

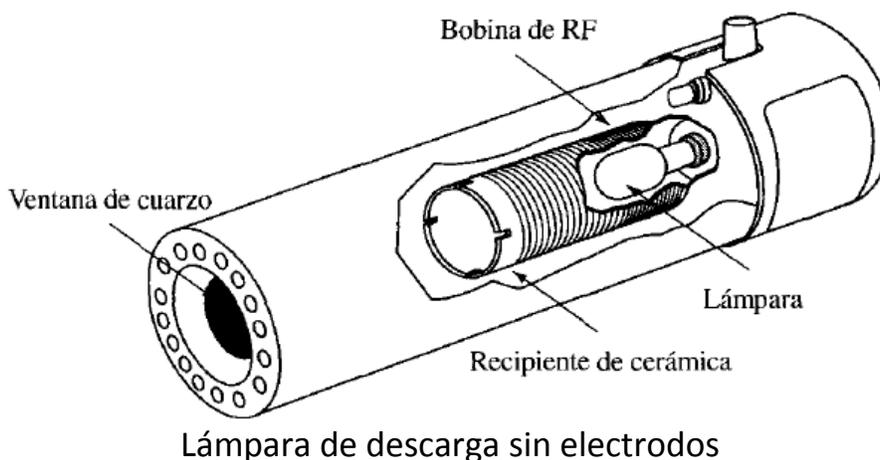
ABSORCIÓN ATÓMICA

FUENTES DE RADIACIÓN

Lámparas de descarga sin electrodos

Las lámparas de descarga sin electrodos (EDL) son fuentes de espectros atómicos de líneas muy utilizadas y, por lo general, producen intensidades radiantes que son uno o dos órdenes de magnitud superiores a las lámparas de cátodo hueco. Una lámpara típica está constituida por un tubo de cuarzo herméticamente cerrado que contiene un gas inerte, como el argón, a unos pocos torr y una pequeña cantidad del metal (o su sal) cuyo espectro se desea obtener. La lámpara no contiene electrodos, pero, en su lugar, para su activación se utiliza un campo intenso de radiofrecuencia o radiación de microondas.

De esta forma, se produce la ionización del argón, originándose iones que son acelerados por la componente de radiofrecuencia del campo hasta que adquieren la suficiente energía para excitar a los átomos del metal cuyo espectro se desea. Existen lámparas de descarga sin electrodos comercializadas para 15 o más elementos. Su funcionamiento no parece ser tan fiable como el de las lámparas de cátodo hueco. La Figura muestra un esquema de una lámpara de descarga sin electrodos comercial, que utiliza una fuente de radiofrecuencia de 27 MHz.



Modulación de la fuente

En un instrumento de absorción atómica típico es necesario eliminar las interferencias producidas por la emisión de radiación en la llama. La mayor parte de la radiación que se emite se elimina mediante el monocromador. Sin embargo, la radiación emitida correspondiente a la longitud de onda seleccionada por el monocromador está inevitablemente presente en la llama, debido a la excitación y emisión de los átomos del analito. A fin de eliminar los efectos de la emisión en la llama, es necesario modular la salida

de la fuente para que su intensidad oscile a una frecuencia constante. De este modo, el detector recibe dos tipos de señal, una alternante de la fuente y otra continua que proviene de la llama. Estas señales se convierten en las correspondientes respuestas eléctricas. Para eliminar la señal de corriente continua no modulada y dejar pasar la señal de corriente alterna para su amplificación, se puede utilizar un simple filtro *RC* de paso alto.

Una forma sencilla y muy efectiva de modular la emisión de la fuente es interponer en el haz, entre la fuente y la llama, un disco metálico circular, o cortador, al que de forma alterna se le han eliminado cuadrantes para permitir el paso de luz. La rotación del disco a velocidad constante conocida proporciona un haz intermitente cortado a la frecuencia deseada. Como alternativa, el alimentador de la fuente puede diseñarse para funcionar con corriente alterna o de manera intermitente, para que la fuente se encienda y se apague a una frecuencia constante deseada.

ESPECTROFOTÓMETROS

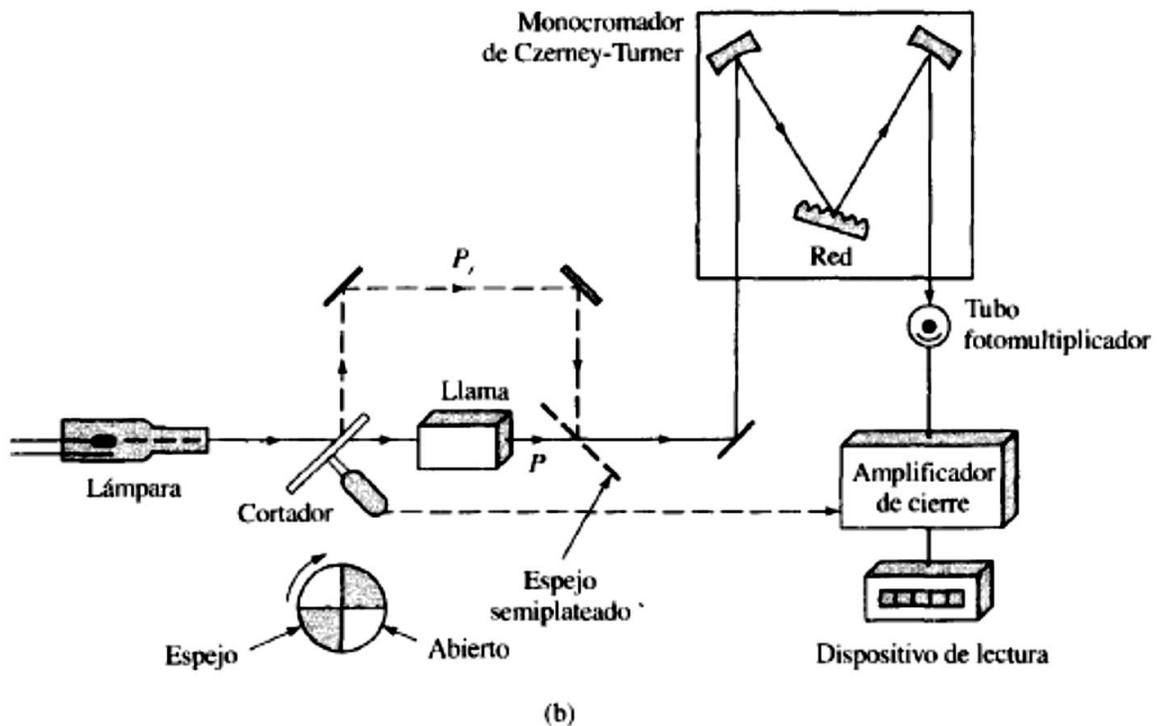
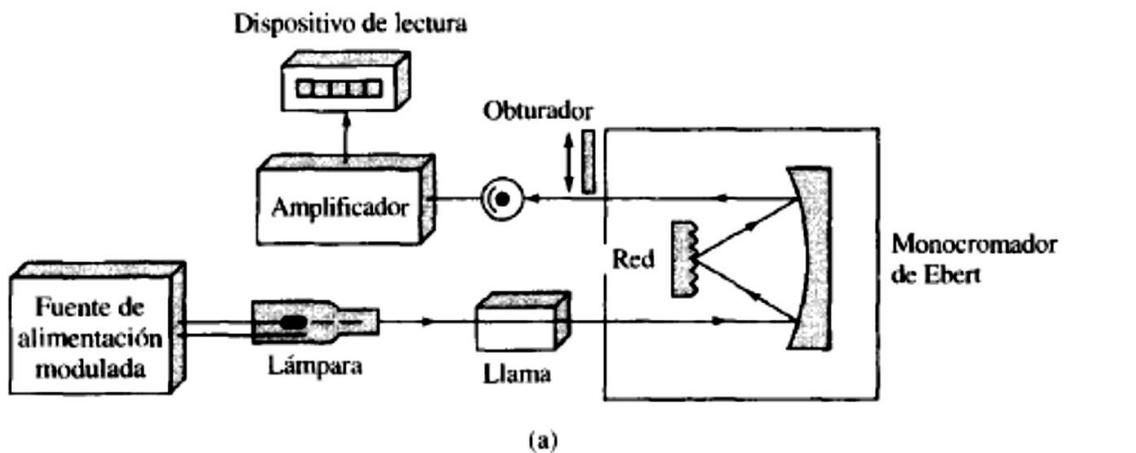
Muchos fabricantes ofrecen instrumentos de absorción atómica, los cuales están disponibles con diseños de haz sencillo y de doble haz. En general, el instrumento debe ser capaz de proporcionar una anchura de banda lo suficientemente estrecha para que pueda aislar, para la medida, la línea elegida de las otras líneas que pueden interferir o disminuir la sensibilidad del análisis. Para algunos metales alcalinos es suficiente un filtro de vidrio, dado que tienen solamente unas pocas líneas de resonancia suficientemente espaciadas en la región visible. En el comercio se encuentran instrumentos equipados con filtros de interferencia fácilmente intercambiables. Para cada elemento se utiliza un filtro y una fuente de radiación distintos. Se obtienen resultados satisfactorios para el análisis de 22 metales. Sin embargo, la mayoría de los instrumentos utilizan monocromadores ultravioleta/ visible de buena calidad, muchos de los cuales son capaces de conseguir una anchura de banda del orden de 1 Å.

La mayoría de los instrumentos de absorción atómica utilizan tubos fotomultiplicadores, como detectores. Tal como se ha subrayado anteriormente, se necesitan sistemas electrónicos que puedan discriminar entre la señal modulada de la fuente y la señal continua de la llama. La mayoría de los instrumentos que actualmente se comercializan están equipados con ordenadores que se utilizan para el control de los parámetros instrumentales y para el control y tratamiento de los datos.

Instrumentos de haz sencillo

Un instrumento característico de haz sencillo, consiste en varias fuentes de cátodo hueco un cortador o una fuente de alimentación de impulsos, un atomizador y un espectrofotómetro sencillo de red de difracción con un fotomultiplicador como detector. Así, la corriente oscura se anula con un obturador enfrente del detector. A continuación se hace el ajuste del 100 % *T*

con un blanco que se aspira en la llama o que se quema en un atomizador sin llama. Finalmente, se obtiene la transmitancia reemplazando el blanco por la muestra.



Instrumentos de doble haz

El haz que proviene de la fuente de cátodo hueco se divide mediante un cortador reflectante, una mitad pasa a través de la llama y la otra mitad fuera de ella. Los dos haces se juntan mediante un espejo semiplataado y llegan a un monocromador de red Czerny-Turner; un tubo fotomultiplicador actúa como detector. La salida de éste se utiliza para alimentar un amplificador de cierre sincronizado con el movimiento del cortador.

Se amplifica entonces la relación entre las señales de la referencia y de la muestra, y pasan al sistema de tratamiento de datos, que puede ser un medidor digital o un registrador de señal.

Hay que resaltar que en los instrumentos de absorción atómica de doble haz, el haz de referencia no pasa a través de la llama, y, por consiguiente, no existe una corrección de la pérdida de potencia radiante debida a la absorción o dispersión de la radiación por la propia llama.

INTERFERENCIAS EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En los métodos de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias. Las *interferencias espectrales* 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 resulta 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.

Interferencias espectrales

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 tendría que ser menor de aproximadamente 0,1 Å.

Por ejemplo, la línea del vanadio a 3082,11 Å interfiere en los análisis en que está involucrada la línea de absorción del aluminio a 3082,15 Å. Sin embargo, esta interferencia se evita fácilmente utilizando la línea del aluminio a 3092,7 Å en lugar de aquella.

Las interferencias espectrales también se producen debido a la presencia de productos de combustión, que poseen bandas de absorción anchas, o de productos en forma de partículas, que dispersan la radiación. Ambos disminuyen la potencia del haz transmitido y dan lugar a errores analíticos positivos. Cuando la procedencia de estos productos es la mezcla de combustible y oxidante, se puede realizar fácilmente la corrección midiendo la absorbancia de un blanco. Obsérvese que esta corrección es necesaria tanto en los instrumentos de haz sencillo como en los de doble haz, ya que en estos últimos el haz de referencia no pasa a través de la llama.

Cuando la absorción o dispersión se debe a la matriz de la muestra, entonces el problema es más complicado. En este caso, la potencia del haz transmitido, P , se reduce por la presencia de los componentes de la matriz, mientras que la potencia del haz incidente, P_r , no resulta afectada; por ello, se produce un error positivo en la absorbancia y, por consiguiente, en la concentración. Un ejemplo de una posible interferencia de matriz debida a la absorción se produce en la determinación de bario en mezclas de elementos alcalinotérreos. La longitud de onda de la línea del bario utilizada para su análisis por absorción atómica aparece en el centro de una banda ancha de absorción correspondiente al CaOH; en estas condiciones, es evidente

que se ha de esperar la interferencia del calcio en el análisis del bario. En este caso en particular, se elimina fácilmente la interferencia sustituyendo el aire por óxido nitroso como oxidante, que produce una llama de mayor temperatura capaz de descomponer el CaOH y eliminar la banda de absorción.

La interferencia espectral debida a la dispersión por los productos de la atomización se produce más frecuentemente cuando se aspiran en la llama disoluciones concentradas que contienen elementos, tales como Ti, Zr y W, que forman óxidos refractarios. En estos casos se forman partículas de óxidos metálicos, cuyos diámetros son mayores que la longitud de onda de la luz, lo que origina una dispersión del haz incidente.

La interferencia debida a la dispersión también puede ser un problema cuando la muestra contiene especies orgánicas o cuando se utilizan disolventes orgánicos para disolver la muestra. En este caso, la combustión incompleta de la matriz orgánica deja partículas carbonosas que son capaces de dispersar la luz.

Afortunadamente, en la atomización con llama, las interferencias espectrales que provienen de los componentes de la matriz no siempre se producen, y con frecuencia se pueden evitar modificando los parámetros analíticos, como la temperatura y la relación combustible/oxidante. De una forma alternativa, si se conoce la causa de la interferencia, se puede añadir un exceso de la sustancia interferente tanto a la muestra como a los patrones. Si el exceso añadido a la muestra patrón es grande con respecto a su concentración en la matriz de la muestra, la contribución de esta última será insignificante. La sustancia añadida se denomina a veces *amortiguador de radiación*.

Hace algún tiempo, el problema de la interferencia de matriz en la atomización electrotérmica era importante. Actualmente, con los recientes progresos en la tecnología de la plataforma, los nuevos materiales de grafito de alta calidad, la instrumentación fotométrica rápida y la corrección Zeeman del fondo se consigue reducir este tipo de interferencias al nivel que se encuentra en las llamas.

Para corregir las interferencias espectrales debidas a los componentes de la matriz se han desarrollado varios métodos.

Método de corrección de las dos líneas

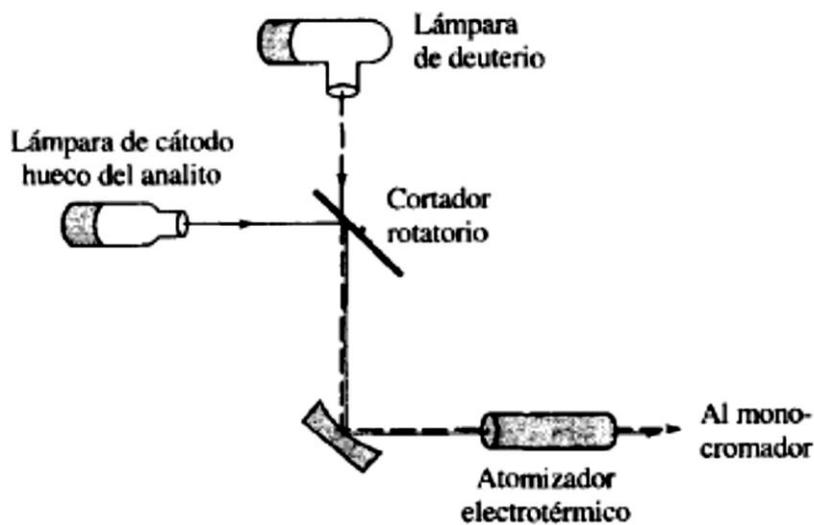
El procedimiento de corrección de las dos líneas utiliza una línea que proviene de la fuente de radiación como referencia. Esta línea debería estar lo más próxima posible a la línea del analito, pero *no debe ser absorbida por éste*. Si se reúnen estas condiciones, se supone que cualquier disminución en la potencia de la línea de referencia respecto a lo observado durante la calibración se debe a la absorción o dispersión por los componentes de la matriz de la

muestra. Esta disminución en la potencia se utiliza para corregir la absorbancia de la línea del analito.

La línea de referencia puede deberse a una impureza en el cátodo de la lámpara, a una línea del neón o argón que contiene la lámpara, o a una línea de emisión no resonante del elemento que se analiza. Lamentablemente, no siempre se dispone de una línea de referencia adecuada.

Método de corrección con una fuente continua

La figura ilustra un segundo método ampliamente utilizado para corregir el fondo. En esta técnica, se utiliza una lámpara de deuterio como fuente de radiación continua en toda la región ultravioleta.



La configuración del cortador se modifica para que la radiación de la fuente continua y la de la lámpara de cátodo hueco pasen alternadamente a través del atomizador de tubo de grafito. La absorbancia de la radiación de deuterio se resta entonces de la del haz del analito. La anchura de rendija se ajusta con un ancho suficiente para que la fracción de radiación de la fuente continua que se absorbe por los átomos de la

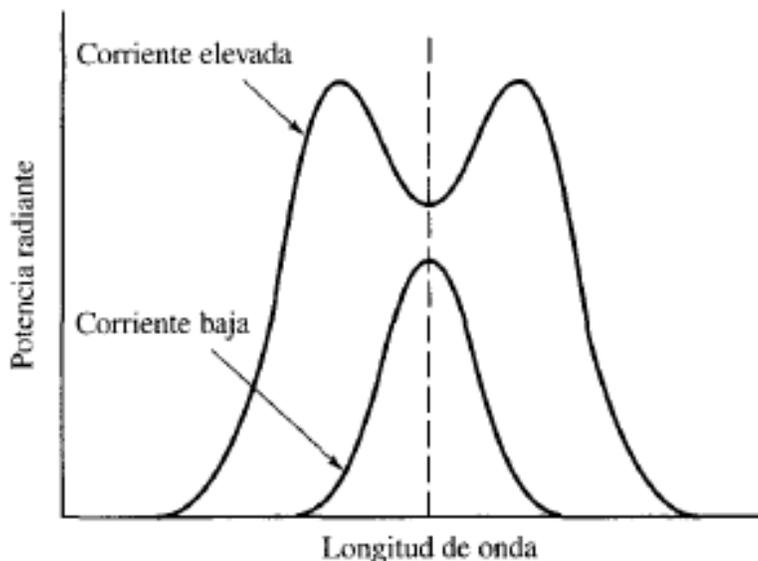
muestra sea despreciable. Por tanto, la atenuación de la potencia de la radiación continua durante el paso a través de la muestra atomizada indica solamente la absorción de banda ancha o la dispersión producida por los componentes de la matriz de la muestra. De esta forma se consigue una corrección del fondo.

Desafortunadamente, aunque la mayoría de los fabricantes de instrumentos ofrecen sistemas con fuente continua para la corrección del fondo, su funcionamiento es a menudo imperfecto, originando en algunos casos correcciones por defecto y en otros por exceso. Una de las fuentes de error es la inevitable degradación de la relación señal/ruido que acompaña al uso adicional de una lámpara y un cortador. Además, los medios gaseosos a elevada temperatura son, por lo general, muy poco homogéneos, tanto en su composición química como en la distribución de sus partículas; por ello, si las dos lámparas no se alinean perfectamente, se realizará una corrección errónea, que puede dar lugar a errores positivos o negativos. Finalmente, la salida de una lámpara de deuterio en la región visible es lo suficientemente baja como para impedir el uso de este procedimiento de corrección para longitudes de onda mayores de aproximadamente 350 nm.

Corrección del fondo basada en una fuente con autoinversión (SR, Self Reverse)

En la actualidad, se está comercializando una forma extraordinariamente simple de corrección del fondo. Este método, que se denomina a veces el *método Smith Hieftje de corrección del fondo*, se basa en la autoinversión o autoabsorción, comportamiento de la radiación que emiten las lámparas de cátodo hueco cuando se les aplican corrientes elevadas.

Tal como se ha mencionado anteriormente, las corrientes elevadas producen una gran concentración de átomos no excitados, los cuales son capaces de absorber la radiación emitida por las especies excitadas. Un efecto adicional de las corrientes elevadas es el gran ensanchamiento que originan en las bandas de emisión de las especies excitadas. El efecto neto produce una banda con un mínimo en su centro, que corresponde exactamente a la longitud de onda del pico de absorción.



A fin de obtener absorbancias corregidas, se programa la lámpara para funcionar alternadamente con bajas y altas corrientes. La absorbancia total se obtiene cuando se opera a bajas corrientes, y la absorbancia debida al fondo resulta de las medidas en la segunda parte del ciclo, cuando la radiación en el pico de absorción está en un mínimo. El sistema de tratamiento de datos resta entonces la absorbancia del fondo de la total para obtener un valor corregido. La recuperación de la fuente, cuando la corriente disminuye, se

produce en milisegundos. El ciclo de medida puede llevarse a cabo repetidamente para obtener relaciones señal/ruido satisfactorias. En el comercio se encuentran instrumentos equipados para este tipo de corrección.

Interferencias químicas

Las interferencias químicas son más comunes que las espectrales. Frecuentemente sus efectos pueden minimizarse escogiendo las condiciones de trabajo adecuadas.

Existen evidencias teóricas y experimentales que indican que muchos de los procesos que suceden en el seno de la llama están próximos al equilibrio. Consecuentemente, es posible considerar a los gases que se queman como un medio disolvente, al que se puede aplicar cálculos termodinámicos. Los equilibrios de mayor interés son la formación de compuestos de baja volatilidad, las reacciones de disociación y las de ionización.

Formación de compuestos poco volátiles

El tipo más común de interferencia es probablemente 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 que los esperados. Como ejemplo puede citarse la disminución de la absorbancia del calcio observada a medida que aumenta la concentración de sulfato o fosfato. Por ejemplo, para una concentración fija de calcio, la absorbancia disminuye de forma casi lineal con el aumento de las concentraciones de sulfato o fosfato hasta que la relación anión/calcio es de aproximadamente 0,5; en estas condiciones la absorbancia es aproximadamente del 30 % al 50 % de su valor original y se hace independiente de la concentración del anión.

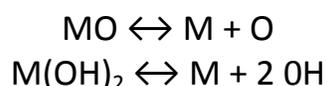
También se han encontrado ejemplos de interferencias de cationes. Así, el aluminio hace disminuir los resultados en la determinación de magnesio, aparentemente como consecuencia de la formación de un compuesto termoestable de aluminio y magnesio (quizás un óxido).

En muchas ocasiones pueden eliminarse o atenuarse las interferencias debidas a la formación de especies poco volátiles aumentando la temperatura. También se pueden emplear *agentes liberadores*, que son cationes que reaccionan preferentemente con el interferente e impiden su interacción con el analito. Por ejemplo, la adición de un exceso de iones estroncio o lantano minimiza la interferencia del fosfato en la determinación del calcio. Estas mismas especies químicas se han utilizado también como agentes liberadores para la determinación del magnesio en presencia de aluminio. En ambos casos, el estroncio o el lantano reemplazan al analito en los compuestos que forma con la especie interferente.

Los *agentes protectores* impiden las interferencias formando con el analito especies estables volátiles. Existen tres reactivos que por lo general se utilizan con este fin, son el EDTA, la 8-hidroxiquinolina y el APDC (la sal de amonio del ácido 1-pirrolidinacarboxídico). Se ha demostrado que la presencia del EDTA elimina las interferencias del aluminio, silicio, fosfato y sulfato en la determinación del calcio. De manera semejante, la 8-hidroxiquinolina elimina la interferencia del aluminio en la determinación del calcio y del magnesio.

Equilibrios de disociación

En el medio gaseoso y caliente de una llama o de un horno, numerosas reacciones de disociación y asociación provocan la conversión de los constituyentes metálicos a su estado elemental. Parece probable que al menos algunas de estas reacciones sean reversibles y que se les pueda aplicar las leyes de la termodinámica. En consecuencia debería ser posible formular equilibrios como (M representa los átomos del analito):



Las reacciones de disociación en las que intervienen óxidos e hidróxidos metálicos juegan un papel importante en la determinación de la naturaleza de los espectros de emisión o absorción de un elemento. Por ejemplo, los óxidos de los elementos alcalinotérreos son relativamente estables, con energías de disociación mayores de 5 eV. Las bandas moleculares que se producen por la presencia de óxidos o hidróxidos metálicos en la llama constituyen una característica importante de sus espectros. Excepto a temperaturas muy altas, estas bandas son más intensas que las líneas de los átomos o iones. Por el contrario, los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos se disocian mucho más fácilmente, por lo que las intensidades de las líneas de estos elementos son elevadas, incluso a temperaturas relativamente bajas.

Equilibrios de ionización

En las mezclas de combustión que contienen aire como oxidante, la ionización de los átomos y moléculas es pequeña y, por lo general, puede despreciarse. Sin embargo, en las llamas de temperaturas más elevadas en las que el oxidante es el oxígeno o el óxido nitroso, la ionización es más importante, y hay una concentración notable de electrones libres como consecuencia del equilibrio:



donde M representa a un átomo o molécula neutros y M^+ a su ion. Se consideran fundamentalmente los equilibrios en los que M es un átomo metálico.

La presencia de equilibrios entre iones y átomos en las llamas tiene algunas consecuencias importantes en la espectroscopia de llama. Por ejemplo, la intensidad de las líneas de absorción o emisión atómicas de los metales alcalinos, en particular del potasio, rubidio y cesio, está afectada de forma compleja por la temperatura. Las temperaturas elevadas provocan un aumento de la población de átomos excitados. Sin embargo, contrarrestando este efecto, hay una disminución de la concentración de átomos como resultado de la ionización. Por tanto, en determinadas circunstancias, en las llamas más caloríficas se puede observar una disminución de la absorción o emisión. Por esta razón, suelen utilizarse temperaturas de excitación más bajas para el análisis de los metales alcalinos.

Los efectos de los desplazamientos de los equilibrios de ionización con frecuencia se pueden eliminar con la adición de un *supresor de ionización*, el cual proporciona una concentración relativamente alta de electrones en la llama; como consecuencia se suprime la ionización del analito. El efecto de un supresor se demuestra en las curvas de. Es de subrayar, también, el aumento de la sensibilidad que se obtiene cuando se utiliza como oxidante óxido nitroso en lugar de aire; la mayor temperatura que se alcanza con el óxido nitroso, aumenta indudablemente la velocidad de descomposición y de volatilización de los compuestos de estroncio en el plasma.

CASOS DE ANALISIS CUANTITATIVO

1. Para el análisis del CaO en un cemento portland se tomó una muestra seca de 0,2568 g y se disolvió mediante la adición de 5 mL de HCl concentrado y calentamiento en medio acuoso. Posteriormente se filtró para separar el material insoluble recogiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 100 mL, enrasando con agua desionizada. De la solución obtenida se diluyó una alícuota de 5 mL hasta 1000 mL. Finalmente de la solución diluida anterior se midieron 10 mL y se transfirieron a un matraz de 50 mL al que se le adicionó 1 mL de solución de KCl al 25 % para evitar la interferencia de ionización, aforando con agua desionizada.

Se preparó una serie de tres patrones y un blanco a los que se adicionó una cantidad similar de HCl y KCl que a la muestra. Se corrió el análisis por EAA, usando la llama de acetileno – óxido nítrico, los resultados se muestran a continuación.

Solución	Concentración, Ca (mg/L)	Absorbancia
Blanco	0	0,0003
Patrón 1	0,5	0,1298
Patrón 2	1,0	0,2638
Patrón 3	2,0	0,5324
Solución muestra		0,2942

Calcular el porcentaje de CaO en la muestra.

2. Para el análisis de cromo en una muestra de agua residual se empleó el método de adición estándar de un solo punto. Se trata una muestra de 10 mL del agua con 5 mL de HNO₃ concentrado para destruir la materia orgánica, una vez terminada la digestión se filtra recogiendo el filtrado en un matraz volumétrico de 250 mL, se enjuaga el papel filtro y los enjuagues se recogen en el matraz, aforándose posteriormente con agua desionizada. Se tomaron dos alícuotas de la solución obtenida, a una de ellas se le adicionaron 2 mL de una solución de 25 mg/L de cromo, ambas se midieron usando el mismo blanco para hacer el ajuste de cero y las mediciones fueron: alícuota sin adición A = 0,435; alícuota adicionada A = 0,535. Calcular la concentración de cromo en la muestra en mg/L.

3. Para el análisis de aluminio en un agua de proceso se midieron porciones de muestra de 10 mL en matraces volumétricos de 50 mL. A cada matraz se le agregaron 0 mL, 5 mL, 10 mL, 15 mL y 20 mL de una solución patrón de 60 mg/L de Al y 2 mL de solución de KCl al 25 %, luego se diluyó hasta el aforo con agua cada uno. Se realizó el análisis por EAA y se obtuvieron las absorbancias de 0,24; 0,437; 0,621; 0,809 y 1,009 respectivamente. Calcular la concentración de aluminio en la muestra como Al₂O₃.