



Conciencia Tecnológica

ISSN: 1405-5597

contec@mail.ita.mx

Instituto Tecnológico de Aguascalientes
México

Medina Valtierra, Jorge; Sato Berru, Roberto Y.; Frausto Reyes, Claudio
La Espectroscopia Raman molecular y su aplicación ambiental
Conciencia Tecnológica, núm. 23, 2003
Instituto Tecnológico de Aguascalientes
Aguascalientes, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94402305>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica
Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

La Espectroscopia Raman molecular y su aplicación ambiental

Jorge Medina-Valtierra

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Av. A. López Mateos 1801 Ote., Fracc. Ojocaliente, Aguascalientes 20256, Ags., Tel: 9105002, fax: 9700423.

Roberto Y. Sato-Berru, Claudio Frausto-Reyes

Centro de Investigaciones en Optica, A.C., Unidad Aguascalientes. Prol. Constitución No. 607, Fracc. Reserva de Loma Bonita, Aguascalientes 20200, Ags.

RESUMEN

La espectroscopia Raman es una herramienta analítica que ha cobrado auge en los últimos tiempos debido a las características y ventajas que presenta. Esta técnica detecta y cuantifica moléculas orgánicas e inorgánicas a bajas concentraciones. En este artículo se presentan las bases teóricas de esta técnica de análisis así como un ejemplo de su uso en la detección de contaminantes en el medio ambiente.

Palabras clave: Espectroscopia Raman, pesticidas, extracción y detección.

Dispersión de la radiación sin cambio en la longitud de onda

Si un haz de radiación de baja energía como la luz visible, interacciona con los átomos de una molécula, la mayoría de los fotones son dispersos en todas direcciones a consecuencia de un choque elástico sin pérdida de energía. A este fenómeno se le conoce como *Esparcimiento Rayleigh* [1].

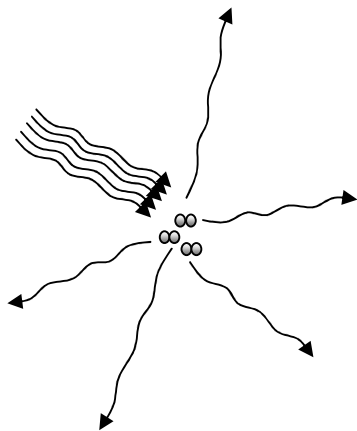


Figura 1. Interacción de un haz de luz con átomos de una molécula sin cambios en la radiación.

Este fenómeno ocurre cuando el dispersador es más pequeño que la longitud de onda de la luz. En el caso del esparcimiento de los rayos solares en el mar, la diferencia entre la longitud de onda del color azul y

el tamaño de la molécula de agua es de aproximadamente 1000 veces.

Aunque este fenómeno es muy interesante y tiene aplicaciones diversas en el estudio de sistemas ópticamente activos como en la absorción y polarización de la luz, en espectroscopia no tiene aplicaciones prácticas.

Transferencia de energía de los fotones hacia los enlaces átomo-átomo

Al mismo tiempo que se suscita el esparcimiento tipo Rayleigh se genera un fenómeno muy peculiar que es el esparcimiento de radiación pero con diferentes longitudes de onda (λ_e), mayores y menores a la longitud de onda del haz incidente (λ_o) [2]. En este fenómeno llamado *Efecto Raman* hay un intercambio de energía entre fotones y moléculas como veremos más adelante. Sin embargo, este tipo de esparcimiento descubierto por C.V. Raman en

1923 es muy débil en comparación con el esparcimiento Rayleigh. Para aumentar la intensidad de la radiación Raman y poderla detectar y usar con fines prácticos las moléculas se irradian con un rayo láser de cierta frecuencia. La interacción de la energía asociada en el rayo láser (E) con las moléculas da como resultado una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de los enlaces moleculares

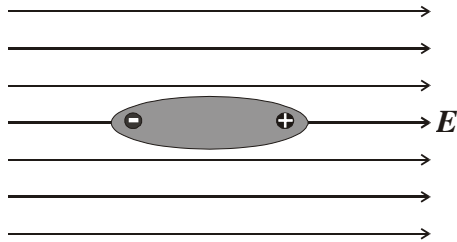


Figura 2. Distorsionamiento de la nube electrónica por influencia de un haz energético.

De una gran cantidad de fotones esparcidos (aproximadamente 10^7), uno de ellos cede energía ($h\nu_{\text{Láser}}$) a la molécula, promoviéndola a un estado virtual que tiene un corto período de vida. La molécula se relaja de una manera instantánea a un estado vibracional excitado y la emisión de un fotón con una energía menor y por consiguiente con una longitud de onda mayor que la del láser. Este fenómeno se esquematiza en la figura 3.

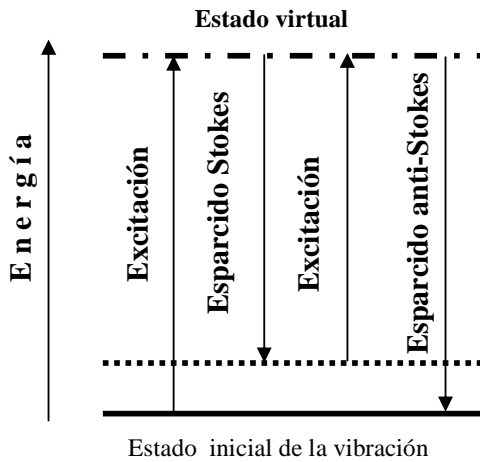


Figura 3. Descripción del estado virtual del esparcimiento tipo Raman.

Una molécula tiene diferentes tipos de enlaces e inclusive un mismo enlace puede presentar diferentes estado o modos de vibración. El *tijereteo* y el *estiramiento* en una molécula trimolecular se señalan en la figura 4 [3]. Por consiguiente, cada modo emitirá un fotón diferente lo que da como consecuencia un abanico de longitudes de onda (λ_e), todas mayores a la longitud de onda del láser usado.

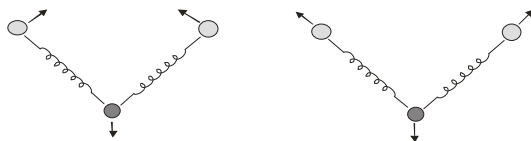


Figura 4. Dos modos diferentes de vibración en una molécula tri-atómica

Este tipo de esparcimiento Raman se le conoce como Stokes. El esparcimiento Anti-Stokes es similar pero en este caso cuando se da la interacción entre el fotón y la molécula que se encuentra en un estado vibracional excitado, cediendo energía al fotón el cual se emite desde la molécula con una longitud de onda menor a la del láser. Este abanico de longitudes de onda se muestra en la figura 5.

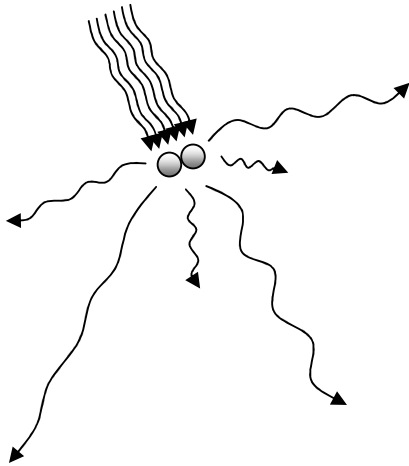


Figura 5. Abanico de longitudes de onda emitidos en el esparcimiento tipo Raman.

Fue en los años 60 que aparecieron los primeros equipos láser (haz de luz monocromática y coherente de gran intensidad) cuando este efecto encontró aplicaciones prácticas por la principal razón de que la señal Raman se intensifica hasta en 1 millón de veces lo que dió como nacimiento a la *Espectroscopia Raman*.

Se sabe que los átomos y las moléculas absorben o desprenden energía solamente en paquetes discretos que son múltiplos de un valor mínimo. La diferencia de energía entre los fotones incidentes y los fotones esparcidos inelásticamente es exactamente igual a la energía de la vibración involucrada. En el caso de un elemento o de una molécula diatómica comúnmente sólo se tiene un tipo de vibración activa y por lo tanto sólo se tiene un modo de vibración que es simétrica, así también un solo pico. Una molécula cualquiera presenta varios modos de vibración que pueden ser simétricos o asimétricos con respecto a los elementos de simetría. Por lo tanto una molécula presenta varios picos pero en intensidad y posición únicos lo cual sirve para identificar los elementos y compuestos químicos, bioquímicos y material biológico.

En términos de mecánica cuántica, lo cual es una cucharada de otra sopa, el fenómeno del *esparcimiento Raman* es visto como la excitación de un sistema atómico o molecular a un *estado virtual* de energía menor que las transiciones electrónicas, pero con una coincidente desexcitación y un consecuente cambio en la energía vibracional [4] (ver la figura 3).

Una vez que se elimina la radiación Rayleigh por medio de filtros holográficos, el espectro Raman está compuesto por lo general sólo de la señal Stokes que son longitudes de onda mayores a la del haz incidente (señal positiva). En el eje de las abscisas se grafica la diferencia entre el número de onda de la radiación Raman y el número de onda de la radiación láser. En el eje de las ordenadas se grafica la intensidad relativa.

$$\Delta\nu' = \nu_o' - \nu_e'$$

Se debe aclarar que $\nu_i' = 1/\lambda_i$. Así que, los picos obtenidos de la señal Raman en realidad son corrimientos respecto a la ν_o' .

El valor inicial del espectro al número de onda usado ν_o' , define al cero en esta escala ($\nu_o' - \nu_o'$).

A continuación se presenta un espectro Raman del aire donde sobresalen, como era esperado, los picos del N_2 y del O_2 . Estos compuestos presentan principalmente dos picos cada uno que corresponde a una vibración intensa.

Se sabe que no importa el tipo de excitación que se use como láser, para una misma vibración molecular siempre se tendrá el mismo valor del corrimiento y por lo tanto la misma posición en el espectro Raman. Como cada longitud

de onda o *frecuencia* (ν), lleva asociada su energía, así; para diferentes láseres se obtendrán diferentes intensidades de la señal Raman para un modo de vibración molecular ya que la intensidad es proporcional a ν_0^4 .

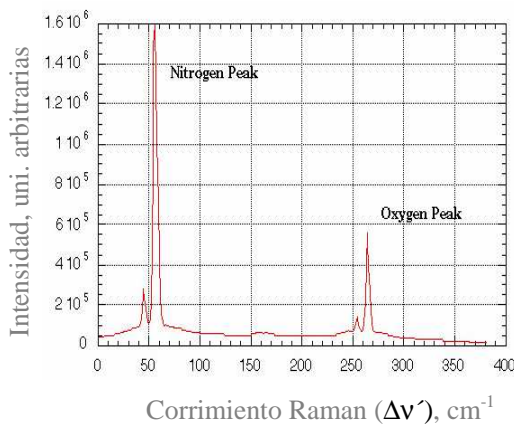


Figura 6. Espectro Raman del aire.

Por otro lado, si en la muestra de aire estuviera presente un contaminante, sus picos característicos saldrían en el espectro Raman dentro de la escala de corrimiento presentada.

Contaminación y extracción simulada con pesticidas

En estos experimentos, el sistema Raman usado fue un Espectrómetro Micro-Raman Renishaw, modelo 1000B, el cual está equipado con un diodo láser de 830 nm y 500 mW, monocromador 600 líneas/mm, filtro holográfico, cámara CCD con 576x384 píxeles y un microscopio Leica para la visualización de las muestras. En la figura 7 se muestra el sistema.

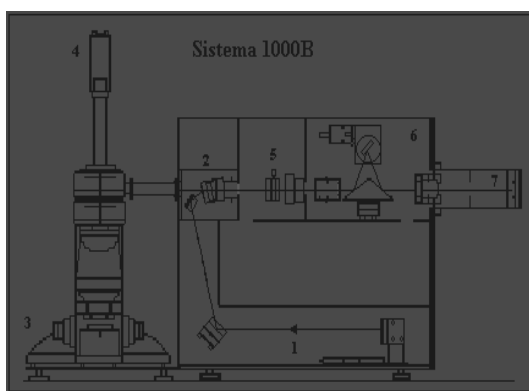


Figura 7. Equipo Raman comercial con haz láser UV

Un pedazo de cáscara de tomate se colocó en un vial en contacto con metanol, observándose que el solvente adquiere una coloración rojiza. Las fases se separaron, desechándose el material sólido y colocando la fase líquida en otro vial. Por un lado, se tomó 0.5 ml del extracto para su análisis, el cual nos sirvió como referencia. Otra porción del extracto (0.5 ml) se contaminó con 0.5 ml de la solución de malatión (M) y 0.2 ml de la solución de metilparatión (MP). Después de agitar brevemente las muestras, una pequeña porción de cada una de ellas se colocó en el sustrato de aluminio para su análisis en el sistema Raman. Los espectros se obtienen una vez que el metanol se evaporó a temperatura ambiente.

En la figura 8 se observa el espectro Raman del β -caroteno, obtenido con el sistema Raman al analizar una gota del extracto de referencia (no contaminado) sobre el sustrato de aluminio.

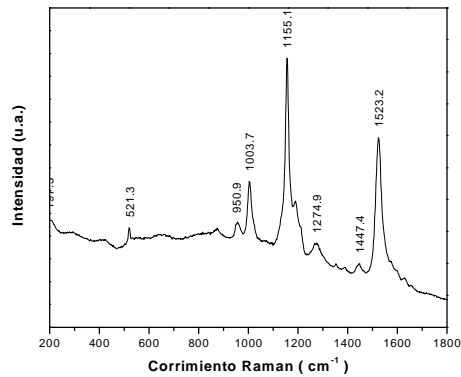


Figura 8. Espectro Raman del β -caroteno

En la figura 9 se observa el espectro Raman de dos pesticidas en la matriz del extracto de cáscara de tomate. En este espectro se observan los picos más intensos y característicos del MP (857, 1347 y 1590 cm^{-1}) y del M (655 cm^{-1}) conjuntamente con el espectro Raman del β -caroteno. Las mediciones se realizaron a las mismas condiciones experimentales. Aunque cabe señalar que no se usó ninguna técnica adicional para concentrar en un volumen reducido a los pesticidas, aunque esto podría aumentar la sensibilidad del método de análisis propuesto.

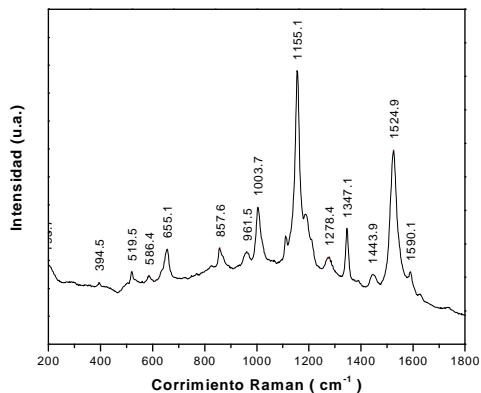


Figura 9. Espectro Raman del extracto de cáscara de tomate contaminado con malatión

Como se puede apreciar en la figura 9 los picos característicos del β -caroteno son más intensos que de los contaminantes, lo cual ocasiona que estos últimos no se aprecien muy bien. Se puede realizar una sustracción de espectros para disminuir y en algunos casos hasta eliminar el espectro que no es de interés. La figura 10 muestra el espectro Raman resultante de la figura 9, después de una sustracción y corrección de la línea base. En este espectro se pueden apreciar con mayor definición los picos más intensos y característicos del MP y del M.

Con respecto al extracto contaminado de tomate, el hecho de poder diferenciar y aún separar en el espectro Raman del β -caroteno los picos característicos de los pesticidas usados, es un primer paso en la investigación de detección de pesticidas a bajas concentraciones. Un estudio más formal puede ser la contaminación controlada de frutas y la extracción del pesticida así como la cuantificación de varias concentraciones [5]. O bien, la adición de estándares y aplicando la estadística en la interpretación de resultados. Una vez que se domine este aspecto, se pueden analizar muestras reales de verduras y frutas e incluso de tejidos adiposos humanos [6].

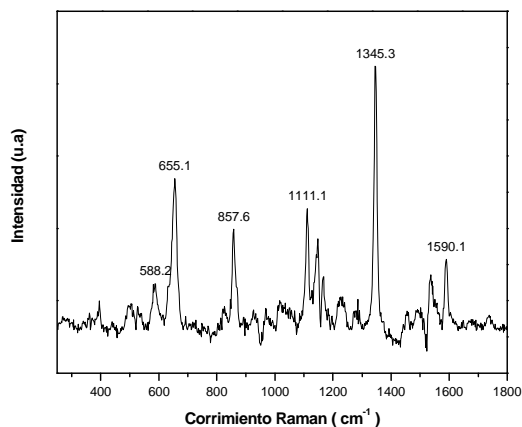


Figura 10. Espectro Raman del extracto contaminado

Los resultados obtenidos para los pesticidas considerados, demuestran que las bandas Raman son fácilmente discernibles, y que cada espectro Raman individual, puede servir como una huella digital para cada compuesto. Es de notar que uno o unos pocos picos característicos son suficientes para proporcionar identificación espectral de un compuesto químico

REFERENCIAS

- [1] Ferraro J. y Nakamoto K. (1994). *Introductory Raman spectroscopy*, Academic Press, San Diego, California, 11 p.
- [2] Colthup N.B., Daly L.H. y Wiberly S.E. (1990). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Academic Press, San Diego, California , 368 p
- [3] Herzberg G. (1991). *Molecular spectra and molecular structure. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Krieger, Malabar, Florida, Vol. 2. 239 p.
- [4] Garrell R.L (1989). *Surface-enhanced Raman spectroscopy*. *Anal. Chem.* *61*(6), 401A-411A.
- [5] Adou K., Bontoyan W.R. y Sweeney P.J. (2001). *Multiresidue method for the analysis of pesticide Residues in fruits and vegetables by accelerated solvent extraction and capillary gas chromatography*. *J. Agric. Food Chem.* *49*(9), 4153-4160.
- [6] Clement R.E., Yang P.W. y Koester C.J. (1999). *Environmental analysis*. *Anal. Chem.* *71*, 257R-292R.