

- TEMA 7. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN Y ABSORCIÓN ATÓMICA
 - 7.0. CARACTERÍSTICAS Y EQUIPOS DISPONIBLES
 - 7.0.1. Características más importantes
 - 7.0.2. Equipos disponibles en los Servicios Técnicos de investigación de la Universidad de Alicante
 - 7.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS
 - 7.1.1. Atomización de la muestra
 - 7.1.2. Tipos y fuentes de espectros atómicos
 - 7.1.2.1. Fuentes de espectros atómicos. Diagrama de niveles de energía
 - 7.1.2.2. Espectros de emisión atómica
 - 7.1.2.3. Espectros de absorción atómica
 - 7.1.2.4. Espectros de fluorescencia atómica
 - 7.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA Y ELECTROTÉRMICA
 - 7.2.1. Instrumentos para la espectroscopia de absorción atómica
 - 7.2.1.1. Fuentes de radiación
 - 7.2.1.2. Atomizadores con llama
 - 7.2.1.3. Monocromadores
 - 7.2.1.4. Detectores
 - 7.2.1.5. Modulación
 - 7.2.1.6. Sistema óptico
 - 7.2.2. Incremento de la sensibilidad
 - 7.2.2.1. Cámara de grafito
 - 7.2.2.2. Generador de hidruros
 - 7.2.3. Técnicas analíticas de espectroscopia de absorción atómica
 - 7.2.3.1. Interferencias
 - 7.2.3.2. Métodos
 - 7.2.4. Ventajas y desventajas
 - 7.2.5. Aplicaciones de espectroscopia de absorción atómica
 - 7.3. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE LLAMA
 - 7.3.1. Instrumentación
 - 7.3.2. Comparación entre los métodos de absorción y emisión
 - 7.4. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA BASADA EN LA ATOMIZACIÓN CON PLASMA (ICP)
 - 7.4.1. El plasma
 - 7.4.1.1. La antorcha
 - 7.4.1.2. Generador de radiofrecuencia
 - 7.4.1.3. Bobina de inducción
 - 7.4.2. Sistemas de introducción de muestras
 - 7.4.3. Tipos de instrumentos
 - 7.4.4. Ventajas y desventajas de la ICP
 - 7.4.5. Aplicaciones de la ICP

TEMA 7: ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN Y ABSORCIÓN ATÓMICA

7.0. CARACTERÍSTICAS Y EQUIPOS DISPONIBLES

7.0.1. Características más importantes.

ESPECTROSCOPIA DE EMISION

Aplicaciones principales: Análisis cualitativo y cuantitativo de muchos elementos.

Fenómeno atómico: Emisión de luz por estados electrónicos excitados de los átomos

Ventajas en el análisis cualitativo: General para todos los elementos metálicos; análisis simultáneo de los elementos metálicos

Ventajas en el análisis cuantitativo: General para todos los elementos metálicos. En muchos casos alta sensibilidad.

Muestra promedio deseable: 0.25 – 2 g

Limitaciones del método: Sensibilidad limitada para los halógenos y otros no metales

Limitaciones para la muestra: La mayoría de muestras orgánicas líquidas y sólidas requieren de digestión antes del análisis.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN

Aplicaciones principales: Análisis cuantitativo de precisión para un metal dado.

Fenómeno atómico: Absorción de la línea atómica característica

Ventajas en el análisis cualitativo: No es aplicable

Ventajas en el análisis cuantitativo: Análisis rápido y fiable de un elemento dado. En algunos casos alta sensibilidad

Muestra promedio deseable: 100 mg

Limitaciones del método: Los metales se analizan individualmente no simultáneamente. Por lo general no es aplicable a no metales

Limitaciones para la muestra: La mayoría de muestras orgánicas líquidas y sólidas requieren de digestión antes del análisis

7.0.2. Equipos disponibles en los Servicios Técnicos de investigación de la Universidad de Alicante.

Espectroscopia de Absorción Atómica



- El equipo disponible es un Perkin-Elmer modelo 2100 que tiene la posibilidad de trabajar bajo las modalidades de:

- Llama (aire/acetileno y nitroso/acetileno).
 - Horno de Grafito mod. HGA-700 con un inyector automático de muestras modelo AS-70.
 - Generador de Hidruros modelo MHS-10.
- Espectroscopia de emisión por plasma de acoplamiento inductivo
En la actualidad se cuenta con los siguientes equipos:
 - Espectrómetro de emisión óptico con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer Optima 3000 (con visión radial).
 - Espectrómetro de emisión óptico con plasma de acoplamiento inductivo Perkin Elmer 4300 (con visión axial y radial).

Los dos equipos utilizan recirculadores de agua con circuito cerrado para la refrigeración y utilizan como fuente principal Argon.



Perkin Elmer Optima 3000

Perkin Elmer Optima 4300

- Espectrometría de masas por plasma de acoplamiento inductivo
Espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS),
Marca: THERMO ELEMENTAL, Modelo: VG PQ-ExCell.
Dispone de la innovadora tecnología de la celda de colisión. Con este sistema de medida el haz iónico se inyecta en una celda de colisión presurizada que contiene una gas de reacción/colisión (He/H₂). Cuando los iones poliatómicos, causantes de interferencias, colisionan con el gas de reacción de la celda, estos se disocian en sus átomos o iones. El resultado es una atenuación significativa de las interferencias causadas por iones poliatómicos mientras la transmisión de los iones del analito no se ve afectada.



7.1. FUNDAMENTOS BÁSICOS

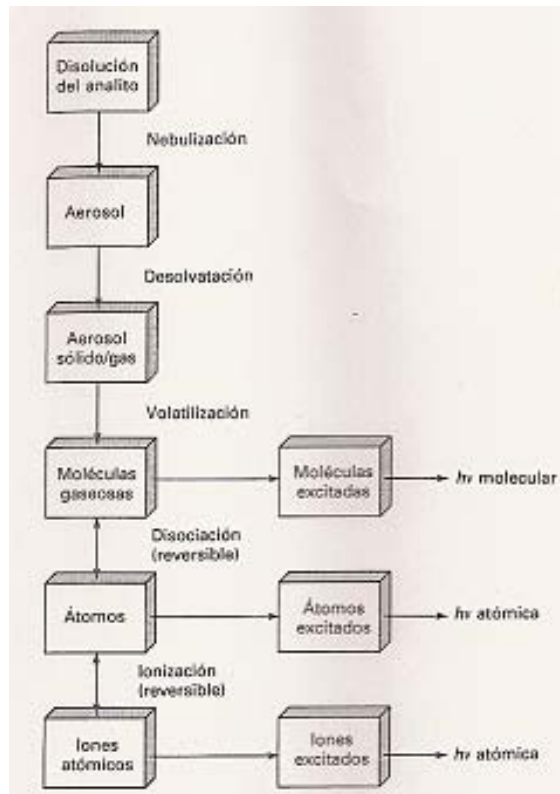
A continuación se presenta una tabla con los métodos primarios para la espectroscopia atómica:

MÉTODO (siglas de designación)	Fuente de energía	Cantidad Medida
<i>Emisión</i>		
<i>Fuente de excitación</i>		
Espectroscopia de emision de llama (FES) (EEF)	Llama (1700-3200°C)	Intensidad de radiación
Espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS) (EFA)	Llama (1700-3200°C)	Intensidad de radiación dispersada
Arco eléctrico	Plasma de arco de CD (4000-6500°C)	Intensidad de radiación
Chispa eléctrica	Plasma de arco de CA (4500°C)	Intensidad de radiación
Plasma acoplado inductivamente (ICP)	Plasma de argón producido por inducción a partir de un campo de alta frecuencia (6000-8500°C)	Intensidad de radiación
ICP-AFS	Igual que para ICP	Intensidad de radiación dispersada
Plasma de argón de CD	Plasma de argón producido por arco de CDE (6500-10500°C)	Intensidad de radiación
<i>Absorción</i>		
<i>Fuente de atomización</i>		
Espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS) (EAAF)	Llama (1700-3200°C)	Absorción de radiación
Espectroscopia de absorción electrotérmica	Horno eléctrico (1200-3000°C)	Absorción de radiación

7.1.1. Atomización de la muestra.

El proceso por el cual la muestra se convierte en un vapor atómico se denomina atomización. La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de la etapa de atomización. En la primera columna de la tabla 1 se enumeran diversos métodos de atomización:

Tabla 1: Procesos que tienen lugar durante la atomización



En general los atomizadores son de dos tipos:

- Atomizadores continuos:

La muestra se introduce en el atomizador a una velocidad constante y la señal espectral es constante con el tiempo. Los procesos que se distinguen durante la atomización son los siguientes:

- Nebulización: la solución de la muestra se convierte en una niebla de pequeñas gotas finamente divididas mediante un chorro de gas comprimido. A continuación, el flujo de gas transporta la muestra a una región calentada donde tiene lugar la atomización.
-
- Atomización. Se trata de un conjunto complejo de los siguientes procesos: La desolvatación, en la que el disolvente se evapora para producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. La disociación de las moléculas conduce luego a la formación de un gas atómico. A su vez, los átomos pueden disociarse en iones y electrones. Moléculas, átomos e iones pueden excitarse en el medio calorífico, produciéndose así espectros de emisión moleculares y dos tipos de espectros de emisión atómicos.
-

- Atomizadores discretos:

Una cantidad medida de la muestra se introduce como un bolo de líquido o de sólido. La señal espectral en este caso alcanza un valor máximo y luego disminuye a cero.

La desolvatación se lleva a cabo al aumentar la temperatura hasta el valor en el que tiene lugar la evaporación rápida del disolvente. A continuación, la temperatura del aparato se aumenta drásticamente de tal forma que las otras etapas de la atomización se producen en un breve período de tiempo. En estas circunstancias la señal espectral adquiere la forma de un pico bien definido.

7.1.2. Tipos y fuentes de espectros atómicos

Cuando una muestra se atomiza, una importante fracción de los constituyentes metálicos se transforman en átomos gaseosos. Según la temperatura del atomizador, una cierta fracción de esos átomos se ionizan, originando así una mezcla gaseosa de átomos e iones elementales.

7.1.2.1. Fuentes de espectros atómico. Diagrama de niveles de energía.

Los diagramas de energía de los electrones externos de un elemento proporcionan un método adecuado para la descripción de los procesos en los que se basan los diversos tipos de espectroscopia atómica. En la figura 7.1 se presentan los diagramas del sodio (izquierda) y del ion magnesio con una sola carga (derecha).

7.1.2.2. Espectros de emisión atómica

A temperatura ambiente, todos los átomos de una muestra se encuentran en el estado fundamental. Por ejemplo, el único electrón externo del sodio metálico ocupa el orbital 3s. La excitación de este electrón a orbitales más altos se puede conseguir por el calor de una llama o un chispa o arco eléctrico. El tiempo de vida de un átomo excitado es breve, y su vuelta al estado fundamental va acompañada de la emisión de un fotón de radiación.

7.1.2.3. Espectros de absorción atómica

En el medio gaseoso a elevada temperatura, los átomos de sodio son capaces de absorber radiación de las longitudes de onda características de las transiciones electrónicas del estado 3s a estados excitados más elevados. De este modo, un espectro de absorción atómico característico consta predominantemente de línea de resonancia, que son el resultado de transiciones del estado fundamental a niveles superiores.

7.1.2.4. Espectros de fluorescencia atómica

En una llama, los átomos pueden presentar fluorescencia cuando se irradian con una fuente intensa que contiene las longitudes de onda que se absorben por el elemento. La radiación que se observa es, por lo general, el resultado de la fluorescencia de resonancia.

7.2. ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON LLAMA Y ELECTROTÉRMICA

7.2.1. Instrumentos para la espectroscopia de absorción atómica

En esencia el equipo de absorción atómica consta de tres partes como muestra la figura 7.2: una fuente de radiación, un medio para la obtención de átomos libres y un sistema para medir el grado de absorción de la radiación.

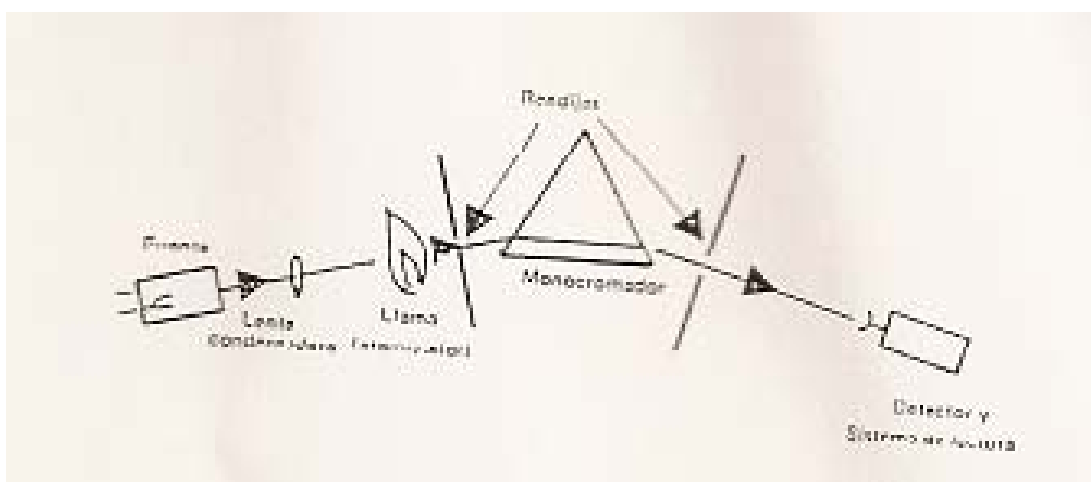


Figura 7.2: Esquema de equipo de AAS

7.2.1.1. Fuentes de radiación

La fuente de radiación característica debe poseer tres propiedades fundamentales:

- Monocromaticidad: la línea de resonancia se debe poder seleccionar con toda precisión exactamente a la longitud de onda del elemento a determinar.
- Intensidad: deber ser lo suficientemente intensa a la longitud de onda de interés.
- Estabilidad: suficiente como para poder realizar las medidas sin fluctuaciones considerables.
-

Actualmente hay varias fuentes de radiación utilizables: las de emisión continua, que abarcan el espectro desde el ultravioleta lejano hasta el visible y las fuentes de emisión discontinua, que emiten únicamente a longitudes de onda muy concretas.

En la figura 7.3 se muestra una tipo de fuente de radiación discontinua es decir, una lámpara de descarga sin electrodos o EDL.

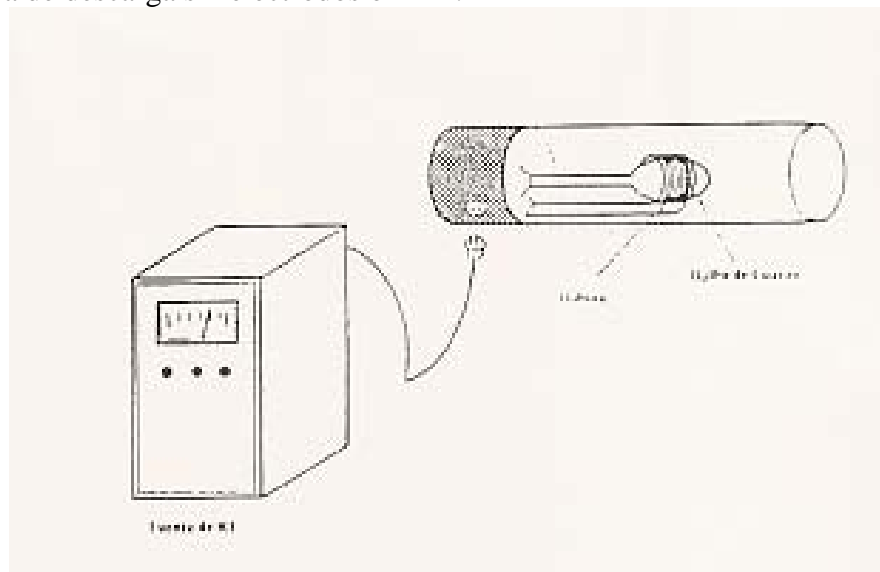


Figura 7.3. Lámpara EDL

Las fuentes de emisión continua son muy buenas, pero necesitan un monocromador de un elevado poder de resolución cuyo precio es muy alto. Por esta razón son más utilizadas las fuentes de emisión discontinua, entre las que se pueden distinguir las lámparas de cátodo hueco y las lámparas de descarga sin electrodos. Tanto unas como otras requieren un período de calentamiento antes de comenzar las mediciones. Sin embargo, se debe destacar que las lámparas de descarga sin electrodos tienen un elevado precio y requieren un elevado tiempo de calentamiento, pero presentan la ventaja de alta intensidad de emisión frente a las lámparas de cátodo hueco.

7.2.1.2. Atomizadores con llama

Su función es convertir los átomos combinados de la muestra en átomos en estado fundamental, para ello es necesario suministrar a las muestras una cantidad de energía suficiente para disociar las moléculas, romper sus enlaces y llevar los átomos al estado fundamental. En la figura 7.4 se representan las etapas por las que pasa la muestra hasta obtener átomos en estado fundamental.

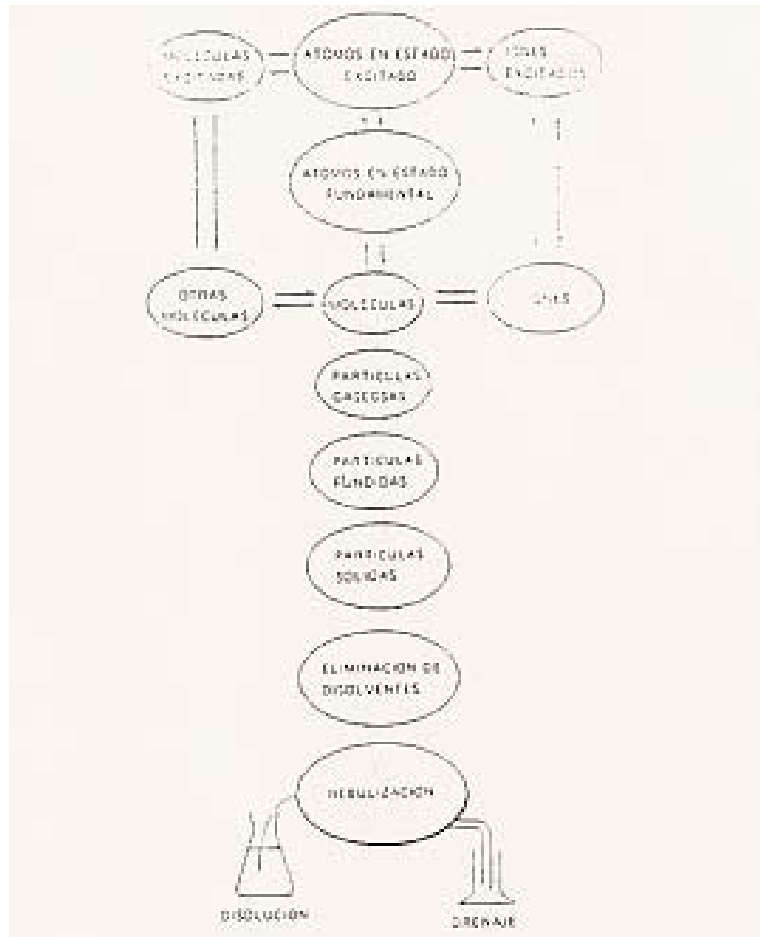


Figura 7.4: Sistema de obtención de átomos en estado fundamental

Los componentes necesarios para obtener los átomos en estado fundamental son:

- Nebulizador: cuya misión es convertir la muestra aspirada en una nube de tamaño de gota muy pequeño.
- Cámara de premezcla: donde penetra la muestra una vez se ha nebulizado. En ella se separan las pequeñas gotitas que forman la niebla mezclándose la muestra nebulizada con el oxidante y el combustible íntimamente.
- Mechero. Se sitúa sobre la cámara de premezcla, y por él sale la llama con temperatura suficiente para poder comunicar a la muestra la energía suficiente para llevar los átomos a su estado fundamental.
- La llama es el medio de aporte de energía a la muestra. Entre las llamas se diferencia entre la de aire-acetileno y la de óxido nitroso-acetileno. Como puede observarse en la figura 7.5, en la llama se pueden distinguir tres zonas:
 - La zona interna: es la más próxima al mechero, de color azul y con temperatura relativamente baja.
 - La zona de reacción: donde se produce la atomización.
 - La zona externa: Es la parte más fría de la llama.

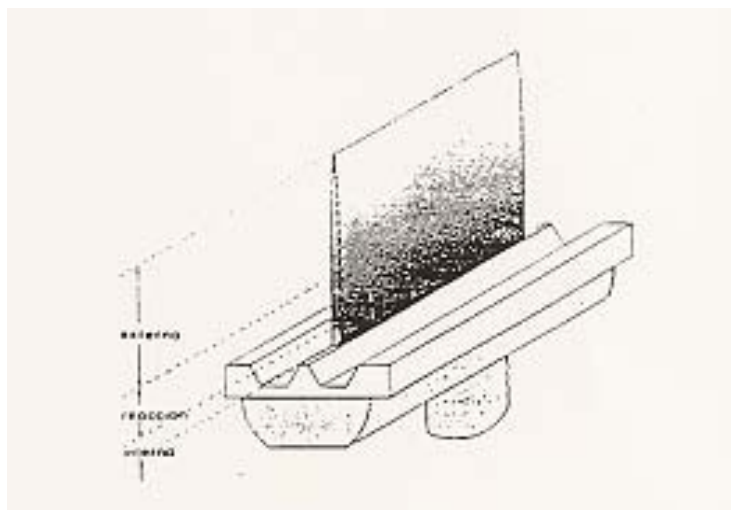


Figura 7.5: Diferentes zonas de la llama

7.2.1.3. Monocromadores

Tienen como función seleccionar la línea de absorción, separándola de las otras líneas de emisión emitidas por el cátodo hueco. Los aparatos comerciales suelen venir equipados con monocromadores del tipo de prima o red de difracción.

7.2.1.4. Detectores

Miden la intensidad de la radiación antes y después de la absorción por la muestra. A partir de los valores obtenidos se podrá calcular la radiación absorbida. En los aparatos comerciales se emplean tubos fotomultiplicadores.

7.2.1.5. Modulación

La llama emite energía continuamente a longitudes de onda no deseadas, produciendo interferencia y una gran inestabilidad en las lecturas. Los detectores que se utilizan son sensibles a determinadas frecuencias, ignorando las señales continuas ocasionadas por la llama. Por ello, se modula el sistema de alimentación de las lámparas a la misma frecuencia que el tubo fotomultiplicador.

7.2.1.6. Sistema óptico

Su función es conducir las radiaciones emitidas por la lámpara a través del sistema de obtención de átomos en estado fundamental y el monocromador hasta llegar al detector. El sistema óptico está formado por:

- Espejos y lentes, que focalizan sobre la llama la mayor cantidad de energía emitida por la lámpara y la sitúan a la entrada del monocromador.
- Láminas planoparalelas, que se utilizan para aislar los demás elementos del exterior.
- Rendijas que, como se ve en la figura 7.6, se sitúan una a la entrada para obtener un haz paralelo y estrecho procedente de la lámpara y otra a la salida para seleccionar la longitud de onda adecuada eliminando el resto de las emisiones.

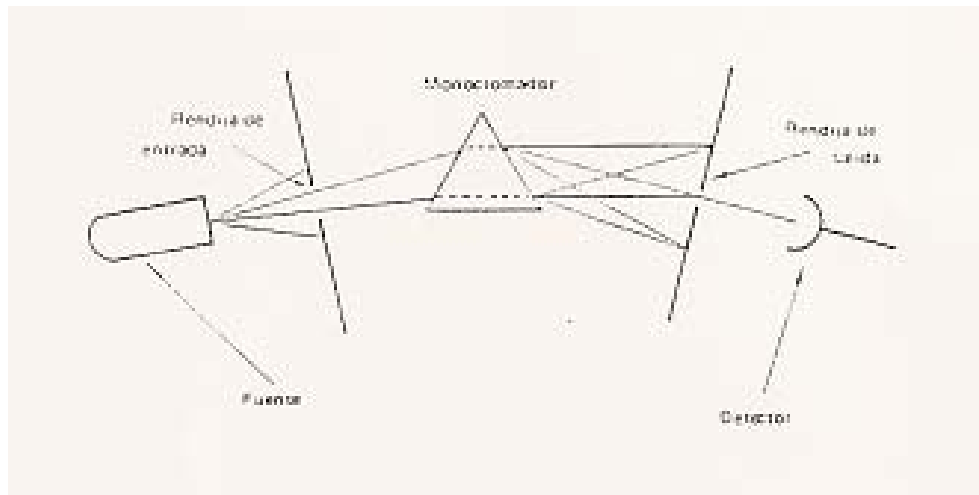


Figura 7.6: Utilización de rendijas

De acuerdo con el sistema óptico, los aparatos de absorción atómica pueden ser de doble haz y de haz simple. En los aparatos de doble haz parte de la radiación pasa a través de la muestra y otra parte va directamente al detector. Estos equipos presentan la ventaja de que las variaciones de la intensidad de la fuente de radiación son compensadas automáticamente. Sin embargo estos aparatos son más caros que los de haz simple.

7.2.2. Incremento de la sensibilidad

En ocasiones, las concentraciones que deseamos detectar son demasiado bajas, por lo que debemos recurrir a técnicas especiales que requieren complementar el equipo con ciertos accesorios, los cuales mejoran notablemente la sensibilidad del equipo. Algunos ejemplos de ellos son los siguientes:

7.2.2.1. Cámara de grafito.

El aporte energético más utilizado es la llama, pero en ocasiones se necesita mayor sensibilidad. Una forma de controlar las etapas necesarias para llevar los átomos que constituyen una muestra hasta el estado fundamental es suministrar la energía programadamente por medios electrotérmicos. Es decir, sustituimos la llama por la cámara de grafito. Con ello aumenta la proporción de átomos en estado fundamental y, por tanto, la sensibilidad aumenta.

Con la cámara de grafito, figura 7.7, se aumenta la sensibilidad unas 1000 veces la de la llama, pudiéndose llegar a detectar niveles de ng/L.

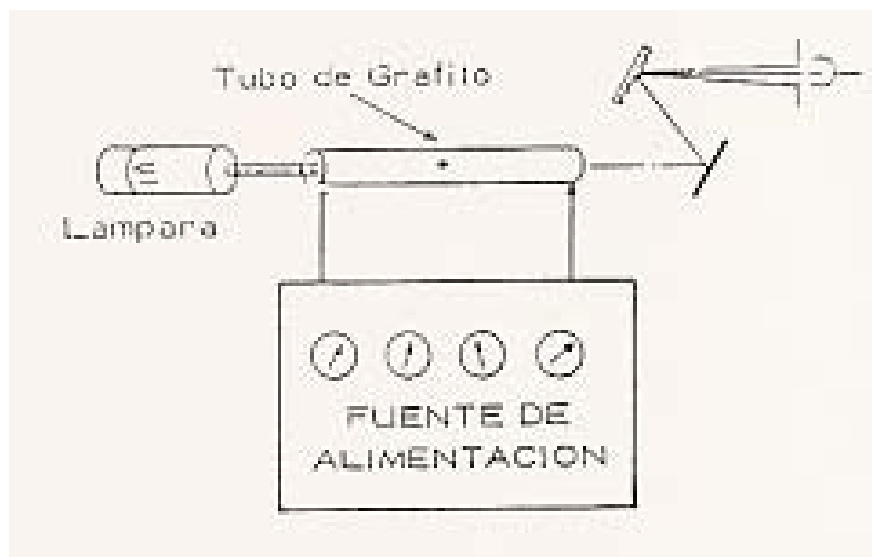


Figura 7.7: Diagrama de cámara de grafito

7.2.2.2. Generador de hidruros

Utilizando otros reductores y una cámara de cuarzo calentada a una temperatura de unos 1000°C , se pueden analizar los elementos capaces de formar hidruros volátiles como el As, Se y Sb, llegando a detectarse niveles de unos pocos ppb.

7.2.3. Técnicas analíticas de espectroscopia de absorción atómica.

7.2.3.1. Interferencias

Se llaman interferencias a la influencia que ejerce uno o más elementos presentes en la muestra sobre el elemento que se pretende analizar. La clasificación de los distintos tipos de interferencias se muestra a continuación:

- Interferencias físicas:
Efectos causados por las propiedades físicas de la muestra en disolución.
- Interferencias espectrales:
Producida por radiaciones que alcanzan al detector a una longitud de onda muy próxima del elemento que se investiga.
- Interferencias químicas:
Influencia que ejercen unos elementos sobre otros por formar, entre ambos, compuestos estables.
- Interferencia por efecto de matriz:
Debidas a la influencia que tiene el entorno que rodea a los átomos en estado fundamental que se pretende analizar.
- Interferencias por absorción inespecíficas:
Se presenta un aumento de la señal originado por la dispersión de las radiaciones de la lámpara.
- Interferencias por ionización:
Debida a que parte de los átomos pasan al estado excitado.
Para evitar al máximo estas interferencias habrá que optimizar el equipo eligiendo las condiciones más adecuadas para cada elemento.

7.2.3.2. Métodos

Para el análisis de una muestra, lo primero que habrá que hacer será poner las condiciones específicas del elemento que vamos a analizar. Estas condiciones vienen especificadas por el fabricante.

Una vez elegidas las condiciones de trabajo para el elemento en cuestión habrá que calibrar el aparato. Para ello se pueden seguir dos procedimientos, la realización de una curva de calibrado o bien el método de adición.

- Curva de calibrado.

Se utilizan soluciones patrones, que contienen el elemento a determinar de concentraciones conocidas. Se representan la absorbancia de cada solución patrón frente a la concentración. Se procura trabajar en el intervalo lineal de la curva. Una vez obtenida la curva patrón, se atomiza la muestra problema y se mide la absorción de la misma, utilizando idénticas condiciones a las usadas cuando se preparó la curva patrón. De la medida de la absorbancia del problema se puede determinar su concentración a partir de la curva de calibrado por extrapolación.

- Método de adición.

Este método se emplea cuando existen interferencias. El método consiste en añadir un volumen conocido de la muestra problema a cuatro matraces aforados (figura 7.8). Al primer matraz no se le añade nada. Al segundo se le añade por ejemplo 1 ppm. Al tercer matraz se le añade un volumen doble del mismo patrón, de forma que contenga una concentración añadida de 2 ppm. Y al cuarto matraz se le añade 3 ppm.

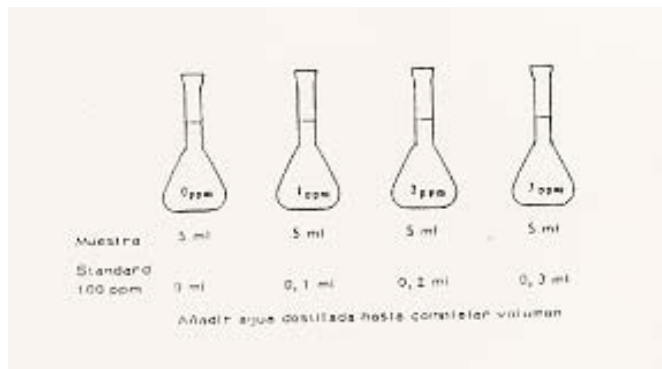


Figura 7.8: Método de adición

Una vez hecho esto, se procede a realizar las medidas de absorbancia de cada matraz. El primer matraz dará una lectura, el segundo matraz dará la misma lectura que el anterior más la señal propia de 1 ppm. Extrapolando sobre el eje negativo de las X se encuentra el valor de la concentración de la muestra desconocida. Para que este método sea válido se debe obtener una curva de calibrado perfectamente recta (figura 7.9).

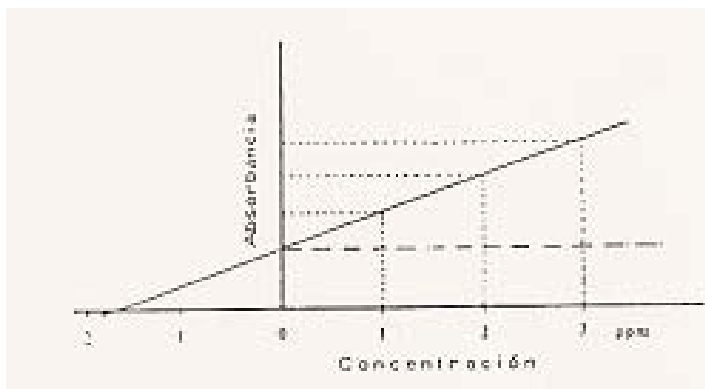


Figura 7.9: Método de adición

7.2.4. Ventajas y desventajas.

- **Ventajas**
 - Puede analizar hasta 82 elementos de forma directa.
 - Sus límites de detección son inferiores a la ppm.
 - Tiene una precisión del orden del 1% del coeficiente de variación.
 - La preparación de la muestra suele ser sencilla.
 - Tiene relativamente pocas interferencias.
 - Su manejo es sencillo.
 - El precio es razonable.
 - Existe abundante bibliografía.
- **Desventajas**
 - Sólo pueden analizarse las muestras cuando están en disolución
 - Tienen diferentes tipos de interferencias.
 - Solo pueden analizar elementos de uno en uno.
 - No se pueden analizar todos los elementos del Sistema Periódico.
 - Por ser una técnica de absorción, sus curvas de calibrado sólo son lineales en un corto rango de concentración.

7.2.5. Aplicaciones de espectroscopia de absorción atómica.

La espectroscopia de absorción atómica se ha usado para analizar trazas de muestras geológicas, biológicas, metalúrgicas, vítreas, cementos, aceites para maquinaria, sedimentos marinos, farmacéuticas y atmosféricas.

Las muestras líquidas generalmente presentan pocos problemas de pretratamiento; entonces todas las muestras sólidas son primero disueltas. Las muestras gaseosas son casi siempre pretratadas extrayendo el analito por burbujeo del gas en una solución y analizando entonces esa solución, o absorbiendo los analitos en una superficie sólida y poniéndolo entonces en solución por lixiviación con los reactivos apropiados. El muestreo directo de sólidos puede efectuarse con un horno electrotérmico.

Existen varios tipos de muestras acuosas que se estudiarán brevemente:

- **Aguas naturales:**
 - Son las aguas que se encuentran en la naturaleza (aguas potables, de ríos y lagos, de mar, las aguas subterráneas y las mineromedicinales). En este grupo se analizan con facilidad los elementos mayoritarios. En el caso del

agua de mar, para la determinación de los elementos minoritarios será necesaria la extracción y utilización de la cámara de grafito.

- Aguas residuales:
Se trata de los residuos acuosos vertidos por las distintas fábricas, ciudades y poblaciones. La preparación de la muestra suele reducirse a una simple filtración o centrifugación.
- Aguas ultrapuras:
Son aquellas cuyo grado de pureza es muy elevado. Los niveles de concentración son tan bajos que prácticamente se necesita la utilización de la cámara de grafito.

En el análisis de las trazas el analista debe estar muy alerta a posibles fuentes de contaminación de la muestra tales como los recipientes de almacenamiento, impurezas en los reactivos y solventes utilizados en el pretratamiento. Una atención especial debe darse a minimizar la contaminación por el polvo del lugar de trabajo, por el roce involuntario con la piel o la ropa del analista y por el material de vidrio del laboratorio.

7.3. ESPECTROSCPIA DE EMISIÓN ATÓMICA DE LLAMA

7.3.1. Instrumentación

Los instrumentos para trabajar con emisión de llama son similares a los instrumentos de absorbancia de llama, excepto por el hecho de que en los primeros la llama actúa como fuente de radiación.

En la espectrofotometría de emisión de llama, la muestra en solución es nebulizada e introducida dentro de la llama, en donde es desolvatada, vaporizada y atomizada, todo esto en rápida sucesión. Subsecuentemente, los átomos y las moléculas se elevan a estados excitados por colisiones térmicas con los constituyentes de los componentes de la llama parcialmente quemados.

Durante su regreso a un estado electrónico basal o más bajo, los átomos y moléculas emiten la radiación característica de los componentes de esa muestra. La luz emitida pasa por un monocromador que aísla la longitud de onda específica para el análisis deseado. Un fotodetector mide la potencia radiante de la radiación seleccionada, que entonces es amplificada y enviada a un dispositivo de lectura: medidor, registrador o sistema con microcomputadora.

Un instrumento de FES típico se muestra en la figura 7.10:

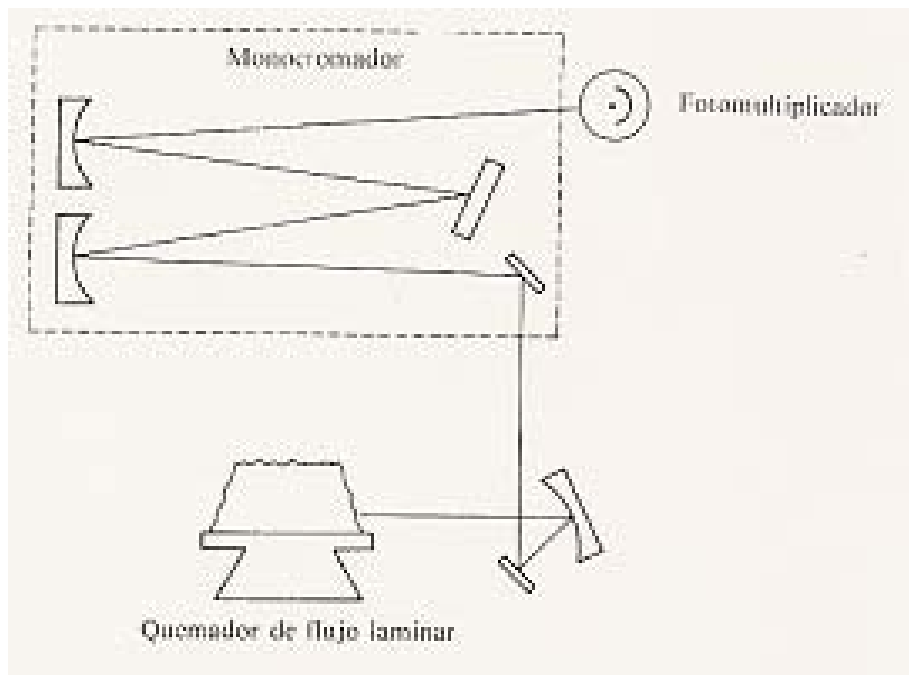


Figura 7.10: Típica fuente de plasma acoplado inductivamente

7.3.2. Comparación entre los métodos de absorción y emisión.

Principales ventajas e inconvenientes de los dos métodos más utilizados de espectroscopia de llama:

- Instrumentos. La principal ventaja de los procedimientos de emisión consiste en que la llama actúa como fuente. Por el contrario, los métodos de absorción necesitan de una lámpara diferente para cada elemento. La calidad del monocromador de un instrumento de absorción no tiene que ser tan alta para alcanzar el mismo grado de selectividad.
- Habilidad del operador. Los métodos de emisión requieren un mayor grado de habilidad por parte del operador.
- Corrección del fondo. La corrección de los espectros de banda se realizan con mayor facilidad y por lo general con más exactitud en los métodos de emisión.
- Precisión y exactitud. En manos de un operador experto, la incertidumbre es la misma para ambos procedimientos ($\pm 0,5$ a 1% relativo). Con personal menos entrenado, los métodos de absorción atómica presentan menos problemas.
- Interferencias. Ambos métodos sufren interferencias químicas semejantes.
- Límites de detección. Ambos procedimientos presentan unos límites de detección complementarios.

7.4. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA BASADA EN LA ATOMIZACIÓN CON PLASMA (ICP)

7.4.1. El plasma

Un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones. En el plasma de argón que se utiliza en los análisis de emisión, los iones de argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra también están

presentes en menor cantidad. Los iones argón, una vez que se han formado en un plasma, son capaces de absorber suficiente potencia de una fuente externa, como para mantener un nivel de temperatura en el que la ionización adicional sustenta el plasma indefinidamente.

7.4.1.1. La antorcha

La fuente de alimentación empleada para mantener un nivel de temperatura de 10000K es la de plasma acoplado inductivamente (ICP) denominada antorcha, figura 7.11.

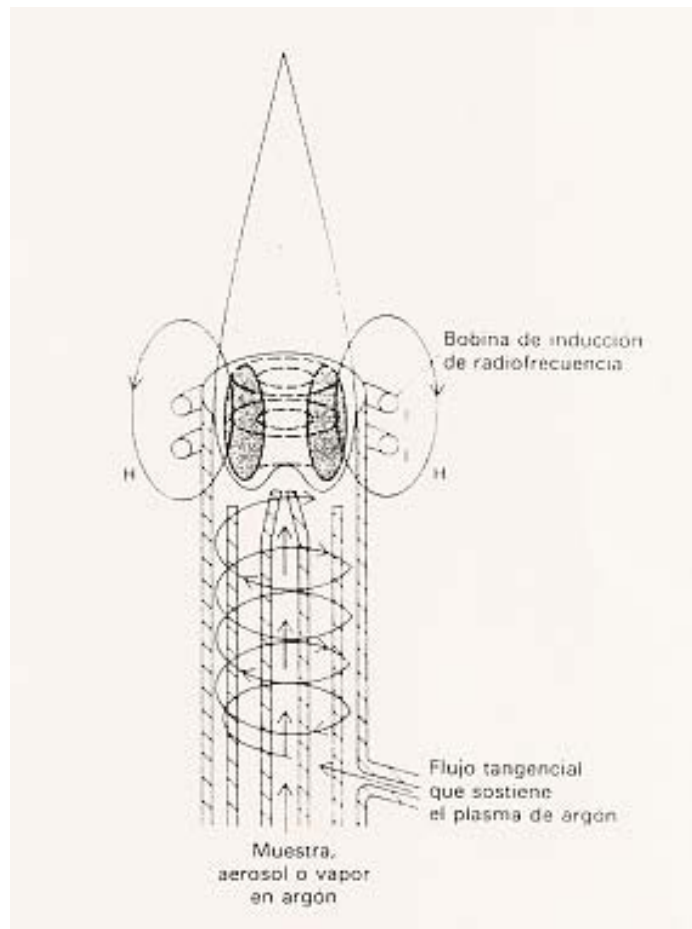


Figura7. 11: Típica fuente de plasma acoplado inductivamente

La fuente de plasma acoplado inductivamente consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón con un caudal total comprendido entre 11 y 17 L/min.

El diámetro del tubo más grande es aproximadamente de 2.5cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencia capaz de producir una potencia de 2kW a unos 27MHz.

La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina Tesla.

7.4.1.2 Generador de radiofrecuencia

El generador de frecuencia produce un cambio magnético oscilante con el que interaccionan los iones resultantes y los electrones asociados a la ionización del argón.

7.4.1.3 Bobina de inducción

Dentro de la bobina de inducción se produce la interacción entre los iones y los electrones y como consecuencia, estos iones y electrones se mueven en trayectorias anulares cerradas; el calentamiento atómico es una consecuencia de la resistencia a este movimiento.

La temperatura del plasma así formado, es suficientemente elevada como para hacer necesario el aislamiento térmico del cilindro externo de cuarzo. Para lograr este aislamiento, se hace fluir argón en forma tangencial alrededor de las paredes del tubo. El caudal de esta corriente de argón es de unos 5 a 15ml/min. Este flujo tangencial enfría las paredes inferiores del tubo central y centra el plasma radialmente.

7.4.2. Sistemas de introducción de muestras.

La muestra se introduce dentro del plasma caliente por el extremo superior de los tubos mediante un flujo de argón de 0.3 a 1.5 L/min a través del tubo de cuarzo central. La muestra puede ser un aerosol, un vapor generado térmicamente por una chispa, o un polvo fino.

El dispositivo que más se utiliza para la inyección de las muestras, tiene una construcción semejante a la de los nebulizadores que se emplean en los métodos de llama.

Otro método que se puede utilizar para la introducción de muestras líquidas y sólidas en un plasma es la vaporización electrotérmica. En este caso, la muestra se vaporiza en un horno el cual sólo se utiliza para la introducción de la muestra y no para la atomización de la muestra.

7.4.3. Tipos de instrumentos

- Instrumentos secuenciales
Son menos complejos y, por lo tanto, más baratos. Miden intensidades de línea una por una. Se programan para ir de la línea de un elemento a la de otro, parando el tiempo suficiente para obtener una relación señal/ruido satisfactoria.
- Instrumentos multicanal
Se diseñan para medir simultáneamente las intensidades de las líneas de emisión de una gran número de elementos. Cuando se han de determinar varios elementos, es evidente que el tiempo de excitación será bastante mayor con los instrumentos secuenciales; por ello, aunque estos instrumentos son más simples, resultan caros en términos de consumo de muestra y tiempo.

7.4.4. Ventajas y desventajas de la ICP

Ventajas:

- Menor interferencia entre elementos consecuencia directa de sus temperaturas más elevadas.
- Se pueden obtener buenos espectros para la mayoría de los elementos con unas mismas condiciones de excitación, y en consecuencia, es posible registrar simultáneamente los espectros para docenas de elementos.
- Permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tiende a formar compuestos refractarios, esto es, compuestos que son muy resistentes a la descomposición térmica, tales como B, P, U, Zr Nb.
- Permiten la determinación de no metales como Cl, Br, I y S.
- Son aplicables en unos intervalos de concentración que abarcan varios órdenes de magnitud.
- Menos tiempo de análisis.

Desventajas:

- Equipo más caro.
- Mayor coste de operación que la espectroscopia de absorción atómica.
- Menor precisión que la espectroscopia de absorción atómica.

7.4.5. Aplicaciones de la ICP

Las fuentes de plasma acoplado inductivamente proporcionan datos analíticos mucho mejores que otras fuentes de emisión. La calidad de estos resultados radica en la gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo y en la ausencia de interferencias de las fuentes, cuando se opera en las condiciones experimentales apropiadas.

Esta técnica se emplea para una amplia variedad de aplicaciones, ya que un gran número de elementos pueden ser determinados rápidamente a niveles traza (ppm, ppb), y porque una amplia variedad de tipos de muestras pueden ser analizados utilizando esta técnica.

- Agricultura y alimentos:
Análisis de suelos, fertilizantes, materias vegetales, alimentos...
Requiere una rigurosa preparación de la muestra.
- Biología y clínica:
El mayor problema de los ensayos de esta campo, está en la contaminación de las muestras antes del análisis. Ejemplos de determinaciones:
 - Cr, Ni y Cu en orina.
 - Al en sangre.
 - Cr en heces.
 - Ni en leche materna.
 - B, P y S en huesos.
- Geología:
Las aplicaciones van desde los elementos mayoritarios, minoritarios y los traza.
- Medio ambiente y aguas:
Se requiere un tratamiento previo de la muestra con digestiones ácidas, microondas... Incluyen análisis de suelo, sedimentos, tejidos animales y vegetales, además de varios tipos de aguas.

- Metales:
Una dificultad asociada es el gran número de interferencias espectrales de algunos metales. Aún así, se obtienen buenos resultados.