



mr
manual de referencia

ARTE

ANÁLISIS QUÍMICO INSTRUMENTAL ULTRAVIOLETA-VISIBLE E INFRARROJO APLICADO AL PATRIMONIO CULTURAL UN ENFOQUE PRÁCTICO

Francisco Bosch Reig
Dolores Julia Yusá Marco

ARTE ARTE ARTE ARTE ARTE
ARTE ARTE ARTE ARTE ARTE
ARTE ARTE ARTE ARTE ARTE
ARTE ARTE ARTE ARTE ARTE

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Análisis químico instrumental
ultravioleta-visible e infrarrojo
aplicado al patrimonio cultural
un enfoque práctico

Francisco Bosch Reig
Dolores Julia Yusá Marco

EDITORIAL
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Colección *Manual de Referencia*

Los contenidos de esta publicación han sido evaluados mediante el sistema *doble ciego*, siguiendo el procedimiento que se recoge en:

<http://www.upv.es/entidades/AEUPV/info/891747normalc.html>

© Francisco Bosch Reig
Dolores Julia Yusá Marco

© imagen de portada: Gissel Escalona Graterol

© 2015, de la presente edición: Editorial Universitat Politècnica de València
distribución: Telf.: 963 877 012 / www.lalibreria.upv.es / Ref.: 0245_05_01_01

Impreso en papel Creator Silk



Imprime: Byprint Percom, sl

ISBN: 978-84-9048-263-6

Impreso bajo demanda

Queda prohibida la reproducción, la distribución, la comercialización, la transformación y, en general, cualquier otra forma de explotación, por cualquier procedimiento, de la totalidad o de cualquier parte de esta obra sin autorización expresa y por escrito de los autores.

Impreso en España

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	7
1. TÉCNICAS ANALÍTICAS INSTRUMENTALES. GENERALIDADES	11
1.1. Consideraciones generales	11
1.2. Clasificación de las técnicas analíticas instrumentales	12
1.3. Aplicación de cada técnica instrumental según la zona del espectro electromagnético (tipo de radiación y su energía) y del análisis a realizar.....	14
2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE	25
2.1. Fundamento teórico	25
2.2. Tipos de bandas de absorción	28
2.3. Identificación de compuestos orgánicos	34
2.4. Equipamiento: Componentes básicos de un espectrofotómetro UV-Vis	36
2.5. Algunas aplicaciones en el ámbito del Patrimonio Cultural	37
3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	43
3.1. Fundamento teórico	43
3.2. Factores que provocan desplazamiento de bandas IR. Influencia del entorno en las vibraciones características	50
3.3. Interpretación de espectros IR de compuestos orgánicos	55
3.3.1. División del espectro IR	55
3.3.2. Estudio de las bandas de absorción IR	62
3.3.3. Interpretación de bandas IR	64
3.4. Equipamiento y modos de trabajo en Espectrometría infrarroja	72
3.4.1. Equipamiento: Componentes básicos de un espectrómetro IR	72
3.4.2. Modos de trabajo en Espectrometría infrarroja	73
3.5. Absorciones IR e interpretación de los grupos funcionales desde una perspectiva práctica	77
3.5.1. Estrategia práctica en la interpretación de bandas IR de grupos funcionales	103
3.6. Espectrometría infrarroja aplicada al análisis de compuestos inorgánicos.....	111
3.6.1. Irregularidades de los espectros IR de compuestos inorgánicos	114

3.7. Algunas aplicaciones en el ámbito del Patrimonio Cultural.....	116
3.7.1. Casos de estudio de recomendada lectura	150
3.8. Breve descripción de la región del IR cercano (NIR) e IR lejano (FIR).....	154
4. BIBLIOGRAFÍA	159
ANEXO I. Listado de tablas y figuras	161

Introducción

Esta publicación, “*Análisis Químico Instrumental Ultravioleta-Visible e Infrarrojo aplicado al Patrimonio Cultural. Un enfoque práctico*” surge como consecuencia del interés en proporcionar una herramienta práctica, tanto a estudiantes como profesionales, conservadores-restauradores de bienes culturales y antigüedades, con el fin de utilizarla para identificar los componentes constituyentes de una obra de arte mediante las técnicas instrumentales de Espectroscopía UV-Vis y Espectroscopía FTIR. También, aporta una base científica en ambas técnicas instrumentales de análisis que ayudará a los conservadores-restauradores a ser capaces de adentrarse en la lectura y comprensión de textos especializados. Asimismo, podrán alcanzar un nivel de diálogo crítico con el analista, tanto en el caso de solicitar estos análisis como en comprender los resultados que se les entreguen, todo ello previo a abordar el proceso de intervención de la obra analizada.

Por lo tanto, los contenidos se han desglosado en tres unidades. En la primera unidad se presenta a grandes rasgos la clasificación de las distintas técnicas analíticas en función de la región del espectro electromagnético en la que absorben o emiten las muestras orgánicas o inorgánicas, indicando la información que proporcionan, ... Las dos unidades siguientes se focalizan en la descripción de las técnicas instrumentales de Espectrofotometría UV-Vis y Espectrometría FTIR. Se describe el fundamento teórico, el equipamiento, y se facilitan unas tablas de asignación de bandas de los distintos enlaces químicos de los compuestos, mostrando al final de ambos temas, algunos espectros de materiales habituales en las obras de arte y se incluyen referencias de artículos científicos publicados en revistas internacionales indexadas en los que se muestran casos de estudio de análisis de materiales en distintos ámbitos de la Conservación y Restauración de Bienes Culturales. Indicar que en la bibliografía se recomiendan varios libros específicos tanto a nivel teórico de sus fundamentos como de la determinación de estructuras de compuestos químicos. Finalmente, en la sección del anexo se presenta un listado de las tablas y de las figuras para facilitar su localización.

Quisiera agradecer a mi profesor y director de tesis doctoral, Profesor Dr. Francisco Bosch Reig, Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universitat de València, la oportunidad que me ha brindado publicando con él el presente texto en pro de la docencia sobre técnicas espectroscópicas.

Capítulo 1



Técnicas analíticas instrumentales

1. Técnicas analíticas instrumentales. Generalidades

1.1. Consideraciones generales

El análisis químico se puede dividir en dos grandes grupos, el denominado *análisis clásico o por vía húmeda* y el *análisis instrumental*. Sin embargo, la mayoría del análisis clásico se apoya en el análisis instrumental, es decir, no son técnicas totalmente ajenas entre sí, sino que presentan cierta interdependencia.

Los errores cometidos en un instrumento suelen ser debidos especialmente por la naturaleza y forma de la muestra (por ejemplo, el efecto matriz se puede eliminar o minimizar mediante la optimización de la preparación de la muestra).

La mayoría de las muestras poseen ambos tipos de materia, inorgánica y orgánica, no se puede olvidar ninguna de las dos partes. Existen instrumentos que proporcionan información solo de la parte inorgánica y otros de la parte orgánica, por ello, es preciso conocer previamente la constitución aproximada de la muestra.

El 90-95% de los métodos analíticos son por vía húmeda, porque son muy precisos y exactos, puesto que las medidas realizadas son *medidas absolutas*, mientras que las medidas instrumentales son *medidas relativas*.

Los métodos instrumentales se utilizan por su rapidez en la obtención de resultados, y también, porque existen componentes de ciertas muestras que solo pueden ser determinados mediante técnicas instrumentales, como son los componentes trazas, subtrazas, ect...

Las muestras inorgánicas se adaptan muy bien a los análisis por vía húmeda, por ello, el análisis inorgánico lleva implícito una gran estructuración del método analítico. En cambio, en las muestras orgánicas no sucede lo mismo, pero se subsana en parte con el empleo del análisis instrumental.

1.2. Clasificación de las técnicas analíticas instrumentales

Los métodos ópticos de análisis pueden ser clasificados en métodos de absorción y de emisión, y en métodos atómicos y moleculares. Todos ellos son actualmente muy utilizados en una gran diversidad de campos.

Esta división está relacionada con el tipo de radiación empleada¹. La interacción entre la radiación y la materia se puede describir en base a que la radiación presenta características de onda (Modelo ondulatorio) y de partícula (Modelo corpuscular) (Figura 1.1), ambas interaccionan con la materia constituyente de la muestra generando superposición de fenómenos en ella. Por lo tanto, es necesario que se realice esta separación de fenómenos para que se minimicen los posibles errores en la caracterización de la muestra.

¹ Robinson, J.W., Skelly Frame, E.M. y Frame, G.M. *Undergraduate instrumental analysis*. 6th ed. New York:M. Dekker, cop. 2005. pp.65

Fessenden, R.J., Fessenden,J.S. *Química Orgánica*. California : Ed.Wadsworth International Iberoamérica, 1983.pp.1-3

Fenómeno	MODELO CORPUSCULAR	Magnitudes asociadas	MODELO ONDULATORIO	Magnitudes asociadas
Radiación	Fotón	Masa Carga eléctrica	Radiación electromagnética	Longitud de onda
Materia	Átomo: - Protones, - Electrones, - Neutrones		Onda asociada a partículas subatómicas	Frecuencia Energía Ecuación de Planck: $E = h\nu$ $c = \lambda\nu$

Figura 1.1. Interacción entre la radiación y la materia.

En función de cada tipo de muestra es preciso seleccionar unas características de la radiación, o bien, usar radiación monocromática λ o policromática $\Sigma\lambda$, que a su vez, se corresponde con una energía determinada. Consideremos, por ejemplo, la radiación visible. Se pueden dar distintos fenómenos cuando interacciona con la materia: reflexión, difracción, refracción, absorción, emisión,....

Los dos fenómenos básicos de mayor aplicación son la absorción y la emisión. Las *técnicas de absorción* son las más numerosas. Es preciso que solo se produzca el fenómeno de absorción en la muestra si no se generarán muchos errores, de ahí, que se deba realizar una óptima preparación de la muestra:

- ❖ Muestra sólida: no se suelen utilizar, puesto que siempre se producen y superponen otros fenómenos,
- ❖ Muestra líquida: la más utilizada, aunque para muestras con cierta turbidez, aquellas que sean mezclas con algún agente detergente,...., se ve alterada su absorción,
- ❖ Muestra gaseosa: sería ideal para la absorción, sin embargo, se obtiene una señal muy débil pues su concentración suele ser baja, por ello, su uso está menos extendido.

Si se producen ambos fenómenos a la vez sobre la muestra, la radiación que capta el detector será una mezcla de ambos, de ahí que esto sea el origen de muchos errores. Así pues, los errores que se pueden cometer en un método instrumental se deben a la suma de fenómenos, se podría realizar una disminución energética para intentar elimi-

nar errores de este tipo. Sin embargo, “el sentido analítico que posea el propio analista”, obtenido tras trabajar con un gran número de tipologías de muestras e instrumentos, le van a proporcionar ese sentido crítico para discernir la validez o no de un resultado, y también, poder saber qué técnica instrumental será la más adecuada para cada tipología de muestra. Por ejemplo, si se trata de una especie pura como puede ser acetato sódico se podría analizar y obtener información de:

- Absorción en el rango visible y UV: resultados de absorbancia y longitud de onda prácticamente nulos,
- Absorción Atómica: resultados de absorbancia y longitud de onda únicamente para el sodio,
- Rayos X: resultados de intensidad únicamente para el sodio,
- Polarografía: resultados nulos,
- Absorción en el rango IR: resultados de absorbancia y longitud de onda, información molecular, a nivel de enlaces químicos (CH, CO, C=O, ect), sin embargo, sin poder distinguir si la muestra presenta varios componentes o solo uno,
- RMN: sería la técnica instrumental más adecuada;
- En el caso de escoger un método por vía húmeda, probablemente proporcionaría los mejores resultados.

1.3. Aplicación de cada técnica instrumental según la zona del espectro electromagnético (tipo de radiación y su energía) y del análisis a realizar

Tomemos el espectro electromagnético (Figura 1.2):

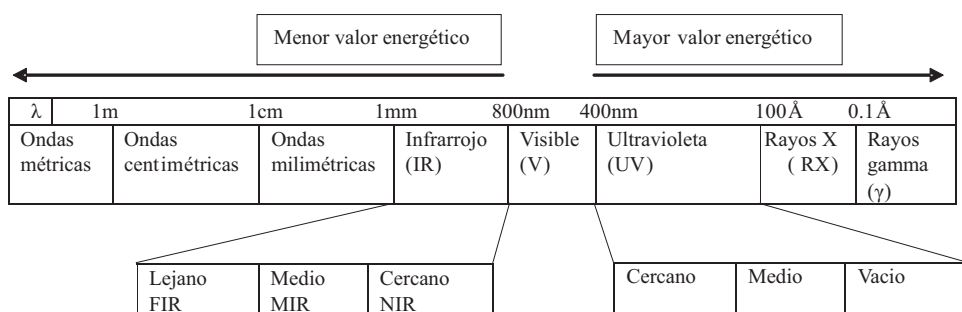


Figura 1.2. Esquema de las regiones del Espectro Electromagnético².

² Skoog, D.A. y Leary, J.J., *Análisis instrumental*. 4th ed. Madrid : Editorial McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A. 1994, p.66-80
Fessenden, *Op.Cit.*, 1983, p.320

En el intervalo de los 800-400nm se puede observar toda la escala de longitudes de onda que se corresponden con los distintos colores (rojo al violeta). La radiación gamma posee poca utilidad a nivel analítico, mientras que la región del IR medio y del UV cercano son las de mayor aplicación. La radiación policromática actúa sobre la muestra, afectando a los electrones externos de las moléculas y de los átomos presentes en la muestra en toda la región desde el IR hasta el UV, por tanto, la información obtenida será abundante y en algunas ocasiones confusa. La región de los rayos X proporciona información de los electrones internos de los átomos y la región gamma de los núcleos atómicos. En la región IR se obtiene información de los movimientos vibracionales de las moléculas; desde los IR-lejanos hasta las ondas métricas generan movimientos rotacionales de las moléculas; y desde la región de las ondas métricas hasta las centimétricas se genera información de los espines electrónicos moleculares.

Fenómeno de Absorción. Si la radiación incidente es policromática, la absorción se dará en la dirección de intersección con la muestra, mientras que la emisión provocada por dicha absorción se dará en todas direcciones; en la mayoría de las ocasiones ambos fenómenos no tendrán lugar a la vez, pues la emisión puede haber sido provocada por una absorción previa o por calor (Figura 1.3).

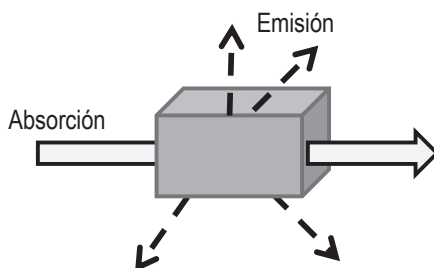


Figura 1.3. Fenómeno de absorción.

En la región del IR-Medio se observan generalmente bandas agudas debido al poco contenido energético de la muestra, lo que provoca que no se produzcan solapamientos de fenómenos, tan solo afectarán a los movimientos vibracionales. En otros casos, si presenta suficiente energía para provocar movimientos vibracionales y rotacionales, puede que el registro sea menos limpio y con bandas anchas.

La anchura de las bandas está relacionada con la energía de la radiación y las características de la muestra, si es líquido, gas o solido:

- si la muestra es líquida: las moléculas se encuentran interrelacionadas entre sí mediante las Fuerzas de van der Waals que las mantienen unidas, provocando una mayor anchura de las bandas dado que tienen lugar tanto movimientos vibracionales como rotacionales.

- si la muestra es gaseosa: no hay Fuerzas de van der Waals, y las interacciones entre las moléculas son menores, por lo que prácticamente el movimiento rotacional no será apreciable, y el registro serían líneas. El conjunto de estas líneas rotacionales estrechas generarán una banda vibracional, en este caso, se solapan ambos movimientos.
- si la muestra es sólida: su comportamiento es similar a la muestra líquida. Por ello, siempre se deben comparar registros de muestras en el mismo estado.

Los espectros del UV-V son distintos a los anteriores, en este caso, se superponen movimientos vibracionales, rotacionales y de electrones externos. Se utilizan muestras en estado líquido en el análisis cualitativo (proporciona información molecular). Los espectros de muestras orgánicas son mucho más complejos que los de muestras inorgánicas, pues se producen un mayor número de solapamientos, siendo los movimientos vibracionales menores para las muestras inorgánicas. Pequeñas variaciones de la longitud de onda de la radiación en el UV no va a modificar en gran medida el registro de una muestra, dado que sus bandas suelen ser anchas, mientras que en el IR sí que lo varía, pues sus bandas son más estrechas, de ahí la bondad de utilizar la región UV en el análisis cualitativo. En la región RX, los fenómenos de absorción que se producen son tan difícilmente detectables, que únicamente existe una técnica de absorción de RX utilizable para análisis.

Los fenómenos de emisión pueden ser causados por la temperatura (calor, llama,...). La radiación UV-Vis puede generar efectos térmicos relacionados con los electrones externos de la molécula. Dependiendo de las características energéticas de la muestra serán fácilmente reproducibles. Si la energía de la llama es baja, tan solo afectará a los electrones externos y darán bandas limpias, sin superposición de fenómenos, por lo que los registros de emisión y de absorción son muy distintos (Figura 1.4), los de emisión son líneas, y los de absorción son bandas.

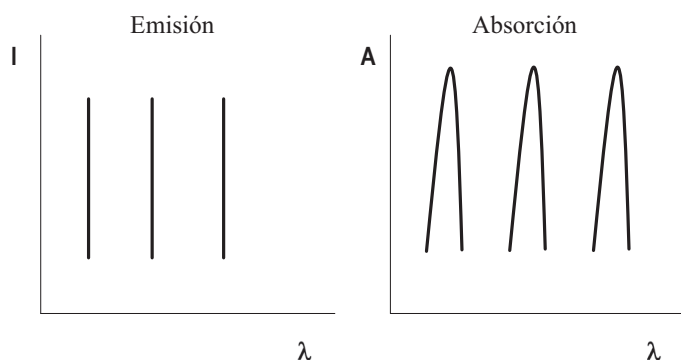


Figura 1.4. Fenómenos de emisión y absorción causados por la temperatura.

En el fenómeno de fluorescencia se produce a la vez un fenómeno de absorción y de emisión, proporcionando una amplia información analítica. Si tras producirse la absorción, en la muestra se genera la disipación de la energía en forma de calor y no se obtiene el espectro de emisión, pueden llegar a verse modificadas las características de la muestra, pues varían las bandas. Esto depende del tiempo de respuesta del detector en proporcionar la emisión. Del mismo modo largos tiempos de exposición de la muestra a una radiación también puede provocar variaciones en sus características.

La zona del espectro Visible es una región mínima comparada con el resto de zonas del espectro electromagnético, sin embargo, en ella se encuentra la gran mayoría de las técnicas ópticas:

	Técnica analítica	Fenómeno	Aplicación analítica	
Región VISIBLE y U.V.	Fotoespectrometría o Colorimetría	Absorción Molecular	Nivel orgánico e inorgánico	Cualitativo y Cuantitativo
	Absorción Atómica	Absorción Atómica	Nivel inorgánico	Cuantitativo
	Fosforescencia y Fluorescencia	Emisión Molecular	Nivel orgánico e inorgánico	Cuantitativo
	Colorimetría Atómica (Llama), (V-UV) y Espectrometría de Emisión (V-UV)	Emisión Atómica	Nivel inorgánico	Cualitativo y un poco Cuantitativo

En la zona de los Rayos X se tienen técnicas ópticas de gran relevancia, por ser una región limpia sobre todo en técnicas de emisión. Así, tenemos:

- ❖ Emisión Atómica de Fluorescencia de Rayos X. Abarca toda la zona de rayos X, aunque está dividida en función de la energía de los rayos X en Rayos X Blandos y Rayos X Duros, de este modo se pueden analizar los elementos químicos según su número atómico.
- ❖ Absorción Molecular de Rayos X: Se trata de una técnica compleja, dado que se producen una gran diversidad de fenómenos.
- ❖ Difracción de Rayos X. Se trata de una técnica de difracción, se obtiene información de muestras cristalinas, semicristalinas o amorfas.
- ❖ Microscopia Electrónica: Se caracteriza por hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones, que generan la emisión de las líneas características de cada elemento químico.

	Técnica analítica	Fenómeno	Aplicación analítica	
Región RAYOS X	Fluorescencia de Rayos X	Emisión Atómica	Nivel inorgánico	Cualitativo y Cuantitativo
	Microscopía Electrónica	Emisión Atómica	Nivel inorgánico	Cualitativo y Cuantitativo
	Difracción de Rayos X	Difracción	Nivel orgánico e inorgánico	Cualitativo y Cuantitativo

En la zona de Rayos γ que abarca desde los Rayos X Duros y los Rayos γ , se tienen las técnicas de Espectrometría de Rayos γ , como ya se ha indicado, de poca aplicación analítica.

En la zona del IR, se puede considerar una región vacía de técnicas, a excepción de la Técnica de IR (central).

	Técnica analítica	Fenómeno	Aplicación analítica	
Región IR	Espectrometría de IR	Absorción Molecular	Nivel orgánico (predominante) e inorgánico	Cualitativo

En las zonas de las Ondas mm, Ondas cm y Ondas m se producen fenómenos de resonancia y de movimientos rotacionales.

	Técnica analítica	Fenómeno	Aplicación analítica	
Región Ondas m	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	Resonancia cuadrupolar	Nivel orgánico	Cualitativo
Región Ondas cm	Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	Resonancia paramagnética electrónica	Nivel orgánico	Cualitativo

En muy pocas ocasiones una única técnica analítica puede proporcionar toda la información requerida de una muestra. Ello depende del tipo de muestra y de la elección de la técnica³. Para cada una de las técnicas analíticas siempre se deben de considerar dos aspectos importantes como son generación de cada tipo de fenómeno en la muestra, y el instrumento de medida en función del fenómeno generado.

³ Robinson, *Op. Cit.*. 2005. pp.12

Para seguir leyendo haga click aquí