

ESPECTROSCOPIOS

*José Ramón Bertomeu Sánchez
Instituto de Historia la Ciencia “López Piñero”
(Universitat de Valencia-CSIC)*

Los espectroscopios son instrumentos destinados al análisis de la luz. Con este análisis se puede obtener información sobre un gran número de fenómenos físicos o propiedades de los cuerpos, por lo que, en la actualidad se emplean en una gran diversidad de áreas, que incluyen desde la investigación teórica en química o física cuántica hasta la industria química o la medicina. También existen una gran diversidad de métodos y técnicas relacionadas con la espectroscopia y, como consecuencia de eso, un gran número de diseños de espectroscopios con características muy diferentes entre sí, de modo que resulta difícil reconocer la existencia de unos fundamentos teóricos comunes. Por el contrario, el fundamento de los primeros espectroscopios es muy sencillo de entender, se basaban en un proceso que separaba la luz blanca visible en sus diferentes colores. Un proceso natural en el que se da esta situación es el arco iris que aparece en momentos de lluvia con presencia de luz solar suficiente, de modo que las gotas de agua actúan como pequeños prismas que separan las diferentes radiaciones. Los primeros espectroscopios contenían prismas de vidrio para realizar esta dispersión de las radiaciones luminosas, gracias a los diversos ángulos de refracción que presentan los diferentes colores (o longitudes de onda) de la luz blanca. También se emplearon para este mismo objetivo redes de difracción, otro fenómeno que permite la separación de las radiaciones que forman la luz blanca (James, 1985).

Se suele atribuir a los alemanes Robert Bunsen y Gustav Kirchhoff la creación del primer espectroscopio a mediados del siglo XIX. En realidad, varios autores realizaron instrumentos semejantes en períodos anteriores, incluyendo, en algunos casos, propuestas para el empleo de los espectros en el análisis químico. A principios del siglo XIX, Joseph von Fraunhofer (1787-1826) realizó importantes investigaciones sobre el espectro solar que le permitieron observar una serie de líneas negras que ahora llevan su nombre. Los estudios de Fraunhofer fueron el resultado de su interés por la obtención de luz homogénea para el correcto funcionamiento de sus instrumentos ópticos. También se impulsaron estudios sobre los espectros por parte de autores interesados en la nueva teoría ondulatoria de la luz o las propiedades de la chispa eléctrica. La aplicación de los espectros al análisis químico contó con algunos pioneros como William Talbot (1800-1877) que, tras estudiar diversos espectros de llama, llegó a afirmar que “siempre que el prisma muestra que un rayo homogéneo de cualquier color existe en la llama, este rayo indica la formación o la presencia de un compuesto químico definido” (McGucken, 1969). Estos intentos pioneros, sin embargo, tuvieron una limitada aplicación debido a problemas teóricos y prácticos: muchos espectros de llama parecían más complejos de lo que inicialmente se había pensado y las líneas de Fraunhofer seguían sin contar con una explicación aceptable. En los años cincuenta, diversos factores confluyeron para que se multiplicaran los estudios sobre espectros, tales como los realizados por William Swan, profesor de la Scottish Naval and Military Academy, que le condujeron a constatar la gran sensibilidad del análisis espectral, que permitía

detectar cantidades muy pequeñas de ciertos elementos como el sodio. Todo ello, le permitió explicar la presencia generalizada de la línea D del sodio y remarcar la necesidad de trabajar con grandes precauciones respecto a la pureza de las muestras y las llamas empleadas (McGucken, 1969). El mechero introducido por Bunsen en esos años permitió solucionar algunos de estos problemas.

El instrumento propuesto en 1860 en la revista *Annalen der Physik und Chemie* por Bunsen y Kirchhoff presentaba algunas ventajas sobre los que le habían precedido. Constaba de un colimador que recibía la luz emitida por la muestra que era refractada en un prisma situado en el centro de una caja de color negro. El prisma permitía separar los diferentes colores de la radiación que eran convenientemente dirigidos hacia el objetivo desde donde podían observarse. El aparato fue modificado en los años siguientes por estos científicos y el fabricante de instrumentos de Munich Carl August Steinheil (1801-1870) (Hentschel, 2002). La principal novedad fue la introducción de un tercer brazo dando lugar a un modelo de espectroscopio que alcanzó gran popularidad, siendo quizás uno de los grabados más difundidos en los libros de texto del siglo XIX (véase figura adjunta). También se introdujeron sistemas con varios prismas que permitían una mayor separación de las líneas espectrales, al multiplicar el poder de refracción. De este modo, fue posible el descubrimiento de una serie de elementos desconocidos a través de sus líneas espectrales características y algunos de ellos, como el cesio, rubidio o talio, fueron denominados de acuerdo con el color de estas líneas.

Los espectroscopios más antiguos de la colección de la Universitat de València (F-0533 y Q-0181) corresponden a modelos de tres brazos cuyo funcionamiento está detallado en la figura adjunta. Gracias a este diseño, el observador puede contemplar superpuestas dos imágenes: una escala graduada y las líneas de colores características de la sustancia. Por ello, resulta posible calibrar el instrumento mediante líneas producidas por sustancias cuyo espectro es conocido. Utilizando varias sustancias de este tipo, se puede establecer una gráfica que relaciona la longitud de onda de la radiación emitida con la escala de la regla graduada del espectroscopio correspondiente. El brazo que recoge la luz de la muestra [M] contiene una rendija variable y un prisma, con lo que se pueden comparar simultáneamente la luz de dos muestras diferentes, de acuerdo con el esquema que figura en la gráfica adjunta. El espectroscopio Q-0181, realizado por el fabricante alemán de aparatos químicos Carl Gerhardt, ha perdido este prisma al igual que el otro modelo más antiguo de la colección (F-0533), probablemente de principios del siglo XX. Debido a las facilidades que ofrecen para mostrar la base de las técnicas espectroscópicas, estos instrumentos han sido contruidos con fines didácticos, mucho después de que los nuevos espectroscopios, que empleaban sistemas electrónicos y, más recientemente, el ordenador, desplazaran a los mencionados de los laboratorios de investigación. Esto explica la existencia de varios espectroscopios de tres brazos contruidos en los años cincuenta y sesenta con fines didácticos, dos de ellos fabricados por la casa Leybold (F-0006 y F-0007), tres procedentes de la casa Cultura, Eimler-Basanta-Haase, S.L, con sucursal en Madrid (F-0008 a F-0010) y otro de fabricante desconocido distribuido por Sogeresa (F-0529).

También existe en la colección un espectroscopio de desviación constante fabricado por la empresa londinense Adam Hilger (F-0534). Consta solamente de dos tubos situados perpendicularmente: un telescopio para la observación y un colimador. Entre estos se encuentra el sistema de prismas, de forma trapezoidal, el cual puede ser movido mediante un tornillo asociado a un tambor graduado que indica la longitud de onda que se está estudiando. El sistema óptico consta de un conjunto de tres prismas unidos según ángulos adecuados, de modo que se consigue que las radiaciones que presentan un ángulo de

mínima desviación salgan en dirección perpendicular a la de entrada y puedan ser observadas en el ocular. Dado que el ángulo de misma desviación depende de las características del prisma, en este caso, fijas, y de la longitud de onda de la radiación, con el movimiento del prisma se pueden ir obteniendo radiaciones monocromáticas, cuya longitud de onda se puede determinar directamente en el tambor que controla el movimiento del prisma y que ha sido previamente graduado para tal fin.

Durante el siglo XX, la espectroscopia se desarrolló en varias direcciones. Por un lado, se desarrolló toda una interpretación teórica del fenómeno basada en la mecánica cuántica, una nueva teoría cuyo nacimiento estuvo motivado en parte por los estudios espectroscópicos. Por otro lado, se produjeron un gran número de innovaciones en el diseño de estos aparatos y se ampliaron y diversificaron sus aplicaciones en áreas tan diversas como la física teórica, la química cuántica, la industria metalúrgica, la astrofísica o la medicina. Una de las principales innovaciones fue la ampliación de la frecuencia de radiaciones estudiadas que durante buena parte del siglo XIX estuvo limitado al espectro visible de la luz. Este espectro visible cubre sólo un limitado grupo de longitudes de onda, quedando fuera de ellas tanto las radiaciones menos energéticas como los rayos infrarrojos o las ondas como las que poseen más energía, por ejemplo, las radiaciones ultravioletas o los rayos X. En determinadas circunstancias, algunas de estas radiaciones también son absorbidas o emitidas por ciertas sustancias, dando lugar a espectros semejantes al espectro visible que se denominan espectros ultravioleta, espectro infrarrojo, etc.

A lo largo de la primera mitad del siglo XX, también se mejoraron y diseñaron nuevos procedimientos para la detección de la emisión (o la absorción) luminosa producida por las muestras, especialmente con el desarrollo de las células fotoeléctricas y fotodiodos. Estos aparatos tienen la propiedad de transformar la luz incidente sobre ellos en una señal eléctrica que puede ser medida mediante un galvanómetro, lo que permite calcular la intensidad de la radiación incidente. Son, debido a ello, la base de los fotómetros o instrumentos destinados a la medición de las intensidades de las radiaciones luminosas. En la actualidad, los más populares son los empleados en fotografía, bien integrados dentro de las cámaras fotográficas comerciales o como un pequeño aparato que se utiliza antes de realizar la fotografía. Existe un modelo antiguo de estas características dentro de la colección (F-0562) realizado por E. Leitz.

Mucho más relacionados con las técnicas espectroscópicas son los denominados “fotómetros de llama” que permiten la determinación de trazas de iones metálicos en disolución, gracias a las características líneas de emisión producidas por estos átomos al ser calentados a altas temperaturas. El método puede ser empleado para la detección de sustancias metálicas como sodio, potasio, calcio, rubidio, cesio, etc., aunque resulta poco útil para sustancias no metálicas. Esta técnica ha sido conocida y utilizada desde el siglo XIX por autores como Alexander Mitscherlich (1836-1918), que mostraron sus interesantes aplicaciones en el análisis, (v. Brand, 1995, 148-151, para más información) pero el desarrollo de los fotómetros de llama no se produjo hasta el siglo XX. Estos aparatos consisten en un mechero que permite obtener las altas temperaturas deseadas y un detector de la radiación emitida por la muestra, que consiste generalmente en una célula fotoeléctrica o fotodiodo. En general, el método requiere una calibración previa del instrumento mediante disoluciones patrón de concentración conocida (Brand, 1995). En la colección aparece uno de los primeros fotómetros de llama comerciales (Q-0140)

que fue introducido a finales de los años cuarenta del siglo XX por la compañía Evans ElectroSelenium (EEL), que lo comercializó entre los años cincuenta y setenta.

La combinación de las características de los espectroscopios con los fotómetros dio lugar al desarrollo de los espectrofotómetros, especialmente en las décadas centrales del siglo XX. Se trata de instrumentos que permiten estudiar la absorción o la emisión luminosa de un color particular, es decir, de una banda limitada de longitudes de onda, por lo que presentan las ventajas tanto de los espectroscopios como de los fotómetros y los colorímetros, tal y como se ha indicado en el apartado dedicado a estos últimos. Constan de una fuente de radiación monocromática y un analizador de la misma que, por lo general, permite estudiar no sólo la luz visible sino también las radiaciones infrarrojas o ultravioletas. Los primeros espectrofotómetros fueron diseñados durante el primer tercio del siglo XX por los constructores Adam Hilger de Londres y Franz Schmidt & Haensch de Berlín.

El modelo de espectrofotómetro más frecuente en la colección es el famoso modelo Spectronic 20 de la casa Bausch & Lomb, Rochester, N.Y. (USA). Este instrumento emplea una red de difracción para separar las longitudes de onda de la luz producida por una lámpara de tungsteno. Esta red puede moverse mediante un botón regulador (3), de modo que se pueden seleccionar la longitud de onda que se desea emplear [7]. Tras atravesar la muestra, el rayo luminoso incide sobre un medidor fotoeléctrico que lo convierte en una señal eléctrica que se puede relacionar fácilmente con la intensidad del rayo luminoso.

También existen en la colección algunos espectrofotómetros de fluorescencia de la conocida marca Perkin-Elmer (Q-0119). Según señala Paul A. Wilks (1988), un veterano trabajador de esta empresa, la marca alcanzó gran popularidad mediante su modelo 21 de espectrofotómetro de infrarrojo y el posterior modelo 137, mucho más barato, que contribuyó, a finales de los años cincuenta del siglo XX, a transformar la espectroscopia de infrarrojo en un procedimiento de uso habitual en los laboratorios químicos. El modelo perteneciente a la colección de la Universitat de València fue fabricado a finales de los años setenta y está basado en una técnica que se popularizó en los años cincuenta y sesenta del siglo XX: la espectrofluorimetría. En este caso, se estudia la emisión luminosa producida por una muestra tras recibir previamente radiaciones de una determinada longitud de onda. Durante los años cincuenta, los espectrofluorímetros consistían básicamente en una fuente de radiación ultravioleta (generalmente un arco de mercurio) y una serie de filtros para aislar la radiación emitida por la muestra.