



UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS QUÍMICAS Y NATURALES



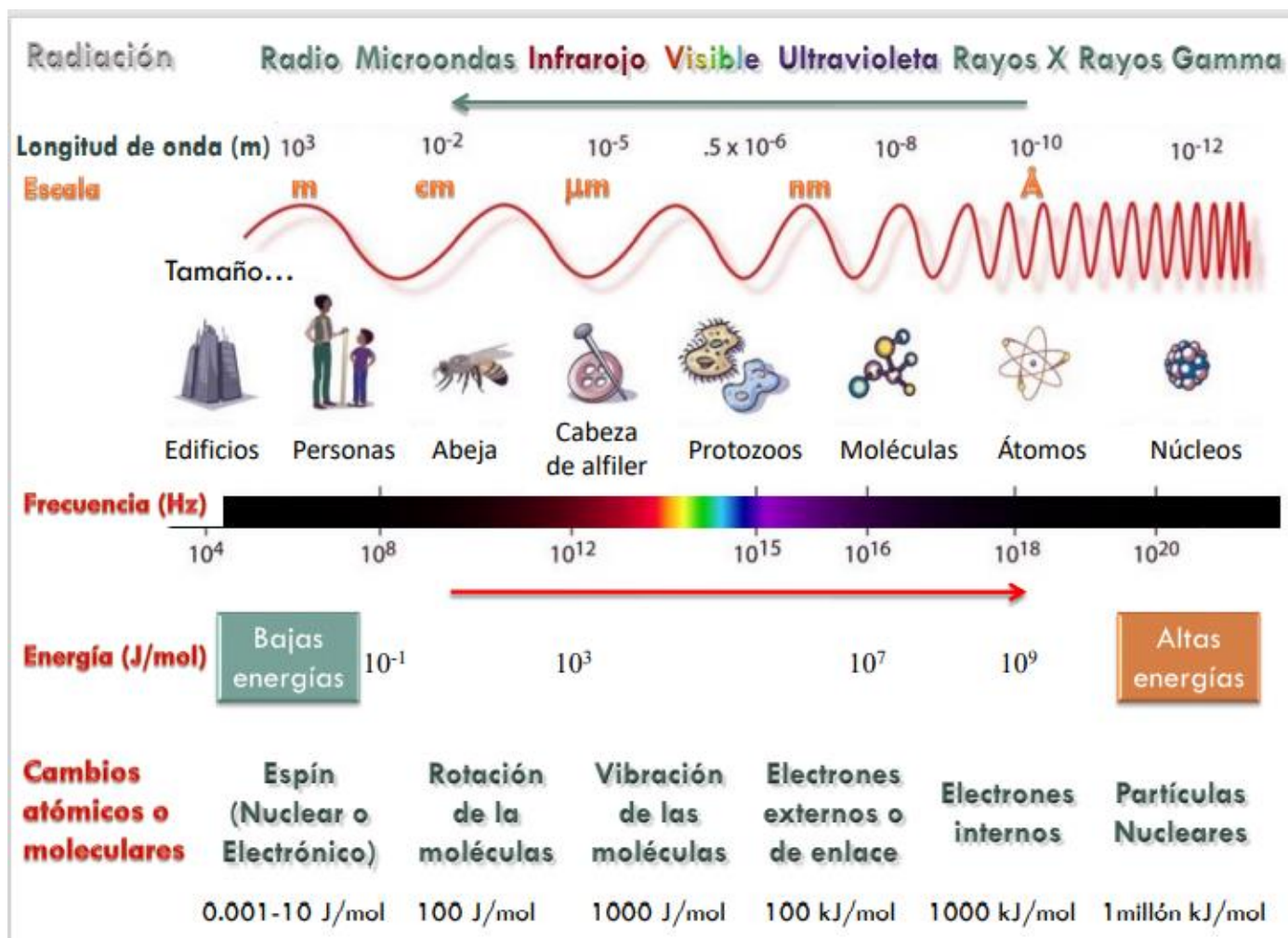
QUÍMICA ANALÍTICA

2023

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

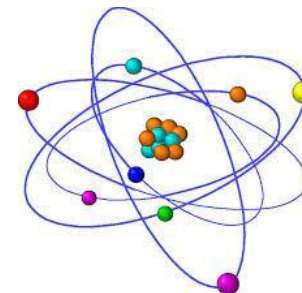
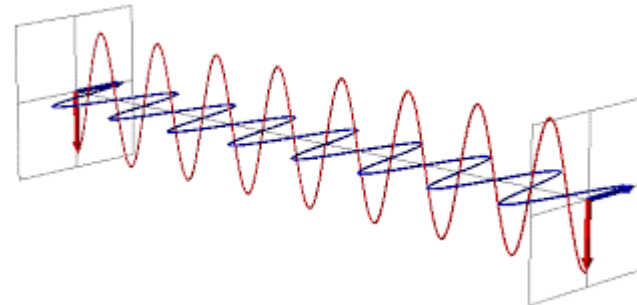
Prof. Valeria Trela

ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO



ESPECTROSCOPÍA:

- **Espectroscopía:** ciencia que estudia la interacción de la radiación electromagnética (REM) con la materia.
- ¿Que es la radiación?
 - Modelo ondulatorio o clásico:
 - Modelo de partículas o cuántico:



PROPIEDADES ONDULATORIAS

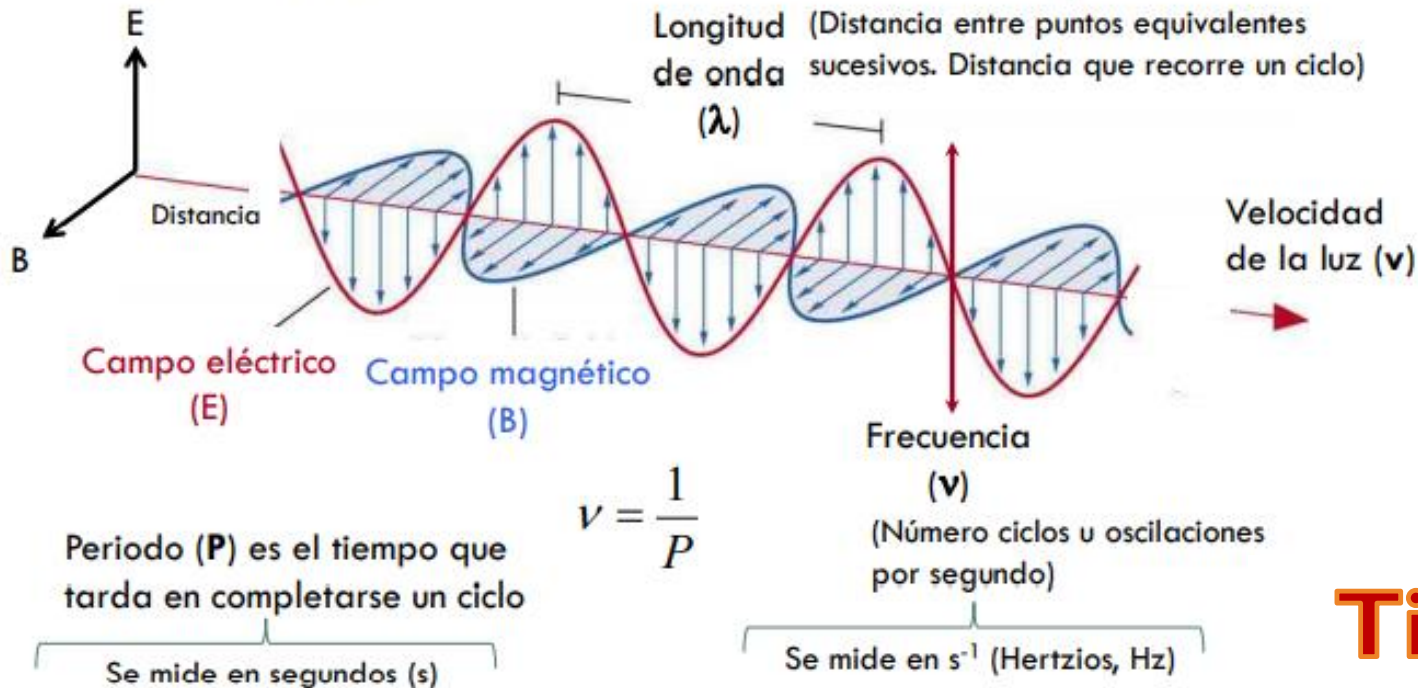
Características de las ondas electromagnéticas

Velocidad

$$V = \frac{\text{espacio}}{\text{tiempo}} = \frac{\lambda \text{ (m)}}{P \text{ (s)}} = \lambda \text{ (m)} \cdot \nu \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Se mide en unidades de longitud:
m, cm (10^{-2} m), micras (μ , 10^{-6} m), nanómetros (nm, 10^{-9} m),
angstroms (\AA , 10^{-10} m) dependiendo del tamaño de la onda

Espacio



Tiempo

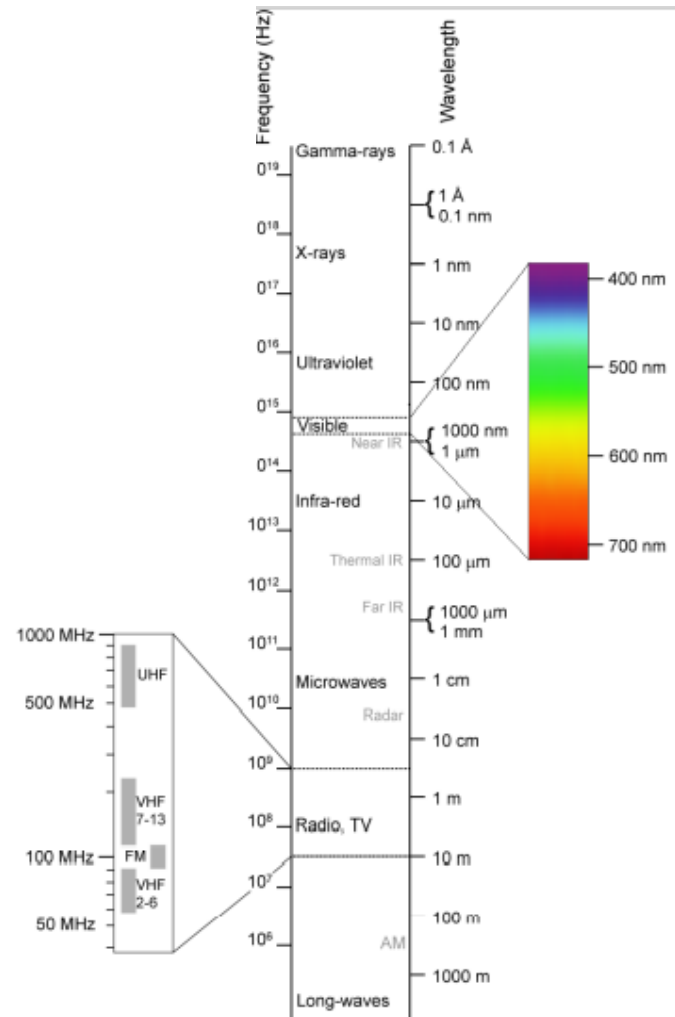
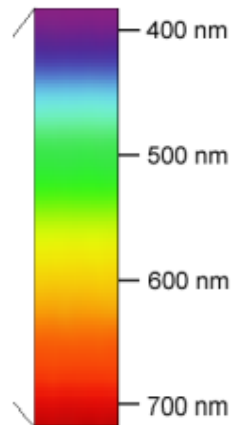
PROPIEDADES ONDULATORIAS DE LA REM

Características de las ondas electromagnéticas

Parámetro		Definición	Unidades
<i>Período</i>	P	Tiempo requerido para que se alcancen dos máximos consecutivos.	Tiempo (s)
<i>Frecuencia</i>	ν	Número de oscilaciones completas por unidad de tiempo.	Tiempo ⁻¹ (S ⁻¹) \equiv Herzio (Hz)
<i>Longitud de onda</i>	λ	Distancia entre dos máximos consecutivos.	Longitud
<i>Número de ondas</i>	$\frac{1}{\lambda}$	Número de ondas por unidad de longitud.	Longitud ⁻¹
<i>Amplitud</i>	A	Valor máximo de la onda.	-
<i>Velocidad propagación</i>	v	Distancia recorrida por unidad de tiempo.	Longitud/tiempo

ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

Rango Visible



TIPOS DE ESPECTROSCOPÍAS

TABLA 6.1 Métodos espectroscópicos comunes basados en la radiación electromagnética.

Tipo de espectroscopía	Intervalo usual de longitud de onda*	Intervalo usual de número de onda, cm^{-1}	Tipo de transición cuántica
Emisión de rayos gamma	0.005–1.4 Å	—	Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos X	0.1–100 Å	—	Electrón interno
Absorción ultravioleta en el vacío	10–180 nm	1×10^6 a 5×10^4	Electrones de enlace
Absorción, emisión y fluorescencia ultravioleta-visible	180–780 nm	5×10^4 a 1.3×10^4	Electrones de enlace
Absorción infrarroja y dispersión Raman	0.78–300 μm	1.3×10^4 a 3.3×10^1	Rotación/vibración de moléculas
Absorción de microondas	0.75–375 mm	13–0.03	Rotación de moléculas
Resonancia de giro electrónico	3 cm	0.33	Espín de electrones en un campo magnético
Resonancia magnética nuclear	0.6–10 m	1.7×10^{-2} a 1×10^3	Espín de núcleos en un campo magnético

*1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm

1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm

1 μm = 10^{-6} m = 10^{-4} cm

PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

Estados energéticos de las especies químicas

Los de los postulados más importantes de la teoría cuántica son:

1. Los átomos, iones y moléculas tienen la capacidad de existir sólo en ciertos estados discretos caracterizados por cantidades definidas de energía ($E_1, E_2, E_3 \dots$) Llamados a esos estados: **niveles o estados de energía**. Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia de energía entre los estados.
2. Cuando átomos, iones o moléculas absorben o emiten radiación (un fotón) al transitar de un estado energético a otro, la frecuencia ν o la longitud de onda λ de la radiación se relaciona con la diferencia de energía entre los estados mediante la ecuación

$$E_2 - E_1 = E_{\text{fotón}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

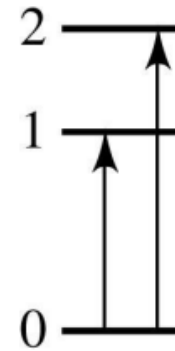
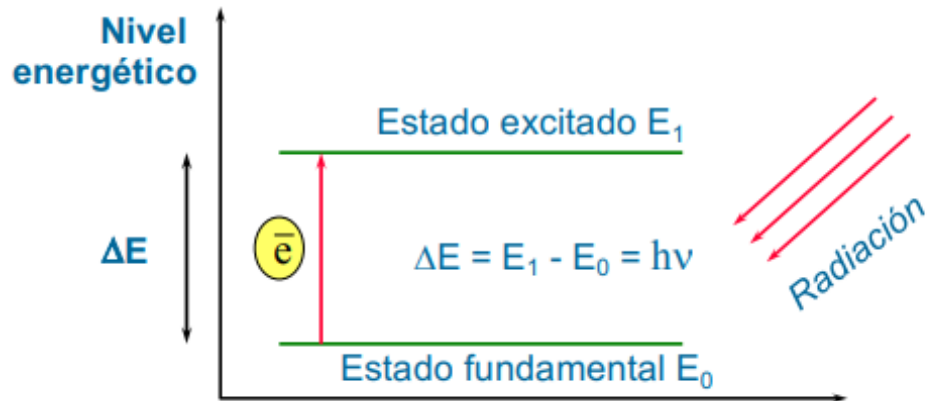
Donde E_2 es la energía del estado más alto y E_1 es la energía del estado más bajo. Los términos c y h son la velocidad de la luz y la constante de Planck, respectivamente.

La energía se conserva

Cuando un átomo o molécula absorbe o emite radiación, está pasando de un estado energético a otro.⁸

PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

Interacciones de la radiación y la materia

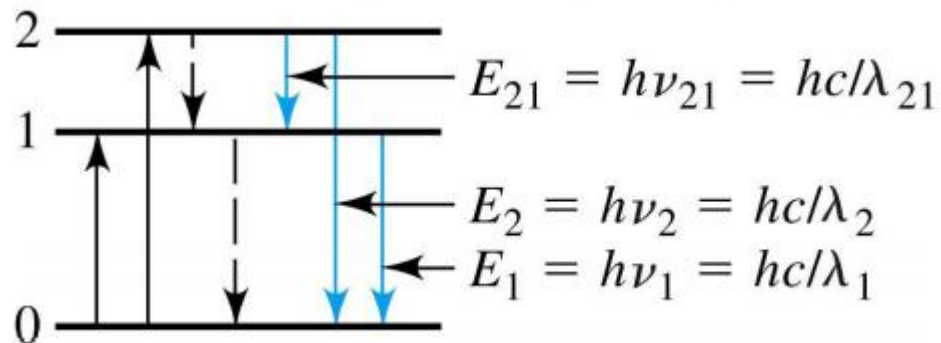
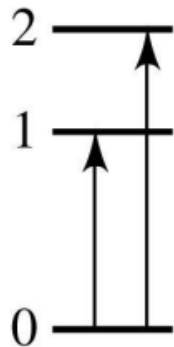


PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

Interacciones de la radiación y la materia

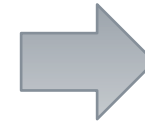
Se puede adquirir información relacionada con el analito de dos maneras:

- Midiendo la radiación absorbida cuando pasa al estado excitado (proceso de excitación). Las técnicas corresponden a la espectroscopia de absorción.
- Midiendo la radiación emitida cuando regresa al estado fundamental (proceso de relajación radiante). Las técnicas son: espectroscopía de emisión y luminiscencia.



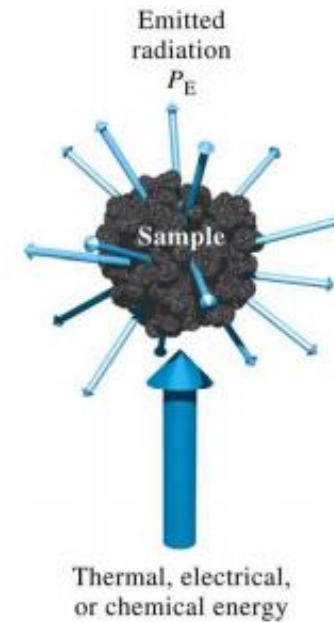
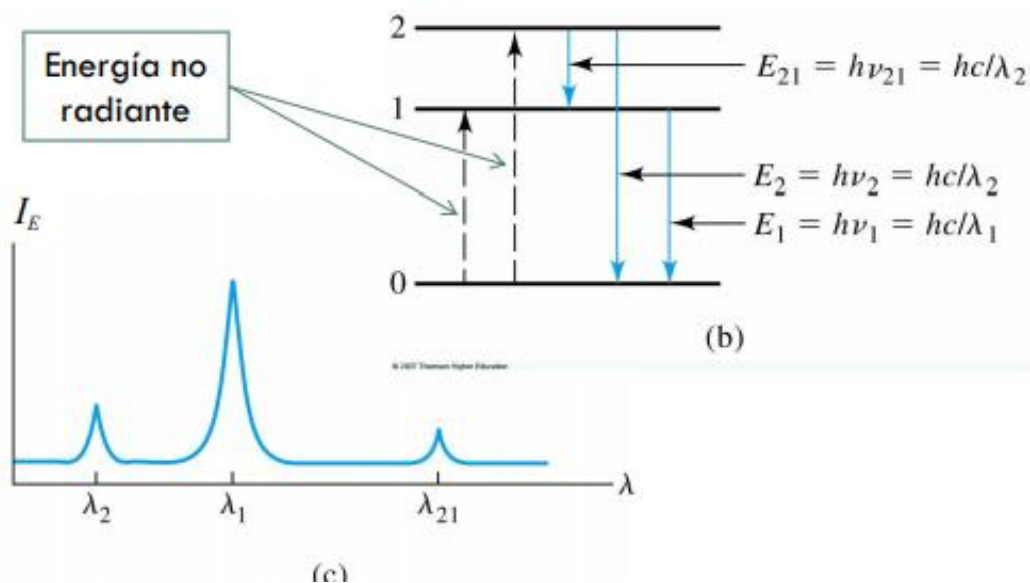
PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

Interacciones de la radiación y la materia



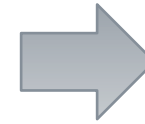
- Emisión
- Absorción

Emisión



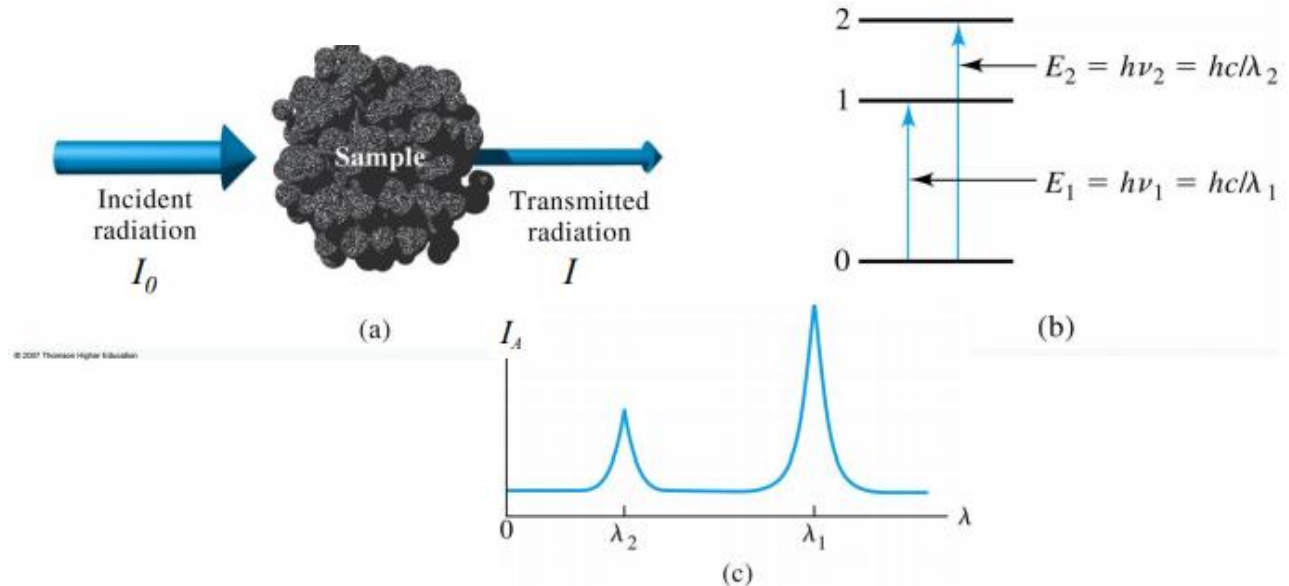
PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

Interacciones de la radiación y la materia



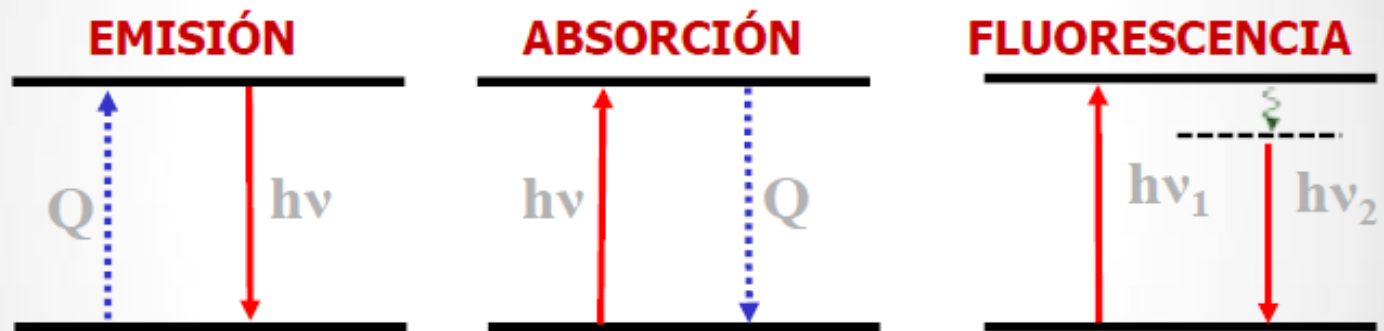
- Emisión
- Absorción

Absorción



INTERACCIÓN LUZ-MATERIA: ESPECTROSCOPIAS

Interacción luz-materia: Espectroscopias

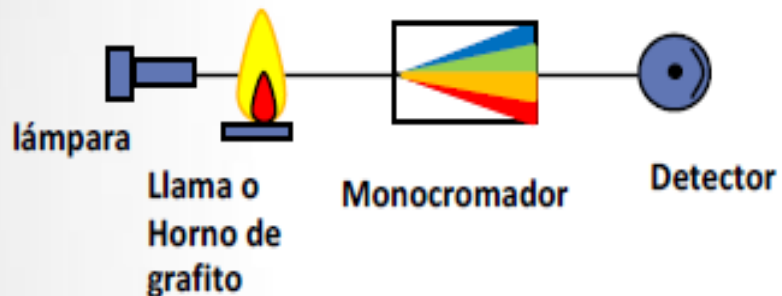


- Cambio de energía interna de la materia por interacción con radiación electromagnética

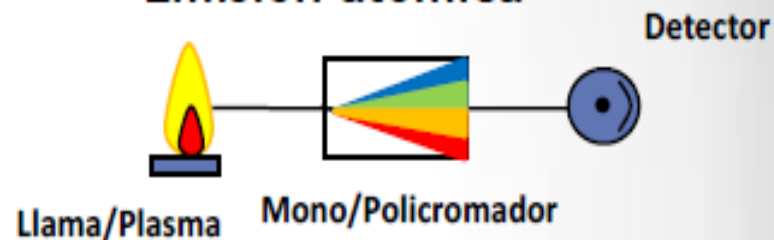
○ $E_{\text{interna}} \cong E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$

TÉCNICAS ANALÍTICAS BASADAS EN ESPECTROSCOPIA ATÓMICA

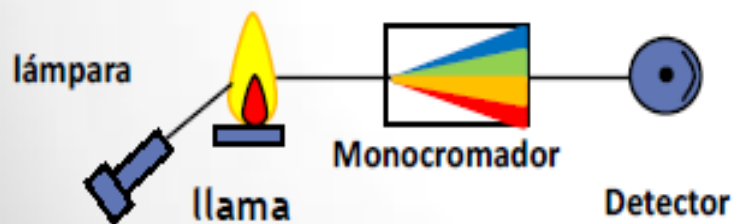
Absorción atómica



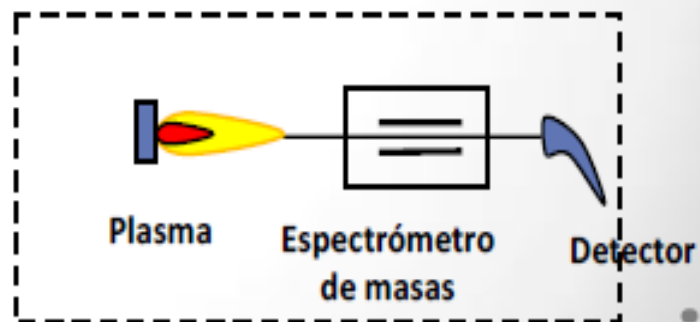
Emisión atómica



Fluorescencia atómica

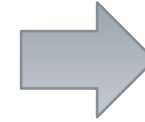


Espectrometría de masa atómica



PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

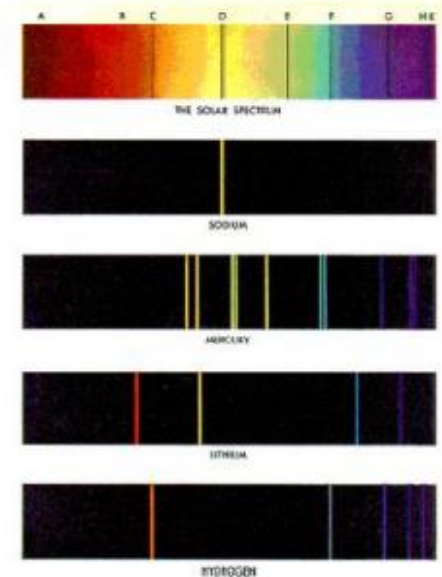
Interacciones de la radiación y la materia



- Átomos
- Moléculas

Átomos

- Los átomos no tienen vibraciones, ni rotaciones. Sólo tienen estados electrónicos.
- Por eso, sus espectros son más fáciles de estudiar, ya que se componen sólo de líneas discretas de absorción o de emisión entre estados electrónicos.



PROPIEDADES MECÁNICO-CUÁNTICAS

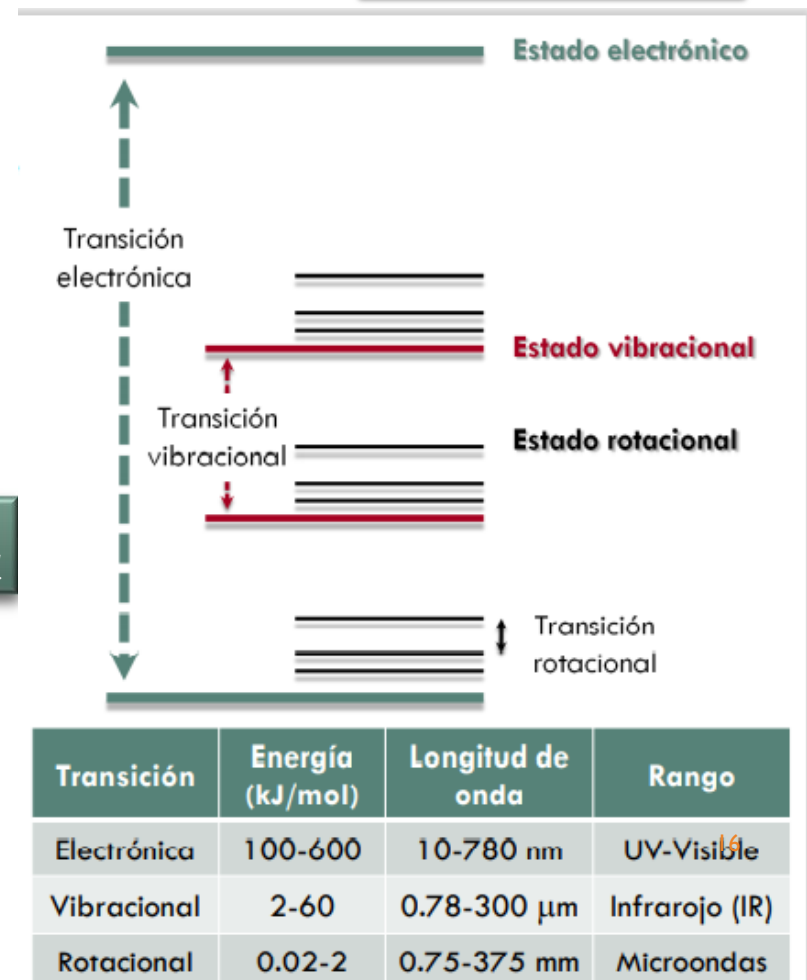
Interacciones de la radiación y la materia



- Átomos
- Moléculas

Moléculas

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ESPECTROS DE LINEAS Y BANDAS

- Estos espectros en las regiones ultravioleta y visible son producidos cuando las especies radiantes son partículas atómicas individuales que están muy bien separadas en la fase gaseosa.
- Las partículas individuales en un gas tienen comportamiento independiente, y el espectro consta de una serie de líneas muy bien definidas con anchuras de casi 10^{-5} nm.

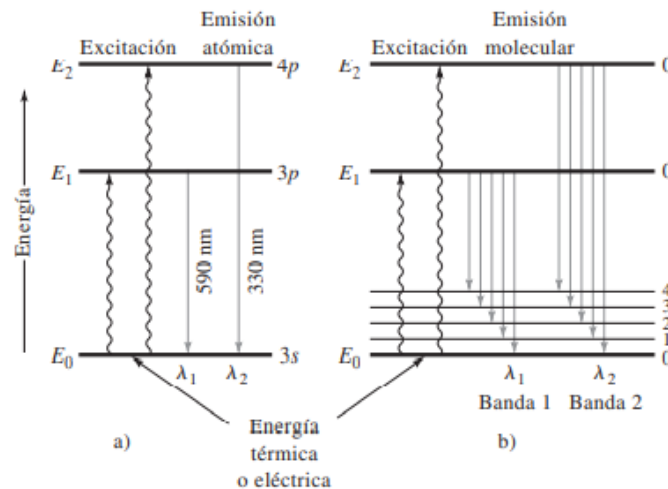


FIGURA 6.21 Diagramas del nivel de energía para a) un átomo de sodio que muestra el origen de un espectro de líneas y b) una sola molécula que muestra el origen de un espectro de bandas.

$$\nu_1 = (E_1 - E_0)/h$$

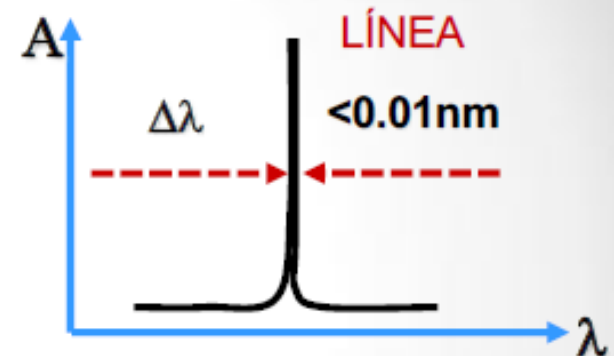
$$\lambda_1 = hc/(E_1 - E_0)$$

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

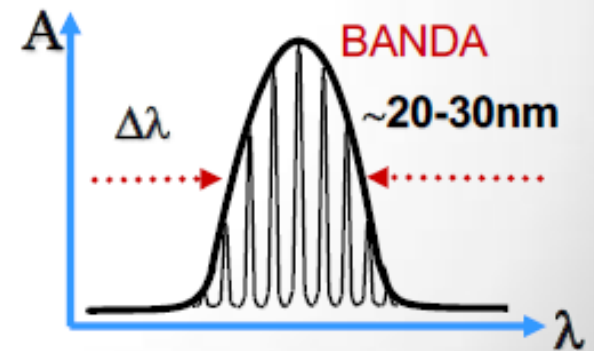
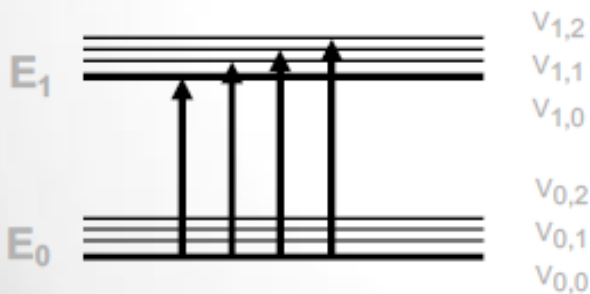
ESPECTROS DE LINEAS Y BANDAS

Átomos y moléculas

ÁTOMO



MOLÉCULA



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN

- Proceso por el cual la Energía Electromagnética se transfiere a los iones, átomos o moléculas que forman la muestra.
- La absorción impulsa a estas partículas desde su estado fundamental de E a uno o mas estados excitados de superior E .
- De acuerdo a la teoría cuántica los átomos, iones, y moléculas tienen una cantidad limitada de niveles discretos de E .
- Para que haya absorción de radiación la energía del fotón excitador debe corresponder exactamente a la ΔE entre el estado basal y uno de los estados excitados.
- El estudio de la radiación absorbida proporciona un medio para caracterizar los constituyentes de una muestra.
- La gráfica de absorción en función de la λ se denomina ESPECTRO DE ABSORCIÓN.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ABSORCIÓN ATÓMICA

- La excitación ocurre solo mediante un proceso electrónico en el cual uno o más e^- del átomo son llevados a un nivel superior de E.
- La radiación en el rango UV-Visible tiene suficiente E para conseguir la transición de e^- externos o de enlaces.
- Las frecuencias de rayos X son más energéticas y son capaces de interactuar con electrones que están más cerca del núcleo del átomo y los picos de absorción correspondientes a dichas transiciones se observan en la región de rayos X.

METODOS ESPECTROMETRICOS

Espectrometría óptica

- Los elementos presentes en una muestra se convierten en átomos gaseosos o iones elementales mediante un proceso llamado atomización.
- Se mide la absorción del ultravioleta visible, la emisión o la fluorescencia de las especies atómicas presentes en el vapor.

Espectrometría atómica de masa

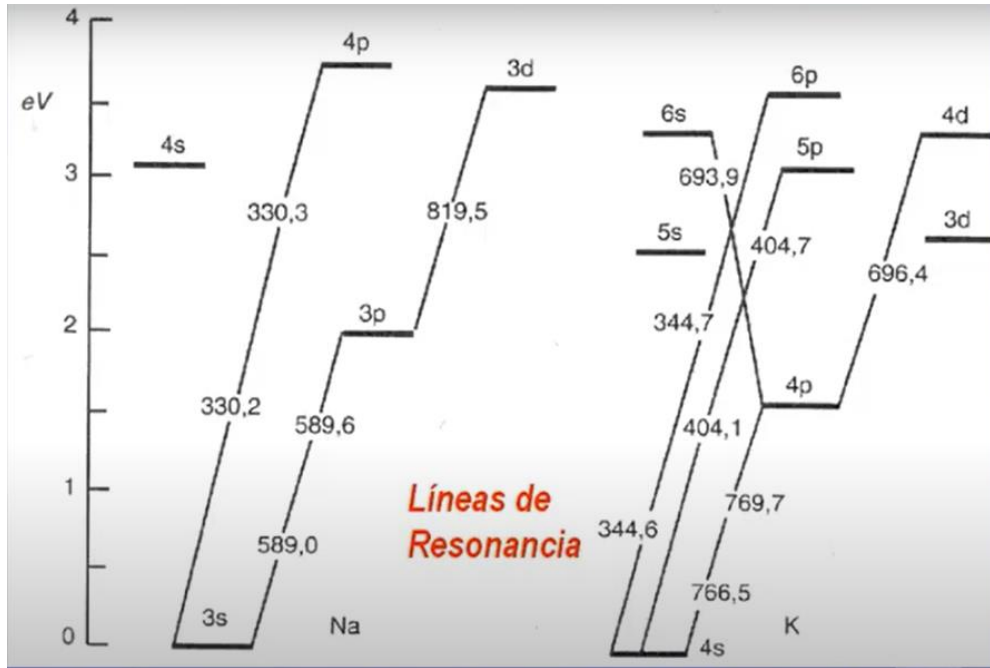
- Las muestras se atomizan.
- Los átomos gaseosos se convierten en iones positivos y se separan de acuerdo con sus relaciones masa-carga.
- Los datos cuantitativos se obtienen entonces contando los iones separados.

Espectrometría de rayos X

- No se requiere atomización porque los espectros de rayos X para la mayor parte de los elementos son independientes en gran medida de su composición química en una muestra.
- Los resultados cuantitativos se pueden basar en la medición directa de los espectros de fluorescencia, absorción o emisión de la muestra.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

DIAGRAMAS DE ENERGÍA

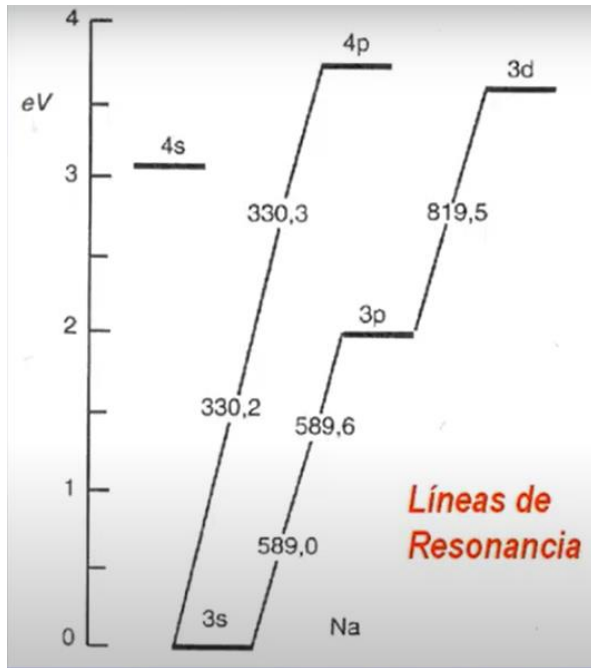


El diagrama del nivel de energía para los electrones externos de un elemento es un método conveniente para describir los procesos que sustentan los distintos métodos de espectroscopia atómica

- Se producen por las transiciones entre distintos niveles de energía electrónica

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ESPECTROS DE ABSORCIÓN

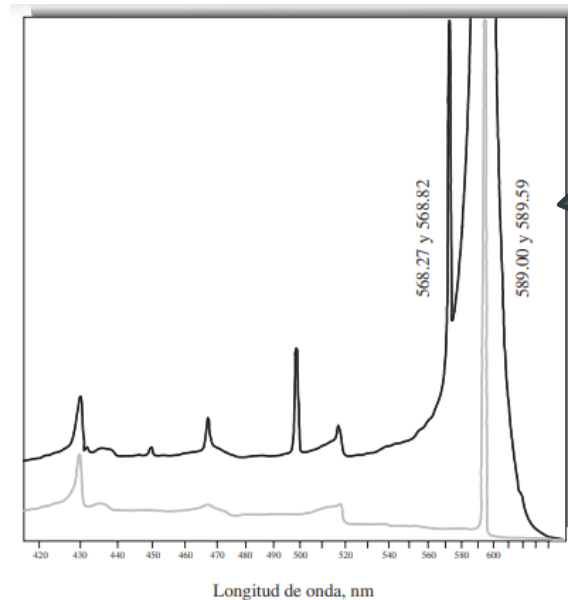
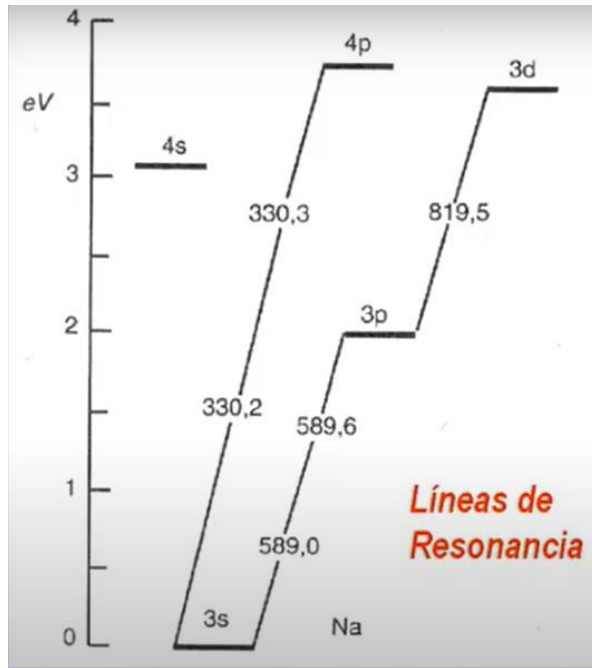


En un medio gaseoso caliente, los átomos de sodio son capaces de absorber radiación de longitudes de onda características de transiciones electrónicas del estado 3s hacia estados excitados superiores. Por ejemplo, las líneas de absorción bien definidas en 589.0, 589.6, 330.2 y 330.3 nm aparecen en el espectro experimental.

Un espectro de absorción atómica consta sobre todo de líneas de resonancia, las cuales son resultado de transiciones del estado basal a niveles superiores.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ESPECTROS DE EMISIÓN



Las dos líneas a 589.0 y 589.6 nm son las más intensas y a ellas se debe el color amarillo que aparece cuando se introducen sales de sodio en una llama.

La excitación en este caso resultó de atomizar una solución de cloruro de sodio en una flama de oxihidrógeno.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ESPECTROS DE FLUORESCENCIA ATÓMICA

- Los átomos o iones en una llama manifiestan fluorescencia cuando son irradiados con una fuente intensa que contiene longitudes de onda que absorbe el elemento.
- El espectro de fluorescencia se mide de modo más conveniente a 90° respecto a la trayectoria de la luz.
- La radiación observada es el resultado de la fluorescencia de resonancia que involucra transiciones de estados excitados que vuelven al estado basal.

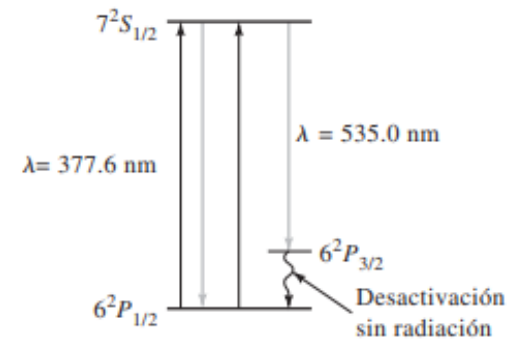
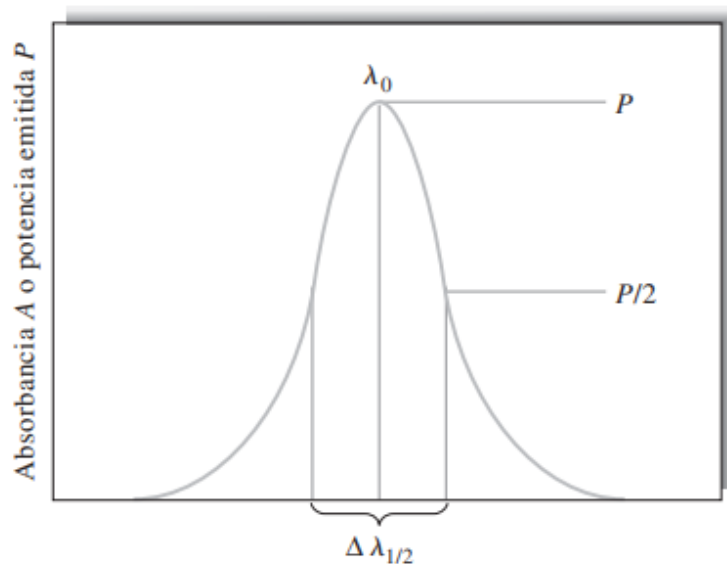


FIGURA 8.5 Diagrama de nivel de energía para el talio que muestra la fuente de las dos líneas de fluorescencia.

Cuando los átomos de talio son excitados en una llama. Algunos de los átomos vuelven al estado basal en dos etapas: una etapa de emisión de fluorescencia que produce una línea a 535.0 nm y una desactivación sin radiación hacia el estado basal que sigue rápidamente. Ocurre también fluorescencia de resonancia a 377.6 nm

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

AMPLITUDES DE LINEAS ATÓMICAS



FACTORES DE ENSANCHAMIENTO DE BANDAS

- Efecto incertidumbre
- Efecto Doppler
- Efectos de presión
- Efectos producidos por campos eléctricos y magnéticos
- Efectos de temperatura

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

FACTORES DE ENSANCHAMIENTO DE BANDAS

Efecto incertidumbre:

- Las líneas espectrales siempre tienen amplitudes definidas porque los tiempos de vida de uno o ambos estados de transición son finitos, lo que origina incertidumbres en los tiempos de transición y ensanchamientos de línea.
- La anchura de la línea atómica que resulta de una transición entre dos estados se aproximaría a cero sólo si los tiempos de vida de los dos estados se acercan al infinito.
- Aunque el tiempo de vida de un electrón en estado basal es largo, los tiempos de vida de estados excitados son por lo general cortos, de ordinario 10^{-7} a 10^{-8} s.
- Las amplitudes de línea son por lo general de alrededor de 10^{-5} nm (10^{-4} Å)

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

FACTORES DE ENSANCHAMIENTO DE BANDAS

Ensanchamiento Doppler

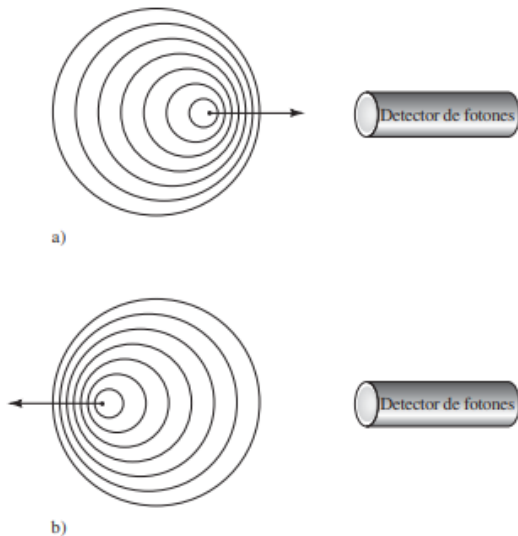


FIGURA 8.7 Causa del ensanchamiento Doppler.
a) Cuando el átomo se mueve hacia un detector de fotones y emite radiación, el detector ve crestas de ondas con más frecuencia y detecta radiación de mayor frecuencia. b) Cuando el átomo se aleja de un detector de fotones y emite radiación, el detector ve crestas con menos frecuencia y detecta radiación de menor frecuencia. El resultado en un medio energético es una distribución estadística de frecuencias y, por tanto, un ensanchamiento de las líneas espectrales.

- La longitud de onda de radiación emitida o absorbida por un átomo que se mueve con rapidez **disminuye** si el movimiento es hacia un transductor y se **incrementa** si el átomo se aleja del transductor.
- La magnitud del ensanchamiento Doppler aumenta con la velocidad que las especies que absorben o emiten se aproximen o alejen del detector.
- El efecto Doppler origina líneas cuya anchura es 2 ordenes de magnitud mayor a las amplitudes naturales

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

FACTORES DE ENSANCHAMIENTO DE BANDAS

Ensanchamiento de presión

- Es causado por choques de las especies emisoras o absorbentes con otros átomos o iones en el medio caliente.
- Estas colisiones producen cambios pequeños en los niveles de energía y, por tanto, una serie de longitudes de onda absorbidas o emitidas.
- En una llama, las colisiones ocurren entre los átomos del analito y los distintos productos de la ignición del combustible.
- Estas colisiones producen ensanchamiento que es dos o tres órdenes de magnitud mayor que las amplitudes de las líneas naturales.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

FACTORES DE ENSANCHAMIENTO DE BANDAS

Efectos producidos por campos eléctricos y magnéticos.

- La presencia de campos eléctricos o magnéticos origina ciertas perturbaciones en las líneas de absorción o emisión, . Ocurren en presencia de campos muy intensos o cuando el medio está muy ionizado, como en un plasma.
- **El efecto Zeeman**, descubierto por el físico holandés Pieter Zeeman, es descrito como la división de una línea espectral en varias componentes cuando el elemento se coloca en presencia de un campo magnético.
- **El efecto Stark** fue descubierto en 1913 por el físico alemán Johannes Stark, describe el desplazamiento y desdoblamiento de las líneas espectrales de los átomos y moléculas debido a la presencia de un campo eléctrico estático

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

FACTORES DE ENSANCHAMIENTO DE BANDAS

Efecto de la temperatura en los espectros atómicos

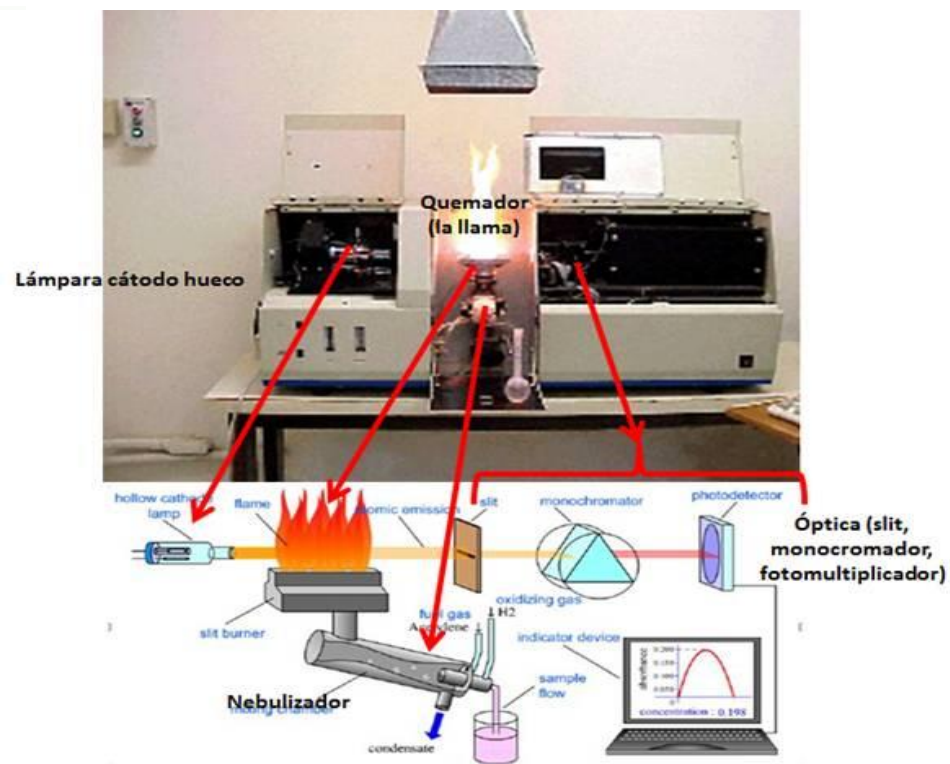
- En un atomizador la T tiene un efecto entre el número de partículas atómicas excitadas y no excitadas.
- La magnitud de este efecto se calcula a partir de la ecuación de Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp\left(\frac{-E_j}{kT}\right)$$

- Los métodos analíticos basados en la medición de emisión necesitan un riguroso control de T de atomización.
- Los métodos de absorción y fluorescencia son menos dependientes de la T debido a que se basan en átomos que inicialmente no están excitados.

COMO FUNCIONA EL EQUIPO DE EAA

<https://youtube.com/clip/UgkxxnFMTmBI Lvc9OL6KYbLaRuH7idMXUTeF>



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

MÉTODOS DE ATOMIZACIÓN

La precisión y la exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida del proceso de atomización y del método para introducir la muestra en la región de atomización.

TABLA 8.1 Tipos de atomizadores usados para espectroscopía..

Tipo de atomizador	Temperatura de atomización típica, °C
Llama	1700-3150
Evaporación electrotérmica	1200-3000
Plasma de argón acoplado en forma inductiva	4000-6000
Plasma de argón de corriente directa	4000-6000
Plasma de argón inducido por microondas	2000-3000
Plasma de descarga luminiscente	No térmico
Arco eléctrico	4000-5000
Chispa eléctrica	40 000 (?)

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

MÉTODOS DE INTRODUCCIÓN DE MUESTRA

- En muchos casos este paso limita la exactitud, precisión y los límites de detección de las mediciones espectrométricas atómicas.
- El objetivo principal del sistema de introducción de la muestra en la espectroscopia atómica es transferir una porción representativa y reproducible de una muestra a uno de los atomizadores
- Esto depende del estado físico y químico del analito y de la matriz de la muestra.
- En el caso de muestras sólidas de materiales refractarios, la introducción de la muestra es por lo común un problema fundamental; para soluciones y muestras gaseosas, el paso de introducción es mas facil. Por esta razón, la mayor parte de los estudios espectroscópicos atómicos se llevan a cabo en soluciones.

TABLA 8.2 Métodos de introducción de muestra en espectroscopia atómica.

Método	Tipo de muestra
Nebulización neumática	Solución o lechada
Nebulización ultrasónica	Solución
Vaporización electrotérmica	Sólido, líquido o solución
Generación de hidruros	Solución de ciertos elementos
Inserción directa	Sólido, polvo
Ablación láser	Sólido, metal
Ablación por chispa o arco	Sólido conductor
Chisporroteo de descarga luminiscente	Sólido conductor

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores continuo: como plasmas y llamas, las muestras se introducen de manera constante.

Atomizadores discretos las muestras se introducen de manera discontinua con un dispositivo como una jeringa o un tomador de muestras automático. El atomizador discreto más común es el electrotérmico.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Los métodos generales para introducir muestras en solución en plasmas y flamas:

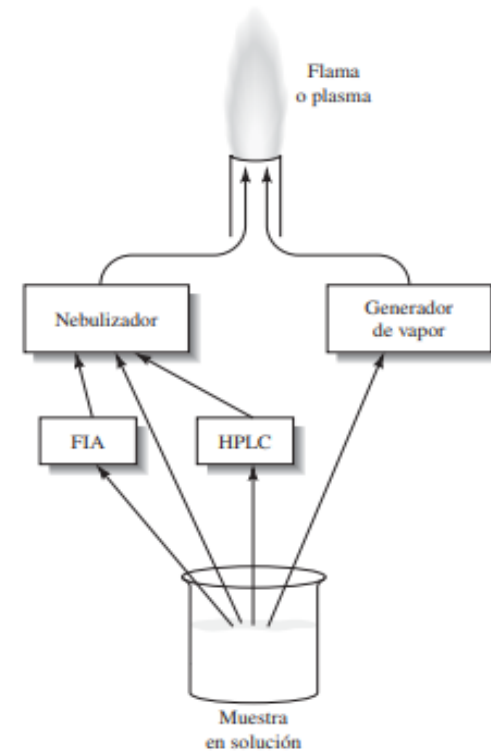


FIGURA 8.9 Métodos continuos de introducción de muestra. Las muestras se introducen con frecuencia en plasmas o flamas por medio de un nebulizador, el cual produce una niebla o dispersión. Las muestras se pueden introducir directamente al nebulizador o por medio de análisis de inyección de flujo (FIA, capítulo 33) o cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC, capítulo 28). En algunos casos, las muestras son convertidas en vapor por separado mediante un generador de vapor, como un generador híbrido o un vaporizador electrotérmico.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores continuo

La nebulización directa es la que se usa con más frecuencia. En este caso, el nebulizador introduce en forma constante la muestra en la forma de una fina dispersión de pequeñas gotas, llamada aerosol. La introducción continua de muestra en una flama o plasma produce una población de átomos, moléculas y iones en estado estable. Cuando se usa la cromatografía de inyección de flujo o líquida, se nebuliza un tapón de muestra que varía con el tiempo y se produce vapor.

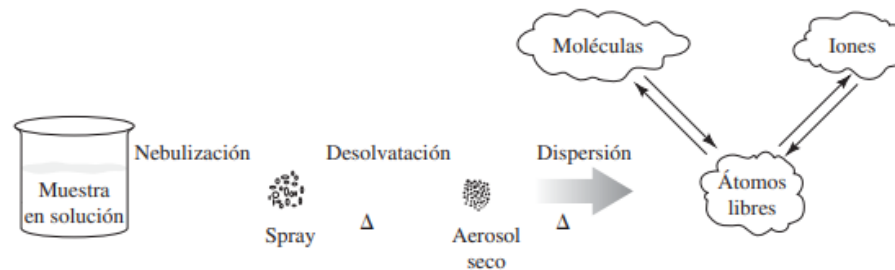


FIGURA 8.10 Procesos que proporcionan átomos, moléculas y iones con introducción continua de muestra en un plasma o flama. La muestra en solución se convierte en una dispersión mediante el nebulizador. La alta temperatura de la flama o el plasma ocasiona que el disolvente se evapore, quedando partículas de aerosol secas. El calentamiento adicional volatiliza las partículas, y se producen especies atómicas, moleculares e iónicas. Estas partículas con frecuencia están en equilibrio, por lo menos en regiones localizadas.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores discretos:

Las muestras de solución discretas se introducen transfiriendo una alícuota de la muestra al atomizador. La nube de vapor que producen los atomizadores electrotérmicos es transitoria debido a la cantidad limitada de muestra disponible. Las muestras sólidas pueden ser introducidas en plasmas vaporizándolas con una chispa eléctrica o con un haz láser. Las soluciones se introducen por lo general en el atomizador mediante uno de los métodos:

TABLA 8.2 Métodos de introducción de muestra en espectroscopía atómica.

Método	Tipo de muestra
Nebulización neumática	Solución o lechada
Nebulización ultrasónica	Solución
Vaporización electrotérmica	Sólido, líquido o solución
Generación de hidruros	Solución de ciertos elementos
Inserción directa	Sólido, polvo
Ablación láser	Sólido, metal
Ablación por chispa o arco	Sólido conductor
Chisporroteo de descarga luminiscente	Sólido conductor

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores discretos:

Nebulizadores neumáticos

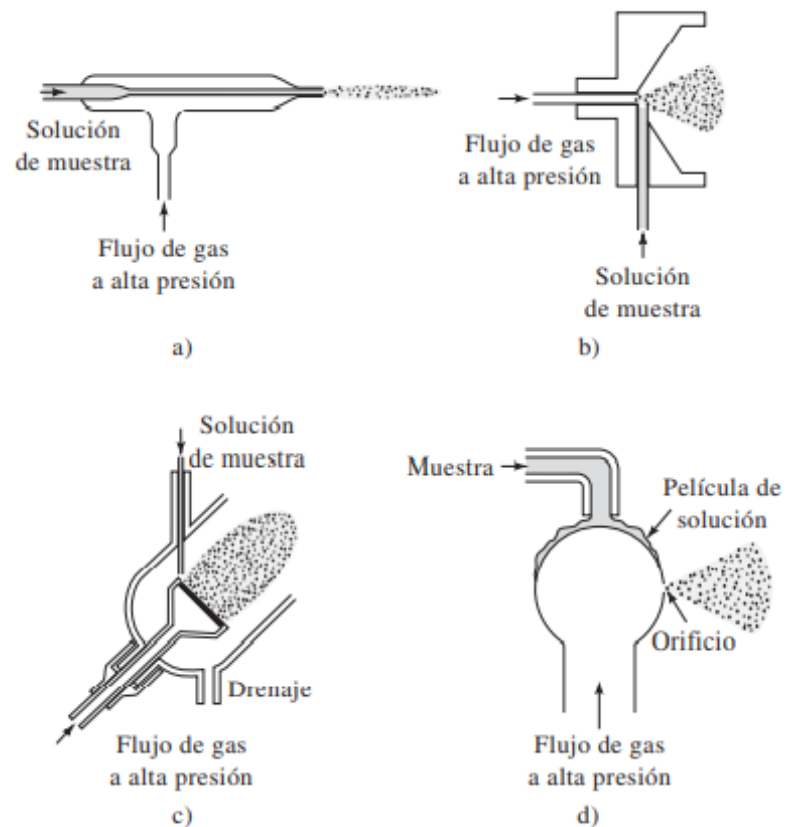


FIGURA 8.11 Tipos de nebulizadores neumáticos: a) tubo concéntrico, b) flujo cruzado, c) disco sinterizado, d) Babington.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores discretos:

Nebulizadores ultrasónicos

- La muestra se bombea sobre la superficie de un cristal piezoeléctrico que vibra a una frecuencia que varía de 20 kHz a varios megahertz.
- Los nebulizadores ultrasónicos producen aerosoles más densos y más homogéneos que los nebulizadores neumáticos.
- Sin embargo, estos dispositivos tienen bajas eficiencias con soluciones viscosas y con las que contienen partículas.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores discretos:

Nebulizadores electrotérmicos

- Es un evaporador colocado en una cámara por la que fluye un gas inerte como el argón para llevar la muestra evaporada hacia el atomizador.
- Una pequeña muestra de líquido o sólido se coloca en un conductor, como un tubo de carbono o un filamento de tantalio.
- Una corriente eléctrica evapora con rapidez y por completo la muestra en el flujo de argón.
- En un sistema electrotérmico se produce una señal discreta en vez de una continua. Es decir, la señal de la muestra atomizada se incrementa al máximo y luego disminuye a cero a medida que la muestra es barrida por la región de observación.
- Las alturas o las áreas del pico proporcionan la información cuantitativa deseada.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA

Atomizadores discretos:

- Método para introducir en forma gaseosa muestras que contienen arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto y plomo en un atomizador.
- Tal procedimiento incrementa los límites de detección para estos elementos por un factor de 10 a 100.
- Debido a que varias de estas especies son muy tóxicas, es muy importante determinarlas en niveles de concentración bajos.
- Esta toxicidad dicta también que los gases de la atomización deben ser eliminados de modo seguro y eficiente.
- Los hidruros volátiles se generan al añadir una solución acuosa acidificada de la muestra a un pequeño volumen de una disolución acuosa al 1% de borohidruro de sodio contenida en un recipiente de vidrio. Una reacción característica es
$$3\text{BH}_4^-(\text{ac}) + 3\text{H}^+(\text{ac}) + 4\text{H}_3\text{AsO}_3(\text{ac}) \rightarrow 3\text{H}_3\text{BO}_3(\text{ac}) + 4\text{AsH}_3(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

*Técnicas de
generación de
hidruros*

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

Ventajas:

- Evita el paso de descomponer/disolver la muestra.
- Inserción directa de la muestra: La muestra se coloca físicamente en el atomizador (como polvo o electrodos)

Desventaja:

- Dificultades en la calibración, la precisión y la exactitud.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

Se han propuesto varias técnicas para la introducción directa de sólidos en atomizadores, evitando así la necesidad de disolver o descomponer la muestra.

Estas técnicas incluyen

- 1) inserción manual directa del sólido en el dispositivo de atomización,
- 2) vaporización electrotérmica de la muestra y transferencia del vapor hacia la región de atomización,
- 3) ablación del sólido por arco, chispa o láser para producir un vapor que después se barre hacia el atomizador,
- 4) nebulización de lechada en que la muestra sólida finamente dividida es llevada hacia el atomizador como un aerosol que consta de una suspensión del sólido en un medio líquido y
- 5) chisporroteo en un dispositivo de descarga luminiscente.

Ninguno de estos procedimientos produce resultados tan satisfactorios como los que se obtienen al introducir las soluciones de muestra mediante nebulización. La mayor parte de estas técnicas dan lugar a una señal analítica discreta en vez de una continua.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

1) Inserción directa de la muestra en el dispositivo de atomización,

La muestra se coloca físicamente en el atomizador. Para sólidos, la muestra puede ser convertida en polvo, que luego se coloca en una sonda o sobre ella, la cual se inserta directamente en el atomizador.



ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

2) vaporización electrotérmica

se usan también para varios tipos de muestras sólidas. La muestra se calienta conductivamente en una varilla o en un recipiente de grafito o tantalio. La muestra vaporizada se lleva al atomizador mediante un gas inerte portador.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

3) Ablación del sólido por arco, chispa o láser

- Se usan descargas eléctricas para introducir muestras sólidas en los atomizadores.
- La descarga interactúa con la superficie de una muestra sólida y crea una nube de una muestra de partículas, vaporizada, que es transportada al atomizador mediante el flujo de un gas inerte.
- Este proceso de introducción de muestra se llama ablación.
- Para que la ablación por arco o chispa sea exitosa, la muestra debe ser eléctricamente conductora o debe mezclarse con un conductor.
- La ablación se lleva a cabo por lo regular en una atmósfera inerte como, por ejemplo, una corriente de gas argón.
- La señal analítica resultante podría ser discreta o continua, lo cual depende de la naturaleza de la muestra.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

4) *Ablación mediante rayos láser*

- Este método es similar a la ablación por arco o chispa
- Un haz láser enfocado con suficiente energía, por lo común un rayo láser incide en la superficie de la muestra sólida donde tiene lugar la ablación para convertirla en una pluma de vapor y materia en forma de partículas que son barridas después hacia el atomizador.
- La ablación por láser es aplicable a sólidos conductores y no conductores, muestras inorgánicas y orgánicas y materiales metálicos y en polvo. Además del análisis en masa, un láser enfocado permite analizar áreas pequeñas en la superficie de sólidos.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

INTRODUCCION DE MUESTRAS SOLIDAS

5) La técnica de descarga luminiscente

- Este dispositivo efectúa la introducción y la atomización de la muestra en forma simultánea
- Las aplicaciones más importantes del atomizador de descarga luminiscente son el análisis de metales y otras muestras conductoras; también con muestras líquidas y materiales no conductores mezclándolos con un conductor como grafito o polvos de cobre puro.

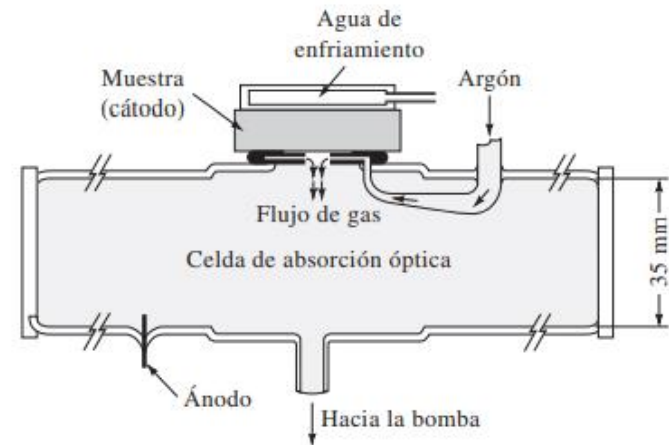


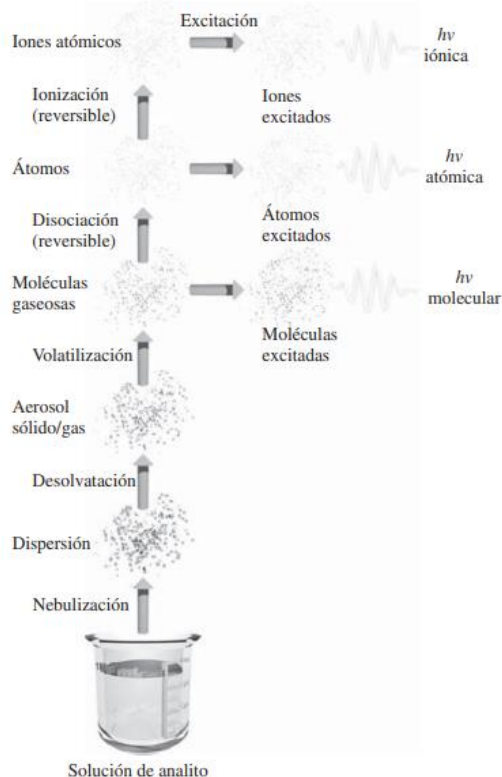
FIGURA 8.12 Un atomizador de descarga luminiscente. (Tomado de D. S. Gough, P. Hannaford y R. M. Lowe, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, p. 1652. Figura 1(a), p. 1653. Copyright 1989 American Chemical Society.)

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

ATOMIZACION ELECTROTÉRMICA



- Una solución de la muestra se nebuliza mediante un flujo de oxidante gaseoso mezclado con un combustible también gaseoso y se lleva hacia una llama donde ocurre la atomización.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

- TIPOS DE LLAMA

TABLA 9.1 Propiedades de las llamas.

Combustible	Oxidante	Temperatura, °C	Velocidad de combustión máxima, cm s ⁻¹
Gas natural	Aire	1700–1900	39–43
Gas natural	Oxígeno	2700–2800	370–390
Hidrógeno	Aire	2000–2100	300–440
Hidrógeno	Oxígeno	2550–2700	900–1400
Acetileno	Aire	2100–2400	158–266
Acetileno	Oxígeno	3050–3150	1100–2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600–2800	285

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

- ESTRUCTURA DE LA LLAMA
- Zona de combustión primaria, la región interzona y la zona de combustión secundaria. La apariencia y tamaño relativo de estas regiones varía en forma considerable con la relación entre combustible y oxidante, así como con la naturaleza de cada uno de ellos.

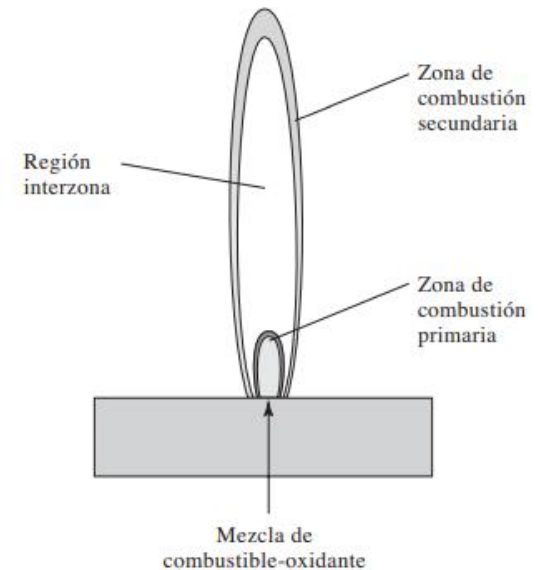


FIGURA 9.2 Regiones en una llama.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

- PERFIL DE LLAMA
- Proporciona información útil acerca de los procesos que suceden en diferentes partes de una llama; es una gráfica de contorno que revela regiones que tienen valores similares para una variable de interés: como por ej, temperatura, composición química, absorbancia e intensidad radiante o fluorescencia.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

- PERFIL DE T
- La temperatura máxima se localiza aproximadamente a 2.5 cm por arriba de la zona de combustión primaria.

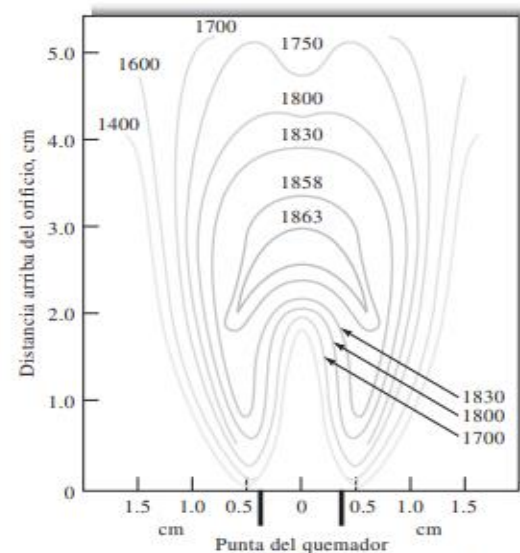


FIGURA 9.3 Perfiles de temperatura en grados Celsius para una llama de gas natural-aire. (Tomado de B. Lewis y G. van Elbe, *J. Chem. Phys.*, **1943**, *11*, 94. Con autorización.)

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

- PERFIL DE ABSORCIÓN DE LLAMA
- El magnesio manifiesta un máximo de absorbancia en casi la mitad de la llama como resultado de dos efectos que se oponen.
- La plata, que no se oxida con facilidad, se observa un incremento continuo en la absorbancia, desde la base hasta la periferia de la llama.
- En cambio, el cromo, que forma óxidos muy estables, muestra una disminución continua de absorbancia que comienza cerca de la punta del mechero.
- *Estas observaciones sugieren que para identificar cada uno de estos elementos debe usarse una parte de la llama.*

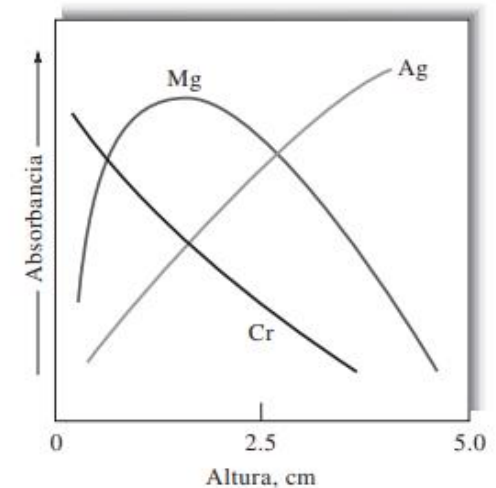
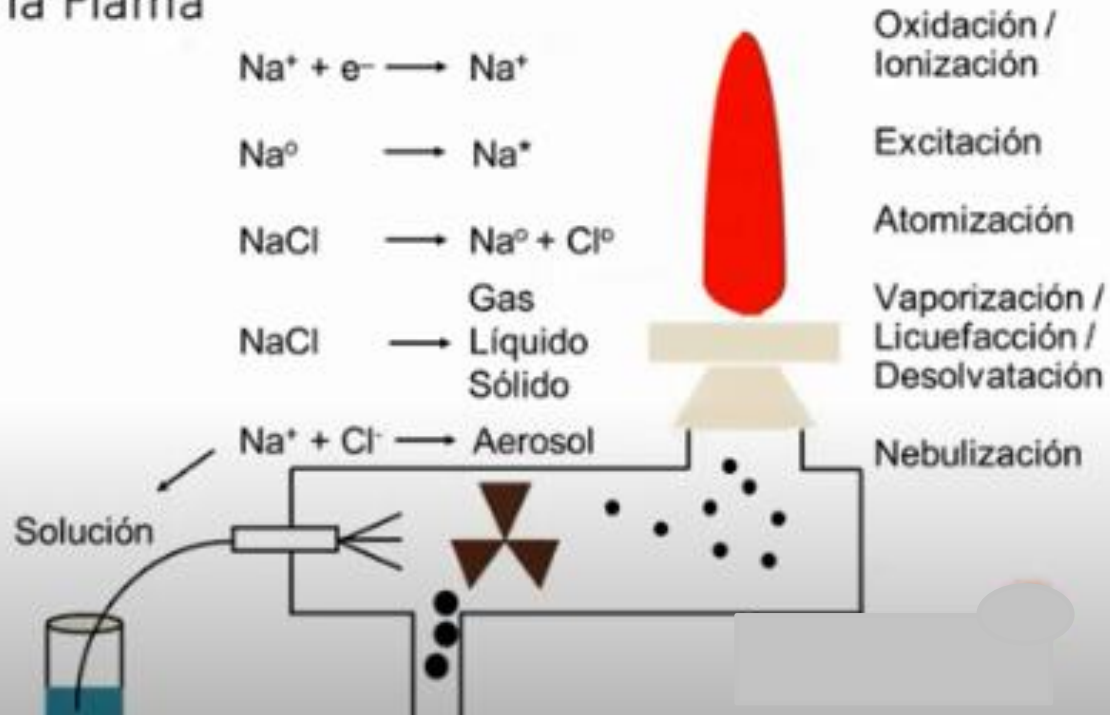


FIGURA 9.4 Perfiles de absorción de llama para tres elementos.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

- El Proceso de la Flama

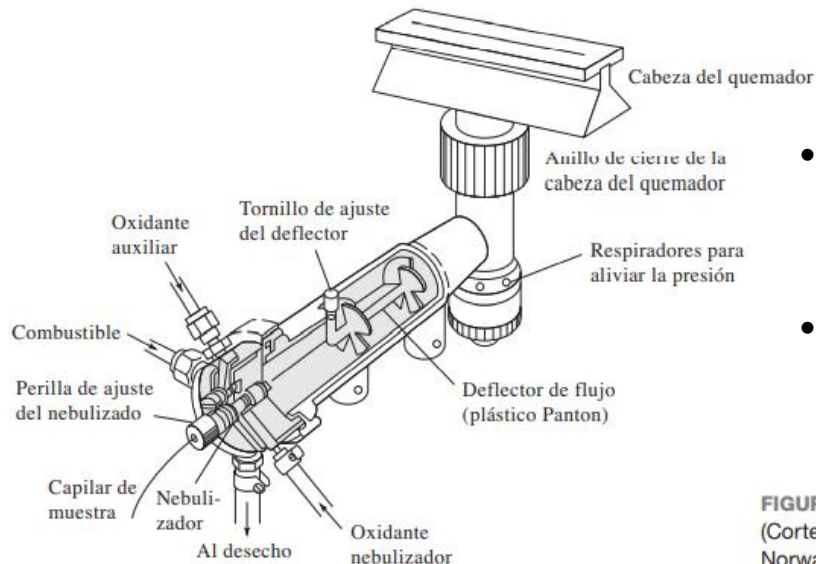


ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

Quemador de flujo laminar



FIGUR
(Cortes
Norwal

- La llama es estática y de larga longitud para lograr máximo de absorción y así incrementar la sensibilidad y reproducibilidad en la espectroscopia de abs. atómica.
- **Respiradores:** evitan el retroceso de la llama si el flujo es muy bajo también evitan la explosión de la mezcla.
- **Reguladores:** el combustible y el oxidante se suelen combinar en cantidades estequiométricas. Sin embargo para metales que forman óxidos estables es necesario que la llama contenga exceso de combustible. Los flujos son controlados por reguladores de presión.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION DE LLAMA

- **Características de desempeño :**
- Es el método mas reproducible de introducción de muestra líquida para mediciones de abs. y fluores. atómica.
- Baja eficiencia de muestreo:
 - Gran porción de la muestra fluye al drenaje
 - El tiempo de residencia de c/u de los átomos en la trayectoria óptica es breve ($\sim 10^{-4}$ s) .

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION ELECTROTÉRMICA

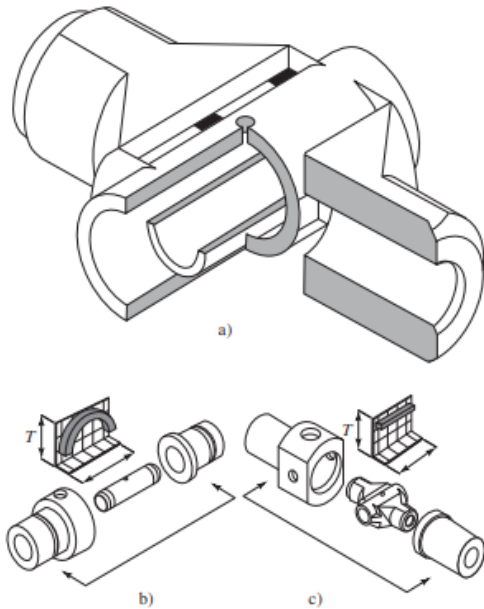


FIGURA 9.6 a) Vista transversal de un horno de grafito con plataforma de L'vov integrada. b) Configuración longitudinal del horno de grafito. Observe el perfil de temperatura en color azul a lo largo de la trayectoria del horno. En la configuración longitudinal, la temperatura varía de modo continuo a lo largo de la trayectoria y alcanza un máximo en el centro. c) Configuración transversal del horno. El perfil de temperatura es relativamente constante

- Son por lo general más sensibles debido a que la muestra completa se atomiza en un corto periodo
- El tiempo promedio de residencia promedio de los átomos en la trayectoria óptica es de un segundo o más.
- Se usan para medir la absorción y la fluorescencia atómicas, pero en general no se aplican en la producción directa de espectros de emisión.
- Unos cuantos mililitros se evaporan a baja T y luego se convierten en cenizas a una T mas alta en un tubo de grafito que se calienta a $2000-3000^{\circ}\text{C}$.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS DE ATOMIZACION DE LAS MUESTRAS

ATOMIZACION ELECTROTÉRMICA

Característica de desempeño:

- Son sensibles para pequeños volúmenes de muestra.
- Se emplean volúmenes de muestra : 0.5-10ul
- LDD : 10-10 - 10-13 g de analito
- Precisión: 5-10% (contra 1% en atomización de llama o plasma)
- Lentitud debido a los ciclos de calentamiento y enfriamiento.
- Usado generalmente cuando los LDD en atomización de llama o plasma son inadecuados.
- Análisis de sólidos:
 - Pesando una muestra e introduciéndola en el horno de grafito ☐
 - Preparando una suspensión y pulverizarla por medio de agitación ultrasónica

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS ANALÍTICAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

PREPARACION DE LA MUESTRA:

- Una de las desventajas de los métodos espec. de llama es que la muestra debe ser introducida en la fuente de excitación en forma de solución, por lo general acuosa.
- Muchos materiales de interés, como suelos, tejidos animales, plantas, productos del petróleo y minerales no se pueden disolver directamente en solventes comunes y con frecuencia se requiere de un tratamiento preliminar extenso para obtener una disolución del analito para la atomización
- Algunos métodos comunes que se usan para descomponer y disolver las muestras para AA son:
 - Tratamiento con ácidos minerales calientes.
 - Oxidación con reactivos líquidos (ac. sulfúrico, nítrico o perclórico) digestión húmeda.
 - Combustión en una bomba de oxígeno u otro recipiente cerrado para evitar pérdida de analito
 - Digestión a alta T con reactivos como : óxido bórico, carbonato sódico, peróxido de sodio, piro sulfato de potasio.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS ANALÍTICAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

PREPARACION DE LA MUESTRA:

- Una de las ventajas de la atomización electrotérmica es que algunos materiales se pueden atomizar directamente, evitando el paso por la disolución (por ej. sangre, productos de petróleo)
 - Las muestras líquidas como sangre, productos del petróleo y disolventes orgánicos se pueden colocar con una pipeta directamente en el horno para su calcinación y atomización.
 - Las muestras sólidas, como hojas de plantas, tejidos animales y algunas sustancias orgánicas se pueden pesar directamente en atomizadores tipo taza para introducirlos en los hornos.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS ANALÍTICAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

PREPARACION DE LA MUESTRA:

Solventes orgánicos

- Se observaron absorbancias incrementadas si las soluciones contenían alcoholes de bajo peso molecular, ésteres o cetonas.
- Mayor eficiencia del nebulizador debido a la menor tensión superficial resultando en tamaños de gota más pequeños y un incremento en la cantidad de muestra que llega a la llama. Rápida evaporación del disolvente.
- El uso de disolventes inmiscibles (metil isobutil cetona) para extraer quelatos de iones metálicos

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS ANALÍTICAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

PREPARACION DE LA MUESTRA:

Curvas de calibración

- La absorción atómica debe seguir la ley de Beer (absorbancia directamente proporcional a la concentración).
- Pero frecuentemente las curvas de calibración no son lineales.
- Se debe realizar una curva de calibración que abarca el intervalo de concentraciones que se encuentran en la muestra.
- Existen muchas variables no controladas en las mediciones de atomización y absorbancia por lo que se debe realizar la medida de una solución estándar cada vez que se lleva a cabo un análisis.
- Es mejor usar dos estándares que abarquen la concentración del analito.
- El método de adición de estándar se usa para compensar las interferencias químicas o espectrales introducidas por la matriz de la muestra.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

TECNICAS ANALÍTICAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA

APLICACIONES

- Para la identificación cuantitativa de más de **60 metales** o **elementos metaloides**.
- Las líneas de resonancia para los elementos no metálicos se localizan por lo general a longitudes de onda más cortas que 200 nm.
- Exactitud:
 - Error relativo de un análisis de AA de llama: **1% a 2%**.
 - Error relativo de un análisis de AA electrotérmico: **5% a 10%**.

TABLA 9.3 Límites de detección (ng/mL)^a para elementos seleccionados.

Ele- mento	Llama en AAS	AAS Electro- térmica	Llama de AES	AES ICP	Llama de AFS
Al	30	0.1	5	0.2	5
As	200	0.5	—	2	15
Ca	1	0.25	0.1	0.0001	0.4
Cd	1	0.01	2000	0.07	0.1
Cr	4	0.03	5	0.08	0.6
Cu	2	0.05	10	0.04	0.2
Fe	6	0.25	50	0.09	0.3
Hg	500	5	—	—	5
Mg	0.2	0.002	5	0.003	0.3
Mn	2	0.01	—	0.01	1
Mo	5	0.5	100	0.2	8
Na	0.2	0.02	0.1	0.1	0.3
Ni	3	0.5	600	0.2	0.4
Pb	8	0.1	200	1	5
Sn	15	5	300	—	200
V	25	1	200	0.06	25
Zn	1	0.005	50 000	0.1	0.1

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

Plasma

Arco y chispa

- Ventajas:
 - Baja sensibilidad/susceptibilidad a interferencias químicas, resultado de sus elevadas T de trabajo
 - Con una sola fuente de excitación se reciben buena respuesta espectral de la mayoría de los elementos se pueden registrar en forma simultánea los espectros de varios elementos (*es importante en el caso del análisis de varios elementos en muestras muy pequeñas*).
 - Las llamas son menos satisfactorias como fuente de EA porque las condiciones de excitación varían de elemento en elemento. *se requieren altas temperaturas para excitar algunos elementos y bajas temperaturas para otros*
 - Facilitan la determinación de elementos con tendencia a formar compuestos refractarios resistentes a la descomposición térmica, ej. Óxidos de boro, fósforo, tungsteno, uranio, circonio y niobio.
 - Permite determinar no metales (Cl, Br, I, S).
 - Intervalos de concentración varios órdenes de magnitud mas sensibles

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN ATÓMICA

Plasma

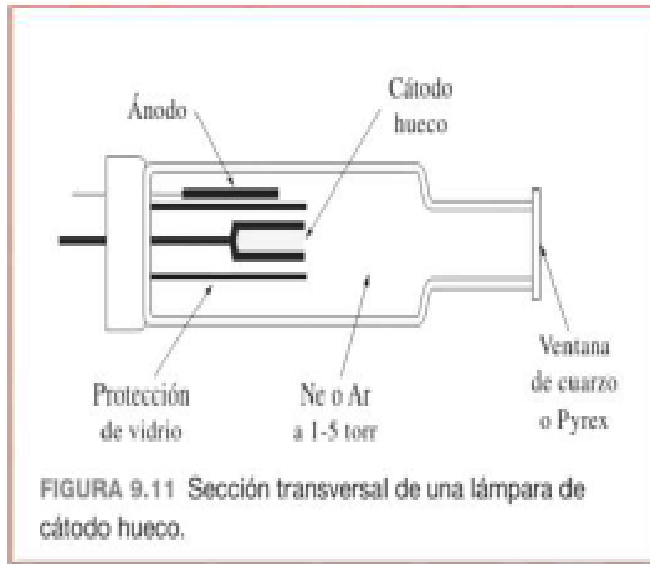
Arco y chispa

- Desventajas:
 - Los espectros son mas complejos que los de AA. Están formados por cientos de líneas. *Esta gran cantidad de líneas, aunque representan ventajas cuando se busca información cualitativa, aumenta la probabilidad de interferencias espectrales en el análisis cuantitativo.*
 - Requiere mayor resolución y equipo óptico más caro.
 - La AA requiere de equipos más sencillo, más baratos, con bajos costos de operación, un poco mayor precisión un poco mayor, y los procedimientos se requiere menos habilidad del operador para obtener resultados satisfactorios

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

Instrumentación de AA & FA

Fuentes de radiación - Lámpara de cátodo hueco (C.H)



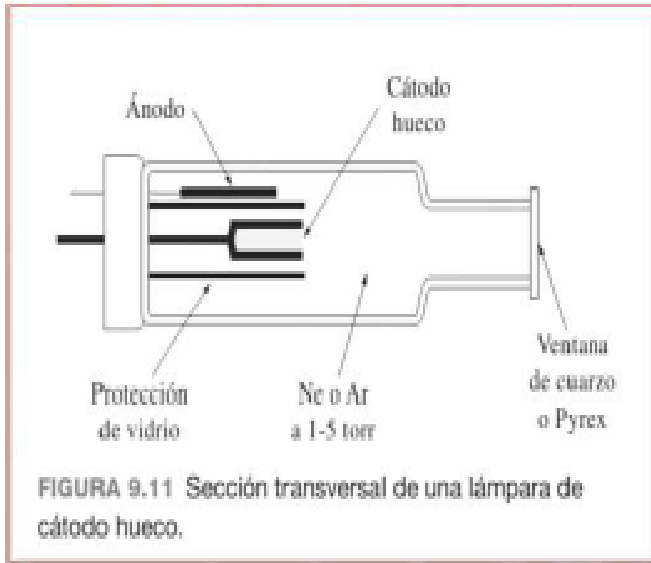
- Es la fuente mas común en AA.
- Ánodo de tungsteno (W) y cátodo sellado en tubo de vidrio lleno con gas Ar/ Ne (1-5 torr).
- El cátodo esta construido del metal cuyo espectro se desea obtener.
- Si el voltaje es suficientemente elevado los catlones gaseosos adquieren E cinetica suficiente para disolver algunos átomos metálicos de la superficie del cátodo. produciendo una nube atómica en un proceso llamado *chisporroteo*.
- Parte de los átomos desprendidos están en estado excitado y por lo tanto emiten radiación característica cuando vuelven a su estado basal.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

Instrumentación de AA

Fuentes de radiación - Lámpara de cátodo hueco (C.H)

- La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo, incrementando la posibilidad que los átomos desprendidos vuelvan a depositarse en el y no en la paredes del tubo. La eficiencia de las lámparas de C.H depende de su forma y del voltaje de operación.
- A mayor voltaje, mayor intensidad que incrementa el efecto Doppler de ensanchamiento de líneas de emisión
- También puede ocurrir de haber una mayor concentración de átomos no excitados que a su vez pueden absorber la energía de los átomos excitados: autoabsorción.
- Las lámparas de C.H. se usan con frecuencia como fuentes de energía en FA
- Existen lámparas con cátodos de mezcla de varios metales.

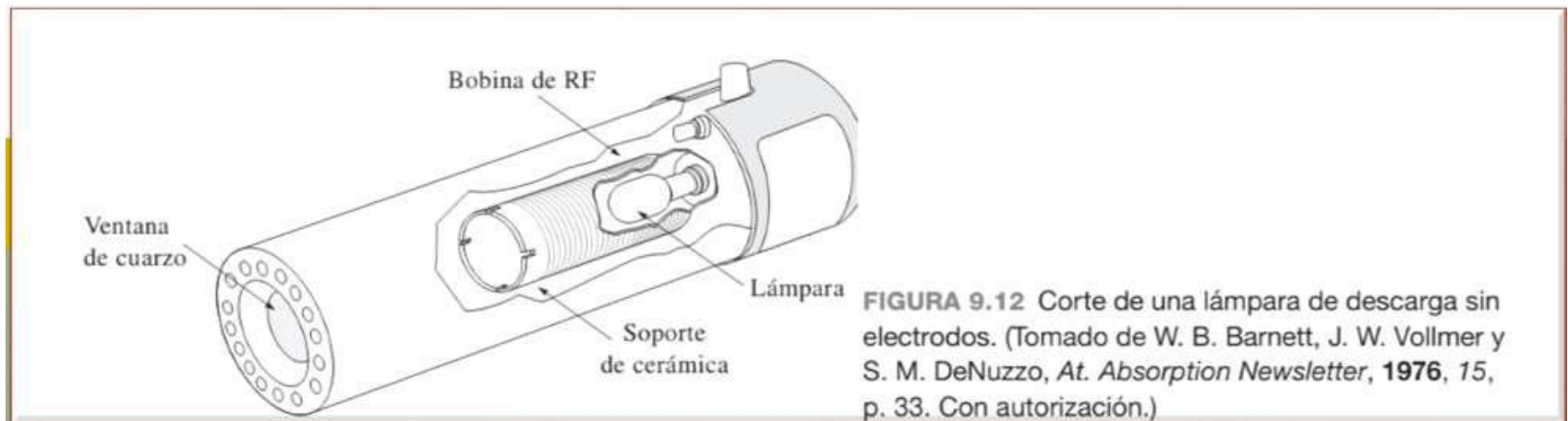


ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN ATÓMICA

Instrumentación de AA y FA

Fuentes de radiación - Lámpara de descarga sin electrodos

- Proporciona intensidades mayores a la lámpara de C.H
- Esta constituida de un tubo de Qz que contiene unas cuantos torr de gas inerte (Ar) y pequeña cantidad del metal cuyo espectro es de interés
- La lámpara no contiene electrodo. Es energizado por una intensa radiación RF o MW.
- La ionización del gas inerte generan iones acelerados por la alta frecuencia hasta ganar E suficiente para excitar los átomos del metal cuyo espectro se busca.
- Su rendimiento no es tan confiable, pero para elementos Sc, S, Cd, Sb, posee mejor LDD que las de C.H. debido a que proporcionan mayor intensidad.



BIBLIOGRAFÍA

- Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S. R. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. 2008