

Práctica 2

DETECCIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

1. Introducción

Muchas moléculas absorben eficientemente radiación infrarroja (IR). La energía de los fotones IR absorbidos es almacenada por las moléculas en forma de energía vibracional y rotacional. En la troposfera terrestre, la absorción IR por moléculas como el H₂O, el CO₂, o el CH₄, entre otras, está directamente relacionada con el llamado **efecto invernadero** que produce el **calentamiento de la atmósfera** y el cambio climático. Desde el punto de vista del análisis químico, cada molécula tiene un espectro de absorción IR específico que puede servir para la identificación y cuantificación de su presencia en una muestra. Existen además métodos de detección específicos basados en espectroscopia infrarroja para dos de los principales contaminantes atmosféricos de origen antropogénico: el **monóxido de carbono** y el **dióxido de azufre**. La medición de la concentración de estos contaminantes se basa en una variante de la espectroscopia infrarroja tradicional denominada **infrarrojo no dispersivo** (NDIR) y que está basada en el calentamiento de una muestra real de aire con respecto a una muestra patrón cuando ambas se iluminan con radiación infrarroja.

En esta práctica detectaremos, entre otros contaminantes, la presencia de monóxido de carbono entre los productos de una reacción de combustión. El objetivo de la práctica es aprender a utilizar un espectrómetro de infrarrojo, a interpretar un espectro y a predecir a priori qué moléculas son susceptibles de ser detectadas por esta técnica y cuales no.

2. Fundamento

2.1 Absorción de luz

La absorción de radiación infrarroja sigue las mismas leyes que las de absorción de cualquier otro tipo de radiación. Así, podemos escribir la ley de Lambert-Beer en la forma

$$\mathbf{T} \equiv \frac{I_f}{I_0} = 10^{-\epsilon(\lambda) \cdot [B] \cdot L} \quad (1)$$

$$\mathbf{A} \equiv \log_{10} \frac{I_0}{I_f} = \epsilon(\lambda) \cdot [B] \cdot L = \log_{10} (1/\mathbf{T}) \quad (2)$$

donde T es la *transmitancia*, A es la *absorbancia* (ambas magnitudes adimensionales), I₀ e I_f son las intensidades de radiación incidente y transmitida a una longitud de onda λ, [B] es la concentración molar del analito, L es el camino óptico de la célula (m) y ε(λ) es la *absortividad molar* o *coeficiente de extinción molar*. El coeficiente de extinción molar que se ha escrito como una función de la **longitud de onda** podría, igualmente, expresarse en función de la **frecuencia** (s⁻¹) ν = c/λ ó el **número de ondas** (cm⁻¹) ν[~] = 1/λ, siendo la velocidad de la luz c = 299,792,458 m·s⁻¹. En cualquier caso, ε(λ) = ε(ν) = ε(ν[~]).

2.2 Espectroscopia infrarroja

La radiación infrarroja abarca las longitudes de onda desde aproximadamente 1 a 100 μm , que corresponde en número de ondas al intervalo 10000 a 100 cm^{-1} (esta es la unidad que se suele utilizar en espectroscopía infrarroja). Como ya hemos comentado, la radiación IR absorbida por las moléculas pone a éstas en estados excitados de vibración y rotación.

Niveles moleculares de vibración y rotación

De acuerdo con la Mecánica Cuántica, el movimiento de vibración y de rotación de las moléculas sólo puede tener lugar a energías discretas. El caso más sencillo es el de las moléculas diatómicas en el que sólo existe una “forma” de almacenar energía vibracional. A estas formas de almacenar energía vibracional se les llama **modos normales de vibración**, cada uno de ellos caracterizados por una frecuencia característica.

Los niveles vibracionales y rotacionales de las moléculas poliatómicas no lineales siguen leyes más complicadas. Por ejemplo, la rotación depende de los 3 momentos de inercia respecto de los ejes x, y, z. Por otra parte, una molécula no lineal compuesta por N átomos dispone de $3N-6$ grados de libertad de vibración ($3N-5$ si es lineal): 3 grados de libertad por átomo (cada átomo se mueve en 3 dimensiones), al que se restan los 3 grados de libertad de traslación del centro de masas de la molécula en el espacio y también los 3 grados de libertad de rotación (2 grados de libertad de rotación si es lineal).

a)

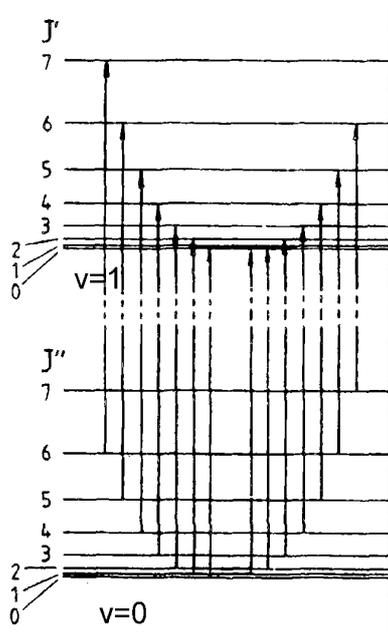
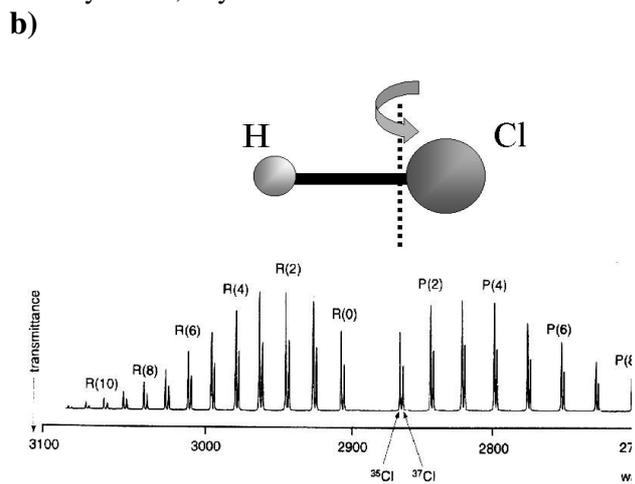


Figura 1: a) Niveles y tránsitos vibro-rotacionales típicos de una molécula diatómica por absorción IR, b) Ramas P y R del HCl. Se observa la superposición de los espectros de los isótopos H^{35}Cl y H^{37}Cl , cuyo momento de inercia es distinto.



Espectro IR del HCl: transiciones $\text{HCl}(v=0, J) \rightarrow \text{HCl}(v=1, J')$

El movimiento vibracional de una molécula poliatómica se puede descomponer pues en $3N-6$ modos normales de vibración independientes, cada uno con una energía y frecuencia de vibración propia y en general distinta. A menudo (aunque no en general), los espectros de

infrarrojo involucran la excitación de un sólo modo normal, lo cual simplifica el análisis como veremos.

Remitimos al alumno a la bibliografía de la asignatura para profundizar en el tema. Como ilustración, en el apéndice del guión se muestran los modos normales de vibración del H₂O y al CO₂, así como algunos modos típicos de diversos grupos funcionales que nos servirán en esta práctica.

Espectros de vibración-rotación

En el espectro infrarrojo de una molécula intervienen únicamente aquellos modos de vibración que modifican el momento dipolar de la molécula durante el movimiento de oscilación vibracional. Así el modo ν_1 del CO₂ (ver apéndice) no se puede excitar con radiación IR (el momento dipolar permanece nulo durante el estiramiento simétrico de los dos enlaces C–O), mientras que el estiramiento simétrico H–O del modo ν_1 del H₂O (ver apéndice) sí que se puede excitar, ya que sí varía el momento dipolar cuando se acercan ambos hidrógenos al oxígeno. Una consecuencia importante de esta regla de selección es que las moléculas diatómicas homonucleares no absorben radiación infrarroja (no tienen espectro IR). Finalmente, cabe destacar que las transiciones IR más importantes implican la excitación de un solo cuanto vibracional de alguno o algunos de los modos normales de vibración.

Cuando se registra un espectro infrarrojo a alta resolución de sustancias en fase de vapor, las bandas de absorción vibracionales muestran una estructura de rotación más o menos resuelta (contorno de rotación), cuyo aspecto es característico del tipo de molécula y del modo de vibración que las ha originado. La absorción de radiación IR en general produce simultáneamente una excitación vibracional y rotacional, Para las moléculas lineales el contorno de rotación de las bandas de vibración puede ser de dos tipos: **PR** (sin rama Q) si se trata de una **vibración paralela** o **PQR** si se trata de una **vibración perpendicular**. Una vibración se denomina paralela cuando los átomos oscilan en la dirección del eje internuclear, mientras que se denomina perpendicular cuando lo hacen en dirección perpendicular al eje. Para una **molécula diatómica**, obviamente, el único modo de vibración es de tipo paralelo y **el contorno de rotación es de tipo PR** (ver figura 1b).

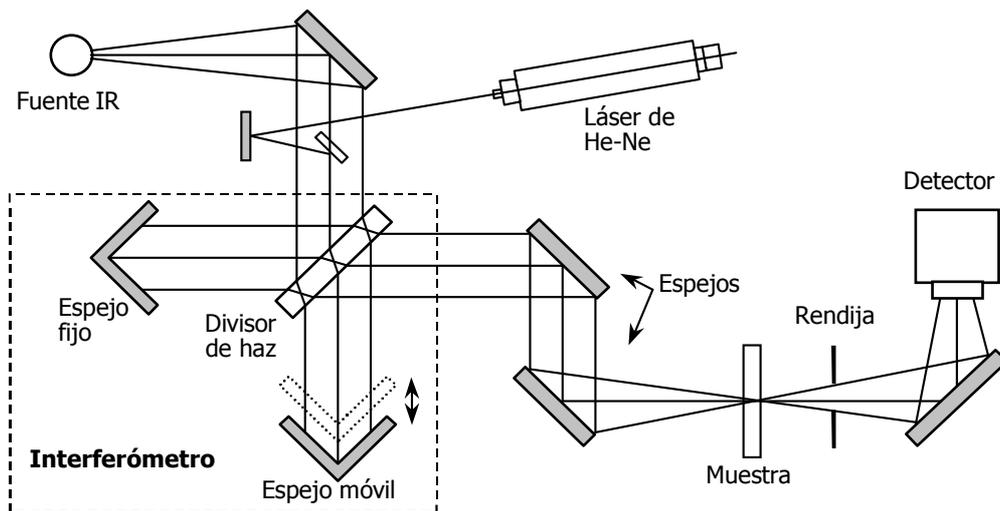
2.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectrómetros de IR convencionales se componen de una **fuentes de luz infrarroja**, **componentes ópticos** (espejos, lentes, divisores de haz, etc.) construidos con materiales adecuados no absorbentes en el IR (típicamente sales como KBr o NaCl) y un **fotodetector sensible a la luz IR**. La fuente de luz IR es un filamento que se mantiene al rojo vivo mediante el paso de corriente eléctrica. El espectro de emisión de una fuente de este tipo es la correspondiente a un cuerpo negro con la temperatura del filamento. El espectrómetro que utilizaremos en esta práctica cubre gran parte de infrarrojo (de 7500 a 400 cm⁻¹) y utiliza un filamento a 2500K.

Los espectrofotómetros infrarrojos más modernos son del tipo FTIR (infrarrojo por transformada de Fourier). En la Figura 2 se muestra un esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR, cuyo componente esencial es un **interferómetro de Michelson** que está formado por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y otro móvil. Cuando la luz colimada procedente de la fuente incide sobre el divisor de haz se divide en dos rayos que se

reflejan en cada uno de los espejos y vuelven al divisor de haz, donde se recombinan y salen del interferómetro para ser finalmente conducidos por un sistema de espejos a través de la muestra y hasta el detector. El objeto de dividir el haz es conseguir la interferencia de dos rayos de luz infrarroja que recorren distancias distintas. Esta diferencia de distancia se regula con la posición del espejo móvil. Es posible demostrar que la **Transformada de Fourier** del correspondiente interferograma es el espectro de absorción IR de la muestra.

Figura 2 Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR.



La ventaja fundamental de la técnica FTIR frente al IR convencional es la rapidez en la adquisición del espectro debido a que se evita tener que variar la longitud de onda en el tiempo para medir cada espectro individual. En FTIR se adquieren *simultáneamente* todas las componentes de frecuencia del espectro, lo que permite acumular un gran número de espectros en poco tiempo, con la consiguiente mejora en la relación señal/ruido. Esto es especialmente importante en las regiones del espectro infrarrojo en que la fuente tiene una emisión débil y/o el detector es poco sensible.

2.3 Manejo del espectrofotómetro FTIR

El equipo comercial que utilizaremos en el laboratorio, Jasco modelo FT/IRV-480, está controlado mediante un ordenador con un paquete informático de control (*Spectra Manager*) que permite seleccionar el tipo de experimento, las condiciones de trabajo, así como visualizar y analizar los espectros obtenidos. A continuación se discutirán brevemente las opciones del programa de control más utilizadas en esta práctica.

Con el programa *Spectra Measurement* accedemos a la ventana de medida de espectros. Antes de comenzar la adquisición de los espectros es necesario realizar una medida de referencia (*Background*) con el portamuestras vacío. De esta manera se elimina el espectro de absorción del aire. Alternativamente, se puede tomar el espectro de referencia sobre un *blanco*, es decir con el portamuestras lleno del disolvente que va a contener el analito, pero sin éste último.

Las condiciones con las que se realizan los espectros, tanto de la muestra como de referencia, se seleccionan en la ventana *Parameters* que se activa con el menú

Measure / Parameters... (o los iconos 1 ó 2). Las condiciones más convenientes para realizar los espectros son las que aparecen en la carpeta *Standard*, es decir, número de barridos 20, resolución de 0.5 cm^{-1} , eje vertical para el espectro de la muestra en % de transmitancia y eje vertical para la referencia en *Single*. Los parámetros de las restantes carpetas de la ventana serán fijados por el profesor y no deben ser modificados.

Para realizar la medida del espectro de referencia sin variar los parámetros fijados, se selecciona el menú *Measure / Background*. Una vez medida la referencia se pueden realizar medidas de espectros mediante el menú *Measure / Sample*.

Análisis de espectros

El programa *Spectra analysis* (ver Figura3) se utiliza para el análisis de los espectros recogidos. Utilizaremos el programa para hacer zoom sobre distintas regiones de cada espectro, así como para imprimir y exportar los ficheros de datos. Los espectros del *Spectra Measurement* son pasados automáticamente al *Spectra analysis*. Este programa tiene una herramienta de búsqueda de picos (*Peak Find*), que localiza todos los picos con una intensidad mayor que un nivel proporcionado por el usuario (*noise level*). Podemos utilizar

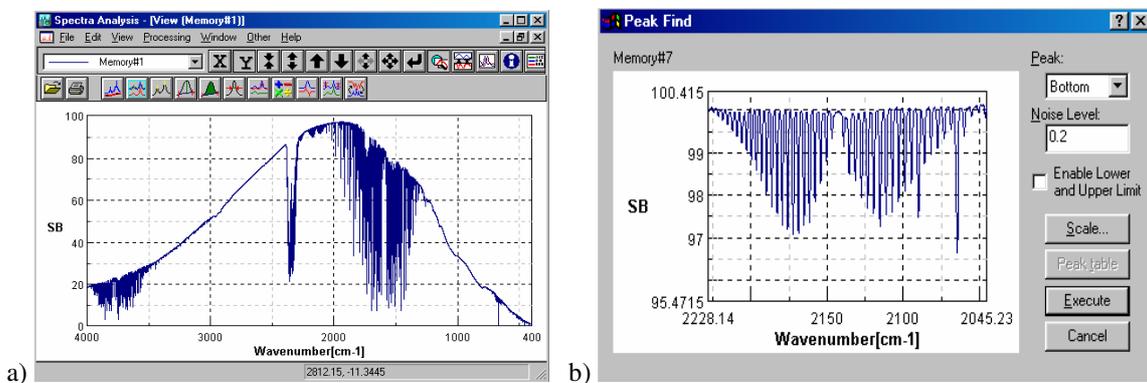


Figura 3: Ventanas del programa *Spectra Analysis*: (a) ventana principal de visualización y tratamiento de espectros, (b) ventana de búsqueda de picos

esta herramienta para establecer de forma precisa las frecuencias a las que aparecen los picos de absorción.

3. Aparatos y material

Espectrofotómetro FTIR

Célula de gases

Bomba de vacío, recipiente, embudo y gomas de conducción.

Programas de análisis

Película de poliestireno para calibrado

4. Procedimiento experimental

4.1 Análisis de la distribución espectral en la región del infrarrojo del flujo actínico solar a nivel del mar y de la emisión infrarroja de la tierra.

El profesor proporcionará dos gráficas:

Gráfica 1. Irradiancia solar (flujo actínico) medido a nivel del mar y en la zona del infrarrojo.

Gráfica 2. Registro del satélite IRIS que mide la emisión de la tierra en la zona del infrarrojo.

Utilizar estas gráficas proporcionadas por el profesor para identificar los principales compuestos y bandas de absorción que contribuyen al efecto invernadero. Hacer uso para ello de los datos proporcionados en el apéndice.

4.2. Análisis del espectro de infrarrojo de los gases de escape de un automóvil.

El profesor proporcionará otras dos gráficas:

Gráfica 3. Espectro FTIR de los gases de escape de un Packard convertible de 1942 con motor al ralentí

Gráfica 4. Espectro FTIR de los gases de escape de un Toyota Prius de 2002 con motor al ralentí.

Identificar los contaminantes principales que se emiten en ambos casos y comparar los resultados. ¿En qué sentido se puede decir que los coches actuales son menos contaminantes que los antiguos?

4.3 Análisis espectroscópico del aire

Entre las aplicaciones más importantes de la espectroscopía IR está la identificación estructural de sustancias a partir de las frecuencias e intensidades del espectro. Vamos a aprovechar este aspecto en un experimento de la absorbancia del aire para detectar las moléculas y modos normales de vibración susceptibles de absorber radiación infrarroja.

Desde el punto de vista experimental, la presencia de absorciones intensas de IR en el aire constituye un problema para la espectroscopía infrarroja porque puede interferir con el espectro de absorción de la especie de interés. El problema se resuelve sustrayendo el espectro del aire de cualquier espectro que se realice. Mediremos el espectro del aire como espectro de referencia, para lo cual procederemos de la siguiente manera:

- 1) Realizaremos un espectro IR del aire (en ausencia de muestra), registrando el espectro a la máxima resolución posible con la opción *Background* del espectrofotómetro. El espectro debe ser similar al que se muestra en la figura 3. El espectro del aire obtenido será restado de los sucesivos espectros que se realicen.
- 2) Con la ayuda de los datos del apéndice identificar los principales picos de absorción que aparecen en el espectro. Compararlas con las que se han identificado previamente en los apartados 4.1 y 4.2.

4.4 Calibrado del Espectrofotómetro: espectro del poliestireno

Antes de realizar una asignación cuantitativa de bandas en los espectros, es necesario realizar un calibrado de frecuencias del espectrofotómetro. Dicho calibrado suele realizarse mediante la medida del espectro de una película de poliestireno de espesor conocido.

- 1) Colocar la película de poliestireno en el soporte de la muestra del espectrofotómetro y registrar el espectro a la máxima resolución posible.
- 2) Identificar las bandas principales del espectro obtenido con las frecuencias numeradas y tabuladas en la Figura 4.
- 3) A la vista de la estructura del poliestireno, utilizar la información incluida en el apéndice para interpretar las bandas observadas. Asignar, por ejemplo, las bandas del espectro asociadas con los modos vibracionales de estiramiento de los enlaces C–H y C–C del anillo bencénico.
- 4) Representar finalmente gráficamente las frecuencias experimentales frente a los de la tabla anterior y realizar una regresión lineal para obtener los parámetros de calibrado.

Banda	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\tilde{\nu}, \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	699	907	1029	1155	1181	1494	1601	1801	1943	2850	3027

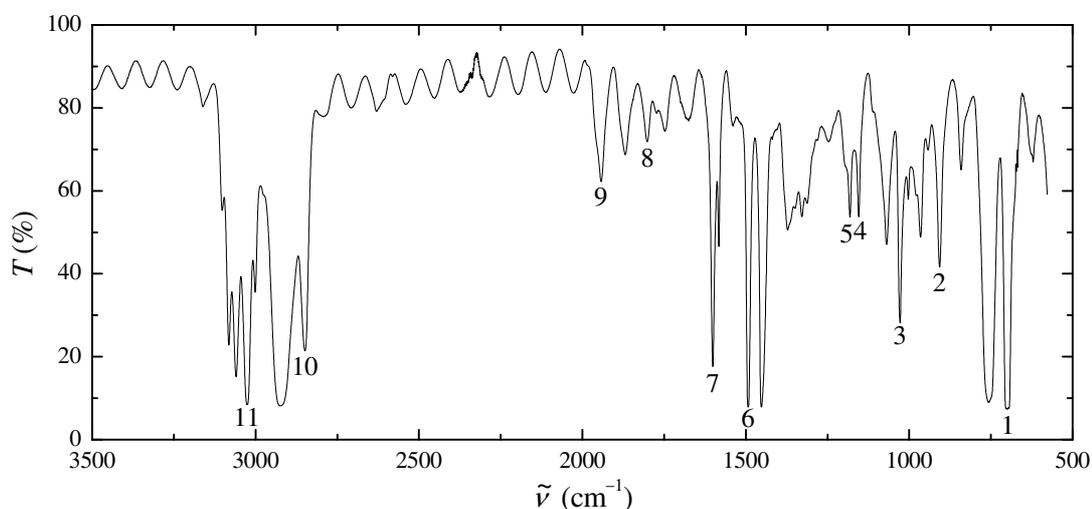
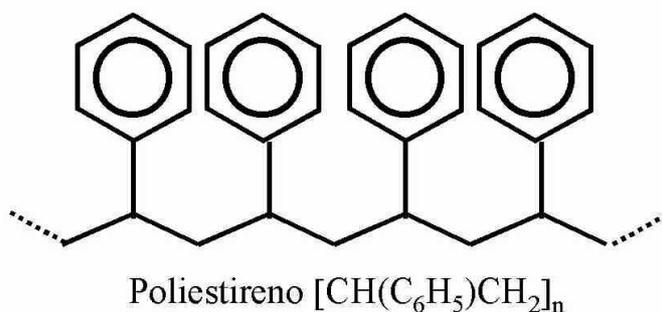


Figura 4: arriba: Estructura del poliestireno (en realidad en el sólido los anillos bencénicos están orientados aleatoriamente). **Abajo:** Espectro FTIR de una película de poliestireno.

4.5 Espectros IR de los gases de combustión de un cigarrillo.

Siguiendo las indicaciones del profesor rellenar una celda de gases con los gases procedentes de la combustión de un cigarrillo. Utilizaremos para ello una bomba de vacío que permitirá aspirar (“fumar”) los gases de combustión y hacerlos pasar a través de la celda de gases. Es necesario que el humo pase a través de un papel de filtro arrebujado o el propio filtro del cigarrillo antes de que llegue a la celda. Ésta ha de quedar totalmente transparente. Una vez rellena tapar los orificios con parafilm y colocarla en el espectrofotómetro. Obtener el correspondiente espectro utilizando el propio aire del laboratorio como blanco.

- a) Discutir por qué los gases procedentes del humo de tabaco y que rellenan la celda son transparentes
- b) Identificar los siguientes compuestos susceptibles de aparecer en el humo de tabaco (por orden creciente de abundancia)
 - CO_2 y H_2O (combustión completa)
 - CO
 - CH_4
 - HCN
 - Cualquier otro compuesto orgánico (utilizar apéndice)
- c) Utiliza la recta de calibrado de poliestireno para dar la frecuencia exacta en cm^{-1} a la que se ha detectado la presencia de CO . Recuerda que has de usar el “centro” de la banda para dar el dato de esta frecuencia.
- d) Compara los resultados obtenidos con los de otros compañeros y discute la presencia o no de otros compuestos, la importancia relativa de la combustión incompleta frente a la completa, las similitudes del humo de tabaco con las emisiones contaminantes en el aire urbano, etc...

6. Bibliografía

- Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª edición, Ed. Reverté.
Capítulo 21
- R. Ford, W. A. Burns and S.W. Reeve. *Journal of Chemical Education*, **81**, 865 (2004)

Apéndice

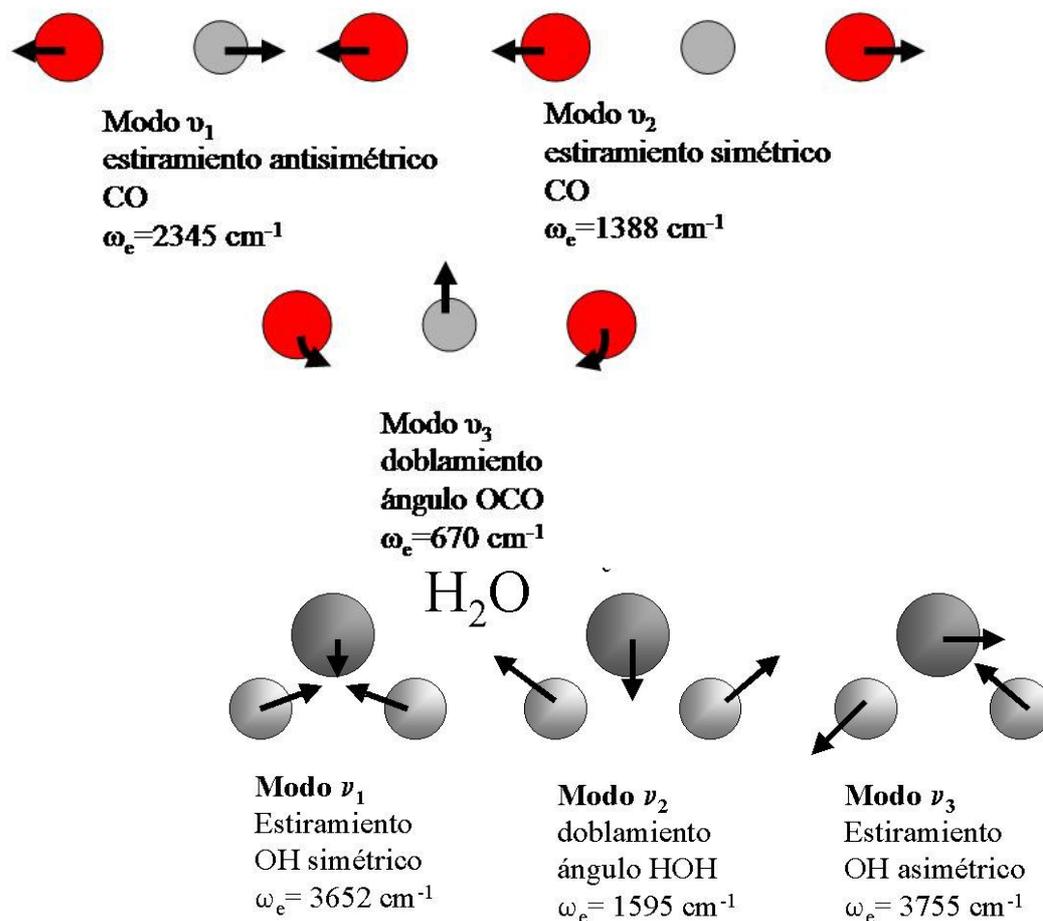
Figura A1: Modos de vibración del CO₂ y el H₂O

Tabla A1: Frecuencias de vibración de algunas moléculas de interés atmosférico

Molécula	$\omega_e / \text{cm}^{-1}$
CO	2143.7
NO	1870
N ₂ O (estiramiento asimétrico)	2228
CH ₄ (estiramiento asimétrico)	3020.3
HCN (estiramiento C-H)	3311.47
CH ₃ F (estiramiento C-F)	1048.6
CH ₃ Cl (estiramiento C-Cl)	732.1
SF ₆ (estiramiento asimétrico)	947
O ₃ (estiramiento asimétrico)	1045 cm^{-1}

Figura A2: Energías de vibración típicas de algunos grupos funcionales

Bond-stretching		Bond-stretching	
Group	ω / cm^{-1}	Group	ω / cm^{-1}
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$-\text{O}-\text{H}$	3600 [†]
$=\text{C}-\text{H}$	3020	$\text{>N}-\text{H}$	3350
except $\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$\text{>P}=\text{O}$	1295
$\text{>C}-\text{H}$	2960	$\text{>S}=\text{O}$	1310
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	2050	Angle bending	
$\text{>C}=\text{C}<$	1650	$\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\text{>C}-\text{C}<$	900	$=\text{C}-\text{H}$	1100
$\text{>Si}-\text{Si}<$	430	$\text{>C}-\text{H}$	1000
$\text{>C}=\text{O}$	1700	$\text{>C}-\text{H}$	1450
$-\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300
$\text{>C}-\text{F}$	1100		
$\text{>C}-\text{Cl}$	650		
$\text{>C}-\text{Br}$	560		
$\text{>Cl}-\text{I}$	500		

[†]May be reduced in a condensed phase by hydrogen bonding.

Tabla A2: Algunos modos y energías de vibración aproximados del metanol, etanol y acetona

Acetona CH ₃ COCH ₃	ω_e (cm ⁻¹)	Metanol CH ₃ OH	ω_e (cm ⁻¹)	Etanol CH ₃ CH ₂ OH	ω_e (cm ⁻¹)
Estiramientos C-H en CH ₃	3019 y 2983	Estiramiento O-H	3328 (ancha)	Estiramiento C-C	900
Estiramiento C=O	1731	Estiramientos C-H en CH ₃	3000, 2960 y 2844	Todas las del metanol a energía similar	
Deformación del CH ₃	1410 y 1364	Deformación del CH ₃	1480 y 1450		
Estiramientos C-C	1216 y 777	Doblamiento Ángulo COH	1418		
“rocking” del CH ₃	1066 y 891	“rocking” del CH ₃	1165 y 1115		
Doblamiento Ángulo CCO	530 y 484	Estiramiento C-O	1030		
		Movimiento de Torsión	655 (ancha)		

