

Espectroscopia de absorción atómica (AA)

La **espectroscopia de absorción atómica** (a menudo llamada AA) es un método instrumental de la Química analítica que determina una gran variedad de elementos al estado fundamental como analitos.

Descripción

Es un método instrumental que está basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente un nebulizador pre-quemador (o cámara de nebulización) para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es

desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por una Lámpara de Cátodo hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL). Normalmente las curvas de calibración no cumplen la Ley de Beer-Lambert en su estricto rigor.

La temperatura de la llama es lo bastante baja para que la llama de por sí no excite los átomos de la muestra de su estado fundamental. El nebulizador y la llama se usan para desolvatar y atomizar la muestra, pero la excitación de los átomos del analito es hecha por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diversas longitudes de onda para cada tipo de analito.

En AA la cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito existente en la muestra. Hoy día se utiliza frecuentemente una mufla de grafito (u horno de grafito) para calentar la muestra a fin de desolvatarla y atomizarla, aumentando la sensibilidad.

El método del horno de grafito puede también analizar algunas muestras sólidas o semisólidas. Debido a su buena sensibilidad y selectividad, sigue siendo un método de análisis comúnmente usado para ciertos elementos traza en muestras acuosas (y otros líquidos). Otro método alternativo de atomización es el Generador de Hidruros.

Atomización con llama

En un atomizador con llama la disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante mezclado con el gas combustible y se transforma en una llama donde se produce la atomización. El primer paso es la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego, la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico.

Como primer paso, naturalmente, es necesario obtener una disolución de la muestra, por ejemplo mediante fusión con peróxidos o por digestión ácida.



Equipo de Absorción Atómica (AA) asociado a un Generador de Hidruros.

Tipos de llama

Combustible	Oxidante	Temperatura	Vel. de Combustión
Gas LP	Aire	1700-1900	39-43
Gas LP	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

Estructura de llama

Las regiones más importantes de la llama son la zona de combustión primaria secundaria y zona interconal, esta última es la zona más rica en átomos libres y es la más ampliamente utilizada.cfb

Perfiles de temperatura

La temperatura máxima se localiza aproximadamente 1 cm por encima de la zona de combustión primaria

Atomizadores de llama

El aerosol formado por el flujo del gas oxidante, se mezcla con el combustible y se pasa a través de una zona de flectores que eliminan las gotitas que no sean muy finas. Como consecuencia de la acción de estas, la mayor parte de la muestra se recoge en el fondo de una cámara y se drena hacia un contenedor de desechos. El aerosol, el oxidante y el combustible se quemar en un mechero provisto de una ranura de 1 mm o 2 de ancho por 5 ó 10 mm de longitud. Estos mecheros proporcionan una llama relativamente estable y larga, estas propiedades aumentan la sensibilidad y la reproducibilidad.

Reguladores de combustibles y oxidantes

Los caudales de oxidante y combustible constituyen variables importantes que requieren un control preciso es deseable poder variar cada uno de ellos en un intervalo amplio para poder encontrar experimentalmente las condiciones óptimas para la atomización

Características del funcionamiento de los atomizadores de llama

Señal de salida

La señal del detector aumenta al máximo algunos segundos después de la ignición y cae rápidamente a cero cuando los productos de atomización salen fuera.

Atomización en vapor frío

La técnica de vapor frío solamente aplicable a la determinación de mercurio ya que es el único elemento metálico que tiene una presión vapor apreciable a temperatura ambiente.

Fuentes de radiación

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente muy específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas (de 0,002 a 0,0005 nm) y las energías de transición electrónica son específicas de cada elemento

Lámpara de cátodo hueco

Este tipo de lámparas consiste en un ánodo de wolframio y un cátodo cilíndrico cerradas herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón / argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo esta constituido con el metal cuyo espectro se desea obtener, o bien, sirve de soporte para una capa de dicho metal. Una parte de estos átomos se excitan con la luz que pasa a través de ellos y, de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes del vidrio. La configuración cilíndrica del cátodo tiende a concentrar la radiación en una región limitada del tubo metálico, este diseño aumenta la probabilidad de que la redepositación sea en el cátodo y no sobre la pared del vidrio.

Instrumentos de haz sencillo

Consiste en una fuente de cátodo hueco, un contador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador, un espectrofotómetro sencillo de red de difracción y un detector. El haz de luz proveniente de la fuente pasa directamente a través de todos los componentes del instrumento hasta llegar al detector.

Instrumentos de doble haz

Básicamente consta de las mismas partes que el sistema de haz sencillo, sólo que el haz que proviene de la fuente de cátodo hueco se divide mediante un contador reflejante y un divisor de haz, una mitad pasa a través de la llama y la otra es enviada por un paso óptico interno. Los dos haces se encuentran nuevamente en el mismo camino óptico mediante un espejo semiplatado o recombinador antes de entrar al monocromador.

Monocromadores

Existen diversas combinaciones y distribuciones de los componentes ópticos dentro de un monocromador que buscan optimizar la calidad del espectro generado. Las más comunes son las denominadas, prisma de Nicoll o el de Litrow y Zerny-Turner para sistemas convencionales con redes de difracción holográficas. También se están comenzando a utilizar monocromadores con redes Echelle.

Detectores

El detector es el dispositivo encargado de captar la señal óptica proveniente del monocromador y transformarlo en una señal electrónica capaz de ser convertida en un valor legible. El más común es el fotomultiplicador, tubo de vacío provisto de placas fotosensibles que recibe los fotones, los convierte en impulsos electrónicos y multiplica hasta obtener la suficiente intensidad eléctrica. En años recientes se están utilizando también los detectores de estado sólido CCD, de alta sensibilidad asociados a los monocromadores Echelle.

Interferencias

Se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulte imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito. Dado que las líneas de emisión de las fuentes de cátodo hueco son muy estrechas es rara la interferencia debida a la superposición de las líneas, para que exista esta interferencia la separación entre las dos líneas tiene que ser menor a $0,1 \text{ \AA}$. Algunos instrumentos poseen Slit (rendija) y monocromadores muy finos que pueden discernir en $0,1 \text{ nm}$ de diferencia. Algunas matrices presentan señal de ruido que se elimina con el background del instrumento permitiendo resultados

Formación de compuestos poco volátiles

El tipo más común de interferencia es el producido por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen así su velocidad de atomización lo que origina resultados menores a los esperados.

Tecnologías derivadas, ICP (Inductively Coupled Plasma)

Actualmente, las tecnologías de espectroscopia atómica están tendiendo a migrar de la "absorción" AA a la "emisión". Esta tecnología es llamada Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente ó ICP por sus siglas en inglés. que da uso a otros tipos de descargas eléctricas, llamadas plasmas, estas fuentes han sido usadas como fuentes de atomización / excitación para AA. Estas técnicas incluyen el plasma inductivamente acoplado y el plasma acoplado directamente.

Neumática requerida

El plasma es generado por el gas argón que es el comburente y el gas nitrógeno que es un carrier o gas de purga, adicionalmente es asistido por un gas de corte axial que es aire. El Gas Argón debe ser 99.996% mínimo de pureza y el gas de purga no menos de un 9.9999% de pureza. El gas Argón fluye dentro del equipo a razón de unos 20-25 L/min y el de purga a 5 L/min. El gas de corte debe fluir a 25 L/min.

Sistema de enfriamiento

El acoplamiento se produce generando un campo magnético pasando una elevada corriente eléctrica de alta frecuencia a través de una espiral (RF Coil) de inducción enfriada con un sistema Chiller. El nucleo del oscilador se calienta enormemente generando unas 6.600 Btu/hora, esto requiere un sistema que mantenga el detector, el inductor y el oscilador en temperaturas de $-8 \text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente la temperatura ambiente debe ser de $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ para evitar las incomodas reiniciaciones cuando el oscilador varía en $1 \text{ }^\circ\text{C}$ su temperatura de trabajo.

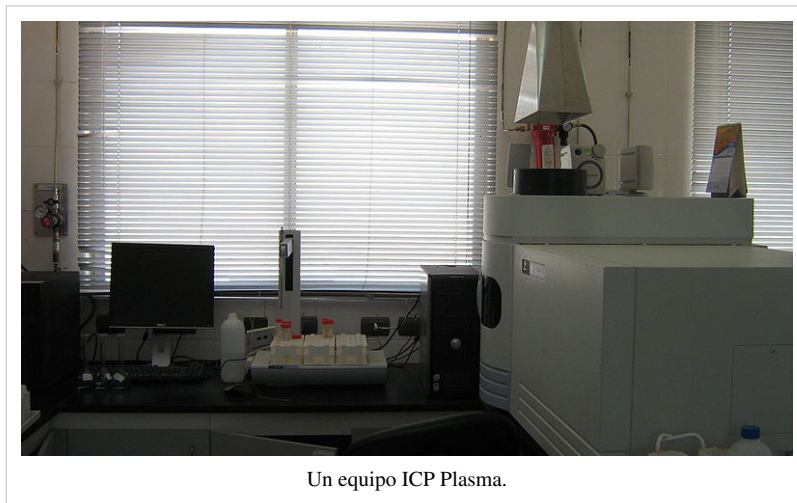
Características de la antorcha plasmática

El ICP permite analizar por efectos de ionización en elevadas temperaturas de plasma ($8.000 \text{ }^\circ\text{K}$) inducido en campo magnético de argón casi la totalidad del sistema periódico exceptuando sodio, potasio y gases nobles. El generador de hidruros usado en espectroscopía de AA no es necesario en esta técnica, aunque algunos espectroscopista que desean trabajar a concentraciones muy reducidas del orden de los microgramos lo usan.

Nebulizadores

La forma geométrica de los nebulizadores usados en ICP son diversos y dependen del fabricante, en general son cámaras asociadas al sistema del inyector, y este esta solidario a la antorcha plasmática y operan por efecto Venturi cuando el gas argón es introducido a gran velocidad por un tubo capilar. Las cámaras spray pueden ser de vidrios (ciclónicas-Gemcone)) o de PVC (cámaras tipo Scott o MEINHARD de flujo cruzado) dependiendo de la cantidad

de sólidos disueltos que presente la matriz del analito.



Fundamentos

El fundamento del método es analógicamente parecido a la técnica AA, el plasma recalentado es inducido en un campo magnético y se forma una antorcha plasmática que es espectroscópica ya sea axial o radialmente.

Se puede generar un plasma acoplado por inducción al dirigir la energía de un generador de frecuencia de ondas de radio hacia un gas apropiado, comúnmente argón ICP.

Este inductor genera rápidamente un campo magnético oscilante orientado al plano vertical (axial o perpendicular) de la espiral. La ionización del gas argón entrante se inicia con una chispa de la llamada espiral de Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados luego interactúan con el campo magnético fluctuante. Esto genera energía suficiente para ionizar átomos de argón por excitación de choque.

Los electrones generados en el campo magnético son acelerados perpendicularmente hacia la antorcha. A altas velocidades, los cationes, aniones y electrones conocidos como corriente turbulenta (Corriente de Eddy), colisionarán con los átomos de argón para producir **mayor ionización**, lo que produce un gran aumento de temperatura.

En 2 microsegundos, se crea un estado estable con alta densidad electrónica. Se produce plasma en la parte superior de la antorcha. La temperatura en el plasma varía entre 6000-10000 K, usualmente 8.000 K. Una larga y bien definida cola emerge desde la parte superior de la antorcha. Esta antorcha de alta intensidad luminosa es la fuente espectroscópica que permite la técnica analítica. La misma contiene todos los átomos del analito y los iones que fueron excitados por el calor del plasma. Las ventajas analíticas del ICP -Plasma Acoplado por Inducción yace en su capacidad de analizar una gran cantidad de analitos en un período corto con muy buenos límites de detección para la mayoría de los elementos.

Los elementos pueden ser analizados en forma axial para bajos límites de concentración, o radial para elevadas concentraciones. La variante de análisis axial está definida en el área del óptico perpendicular a la antorcha.

Óptica

El monocromador o sistema de esillos es parte de la propiedad del constructor del equipo y su performance hace la diferencia entre una y otra marca; pero en general, estos sistemas que vienen sellados dentro de un habitáculo cuentan con una serie de espejos de transferencia óptica, que son los primeros elementos que reciben los haces ópticos de la antorcha. Estos son reflejados en lentes colimadores que los desvían a un prisma que difracta en sus respectivas longitudes de onda y luego pasan por rendijas y de ahí son recibidos por otro lente colimador que los envía al detector.

Versatilidad analítica

El **ICP** permite realizar un barrido simultáneo o secuencial según el tipo de construcción entregando un reporte analítico en solo minutos, a diferencia del proceso analítico del AA que es muy laborioso. Asimismo permite construir curvas de calibración a mayores o menores concentraciones del analito obteniendo excelentes correlaciones concentración versus intensidad (medidos en cuentas por segundo). No requiere de cambio de lámparas, solo ajustes del monocromador cada cierto tiempo. Las longitudes de onda que se manejan dentro del sistema permite una resolución de hasta 0.5nm.

Otra derivación es el **ICP-Masa** que es una variante de uso investigativo que adiciona un detector de masa a la salida de la antorcha. Su uso está limitado a la investigación.

Enlaces externos

- Artículo sobre la espectrometría de absorción atómica en Espectrometria .com ^[1]

Referencias

[1] http://www.espectrometria.com/espectrometra_de_absorcin_atmica

Fuentes y contribuyentes del artículo

Espectroscopia de absorción atómica (AA) *Fuente:* <http://es.wikipedia.org/w/index.php?oldid=42504802> *Contribuyentes:* 4lex, Agualin, Airunp, AristidesCh, Arona, Aristides, Bostok I, Damifb, Diegusjaimes, Eliand, GermanX, Gmelean, Kojie, Mampato, Matdroses, Neodop, Penarc, Rankawito, Rizobio, Rogerman3599, Rosarinagazo, Siabef, Taichi, Tano4595, Tgobamg, 39 ediciones anónimas

Fuentes de imagen, Licencias y contribuyentes

Archivo:ANTOFAGASTA-1 041.JPG *Fuente:* http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Archivo:ANTOFAGASTA-1_041.JPG *Licencia:* Public Domain *Contribuyentes:* User:Mampato

Archivo:Antofagasta 3 013.JPG *Fuente:* http://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Archivo:Antofagasta_3_013.JPG *Licencia:* Public Domain *Contribuyentes:* Mampato

Licencia

Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported
<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>
