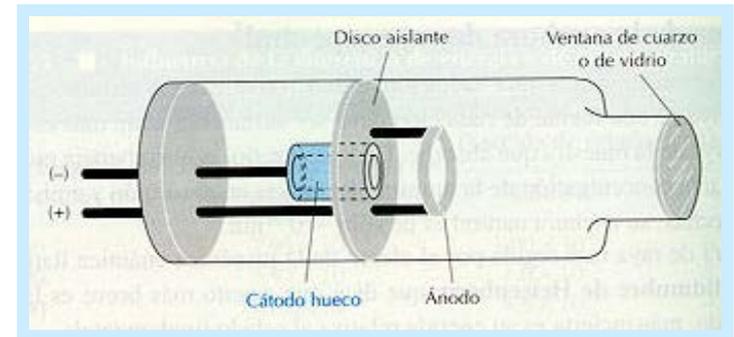
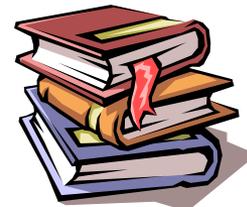


Espectroscopía de Absorción Atómica

- Comparación entre Técnicas Espectroscópicas Moleculares y Atómicas
- Clasificación de las Técnicas Espectroscópicas Atómicas
- Espectroscopía Atómica
 - Absorción
 - Emisión
 - Fluorescencia
- Espectroscopía de Absorción Atómica
 - Instrumentación y Componentes Específicos
 - Fuentes de radiación
 - Métodos de Introducción de muestra
 - Sistemas de Atomización
 - Características Analíticas
 - Interferencias
 - Aplicaciones Analíticas
 - Análisis Cuantitativo





BIBLIOGRAFÍA

- D.A. SKOOG, D.M. WEST, F.J. HOLLER Y T.A. NIEMAN. "Fundamentos de Química Analítica". Thomson & Paraninfo, Madrid, 2005
- D. C. HARRIS " Análisis Químico Cuantitativo", Ed. Reverté, Barcelona, 2007
- LUCAS HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ y CLAUDIO GONZÁLEZ PÉREZ. "Introducción al análisis instrumental". Ariel Ciencia, 2002
- FRANCIS ROUESSAC Y ANNICK ROUESSAC "Análisis Químico. Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas". Ed. McGraw-Hill, Madrid, 2003
- http://www.shsu.edu/~chm_tgc/sounds/sound.html (01-10-2017)

Diferencias

Técnicas Atómicas

- ➡ Se basa en fenómenos de Absorción, Fluorescencia y emisión térmica
- ➡ Información sobre la identidad y concentración de átomos
- ➡ Frecuencias en UV-VIS y Rayos X
- ➡ Fuente de radiación de líneas

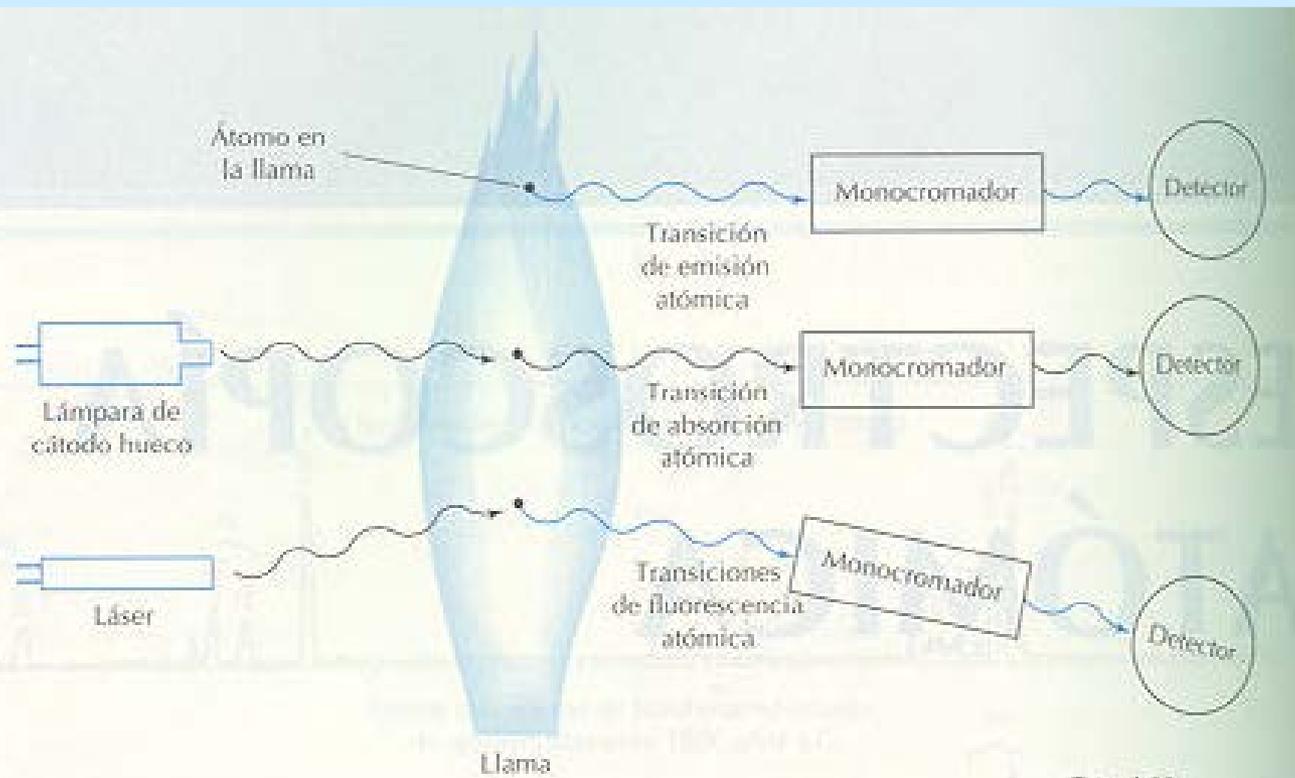
Técnicas Moleculares

- ➡ Se basa solo en fenómenos de Absorción y Fluorescencia
- ➡ Información cuali y cuantitativa sobre moléculas
- ➡ Frecuencias en UV-VIS, IR, Microondas y Radiofrecuencias
- ➡ Fuente de radiación de amplio espectro

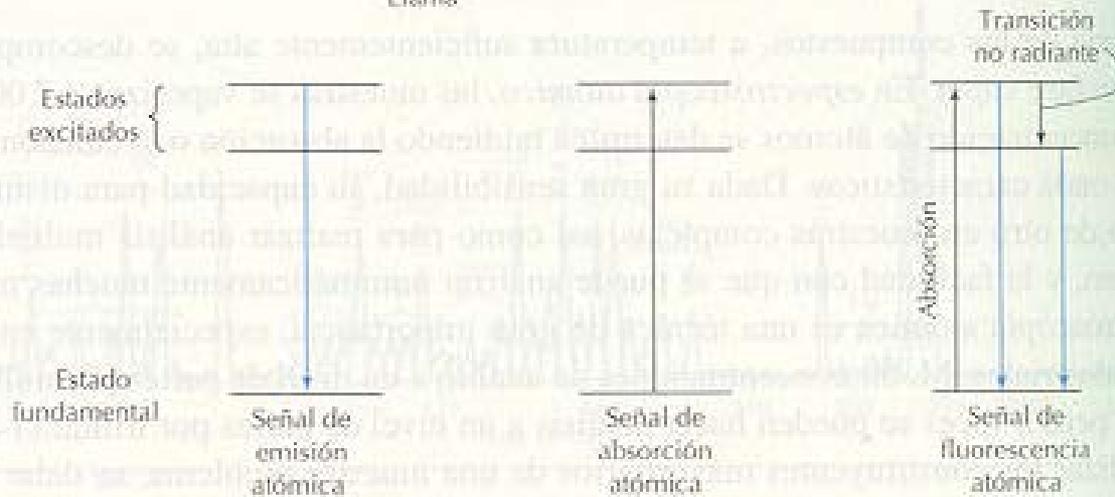
Características comunes

- ➡ Usan monocromadores para escoger λ
- ➡ Usan detectores fotónicos para determinar la intensidad de la radiación
- ➡ Usan un recipiente para alojar la muestra
 - ➡ Llama Plasma, arco o chispa
 - ➡ Cubeta

	<i>Tipos de espectroscopia</i>	<i>Métodos de atomización</i>	<i>Fuente de radiación</i>
Emisión	Arco	Muestra calentada en un arco eléctrico	Muestra
	Chispa	Muestra excitada en una chispa de alto voltaje	Muestra
	Plasma de argón	Muestra calentada en un plasma de argón	Muestra
	Emisión atómica o emisión en llama	Aspiración de la solución de la muestra dentro de una llama	Muestra
	Emisión de rayos X o sonda electrónica de rayos X	Ninguno; la muestra se bombardea con electrones	Muestra
Absorción	Absorción atómica (llama)	Se aspira la solución de la muestra en la llama	Tubo de cátodo hueco
	Absorción atómica (sin llama)	La solución de la muestra se evapora e incinera sobre una superficie caliente	Tubo de cátodo hueco
	Absorción de rayos X	No es necesario ninguno	Tubo de rayos X
Fluorescencia	Fluorescencia atómica (llama)	Se aspira la solución de la muestra dentro de la llama	Muestra (excitada por la radiación que proviene de una lámpara pulsante)
	Fluorescencia atómica (sin llama)	Se evapora la solución de la muestra y se incinera sobre una superficie caliente	Lo mismo que en el anterior
	Fluorescencia de los rayos X	No se requiere ninguno	Muestra (excitada por los rayos X)

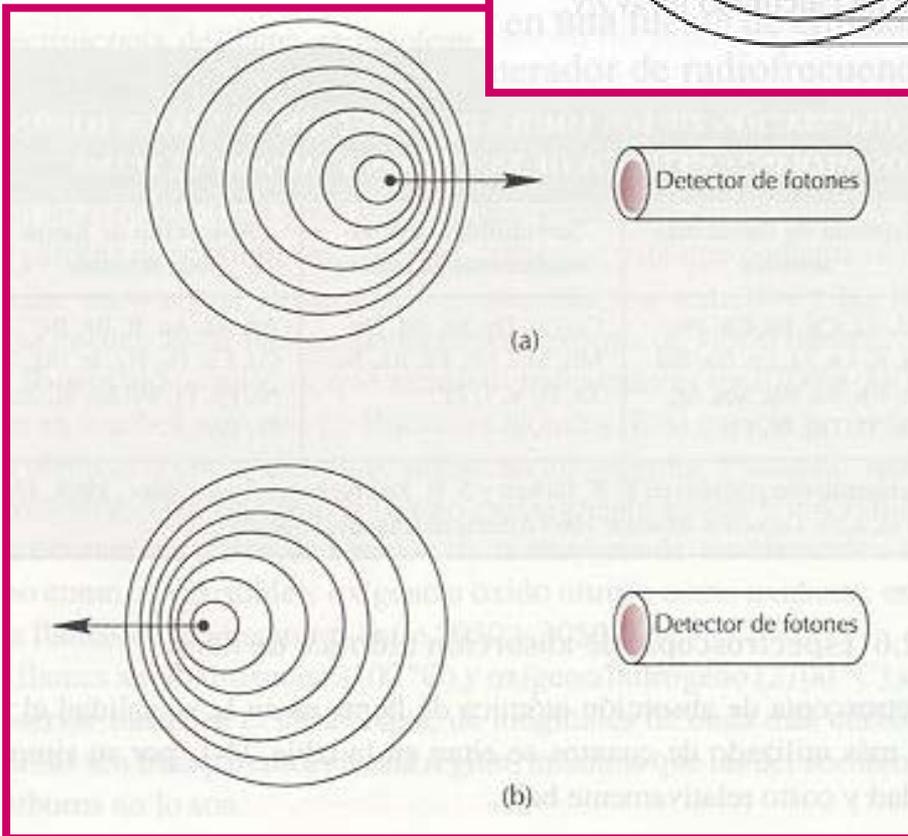
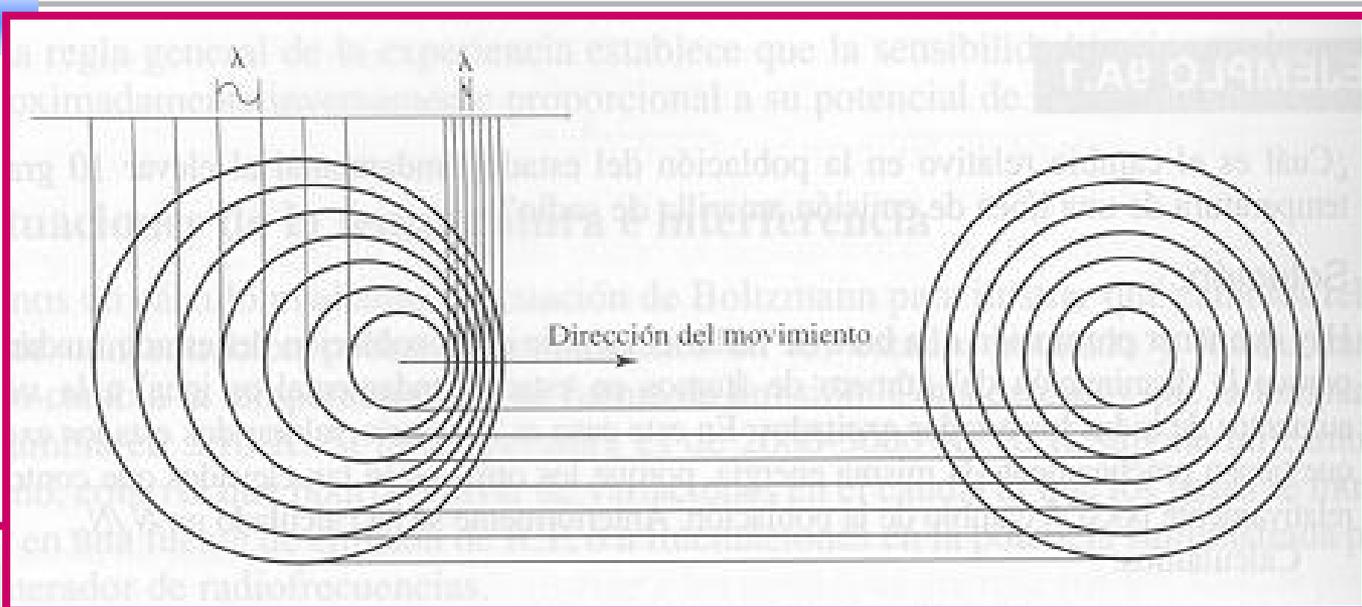


Esquema de la absorción, emisión y fluorescencia de los átomos en la llama



Efecto Doppler

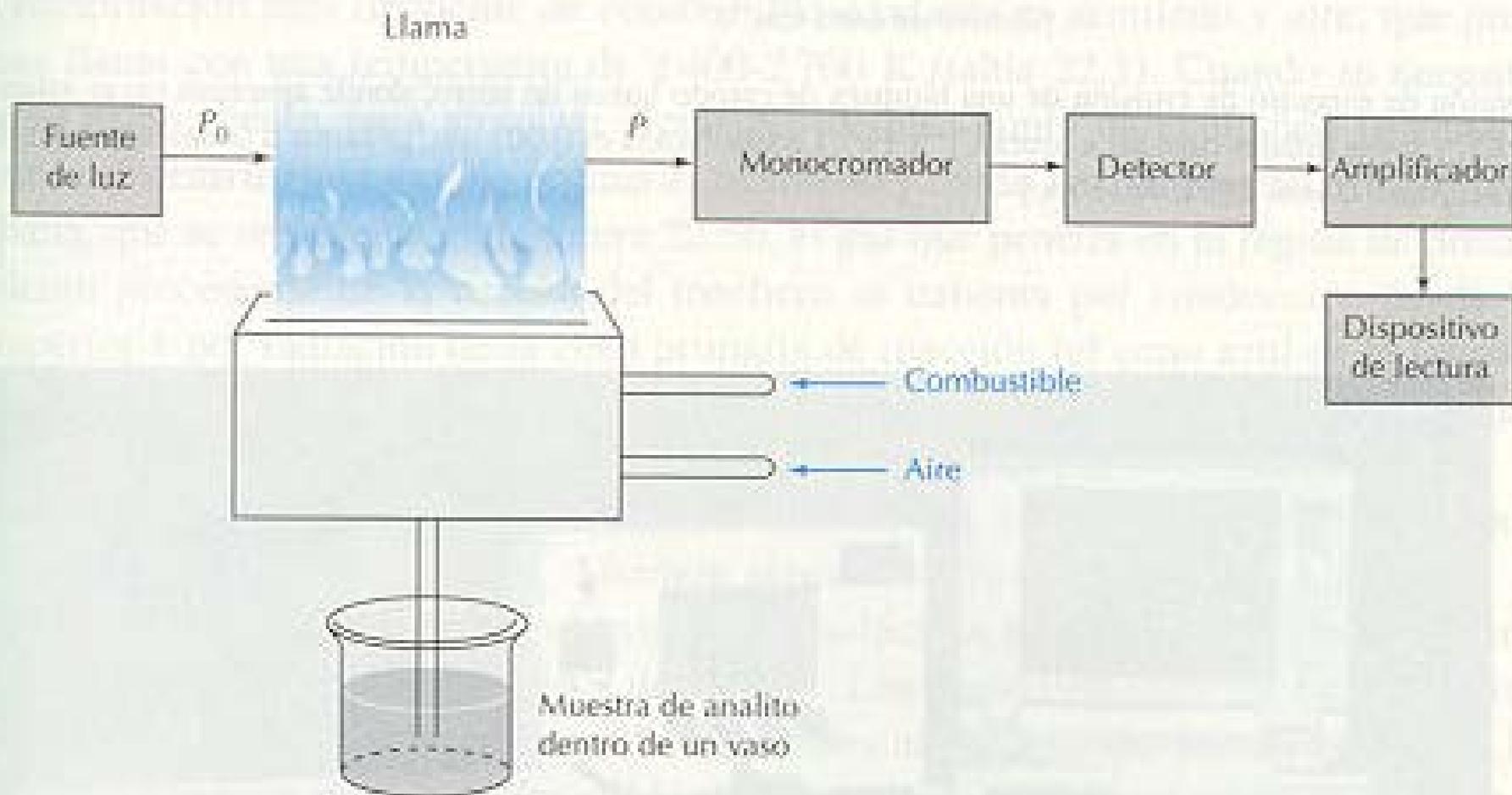
La distancia entre círculos representa una longitud de onda del campo eléctrico



Causa del ensanchamiento Doppler

- Quando un átomo se mueve **hacia** un detector de fotones y emite radiación, el detector ve crestas de onda más frecuentemente \Rightarrow detecta radiación $\nu \uparrow$
- Quando un átomo se **aleja** respecto al detector de fotones y emite radiación, el detector ve crestas con menor frecuencia \Rightarrow detecta radiación de $\nu \downarrow$

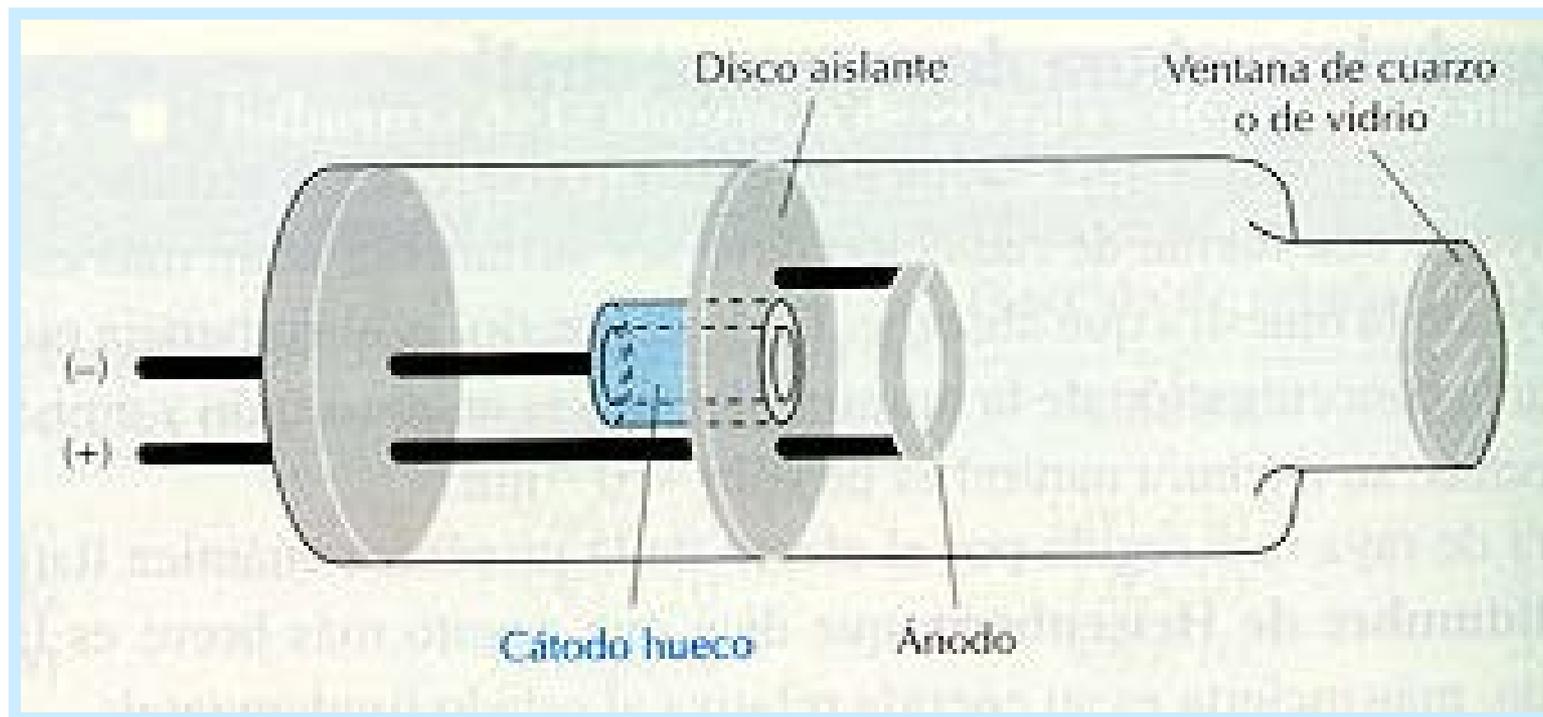
Instrumentación: componentes específicos



- ⊕ Los mismos componentes básicos que un espectrofotómetro de absorción molecular
- ⊕ Las diferencias en los espectrofotómetros radican en la fuente y la celda de muestra

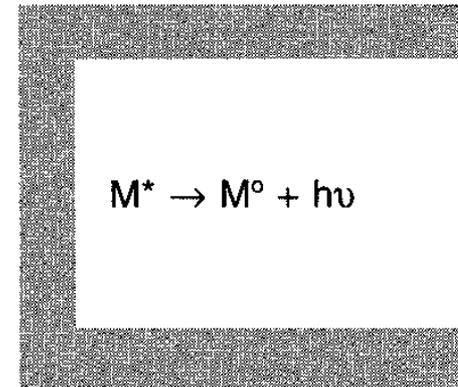
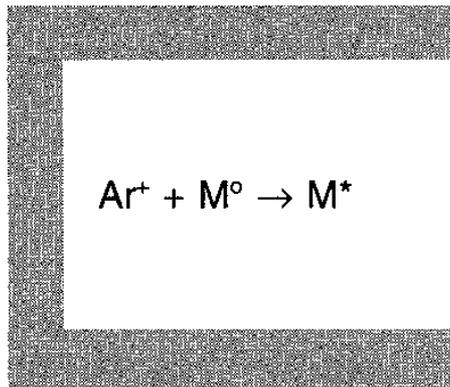
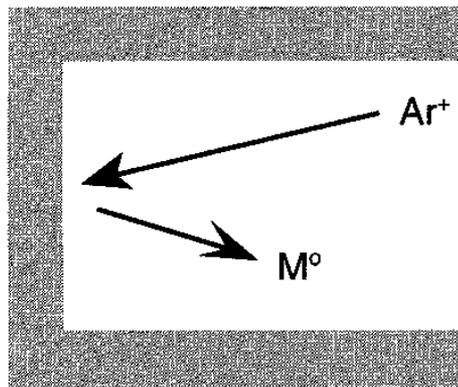
lámpara de cátodo hueco

- La que más se utiliza
- Está formada por un tubo de vidrio
 - ▶ relleno de un gas noble (He, Ne, Ar) a baja presión (1 - 2 mm Hg)
 - ▶ con una ventana de cuarzo transparente a la radiación en uno de sus extremos
 - ▶ En el otro extremo tiene dos alambres uno de ellos es el ánodo y otro el cátodo
 - ▶ En el cátodo hay un cilindro metálico hueco (d = 10 - 20 mm) que se construye del metal cuyo espectro se desea o, de una aleación que contenga el elemento

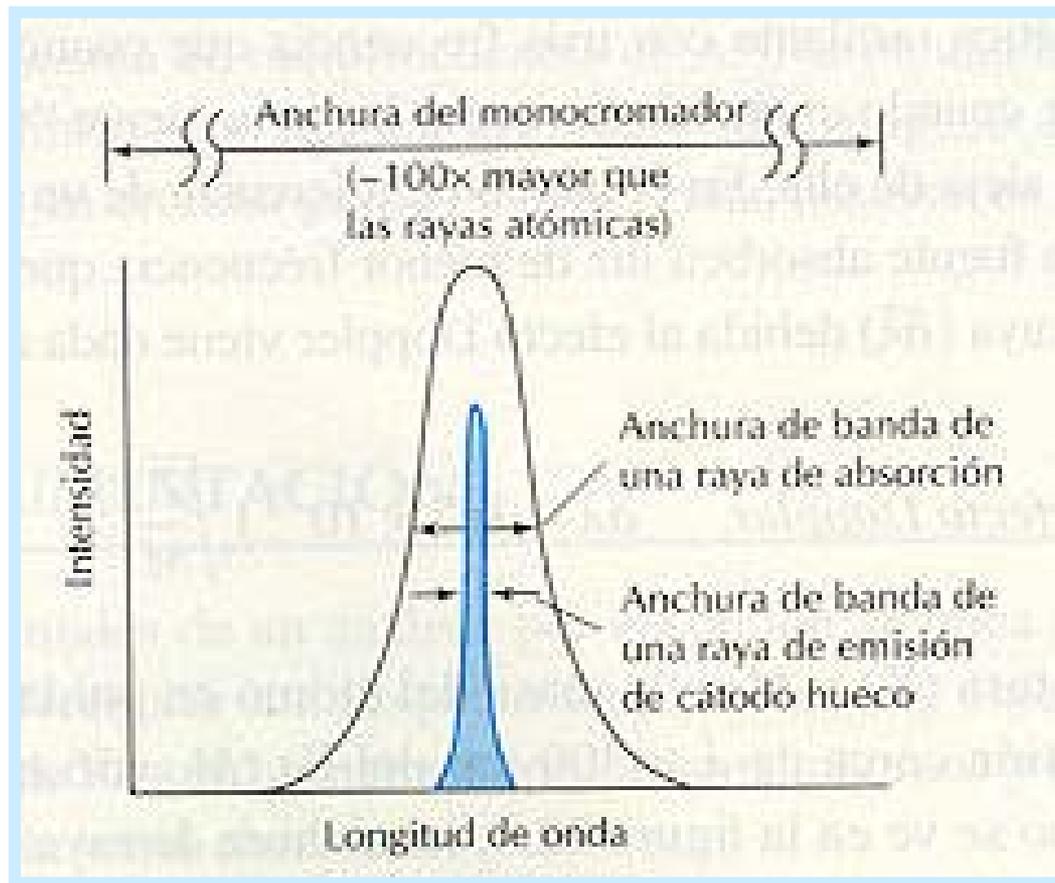


■ Procedimiento

- 🕒 Al aplicar un potencial entre los electrodos se origina una intensidad de corriente (1 - 50) mA \Rightarrow ionización del gas que llena el tubo
- 🕒 Los iones cargados positivamente
 - ▶ se aceleran a través del campo eléctrico
 - ▶ colisionan con el cátodo
 - ▶ desalojando átomos individuales del mismo
- 🕒 Los átomos del metal desalojados son excitados por los impactos con más iones del gas de relleno
- 🕒 Al desactivarse emiten su espectro característico



Anchura de banda

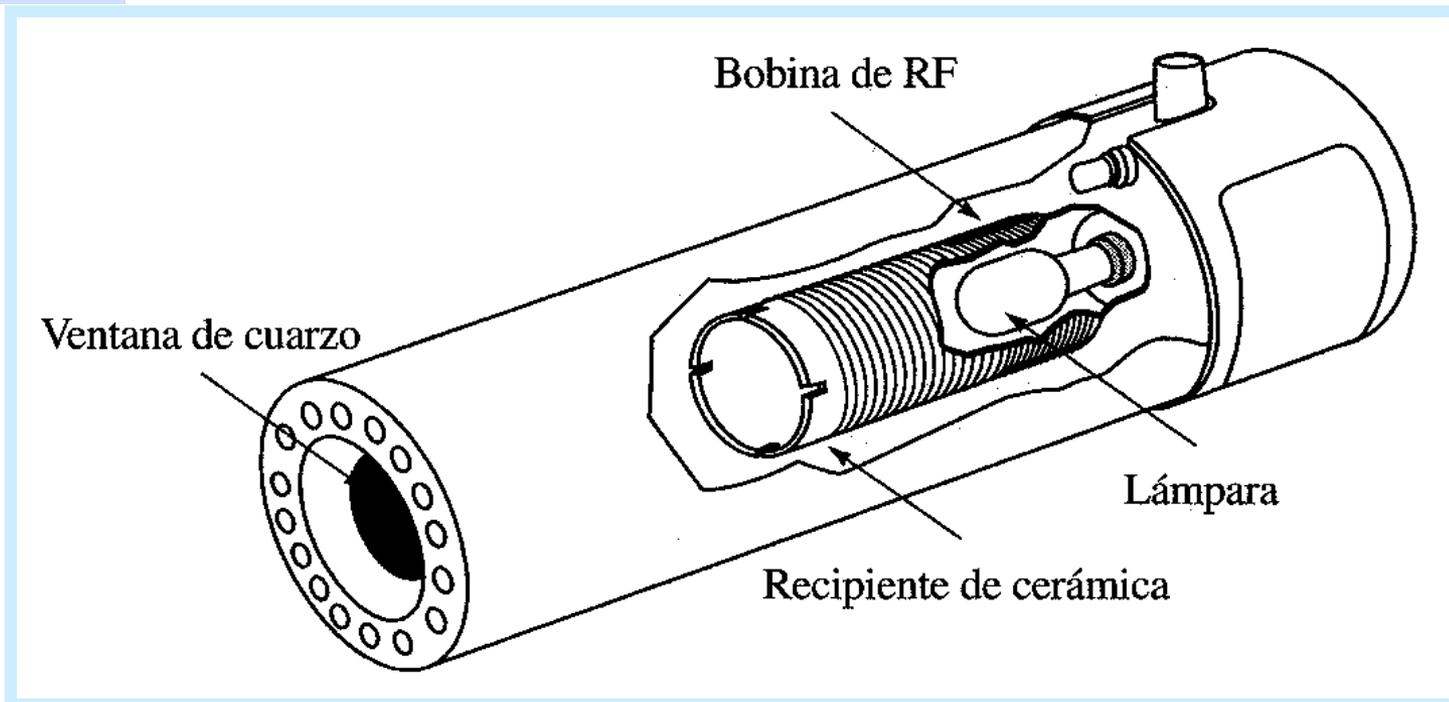


La anchura de **raya** de un cátodo hueco es relativamente **estrecha** porque

➡ $t_{\text{gas de la lámpara}}^a < t_{\text{lámpara}}^a \Rightarrow$ menos ensanchamiento Doppler y

➡ $P_{\text{dentro de la lámpara}} < P_{\text{en la llama}} \Rightarrow$ menos ensanchamiento de presión

lámparas de descarga sin electrodos



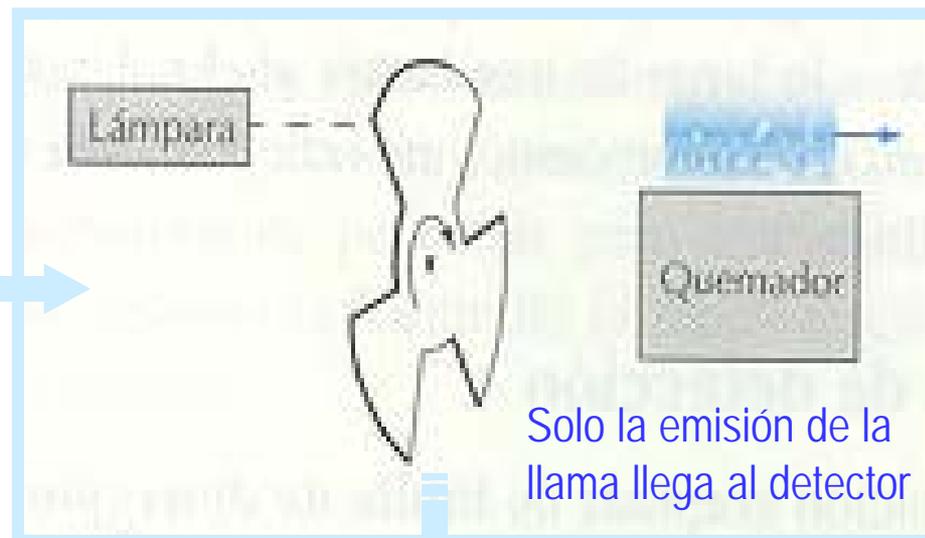
■ Consisten

- ▶ una pequeña cantidad de elemento o un compuesto volátil se deposita, a baja presión, en el interior de un bulbo de cuarzo sellado
- ▶ El bulbo se dispone en una cavidad y se le **aplica una radiofrecuencia**
- ▶ En estas condiciones se **excitan** los átomos en el interior del bulbo

■ Estas lámparas son más intensas ⇒ ↑ precisión y ↓ límites de detección

■ Se **utilizan** mucho, sobretodo **para elementos volátiles** cuyas lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida corto (metales alcalinos, As, Sb, B, Hg, Sn y Pb)

Funcionamiento del cortador de haz



Métodos de Introducción de Muestra en Espectroscopía Atómica

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

Sistemas de atomización

Tipo de atomizador	Temperatura de atomización característica, °C
Llama	1.700-3.150
Vaporización electrotérmica (ETV)	1.200-3.000
Plasma de argón de acoplamiento inductivo (ICP)	4.000-6.000
Plasma de argón de corriente continua (DCP)	4.000-6.000
Plasma de argón inducido por microondas (MIP)	2.000-3.000
Plasma de descarga luminiscente (GD)	No térmico
Arco eléctrico	4.000-5.000
Chispa eléctrica	40.000 (?)

Atomizadores

❖ Continuos

❖ Discretos

Proceso en la llama

1. Nebulización



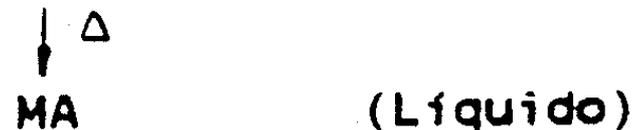
2. Desolvatación



3. Licuefacción



4. Vaporización



5. Atomización



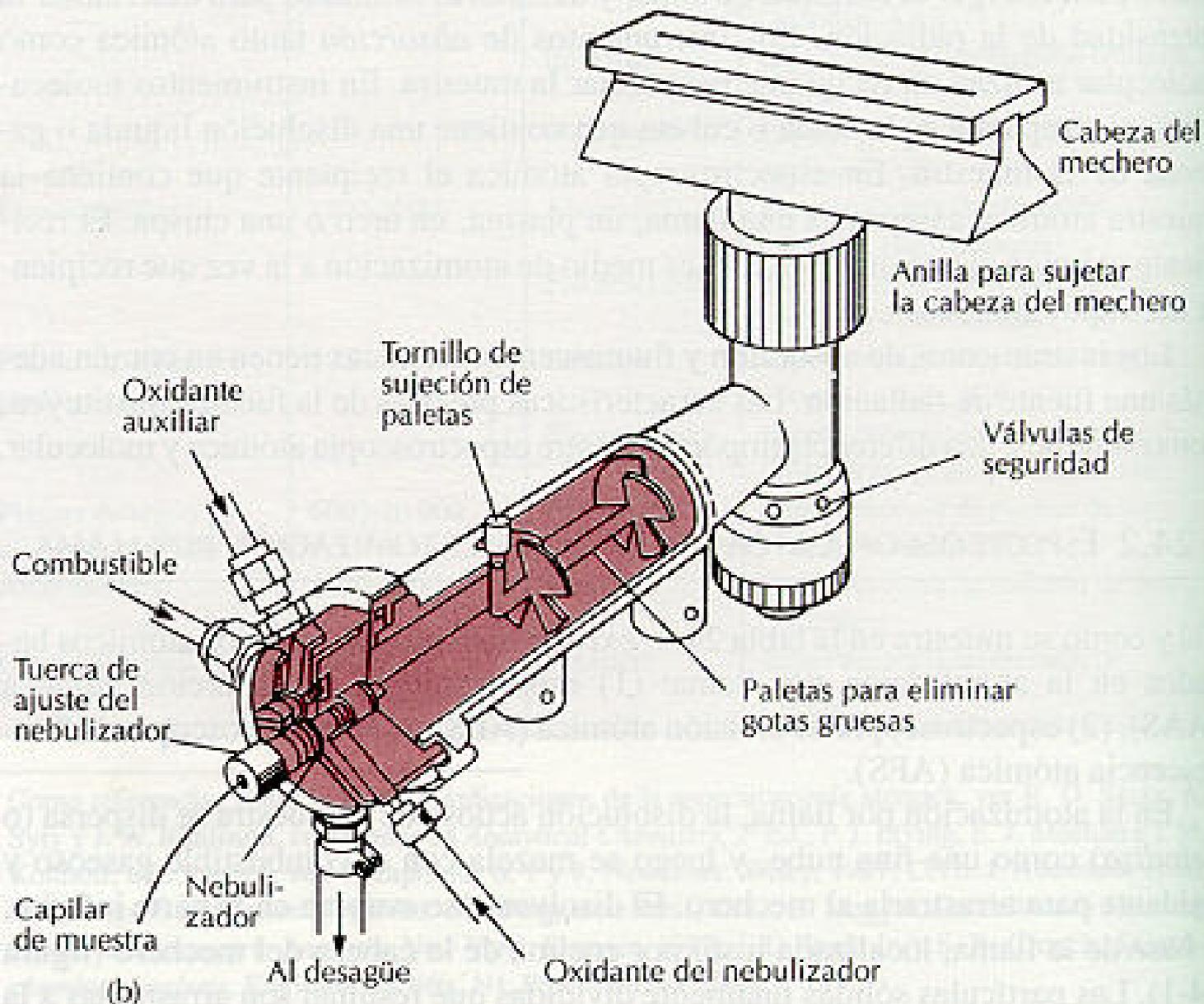
6. Excitación



7. Ionización



Mechero de flujo laminar o de premezcla



LÍMITES DE DETECCIÓN DE MÉTODOS DE ESPECTROSCOPIA ATÓMICA DE UNA SELECCIÓN DE ELEMENTOS

Elemento	Absorción de llama*	Absorción electrotérmica †	Emisión de llama*	Emisión de ICP ††
Al	30	0,005	5	2
As	100	0,02	0,0005	40
Ca	1	0,02	0,1	0,02
Cd	1	0,0001	800	2
Cr	3	0,01	4	0,3
Cu	2	0,002	10	0,1
Fe	5	0,005	30	0,3
Hg	500	0,1	0,0004	1
Mg	0,1	0,00002	5	0,05
Mn	2	0,0002	5	0,06
Mo	30	0,005	100	0,2
Na	2	0,0002	0,1	0,2
Ni	5	0,02	20	0,4
Pb	10	0,002	100	2
Sn	20	0,1	300	30
V	20	0,1	10	0,2
Zn	2	0,00005	0,0005	2

§ Todos los valores en nanogramos/mililitro = $10^{-3} \mu\text{g/mL} = 10^{-3} \text{ ppm}$.

Interferencias de ionización

Aparecen en llamas a $t^a \uparrow$ como la de $N_2O - C_2H_2$. Se produce la ionización de elementos con bajo potencial de ionización ($E_i < 7 \text{ eV}$) $\Leftrightarrow \downarrow$ sensibilidad

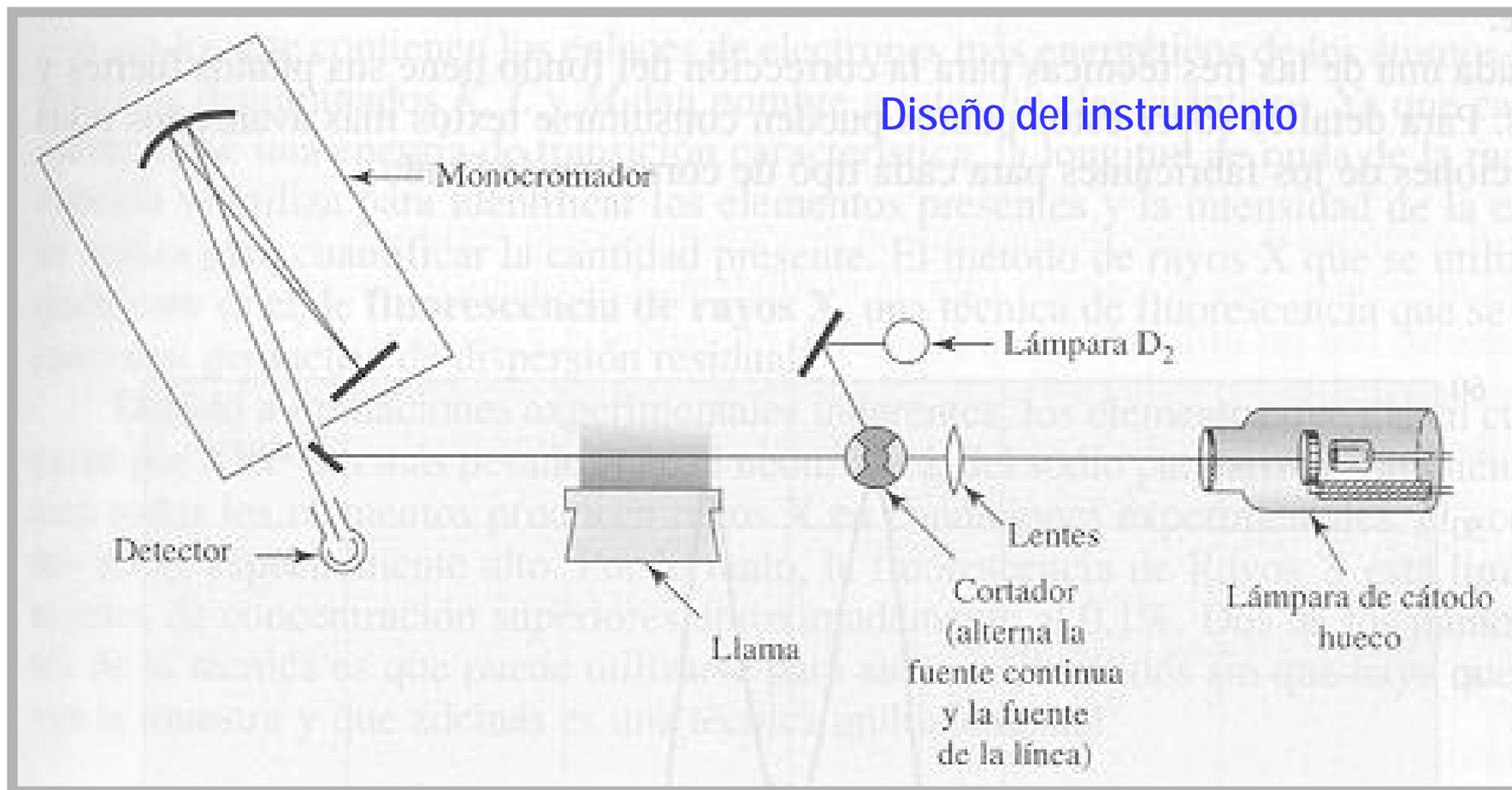
Solución

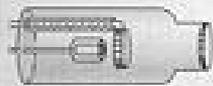
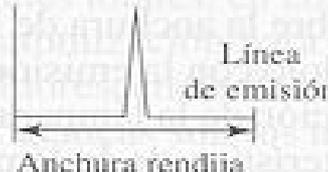
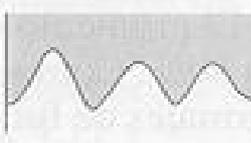
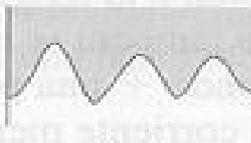
- adicionar un elemento fácilmente ionizable (Cs o La) que prevenga la ionización del analito
- menor temperatura de la llama
- método de las adiciones estándar

Elemento	Potencial de ionización, eV	Fracción ionizada a la presión y temperatura indicadas			
		$p = 10^{-4} \text{ atm}$		$p = 10^{-6} \text{ atm}$	
		2.000 K	3.500 K	2.000 K	3.500 K
Cs	3,893	0,01	0,86	0,11	>0,99
Rb	4,176	0,004	0,74	0,04	>0,99
K	4,339	0,003	0,66	0,03	0,99
Na	5,138	0,0003	0,26	0,003	0,90
Li	5,390	0,0001	0,18	0,001	0,82
Ba	5,210	0,0006	0,41	0,006	0,95
Sr	5,692	0,0001	0,21	0,001	0,87
Ca	6,111	3×10^{-5}	0,11	0,0003	0,67
Mg	7,644	4×10^{-7}	0,01	4×10^{-6}	0,09

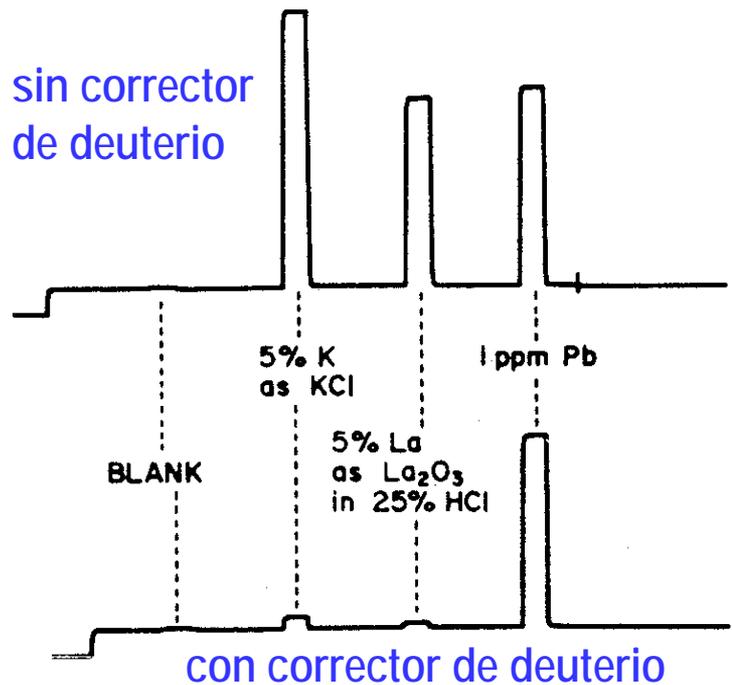
Corrector de Fondo

- lámpara deuterio para el ultravioleta
- lámpara de yoduro de tungsteno para el visible

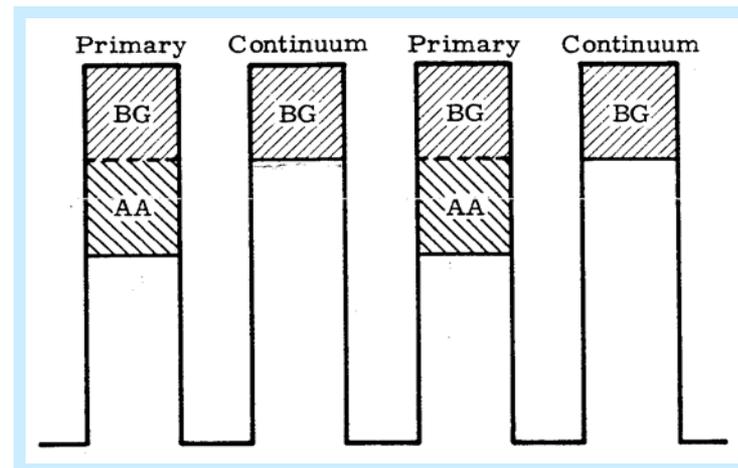


Fuente	Tipo de emisión	Sujeto a absorción por	
 Fuente primaria	 Línea de emisión Anchura rendija	 Elemento	 Fondo
 Fuente continua	 Continuo		 Fondo

sin corrector de deuterio



con corrector de deuterio



- ✗ Escala x 15
- ✗ Integración 10 s
- ✗ $\lambda = 283.3 \text{ nm}$