

# Tema 7: Técnicas de Espectroscopía atómica



Principios de espectrometría de Absorción y Emisión.  
Espectrometría de masas atómicas.

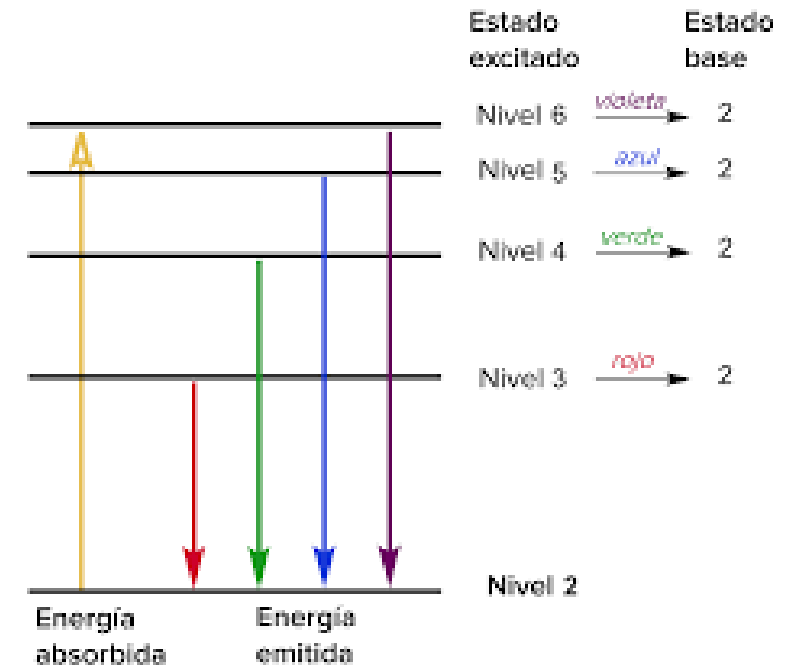
Las **técnicas espectrométricas** son un amplio grupo de técnicas analíticas que se basan en la espectroscopía atómica y espectroscopía molecular.

**La espectroscopía** es la ciencia que estudia las distintas interacciones de la radiación con la materia.

Es un campo amplio que abarca diferentes métodos para la obtención de espectros, su medida, aplicaciones químicas, analíticas, y la interpretación

## Repaso

- Los átomos, iones y moléculas sólo pueden existir en ciertos niveles de energía.
- Cuando una especie cambia su estado, absorbe o emite una cantidad de  $E$  correspondiente a la diferencia de  $E$  entre los estados.
- Cuando los átomos, iones y moléculas absorben, o emiten radiación al realizar la transición de un estado de  $E$  a otro, la  $\nu$  o  $\lambda$  de la radiación se relaciona con la diferencia de  $E$  entre los estados.



## Señal

## Técnica

Emisión de Radiación

---

Espectrometría de Emisión (UV-Vis, RX)

---

Absorción de Radiación

---

Espectrometría de Absorción atómica y molecular

---

Difracción de la Radiación

---

Difracción de RX

---

Razón de masa/carga

---

Espectrometría de masas

---

Radiactividad

Métodos de activación y dilución isotópica

## Señal

Dispersión de Radiación

---

Refracción de Radiación

---

Rotación de la Radiación

---

Carga eléctrica

---

Velocidad de reacción

(etc...)

## Técnica

Turbidimetría y nefelometría

---

Refractometría , interferometría

---

Polarimetría

---

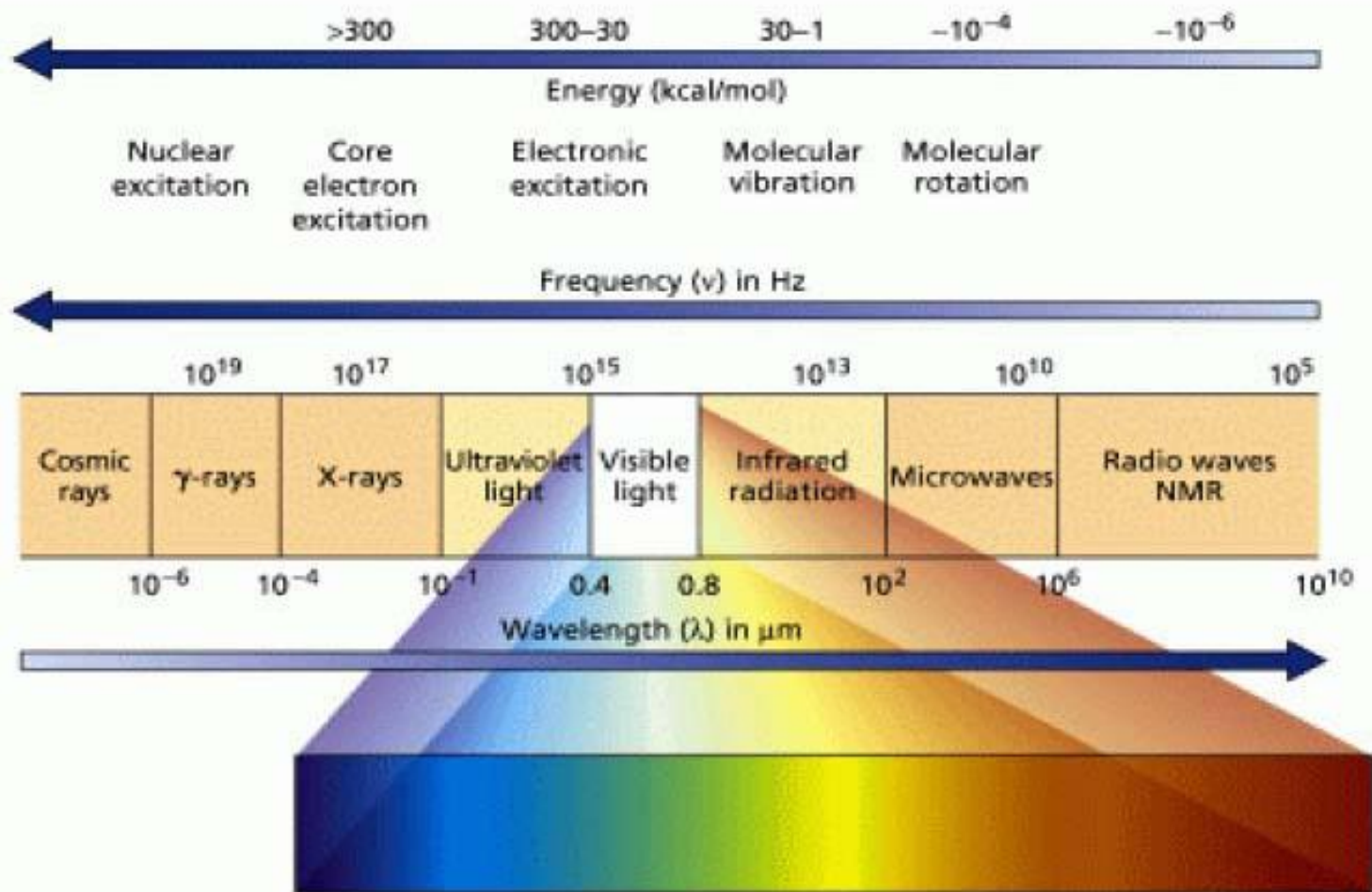
Culombimetría

---

Métodos cinéticos

<b>Región</b>	<b>Longitud de onda (m)</b>	<b>Energía (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Cambios excitados</b>
<b>Rayos gamma</b>	$<10^{-10}$	$>10^6$	Transformaciones nucleares
<b>Rayos X</b>	$10^{-8} - 10^{-10}$	$10^4 - 10^6$	Electrones de capas internas
<b>Ultravioleta (UV)</b>	$4 \cdot 10^{-7} - 10^{-8}$	$10^3 - 10^4$	Electrones de capas externas
<b>Visible (V)</b>	$8 \cdot 10^{-7} - 4 \cdot 10^{-7}$	$10^2 - 10^3$	Transiciones electrónicas
<b>Infrarrojo (IR)</b>	$10^{-4} - 2.5 \cdot 10^{-6}$	1 - 50	Vibraciones de enlace
<b>Micro-onda</b>	$10^{-2} - 10^{-4}$	0.01 - 1	Rotaciones moleculares
<b>Resonancia de spin electrónico</b>	$10^{-2}$	0.01	Cambios de spin electrónico
<b>Resonancia magnética nuclear</b>	10	$10^{-5}$	Cambios de spin nuclear

# Espectroscopía



## Espectrometría de Absorción

Cuando la radiación atraviesa una muestra, ciertas frecuencias pueden eliminarse selectivamente por absorción, donde la E se transfiere a los átomos, iones o moléculas que componen la muestra.

La absorción provoca que estas partículas pasen de estado fundamental a uno o varios estados excitados.

### **Tipos de Espectrometría de Absorción:**

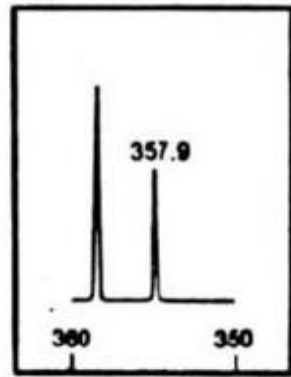
- ❖ Espectrometría de absorción atómica
- ❖ Espectrometría de absorción molecular



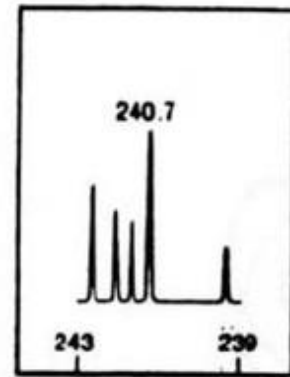
## Espectrometría de Absorción atómica

- El paso de radiación UV ó Visible a través de un medio constituido por partículas monoatómicas (ej, Hg, Na) produce la absorción de sólo unas frecuencias bien definidas (espectro de líneas)
- La excitación sólo puede producirse mediante un proceso electrónico en el que uno o más electrones del átomo promocionan a un nivel de energía superior.
- La radiación UV y Vis tiene energía suficiente para producir transiciones únicamente de los electrones más externos.  
(Los RX al ser mas energéticos, interaccionan con los electrones más próximos al núcleo)

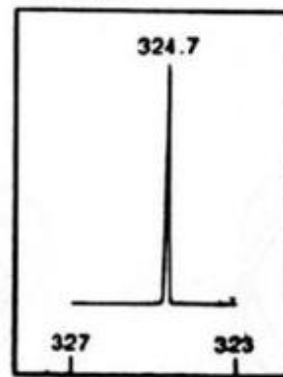
**CROMO**



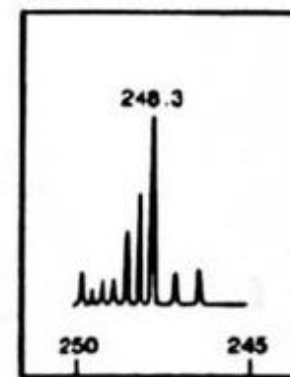
**COBALTO**



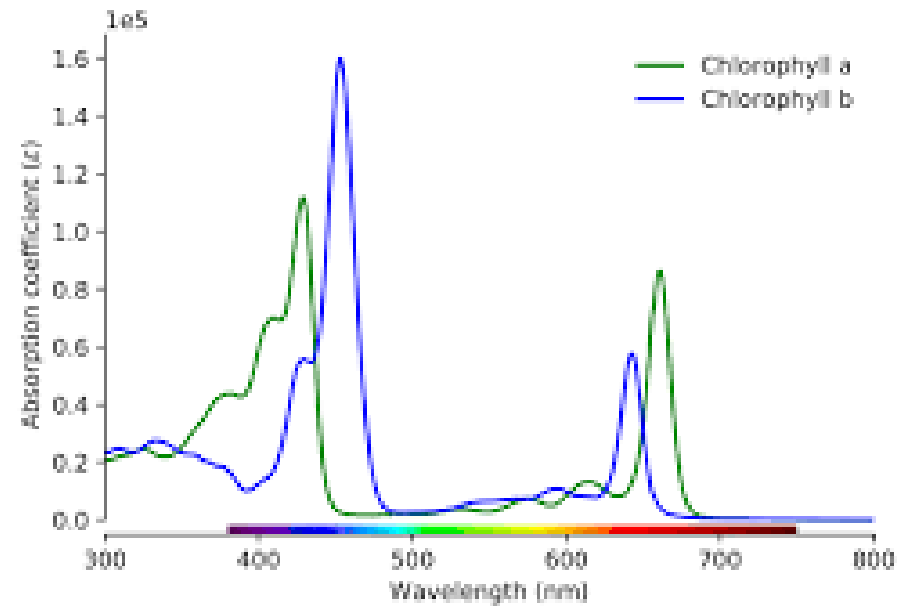
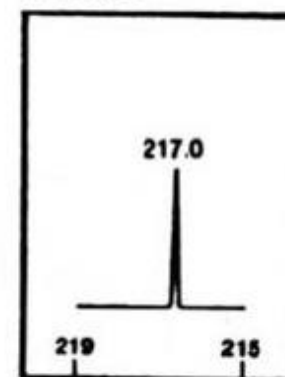
**COBRE**



**HIERRO**



**PLOMO**



## Espectrometría de Absorción molecular

- Los espectros de absorción de las moléculas poliatómicas son más complejos que los espectros atómicos, ya que el número de estados de E de las moléculas es mucho mayor que la E de los átomos aislados.
- La energía asociadas a las bandas de una molécula, está formada por 3 componentes:

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

↓  
UV-Vis  
E asociada a los estados energéticos de los distintos electrones enlazantes

↓  
IR  
E asociada al elevado número de vibraciones interatómicas

↓  
Microondas  
E debida a distintos movimientos rotacionales dentro de una molécula

# Espectrometría de Absorción

Para cada estado de energía electrónica de una molécula generalmente existen varios estados vibracionales posibles y a su vez, para cada estado vibracional, son posibles numerosos estados rotacionales

$$E = E_{\text{electrónica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

Por ello el n<sup>o</sup> de posibles niveles de E para una molécula, es mucho mayor que para un átomo, obteniéndose un espectro de bandas

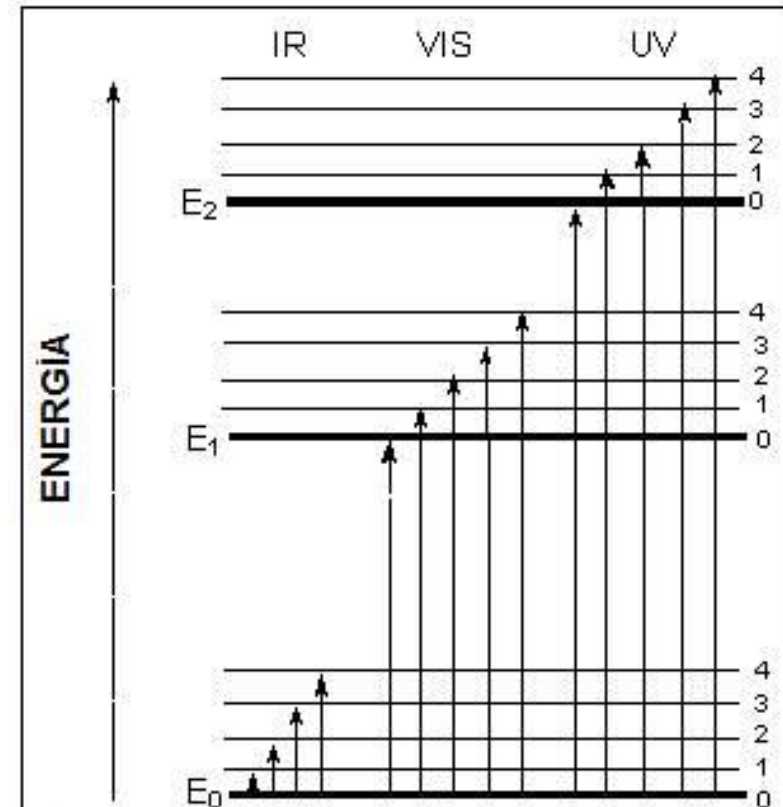
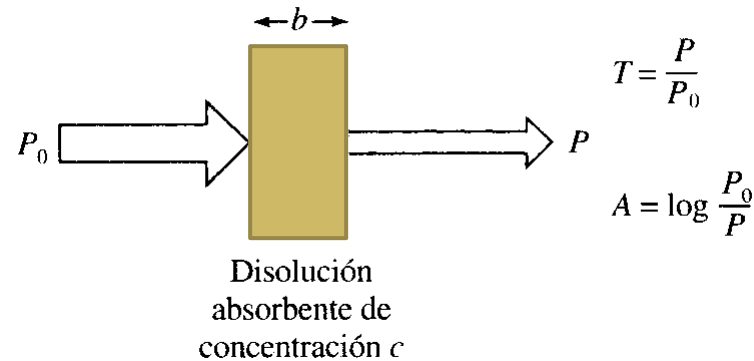


Figura 2: Diagrama de los niveles de energía de un átomo o molécula. Se muestran los cambios que se producen por absorción de radiación infrarroja (IR), visible (VIS) y ultravioleta (UV). (Tomado de referencia 1 (ver lista de referencias)).

## Aspectos cuantitativos

Un haz de radiación con  $P_0$ , atraviesa un medio de espesor  $b$  cm, y una concentración  $c$  de la especie absorbente.

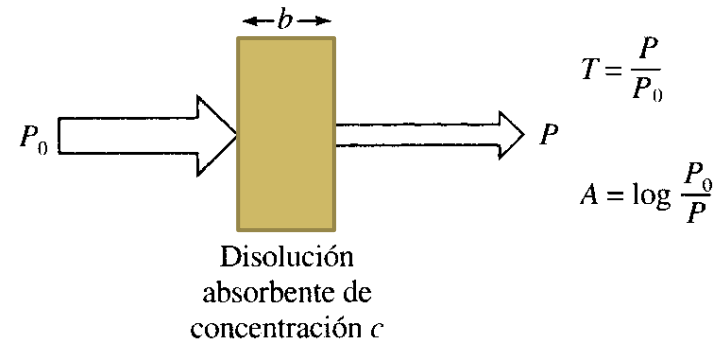
Como consecuencia de la interacción entre los fotones y átomos o moléculas absorbentes, la potencia del haz disminuye a  $P$



Se requieren dos medidas de potencia:

- $P_0$  = potencia antes de que el haz haya pasado a través de la muestra
- $P$  = potencia después de que el haz atraviese la muestra

# Espectrometría de Absorción



**Transmitancia, T**, del medio es la fracción de la radiación incidente transmitida por el medio

$$T = P / P_0$$

**Absorbancia, A**, de un medio, se define por:

$$A = -\log T = -\log P / P_0 = \log P_0 / P$$

## Ley de Beer

Para una radiación monocromática, la absorbancia es directamente proporcional al camino óptico ***b*** a través del medio, y la concentración ***c*** de la especie absorbente.

Estas relaciones vienen dadas por:

$$A = a b c$$

***a*** = constante de proporcionalidad denominada **absortividad**

### Unidades más comunes:

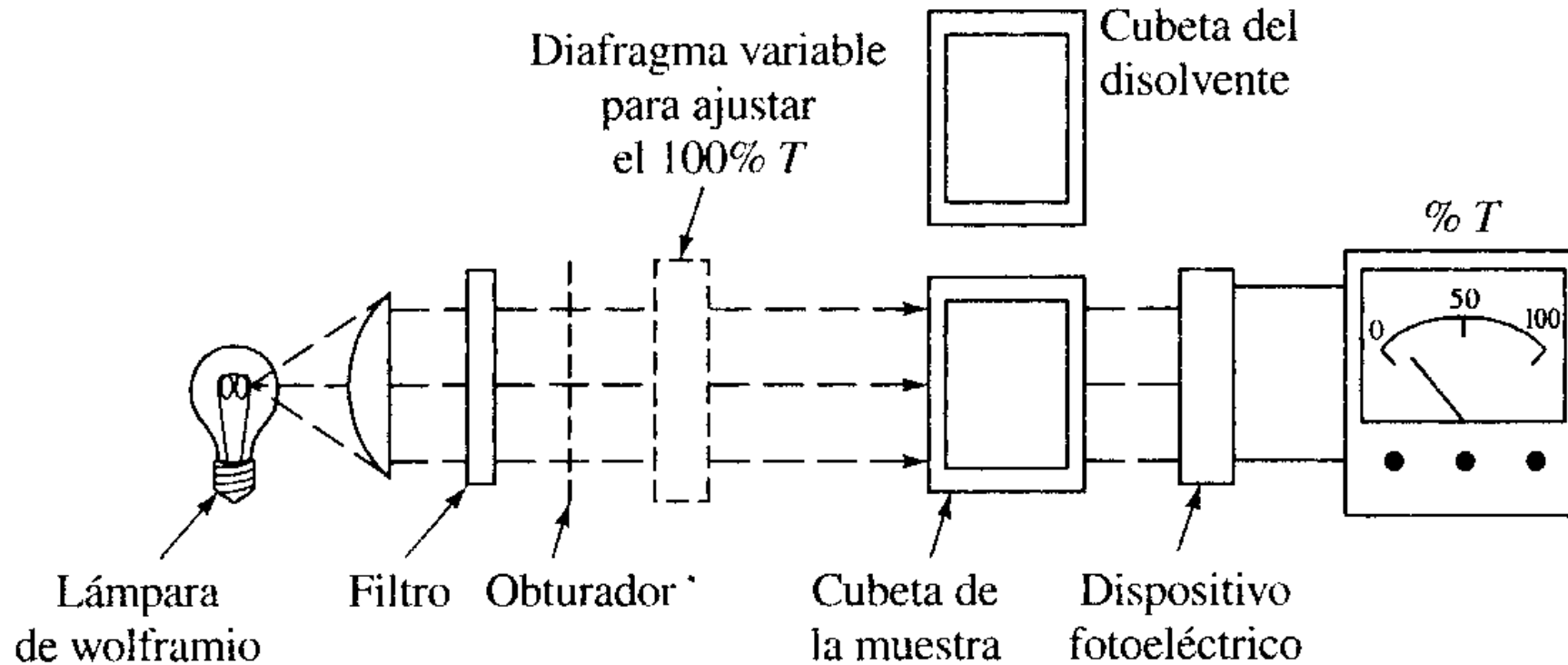
Las unidades de ***a*** dependen de ***b*** y ***c***.

$$\text{Si: } \mathbf{b} = \text{cm} \quad \mathbf{c} = \text{g/L} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a} = \text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

$$\text{Si: } \mathbf{b} = \text{cm} \quad \mathbf{c} = \text{mol/L} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{a} = \boldsymbol{\epsilon} = \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$$

**absortividad molar**

# Componentes de Espectrómetro



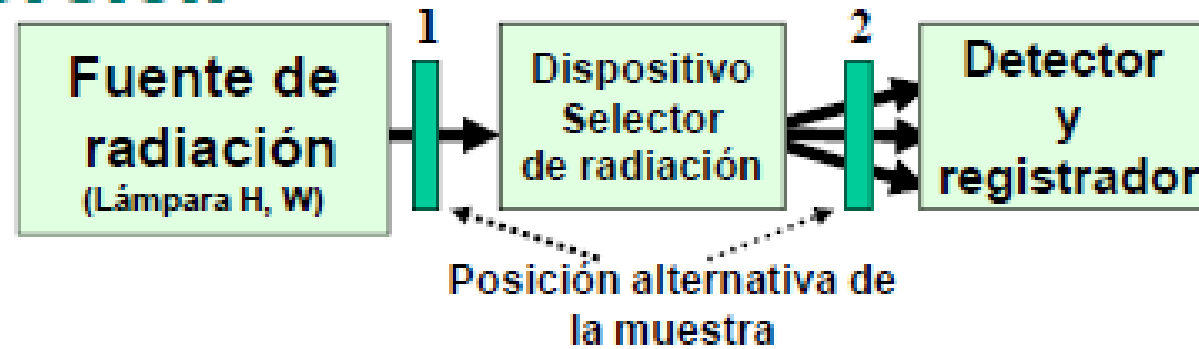
Esquema de Fotómetro para medir en la región del visible



## Componentes básicos de los instrumentos de espectroscopía

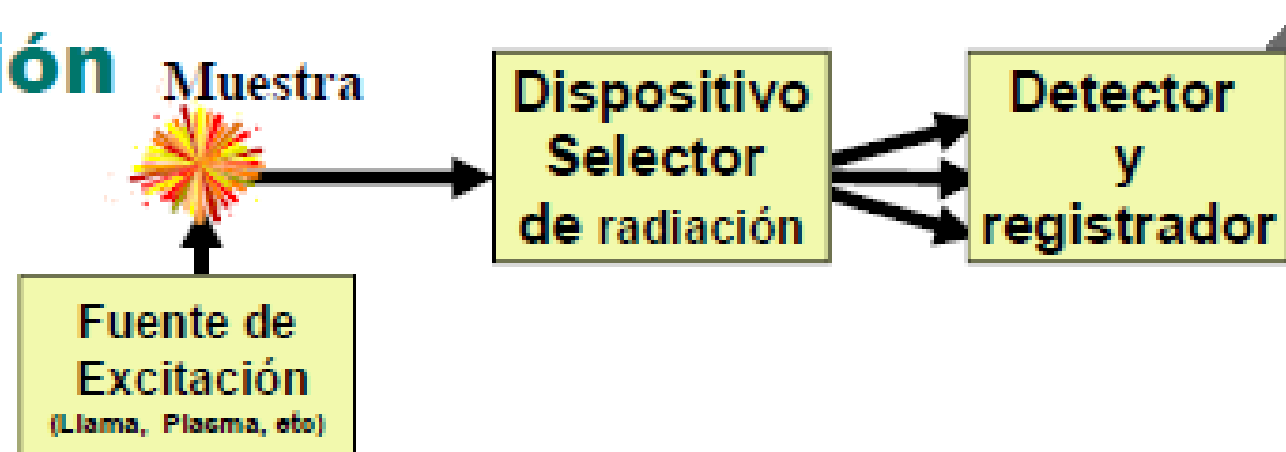
- **Fuente** estable de energía radiante
- **Selector de longitud de onda** (dispositivo que aísla una región del espectro para la medida)
- **Muestra**, en un recipiente transparente a la radiación
- **Detector de radiación**, que convierte la energía radiante en una señal utilizable
- **Sistema de procesamiento de datos**

## Absorción



- En **1** no llega al detector la mayor parte de la radiación dispersa que se genera en la muestra.
- En **2** llega menor radiación a la muestra, menor fotodescomposición

## Emisión



## Fuentes de radiación

Una fuente debe generar una haz de radiación con potencia suficiente para que se detecte y se mida con facilidad para poderla utilizar en estudio espectroscópicos.

Tipos de fuentes:

❖ **Fuentes continuas:** emiten radiación cuya intensidad varía de forma gradual en función de la  $\lambda$ .

Se usan en espectroscopía de absorción y fluorescencia.

Las más comunes

- región de UV: la más común es la **lámpara de Deuterio**

Otras más intensas: lámpara de arco de xenón, argón o mercurio.

- región Visible: wolframio o también llamado **tungsteno**.

## ❖ Fuentes de líneas:

emiten un número limitado de líneas o bandas de radiación, con un intervalo limitado de  $\lambda$ .

Se utilizan en espectroscopía de absorción atómica, de fluorescencia atómica o molecular.

- Región UV-Vis: Lámpara de vapor de mercurio y sodio proporcionan pocas líneas y agudas.

Pero las más importantes son **Lámparas de cátodo hueco** y lámparas de descarga sin electrodos.

## ❖ **Láser:** muy útiles debido a gran intensidad y pequeño ancho de banda.

Se usa en espectroscopía de absorción molecular, espectroscopía de emisión, e IR

## Selector de longitud de onda

Para la mayoría de análisis espectroscópicos se necesita una radiación formada por un grupo limitado, estrecho y continuo de longitudes de onda.

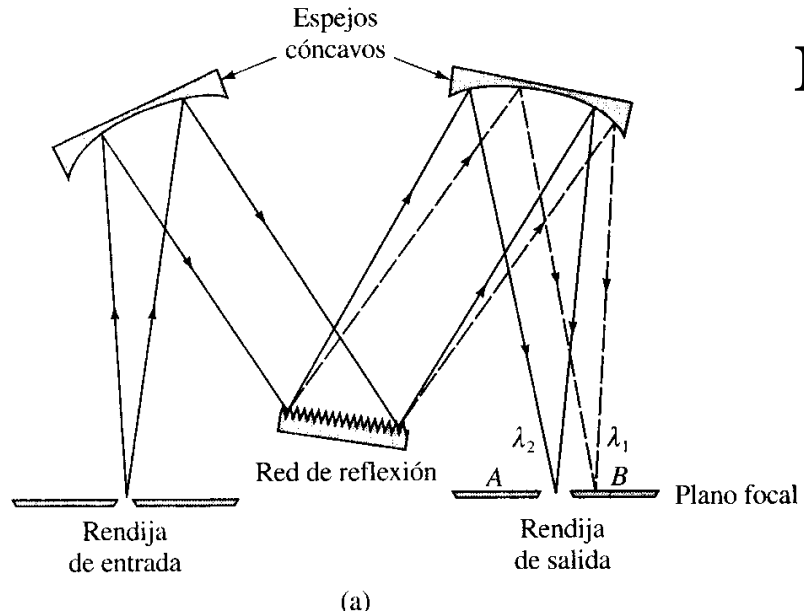
Idealmente la señal a la salida del selector de  $\lambda$ , correspondería a una radiación de una única  $\lambda$  o  $\nu$ .

Existen dos clases de selectores de  $\lambda$

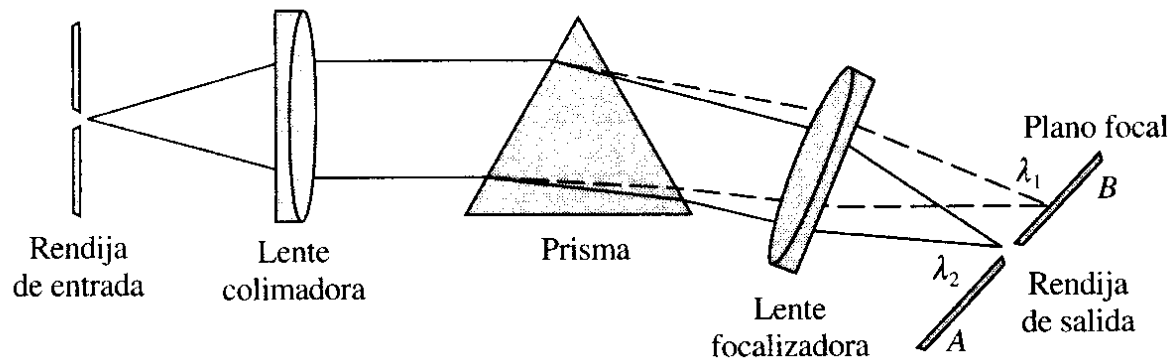
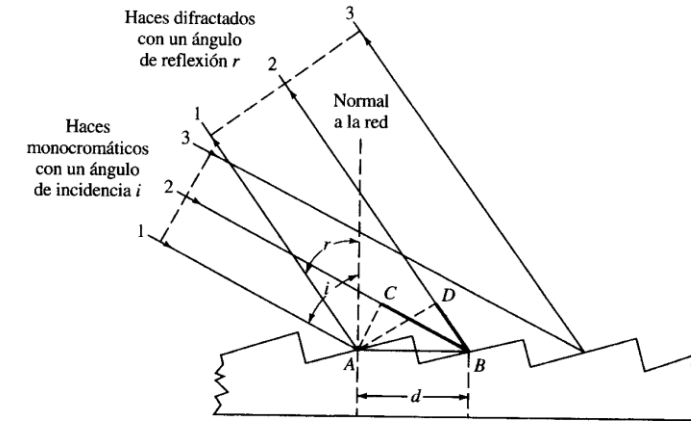
- Filtros 

	de interferencia
	de absorción
- Monocromadores: para realizar barridos espectrales

## Ejemplos de monocromadores



## Monocromador de red



## Monocromador de prisma

## Recipiente de muestra



Todos los estudios espectroscópicos excepto la espectroscopia de emisión, requieren recipientes para la muestra.

Las celdas o cubetas que contengan la muestra, deberán ser de un material transparente a la radiación de la región del espectro de interés.

- Para región **UV**: se usa cuarzo ó sílice fundida
- Región **Visible**: cuarzo ó sílice fundida, plástico
- Región **IR**: la más usada, NaCl cristalino

## **Detector de radiación**

Inicialmente se utilizaba el ojo humano, películas o placas fotográficas.

Estos dispositivos se cambiaron por detectores que convierten la energía radiante en una señal eléctrica.

Tipos:

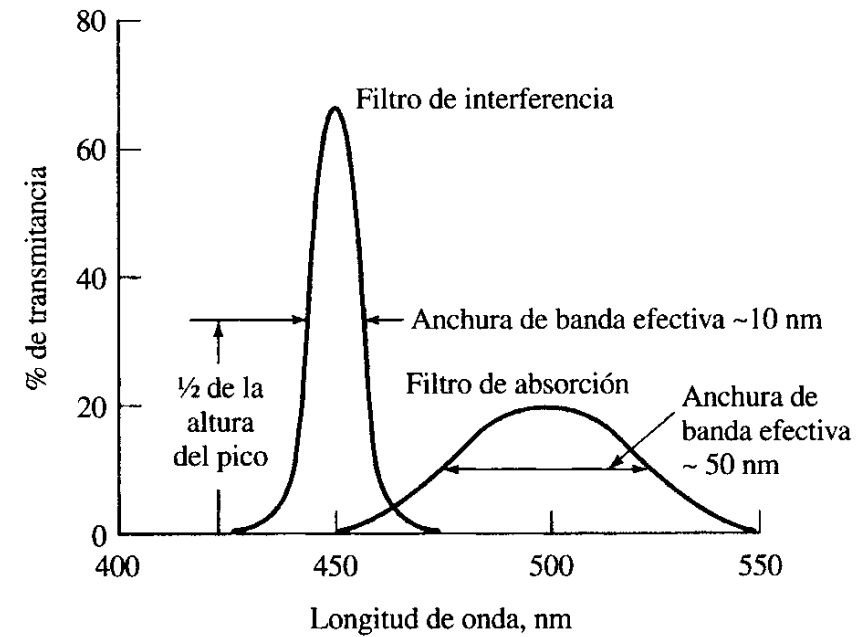
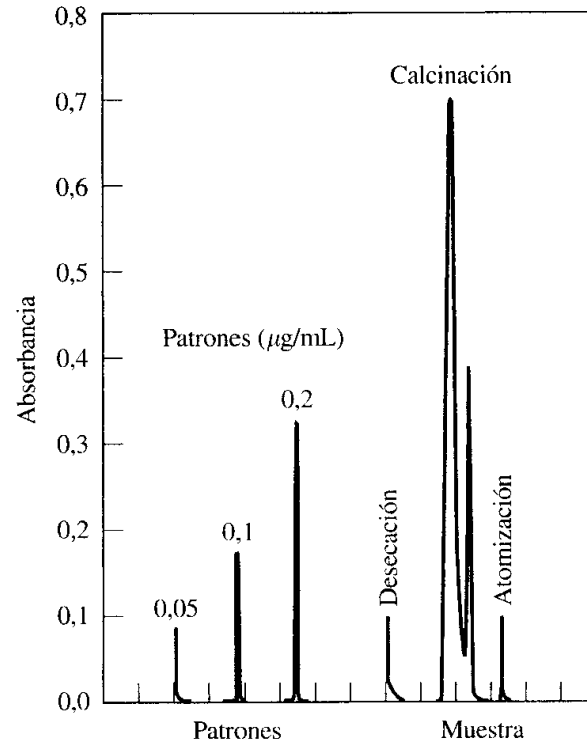
Los detectores se pueden clasificar, según si responden a los fotones o al calor.

Ej: Células fotovoltaicas, Fototubos de vacío, Tubos fotomultiplicadores, Termopares, Bolómetro, Detectores piroeléctricos...etc.



## Espectros

representación de Absorbancia o Transmitancia frente  $\lambda$  o  $\nu$ .



## Espectroscopia de absorción atómica

Paso de radiación UV ó Visible a través de un medio constituido por partículas monoatómicas. Para ello necesitamos **atomizar** la muestra.

Métodos más habituales de atomización:

- **Atomización con llama**
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- **Atomización electrotérmica**

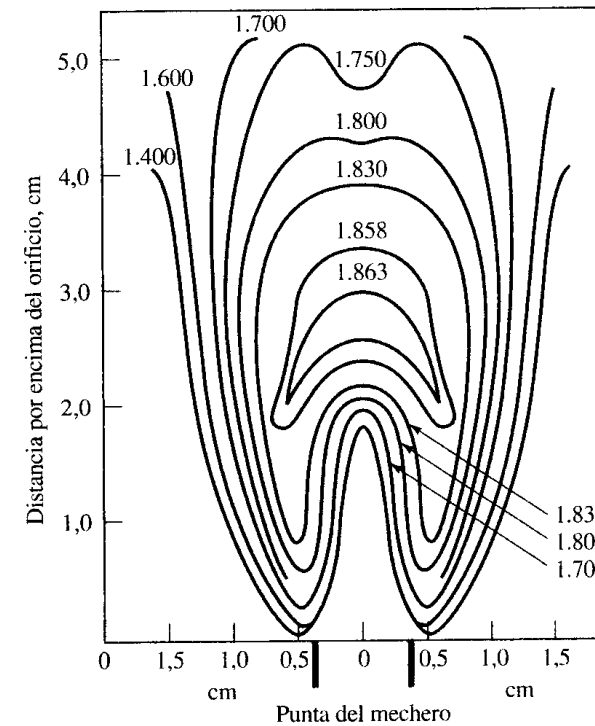
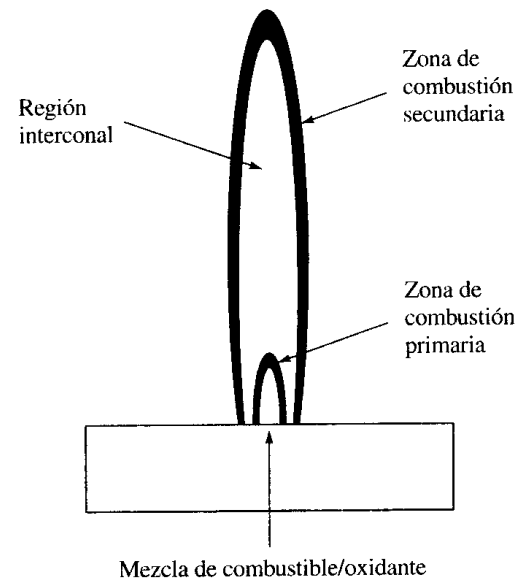
## Espectroscopia de absorción atómica

- **Atomización con llama**
- La muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con gas combustible y se transporta a una llama donde se produce la atomización.
- Hay diversos tipos de llamas, según la combinación de combustible y oxidante, se obtienen diferentes temperaturas.

Combustible	Oxidante	Temperaturas (°C)	Velocidad de combustión máxima (cm s <sup>-1</sup> )
Gas natural	Aire	1.700-1.900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2.700-2.800	370-390
Hidrógeno	Aire	2.000-2.100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2.550-2.700	900-1.400
Acetileno	Aire	2.100-2.400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3.050-3.150	1.100-2.480
Acetileno	Óxido nitroso	2.600-2.800	285

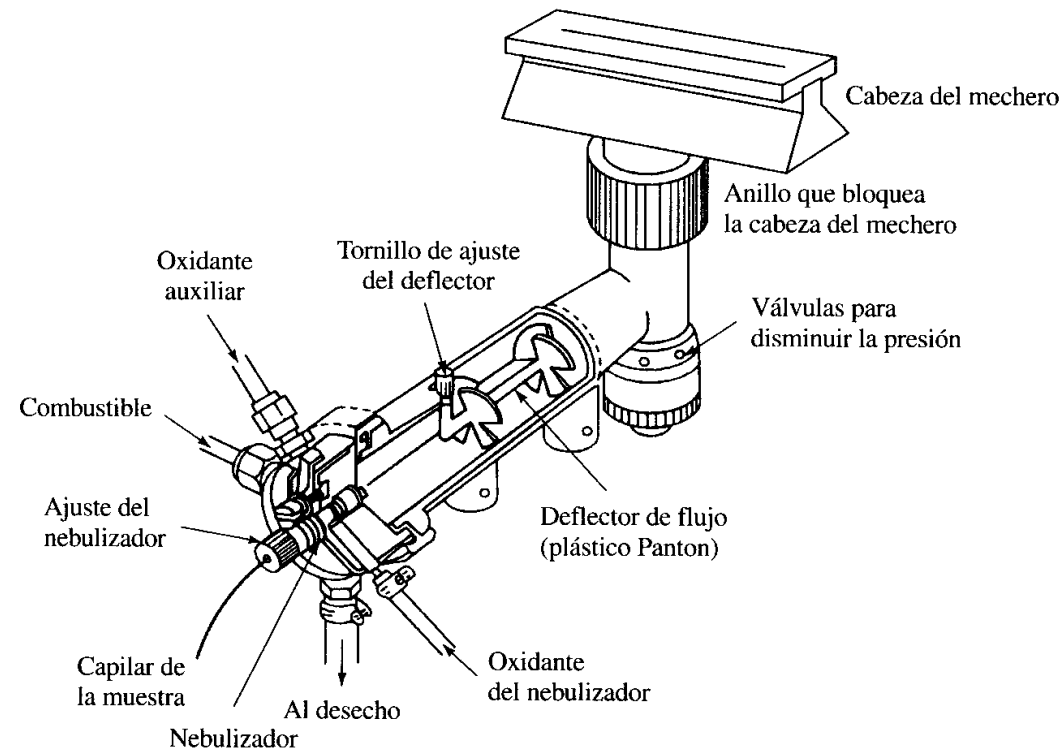
## Espectroscopia de absorción atómica

- **Atomización con llama**
- Hay diferentes zonas en la llama, con diferentes perfiles de temperatura

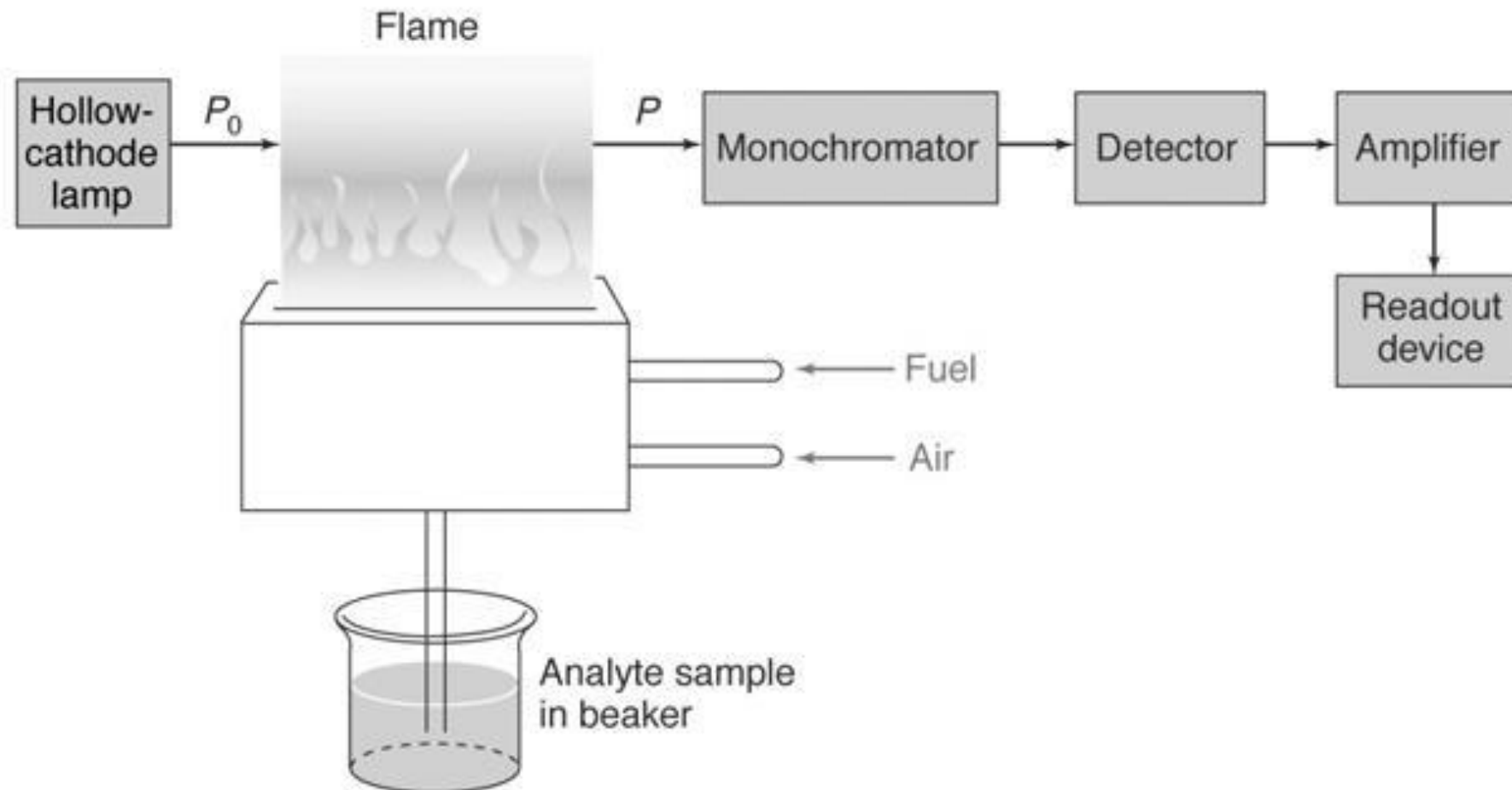


## Espectroscopia de absorción atómica

- **Atomización con llama**
- Los atomizadores de llama se emplean en espectroscopia de emisión, absorción y fluorescencia atómica.



## Esquema Espectrómetro de absorción atómica de llama

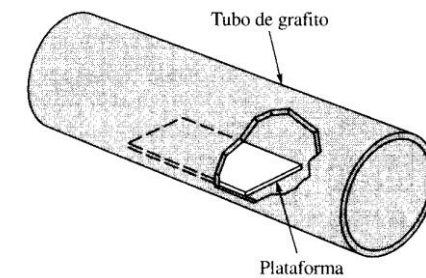
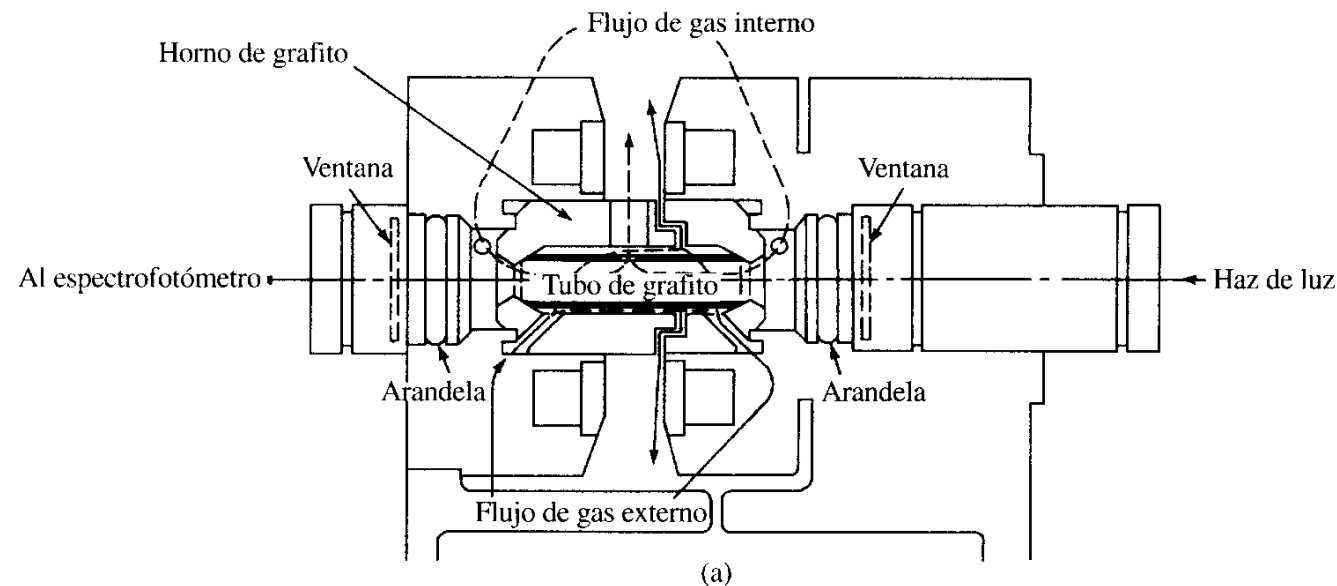


## Espectroscopia de absorción atómica

### ▣ Atomización electrotérmica

Proporcionan mayor sensibilidad ya que toda la muestra se atomiza en un periodo muy corto de tiempo.

Se utilizan para medidas de **absorción atómica** y **fluorescencia atómica**, pero no se utilizan para la obtención de espectros de emisión.



## Espectroscopia de absorción atómica

- **Atomización en vapor frío**

Método de atomización aplicable solamente a la determinación de mercurio, ya que es el único elemento metálico que tiene una presión de vapor apreciable a  $T^a$  ambiente.

La determinación de Hg tiene gran importancia debido a la toxicidad de varios compuestos orgánicos del Hg y su amplia distribución en el medio ambiente.

El método de análisis:

Vaporización fría + espectrofotometría de absorción atómica



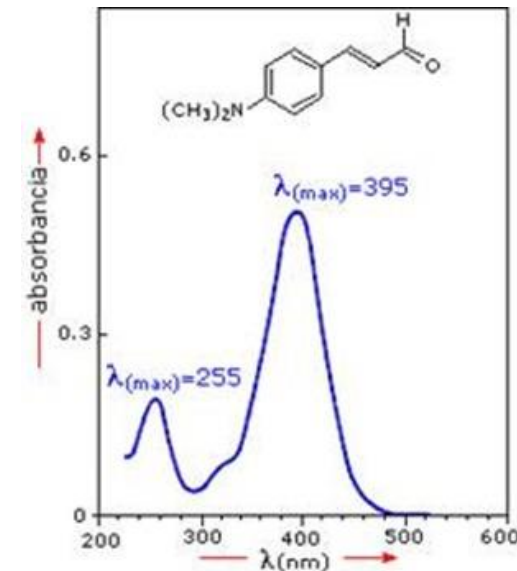
## Aplicaciones y ejemplos

Aplicación absorción atómica:

Determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos o metaloides.

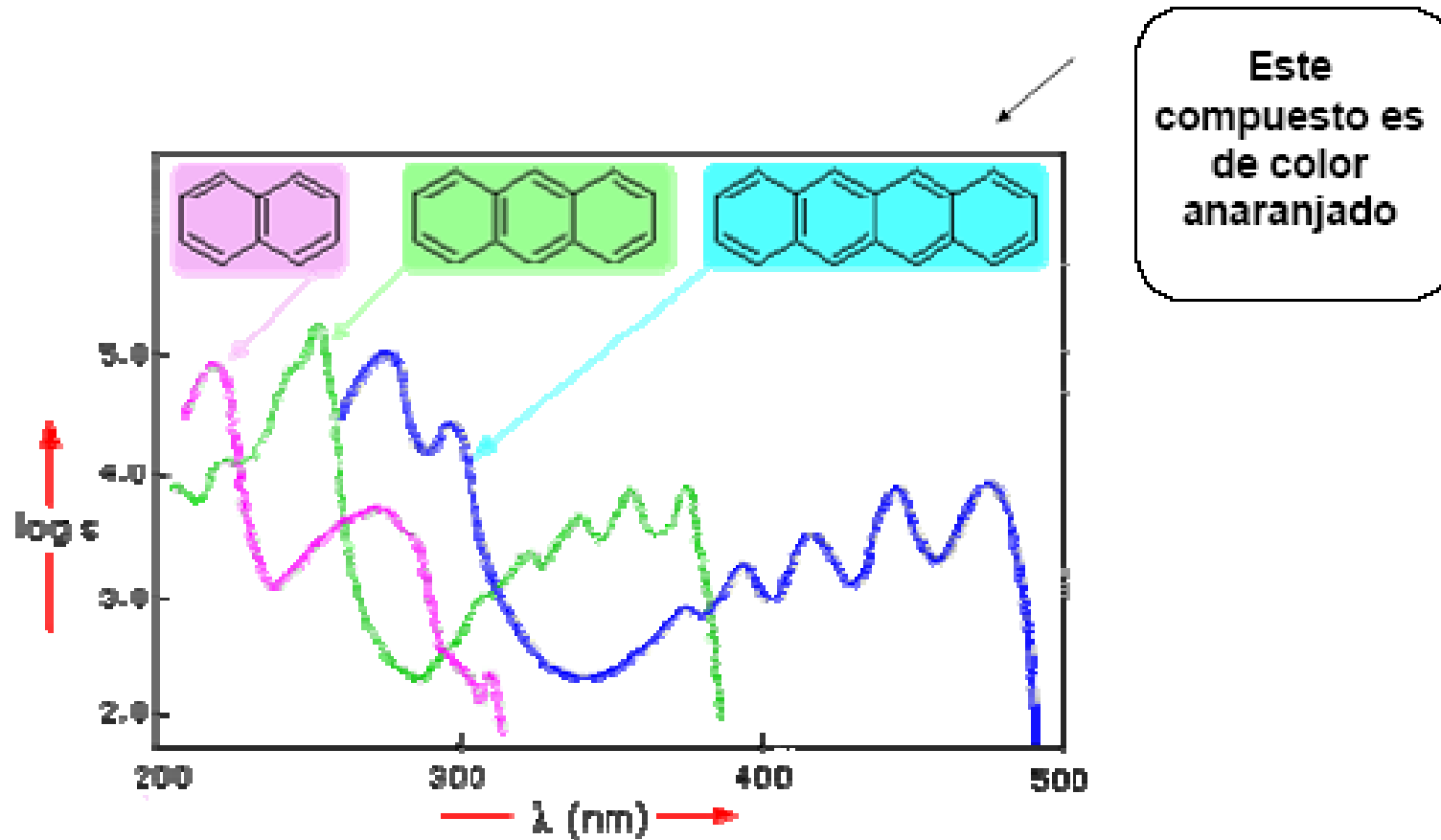
Aplicación de Absorción molecular:

Compuestos con enlaces dobles (electrones pi) o heteroátomos con electrones no enlazantes



# Aplicaciones y ejemplos

A mayor conjugación de sistemas aromáticos la absorción se desplaza al visible




## Espectroscopia de emisión atómica

Los métodos de atomización vistos para absorción atómica, además de transformar los componentes de las muestras en átomos o iones elementales, excitan durante el proceso, una parte de estas especies a estados electrónicos superiores.

El tiempo de vida de un átomo excitado es muy breve y al regresar a su estado fundamental emite un fotón de radiación, produciendo espectros de líneas UV y Vis

## Espectroscopia de emisión atómica

Fuentes para atomizar y excitar:

- **Llama**
- **Arco eléctrico**
- **Chispa eléctrica**
- **Plasma**  La más utilizada actualmente

## Espectroscopia de emisión atómica

### ▫ **Plasma**

El plasma es una mezcla gaseosa conductora de electricidad que contiene una mezcla significativa de cationes y electrones (carga neta aprox. cero)

Normalmente el gas es Argón

Temperatura a la que puede llegar: 10.000 K

La fuente de plasma más utilizada:

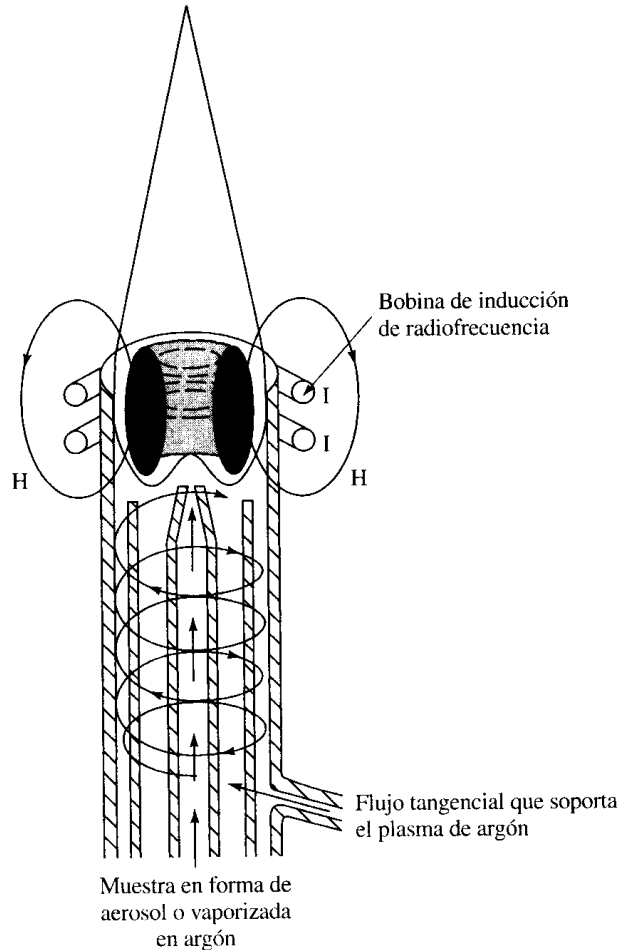
**Plasma de acoplamiento inductivo**



**ICP (Inductively Coupled Plasma)**

## Espectroscopia de emisión atómica

### Plasma de acoplamiento inductivo



La muestra se introduce en la antorcha mediante una corriente de argón.

La muestra generalmente está en disolución y es nebulizada o vaporizada previamente.

También se pueden analizar directamente muestras sólidas, que precisan ser vaporizados (por láser, chispa...)

# Aplicaciones

- Los espectros de emisión atómica son útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo de elementos generalmente metálicos, a niveles de concentración muy bajos
- Util para muestras de:
  - Medio ambiente y Aguas
  - Agricultura y alimentos
  - Geología
  - Biología y clínica.
  - Etc..

# Comparación

La espectrometría de emisión de plasma, arco y chispa tiene varias ventajas frente a los métodos de absorción de llama y electrotérmico:

- menor interferencia entre los elementos (por la  $T^a$ )
- Se pueden registrar simultáneamente espectros para varios elementos: porque para las mismas condiciones de excitación, se obtienen buenos resultados de espectros para la mayoría de los elementos.



Importancia para el análisis multielemental de  
muestras pequeñas

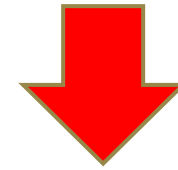


## Comparación

Los espectros de emisión obtenidos con plasma, arco o chispa son muy complejos, con gran cantidad de líneas



Permite obtener mucha información cualitativa



Requiere equipos ópticos de mayor resolución y más caros que absorción atómica

**Por lo tanto, ambas técnicas son complementarias**