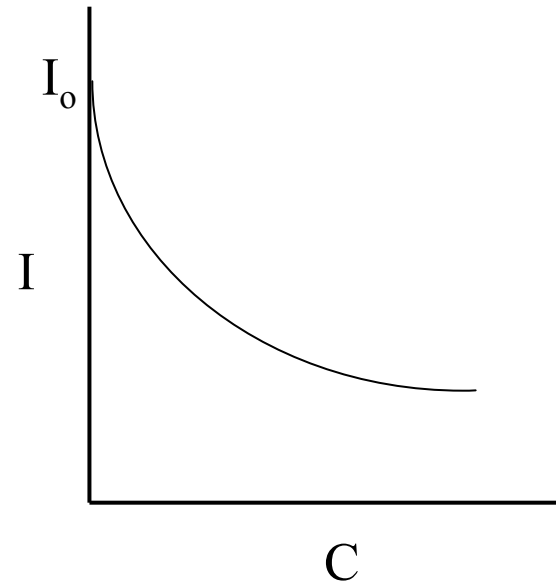
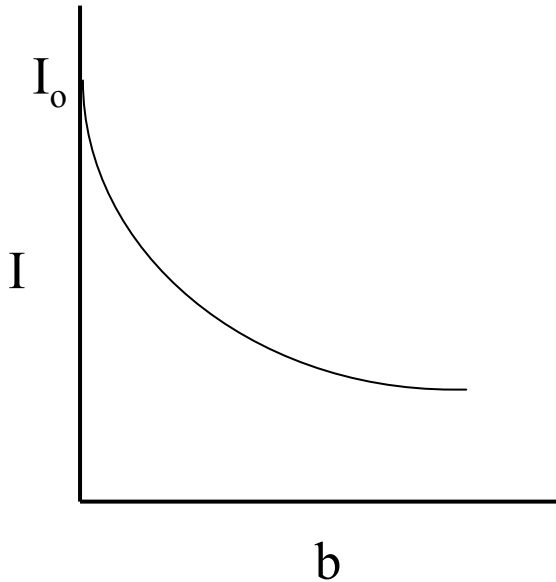
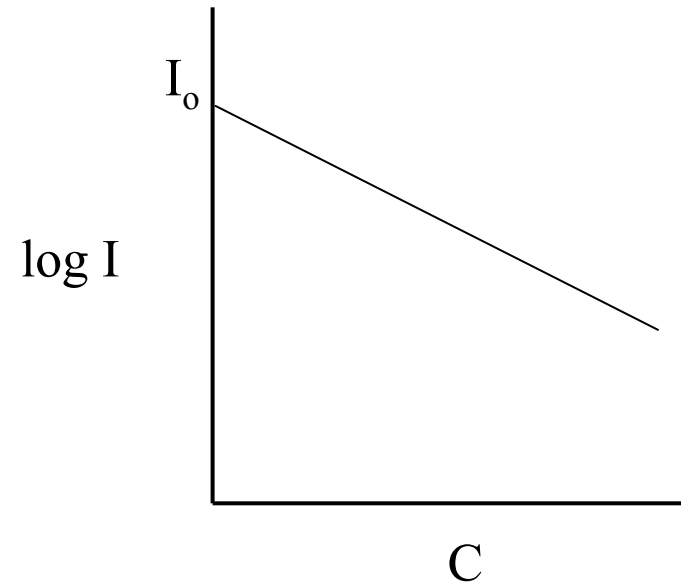
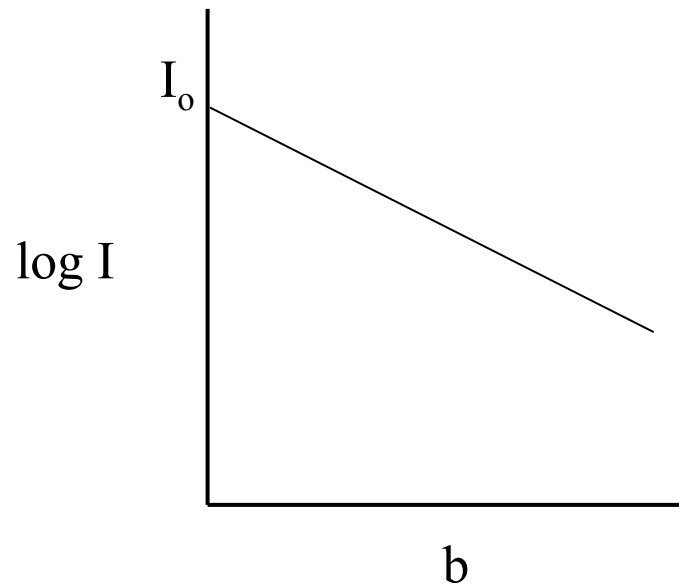


ANTECEDENTES: LEY DE BOUGER, LAMBERT Y BEER

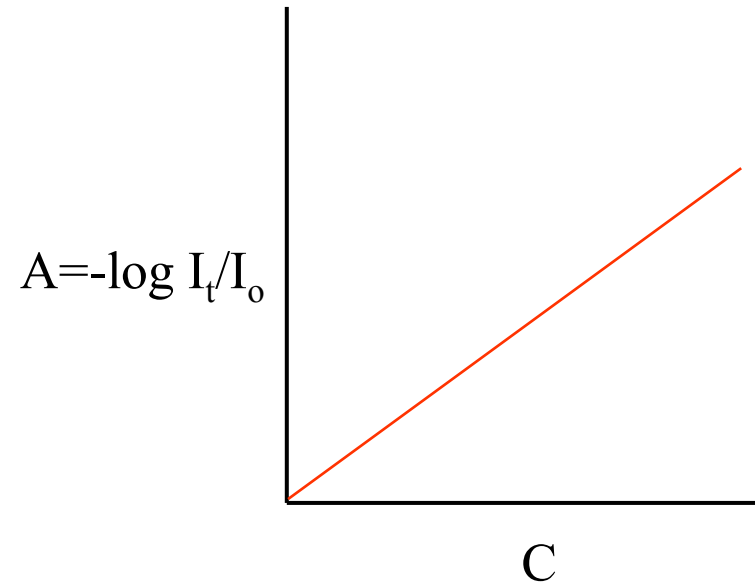
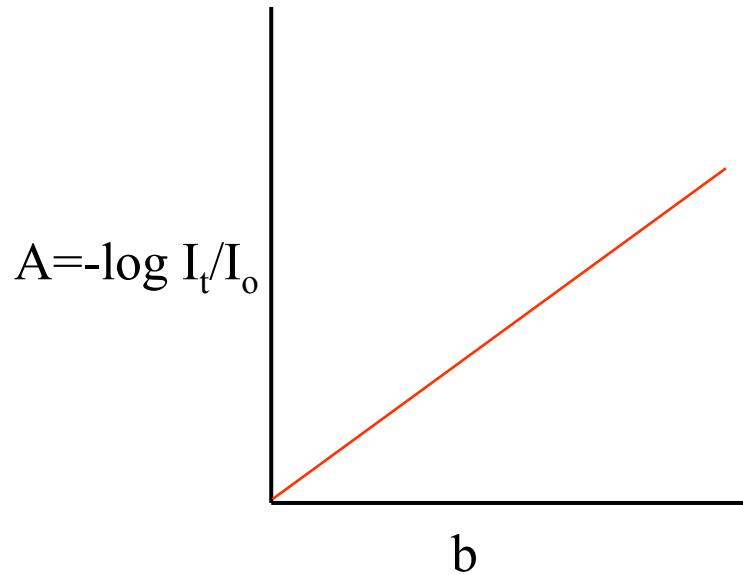


Cuando se hace incidir un haz de radiación sobre una solución que contiene una especie absorbente, la intensidad de este haz disminuye logarítmicamente con el espesor o distancia que recorre el haz de radiación.

La misma relación se tiene con la concentración. La intensidad del haz de radiación disminuye logarítmicamente con el aumento en concentración de la especie absorbente.



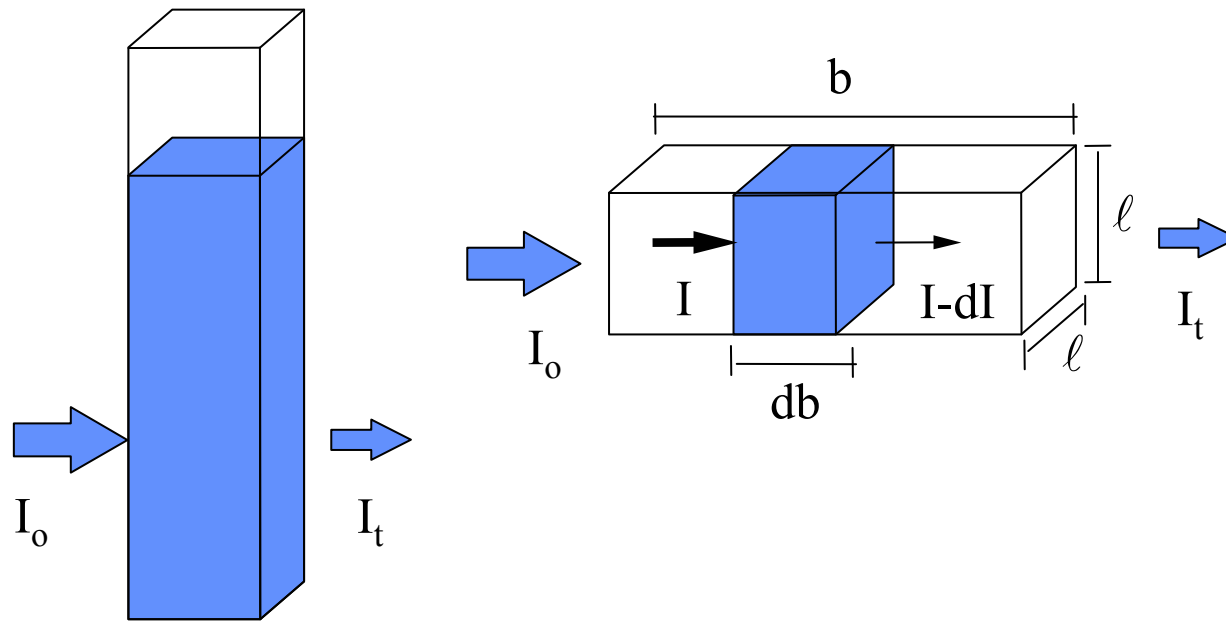
Si se grafica el logaritmo de la intensidad de radiación con el espesor de la celda o distancia que recorre el haz de radiación, se obtiene una línea recta y exactamente lo mismo ocurre con el gráfico de I , la intensidad de radiación, con la concentración de la especie absorbente.



Un grafico de la relación de $-\log(I_t/I_o)$ ó $\log(I_o/I_t)$ también da una línea recta pero ahora de pendiente positiva. Al término I_t/I_o se le llama transmitancia y al término $-\log(I_t/I_o)$ se le llama absorbancia.

$T = \text{Transmitancia} = I_t/I_o$

$A = -\log(I_t/I_o) = \log(I_o/I_t) = -\log T$



LEY DE BOUGER LAMBERT Y BEER: la ley de Bouger, Lambert y Beer puede deducirse a partir del siguiente modelo: cuando un haz de radiación pasa a través de un medio absorbente, la intensidad del haz de radiación disminuye en forma logarítmica en proporción directa a la longitud del medio absorbente y a la concentración de la especie absorbente de la radiación.

Donde:

N=numero de especies absorbentes

I=numero de fotones que atraviesan el área de sección transversal $\ell \times \ell$ por segundo.

$$N = 6.02 \times 10^{23} \text{ especies/mol} \times C \text{ moles/ml} \times db \times \ell \times \ell \text{ ml}$$

$$\text{Como } -dI \propto NI \quad -dI \propto 6.02 \times 10^{23} \times C \times db \times \ell \times \ell \times I$$

$$\text{Si hacemos: } k' = 6.02 \times 10^{23} \times \ell \times \ell \text{ entonces } N = k' C db$$

$$-dI \propto NI \propto k' C I db \quad -dI = k C I db$$

Los limites de integración son:

Cuando la radiación incide en la celda ha recorrido una distancia cero y su intensidad es I_0

Una vez que la radiación ha atravesado la celda la distancia recorrida es b y la intensidad es I_t

Integrando y separando variables tenemos:

$$-\ln(I_t/I_0) = kCb \quad -2.303 \log(I_t/I_0) = kCb \quad -\log(I_t/I_0) = (k/2.303)Cb$$

$$-\log(I_t/I_o) = (k/2.303)bc = \epsilon bc \quad \text{donde: } \epsilon = k/2.303$$

El término ϵ es llamado coeficiente de absorptividad molar, cuando la concentración de la solución de lectura se expresa en moles/litro. Si la concentración de la especie absorbente se expresa en: ppm, mgs/lto, grs/lto, $\mu\text{g/ml}$, o cualesquier otro sistema de unidades de concentración, al coeficiente se le llama coeficiente de absorptividad específica y se representa por la letra a , en cuyo caso $A = abc$.

Por lo tanto, la concentración de la solución no necesariamente debe estar expresada en moles por litro para que la ley de Beer sea válida, y puede utilizarse cualesquier otro sistema de unidades pero siempre deberán especificarse las unidades del coeficiente de absorptividad. La relación I_t/I_o se define como transmitancia y se representa por la letra T . Esto es:

$$T = I_t/I_o$$

$$-\log(I_t/I_o) = -\log T = \epsilon bc \quad \text{ó} \quad -\log T = \epsilon bc$$

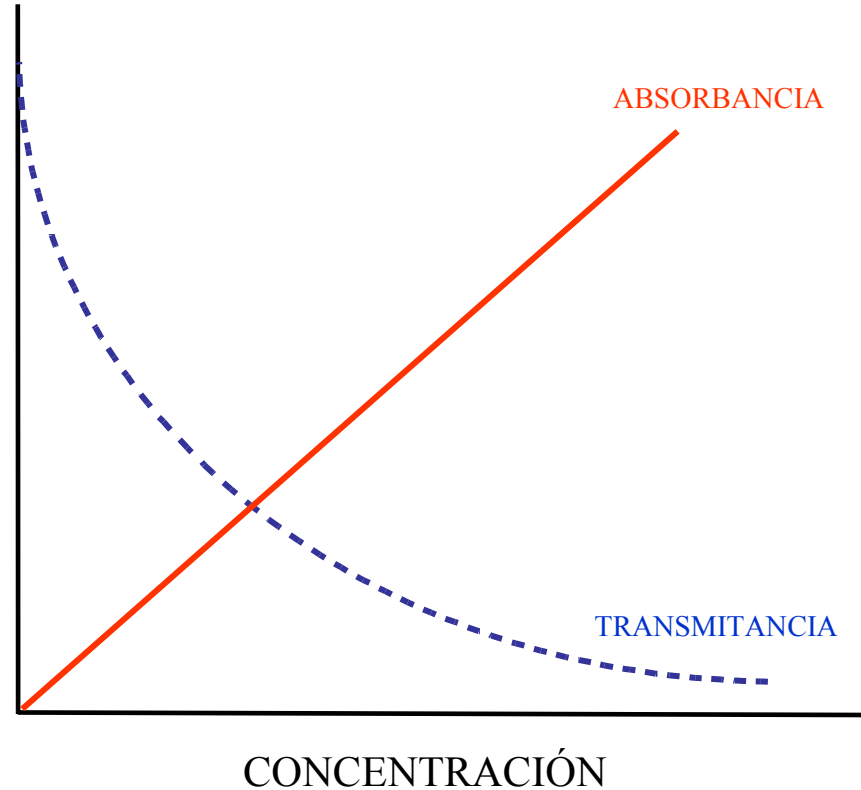
Es muy útil definir el termino absorbancia A , el cual es definido como igual al logaritmo decimal inverso de la transmitancia:

$$-\log T = A = \text{Absorbancia} \quad A = \epsilon b C$$

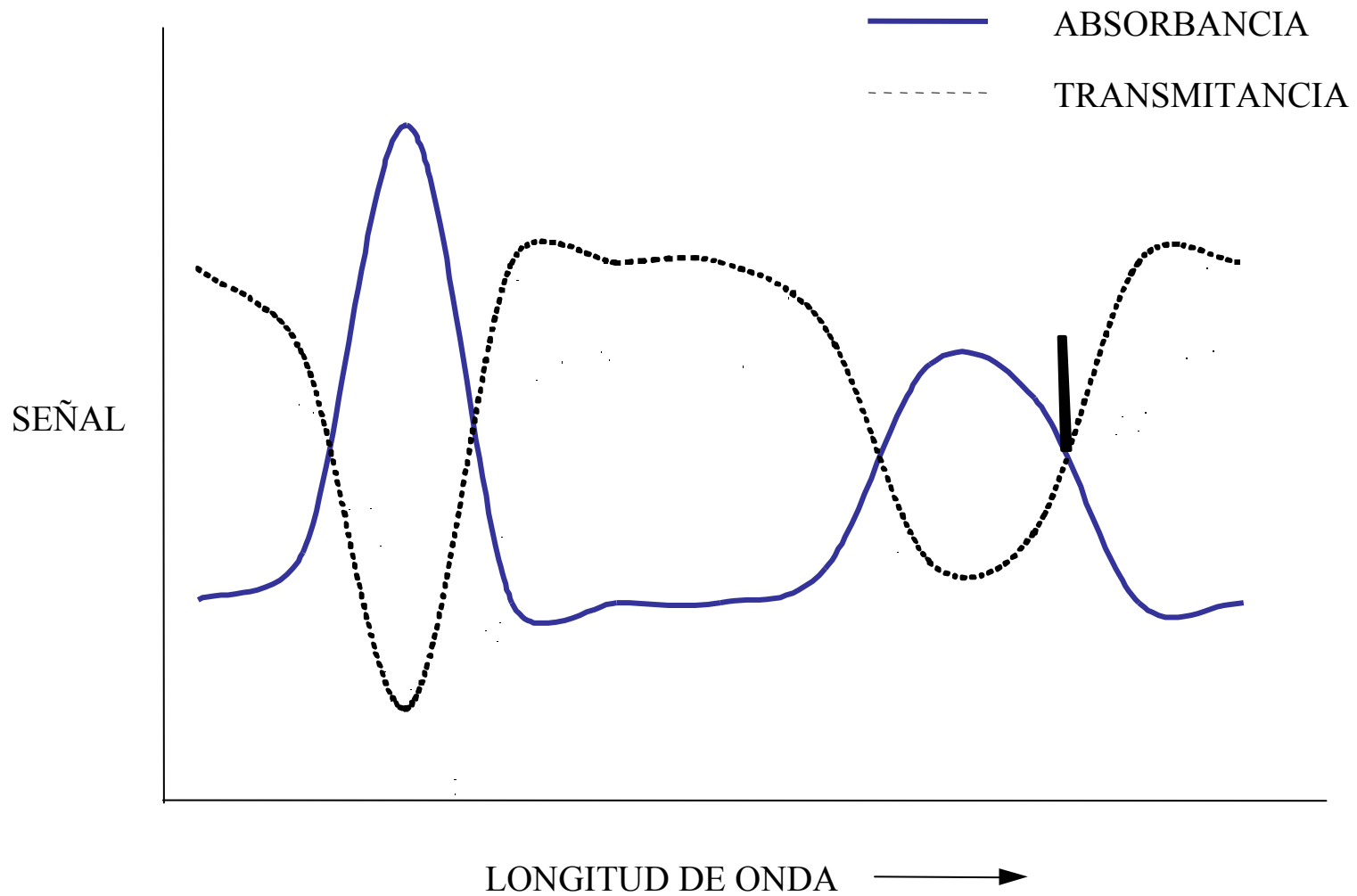
El valor de ϵ (o a , según sea el caso), es característico del ion o molécula en un solvente específico a una determinada longitud de onda. Este valor de ϵ es independiente de la concentración C de la solución y del espesor b de la celda.

La ecuación $A = \epsilon b C$ ó $A = abC$ se conoce generalmente como la Ley de Bouger, Lambert y Beer

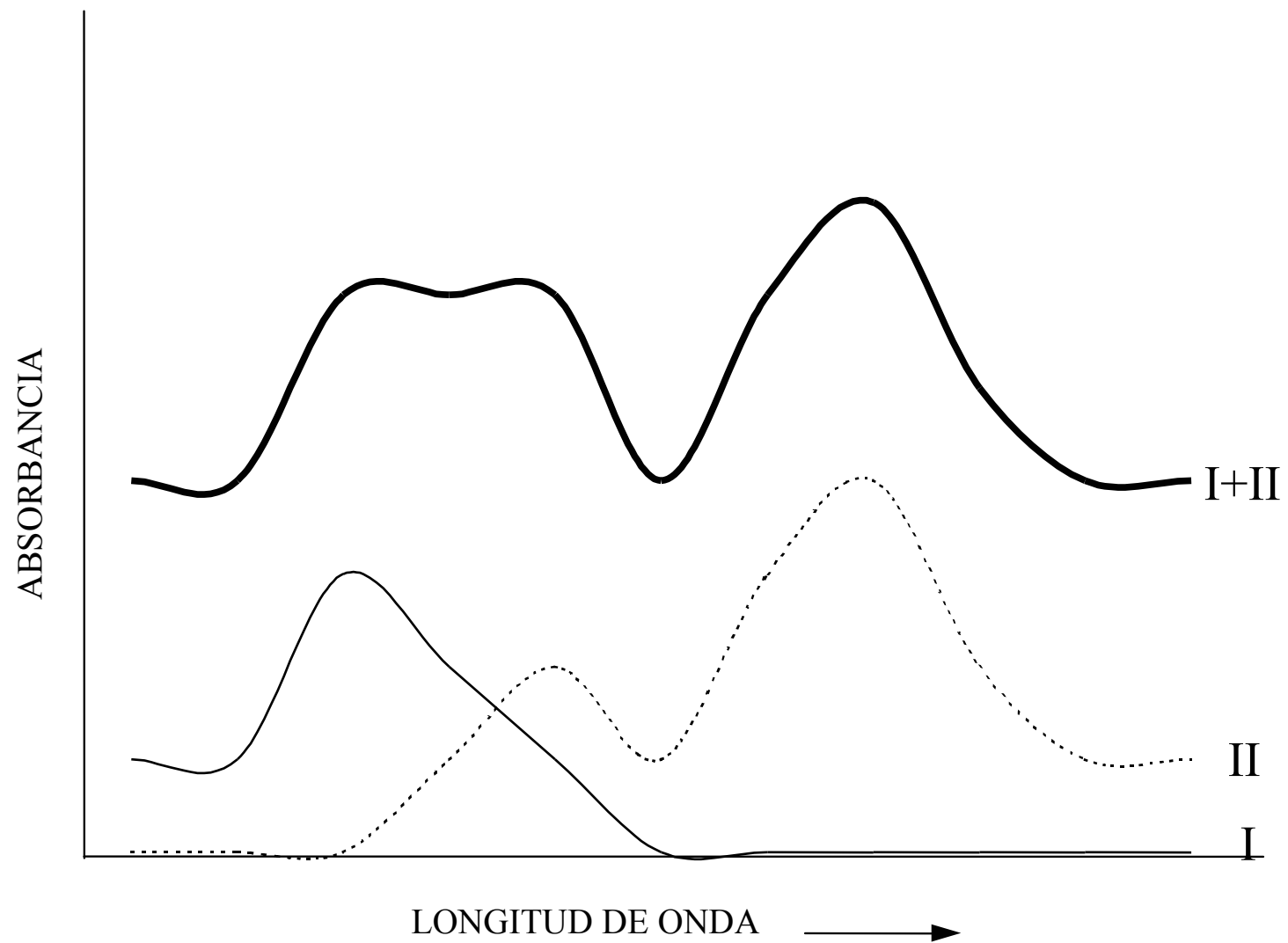
$$A = \epsilon b C \quad \text{ó} \quad A = abC$$

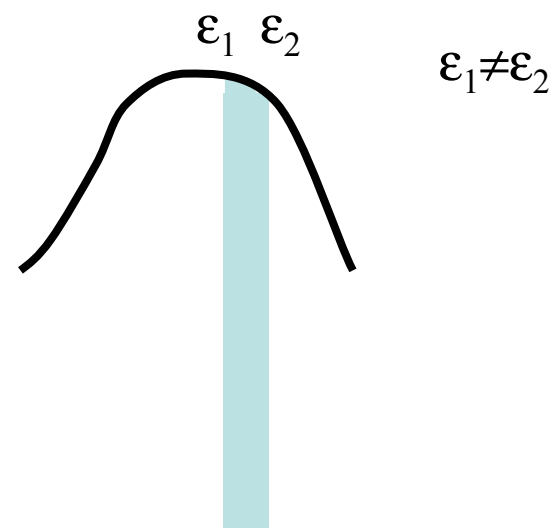
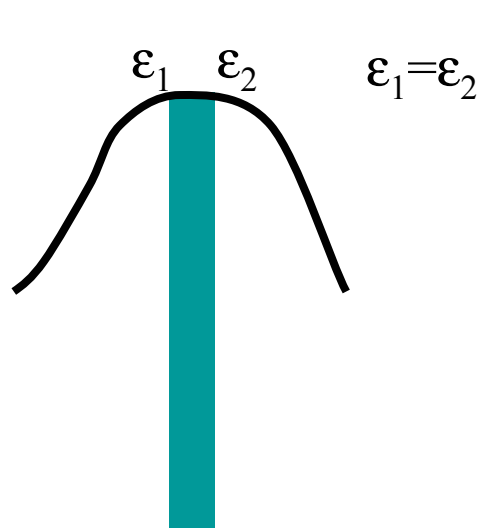
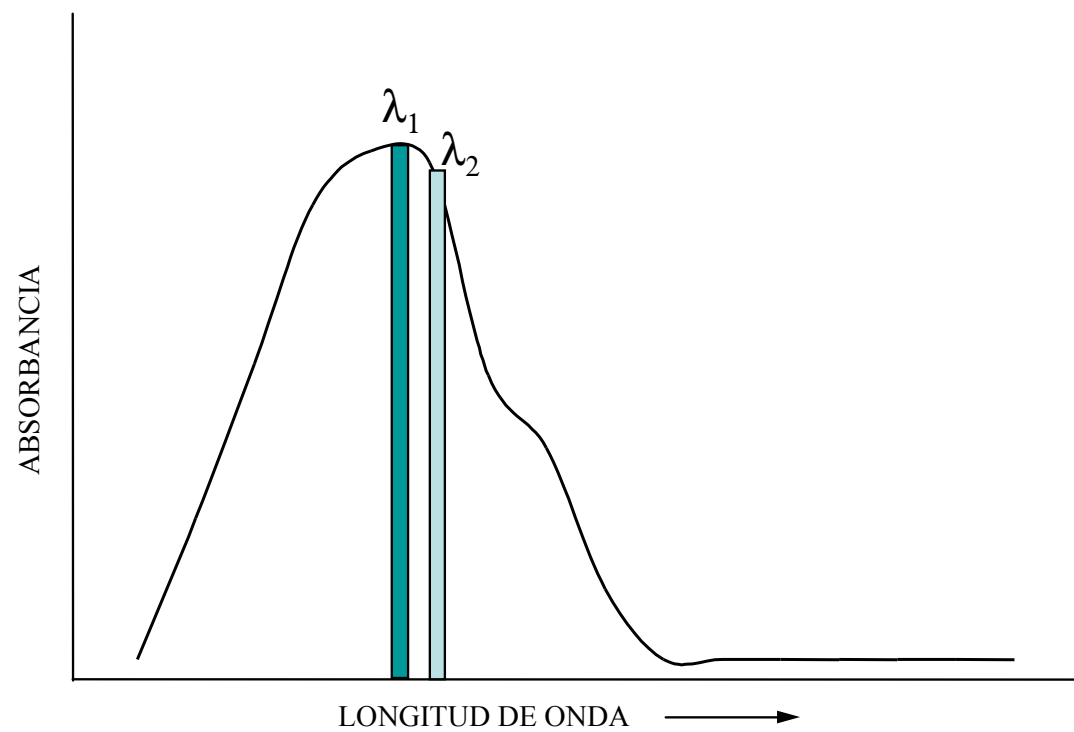


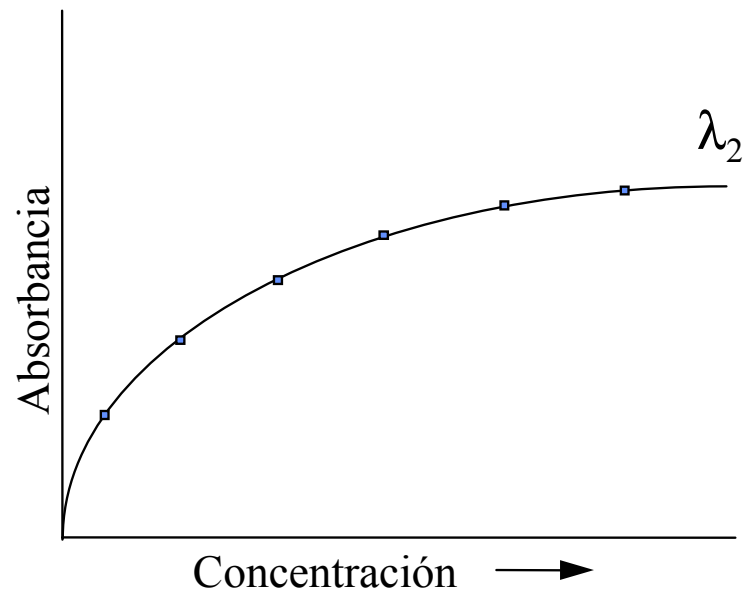
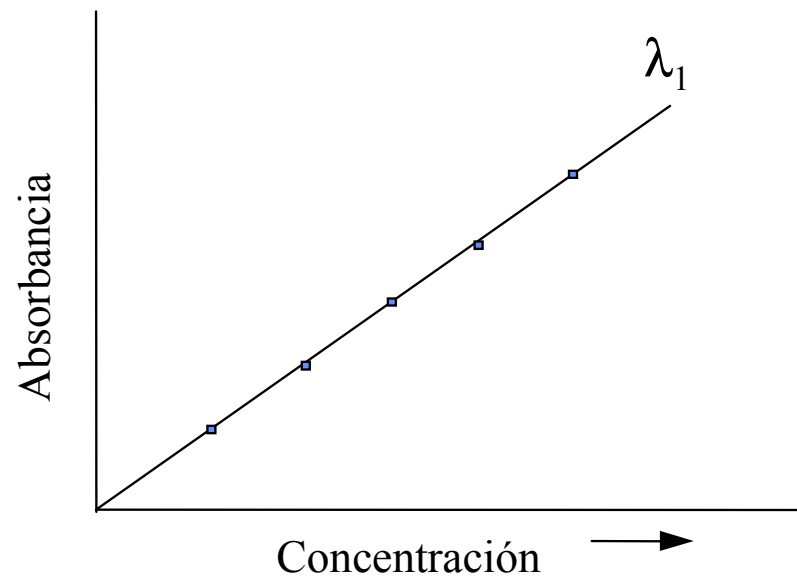
RELACIÓN ENTRE ABSORBANCIA Y TRANSMITANCIA: La absorbancia aumenta linealmente con la concentración de la especie absorbente. La transmitancia disminuye logarítmicamente cuando aumenta la concentración del analito absorbente.

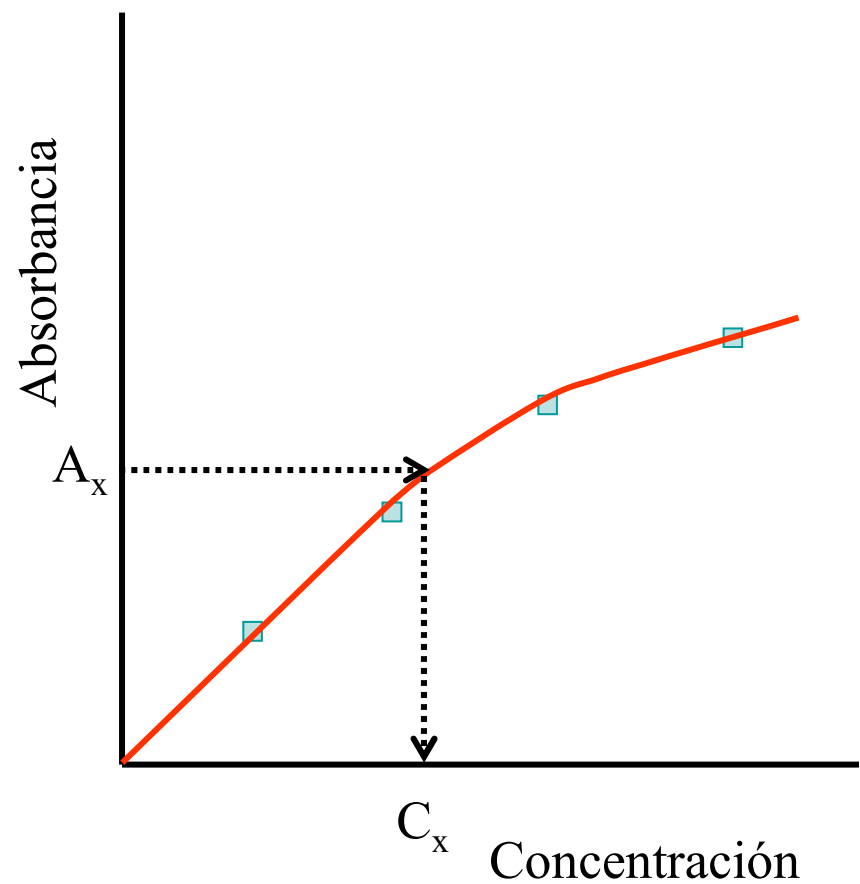
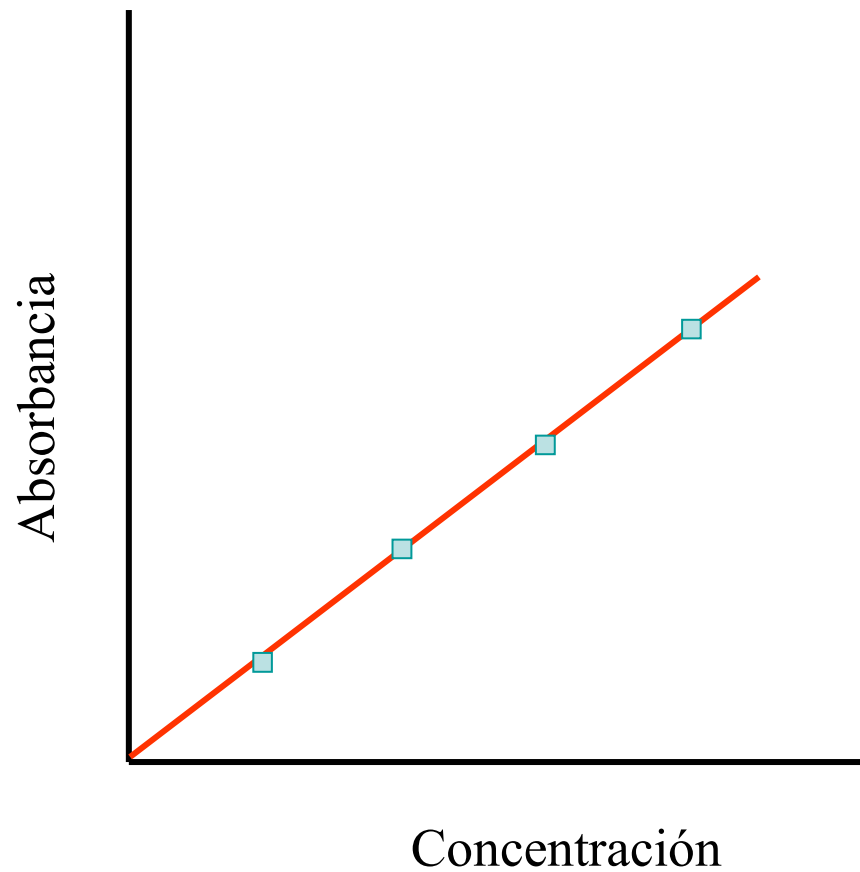


Al obtener un espectro de absorbancia y de transmitancia, uno es el inverso del otro.





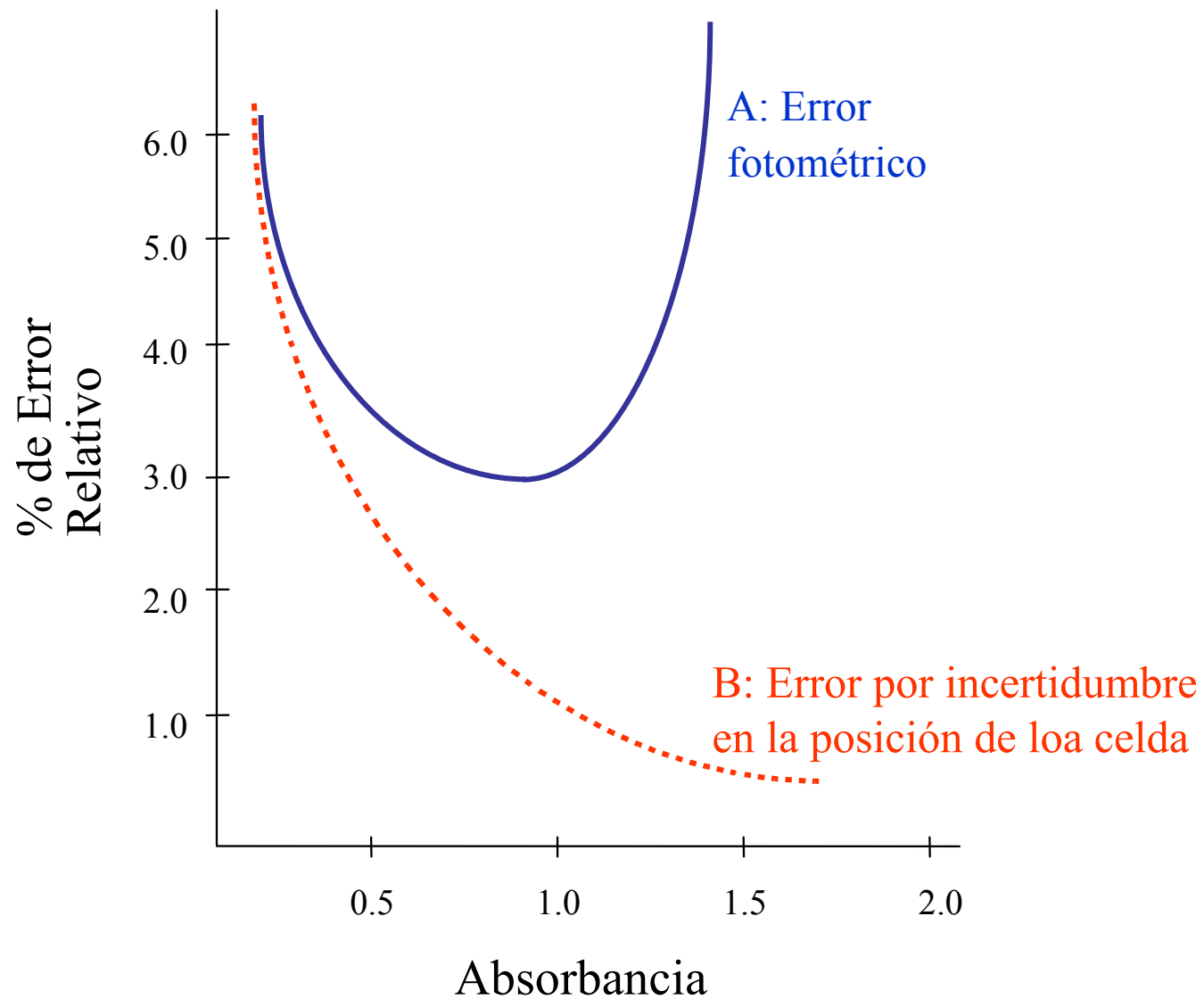




Conociendo la absorbancia es posible determinar la concentración de la solución problema, aún y cuando no exista linealidad en la relación Abs-Conc.

EFFECTO DEL RUIDO INSTRUMENTAL EN LA PRECISION DE LOS ANALISIS ESPECTROSCOPICOS

Transmitancia	Absorbancia	Ruido Johnson	Golpeteo Elect.	Ruido Flicker	% Error Relativo
0.95	0.022	± 6.2	± 8.4	± 5.8	± 6.2
0.90	0.046	± 3.2	± 4.1	± 2.8	± 3.2
0.80	0.097	± 1.7	± 2.0	± 1.3	± 1.7
0.60	0.222	± 0.98	± 0.96	± 0.59	± 0.98
0.40	0.398	± 0.82	± 0.61	± 0.33	± 0.82
0.20	0.699	± 0.93	± 0.46	± 0.18	± 0.93
0.10	1.00	± 1.30	± 0.43	± 0.13	± 1.30
0.032	1.50	± 2.7	± 0.50	± 0.09	± 2.70
0.010	2.00	± 6.5	± 0.65	± 0.06	± 6.50
0.0032	2.50	± 16.3	± 0.92	± 0.05	± 16.30
0.0010	3.00	± 43.4	± 1.4	± 0.04	± 43.40



Valores recomendados para una buena lectura $1.0 > A > 0.1$