

Tema 7: Técnicas de Espectroscopía atómica

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

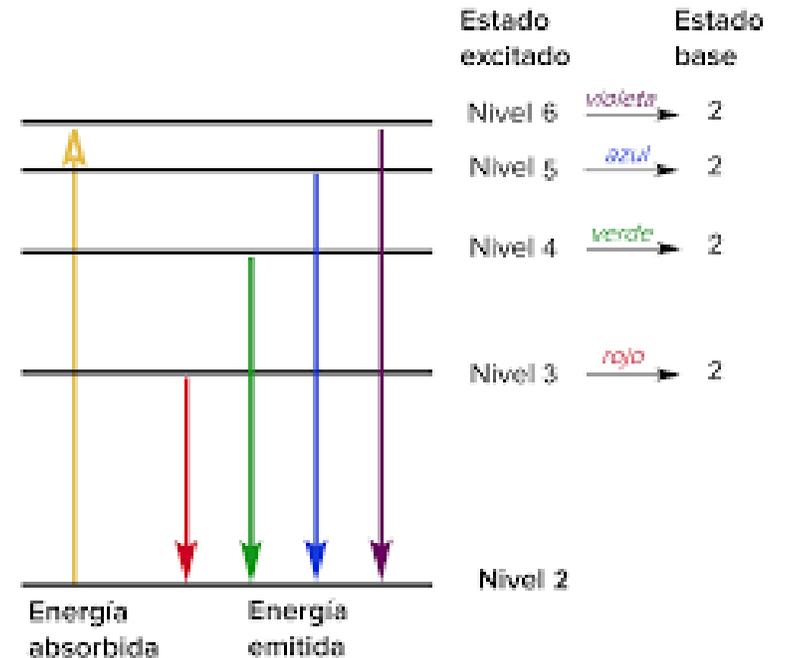
Las **técnicas espectrométricas** son un amplio grupo de técnicas analíticas que se basan en la espectroscopía atómica y espectroscopía molecular.

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 ν o λ 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

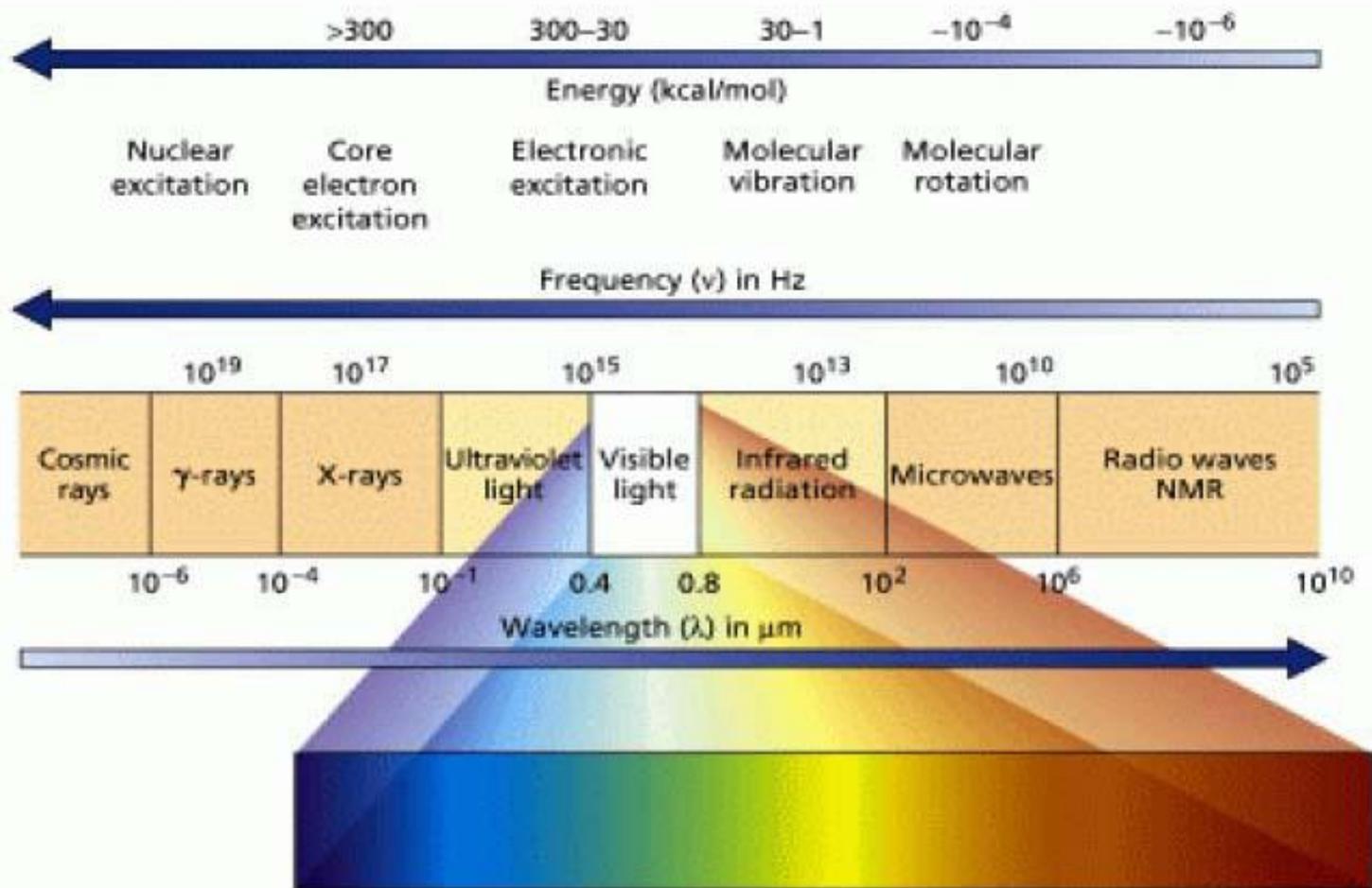
Polarimetría

Culombimetría

Métodos cinéticos

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

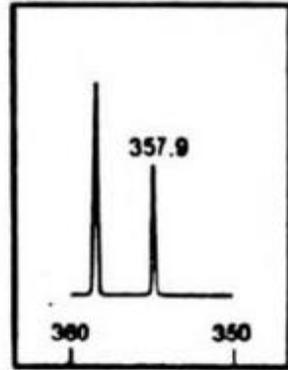
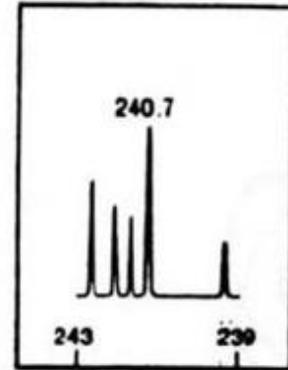
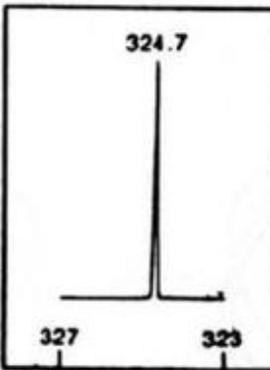
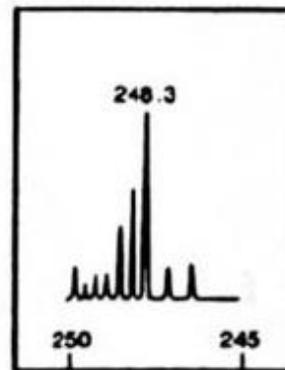
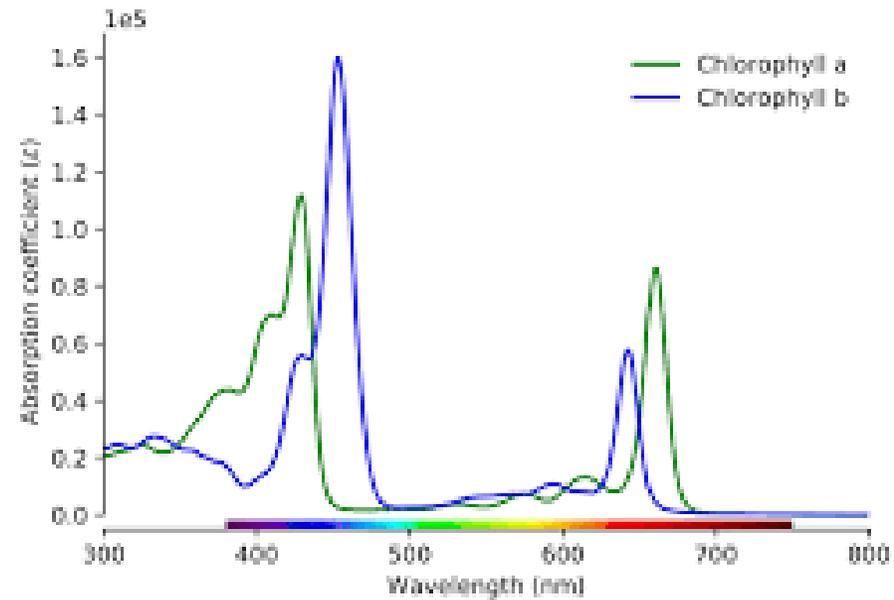
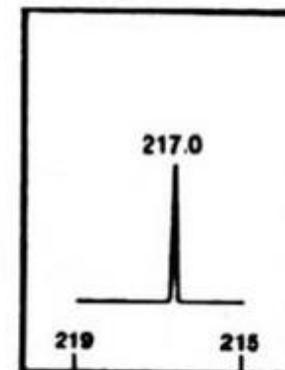
La absorción provoca que estas partículas pasen de estado fundamental a uno o varios estados excitados.

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^o de posibles niveles de E para una molécula, es mucho mayor que para un átomo, obteniéndose un espectro de bandas

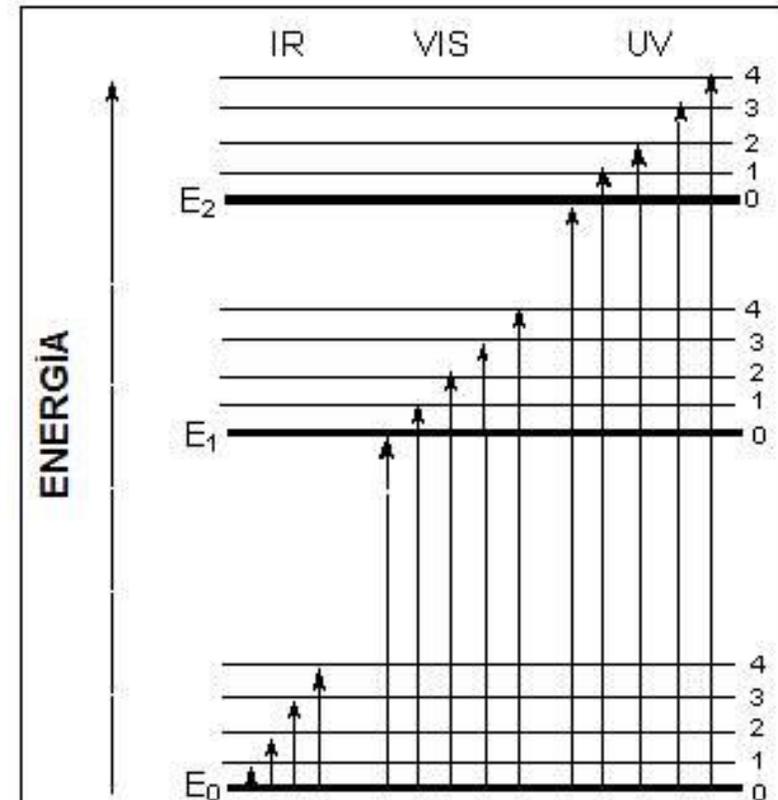
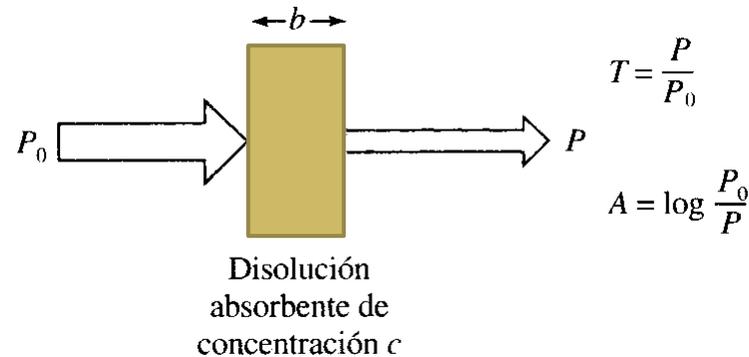


Figura 2: Diagrama de los niveles de energía de un átomo o molécula. Se muestran los cambios que se producen por absorción de radiación infrarroja (IR), visible (VIS) y ultravioleta (UV). (Tomado de referencia 1 (ver lista de referencias)).

Aspectos cuantitativos

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

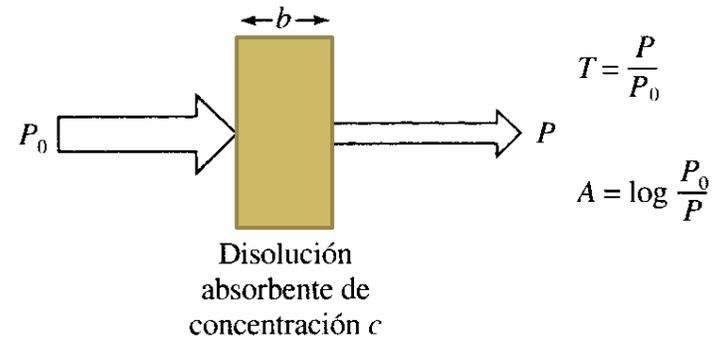
Como consecuencia de la interacción entre los fotones y átomos o moléculas absorbentes, la potencia del haz disminuye a P



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:

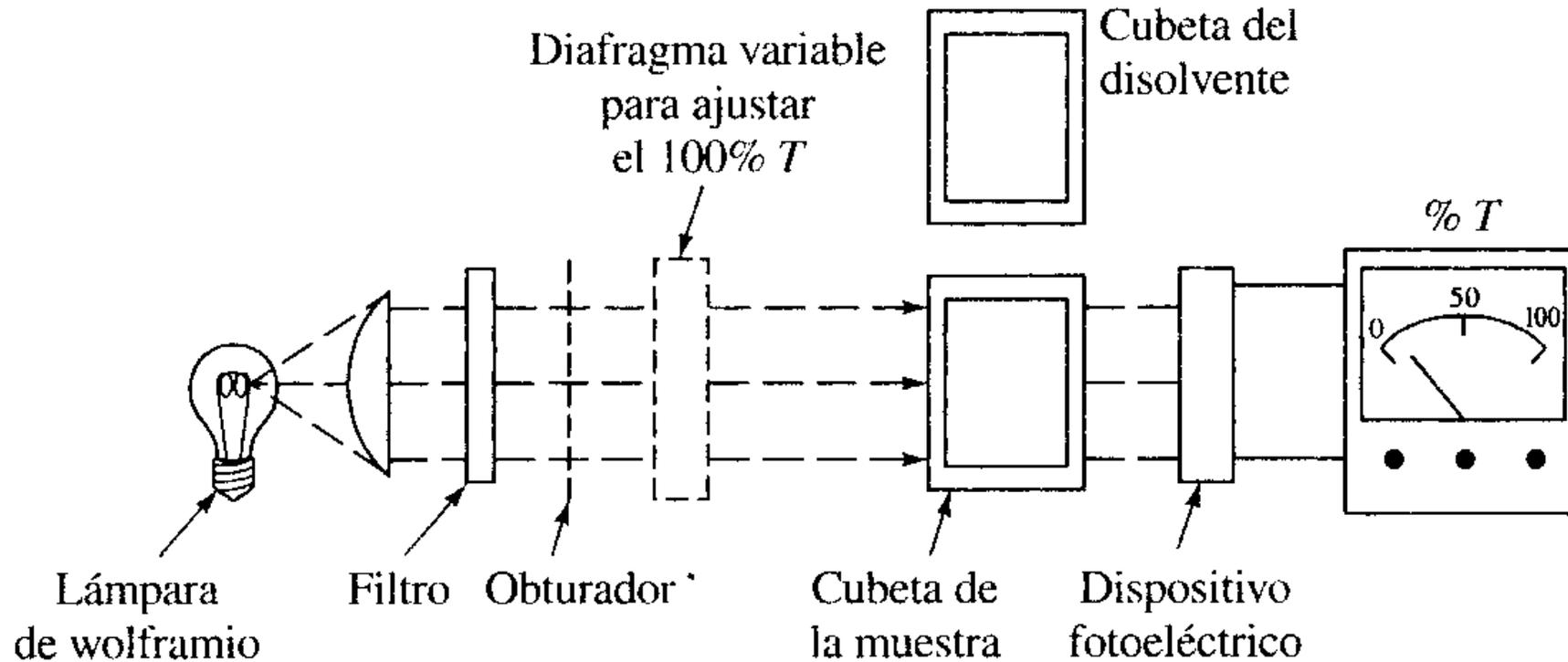
Las unidades de ***a*** dependen de ***b*** y ***c***.

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

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

absortividad molar

Componentes de Espectrómetro

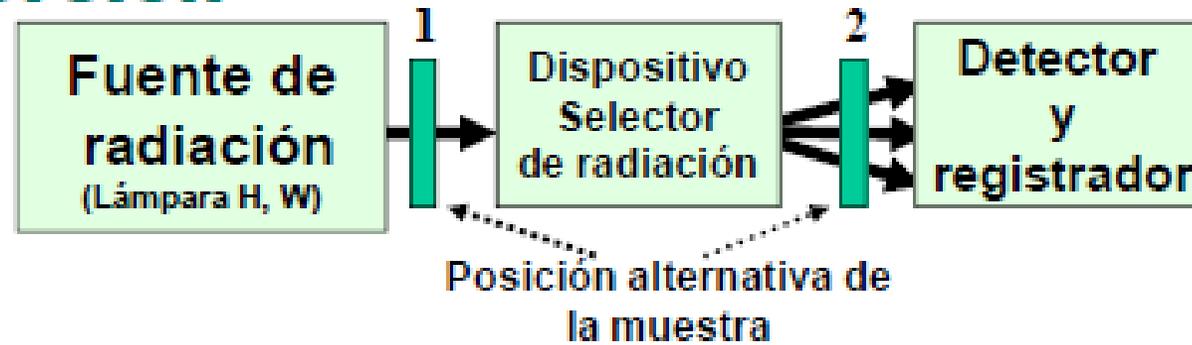


Esquema de Fotómetro para medir en la región del visible

Componentes básicos de los instrumentos de espectroscopía

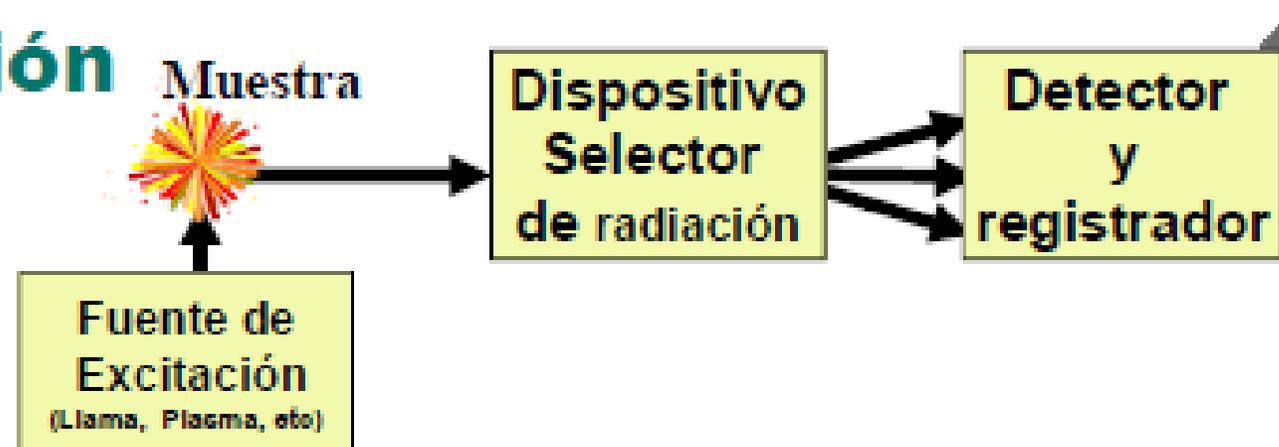
- **Fuente** estable de energía radiante
- **Selector de longitud de onda** (dispositivo que aísla una región del espectro para la medida)
- **Muestra**, en un recipiente transparente a la radiación
- **Detector de radiación**, que convierte la energía radiante en una señal utilizable
- **Sistema de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

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 λ .

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

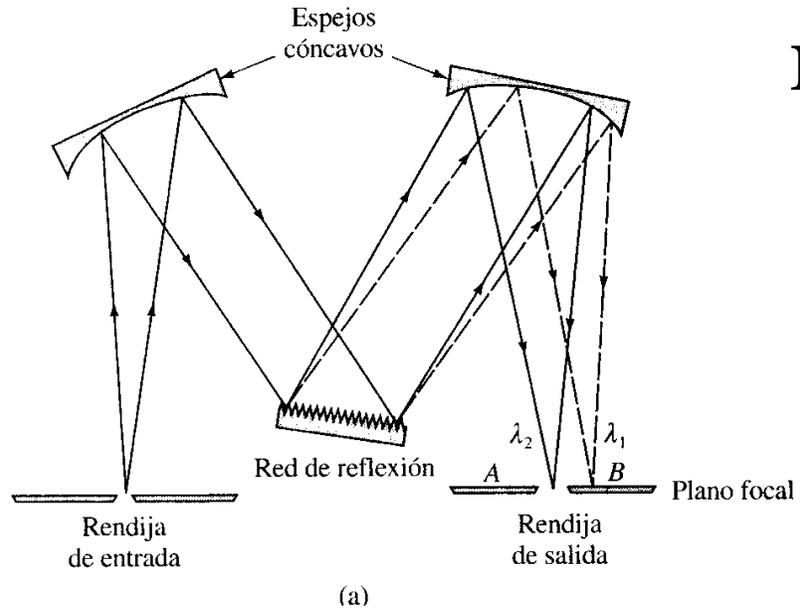
Para la mayoría de análisis espectroscópicos se necesita una radiación formada por un grupo limitado, estrecho y continuo de longitudes de onda.

Idealmente la señal a la salida del selector de λ , correspondería a una radiación de una única λ o ν .

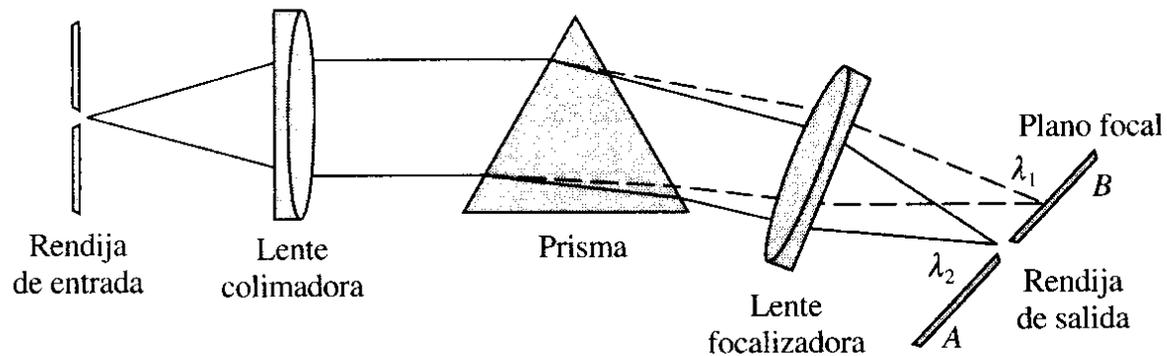
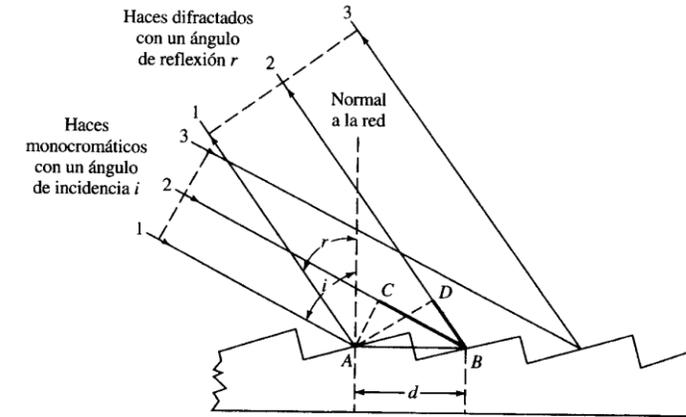
Existen dos clases de selectores de λ

- 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.

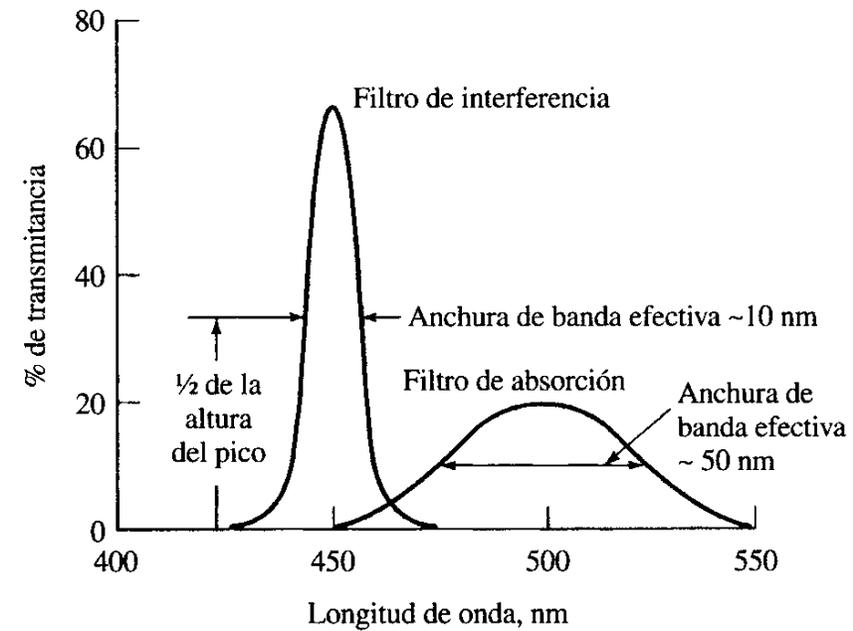
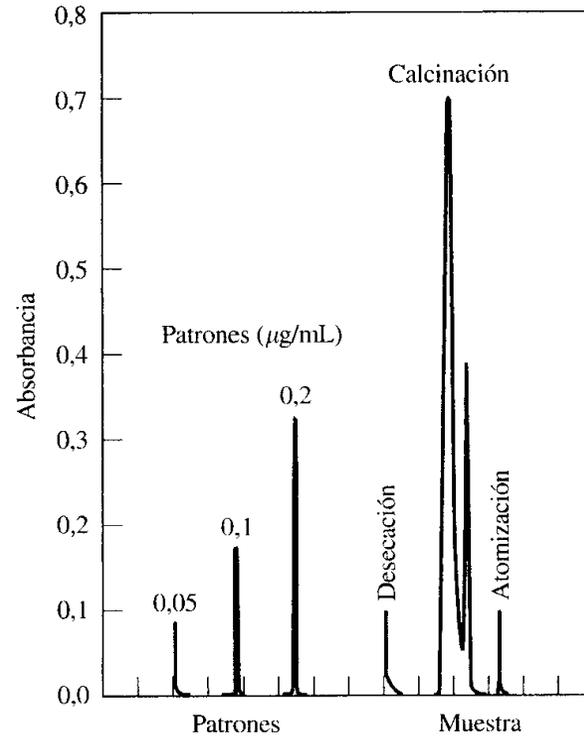
Tipos:

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 λ o ν .



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**

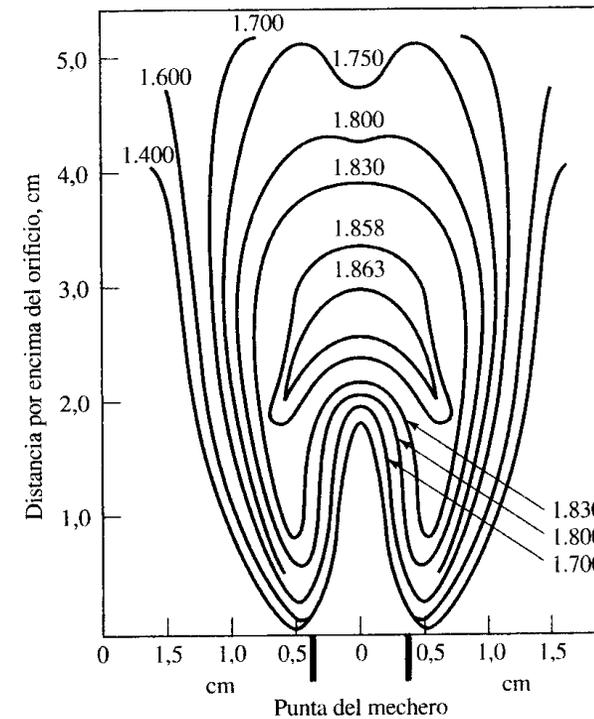
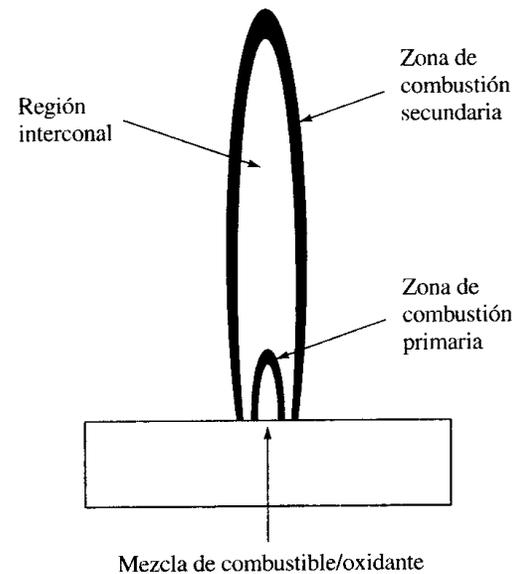
Espectroscopia de absorción atómica

- **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 ⁻¹)
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

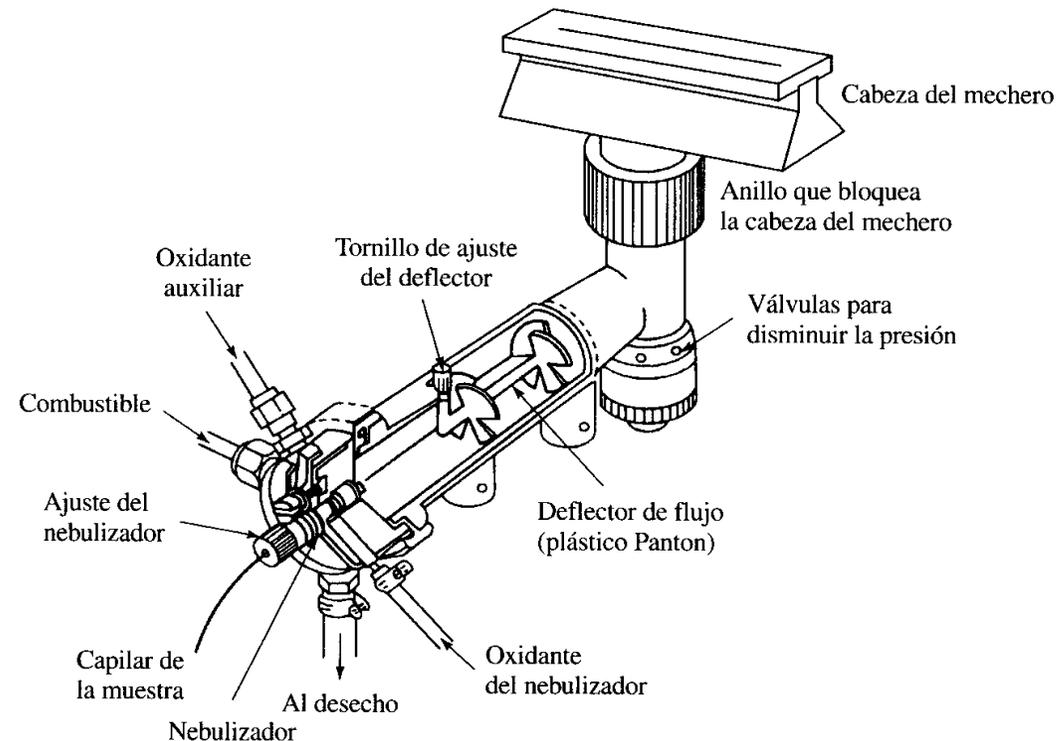
Espectroscopia de absorción atómica

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

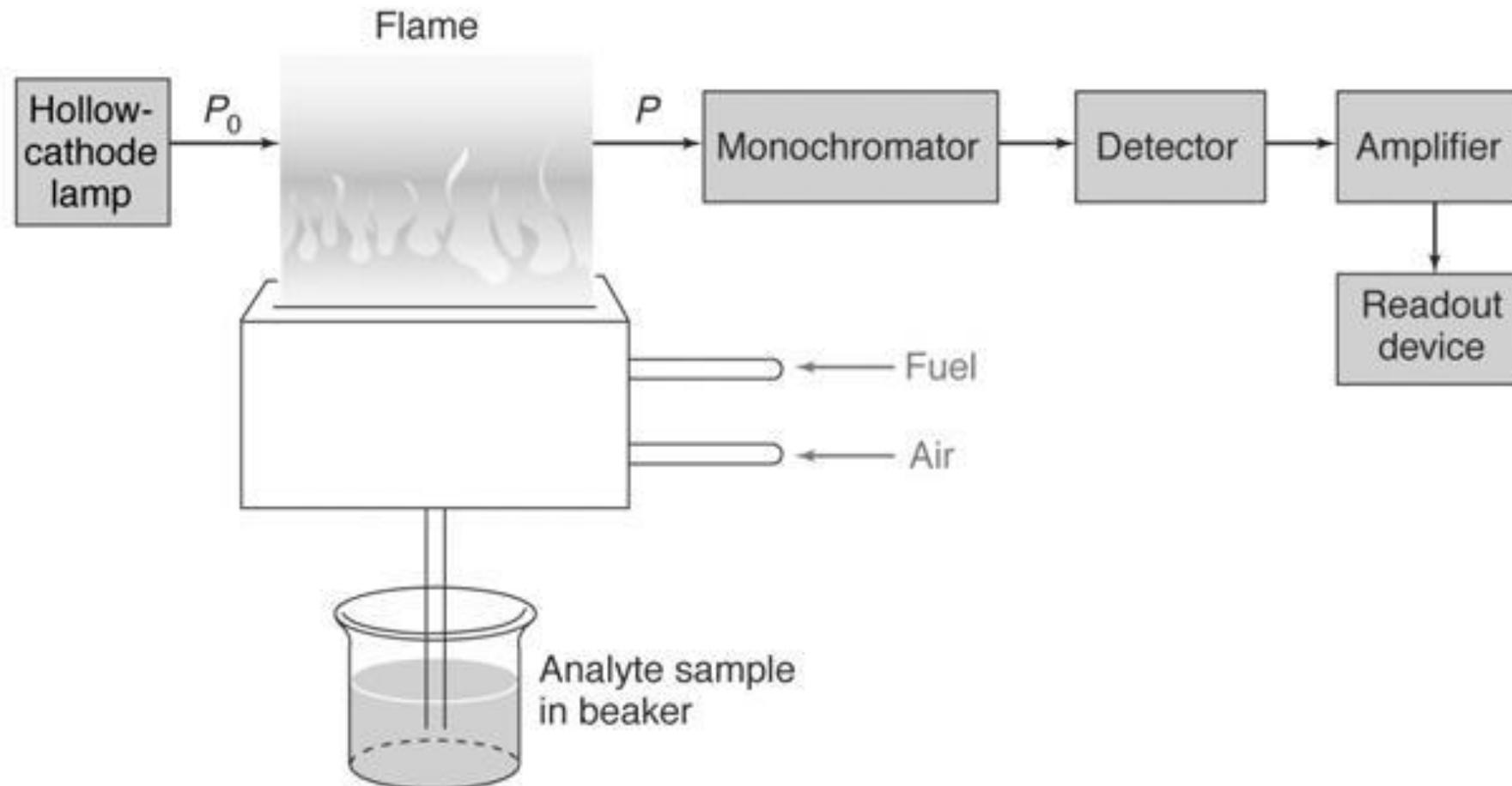


Espectroscopia de absorción atómica

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



Esquema Espectrómetro de absorción atómica de llama

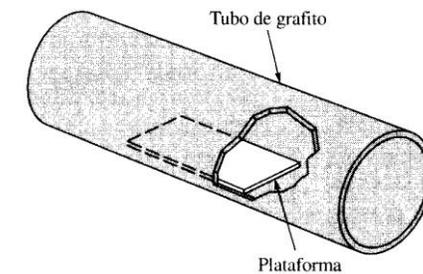
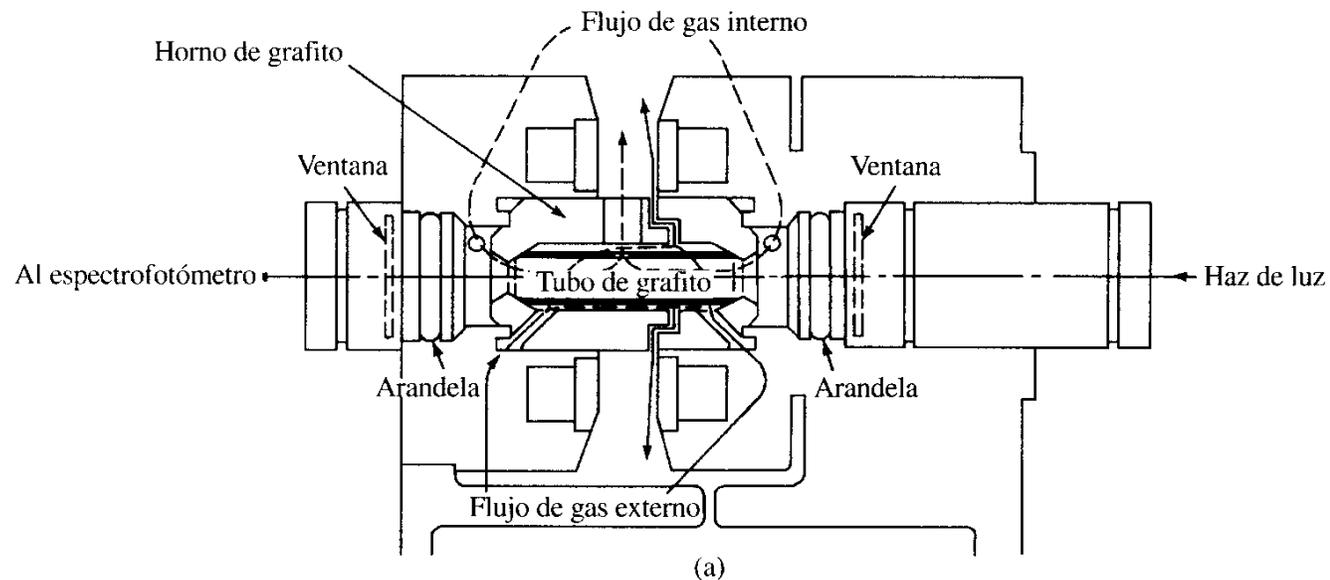


Espectroscopia de absorción atómica

▫ 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

Espectroscopia de absorción atómica

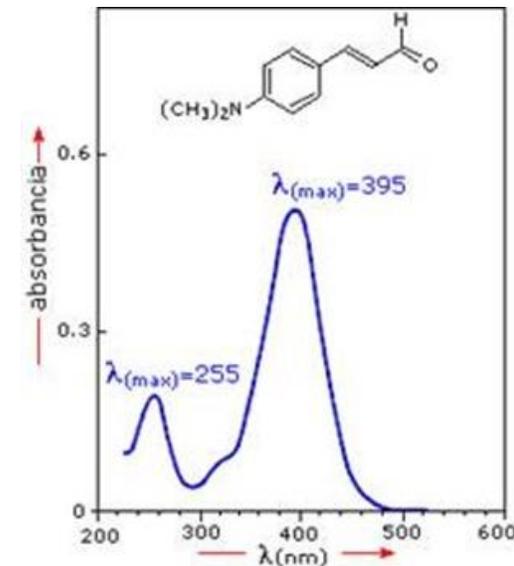
Aplicaciones y ejemplos

Aplicación absorción atómica:

Determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos o metaloides.

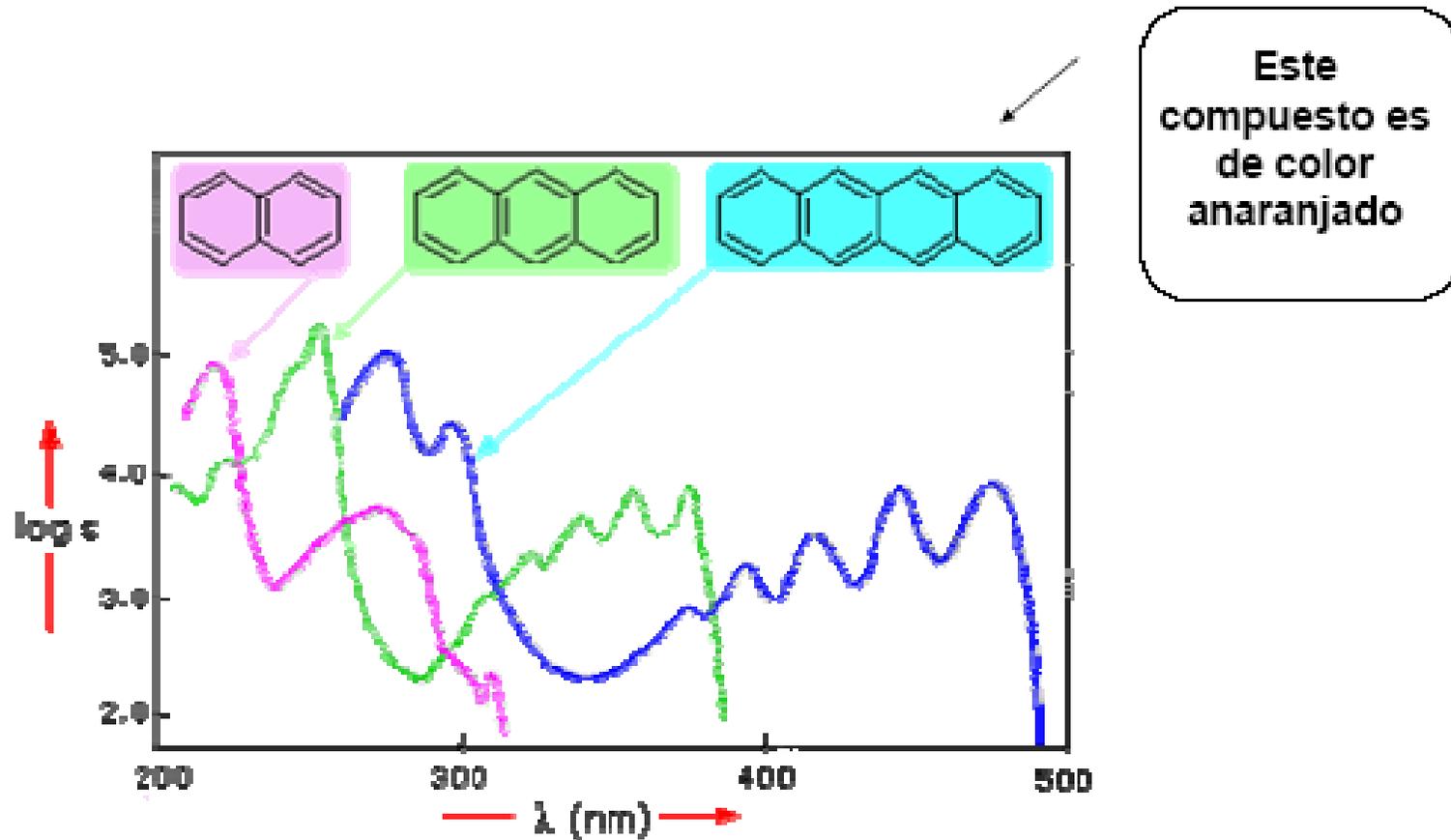
Aplicación de Absorción molecular:

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:

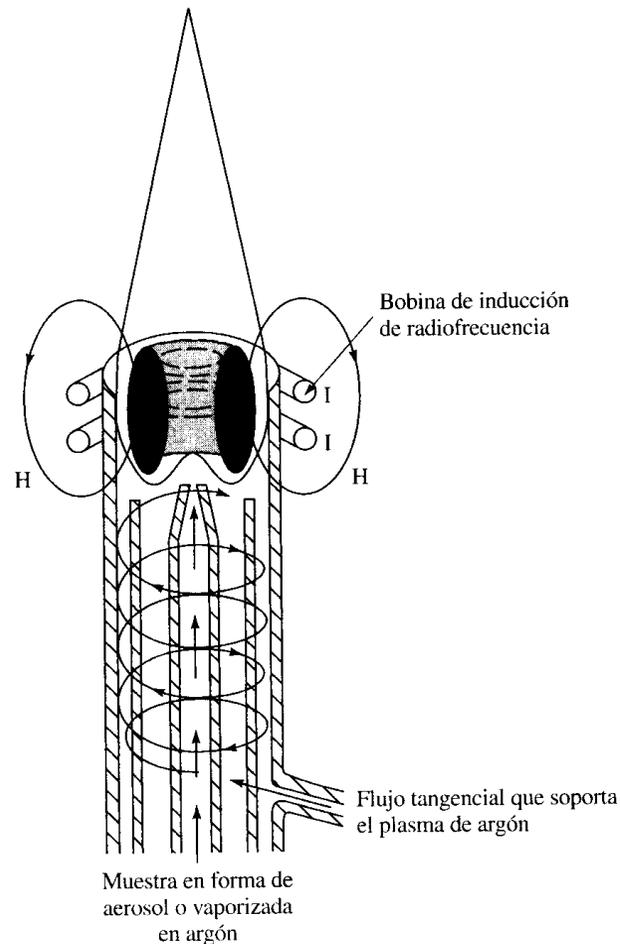
Plasma de acoplamiento inductivo



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