

EVOLUCIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADAS DE FOURIER

Marisela P. Gutiérrez Franco* y Benjamín Ruiz Loyola**

La espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) ha evolucionado enormemente durante la última década. Esto ha permitido el desarrollo de técnicas analíticas mixtas, por ejemplo, cromatografía de gases/infrarrojo (GC/IR) y cromatografía de líquidos/infrarrojo (LC/IR). Además, métodos específicos del infrarrojo como la reflectancia total atenuada (ATR) y la reflectancia difusa se pueden hacer más flexibles, sensibles y convenientes mediante el uso de FTIR. Gracias a esta técnica y a su combinación con sistemas computarizados, la espectroscopía infrarroja avanza en sus aplicaciones más allá de los laboratorios de investigación básica, para penetrar en el campo de la investigación aplicada.

En este artículo veremos brevemente en los fundamentos de la espectroscopía infrarroja por transforma-

das de Fourier (FTIR), sin adentrarnos demasiado en su descripción o discusión, y también cuáles han sido las transformaciones más relevantes que ha sufrido durante la última década.

El principio de la FTIR (también llamada interferometría infrarroja), se conoce desde hace mucho tiempo, pero solamente llegó a ser una técnica práctica cuando se desarrollaron computadores compactos de alta velocidad. Los primeros instrumentos de FTIR se comenzaron a comercializar, para el IR lejano ($10\text{--}200\text{ cm}^{-1}$), alrededor de 1963; para el IR medio ($200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), alrededor de 1968 y para el IR cercano ($4\ 000\text{--}12\ 500\text{ cm}^{-1}$), visible y ultravioleta, alrededor de 1981. Hay coincidencia en la inmensa mayoría de los usuarios, en el hecho de que los resultados obtenidos por FTIR son superiores a los instrumentos tradicionales de dispersión.

Puesta al día sobre la tecnología instrumental de nuestra ciencia.

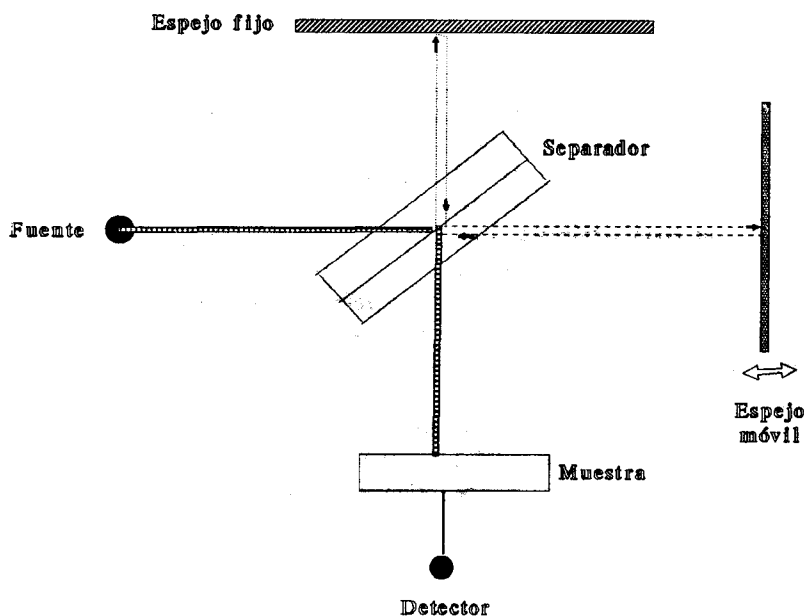


Figura 1. Interferómetro de Michelson.

*Depto. Química Analítica, Facultad de Química, UNAM.
**Depto. Química Orgánica, Facultad de Química, UNAM.

Recibido:
19 de julio de 1992
Aceptado:
19 de agosto de 1992

La mayoría de los instrumentos de FTIR se basan en el interferómetro de Michelson (Figura 1), el cual consiste básicamente en un medio de dividir un rayo óptico en dos partes, introducir una diferencia en la trayectoria seguida por cada una de ellas y luego recombinarlas para observar el patrón de interferencia. Este interferómetro fue inventado en 1891.

Lo que se hace en un instrumento de FTIR, entonces, es que un haz de luz infrarroja es dividido en dos por medio de un separador que provoca que aproximadamente la mitad de la intensidad de la luz pase hacia un espejo móvil, en tanto que la otra mitad es reflejada hacia un espejo fijo. Usualmente, para el IR medio el separador consiste en una placa de bromuro de potasio cubierta con una delgada capa de germanio; para el IR lejano, puede ser una película delgada de mylar – un polímero–, o bien una fina malla metálica.

Después de la reflexión en sus respectivos espejos, ambos haces de luz son reflejados y enviados al separador nuevamente, de donde son dirigidos al detector. El haz de luz que alcanza el detector consiste de porciones aproximadamente iguales de radiación que ha viajado por dos diferentes trayectorias. La forma en que se adicionan las intensidades de estos dos haces depende de la diferencia en longitud entre los dos caminos, así como de la longitud de onda de la radiación. Si no hay diferencia entre ambos caminos (es decir la longitud de los dos es idéntica), todas las longitudes de onda interfieren de manera siempre constructiva. A medida que el espejo móvil es desplazado, se produce un interferograma (intensidad I vs. diferencia en la trayectoria δ). Sin embargo, esto no es lo que se desea, requerimos un espectro de IR típico que nos relacione intensidad con frecuencia. La transformación de Fourier hace precisamente eso, mediante la ecuación:

$$I(\bar{\nu}) = I(\delta) e^{-2\pi i \bar{\nu} \delta} d\delta$$

Existen diferentes formas de expresar esta ecuación; sin embargo, ésta es la que utilizamos, simplemente como muestra. El empleo estricto de esta ecuación requeriría mediciones de diferencias de trayectorias infinitas o viajes infinitos en el espejo. Dado que esto no es posible, se emplea un proceso matemático para corregirlo; este proceso se llama apodización, y funciona a costa de la resolución, esto es, la reduce; ésta puede ser mejorada al aumentar la longitud del viaje en el espejo. Los instrumentos de FTIR de alta resolución son aquellos que han resuelto los problemas de alineamiento y estabilidad asociados con un gran viaje en el espejo. Como se puede ver, las mayores dificultades se tienen al hacer coexistir a las funciones matemáticas con las necesidades y posibilidades reales de la instrumentación. Todas las modificaciones y mejoras que se hacen a los instrumentos son llevadas a cabo para ajustarse más al ideal matemático.

Existen muchos otros factores que emergen de la

interferometría y la transformación de Fourier; sin embargo ello queda fuera de los objetivos de este artículo. Baste mencionar que los fabricantes de instrumentos de FTIR han luchado con tales problemas a un grado de solución tal que les ha permitido alcanzar ventajas significativas para esta técnica.

Son varias las ventajas de los instrumentos de FTIR sobre los aparatos de IR por dispersión. Por ejemplo, hay muy poca pérdida de energía por efectos mecánicos, hay reducción del ruido de fondo y se tiene una medición mucho más precisa de la frecuencia, por el uso de un láser de luz visible para ello. La mayor desventaja que han tenido a través del tiempo es su costo, sensiblemente mayor.

Dentro de los aspectos de operación de estos aparatos, ya mencionamos los materiales más comunes de que están hechos los separadores; en cuanto a detectores, el más común es el TCS (sulfato de triglicina) o el DTCS (sulfato de triglicina deuterada), instrumento piroeléctrico que opera a temperatura ambiente con una respuesta mucho más rápida que la de un termopar. El inconveniente que tiene es que a mayor velocidad de respuesta, menor sensibilidad, la cual puede llegar a ser 20 veces menor que la de un termopar.

En la década de los años sesenta, la espectroscopía FTIR estaba en una posición de desarrollo bastante delicada: podía obtener mediciones altamente rápidas y de muy alta calidad, pero requería de varias horas e inclusive, en no pocas ocasiones, de algunos días, para calcular el espectro. Se hizo necesario, entonces, contar con un buen sistema de computación para tener el espectro con la misma velocidad que los aparatos normales. Esto que inicialmente es una desventaja, resulta ser una virtud con el paso del tiempo, ya que permite incorporar otro tipo de funciones a los aparatos de FTIR. Se desarrollan técnicas especializadas tales como las de reflectancia o la espectroscopía fotoacústica (a ellas se hará referencia más adelante); se puede trabajar con micromuestras, principalmente a partir del acoplamiento y mejoramiento de aditamentos tales como el microscopio infrarrojo acoplado al espectrofotómetro FTIR. Sin embargo, el mayor desarrollo se ha tenido en el área de la computación. El *hardware* actual permite una serie de funciones como por ejemplo:


- el manejo y control computarizado del haz de referencia y del movimiento de los espejos;
- detectores fotovoltaicos baratos;
- sistemas para el alineamiento óptico del interferómetro;
- sistemas de microcomputación para el control del aparato y de la muestra, así como para el análisis de la misma, cuya característica es que no se necesita ser experto en computación para poder utilizarlos y estar en contacto con el instrumento;
- finalmente, este tipo de *hardware* permite la aplicación de *software* muy sencillo de usar, el cual a

su vez representa interesantes ventajas y posibilidades:

- suma o resta de espectros para comparación e identificación de mezclas;
- análisis cualitativo y cuantitativo de mezclas;
- comparación de espectros de muestras diversas contra espectros de muestras patrón, para control de calidad;
- biblioteca interna de espectros digitalizados para comparación;
- mecanismos de búsqueda y comparación contra la información almacenada en la biblioteca interna, etcétera.

Mencionábamos anteriormente las técnicas de reflectancia y fotoacústica como ejemplos del desarrollo cada vez más especializado de la espectroscopía infrarroja. En una descripción muy breve, podemos mencionar que las técnicas de reflectancia producen espectros de reflectancia en lugar de absorbancia; esto es necesario cuando la muestra absorbe demasiado o porque se trate de un recubrimiento sobre una superficie no transparente. Un sistema típico para la preparación de un espectro de reflectancia infrarroja, se muestra en la Figura 2. Los máximos de reflectancia por lo general se ubican cerca de los máximos de absorbancia, sin embargo debe tenerse mucho cuidado al comparar un espectro de reflectancia con uno de absorción. Por su parte, la técnica fotoacústica consiste en colocar una muestra (generalmente sólida) en una celda llena de un gas. Al pasar la radiación infrarroja por la celda, la muestra va a absorber energía a determinadas longitudes de onda.

Si la muestra absorbe energía, su temperatura se eleva y esto provoca una expansión del gas que llena la celda. Esta expansión mueve un plato de un micrófono condensador conectado a la celda, que actúa como detector de radiación y se emplea en lugar del detector normal.

La espectroscopía infrarroja, a partir de las posibilidades que le abre el empleo de transformadas de Fourier, así como el desarrollo de nuevas y mejores técnicas, adquiere cada vez un valor más importante tanto en centros de investigación como en aplicaciones industriales. Resulta de suma importancia repetir que muchas de las mejoras han sido sobre la parte computarizada del aparato, no sobre el FTIR en sí, y que esta tendencia seguirá haciendo la competencia entre proveedores de este tipo de instrumentos cada vez más intensa y de mayores beneficios para el usuario. 

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA

- Conley, Robert T., *Espectroscopía infrarroja*, Editorial Alhambra, 1979, 1a. Edición.
- Haris, P.I. y Chapman, D., *Chemistry in Britain*, 1015-1018 (1988).
- Johnston, S. F., *Chemistry in Britain*, 573-577 (1990).
- Nicolet Analytical Instruments, *Theory of FT-IR*, Agosto, 1982.
- Sanders, R. A., Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Field of Foods and Beverages, en el libro *Analysis of Foods and Beverages*, Editado por George Charalambous, Academic Press, 1984, 1a. Edición.
- Schiering, D.W., Young, E. F. y Byron, T.P., *American Laboratory*, Noviembre, 1990.

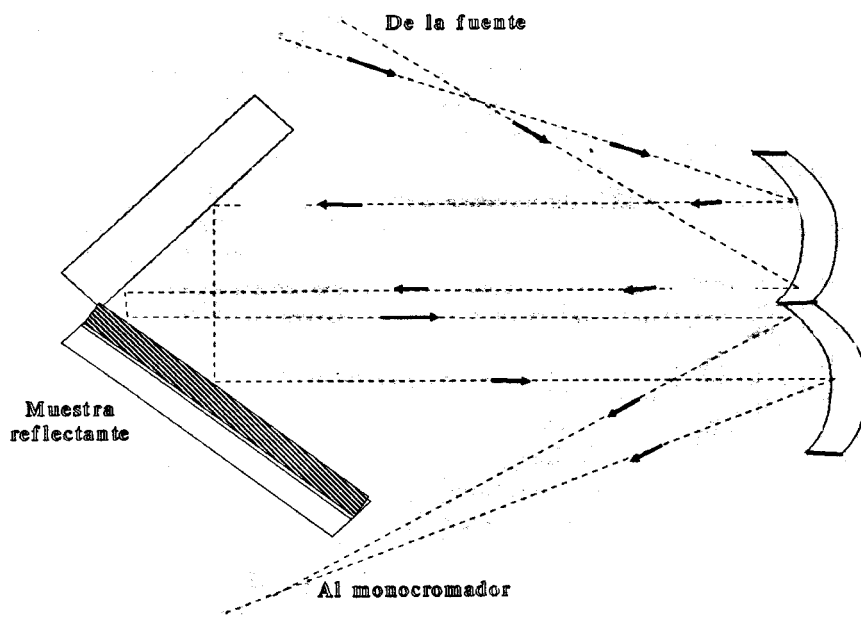


Figura 2. Sistema de reflectancia.