

# ARS PHARMACEUTICA

REVISTA DE LA FACULTAD DE FARMACIA  
UNIVERSIDAD DE GRANADA

Tomo XIII - Núm. 5-6-7-8

Mayo-Agosto, 1972

**Director:** PROF. DR. JESUS CABO TORRES

**Subdirector:** PROF. DR. JOSE M.<sup>a</sup> SUÑÉ ARBUSSA

**Jefe de Redacción:** PROF. Adj. DR. JUAN OLIVER VERD

**Redacción y Administración:**

FACULTAD DE FARMACIA. GRANADA-ESPAÑA

Imprime: Gráficas del Sur, S. A. -Boquerón, 27-Granada 1972

1.000 ejemplares

Dep. Legal GR. núm. 17-1960

## Sumario

PAG.

### TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

- Aplicaciones analíticas del espectro electromagnético, por R. García-Villanova ... .. 75
- Pedro Gregorio Echeandía y la visita de boticas en Zaragoza, por J. A. Pérez Romero... .. 91
- Contribución experimental al estudio de la determinación de la potencia de los emulgentes derivados del Sorbitán. III. Estudio del emulsionamiento aceite-agua con emulgentes simples y en mezclas y diferentes técnicas, por J. A. Casterá y J. M.<sup>a</sup> Suñé... .. 101
- Investigación de Candidas en uretra en casos de prurito vulvar, por F. de la Fuente, C. Pérez-Miranda, M. Alemán y V. Callao ... .. 131
- Influencia del clima y suelo en el desarrollo del olivar en la provincia de Granada, por M. Delgado R., C. Sierra, R. de la F. y J. L. García Chicano ... .. 145

# TRABAJOS ORIGINALES DE LA FACULTAD

DEPARTAMENTO DE BROMATOLOGIA, TOXICOLOGIA Y  
ANALISIS QUIMICO APLICADO  
Prof. Dr. RAFAEL GARCIA VILLANOVA

## APLICACIONES ANALITICAS DEL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO (\*)

Por

R. GARCIA-VILLANOVA

Es materialmente imposible incluir en una charla el contenido, aunque sea solo lo esencial, del tema que nos ocupa.

Hasta el momento presente, nuestras charlas han versado sobre temas variados, sin orden ni relación. Parece oportuno establecer una especie de cuestionario para ser desarrollado en las sesiones de nuestras futuras Asambleas y que al final se saquen algunas consecuencias prácticas, además de recibir una infomación lo más completa posible sobre un capítulo de innegable interés.

Por ello, hoy sólo será el preámbulo, es decir, una visión panorámica del problema con sentido más horizontal que vertical.

\* \* \*

El espectro de radiaciones electromagnéticas que abarca las longitudes de onda desde los 10.000.000 de metros hasta los rayos cósmicos de  $10^{-16}$  metros, sólo tiene aplicación analítica hasta el presente la amplia región comprendida entre las microondas y la radiación X y gamma. La división del mismo es tan arbitraria como inexacta. Obedece a parciales puntos de vista del observador.

---

(\*) Conferencia en el Colegio Oficial de Farmacéuticos de Las Palmas de Gran Canaria, con motivo de la IX Asamblea de Antiguos Alumnos de la Facultad de Farmacia de Granada el 11 de Noviembre de 1969.

Por eso, el significado de los términos “energía radiante” y “luz” ha sido dado por el COMMITTEE ON COLORIMETRY, OPTICAL SOCIETY OF AMERICA, siendo la *energía radiante* la energía transferida no acompañada de transferencia de materia —señales de radio y televisión, calor, rayos X, etc.— y la *luz*, el aspecto visual de la energía radiante, o sea, aquel por el cual, “el observador humano se da cuenta de la sensación visual por el estímulo que produce en la retina del ojo. De aquí que los términos “visible”, luz visible”, “luz negra”, “luz invisible” no tengan significación.

La luz será sólo el pequeño segmento de longitud de onda entre 380 y 760  $m\mu$  del espectro electromagnético. El hábito de hablar en términos de “difracción de la luz, polarización de la luz, dispersión de la luz, luz monocromática, etc.” no significa que el fenómeno haya de restringirse a la región visible del espectro.

Muchos fenómenos ópticos, como la difracción se explican suponiendo que la luz está formada de ondas, mientras que el efecto fotoeléctrico requiere la suposición de que la luz se comporta como pequeños haces de partículas llamadas fotones y esta misma interpretación de onda y partícula se requiere para partículas materiales.

Por tanto, sobre la base de onda, la radiación electromagnética es una onda electromagnética con desplazamiento perpendicular a la dirección de propagación. Los desplazamientos corresponden a los vectores eléctrico y magnético, perpendiculares entre sí. Las magnitudes de los vectores son iguales y proporcionales a la raíz cuadrada de la intensidad. En el caso ideal de una onda de frecuencia simple —monocromática— los vectores realizan un solo desplazamiento armónico.

En 1890, Wiener demostró experimentalmente que el vector eléctrico produce los efectos ópticos característicos de la polarización. En la luz natural no polarizada, o bien, en la radiación impolarizada en general, la dirección del vector alrededor del eje de propagación es completamente arbitraria. Pero la radiación polarizada plana, por el contrario, consiste en ondas cuyas vibraciones están confinadas a un sólo plano.

Generalmente, la radiación no polarizada, que es realmente la emitida por la mayoría de las fuentes de radiación, puede considerarse como una mezcla de dos rayos perpendiculares, polarizados de igual intensidad y que pueden separarse en sus componentes polarizados.

Los métodos ópticos de análisis involucran la interacción de la materia con la energía radiante. Parte de la energía puede ser absorbida por la muestra pasando los átomos o moléculas del estado fundamental o de mínima energía a un estado excitado electrónico superior. Cuando la sustancia o sustancias retornan al estado fundamental, se pierde o se emite esa energía absorbida. Esta reemisión de radiación absorbida puede ocurrir con o sin cambio en la longitud de onda.

En el caso de iones y elementos monoatómicos, sólo es posible la excitación electrónica, donde uno o más electrones ascienden a niveles energéticos superiores.

Generalmente, la excitación transcurre para un solo electrón, pero si el átomo tiene más energía que la correspondiente a su potencial de ionización, dos electrones pueden elevarse de sus niveles normales.

En resumen, en el caso de átomos, sólo existe la excitación electrónica.

En el caso de moléculas, la mecánica cuántica nos muestra que una molécula posee obligatoriamente una energía igual a uno de los valores  $E_0, E_1, E_2,$  etc. de la serie cuántica de energías posibles.

Esta energía molecular es la suma de tres términos, principalmente, de origen diferente: la ENERGIA ELECTRONICA, LA ENERGIA DE VIBRACION NUCLEAR y la ENERGIA DE ROTACION NUCLEAR.

Estas tres energías pueden en cierto modo ser tratadas independientemente:

$$E = E_e + E_v + (E_r + E_f + E_{hf}) \text{ donde } E_e \gg E_v \gg E_r \gg E_f \text{ y } E_{hf}$$

siendo los dos últimos términos la energía rotacional de estructura fina y la de estructura hiperfina. Puede incluirse también la energía translacional.

La estructura fina se refiere a los grupos de líneas poco espaciadas que se observan en los espectros de los elementos más ligeros y es debida a que en los estados de momento angular no nulo (cuando l número cuántico orbital  $l \neq 0$ ), el spin del electrón puede orientarse de dos maneras con respecto al campo magnético H producido por el movimiento del propio electrón y la energía supletoria de

interacción del momento magnético del electrón con dicho campo magnético puede sumarse o restarse al nivel si no hubiera efecto magnético.

Para un solo electrón, cada nivel de momento angular no nulo es en rigor dos niveles, o sea un doblete.

La estructura hiperfina se debe al desdoblamiento de las líneas espectrales debido al momento magnético del núcleo atómico, ya que los niveles atómicos son aún más numerosos de lo que permite prever la estructura fina, por estar desdoblados en subniveles más próximos. El núcleo tiene también su espín y su momento magnético y las posibles orientaciones del espín nuclear con respecto al momento magnético angular del átomo dan lugar a un desdoblamiento de los niveles como hemos dicho en la estructura fina.

No obstante, estas energías son muchísimo menores que las correspondientes a las energías de vibración y más aún de rotación.

Por consiguiente, para cada nivel electrónico, existen  $n$  niveles cuantizados de vibración nuclear y para cada nivel de vibración, existen  $m$  niveles cuantificados de energía de rotación nuclear, los cuales permiten trazar un esquema de las principales energías cuantificadas correspondientes a dos estados electrónicos diferentes.

La excitación molecular requiere el tránsito ascensional de un electrón de un orbital a otro de más alta energía que el que ocupaba en su estado fundamental.

El camino más directo para la consecución de este estado excitado en la molécula es la absorción de un fotón de energía igual a la diferencia energética que separa a dos niveles cuantificados.

Este es el fundamento de las técnicas absorciométricas que pasamos a mencionar.

\* \* \*

En la región del espectro de longitudes de onda más largas tenemos la espectrofotometría de microondas en primer lugar.

Corresponden a la región comprendida entre 1 mm y 10 cm de longitud de onda, una frecuencia de 3.000 a 300.000 Mc y una energía equivalente a  $10^{-3}$  Kcal/mol.

Aún cuando sus iniciadores, CLEETON y WILLIAMS (1934) alcanzaron serios progresos, el desarrollo vino durante la Segunda Guerra Mundial a fin de hacer posibles los sistemas de radar en la re-

gión de las microondas. Entonces se desarrollaron los tubos Klystron como generadores de microondas y que hoy, junto con los generadores de cristal armónicos, son las principales fuentes de radiación.

Después de la Segunda Guerra Mundial comienza su aplicación, no ya analítica sino en la investigación fundamental. Se aplica al conocimiento de distancias y de ángulos de enlace, momentos dipolares, barreras para la rotación interna, etc.

Las microondas, por su pequeña energía, sólo pueden originar transiciones entre los niveles de energía rotacional, permaneciendo la molécula en el mismo estado electrónico y vibracional.

En principio, una molécula puede ser considerada como un cuerpo rígido que gira libremente en el espacio y cuyos momentos angular y de inercia están restringidos a ciertos valores cuantizados.

Como las propiedades rotacionales de un cuerpo rígido están determinadas por sus momentos de inercia, que son funciones de la disposición geométrica y las masas atómicas, es evidente que la primera información asequible del espectro de microondas concierne a la estructura de la molécula.

Por tanto, esta discriminación de energía no es exacta y las interacciones entre los trámites rotacional, vibracional y electrónico ocurren siempre en los más altos órdenes de aproximación.

Como consecuencia, una información valiosa de los espectros electrónico y vibracional puede ser deducida de los detalles del espectro rotacional. Igual que en todos los tipos de espectroscopia, ciertas reglas de selección limitan el número de transiciones de microondas que pueden ocurrir.

El primer requerimiento para observar un espectro de microondas es la existencia de un momento dipolar permanente. De aquí que moléculas muy simétricas como el  $\text{CH}_4$  y el  $\text{CO}_2$  no tengan espectros de microondas. Además, como la intensidad de una línea de absorción es proporcional al cuadrado del momento dipolar permanente, las moléculas altamente polares tendrán, en general, fuertes espectros de microondas. La excepción más importante a esta regla es el espectro del oxígeno molecular que ocurre en la región de 60 gigaciclos (60.000 Mc). Este espectro es del tipo dipolo magnético y surge de transiciones entre los niveles asociados con los spines de los electrones.

Otras transiciones similares son posibles en moléculas paramagnéticas, pero ellas son generalmente más débiles que las transiciones de dipolo eléctrico.

La energía rotacional de una molécula, expresada en números cuánticos se deduce de la expresión.

$$E_{\text{rotacional}} = \frac{h^2}{8\eta^2 I} J (J + 1)$$

Para darse una idea de estos espectros solo se mencionará el tipo de espectro de microondas más simple: el de moléculas lineales.

Una molécula lineal se caracteriza por un momento de inercia simple. Si al momento se denomina  $I_B$ , la *constante rotacional* queda definida por

$$B = \frac{h}{8\eta^2 I_B}$$

Los niveles de energía para cada molécula vendrán dados, de acuerdo con la mecánica cuántica por

$$E_j = h 8 J (J + 1)$$

siendo  $J$  el número cuántico que especifica el *momento angular rotacional total*, el cual puede tomar valores de 0, 1, 2, 3, etc.

Ya que  $J$  permite el cambio para una sola unidad, la expresión simple siguiente, para las frecuencias de transición  $\nu$  de una molécula lineal resulta ser:

$$\nu = 2 B (J + 1)$$

El espectro previsto por esta ecuación tiene una forma simple describiendo una serie de líneas con una constante de espaciado igual a  $2B$ .

Una molécula diatómica clara, como el CO presentará una sola línea accesible alrededor de los 115.000 Mc., mientras que otra más pesada como ICN producirá líneas espaciadas de aproximadamente 3.500 Mc.

Por tanto, la mayor parte del espectro es completamente transparente con sólo una absorción ocasional característica.

En cuanto a las aplicaciones analíticas, el requerimiento más importante es que la sustancia posea un momento dipolar eléctrico permanente. Una seria limitación de esta técnica radica en tener que operar a presiones de vapor de 50 a 100  $\mu$ . Aún cuando pueden utilizarse células que soportan temperaturas de 1000° C, todo ello limita seriamente el trabajo de rutina.

En el análisis cualitativo, las tablas de KISLIUK y TOWNES pueden auxiliar considerablemente. En ellas están tabulados los espectros de líneas conocidos. La identificación de un compuesto sin la ayuda de tablas presenta dificultades pues las transiciones rotacionales puras dependen solamente de los momentos de inercia de la molécula y de la magnitud y orientación de sus momentos dipolares eléctricos.

Se pueden distinguir por isómeros cis y trans del dicloroetileno, metil acetileno, propileno y ciclopropano, orto y meta diclorobenceno, etc.

Desde el punto de vista cuantitativo, como la concentración depende de la intensidad de las líneas de absorción, las mezclas gaseosas pueden ser determinadas.

Así, pueden determinarse los productos de descomposición de la nitrocelulosa, formaldehído, ácido fórmico y agua y la técnica se aplica también para el estudio de la cinética de ciertas reacciones como la dimetilamina y el ácido acético entre otras.

\* \* \*

La región del espectro electromagnético que alcanza el infrarrojo próximo y lejano, o sea, entre 800  $m\mu$  y 25 y una energía equivalente de 1 a 36 Kcal/mol, es de vital importancia en el conocimiento de grupos funcionales orgánicos.

Una molécula vibrante puede considerarse como un sistema simple formado por un peso colocado sobre un resorte.

La energía cinética se deduce de la expresión

$$K = 1/2 m v^2$$

y la energía potencial debida a la extensión o compresión del muelle tiene su valor más alto cuando el peso está al comienzo o al final

del recorrido. La suma de las energías potencial y cinética es constante.

La energía vibracional de una molécula se representa por la siguiente expresión cuantizada, es decir, similar a la energía de un oscilador armónico en mecánica cuántica:

$$E_{\text{vibracional}} = (V + 1/2) h \nu_0$$

siendo  $V$  el número cuántico vibracional que puede tomar valores de 0, 1, 2, 3, etc. y  $\nu$  la frecuencia de la vibración fundamental en  $\text{cm}^{-1}$ .

Las reglas de selección prevén que para un incremento en el número cuántico  $\Delta V \pm 1$ , el espectro del oscilador consiste en una línea simple, donde todos los niveles de energía están igualmente espaciados. Para transiciones de  $\Delta V = \pm 2, \pm 3$ , pueden originarse armónicos. Algunas vibraciones pueden degenerar, lo que significa que las frecuencias serán las mismas. En estos casos, las frecuencias a veces interaccionan para repelerse la una a la otra, prestándose intensidad mutuamente.

Ahora bien, una serie de efectos pueden originar alteraciones en los espectros: uno debido al cambio de masas, bien por sustitución isotópica u otros elementos del mismo grupo del sistema periódico; otro efecto es debido al acoplamiento vibracional, como cuando un armónico interacciona con la frecuencia fundamental, denominada resonancia de Fermi. En fin, efectos eléctricos alteran los espectros, unos por acciones inductivas, otros por conjugación de enlaces múltiples, fenómenos de resonancia, efectos de campo, etc.

En la identificación de sustancias por sus grupos funcionales que presentan específicas bandas de absorción, la espectrometría infrarroja es hoy el elemento más indispensable para el conocimiento de estructuras moleculares, junto con la espectrometría Raman y la espectrometría de resonancia nuclear magnética.

Desde el punto de vista cuantitativo, las leyes de BOUGUER-LAMBERT-BEER tienen adecuación idónea en este tipo de espectrofotometría para resolver problemas de este orden.

\* \* \*

Y llegamos a la zona del espectro más familiar.

La región visible y ultravioleta próximo presenta condiciones excepcionales para el desarrollo de técnicas analíticas de absorciometría en esas regiones. Abarca los valores de longitudes de onda de 780 a 200  $m\mu$  una energía de 70 a 140 Kcal/mol.

Con estos valores de la energía, es obvio que la absorción de la radiación afectará a la energía electrónica y como consecuencia a los estados vibracionales y rotacionales de la molécula.

Si la energía de dos estados cuantizados es  $E_1$  y  $E_2$ , la transición ocurre por absorción de un fotón de frecuencia  $\nu$  regida por la siguiente ecuación.

$$\nu = \frac{(E_2 - E_1)}{h}$$

La característica fundamental de los espectros de absorción visible-ultravioleta depende esencialmente del número de transiciones energéticas envueltas en la absorción, de la magnitud energética de cada transición y también de la probabilidad asociada a cada transición.

En la mayoría de los átomos, los niveles energéticos están ampliamente separados y sus espectros se resuelven en líneas. En las moléculas, principalmente en las complejas, originan un espectro de bandas, a causa del considerable número de transiciones vibracionales y rotacionales asociadas a cada transición electrónica.

Por ello, la posición espectral de una banda de absorción está regida por las energías asociadas a las transiciones que produce la banda.

Cada frecuencia absorbida está relacionada a una transición particular y su energía  $\Delta E$  se deduce de la expresión.

$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$

o bien en términos de longitudes de onda

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{hc}{\Delta E}$$

El pronóstico de la posición o anchura de una banda dependen del conocimiento de la disposición relativa de los niveles de energía en la sustancia. Aparentemente, muchas bandas de absorción presentan el aspecto de una curva normal de distribución Gausiana, mientras que otras muestran una o más bandas estrechas superpuestas.

La mecánica cuántica concluye que la probabilidad de una transición energética dada y por tanto, la intensidad de la absorción depende del cuadrado del momento dipolar de transición.

La integral del momento dipolar

$$\int \psi_2^* \mathbf{r} \psi_1 \, d\tau$$

es la base de las conocidas reglas de selección. Si el valor de esta integral es cero, entonces la transición entre los dos estados electrónicos definidos por las funciones de onda,  $\psi_1$  y  $\psi_2$  (estado excitado) es una transición dipolar prohibida.

Las simetrías de los dos estados determina si la integral es finita o cero y la magnitud de la integral está directamente relacionada con la intensidad de la absorción.

Los tipos de transiciones pueden estar:

- a) localizadas en un átomo.
- b) en dos o más átomos de una molécula.
- c) envolviendo electrones no localizados.
- d) o envolviendo transferencia de carga interiónica o intermolecular.

Desde nuestro punto de vista, las transiciones más importantes son las del segundo grupo, o sea, las localizadas en grupos de átomos denominados grupos cromóforos.

Las transiciones son conocidas por  $N \rightarrow V$  si envuelven la capa de valencia, con una absorción intensa por implicar el carácter de transferencia de carga. Son las conocidas por  $\pi \rightarrow \pi$  ó  $\sigma \rightarrow \sigma$ .

La transición  $N \rightarrow Q$  envuelve la excitación de un electrón no enlazante localizado en un átomo a un orbital molecular antienlazante o tipo de alta energía. Se representan por  $\eta \rightarrow \pi$ ,  $\eta \rightarrow \pi^*$ ,  $\eta \rightarrow \sigma$ , etcétera.

Las transiciones  $N \rightarrow R$  se refieren a estados de Rydberg debido a que constituyen series cuyos valores vienen dados por la típica expresión de Rydberg.

Finalmente, los cambios en el espectro electrónico resultante de los cambios intra, inter o extramoleculares pueden ocasionar unos y otros un incremento o decrecimiento en la absorción (efecto hiper-crómico o hipocrómico), o bien cambiar de posición las bandas de absorción, bien hacia longitudes de onda más largas (cambio batocrómico), o bien hacia longitudes de onda más cortas (cambio hipocrómico).

Desde el punto de vista analítico, el desarrollo de las técnicas espectrofotométricas en las regiones visible y ultravioleta ha dado lugar a que esta técnica ocupe un lugar preeminente entre los métodos de absorción. Por otro lado, el material, cada día más perfeccionado facilita los métodos de trabajo. Nosotros operamos con un espectrofotómetro modelo HITACHI-PERKIN-ELMER con registro automático gráfico que permite realizar una gráfica de absorción completa en ocho minutos.

Las aplicaciones al análisis cualitativo de esta técnica permite identificar sustancias por su gráfica de absorción, aún cuando esta técnica tiene limitaciones debido a los efectos del disolvente, concentración, pH, etc.

En el campo del análisis cuantitativo, los frutos que se alcanzan son inmejorables. Cualquier sustancia coloreada puede en principio ser determinada por esta técnica. Incluso las que originan disoluciones incoloras pueden presentar absorciones específicas a determinadas longitudes de onda de la región ultravioleta.

\* \* \*

Las aplicaciones analíticas de la región ultravioleta a longitudes menores de  $200 \text{ m}\mu$  son escasas. Es la región denominada ultravioleta lejano o ultravioleta vacío.

Todas las sustancias, sin excepción, absorben en alguna parte de esta región. La carencia de aplicaciones analíticas se ha debido a varios factores, principalmente el instrumental, pero se va eliminando hoy día.

El oxígeno y el nitrógeno absorben fuertemente a longitudes de onda menores de  $195$  y  $145 \text{ m}\mu$ . Para operar a longitudes de onda

más cortas hay que reemplazar el aire por hidrógeno puro a 120  $m\mu$  o por helio cuando se trabaja a 51  $m\mu$ .

Como el procedimiento no está exento de problemas, se prefiere trabajar con un espectrofotómetro con equipo de alto vacío. De aquí su denominación. Igualmente, los prismas de cuarzo y las lentes convencionales no se pueden emplear por debajo de 185  $m\mu$ . La óptica de fluoruro de calcio o de litio permite trabajar a 125 o 110  $m\mu$  y para longitudes de onda más corta hay que recurrir a redes de reflexión.

\* \* \*

En cuanto a los rayos X, desde el punto de vista analítico, sólo vamos a mencionar la espectroscopia de fluorescencia y la absorciometría de rayos X.

Aunque los tubos de rayos X pueden emitir radiaciones que caerían en la zona del ultravioleta lejano y alcanzar hasta los rayos gamma, solo se utilizan el ámbito de longitudes de onda de 0'5 a 10 A. Estos valores de  $\lambda$  de los rayos X, tan particularmente pequeños, presentan igualmente fenómenos interesantes y muy distintos a los de otras radiaciones electromagnéticas. Así, el índice de refracción es casi la unidad en todos los medios. En superficies especulares, la reflexión total no se produce más que cuando el ángulo de incidencia es muy pequeño.

Ahora bien, la difracción es quizá el fenómeno más sugestivo, originándose de manera muy específica en los cristales y en las redes de difracción extraordinariamente densas.

Cuando un haz de rayos X monocromáticos incide sobre un material, este se convierte en un emisor de radiación secundaria. Esta radiación la constituyen dos tipos de rayos X de origen diferente: RAYOS X DE FLUORESCENCIA Y RAYOS X DISPERSOS. Los primeros tendrán una longitud de onda superior a la radiación primaria y cuyas características dependerán del material irradiado. Como consecuencia de la absorción fotoeléctrica, los átomos quedan ionizados y la energía de la radiación de excitación ha de ser ligeramente superior a la energía de discontinuidad de absorción o nivel atómico en que se origina dicha serie.

En cuanto a los Rayos X dispersos, estos tienen longitud de onda igual o ligeramente superior que los incidentes, de aquí que

cualquier cambio en la longitud de onda ocasiona un cambio igual en los dispersos.

Cuando la radiación dispersa tiene longitud de onda igual a la incidente, la radiación se denomina coherente, sin modificar o dispersión de Bragg.

Se trata por tanto, de un choque perfectamente elástico.

Cuando la longitud de onda de los rayos X dispersos es ligeramente mayor que la de radiación primaria se tiene la radiación incoherente, modificada o efecto Compton, liberándose en ella fotoelectrones.

La absorción de rayos X por la materia depende del espesor del material. El decrecimiento fraccional de la intensidad de una radiación monocromática como consecuencia de la absorción en un medio homogéneo de espesor determinado, es proporcional al espesor del absorbente, y por tanto, puede concluirse, a efectos analíticos, que la intensidad de la luz se atenuará según la ecuación:

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

expresión idéntica a la Ley de Lambert-Beer, siendo  $I_0$  la intensidad de la radiación X de incidencia,  $\mu$  el coeficiente de absorción lineal y  $x$  el espesor.

Cuando la absorción se expresa por unidad de masa de sustancia atravesada se tiene el coeficiente de absorción masico

$$\mu_0 = \frac{\mu}{\rho}$$

siendo  $\rho$  la densidad del material absorbente.

En la aplicación analítica de la espectroscopia de fluorescencia de Rayos X se exige un sistema de producción de rayos X para la excitación de la muestra, sistema óptico y sistema de detección, medida y registro de intensidades.

Por espectrometría de fluorescencia de Rayos X se pueden identificar la mayoría de los elementos. Actualmente, aunque con extremadas condiciones pueden determinarse los elementos conocidos hasta el 5 de número atómico, es decir, el Boro, pero como análisis de rutina y sin necesidad de aplicar detectores especiales de

radiaciones blandas, se aplica a los elementos de número atómico superior a 22 como el Titanio.

Igualmente, tienen aplicación el análisis químico la absorciometría de Rayos X policromáticos mediante una curva de calibración debido a que la radiación incidente contiene una gama de radiaciones con distintas longitudes de onda.

Hace dos años hemos podido ver en Philips en Holanda un sistema de fluorescencia de rayos X acoplado a otro de difracción de electrones por el procedimiento de la microsonda que permite el análisis continuo y automático de superficies metálicas con registro gráfico y fotográfico instantáneo.

\* \* \*

Los fenómenos de fluorescencia han servido para el desarrollo de técnicas independientemente de la investigación pura, como ha sido el conocimiento de estructuras, configuraciones electrónicas, asignación de niveles energéticos etc.

Aún cuando el fundamento de la espectrometría de fluorescencia de Rayos X es idéntico al de la fluorimetría, no se suelen incluir en el mismo capítulo. La diferencia estriba singularmente en el instrumental.

Clásicamente se considera a la fluorescencia como el fenómeno instantáneo y a la fosforescencia al persistente. La primera es aquella emisión de energía radiante liberada por una molécula ópticamente activa cuando retorna al estado fundamental. La activación puede ser provocada por absorción de la luz de determinada longitud de onda capaz de excitar a la molécula a un estado electrónico singulete superior.

La luz ultravioleta y visible son las fuentes más comunes de excitación. Al retornar la molécula a su estado fundamental emitirá un cuanto de luz fluorescente, siendo ésta proporcional a la concentración.

La fluorescencia aparece cuando la pérdida de energía entre el estado excitado y el fundamental se hace lentamente. En ello está siempre implicado el estado triplete o metastable y el fenómeno es más frecuentemente observado en moléculas orgánicas complejas en las que coinciden fenómenos de resonancia.

A estos estados de transición corresponden estados vibracionales excitados, es decir, a moléculas en estado fundamental con una configuración forzada.

Una molécula excitada hay que considerarla como una entidad nueva, remotamente relacionada con la misma al estado fundamental, una distribución electrónica diferente, distinta disposición geométrica o espacial y es más que probable que origine reacciones químicas diferentes que las que daría en su estado normal.

En la aplicación analítica de los fenómenos de fluorescencia han influido dos poderosas razones: la alta sensibilidad y la gran especificidad o selectividad. Concentraciones inferiores a 1 ppm pueden determinarse. Y en relación a la selectividad, como la radiación elegida solo puede excitar a un limitado número de sustancia, éstas serán determinadas a esa longitud de onda.

\* \* \*

En el límite de longitudes de onda cortas de aplicación analítica del espectro electromagnético están los rayos gamma con un valor de  $\tau$  de 1 A y energías de aproximadamente 1 a 10 MeV.

Desde el punto de vista físico, no existe diferencia entre la radiación X y la gamma. La diferencia es solo la fuente y el lugar de producción. La radiación X se produce, como sabemos, por el tránsito de un electrón de una capa a otra más próxima al núcleo. Por tanto su origen está en la nube electrónica que rodea al núcleo atómico.

La radiación gamma, por el contrario, sólo se reserva a la radiación emitida por el núcleo, cuando de un estado excitado vuelve a un nivel energético inferior. Puede haber una excepción: existen rayos gamma que no proceden ni del núcleo ni de la nube electrónica. Son los procedentes de la colisión inelástica de una partícula  $\beta$  y un átomo, o bien por la combinación de un positrón con un electrón (producción de pares) con emisión de dos cuantos gammas denominados fotones de atenuación o aniquilación que tienen una energía próxima a 0'51 MeV.

El fundamento de la absorciometría gamma es similar a la absorciometría de rayos X.

Como la energía de un fotón puede ser absorbida total o parcialmente en su interacción con la materia, cuando ocurre esto úl-

timo, la frecuencia del fotón disminuye y la dirección cambia. Entonces, los fotones son absorbidos, no de manera continua sino como acontecimientos discretos.

La intensidad  $I$  de un haz disminuye exponencialmente de acuerdo con la expresión ya conocida

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

siendo  $x$  el camino recorrido por la radiación y  $\mu$  el coeficiente lineal de atenuación que es una característica del material y de la energía de la radiación gamma.

Por el examen de núclidos emitiendo una radiación gamma se puede investigar la clase de núclido del cual procede y la intensidad de la radiación define la cantidad presente, por lo que la técnica presente puede resolver problemas cuali y cuantitativos de elementos.

\* \* \*

No es posible ya hablar de espectroscopia de emisión en sus modalidades de arco, chispa y llama.

Igualmente de la fotometría de llama que ha resultado problemas tan importantes como la determinación de sodio, potasio y otros cationes.

Y para qué decir de la espectrofotometría de absorción atómica, medio por el que se determinan hoy la mayoría de los elementos.