

Tema 8. Espectroscopia atómica con llama

y técnicas relacionadas

(Instrumental analysis

Ed. Allyn Bacon Inc.

1ª Ed. Baner, Christian, Oreilly

2ª Ed. Christian, Oreilly)

Contenido:

- Principios de la absorción y emisión atómica
- Fundamentos teóricos
- Instrumentación
- Interferencias
- Aplicaciones
- Espectroscopia atómica por calentamiento electrotérmico
- Espectroscopia de fluorescencia atómica

Este tipo de técnicas ocupan tres modalidades:

- Absorción atómica
- Fluorescencia atómica
- Emisión atómica

Esta dirigida a los análisis de trazas de elementos metálicos. Las trazas pueden producir importantes cambios en las propiedades de las muestras.

Estas técnicas aparecieron en los años 50. Se empieza a tomar conciencia que las técnicas empleadas hasta entonces no tenían límites de detección bajos. Son técnicas destructivas.

- Siglo 19. Fotometría de llama y espectroscopia de emisión con arco o chispa, que actualmente son sustituidos por la espectroscopia de emisión de plasma(ICP)
- Años 50. Absorción atómica. Walsh.
- Años 60. Fluorescencia atómica.

La ventaja de estas técnicas sobre la espectrofotometría es que la especie a estudiar son átomos libres.

La espectroscopia de emisión atómica es multielemental. Podemos analizar un grupo de elementos. Necesitamos entre 4000–10000 °C. La muestra ha de estar perfectamente disuelta.

• Principios de la absorción y emisión atómica

Sometemos el NaCl a altas temperaturas y la absorbemos por un capilar.

Na0 y Cl0 son sometidos a la radiación y son excitados.

Los espectros son muy finos y de línea, hay pocas líneas por cada elemento y normalmente no están solapados.

En espectroscopia de absorción atómica los átomos que están en la llama absorben parte de la radiación, por lo tanto la señal disminuye y eso es lo que mide el detector y lo transforma en concentración. Se suele utilizar para la detección de metales pesados.

En espectroscopia de emisión atómica no hay fuente. Lo que medimos es la radiación procedente de los mismos átomos al bajar al estado fundamental. Empleado para metales alcalinos y algunos alcalinoterreos.

Cualquier átomo no absorbe cualquier cantidad de energía, y no lo hace de forma continua. Si se suministra mucha energía no solo se promocionan el electrón a niveles de energía mayor sino que podemos arrancarlo (potencial de ionización) acabando en ese punto la serie espectral.

La longitud de onda de resonancia es la que corresponde a la transición del estado fundamental al próximo nivel accesible. Vamos a ampliar este concepto a cualquier transición siempre que este implicado el estado fundamental. También se le llama longitud de onda principal.

El hecho de que cada elemento tenga varias longitudes de onda nos puede dar cierto juego a la hora de trabajar con ese elemento. Permite elegir la longitud de onda adecuada para que se cumpla la ley de Lambert-Beer.

Si tenemos un metal y lo ponemos a 2000–3000°C y le hacemos incidir una radiación, ese metal pasará a un estado excitado, para volver al estado fundamental de varias formas:

- Emitiendo radiación electromagnética de la misma longitud de onda que la absorbida (fluorescencia de resonancia)
- Perdiendo esa energía por colisión con otras partículas en la llama (pérdida de calor)
- En el caso que exista otro nivel permitido para ese elemento puede haber una emisión (fluorescencia no resonante) de distinta longitud de onda y luego puede emitir a forma de calor.

• Fundamentos teóricos

La relación entre los átomos en estado excitado y los átomos en estado fundamental depende de la temperatura y de la naturaleza del átomo considerado. Existe una expresión matemática, la ecuación de Maxwell-Boltzmann que los relaciona:

Donde:

- N_1 , átomo en estado excitado
- N_0 , átomo en estado fundamental
- g_1 y g_0 , constantes estadísticas que se pueden obtener mecanocuánticamente
- E_0 y E_1 , Energías en el estado fundamental y excitado
- k , constante de Boltzmann
- T , temperatura

Ejemplo. El cadmio experimenta una transición en la llama de acetileno lo que le corresponde una longitud de onda de 228 nm. Calcular la relación N_1/N_0 en esta llama con una temperatura de 2523 K y sabiendo que $g_1/g_0=3$

En alcalinos la intensidad se puede amplificar casi indefinidamente porque hay una señal cero frente a una señal muy pequeña. El tope lo ponen las fluctuaciones de la llama y el ruido de disparo del detector. Todo esto se aplica para emisión. En absorción la radiación llega de la fuente. Si amplificamos la diferencia de señales

permanece constante por tanto no se puede amplificar la señal.

La ventaja de emisión frente a absorción es que se puede evitar la interferencia de la llama por medio de un cortador.

Las líneas fundamentales para medir en absorción son las que parten de átomos en estado fundamental.

A medida que aumenta la temperatura la fracción de átomos excitados se hace mayor. Este aumento de temperatura tiene un efecto marcado en emisión y afecta menos en absorción. Puede ocurrir que por formar óxidos refractarios en la llama. Estos son los casos en que al aumentar la temperatura hace que tengamos un aumento de sensibilidad en absorción atómica.

La sensibilidad varía mucho de un elemento a otro en emisión, siendo más homogénea en absorción.

- Sensibilidad y límite de detección para espectroscopia de llama

Tenemos dos definiciones de sensibilidad:

- Pendiente de la curva de calibrado. Es la definición más común.
- Concentración que nos da una absorción del 1%.

El límite de detección se define por la concentración que nos da una absorbancia igual a la media del blanco más tres veces la sensibilidad del blanco:

Si reduzco el ruido, reduzco el límite de detección pero mantengo constante la sensibilidad.

2.2 Ensanchamiento de las líneas espectrales

Las líneas espectrales no son completamente monocromáticas. La anchura de línea se puede definir como la media de anchura que se mide como el ancho en la mitad de la línea espectral.

Existen tres factores que hacen que se ensanchen las líneas:

- **Ensanchamiento natural.** Depende del tiempo que los átomos estén excitados. Es para todos los métodos espectroscópicos.
- **Por efecto Doppler.** Movimiento térmico de los átomos en la llama con respecto al observador(detector). Solo para llama.
- **Por colisión.** Colisión de los átomos del analito con los demás gases de la llama. Como es natural, solo para llama.

El ensanchamiento normal de las líneas es de 10–4 Å. Aplicando los tres factores anteriores se nos queda en 0.02 Å. Podemos seguir diciendo que son de línea.

En espectrofotometría de absorción molecular se habla de espectro de banda.

- Instrumentación

Existen tres variedades de espectroscopia, en función de esto van a ser los aparatos empleados para la detección:

- **Espectroscopia de emisión atómica.**

- **Espectroscopia de absorción atómica.**

- **Espectroscopia de fluorescencia atómica.** Igual que en el caso anterior salvo que fuente y atomizar están en 90°. Perpendiculares. Esto se hace para que la fuente no vaya directamente al detector. La fuente solo es empleada para excitar. El monocromador debe ser de rejilla.

En los tres casos anteriores el monocromador es una rejilla, el detector un fotomultiplicador y el atomizador puede ser una llama o un horno de grafito.

En el mismo aparato podemos medir en absorción o en emisión, encendiendo o no la fuente.

- Fuentes de radiación en absorción atómica

Existen dos tipos de fuentes. En continuo, con amplio rango de longitudes de onda y en espectro de línea, donde la fuente no emite radiación hasta una longitud de onda determinada. Los resultados son mejores.

En absorción se trabaja con la lampara de cátodo hueco(fuente de espectro de línea)

Lampara de cátodo hueco. Es una fuente de continuo. Están rellenos de un gas inerte o de baja presión(Argón o Neón) Se establece una diferencia de potencial para producir una corriente de entre 1 y 50 Amstrongs. Entonces se ioniza el gas formándose un chisporroteo en el cátodo que a su vez pierde iones metálicos, produciéndose una radiación con una longitud de onda específica que será solamente absorbida por el mismo elemento metálico que esta en la llama sin presentarse interacciones con otros posibles metales que haya en la llama. La intensidad de la corriente aumenta hasta un valor máximo a partir del cual aparece el fenómeno de autoabsorción. Para conseguir un grado optimo de intensidad de radiación se aliena un monocromador ya que en la radiación va también la emitida por el gas inerte y esta no nos interesa. Podemos trabajar con una lampara de continuo también pero el monocromador hay que colocarlo entre la fuente y la llama. Tiene la ventaja de que nos sirve para medir todos los metales, pero con menos precisión.

La concentración de los átomos esta en relación con la señal que sale de la lampara y de la que sale de la llama. Debe cumplir la ley de Beer.

La mínima anchura de un monocromador es de 0'1 Amstrongs en fuente de línea y 0'04 Amstrongs en llama. Por eso se trabaja mejor con una fuente de línea ya que solamente sobre el detector incidirá radiación que nada tiene que ver con la concentración del analito, porque el detector no entiende de longitudes de onda.

- Llama-Mechero nebulizador

Lo primero es disolver la muestra perfectamente, luego se absorbe por un capilar hasta la cámara de nebulización convirtiéndolo allí en spray, desde allí atraviesa la llama y atomiza. El mechero nebulizador tiene la ventaja de que mezcla los gases de la llama con la muestra evitando turbulencias que otros mecheros más antiguos producían sufriendo oscilaciones en las medidas.

Los tipos de llamas más utilizados son:

- Aire-propano. 1725°C
- Aire-acetileno. 2250°C
- Oxido nitroso-acetileno. 2955°C
- Argón-hidrogeno-aire. 1577°C

La selección de la llama tiene mucho que ver con el metal a analizar y con la técnica empleada. Para metales alcalinos se trabaja con llamas de temperaturas bajas como las de aire-propano y los aparatos(como el

fotómetro de llamas) son sencillos.

En espectroscopia de absorción atómica las dos llamas más utilizadas son:

- Aire-acetileno. Llama de color azulado, empleada para los metales de transición. Si los resultados no fueran buenos (por falta de sensibilidad o por la formación de óxido-refractarios) emplearíamos la número 2.
- Óxido nítrico-acetileno. De llama espectacular y peligrosa. Tiene una zona de color rosado en la base de la llama que es donde nos interesa medir ya que es la zona más reductora.

Si cambiamos de la primera llama a la segunda se produce un cambio de temperatura, la desventaja que tiene esto es que al variar la temperatura en vez de excitar los electrones puedo llegar a ionizar la molécula. Esto se soluciona añadiendo a la muestra una especie fácilmente ionizable, para que la capacidad de ionización de la llama actúe sobre dicha especie.

En la llama de aire-hidrógeno-argón trabaja para longitudes de ondas bajas, se combina con hidrógeno para la formación del hidruro correspondiente.

Para el ajuste de las condiciones de la llama existen dos variables:

- Relación oxidante/combustible. Hay que optimizar esta relación. Normalmente el flujo de oxidante (que suele ser el aire) es constante, por lo que lo que hay que variar es el flujo de combustible.
- Zona de medida. Va a depender del tipo de matriz.

Estas dos variables se determinan experimentalmente.

- Monocromadores y detectores

Se utilizan monocromadores de red de difracción y detectores del tipo fotomultiplicadores.

En absorción no necesitamos prácticamente monocromadores.

4. Interferencias

Es una técnica con pocas interferencias, es una técnica muy selectiva.

Existen cuatro tipos de interferencias:

- **Interferencias espectrales.** Existen cuatro tipos:
 - Por solapamiento de líneas. En absorción no existen. Una muestra con poco Mg (línea principal a 285'21nm) y mucho Na (línea principal a 589nm pero tiene una línea secundaria a 285'28nm). Se produce entonces un solapamiento.
 - Por emisión de bandas por especies moleculares. Formación de óxidos-refractarios que pueden emitir cerca de las líneas de la muestra.
 - Por absorción molecular. La radiación va a ser absorbida por especies moleculares. Se da a longitudes de onda inferiores a 300nm.
 - Por dispersión. La muestra no se puede disolver completamente. Los datos obtenidos no son reproducibles. Parte de la radiación emitida no llega por que es dispersada. El problema se soluciona cambiando la longitud de onda para que el elemento que antes era dispersante ahora no lo sea.
- **Interferencias químicas.** Lo que sucede es la reacción de la muestra con otra especie química. Afecta

igualmente a emisión y absorción.

Donde el calcio es el elemento a medir. El pirofosfato no se puede medir.

Lo que hago es añadir una especie que reaccione con el fosfato(elemento liberador) y por tanto deja el calcio libre. Otra solución es cambiar la llama por una mas caliente y reductora.

- **Interferencia por ionización.** El metal a analizar hay que pasarlo de la disolución al estado fundamental, luego hay que excitar los átomos de la última capa. Pero si sigo calentando lo que consigo es ionizar las especies. Esto no nos interesa.

Una de las posibles soluciones es la adicción de una sal fácilmente ionizable. En las curvas de calibrado este tipo de interferencias es fácilmente detectable por la curva de calibrado. Al final se curva pero de manera cóncava +.

- **Interferencia física o de matriz.** Cambios en algunas propiedades físicas de la disolución como la viscosidad, tensión superficial, presión de vapor, temperatura de la disolución. La velocidad de aspiración a través del capilar es muy importante. Ha de ser la misma para los patrones y la muestra. Para evitarlo se utiliza el método de adiciones estándar.

- **Espectroscopia atómica por calentamiento electrotérmico**

El problema de la llama es que destruye la muestra. Un 90% de la muestra se pierde antes de poder sé atomizada y por tanto no se puede analizar mas que un 10%. Es decir, tiene poca eficiencia. Tenemos sensibilidad y limites de detección del orden de las partes por millón.

Existe una técnica en la que se trabaja sin llama, se emplea en este caso el horno de grafito. En este horno la muestra sigue el siguiente proceso:

- Temperatura de secado. Se le extrae el agua a la muestra. Se necesitan unos 100°C aproximadamente.
- Calcinación de materia orgánica. Se destruye toda la posible materia orgánica que pueda tener la muestra. Se necesitan unos 500°C.
- Atomización. Listo para el análisis. Según el tipo de muestra la temperatura va desde 2000°C a 3000°C.

El proceso es mas lento que el de llama. La ventaja es que se aprovecha totalmente la muestra. Obtenemos sensibilidad y limites de detección de partes por billón.

El horno es utilizado en los casos en que la técnica de llama no es valida.

Un caso particular es el de la detección de semimetales. El problema de los semimetales es la poca sensibilidad en espectroscopia de llama. Las longitudes de onda de absorción y emisión están próximas a los 200nm, en la zona de ultravioleta de vacío, zona del espectro que también es capaz de absorber o emitir el aire o la propia llama. Esta es la dificultad que se tiene. La solución está en hacerlo reaccionar con el hidruro correspondiente. La condición es que deben ser capaces de reaccionar con el hidruro correspondiente: As, Sb, Bi, Ge, Pb, Se, Te, Sn.

El semimetal en cuestión se transforma mediante un reductor adecuado en su hidruro correspondiente que es volátil. Una vez volatilizado de pasa a través de la llama.

Un ejemplo de aplicación: Detección de arsénico en aguas residuales.

6. Espectroscopia de fluorescencia atómica

La fluorescencia es una forma de emisión por excitación por radiación electromagnética.

Fuente es perpendicular al eje formado por atomizador, monocromador y detector. Lo que mido es la radiación emitida por los átomos al volver al estado fundamental.

6.1 Tipos de fluorescencia

- **Fluorescencia de resonancia.** La longitud de onda emitida va a ser igual a la absorbida. Es la técnica de fluorescencia con la que más se trabaja. El problema que tiene es que las radiaciones de la fuente pueden dispersarse en el atomizador y llegar al detector.
- **Fluorescencia de línea directa.** Se produce la absorción de la radiación en una sola etapa, pero la emisión se produce en dos. Una primera etapa normal y una segunda en forma de emisión no radiante (la energía se emite como energía cinética)
- **Fluorescencia por etapas.** La absorción se produce en una sola etapa. La emisión es dos etapas. La primera en forma de radiación no radiante y la segunda en forma normal.
- **Fluorescencia activada térmicamente.** La absorción de la energía se produce en dos pasos. El primer paso de la excitación se hace a través de calor o energía cinética, el segundo pasa mediante la absorción de radiación. La emisión es normal

6.2 Instrumentación de fluorescencia

- **Fuente.** De mayor intensidad que en absorción. Las lámparas de cátodo hueco son insuficientes por lo que se utilizan las lámparas de descarga sin electrodo. Se fabrican en tubos de cuarzo que contienen un compuesto. Este compuesto va a depender de la longitud de onda a la que queramos emitir. Se hace el vacío en el tubo con un gas noble. Se somete al tubo a un campo de microondas, el gas noble se ioniza y los electrones liberados excitan al compuesto y al volver este a su estado fundamental va a emitir radiación, cuya longitud de onda va a quedar determinada por el compuesto que hallamos puesto.
- **Atomizadores.** Pueden ser de llama o por calentamiento electrotérmico. En llama se utiliza un mechero separador que quita el manto externo a la llama. Por calentamiento electrotermico se utiliza una especie de horno de grafito con la diferencia que consigue que la fuente sea perpendicular al eje del atomizador, monocromador y detector.
- **Monocromadores.** Si se trabaja con fuentes de línea no se requiere alto grado de monocromación, ya que la posición del aparato (fuente perpendicular) ya hace las labores. Sin embargo si trabajamos con fuente de continuo si necesitamos un monocromador.

7. Aplicaciones

- Emisión Visible. Se aplica para la detección de alcalinos y alcalinotérreos.
- Absorción Ultravioleta. Para los metales de transición.
- Ultravioleta lejano. Semimetales. El problema es que el aire o la propia llama también absorben. Un método para su detección es la generación de los hidruros correspondientes. Da sensibilidad de partes por millón.

El resto de los elementos no pueden detectarse por aplicación directa de las técnicas espectroscópicas. Sí mediante métodos indirectos.

Uno de esos métodos es precipitar el metal y por lo que queda:

Si quiero medir el cloro lo hago reaccionar con plata en exceso que precipitara. Midiendo el ion plata que nos queda (mediante técnica espectroscópica) y como la reacción es cuantitativa puedo ser capaz de averiguar la cantidad de cloro que hay.

Para la medición del sulfato o bien mido la cantidad de ion bario por espectroscopia o bien la cantidad de precipitado por gravimetría.

La emisión y absorción con llama nos dan una sensibilidad de partes por millón. La absorción atómica por calentamiento electrotérmico y el método indirecto de generación de hidruros correspondientes dan una sensibilidad de partes por millón.

Otra de las aplicaciones es la detección de metales a nivel de traza. Estos metales se comportan como catalizadores. Pb, Cd, As, a concentraciones bajas son contaminantes. Existen metales que a niveles de concentración baja son esenciales pero a mayores concentraciones son tóxicos.

Hay que comentar que la preparación de la muestra es muy importante. Si no se prepara bien puede dar errores muy importantes. Necesitamos una perfecta disolución de la muestra o por lo menos una homogeneidad. Esto se consigue con tensioactivos.

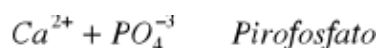
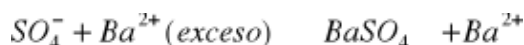
Las técnicas espectroscópicas se combinan con la extracción líquido-líquido. Es una técnica destructiva. Las diferencias las he de hacer antes de realizar la medición. Además es una técnica monoelemental.

Ver tabla 10.4

Análisis Instrumental. Tema 8

Página 1 de 8

© Willy. 1999



Fuente Atomizador Monocromador Detector

Atomizador Monocromador Detector

$$abs = \bar{X}_{bl} + 3S_{bl}$$

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{\frac{-(E_1 - E_0)}{kT}}$$

