moderno y buen método gravimétrico, de su precipitación con α -benzoinoxima, o que por el procedimiento volumétrico, también excelente, del tiocianato-ioduro.

Además, con radiaciones del intervalo y longitud de onda más apropiado, se han resuelto problemas analíticos que resultaban extraordinariamente difíciles por los métodos que hasta ahora se conocían; tales como muchas mezclas orgánicas complejas, alcaloides, vitaminas, hormonas y otros compuestos, algunos de los cuales, sometidos a los procesos analíticos de dosificación que hasta ahora se usaban, podrían con facilidad alterarse.

Otra gran ventaja, en muchos casos, de las modernas absorciometrías sobre las colorimetrías clásicas, radica en la posibilidad de hacer valoraciones directas, sin diluir previamente, con problemas de gran concentración. Así, por ejemplo, los resultados obtenidos con este método por Mehling (12), en sus análisis de cobre y hierro en minerales, fueron tan seguros como las mejores determinaciones gravimétricas y volumétricas y se realizan más rápidamente que estas últimas; y eso a pesar de que las concentraciones eran altas, pues las de cobre estaban comprendidas entre el 2 y el 21 % y las de hierro eran del 36 al 57 %.

Con el tipo de dosificaciones que hemos descrito, se ahorran la mayor parte de las molestas operaciones que tanto tiempo consumen en los análisis gravimétricos, como evaporación, precipitación, filtración, etc., con el consiguiente ahorro de tiempo, de energía y de reactivos.

La técnica espectrofotométrica presenta, además, un interés y aplicación especial en los casos de dosificación de pequeñas cantidades de unos cuerpos en presencia de grandes cantidades de otros; como se sabe,



es éste el tipo de problemas que mayores dificultades hubieron de vencer siempre los analistas.

En esta aplicación ha alcanzado industrialmente un uso muy extenso el método que nos ocupa, que se ha generalizado bastante en estos últimos tiempos a los análisis industriales sistemáticos de aleaciones y minerales, que varios analistas como Vaugham, colaboradores (13) y otros publicaron desde 1941, estableciendo una técnica fácil y exacta.

Es muy notable la indicada sistemática y constituye otra de las ventajas de la espectrofotometría, que con una sola pesada y ataque de una aleación, seguido de enrase en matraz aforado de la disolución obtenida, basta para realizar el análisis cuantitativo de todos los constituyentes de aquélla. Así, tomando un solo peso de una aleación ferrosa, por ejemplo dos gramos, y ajustándonos al esquema analítico de dichos investigadores, podemos valorar sucesivamente siete de los constituyentes de aquella aleación; nos referimos al manganeso, cromo, vanadio, cobre, cobalto, níquel y molibdeno. Y la valoración puede realizarse en un tiempo inferior a 1,5 horas, y con una precisión igual, si no mayor, que la conseguida con los viejos métodos. Además, en muchas ocasiones, un mismo procedimiento analítico es válido para dosificar un elemento en cualquier clase de aleaciones de la misma categoría.

Como muchas absorciometrías (la mayor parte de las que se realizan con luz visible) requieren un reactivo capaz de originar un compuesto ópticamente absorbente con la sustancia objeto del análisis, podría afirmarse que, en el desarrollo creciente de los métodos espectrofotométricos, tiene un papel muy destacado el conocimiento de los nuevos reactivos.

No obstante, y a pesar de las muchas aplicaciones que ya se conocen de la espectrofotometría analítica, casi podríamos decir que la mayoría de las dosificaciones absorciométricas de que aún se dispone (14) son una adaptación, con excelentes resultados, de las antiguas reacciones químicas que se utilizaban en la colorimetría clásica. Sin embargo, son ya bastantes las medidas que se realizan mediante reacciones de color con los modernos reactivos, de gran sensibilidad, principalmente orgánicos, que los analistas llevaron primeramente al campo del análisis cualitativo, de día en día más numerosos y de características más específicas.

BIBLIOGRAFIA

- (1) R. H. Greenburg: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 255 (1946).
- (2) «Major Instruments of Science and their Applications to Chemistry», pág. 99. Interscience Publishers, Inc. New York.
- (3) Yoe, J. H., y Barton, C. J.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 456-9 (1940).
- (4) M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 81 (1945); B. F. Rider y M. G. Mellon: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 96 (1946).
- (5) C. L. Comar: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 626 (1946).
- (6) E. J. Center y R. M. Mac Intosh: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17, 239 (1945).
- (7) Silverthorn, R. W., y Curtis, J. A.: «Metals and Alloys», 15, 245 (1942).
- (8) G. L. Barthauer, F. V. Jones y A. V. Metler: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 354 (1946).
- (9) A. Weissler y C. E. White: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 530 (1946).
- (10) J. R. Downing, W. V. Freed, I. F. Walker y G. D. Patterson: 18, 461 (1946).
- (11) Oscar I. Milner: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 94 (1946).
- (12) J. P. Melling: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7, 27 (1935).
- (13) E. J. Vaughan: «The Use of the Spekker Photo-electric Absortimeter in Metallurgical Analisis», publicado por el Institute of Chemistry (1941).
- (14) Obras y artículos de carácter general en libros y revistas sobre espectrofotometría:
 - Brode, W. R.: «Chemical Spectroscopy», New York, John Wiley Sops (1943).
 - Gibb, T. R. P.: «Optical Methods of Chemical Analisis», New York, Mc Graw-Hill Book Co. (1942).
 - Kortum, G.: *Angew. Chem.*, 50, 193 (1937).
 - Morton, R. A.: «Practical Aspects of Absortion Sapectrophotometry», London, Institute of Chemists (1939).
 - Gibson, K. S. J.: «Measurement of radiant Energy», New York, Mc Graw-Hill Book Co. (1937).
 - Morton: «Absorption Spectra of Vitamins and Hormonas», 2-nd ed., Hilger, Londres (1942).



Miller: «Quantitative Biological Spectroscopy», 2nd ed., Burgess, Minneapolis (1940).

E. J. Vaghan: «Further Advances in the Use of the Spekker Photoelectric Absortimeter for Metallurgical Analysis», publicado por el Institute of Chemistry (1942).

F. Wokes, J. G. Organ, B. M. Still y F. C. Jacoby: Analyst «The Calibration of Fluorimeters used for estimating Vitamins, Alkaloides and other Sustances».

G. F. Lothian: «A Photoelectric Fluorimeter». Jour. Sci. Inst., 18, 200 (1941).

G. F. Lothian: «Photo-Electric Fluorimeters and their Uses». Journ. Soc. Chem., Ind., 61, 58 (1942).

F. Loewe: «Optische Messungen des Chemikers und Mediziners». Dresden y Leipzig (3.^a edición) (1939).

S. E. A. Ashley: Ind. Eng. Anal. Ed., 11, 72 (1939).

M. G. Mellon: «Colorimetry for Chemist». The G. Frederik Swith Chemical Co. (1945).

Y en infrarrojo:

Brattain, Rasmussen and Crayeth, J. Applied Phys., 14, 418 (1943).

Barnes, Liddel y Williams: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 659 (1943).

Nielsen y Smith: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 15, 609 (1943).