

## Espectrometría de absorción atómica

Para obtener espectros ópticos atómicos y espectros de masa atómicos, los constituyentes de una muestra se deben convertir en átomos o iones gaseosos que puedan ser determinados por mediciones espectrales de emisión, absorción, fluorescencia o masa. 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.

La introducción de la muestra ha sido llamada el talón de Aquiles de la espectroscopia atómica porque 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 al atomizador.

Tipos de atomizadores usados para espectroscopía

Tipos de atomizadores	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 (?)

En el caso de las primeras cinco fuentes de atomización que se enlistan en la tabla, las muestras son introducidas por lo general en forma de soluciones acuosas (en ocasiones se usan soluciones no acuosas) o, con menos frecuencia, como lechadas (una lechada es una suspensión de un polvo finamente dividido en un líquido). Sin embargo, para muestras que son difíciles de disolver, se han usado varios métodos para introducirlas en el atomizador en forma de sólidos o polvos finamente dispersos. Por lo general, estas últimas técnicas de introducción de muestras son menos reproducibles y están más sujetas a varios errores, como resultado, no se usan tanto como las técnicas de solución acuosa.

Los dispositivos de atomización se clasifican en dos clases: atomizadores continuos y atomizadores discretos. Con los primeros como plasmas y llamas, las muestras se introducen de manera constante. Con los 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.

El método de introducción de muestra más común es la nebulización directa, en este caso la muestra se introduce como 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.

En los atomizadores discretos la muestra se introduce 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.

En la siguiente tabla se enlistan los métodos comunes de introducción de muestra para espectroscopia atómica y el tipo de muestras al cual es aplicable cada método.

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

**Nebulizadores neumáticos.** La clase más común de nebulizador es el tipo neumático de tubo

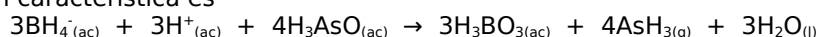
concéntrico en el que la muestra líquida se extrae por un tubo capilar mediante una corriente de gas de alta presión que fluye alrededor de la punta del tubo (efecto Bernoulli). Este proceso de transporte de líquido se llama aspiración. El gas de alta velocidad descompone al líquido en gotitas de varios tamaños, que son llevadas después al atomizador. El nebulizador Babington consta de una esfera hueca en la que se bombea un gas de alta presión que sale a través de un pequeño orificio en la superficie de la esfera. El chorro de gas en expansión nebuliza la muestra líquida que fluye en una delgada película sobre la superficie de la esfera. Este tipo de nebulizador está menos sujeto a taponamiento que otros dispositivos y, por lo tanto, es útil para muestras que tienen un alto contenido de sales o para lechadas con un contenido importante de partículas.

**Nebulizadores ultrasónicos.** Varios fabricantes de instrumentos ofrecen también nebulizadores ultrasónicos en los que la muestra se bombea sobre la superficie de un cristal piezoeléctrico que vibra a una frecuencia que varía de 20kHz 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.

**Vaporizadores 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 tántalo. Una corriente eléctrica evapora con rapidez y por completo la muestra en el flujo de argón. En contraste con los sistemas de nebulización anteriores, un sistema electrotérmico 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 entonces la información cuantitativa deseada.

**Técnicas de generación de hidruros.** Estas representan un método para introducir muestras que contengan arsénico, antimonio, estaño, selenio, bismuto y plomo. 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



El hidruro volátil, en este caso, arsina ( $\text{AsH}_3$ ), se barre hacia la cámara de atomización mediante un gas inerte. La cámara es por lo regular un tubo de sílice calentado a varios cientos de grados en un horno de tubo o en una flama donde tiene lugar la descomposición del hidruro, lo que da lugar a la formación de átomos de analito. La concentración del analito se mide entonces por absorción o emisión. Este sistema produce una señal discreta al igual que el electrotérmico.

**Introducción de muestras sólidas.** La introducción de polvos, metales o partículas en atomizadores de plasma o llama tiene la ventaja de evitar el paso de descomponer y disolver la muestra. Sin embargo, dichos procedimientos sufren casi siempre dificultades graves con la calibración, el acondicionamiento de la muestra, la precisión y la exactitud. En general las diferentes técnicas para la introducción directa de sólidos en atomizadores no da 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. Estas técnicas incluyen 1) inserción directa de la muestra. 2) Vaporizadores electrotérmicos, que ya se discutieron anteriormente. 3) Ablación por arco o chispa. Descargas eléctricas de varios tipos se usan con frecuencia para introducir muestras sólidas en los atomizadores. La descarga interactúa con la superficie de una muestra sólida y crea una nube de partículas de la muestra que es transportada al atomizador mediante el flujo de un gas inerte. Este proceso de introducción de muestra se llama ablación. Para que esta ablación sea exitosa, la muestra debe ser eléctricamente conductora o debe mezclarse con un conductor. La señal analítica resultante podría ser discreta o continua, lo cual depende de la naturaleza de la muestra. 4) Ablación por rayos láser. Un haz láser enfocado con suficiente energía, por lo común un rayo láser de Nd-YAG o excímero<sup>1</sup>, 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. Es un método versátil aplicable a sólidos conductores y no conductores, muestras inorgánicas y orgánicas y materiales metálicos y en polvo. 5) Descarga luminiscente. Este dispositivo es una fuente versátil que efectúa la introducción y la atomización de la muestra en forma simultánea. Un descarga luminiscente

---

1 Laser Exímero. Es una contracción de las dos palabras EXCIted y diMER. El dimer se refiere a las moléculas Fluoruro-Argón en el estado alterado. Este dimero no existe en la naturaleza en estado no-alterado. El gas flúor es un halógeno y el gas argón es un gas inerte. Por tanto el dimero excitado consiste de átomos de argón y fluoruro tecnológicamente mezclados en un estado temporal altamente alterado para formar un raro gas haluro diatómico. El descenso de estas inestables moléculas (Argón-Fluoruro) a un estado estable da como resultado la emisión de un fotón de luz ultravioleta altamente energético. La longitud de onda de la emisión del dimero excitado es de 193 nm.

Nota 2: La reproductibilidad [estadística](#) de dimensiones (frecuentemente en el contexto clínico) incluyendo la testaje de instrumentación o técnicas para obtener resultados reproducibles; reproductibilidad de mediciones fisiológicas que deben de ser usadas para desarrollar normas para estimar [probabilidad](#), pronóstico o respuesta a un estímulo; reproductibilidad de ocurrencia de una condición y reproductibilidad de resultados experimentales.

tiene lugar en una atmósfera de gas argón a baja presión (1 a 10 torr) entre un par de electrodos mantenidos a un voltaje de cd de 250 a 1000 V. El voltaje aplicado ocasiona que el gas argón se descomponga en iones de argón con carga positiva y electrones. El campo eléctrico acelera los iones argón hacia la superficie del cátodo que contiene la muestra. Los átomos neutros de la muestra son expulsados entonces por un proceso llamado chisporroteo. La tasa de chisporroteo puede ser tan alta como 100 µg/min. El vapor atómico producido en una descarga luminiscente consta de una mezcla de átomos e iones que puede ser determinada mediante absorción atómica o fluorescencia o mediante espectrometría de masas.

## Atomización de muestras

Los dos métodos más comunes de atomización de muestra que se utilizan en espectrometría de absorción atómica y espectrometría de fluorescencia atómica son la atomización de llama y la atomización electrotérmica.

**Atomización de llama.** En un atomizador de llama, 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. En la llama ocurre un conjunto complejo de procesos intervencados. El primero es la desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular finamente dividido. Luego, éste se volatiliza para formar moléculas de gas. La disociación de la mayor parte de dichas moléculas produce un gas atómico. Algunos de los átomos del gas se ionizan para formar cationes y electrones. Una fracción de las moléculas, átomos e iones se excitan también por el calor de la llama para producir espectros de emisión atómicos, iónicos y moleculares.

Con tantos procesos complejos que ocurren, no es sorprendente que la atomización sea el paso más decisivo en la espectroscopia de llama y el único que limita la precisión de tales métodos.

Tipos de llamas. En la siguiente tabla se enlistan los combustibles y oxidantes comunes en la espectroscopia de llama y el intervalo aproximado de temperaturas que se logran con estas mezclas.

Propiedades de las llamas.

Combustible	Oxidante	Temperatura, °C	Velocidad de combustión máxima, cm s <sup>-1</sup>
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	2600-2800	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285

Se observa que cuando el aire es el oxidante, se logran temperaturas de 1700°C a 2400°C con varios combustibles. A estas temperaturas sólo se atomizan las muestras que se descomponen con facilidad, así que se debe usar oxígeno u óxido nitroso como oxidante para muestras más refractarias.

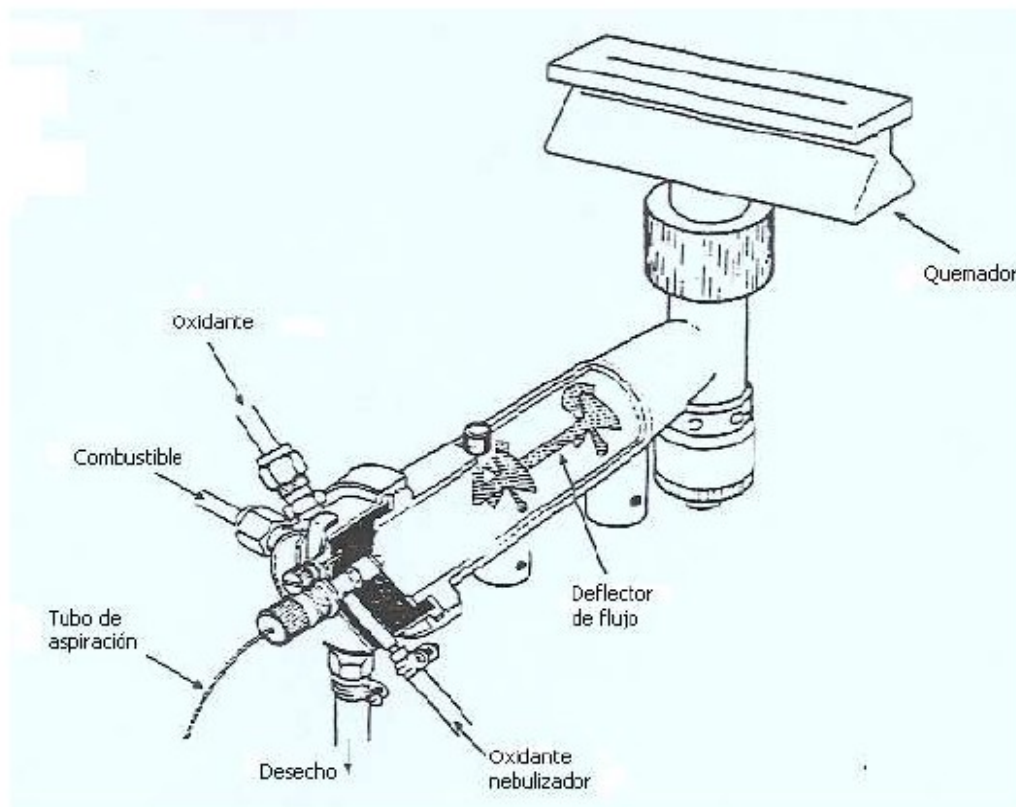
Las velocidades de combustión que se enlistan en la cuarta columna son importantes porque las llamas son estables sólo en ciertos intervalos de flujos de gas. Si el flujo de gas no excede la velocidad de combustión, la llama se propaga de regreso hacia el quemador y produce un retroceso de la llama. Cuando se incrementa el flujo, la llama sube hasta que alcanza un punto arriba del quemador donde la velocidad del flujo y la velocidad de combustión son iguales; es en esta región donde la llama es estable. A velocidades más altas, la llama sube y alcanza con el tiempo un punto en el que se desprende del quemador y lo apaga. Con estos hechos en mente, es fácil ver por qué es tan importante controlar el flujo de la mezcla combustible-oxidante, el cual depende mucho de los tipos de combustible y oxidante que se utilicen.

Estructura de la llama. Las regiones importantes de la llama incluyen la zona de combustión primaria, la región interzona y la zona de combustión secundaria, las cuales dependen de la velocidad de flujo del gas. La zona de combustión primaria en una llama de hidrocarburo es reconocible por la luminiscencia azul que surge de la emisión de banda de C<sub>2</sub>, CH y otros radicales. El equilibrio térmico no se alcanza por lo general en esta región y por lo tanto, rara vez se usa en la espectroscopia de llama.

El área interzona, que es relativamente estrecha en las llamas de hidrocarburo estequiométricas, puede alcanzar varios centímetros de altura en fuentes de acetileno-oxígeno o de acetileno-óxido nitroso ricas en combustible. Debido a que en la región interzona predominan átomos libres, es la parte de la llama que más se usa para la espectroscopia. En la zona de reacción secundaria los productos de núcleo interno se convierten en óxidos moleculares estables que son dispersados después hacia los alrededores.

Un 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. Algunas de las variables son: temperatura, composición química, absorbancia e intensidad radiante o fluorescencia. Debido a la formación de óxidos diferentes metales pueden ser cuantificados con mayor o menor sensibilidad en función de la zona que se muestra dentro de la llama del atomizador. El Cr forma óxidos muy estables por lo tanto es preferible muestrear en la parte más pequeña de la llama. La plata no se oxida fácilmente por lo tanto su absorbancia aumenta al subir en la altura de llama y nunca decae. Los instrumentos más complejos para la espectroscopía de llama están equipados con monocromadores que toman muestras de la radiación desde una región relativamente pequeña de la llama y, por lo tanto, para mejorar la señal de salida se ajusta la llama respecto a la rendija de entrada.



Quemador de flujo laminar.

Los atomizadores de llama se usan para las espectroscopias atómicas de absorción, de fluorescencia y de emisión. El aerosol, formado por el flujo de oxidante a través de la muestra, se mezcla con combustible y pasa por una serie de deflectores que eliminan todo excepto las gotas de solución más finas. Los deflectores ocasionan que la mayor parte de la muestra se reúna en el fondo de la cámara de mezcla donde se drena hacia un recipiente de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible arden entonces en un quemador ranurado que proporciona una llama de 5 a 10 cm de alto.

Los quemadores de flujo laminar producen una llama relativamente estática y una longitud de trayecto larga para llevar al máximo la absorción. Estas propiedades tienden a incrementar la sensibilidad y reproducibilidad en la espectrometría de absorción atómica.

Reguladores de combustible y oxidante. Una variable importante que requiere un control riguroso en la espectroscopia de llama es el flujo de oxidante y combustible. Es deseable variar cada uno en un amplio intervalo de modo que se puedan determinar de manera experimental las condiciones de atomización óptimas. El combustible y el oxidante se suelen combinar en cantidades estequiométricas. Sin embargo, para la identificación de metales que forman óxidos estables es deseable una llama que contenga un exceso de combustible. De ordinario, los flujos son controlados por medio de reguladores de presión de doble diafragma seguidos de válvulas de aguja en la carcasa del instrumento.

Hasta la fecha, la atomización de llama es el más reproducible de todos los métodos de introducción de muestra líquida que han sido perfeccionados para la espectrometría de absorción y fluorescencia. Sin embargo, la eficiencia de toma de muestras de otros métodos de atomización y, por lo tanto, su sensibilidad son notablemente mejores. Hay dos razones principales de la menor eficiencia de muestreo de llama. Primero, una gran porción de la muestra fluye hacia el drenaje. Segundo, el tiempo de residencia de cada uno de los átomos en la trayectoria óptica es breve ( $\sim 10^{-4}$ s).