

ANTECEDENTES DE LA ESPECTROSCOPIA DE ÁTOMOS

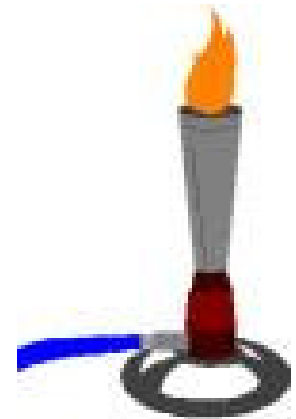
Kirckhoff y Bunsen son los pioneros de la espectroscopía ya que en el periodo de 1860 a 1870, con un espectroscopio desarrollado por ellos mismos, pudieron observar las líneas de emisión de diferentes elementos químicos en la flama y relacionaron las líneas con la identidad del elemento.



Robert Wilhelm Bunsen



Gustav Kirchhoff





NaCl



NaI

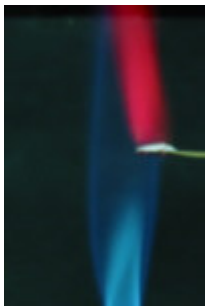
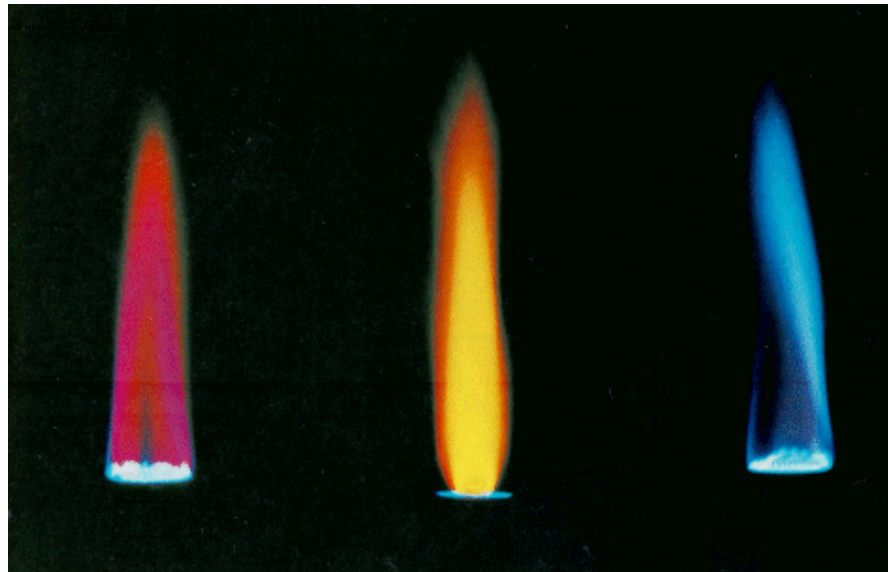


NaBr



NaNO₃

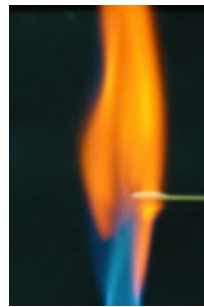
El anión es diferente, pero el catión sodio es el mismo en todas las sales, por lo que se tiene en conclusión la coloración de la flama y sus líneas asociadas se deben a las características espectroscópicas del sodio.



Li_2CO_3



$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$



CaCl_2

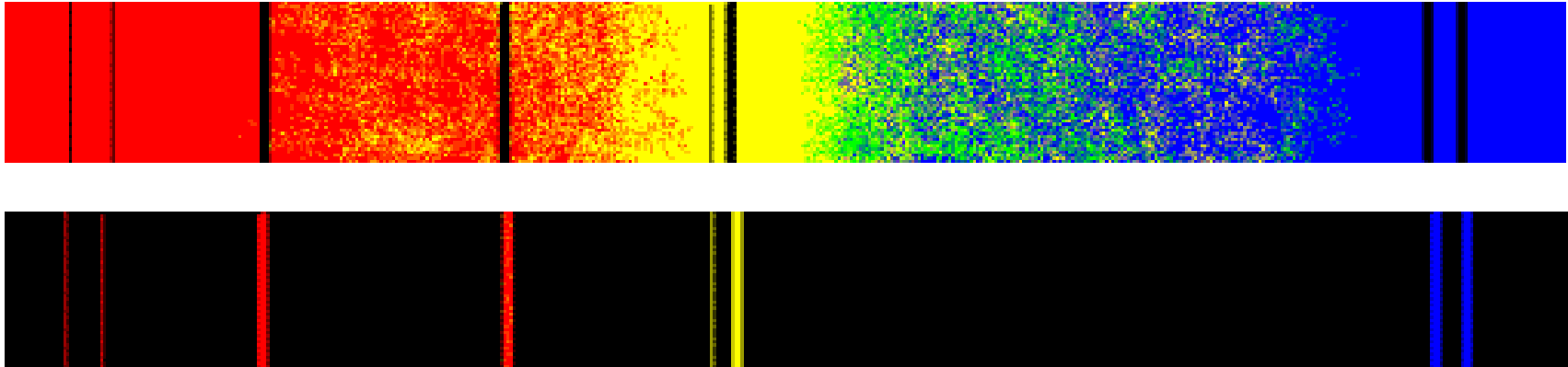


CuSO_4



KCl

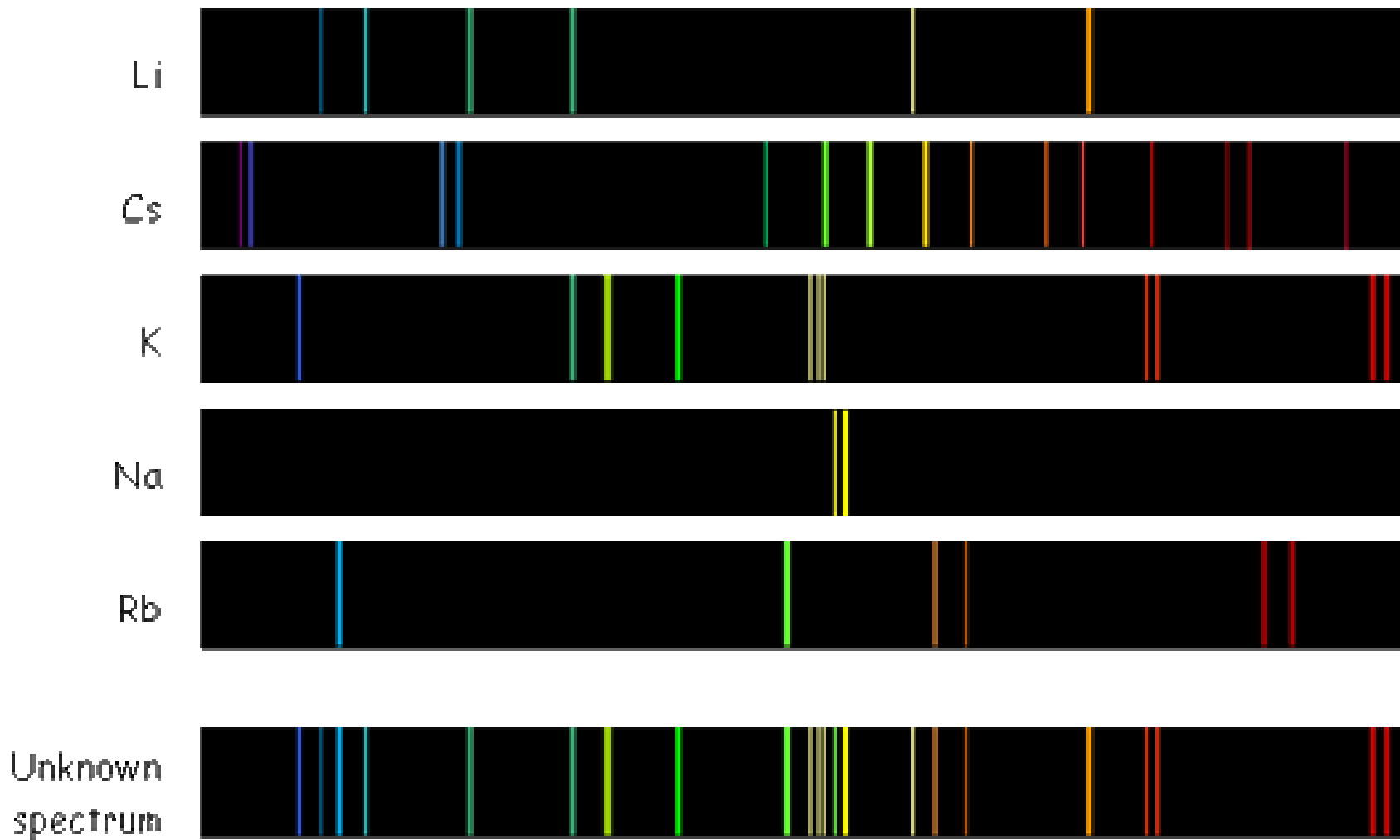
Diferentes cationes o elementos químicos emiten a diferentes frecuencias o longitudes de onda y esto en el espectro visible se asocia con el color de la flama producida



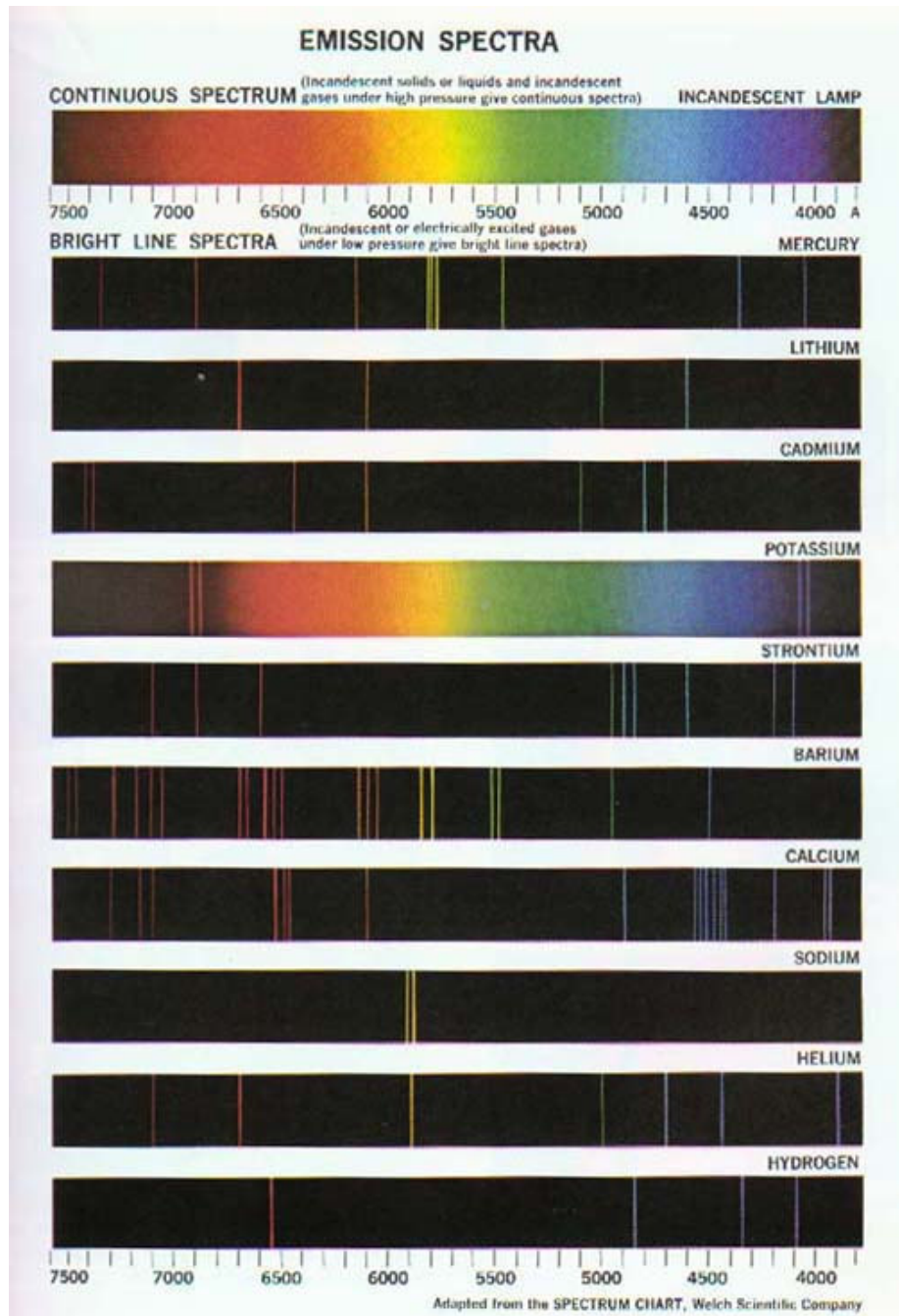
Espectro de absorción y de emisión de un mismo elemento químico. Las líneas de absorción y de emisión para un mismo elemento son idénticas.



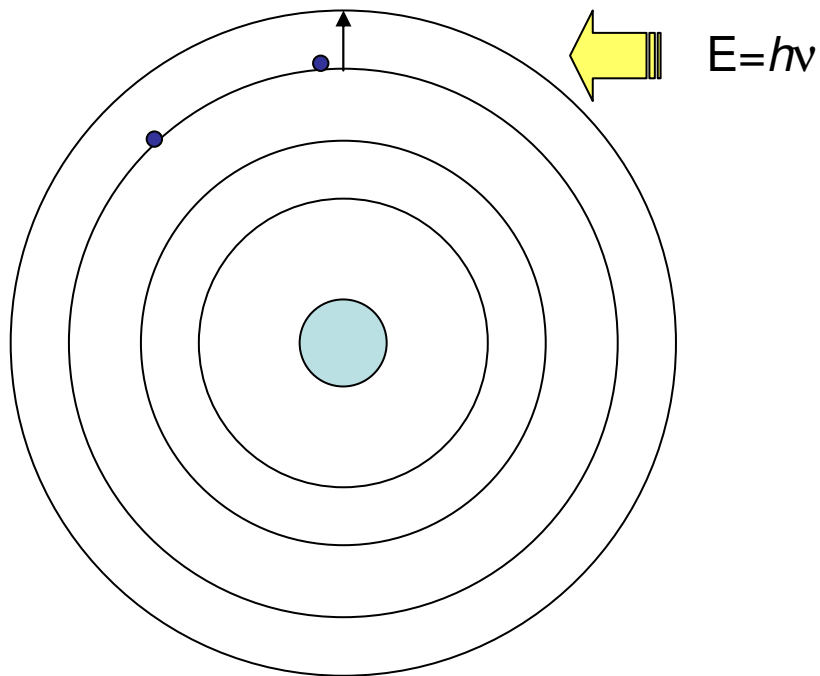
Las líneas espectrales de un elemento químico, son únicas para cada elemento y permiten su identificación.



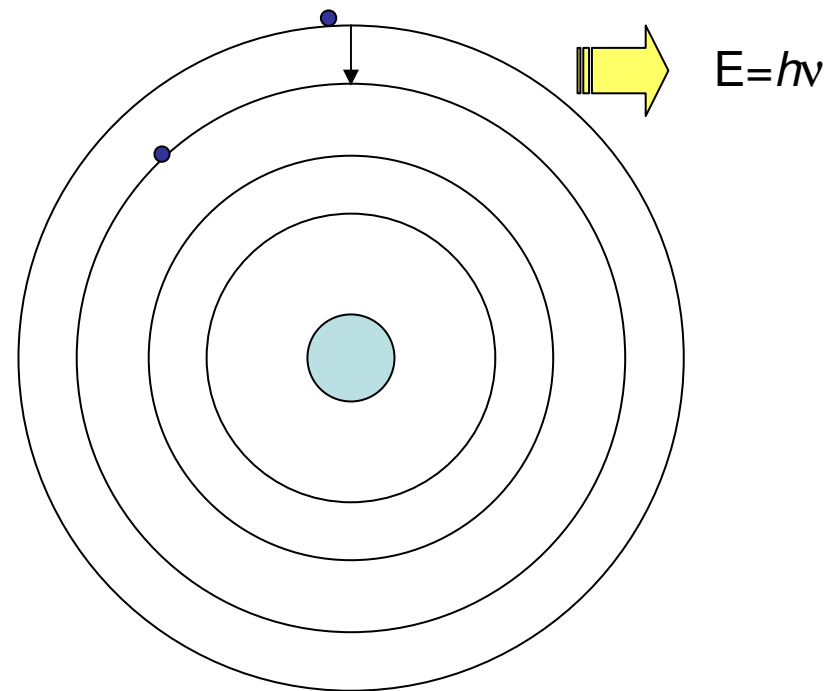
Las líneas espectrales permiten identificar que componentes se encuentran presentes en una muestra mixta. La intensidad de las líneas o densidad óptica (DO) está relacionado con la concentración del elemento. Que elementos de los que se muestra su espectro están presentes y cuales están ausentes en la muestra desconocida?



Las líneas espectrales de todos los elementos químicos se encuentran bien documentadas y es posible identificar y cuantificar los elementos observando las líneas espectrales que aparecen en el espectro visible, ultravioleta o infrarrojo de la muestra.



Absorción de REM
Espectroscopía de absorción



Emisión de REM
Espectroscopía de emisión

ESPECTROSCOPIA DE ÁTOMOS

La espectroscopia atómica se puede dividir en tres clases:

- ⇒ Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA)
- ⇒ Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA)
- ⇒ Espectroscopía de Fluorescencia Atómica (EFA)

ESPECTROSCOPIA DE EMISION EN FLAMA: La Espectroscopía de Emisión en átomos, se basa en medir la intensidad de una línea de emisión específica del elemento que se desea determinar. Cuanto mayor sea la intensidad de ésta línea mayor es su concentración. En condiciones ideales y en un rango determinado de concentraciones, la relación entre Intensidad de Emisión y Concentración del analito es:

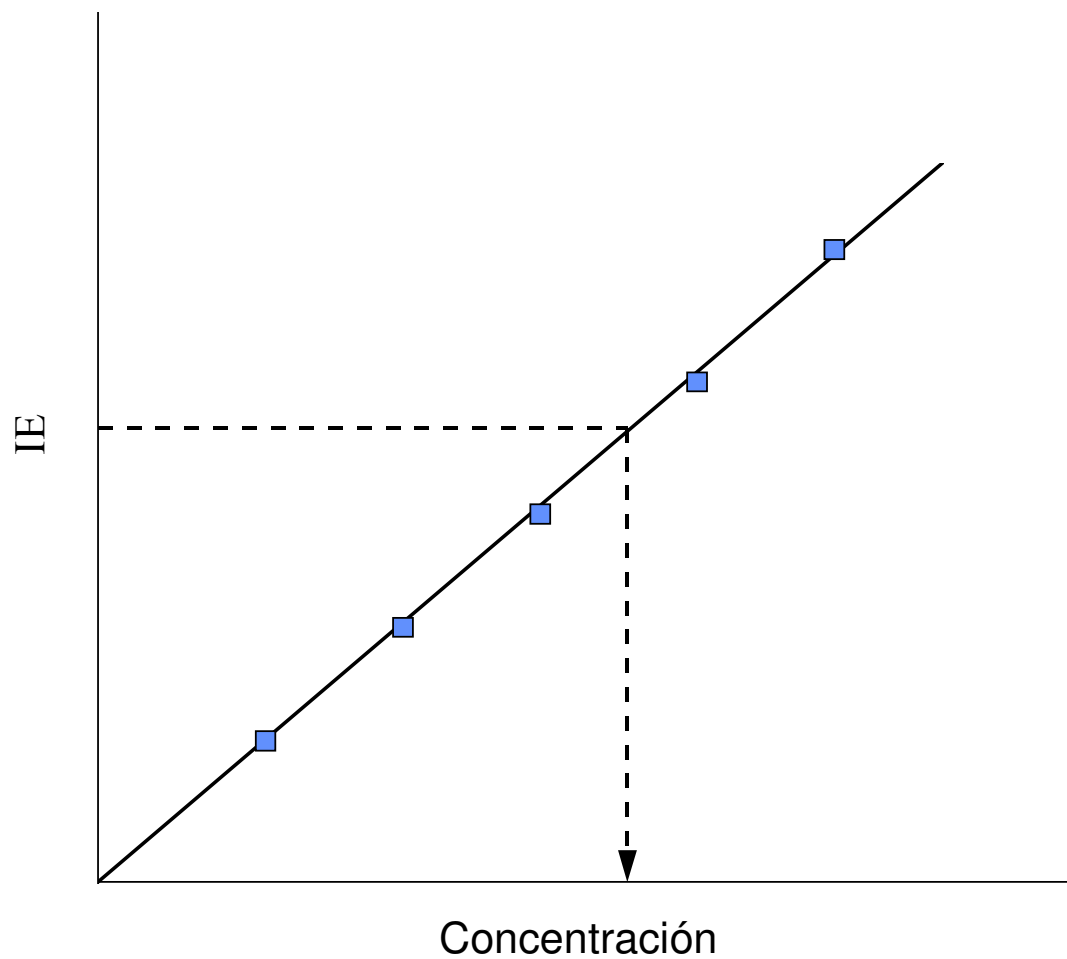
$$C=K \times IE$$

Donde:

C=Concentración del analito

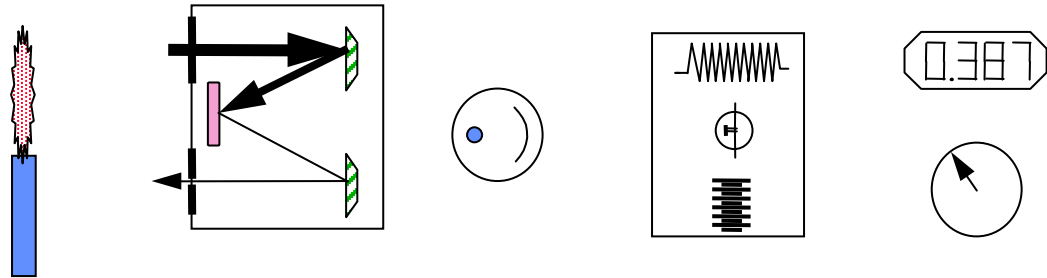
IE=Intensidad de Emisión del analito a una longitud de onda específica. Sus unidades son valores relativos.

K=Constante de proporcionalidad que depende de la especie analizada y de la longitud de onda λ a la cual se efectúa la lectura.

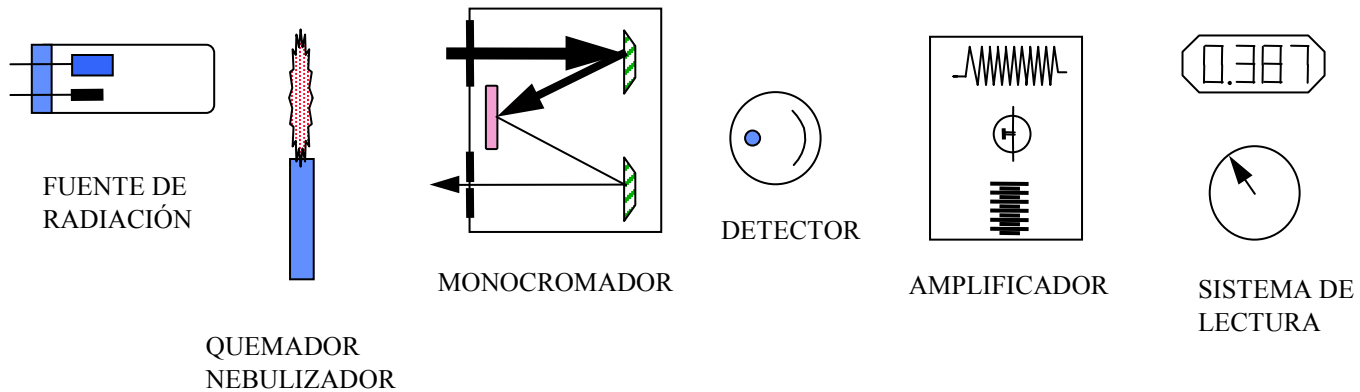


Relación entre Intensidad de Emisión y Concentración

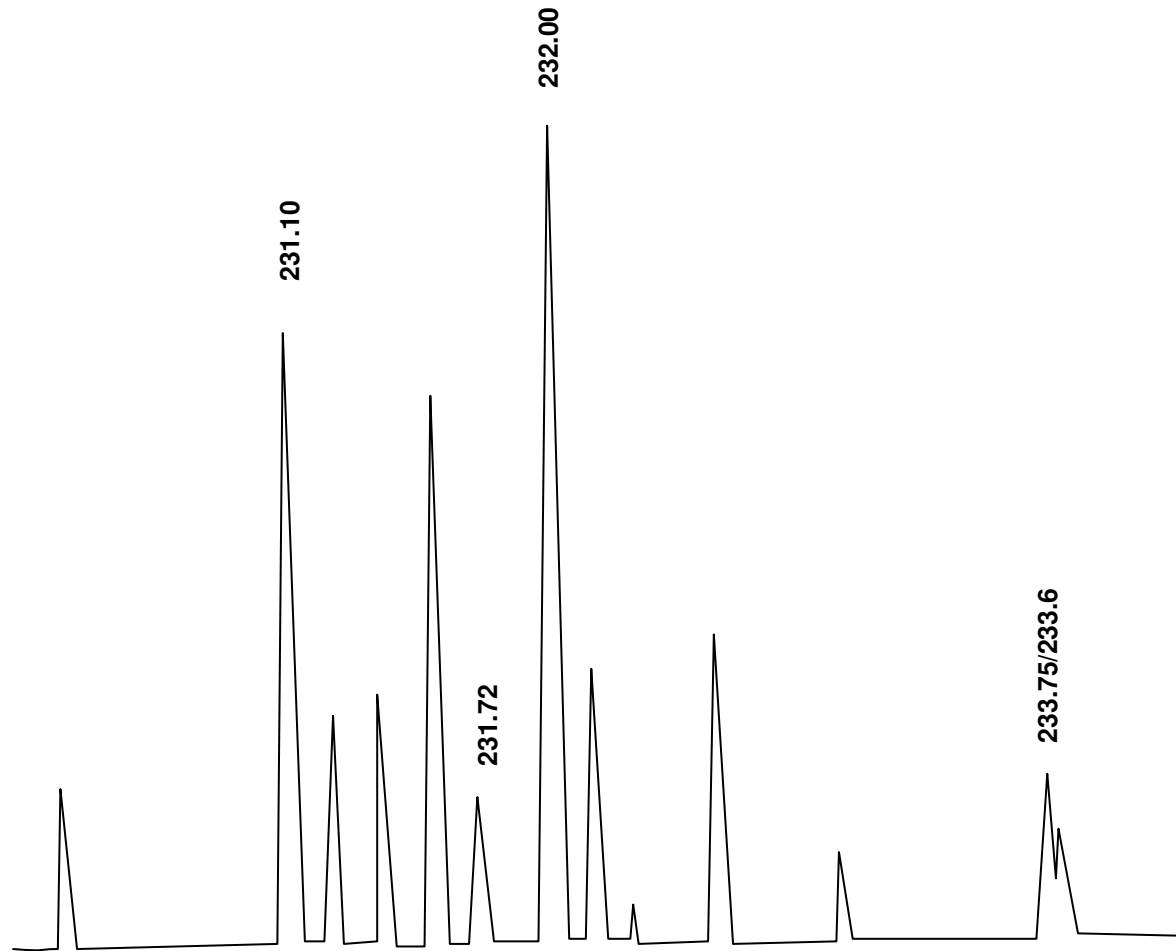
FOTÓMETRO DE FLAMA



ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

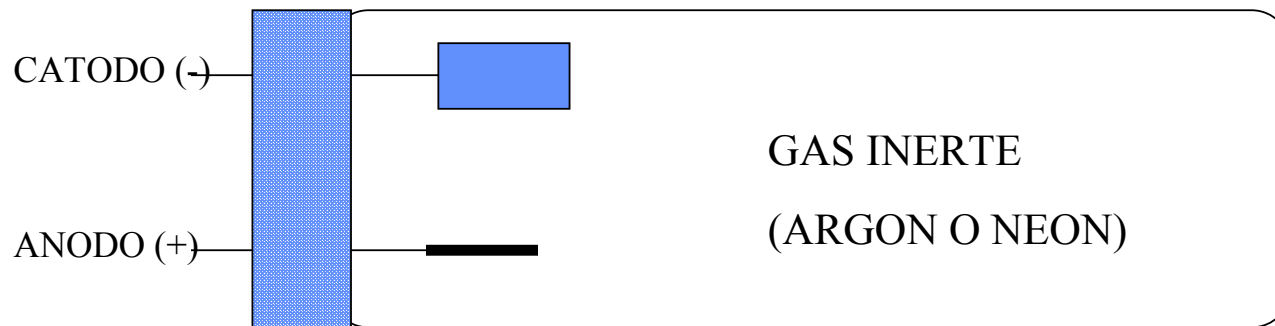


Instrumentación en Espectroscopia de Emisión y en Espectroscopía de Absorción en átomos

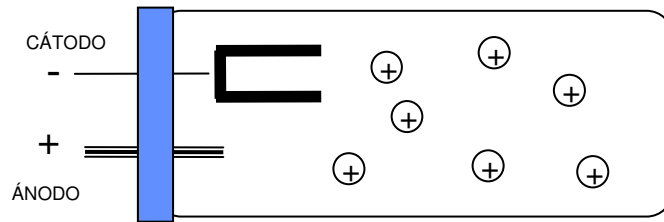


Espectro de emisión de una lámpara de cátodo hueco de níquel. En un átomo las líneas de absorción/emisión son sumamente agudas, por lo que no es posible su separación en un monocromador convencional. Si lo hubiera, la cantidad de fotones de esa fuente policromática sería tan pequeña que el ruido instrumental sería mucho mayor que la señal del analito y ésta última no se podría detectar.

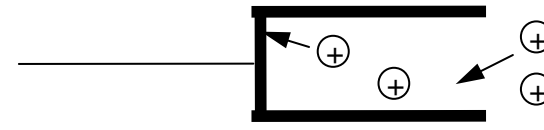
En 1952 en Australia Alan Walsh desarrolló la técnica de EAA y para resolver el problema de un monocromador que separara la finas líneas de absorción del elemento metálico y una fuente de radiación que emitiera esas líneas específicas con suficiente intensidad, empleó una lámpara construida del elemento mismo.



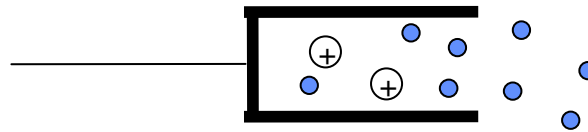
La lámpara de cátodo hueco es la forma mas convencional de excitación de las partículas atómicas en la flama. Pueden ser de un solo elemento o de multielementos



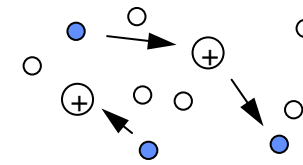
(a)



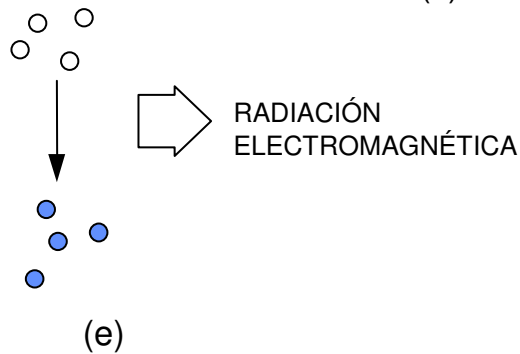
(b)



(c)



(d)

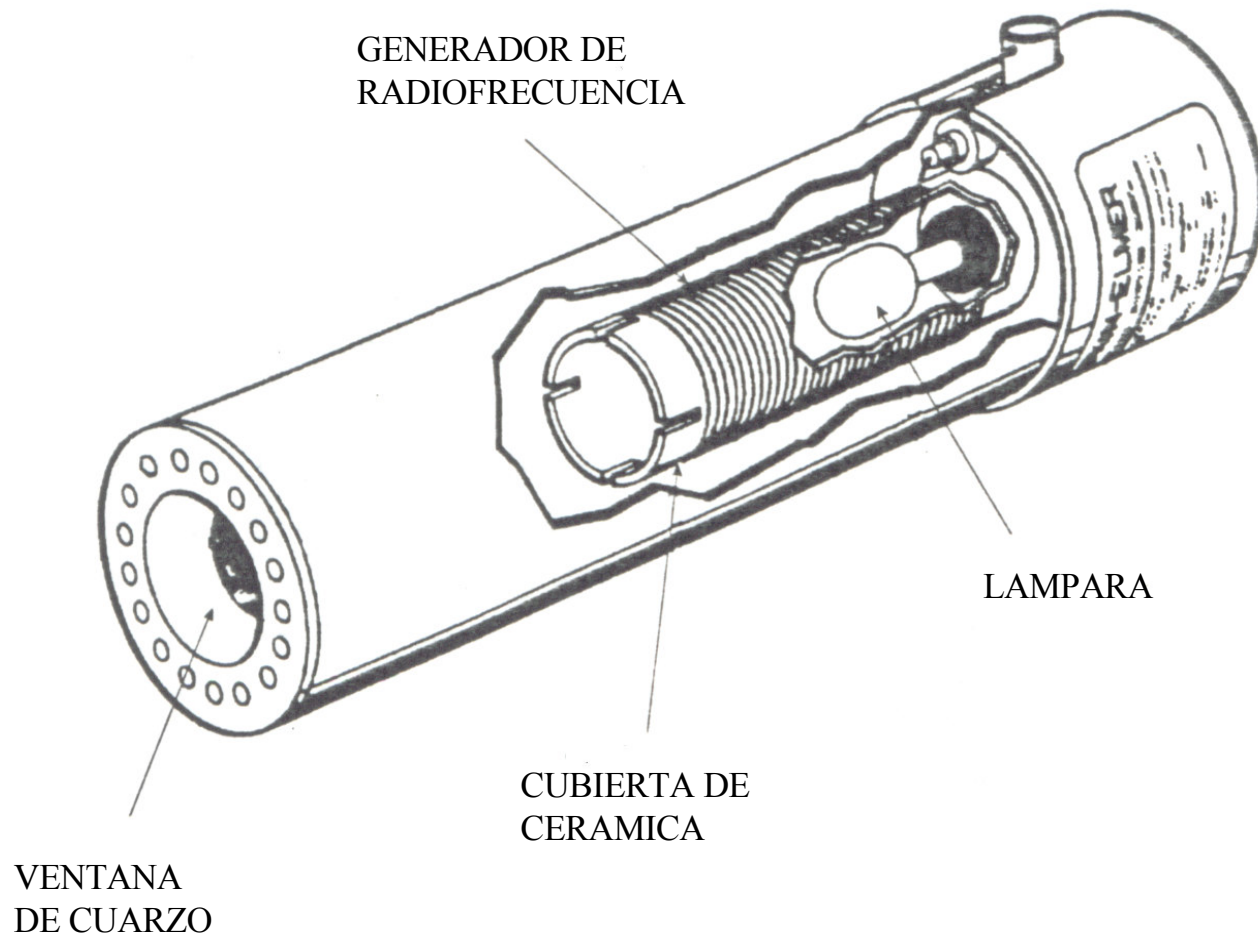


(e)

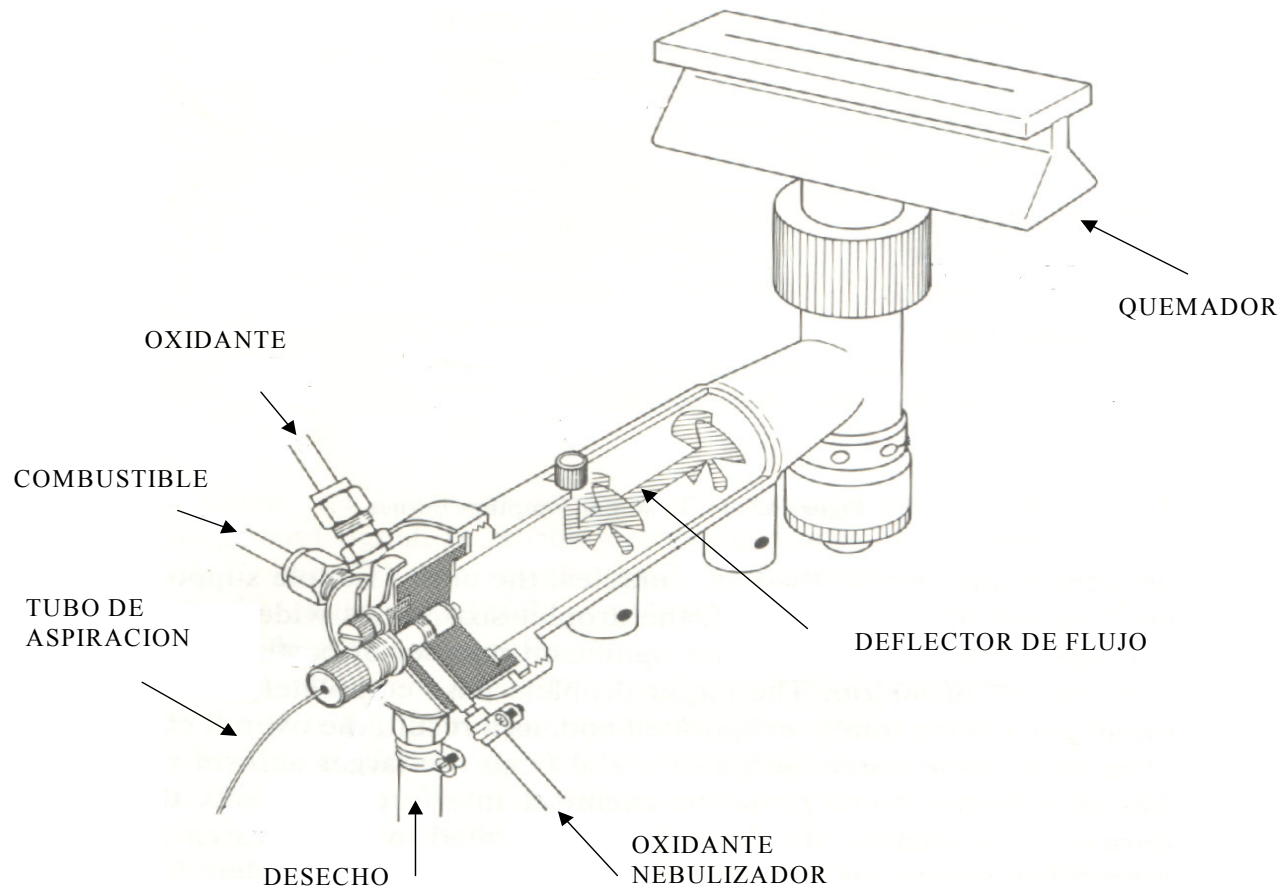
- ⊕ ION GASEOSO (Argón o Neón)
- ÁTOMOS EXCITADOS
- ÁTOMOS EN ESTADO BASAL

Secuencia de formación de átomos excitados que emiten radiación electromagnética en una lámpara de cátodo hueco.

La REM de longitud de onda exacta y específica para cada elemento se produce cuando los átomos desprendidos en el cátodo regresan del estado excitado al estado basal.

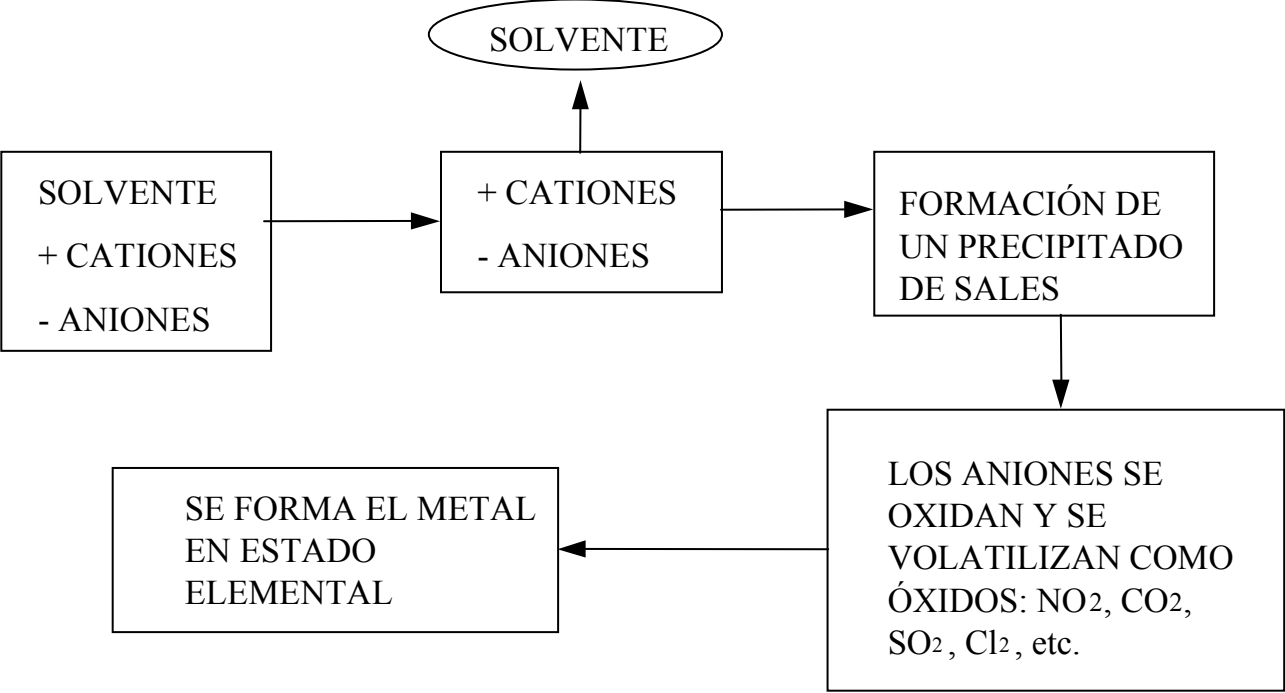


Lámpara de descarga sin electrodos. Solo puede ser empleada para algunos elementos (As, Se, Te, Bi, etc.) que son relativamente volátiles y la REM se produce al generar átomos por radiofrecuencia, a partir de una sal del elemento metálico que se desea analizar por EAA.



Quemador de premezclado ó de flujo laminar. Es la forma mas común de producir un spray de partículas o pequeñas gotas que en una secuencia de pasos pueden ser volatilizadas y descompuestas en la flama, formando átomos de elementos metálicos.

La secuencia de formación de vapor de átomos a partir de compuestos es la que se tiene en este diagrama.



Me (sólido) ----> Me (líquido) -----> Me(gas) -----> Me (átomos) -----> Me(ion gaseoso) ----> Plasma

Tabla I: Diferentes flamas utilizadas comúnmente en EAA

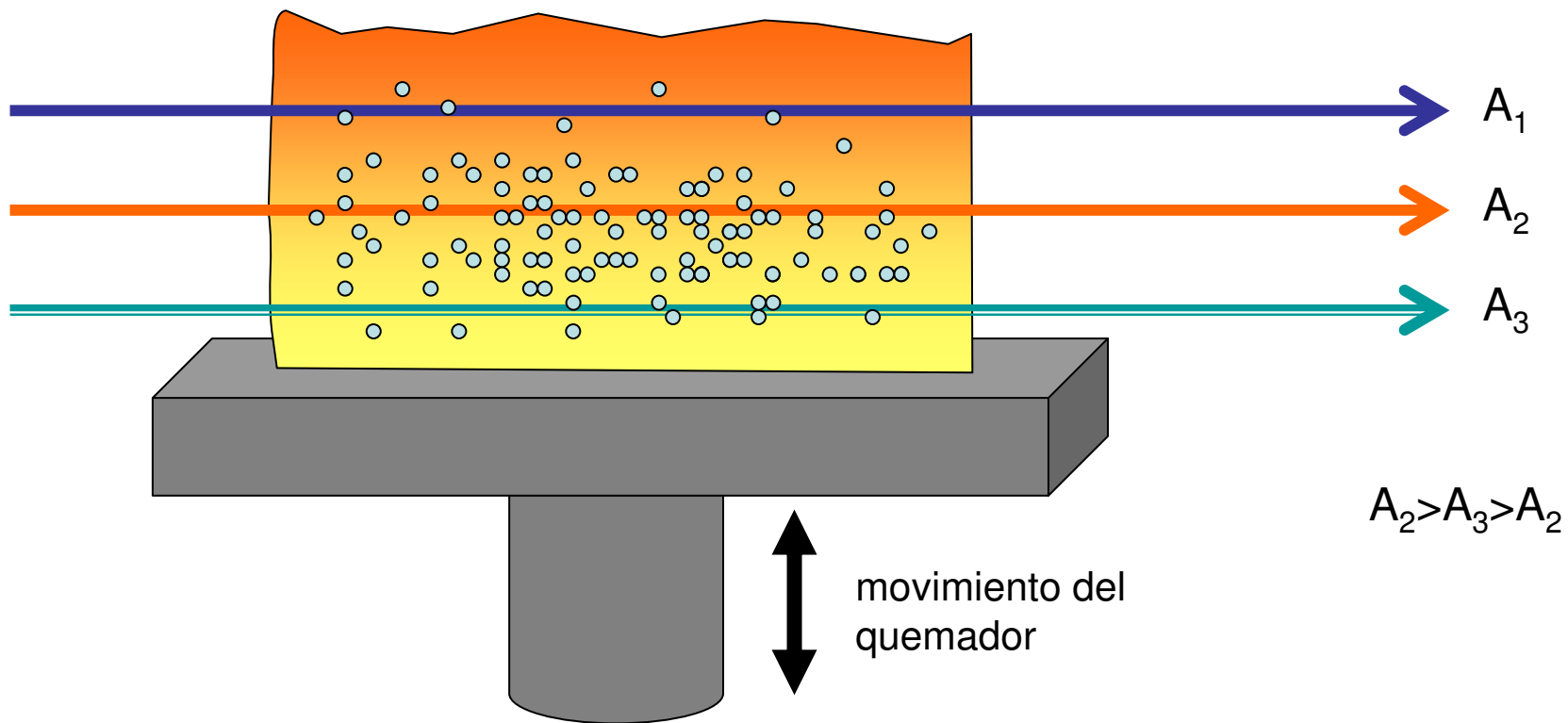
Combustible	Oxidante	Máxima Temp. (°C)
Gas Natural	Aire	1800
Propano	Aire	1900
Hidrogeno	Aire	2000
Acetileno	Aire	2300
Hidrogeno	Oxigeno	2700
Acetileno	Óxido Nítrico	2800
Acetileno	Oxigeno	3100

En EAA se pueden tener varias combinaciones de flamas y oxidantes. La temperatura de flama deseada y las condiciones de la flama (oxidante, reductora) son los parámetros de decisión para seleccionar un tipo determinado de flama para cada elemento.

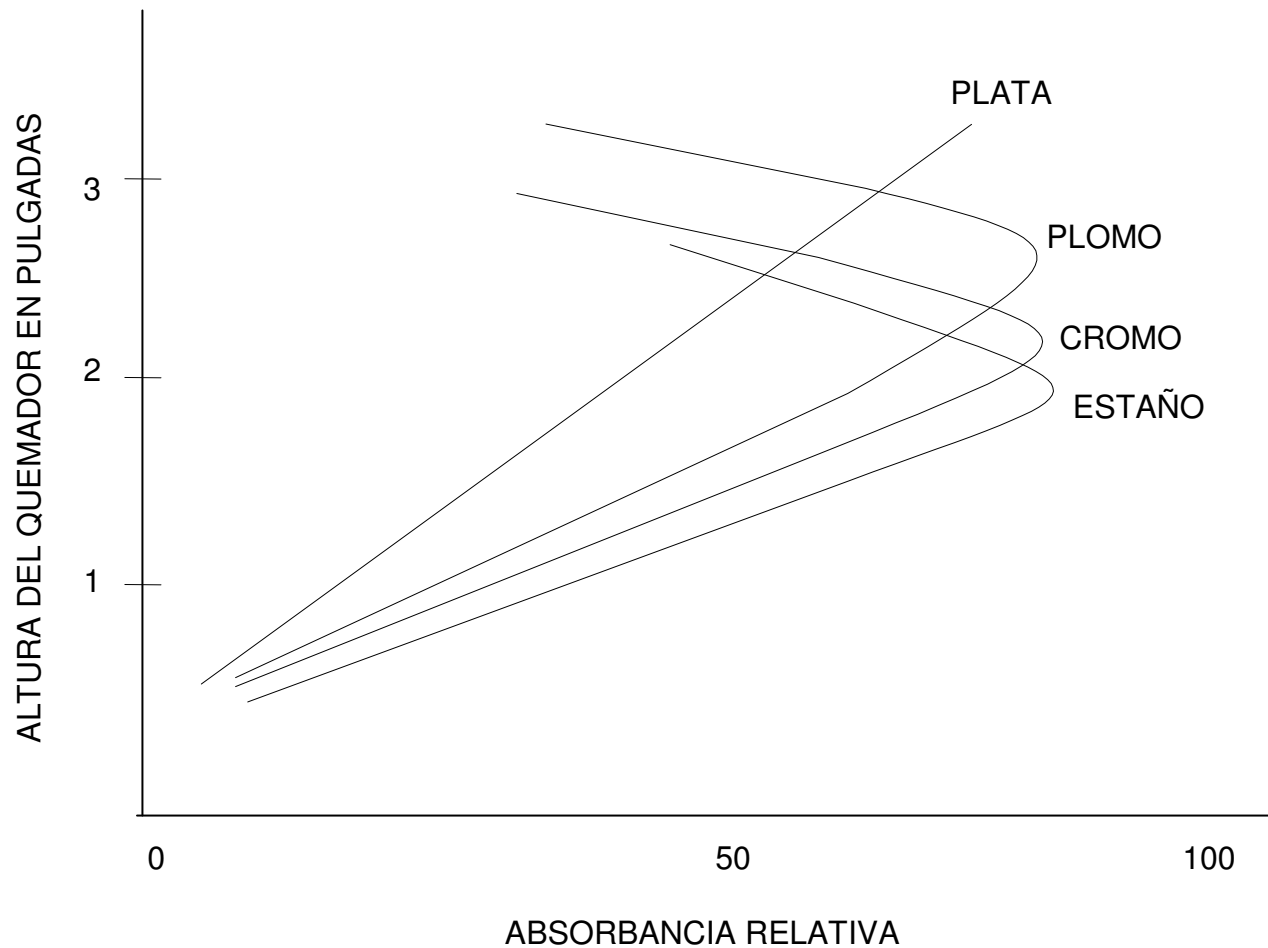
Li 670.8 1,2	Be 234.9 1+,3											B 249.7 3					
Na 589 589.6 1,2	Mg 285.3 1+											Al 309.3 1+,3	Si 251.6 1+,3				
K 766.5 1+,2	Ca 422.7 1	Se 391.2 3	Ti 364.3 3	V 318.4 3	Cr 357.9 1+	Mn 279.5 1,2	Fe 248.3 1	Co 240.7 1	Ni 232.0 1,2	Cu 324.8 1,2	Zn 213.9 2	Ga 287.4 1	Ge 265.2 3	As 193.7 1	Se 196.0 1		
Rb 780.0 1,2	Sr 460.7 1+	Y 407.7 3	Zr 360.1 3	Nb 405.9 3	Mo 313.3 1+		Ru 349.9 1	Rh 343.5 1,2	Pd 244.8 247.6 1,2	Ag 328.1 2	Cd 228.8 2	In 303.9 1,2	Sn 286.3 224.6 1	Sb 217.6 1,2	Te 214.3 1		
Ca 852.1 1	Ba 253.6 1+,3	La 392.8 3	Hf 307.2 3	Ta 271.5 3	W 400.8 3	Re 316.0 3		Ir 264.0 1	Pt 265.9 1,2	Au 248.2 1+,2	Hg 185.0 253.7 1,2	Tl 377.6 276.8 1,2	Pb 217.0 283.3 1,2	Ni 223.1 1,3			

	Pr 495.1 3	Nd 463.4 3		Sm 429.7 3	Eu 459.4 3	Gd 368.4 3	Tb 432.6 3	Dy 421.3 3	Ho 410.3 3	Er 400.8 3	Tm 410.6 3	Yb 398.8 3	Lu 331.2 3
	U 351.4 3												

Por EAA es posible determinar un gran número de elementos de la tabla periódica. Básicamente los metales y metaloides. En esta tabla se muestran las flamas recomendadas y la línea de absorción primaria o recomendable para la determinación del elemento.



La posición o altura del quemador respecto a el eje óptico tiene gran importancia en el valor o lectura de absorbancia ya que la concentración de átomos no es la misma a diferentes alturas de la flama.



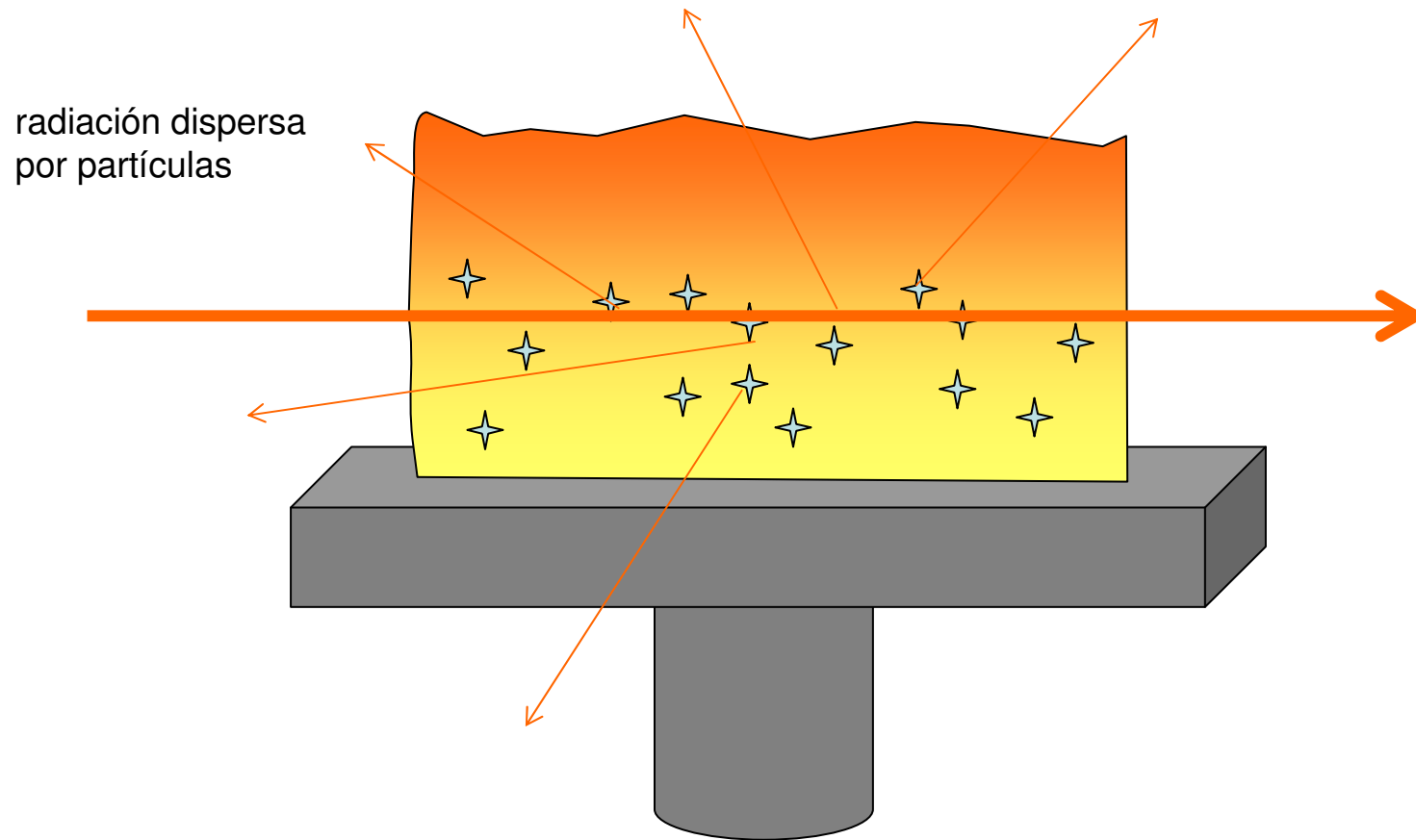
La señal o lectura de absorbancia es diferente a diferentes alturas del quemador, por lo que es importante ajustar la posición de éste a dónde se obtenga el máximo de señal.

INTERFERENCIAS EN EAA

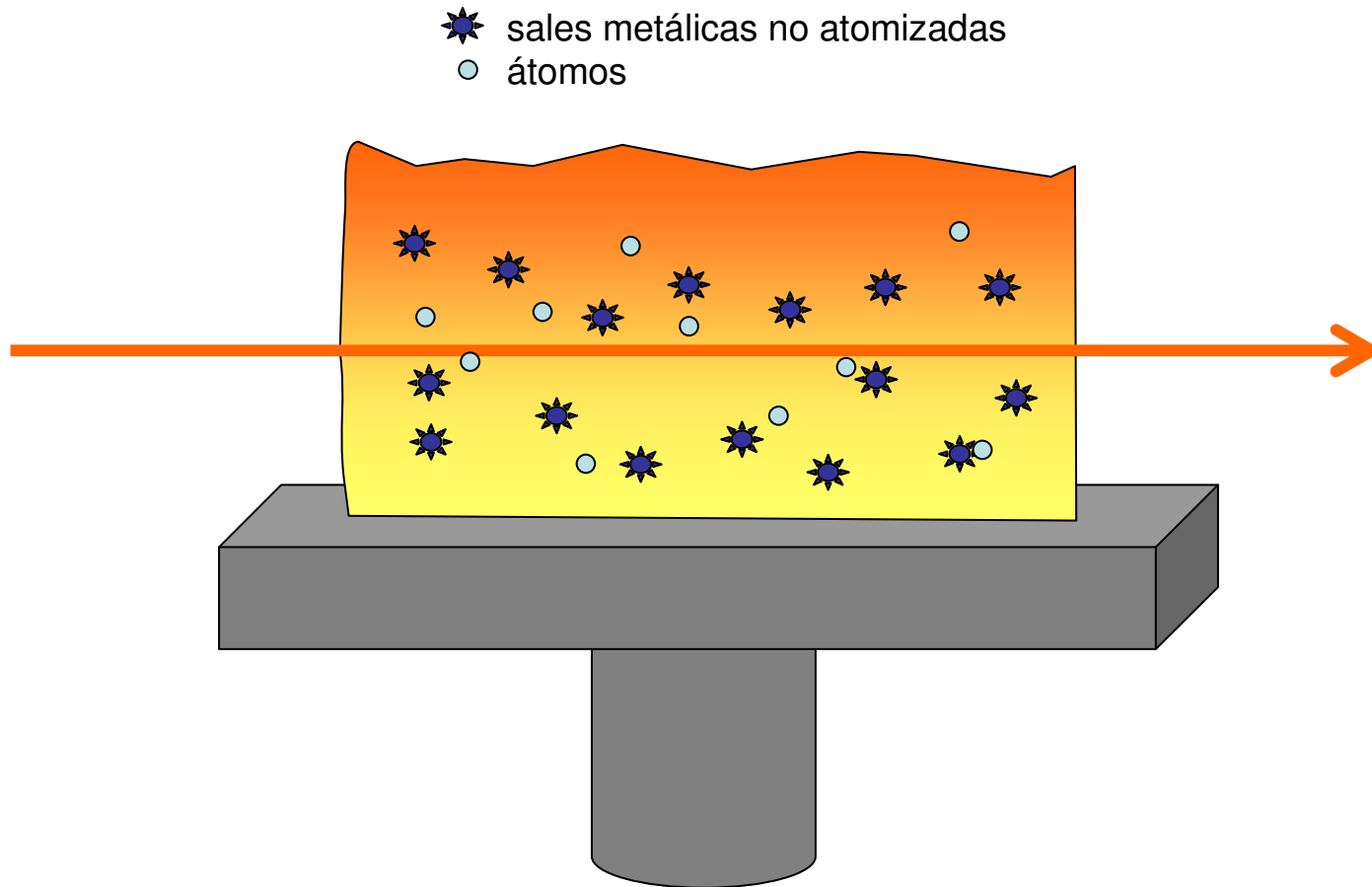
TABLA II: Algunas interferencias presentes en EAA

—————Línea y Elemento—————		
Especie Absorbente	Especie Interferente	Relación de Señales
Al (308.215)	V (308.211)	200:1
Cu (324.754)	Eu (324.753)	500:1
Hg (253.652)	Co (253.649)	8:1
Fe (271.903)	Pt (271.904)	500:1

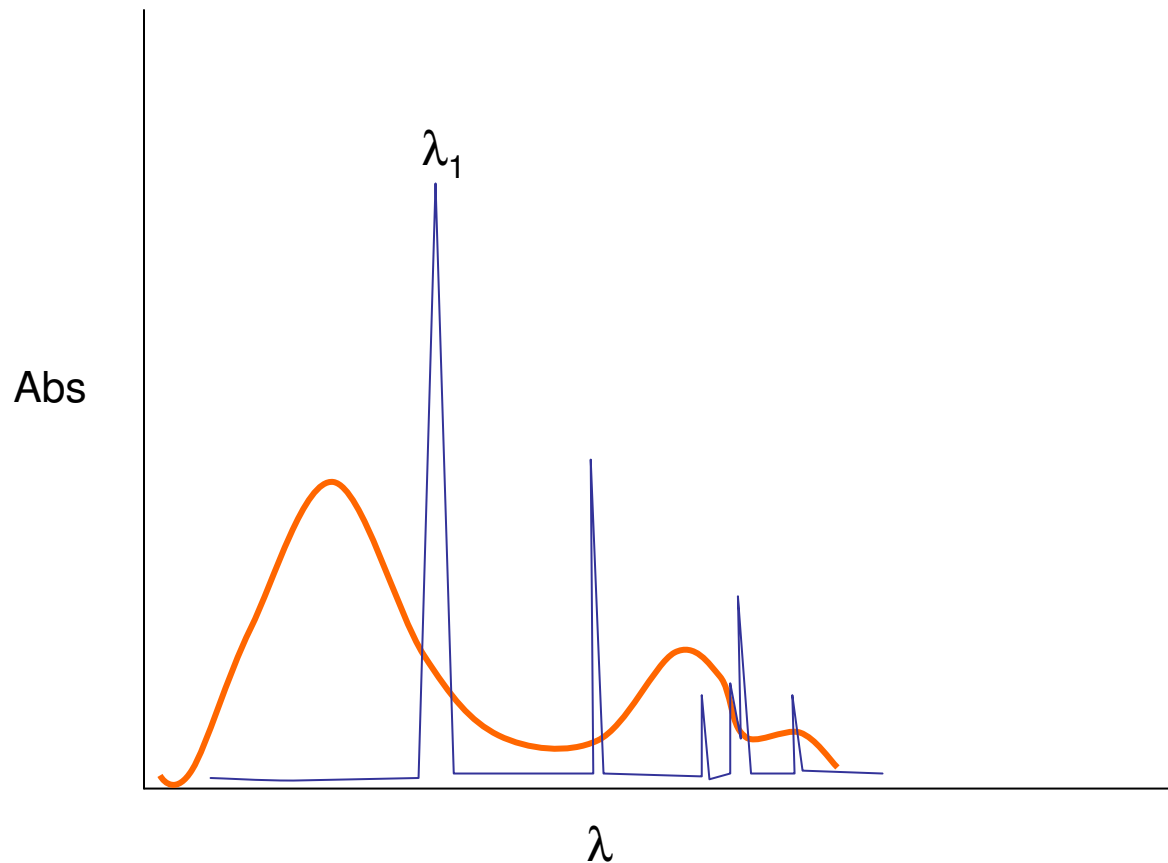
Interferencia por traslapamiento de líneas atómicas con otros elementos: La interferencia por traslapamiento de líneas espectrales es sumamente difícil de que ocurra en EAA y aunque puede ocurrir este tipo de interferencias, están bien documentadas y se puede saber con anticipación. Por ejemplo: Al determinar aluminio, el vanadio interfiere y la señal del Al es 200 veces mas intensa que la del V, por lo que solo a muy altas concentraciones de V en Al se tendría esta interferencia



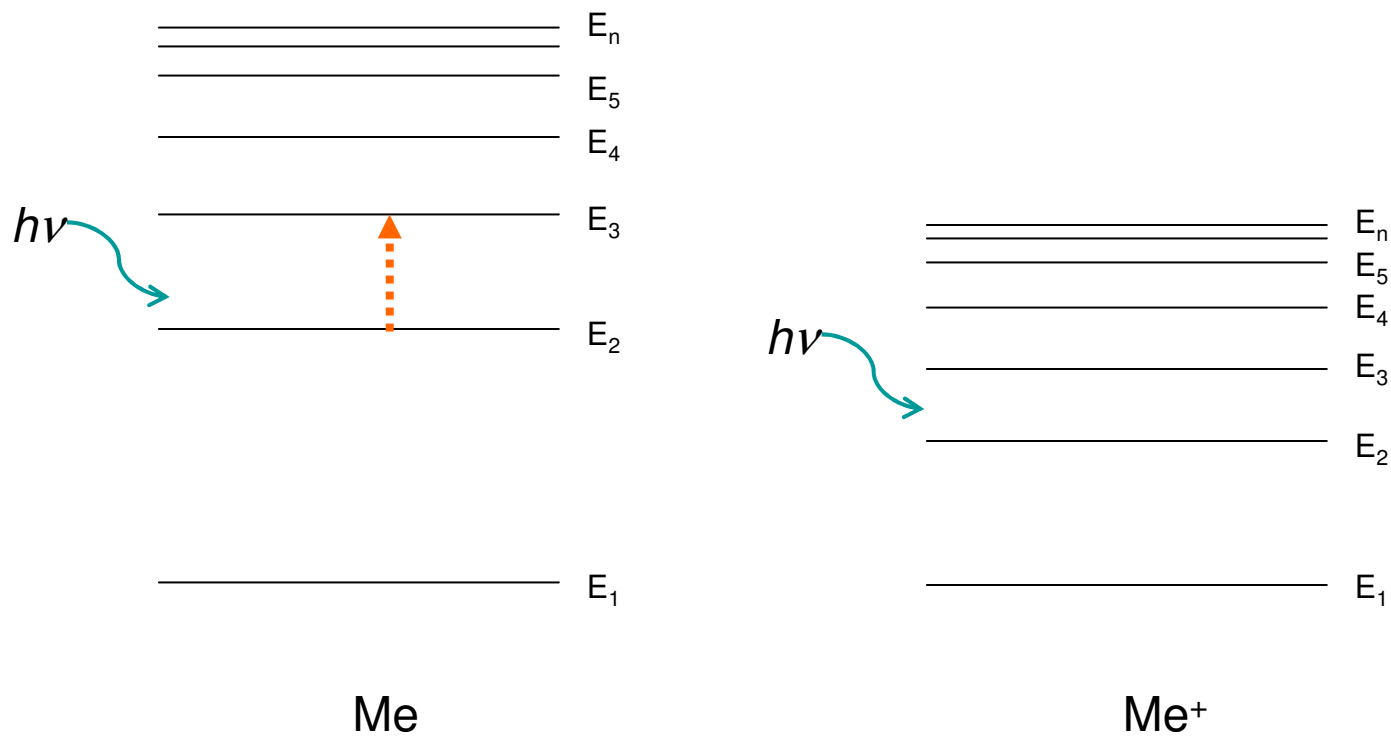
Interferencia por dispersión por partículas: ocurre cuando parte de la REM se pierde por dispersión de la radiación por partículas que se tienen en la flama. La interferencia de este tipo se corrige con un corrector de señal de fondo o lámpara UV. Se hace pasar por la flama la señal de lámpara UV y en la proporción en que se ve disminuida su intensidad compensa en la pérdida de intensidad en la lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodos.



Interferencia por volatilización de analito: Si se forman sales refractarias, gran parte del analito no se atomiza y se tiene interferencia por fases condensadas o no volatilización del analito.



Interferencia por bandas moleculares: se presenta cuando las bandas espectrales de un compuesto molecular que se forma en la flama (H_2O , NO , COH , etc.), se superponen a la línea de lectura del elemento, en este caso λ_1 . Se compensa con el corrector de fondo o lámpara UV, que detecta la presencia de bandas moleculares y compensa por este tipo de interferencia. La interferencia por bandas moleculares se presenta más frecuentemente cuando la matriz de la muestra tiene muchos compuestos orgánicos: sangre, fluidos biológicos, muestras de alimentos, etc.



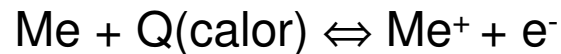
Interferencia por ionización: Los niveles energéticos en un átomo y en un ión son diferentes y por lo tanto las transiciones entre los diferentes niveles de energía también no son iguales.

Si se hacen incidir fotones de energía $h\nu$, los átomos absorben ese tipo de radiación, pero los iones del elemento no lo hacen y no se detectan aunque se encuentran presentes, lo que causa un error en la lectura.

La interferencia por ionización se evita o minimiza:

⇒ Disminuyendo la temperatura de la flama. Por ejemplo si se emplea la flama aire/acetileno (2300°C), se puede emplear en sustitución la flama aire/butano (1900°C) o aire/gas natural (1800°C).

⇒ Agregando un elemento mas fácilmente ionizable que el que se analiza, y que proporcione los electrones necesarios para que la reacción se favorezca de derecha a izquierda \Leftarrow de acuerdo al principio de Le Chatellier



Potenciales de ionización

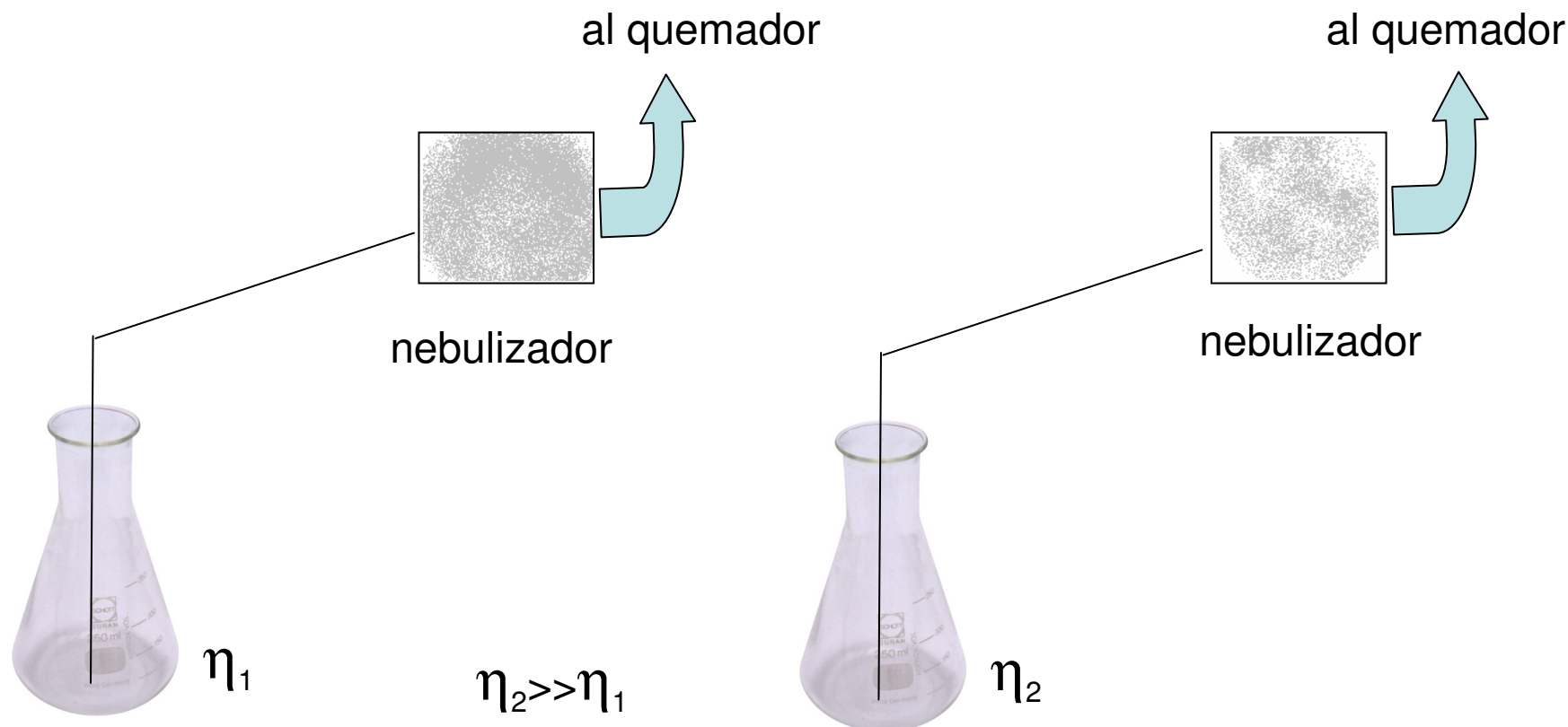
Na=119 Kcal/mol

K=100 Kcal/mol

Rb=96 Kcal/mol

Cs=90 Kcal/mol

Agregando cesio al determinar sodio o potasio o rubidio, es posible evitar la ionización, ya que el cesio proporciona los electrones necesarios para evitar la ionización del elemento que se analiza.



Interferencia por propiedades físicas de las soluciones: si la viscosidad de muestras y estándares son muy diferentes se presenta este tipo de interferencia, ya que la formación de partículas de rocío en el atomizador del nebulizador es mayor cuanto menor sea la viscosidad de la solución. En el quemador se recibe menos muestra y se producen menos átomos cuando la viscosidad es alta.

Técnica de adición de estándar: Para corregir por este tipo de interferencia se emplea la técnica de adición de estándar, que tiene como propósito el homogenizar las propiedades físicas de muestras y estándares.

10 ml. Std. 5 ppm



Muestra 90 ml.
 $V_f=100$ ml.

10 ml. Std. 10 ppm



Muestra 90 ml.
 $V_f=100$ ml.

10 ml. Std. 15 ppm



Muestra 90 ml.
 $V_f=100$ ml.

10 ml. Std. 20 ppm



Muestra 90 ml.
 $V_f=100$ ml.

Al agregar la misma cantidad de muestra a diferentes estándares se compensa y se homogenizan las propiedades físicas de todas las soluciones.

Ejemplo: La técnica de adición de estándar se emplea para determinar calcio en miel comercial. Una dilución de 25 ml. de miel aforando a 1000 ml. con agua se emplea como muestra.

Se toman 10 ml. de estándares de: 5, 10, 15 y 20 ppm y cada uno de ellos se afora a 100 ml. con la solución preparada (quedan 90 ml. de muestra diluida y 10 ml. de cada uno de los estándares), tal y como se muestra en la diapositiva anterior. Las absorbancias leídas son las siguientes:

Sol. 1	0.087
Sol. 2	0.112
Sol. 3	0.137
Sol. 4	0.162

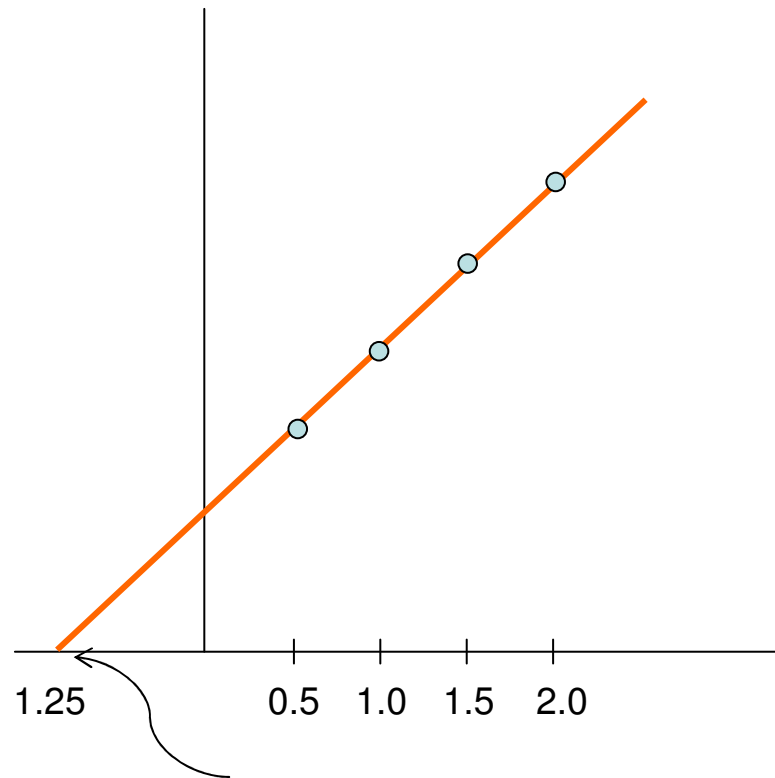
Cual es la concentración de calcio en la muestra de miel?

$$A_1=ab(C_x+C_{std1})$$

$$A_2=ab(C_x+C_{std2})$$

$$A_3=ab(C_x+C_{std3})$$

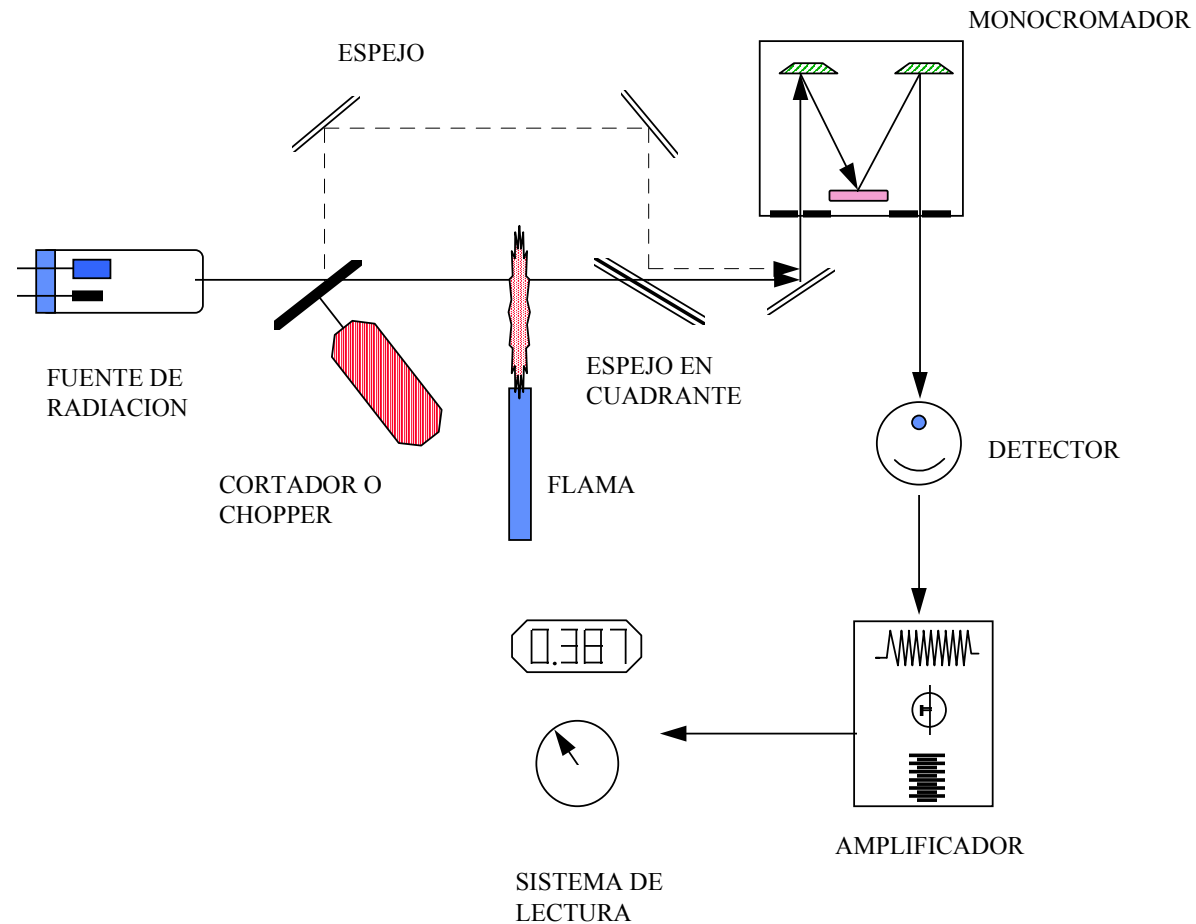
$$A_4=ab(C_x+C_{std4})$$



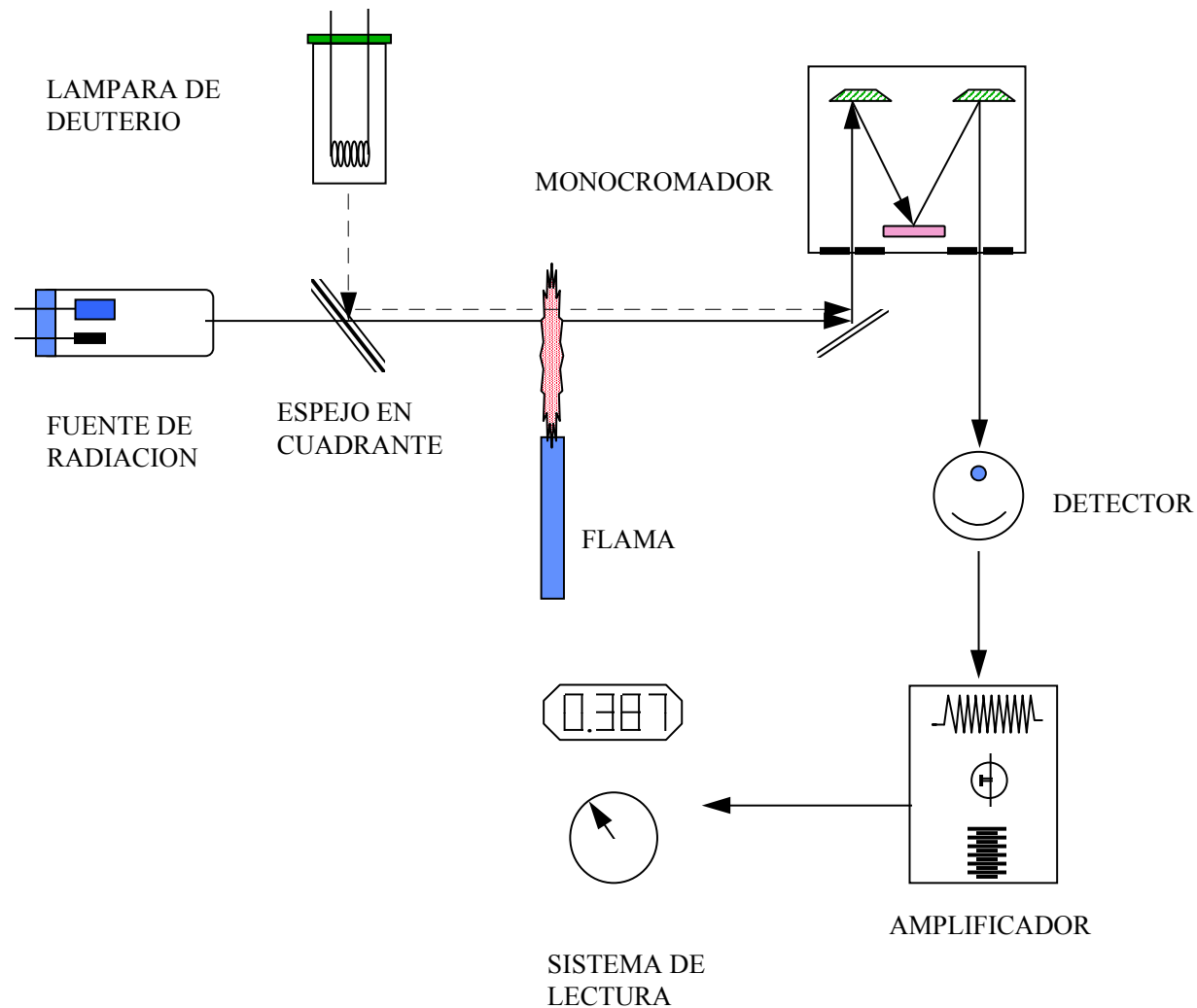
C_x = Conc. de la
muestra problema

Al graficar Absorbancia y Concentración del estándar en la solución, se obtiene una línea recta que intercepta en el eje X y que es la concentración del analito en la muestra, en este caso 1.25 ppm y por el efecto de dilución, la concentración de calcio original es de $1.25(1000/20)=62.5$ ppm

INSTRUMENTACION EN EAA



Instrumentos de doble haz: la radiación emitida por la lámpara de cátodo hueco o tubo de descarga, pasa alternativamente por la flama y por el aire y el sistema compensa por las absorciones de REM que ocurren por la flama misma cuando se aspira el blanco.



Corrector de fondo: es una lámpara que emite radiación UV y si esta es absorbida parcialmente o disminuida en su intensidad por especies presentes en la flama corrige por este efecto cuando se hace aspirar la muestra. Con el corrector de fondo se compensa por: dispersión por partículas y por especies moleculares en la flama.