



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Espectrometría

Objeto de Estudio N° 7

LECTURA N° 9

ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Bibliografía:

ROCHA Castro E.; PRINCIPIOS BÁSICOS DE ESP'ECTROSCOPIA; Editorial UACH, México (2000), pág 123-203.

SKOOG, D.A. James; Holler F. James; PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL, 5° ed.; Ed. McGraw-Hill (1998), págs. 219-239.

Facultad de Ciencias Químicas

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

ANTECEDENTES DE LA ESPECTROSCOPIA ATÓMICA

El término espectroscopia significa la observación y el estudio del espectro, o registro que se tiene de una especie tal como una molécula, un ion o un átomo, cuando estas especies son excitadas por alguna fuente de energía que sea apropiada para el caso.

Uno de los pioneros en la espectroscopia fue Isaac Newton, quien a principios de 1600 observó y estudió el comportamiento de la luz solar cuando esta atraviesa por un prisma. En 1831, J.F. Herschel demostró, que las sales de diferentes metales producen distintas coloraciones a la flama cuando las sales disueltas o en forma directa son puestas en contacto con ésta. Así por ejemplo la sales de calcio dan a la flama un color naranja, las de sodio un color amarillo, las de potasio un color violeta, las de cobre un verde azulado, las de estroncio un color verde amarillo, etc. Estas observaciones fueron corroboradas posteriormente por otros investigadores sugiriendo que de esta forma podría identificarse el metal formador de la sal en un compuesto químico específico.

Kirschhoff y Bunsen en 1859 ampliaron el conocimiento de la naturaleza de este fenómeno, cuando la luz colorida producida por el metal en la flama la hicieron incidir en un depósito óptico que separa la radiación emitida por el metal, de la luz solar. En éste instrumento que fue llamado espectroscopio (espectroscopio= observación del espectro) se observa que cada metal que emite radiación de diferente color, presenta líneas que aparecen en diferentes posiciones en la pantalla o campo de observación, y esto es independientemente de las condiciones en que se realiza el experimento así como de la naturaleza de la sal metálica y únicamente depende del metal. Adicionalmente, la intensidad de la línea está directamente relacionada a la concentración del elemento en solución.

De esta manera se tiene una forma inequívoca de identificar el elemento (Por la posición de sus líneas), así como una manera de identificar éste (por la intensidad de las líneas producidas).

A principios del siglo XX no se conocían todos los elementos de la tabla periódica y frecuentemente se incurría en errores, al dar por descubiertos elementos nuevos cuando en realidad eran elementos ya conocidos.

Gracias al desarrollo de la espectroscopia cuando se daba la noticia de haber encontrado algún elemento nuevo, se observaba su espectro. Si este ya coincidía con los elementos ya conocidos se descartaba la novedad del elemento, si por el contrario no coincidía con ninguno de los espectros de elementos ya conocidos la prueba era inobjetable y se consideraba uno más de la lista de elementos químicos.

Aunque las aplicaciones de la espectroscopia en el análisis cualitativo fueron casi inmediatas, su utilidad en el aspecto cuantitativo tuvo que esperar muchos años, ya que el desarrollo científico y tecnológico de ese momento era insuficiente.

A pesar de que como se ha mencionado antes, el potencial de la espectroscopia en el análisis cuantitativo era conocido desde fines del siglo pasado, su desarrollo y amplia aplicación en el análisis químico es tan reciente que apenas en 1952 tuvo desarrollo el primer equipo comercial de espectroscopia de absorción atómica para la cuantificación de metales.

Esta lentitud en la adaptación de técnicas espectroscópicas al análisis químico cuantitativo ha sido compensada por el alto grado de desarrollo que ha alcanzado en los últimos años.

ESPECTROSCOPIA MOLECULAR.- A diferencia de la espectroscopia atómica, la espectroscopia molecular tuvo un desarrollo más temprano ya que se requería de un instrumental menos sofisticado.

Bouger, Lambert y Beer encontraron las relaciones cuantitativas entre espesor de celda y concentración de la especie absorbente para una solución que absorbe radiación Visible.

Inicialmente las técnicas estuvieron limitadas a la región visible del espectro electromagnético, por lo que esta técnica espectroscópica se le llamó Colorimetría, ya que la intensidad de color está directamente relacionada a la concentración de la especie absorbente .

Posteriormente tuvo desarrollo la espectroscopia Ultravioleta, Infrarrojo, Raman, de Rayos X, Fluorescencia, etc.

Hoy en día prácticamente no existe ningún laboratorio o proceso industrial que prescindiera de las técnicas espectroscópicas. Estas técnicas pueden ser sencillos análisis colorimétricos o por el contrario, los más sofisticados equipos de computación están acoplados a estos equipos instrumentales para tener análisis más precisos y con menos límites de detección.

Las aplicaciones de la espectroscopia son innumerables. En Química Clínica, en Control de Calidad en los procesos industriales, en Análisis de Aguas Residuales y Potables, en Análisis de Tierras, en Análisis de Fertilizantes, en Medicina Forense, en Metalurgia, en Farmacia, en control de procesos industriales y en muchas otras áreas de la Ciencia y la Tecnología.

ESPECTROSCOPIA DE ATOMOS

La espectroscopia atómica se puede dividir en tres clases :

1. Espectroscopia de Emisión Atómica (EEA)
2. Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)
3. Espectroscopia de Fluorescencia Atómica (EFA)

ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN EN FLAMA.- La espectroscopia 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 los instrumentos de EEA , la flama atomiza y excita los componentes de la muestras. Estos emiten radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda que son separadas en el monocromador y la línea de interés llega al detector, al amplificador y finalmente al sistema de lectura .

Las relativamente bajas temperaturas de la flama, limitan la aplicación práctica de la EEA en flama a los elementos más fáciles de excitar, o en bajos potenciales de ionización, como son los elementos alcalinos (Li,Na,K,Rb,Cs) y los alcalinotérreos (Ca,Mg,Sr, etc.).

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN FLAMA: La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona ésta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son los similares a los de un fotómetro o espectrofotómetro de flama, excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito. Estos componentes se representan en la Figura 1.

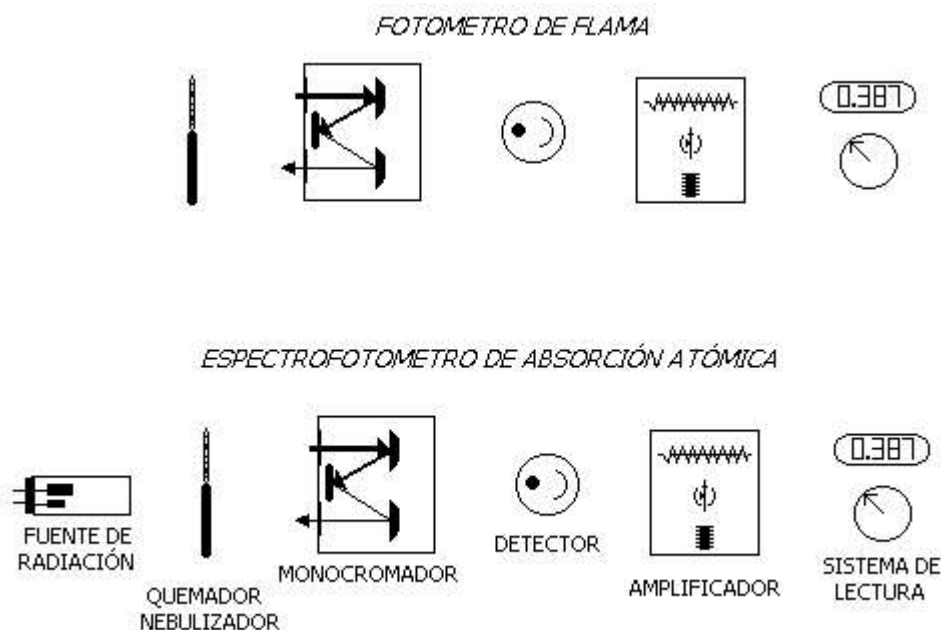


Figura 1: Componentes de un Fotómetro de Emisión de Flama y de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

COMPONENTES DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

- 1) Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.
- 2) Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Un Quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- 4) Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema.
- 5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, las señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- 6) Una amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- 7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc.

La EAA en flama es a la fecha la técnica más ampliamente utilizada (aunque cada vez más competida por la EEP) para determinar elementos metálicos y metaloides. Esta técnica tienen grandes convenientes y es de costo relativamente bajo, pudiéndose aplicar tal técnica a una gran variedad de muestras.

Acoplado un instrumento de Absorción Atómica a un horno de Grafito y a un generador de hidruros se alcanzan límites de detección hasta de ppb, lo cual lo hace indispensable en áreas como son: estudios de contaminación ambiental, análisis de alimentos, análisis de aguas potables y residuales, diagnóstico clínico, etc.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE EAA.- La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido.

Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

FUENTES DE RADIACIÓN

Una vez que han sido formados los átomos, la **flama** tiene la misma función que una celda en espectroscopia visible o Ultravioleta. Los átomos de la flama absorben radiación de acuerdo a la Ley de Beer si esta corresponde a la diferencia en energía entre los niveles energéticos de algunos de los átomos presentes, de lo contrario, la radiación pasa por la flama sin disminuir la potencia de haz como efecto de los átomos contenidos en ella.

El desarrollo de un equipo comercial de absorción atómica fue hasta principio de los cincuentas, ya que aunque su potencial se vislumbra desde fines del siglo pasado, no se sabía aún como tener una fuente de radiación para este tipo de espectroscopia.

NIVELES CUANTICOS EN ATOMOS.- Como ya ha sido mencionado con anterioridad, los átomos de los diferentes elementos tienen líneas bien definidas que corresponden a transiciones entre diferentes niveles atómicos.

Estas transiciones tienen anchos espectrales de décimas o hasta centésimas de nanómetro.

Cada elemento va a responder a la excitación de una radiación de longitud de onda muy específica ya que solo este elemento absorbe o emite tal tipo de radiación, porque esta corresponde a la diferencia en energía entre dos niveles particulares de ese átomo.

La idea de Alan Walsh, el creador de la Espectroscopia de Absorción Atómica fue la siguiente: los átomos absorben y emiten radiación de exactamente la misma frecuencia o longitud de onda, ya que absorben radiación al pasar del estado basal a un estado excitado y teóricamente emiten la misma frecuencia de radiación en el proceso inverso; por lo tanto si se tiene una fuente de excitación en donde el elemento excitado es el mismo que se va a analizar, la radiación emitida va a ser captada únicamente por el elemento que es idéntico al de la fuente luminosa. Por ejemplo: si se desea cuantificar Zn en una flama, se hace irradiar ésta con radiación emitida por átomos de Zn; ésta va a ser absorbida únicamente por los átomos de Zn que se encuentran en la flama y no por los átomos de cobre, cadmio, o níquel o algún otro elemento presente, ya que la radiación que pasa por la flama corresponde únicamente a los niveles energéticos del Zn.

LÁMPARA DE CÁTODO HUECO.- Este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámpara de cátodo hueco (LCH o HCL [Hollow Cathode Lamp]) consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar. También regularmente y cuando esto es posible el cátodo está enteramente hecho del metal a analizar.(Figura 2).

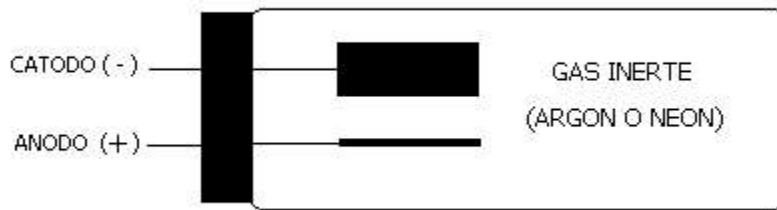


Figura 2: Lámpara de cátodo hueco.

El cátodo es la terminal negativa y el ánodo es la positiva, cuando se aplica una diferencia de potencial entre las dos terminales ocurre una serie de eventos que se muestra en la Figura 3 y que son descritos a continuación:

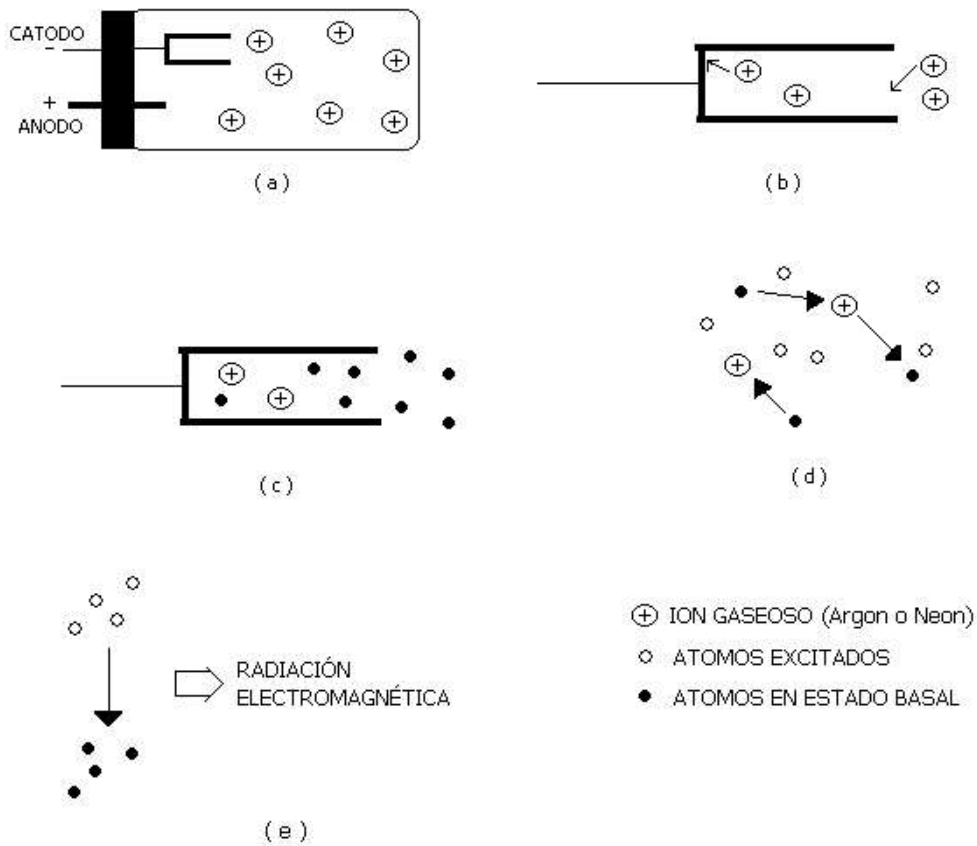


Figura 3: Eventos que ocurren en una lámpara de cátodo hueco.

1. Por efecto del voltaje aplicado entre los dos electrodos ocurre una descarga eléctrica. Si el cátodo consiste de dos electrodos paralelos o de un cilindro hueco, bajo circunstancias adecuadas la mayor parte de la descarga ocurre dentro del cátodo.
2. Estas descargas eléctricas aumentan la energía cinética y favorecen la ionización de las moléculas de gas inerte. Estas especies ionizadas requieren carga positiva, por lo cual son atraídas hacia el cátodo.
3. Al chocar los iones de gas inerte (Ar^+ en este caso) con las paredes del cátodo, son desprendidos átomos del metal de que está el cátodo o depositado sobre la superficie del mismo.
4. Después de desprenderse del cátodo, los átomos producidos son excitados por choques moleculares con los iones y átomos de argón.
5. Los átomos excitados no pueden permanecer indefinidamente en un estado de energía superior y procede el paso de emisión electromagnética.

A través de esta serie de procesos se obtiene un haz de radiación bien concentrado, ya que casi la totalidad de los eventos ocurren dentro del cátodo de la lámpara. También el resultado final es la obtención de un espectro característico del elemento del que está hecho el cátodo de la lámpara.

LÁMPARAS INDIVIDUALES Y DE MULTIELEMENTOS.- En el caso de las lámparas de cátodo hueco, es posible tener lámpara individuales de multielementos. Cuando existe la seguridad de que no hay interferencias espectrales interelementos y cuando las propiedades metalúrgicas son adecuadas para hacer la aleación necesaria se pueden construir cátodos con más de un elemento metálico. De esta forma una lámpara puede servir para determinar uno, dos, tres o hasta seis elementos. El costo de una lámpara de multielementos, es menor a la suma del costo de cada una de las diferentes lámparas individuales, desafortunadamente este tipo de lámparas tienen grandes inconvenientes, entre ellos principalmente el que el haz de radiación producido no tiene la intensidad ni la pureza espectral que proporciona una lámpara individual.

Otra gran desventaja que tienen, es que aún y cuando se emplee la lámpara para determinar un solo elemento, los elementos concomitantes también se están gastando sin obtener provecho de ellos.

Para elegir entre una lámpara de cátodo hueco individual y una de multielementos deben considerarse factores como: frecuencia de uso, grado de exactitud requerida en los resultados, presupuesto de laboratorio, etc.

LÁMPARA DE DESCARGA SIN ELECTRODOS.- Las fuentes de radiación de este tipo tienen la misma finalidad que las lámparas de cátodo hueco, solo que la forma de excitación de los átomos emisores de radiación es diferente.

La lámpara de descarga sin electrodos se construyen colocando una pequeña cantidad de una sal del elemento metálico (generalmente un yoduro), o el elemento metálico mismo si así es más conveniente, en un recipiente de cuarzo, el cual previamente se ha sometido al vacío antes de sellarse. Posteriormente, esta ampollita de cuarzo se coloca dentro de un cilindro de cerámica el cual está acoplado a un generador de radiofrecuencia.

Cuando la lámpara se enciende se forma un campo de microondas el cual causa la volatilización y la excitación de algunos átomos del elemento depositado en la cápsula de cuarzo de la lámpara y así se forma el haz de radiación del elemento específico a determinar. La Figura 4 es esquemática de una lámpara de este tipo.

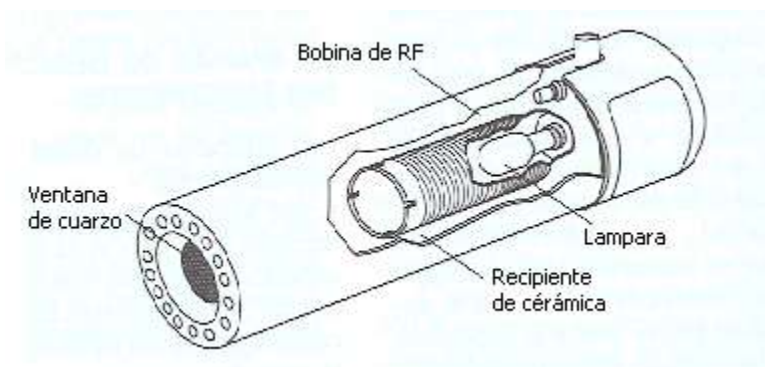


Figura 4: Lámpara de descarga sin electrodos.

COMPARACIÓN ENTRE LÁMPARAS DE CÁTODO HUECO Y LÁMPARAS DE DESCARGA SIN ELECTRODOS.- Las lámparas de cátodo hueco fueron las primeras empleadas y en la actualidad son las más ampliamente utilizadas. Se pueden construir lámparas de éste tipo para prácticamente todos los elementos determinables por EAA y la mayoría de ellos están disponibles en lámparas individuales o multielementos, lo cual da cierta elasticidad en su uso. Y las de descarga sin electrodos solo son fabricadas para elementos individuales.

Las lámparas de descarga sin electrodos requieren de una fuente de poder para producir la radiofrecuencia. Este equipo adicional y el mayor costo de las lámparas es una de las grandes desventajas de esta fuente de radiación. Como contraparte se tienen las grandes ventajas de una mayor durabilidad, así como una señal más intensa y más estable en este tipo de lámparas. Comercialmente están disponibles solo para algunos elementos como: As, Bi, Cd, Cs, Ge, Hg, K, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Tl y Zn.

Aunque también hay disponibles lámparas de cátodo hueco para estos elementos, las de descarga sin electrodos son muy superiores en todos los aspectos espectroscópicos. Obsérvese que los elementos de la lámpara de cátodo hueco disponibles corresponden a elementos de alta volatilidad, lo que es necesario, ya que la radiofrecuencia solo puede evaporar elementos de bajos puntos de ebullición, lo cual también desde luego es una limitante.

Es necesario hacer notar que los dos tipos de lámparas son susceptibles de “fundirse” si el voltaje con que se opera la lámpara es mucho mayor al recomendado. También la vida de las lámparas es de amperes-hora, por lo que después de un cierto tiempo esta se

desgasta y su intensidad llega a un valor en el cual ya no es posible su uso con resultados confiables. En las lámparas de cátodo hueco se recomienda emplear un valor ligeramente menor a la corriente de operación indicada; a medida que se desgasta la lámpara con el uso y el tiempo, se incrementa esta corriente hasta llegar a la corriente de operación máxima, después de lo cual se debe tener atención en las cualidades de la lámpara para reponerla en caso necesario.

NEBULIZADOR

Cuando una solución acuosa de sales inorgánicas disueltas es aspirada y dirigida hacia una flama, en esta ocurre una serie de eventos que conducen a la formación de átomos en la misma.

El quemador de premezclado o de flujo laminar mostrado en la Figura 5 tiene la siguiente secuencia de pasos en su operación: inicialmente la muestra líquida (en la cual están disueltos los componentes en forma de iones positivos y negativos) debe ser conducida al quemador. Para esto se hace uso del efecto **Venturi**. Este efecto se crea cuando el oxidante (por ejemplo aire) se introduce a través de un tubo diseñado se manera tal que se genera un vacío lo cual produce la succión de la muestra líquida a través del tubo capilar.

Este mismo efecto Venturi favorece la formación de pequeñas gotas en forma de rocío, cuando la solución se hace impactar sobre un cuerpo sólido de diseño y geometría adecuada. El combustible necesario, (generalmente acetileno) se introduce directamente a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional.

Debido a que el oxidante que se introduce a través del nebulizador para el efecto Venturi no es suficiente para una adecuada combustión, el resto requerido se introduce también a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional. El resultado es que el quemador lleva finalmente una mezcla oxidante (aire) y combustible (acetileno) que transportan pequeñas gotas de rocío de la muestra aspirada.

Otras de las líneas conectadas a la cámara del nebulizador es el tubo de drenaje. La finalidad de este es desechar las gotas que por su tamaño grande condensan en el deflector de flujo o esfera de impacto.

La eficiencia y el grado en que la solución aspirada forma pequeñas gotas de rocío es sumamente importante ya que la reproductibilidad y la sensibilidad de esta técnica depende en gran parte de este paso en la operación del nebulizador.

Las pequeñas gotas formadas, son arrastradas por el flujo de gases (oxidante y combustible) que también entran a la cámara de mezclado del nebulizador y que sustentan la reacción de combustión en el quemador. Únicamente las partículas que tienen tamaños menores de 10 μm , lo que representa solo una pequeña fracción del volumen de muestra aspirada llega finalmente al quemador, más del 90% de la solución es desechada a través de un tubo de drenaje en que el nebulizador tiene para este fin.

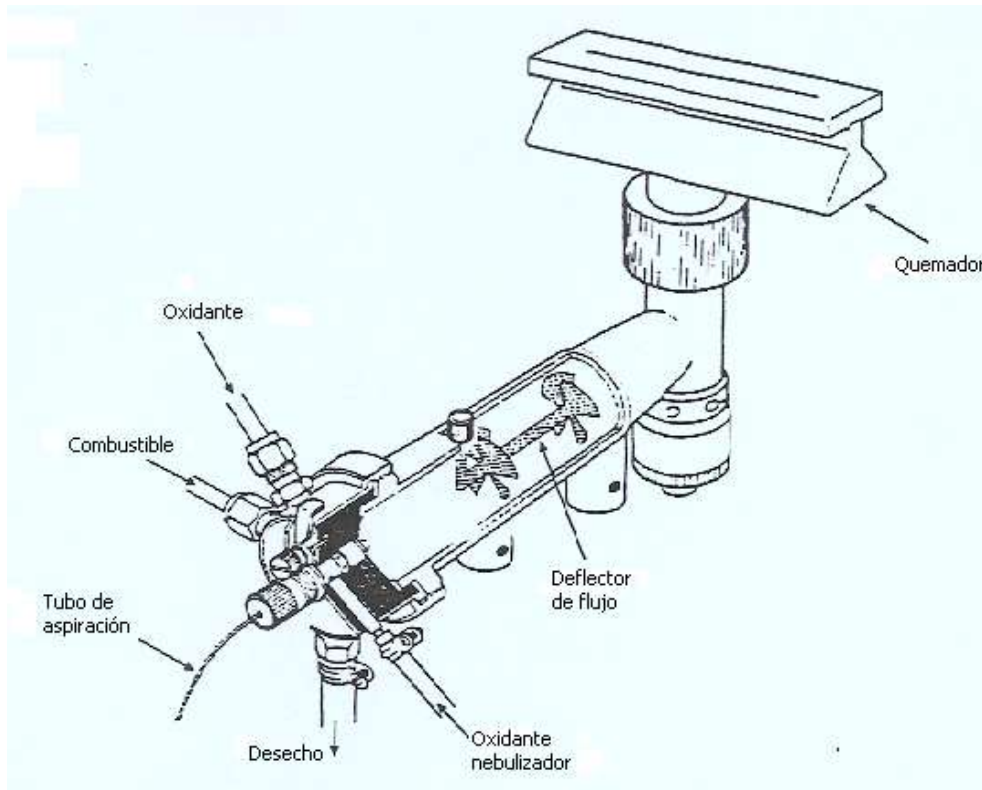


Figura 5: Quemador-Nebulizador de premezclado o de flujo laminar.

La intención de esto es evitar que partículas demasiado grandes alcancen el quemador. Cuando esto ocurre, debido a que el tiempo de residencia de la gota en la parte más caliente de la flama es de únicamente milésimas de segundo, si la gota es demasiado grande, no se alcanzan a formar átomos a partir de esta, y es muy probable que se originen falsas absorbancias y que la flama sea demasiado ruidosa tanto desde el punto de vista audible como electrónico.

QUEMADOR

Con las gotas de solución que alcanzan a llegar al quemador ocurren los siguientes eventos:

1. El solvente es vaporizado y se forman los cristales de las sales metálicas que originalmente se encontraban en solución como iones positivos y negativos. La naturaleza de las sales formadas dependen principalmente de la constante de producto de solubilidad del compuesto que cristaliza.
2. Una vez formadas las sales, estas son descompuestas por efecto de la temperatura. Y el elemento es reducido al estado metálico sólido.

3. Posteriormente el metal pasa del estado líquido al estado gaseoso y finalmente se tiene en un vapor atómico que es capaz de absorber radiación de longitudes de onda bien definidas.
4. Si la temperatura es lo suficientemente alta y/o el elemento metálico es de bajo potencial de ionización, parte de los átomos del elemento pierden uno o más de sus electrones y se ioniza parcialmente. Esto no es conveniente ya que la ionización es una interferencia en EEA.

Este proceso que se lleva a cabo en la flama está representado en la Figura 6.

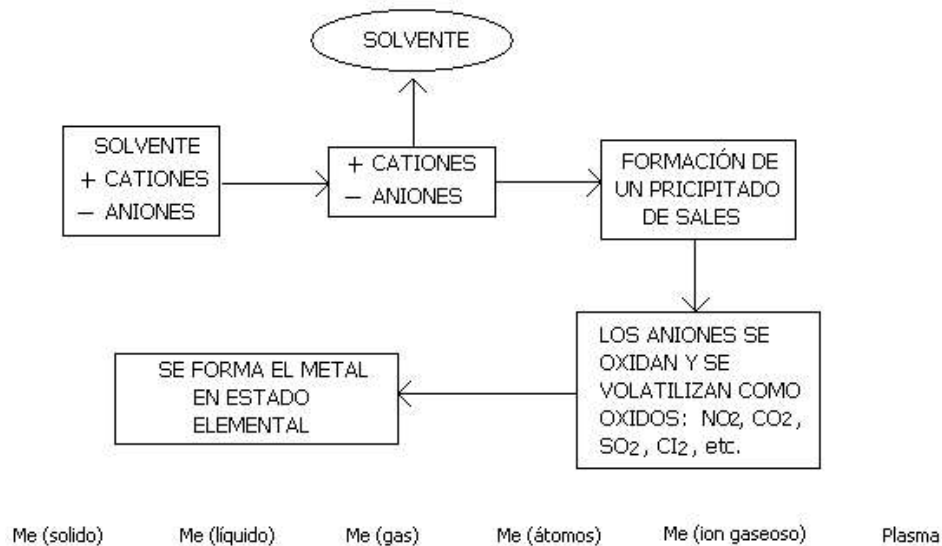


Figura 6: Secuencia de eventos que se llevan a cabo en un quemador.

TIPOS DE QUEMADORES.- Existen dos tipos de arreglos nebulizador/quemador; de premezclado o flujo laminar y de consumo total. El quemador de premezclado es el que se utiliza más ampliamente en los modernos equipos de EAA. Este tipo de arreglo es el representado en la Figura 5 y se le llama de premezclado, debido a que el oxidante y el combustible se combinan en la cámara del nebulizador y llegan como una mezcla al quemador. El flujo de la mezcla gas/aerosol, es el tipo de flujo laminar, por lo que también se le llama quemador de flujo laminar. En este tipo de nebulizador, como ya se ha mencionado con anterioridad, solamente un pequeño volumen de muestra (las gotas de rocío más pequeñas) llega al quemador y el resto se vierte hacia el drenaje.

El quemador de consumo total o quemador de inyección directa, es aquel en el cual el total de la muestra aspirada se hace llegar a la flama. Aunque aparentemente este tipo de quemador es superior al de premezclado, por no desperdiciar nada de muestra, se tienen

una serie de desventajas con este quemador de consumo total, que lo hacen objetable. Las principales desventajas son: que se produce mucho ruido, hay radiaciones emitidas por efecto de la flama y la señal es muy inestable. La ventaja aparente de tener una señal más intensa al tener una mayor cantidad de muestra en el quemador, es contrarrestada por el hecho de que en el flama no se alcanza la secuencia de pasos necesarios para la atomización, por el tamaño relativamente grande de las gotas que llegan al quemador, y estas partículas no volatilizadas desestabilizan el entorno de flama.

La principal desventaja del quemador de premezclado es la posibilidad de un “flashback”, anglicismo que tal vez podría ser traducido como “regreso de flama”. El flashback se origina cuando la combustión de la mezcla oxidante/combustible se presenta en un lugar indeseado (generalmente en la cámara del nebulizador), y se produce una explosión. Para evitar el flashback es necesario procurar mezclar los gases en la porción adecuada y en el orden indicado; muy importante es evitar que la ranura de la cabeza del quemador se tape por la acumulación de sales de las soluciones aspiradas.

TIPOS DE FLAMAS.- Aunque a lo largo del desarrollo de la EAA se han utilizado diferentes combinaciones de gases para producir la reacción de combustión en el quemador (ejemplo: oxígeno-acetileno, aire-hidrógeno, oxígeno-hidrógeno, etc.), las únicas combinaciones que hoy en día se emplean con fines prácticos son las flamas: aire-propano, aire-acetileno, óxido nitroso-acetileno.

En esta figura se encuentra el símbolo del elemento a determinar, e inmediatamente abajo la o las líneas recomendadas para su análisis (en nanómetros). Las flamas recomendadas aparecen en la parte inferior de cada elemento y tiene el siguiente significado: 0, no requiere flama; 1, flama aire-acetileno; 1+, flama aire-acetileno, rica en combustible; 2, flama aire-propano; 3, flama acetileno-óxido nitroso.

En el caso de los elementos alcalinos se tiene el problema de que se ionizan fácilmente en flamas de alta temperatura, como aire-acetileno lo cual es una interferencia en la EAA. Para esto se utiliza un supresor de ionización, o se emplea una flama de menor temperatura, como lo es la flama de aire-propano y se determina el elemento por Espectroscopia de Emisión de Flama.

Los métodos para evitar la ionización excesiva son: usar un supresor de ionización, una flama apropiada, la energía adecuada de la lámpara y que el analito no se encuentre en exceso.

debe a que si el número de partículas sólidas que llegan al quemador es demasiado grandes es posible que no ocurra en forma completa todos los pasos que producen la descomposición de las partículas que se encuentran en solución.

- 3. INTERFERENCIA POR TRASLAPAMIENTO DE BANDAS MOLECULARES.-** Por matriz de la muestra se entiende todo lo que acompaña al analito; el entorno en que se encuentra éste. Por ejemplo: en una muestra de agua, la matriz es el agua y todos los demás sólidos disueltos y en suspensión que se encuentran en la misma. El analito, es el elemento que se va a cuantificar.

Se dice que la matriz es muy compleja ya que tiene gran cantidad de componentes químicos y de sólidos disueltos y/o en suspensión. La interferencia por bandas moleculares ocurre cuando la matriz tiene en cantidades grandes, compuestos moleculares sumamente complejos; por ejemplo: una muestra de orina o de sangre. Al quemarse la muestra en la flama, los componentes orgánicos que se encuentran en la matriz de la muestra producen compuestos y radicales que son potenciales absorbedores de radiación electromagnética. Si las bandas de absorción de estos compuestos caen dentro del rango de la línea de absorción del elemento a determinar, se tendrá una interferencia de tipo espectral, ya que se registrará una falsa absorbancia.

INTERFERENCIAS NO ESPECTRALES

Las interferencias no espectrales son aquellas que causan errores y que pueden dar origen a lecturas mayores o menores a los valores normales. Las interferencias de este tipo son las que se detallan a continuación:

- 1. INTERFERENCIA POR IONIZACIÓN.-** Como ya se ha mencionado con anterioridad, en la flama ocurren una serie de eventos que conducen a la formación de átomos a partir de compuestos en solución, sin embargo, cuando la temperatura de la flama es muy alta y/o el elemento pierde fácilmente uno o más de sus electrones más exteriores ocurre la ionización.

La ionización es indeseable debido al error que causa en las lecturas del analito.

Considérese el caso del Sodio atómico y del Sodio ionizado; en este último caso el

Sodio ha perdido su electrón más externo y se encuentra cargado positivamente. Espectroscópicamente las dos formas de Sodio son completamente diferentes por lo que al hacer incidir radiación de longitud de onda específica esta será absorbida por Sodio atómico más no por el sodio ionizado, ya que los niveles energéticos de este son diferentes. Obviamente esto conlleva a una subestimación en la lectura del analito. La ionización se presenta en los alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y algunos otros elementos de bajos potenciales de ionización.

- 2. INTERFERENCIA POR PROPIEDADES FISICAS DE LAS SOLUCIONES.-** Para que dos soluciones de la misma concentración den iguales lecturas de absorbancia deben

tener la misma velocidad de aspiración hacia la flama y la proporción de líquido aspirado que finalmente llega al quemador debe ser constante. Considérese por ejemplo que se va a determinar contenido de calcio en una miel. Lógicamente la muestra sin diluir no puede ser aspirada directamente, ya que no puede ser succionada a través del capilar del nebulizador. Si esta es diluye se puede lograr que la muestra sea aspirada, pero al emplearse estándares de calcio preparados con alguna sal de calcio y agua destilada, la proporción de solución aspirada que llega al quemador es diferente en muestras y estándares. Para corregir por este efecto se emplea la técnica de adición de estándar con la finalidad de homogenizar las propiedades físicas de estándares y muestras.

3. **INTERFERENCIAS POR VOLATILIZACIÓN DE SOLUTO.**- el solvente que acompaña al analito y de más sales, es evaporado en la cámara de nebulización o inmediatamente después de que ha alcanzado la flama, por lo que ocurre en la parte más baja del quemador la formación de partículas sólidas que posteriormente se descomponen hasta la formación de átomos y entidades más simples. Posteriormente a la solvatación y formación de partículas sólidas, ocurre la descomposición de las sales y la formación de átomos. Esto no siempre ocurre así, cuando las sales formadas son de carácter **refractario**, esto es resisten la descomposición a átomos y entidades más simples si la temperatura no es lo suficientemente alta. La formación de entidades químicas de resistencia a la volatilización en flamas comunes originan interferencias, ya que no permiten que el analito sea atomizado eficientemente.

INSTRUMENTACIÓN EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

INSTRUMENTOS DE UN SOLO HAZ.- Un instrumento típico de haz sencillo consiste de una lámpara de cátodo hueco, una lámpara de deuterio para corrección por absorción atómica, un modulador (chopper), un atomizador, un monocromador y un transductor (Figura 8).

Este instrumento es utilizado y está basado en los mismos principios teóricos que un espectrofotómetro convencional. Primero se aspira el blanco y se ajusta la lectura a 100% de Transmitancia; posteriormente se aspira la muestra problema y se hace la lectura de absorbancia o transmitancia.

La radiación de la lámpara de deuterio pasa en forma alterna con la radiación de la lámpara de cátodo hueco, para que el detector perciba alternadamente las dos señales. El chopper o cortador, consiste de cuadrantes huecos y cuadrantes con espejos, y es el mecanismo a través del cual es posible que el detector reciba en forma alterna la señal de la lámpara de cátodo hueco y la de la lámpara de deuterio, con respecto al tiempo y compara las dos absorbancias.

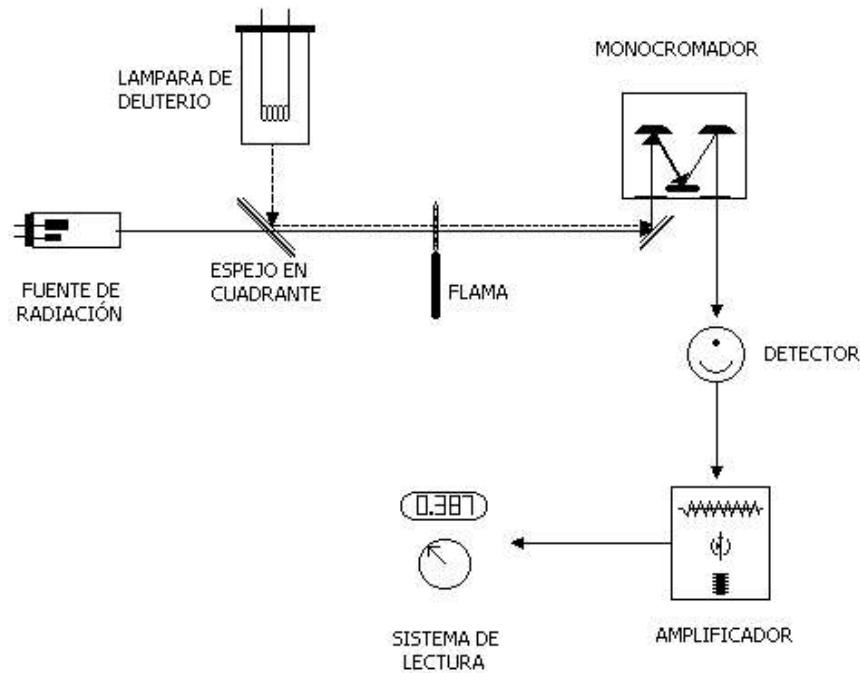


Figura 8: Instrumento típico de haz sencillo, con lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica.

INSTRUMENTOS DE DOBLE HAZ.- En un instrumento de doble haz, la radiación emitida por la fuente es dividida por un modulador con espejos. Este consiste de una pieza circular con secciones alternadas de espejo y partes huecas; esta pieza está girando, de manera que el haz de la fuente pasa alternadamente por el hueco del modulador y llega a la flama o choca con una sección de espejo del mismo y es reflejado.

Estos dos haces son recombinados en un espejo especial (half-silvered mirror) pasan a través de un monocromador y finalmente la señal es enviada por medio de un fotomultiplicador. Esta señal recibida por el sistema de lectura es la relación entre la señal de referencia y la señal de la muestra misma. Aún y cuando no se encuentre la lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica, el instrumento de doble haz la puede contener como accesorio opcional. La Figura 9 es representativa de un instrumento de doble haz

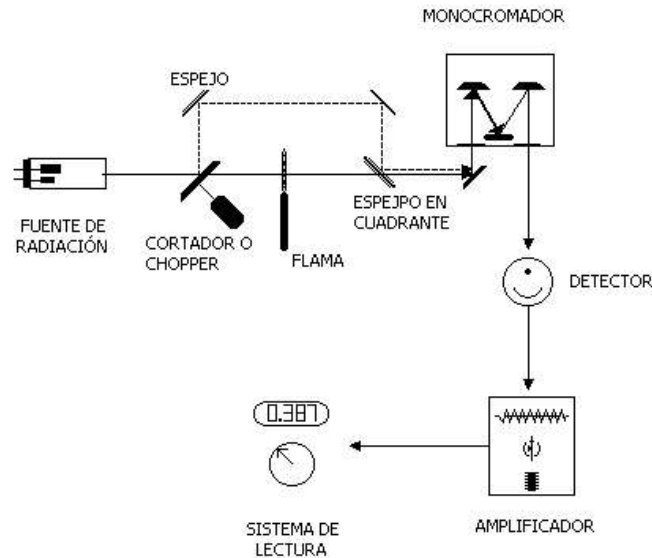


Figura 9: Diagrama esquemático de un instrumento de doble haz.

ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cuantitativo en espectroscopia de absorción atómica es semejante al realizado en espectroscopia UV y Vis. Para esto se prepara una serie de estándares y se hace una curva de calibración con base a esta gráfica se determina la concentración de las soluciones problema.

TÉCNICA DE ADICIÓN DE ESTÁNDAR.- Como se mencionó con anterioridad, las propiedades físicas de la solución que se aspira al quemador deberán ser similares entre muestras problema y soluciones estándar, ya que de lo contrario la eficiencia en atomización de la solución será diferente y esto conducirá a resultados erróneos. Para corregir por este posible efecto se utiliza la técnica de adición de estándar. Esta técnica consiste en agregar volúmenes iguales de solución problema a muestras estándar de conocida pero diferente concentración del elemento a determinar. Otra técnica diferente consiste en agregar a volúmenes iguales de muestra, cantidades variables de estándar de una misma concentración. Existe aún más variaciones, pero todas ellas están encaminadas a homogenizar las propiedades físicas de las soluciones que se aspiran al quemador.

APLICACIONES TÍPICAS.- La espectrofotometría de absorción atómica ha desplazado casi completamente a la fotometría de flama, debido a que esta última es más susceptible de interferencias y la sensibilidad en ambos métodos es similar. La mayor aplicación de la fotometría de flama es en la detección de Sodio y Potasio. Por EAA es posible determinar más de 70 elementos. La espectroscopia de fluorescencia atómica es más sensible que estas dos técnicas espectroscópicas, sin embargo, requiere de fuentes de radiación más intensas. Esta técnica produce mayores efectos de interferencia y este es otro factor limitante de la fluorescencia atómica.