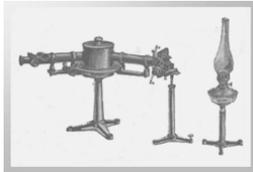


Tema 2. Introducción a los métodos espectrométricos. Espectrometría de Absorción (AAS) y Fluorescencia Atómica (ASF).



Análisis Instrumental Avanzado

Zoraida Sosa Ferrera
María Esther Torres Padrón

Imagen: <http://www.uned.es/094258/contenido/tecnicas/espectroemision/emision.htm>

CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ÓPTICOS.

Es posible clasificar los métodos ópticos en:

-Espectroscópicos

Son aquellos en los que existe intercambio de energía entre la r.e.m. y la materia.

- a) Absorción:
 - niveles moleculares (UV-visible, IR, microondas)
 - niveles atómicos (absorción atómica, rayos X)
- b) Emisión:
 - niveles moleculares (luminiscencia: fluorescencia y fosforescencia)
 - niveles atómicos (espectrometría de emisión, fotometría de llama, ICP, fluorescencia de rayos X, fluorescencia atómica)

-No espectroscópicos

Se caracteriza por no tener lugar intercambio de energía como consecuencia de la interacción materia-r.e.m. No se producen transiciones entre los diferentes estados energéticos, sino que ocurren cambios en la radiación o en las propiedades físicas de la r.em.

- a) Dispersión: turbidimetría y nefelometría.
- b) Refracción: refractometría, interferometría.
- c) Difracción: rayos X, electrones.
- d) Rotación óptica: polarimetría, dicroísmo circular.

Grupo de métodos analíticos que se basan en las espectroscopías atómica y molecular.

ESPECTROSCOPIA \Rightarrow Interacción de radiación/materia

Radiación electromagnética

Tipo de energía que toma varias formas, de las cuales las más fácilmente reconocibles son la luz y el calor radiante y las más difíciles son los rayos gamma, los rayos X, la radiación ultravioleta, de microondas y de radiofrecuencia.

Cuando interacciona con la materia, la r.e.m. se comporta como un flujo de partículas discretas: fotones, cuya energía es proporcional a la frecuencia de la radiación, comportándose como partícula y como onda. Se representa como un campo eléctrico en fase con otro magnético.

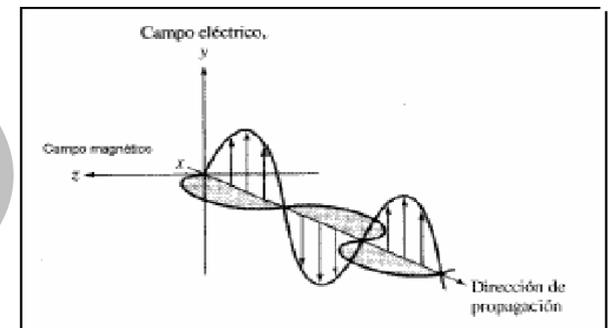


Figura 1. Campos eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

EL ESPECTRO ELECTROMAGNÉTICO

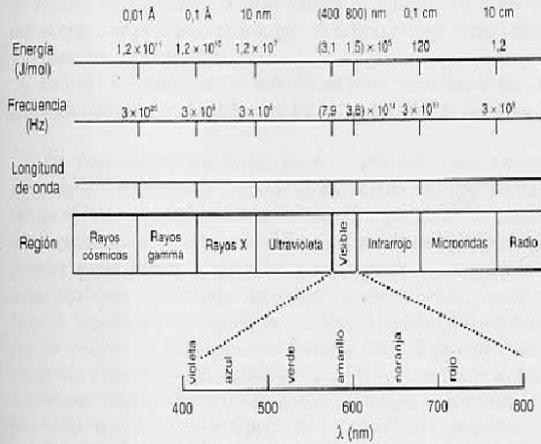
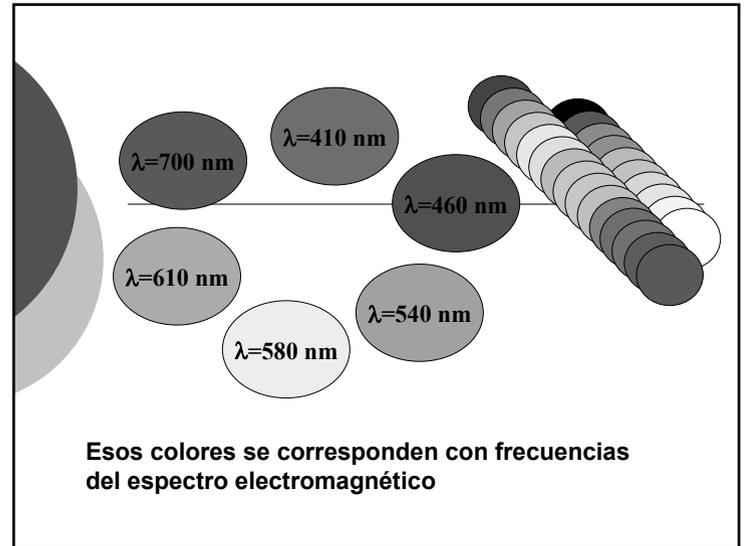
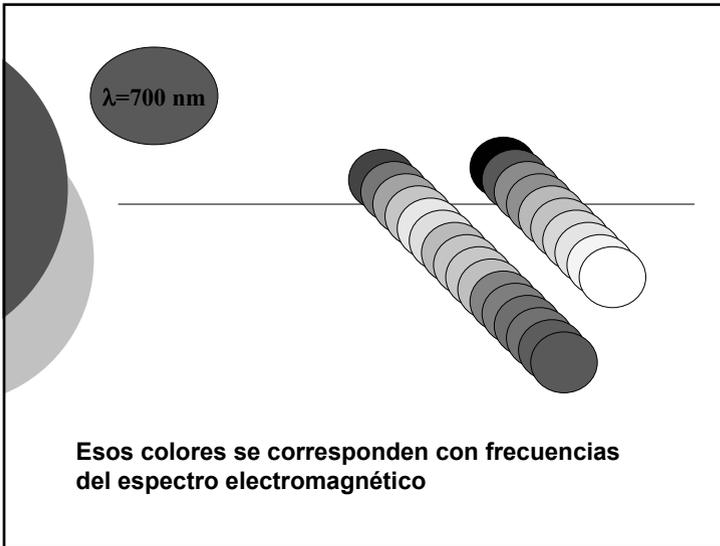
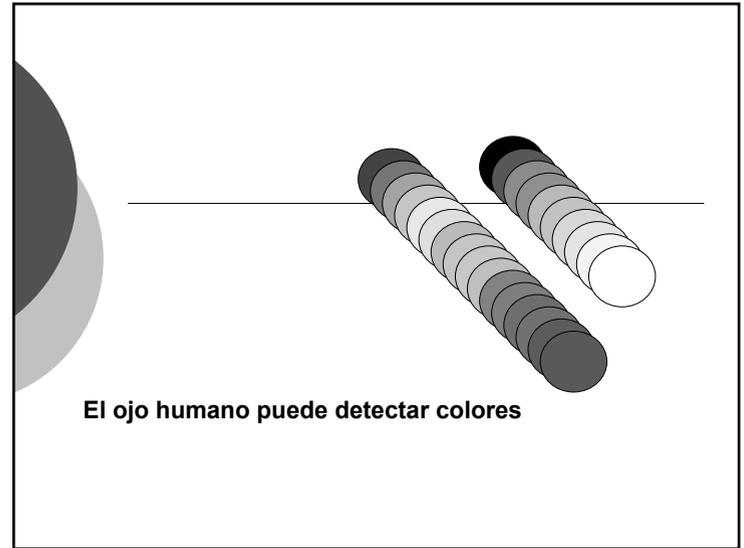
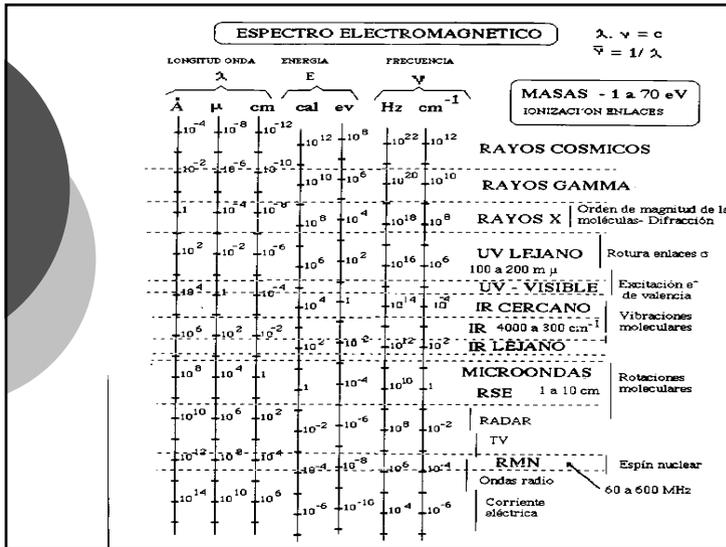


Figura 2: Espectro electromagnético (Hernández y González, 2002).





Espectroscopia	Intervalo de λ	Nº de onda (cm ⁻¹)	Tipo de transición cuántica
Emisión de Rayos γ	0,005-1,4 Å		Nuclear
Absorción, emisión, fluorescencia y difracción de Rayos X	0,1-100 Å		Electrones internos
Absorción ultravioleta de vacío	10-180 nm	1·10 ⁶ a 5·10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción, emisión y fluorescencia uv-visible	180-780 nm	5·10 ⁴ a 1,3·10 ⁴	Electrones de enlace
Absorción IR y dispersión Raman	0,78-300 μm	1,3·10 ⁴ a 3,3·10 ¹	Rotación/vibración de moléculas
Absorción de microondas	0,75-3,75 mm	13-27	Rotación de moléculas
Resonancia de espín electrónico	3 cm	0,33	Espín de los electrones en un campo magnético
Resonancia Magnética Nuclear	0,6-10 m	1,7·10 ⁻² a 1·10 ³	Espín de los núcleos en un campo magnético

INSTRUMENTOS DE MEDIDA Y FUENTES DE RADIACIÓN

Componentes generales para todas las técnicas :

- fuente estable de energía radiante
- recipiente transparente para contener la muestra: cubeta
- dispositivo para aislar una región restringida del espectro para la medida
- detector de radiación, que convierte la energía radiante en una señal utilizable (en general, eléctrica)
- sistema de procesamiento y lectura de la señal, que visualice la señal detectada en una escala de medida, en una pantalla de osciloscopio, en un medidor digital o en un registrador.

La disposición de los diferentes elementos varía según la técnica: Los elementos 3, 4 y 5 se disponen de la misma manera, mientras que:

- para absorción, el haz pasa directamente a través de la muestra al selector de longitud de onda, aunque en algunos instrumentos se invierten las posiciones de la muestra y el selector. Fuente de energía externa.
- para fluorescencia, fosforescencia y dispersión también se necesita una fuente externa de energía que induce a la muestra a emitir una radiación determinada, y que se mide normalmente en un ángulo de 90°.
- para emisión y quimioluminiscencia no es necesario una fuente externa, sino que la propia muestra emite la radiación.

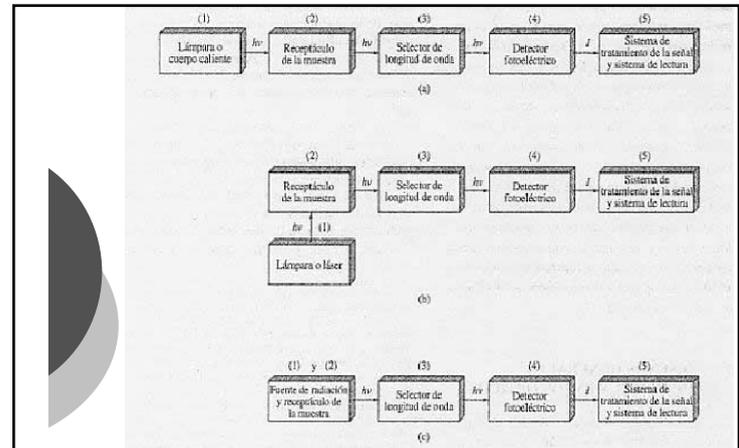


Figura 3: Componentes de diversos tipos de instrumentos para espectroscopia óptica: (a) de absorción; (b) de fluorescencia, fosforescencia y dispersión; (c) de emisión y quimioluminiscencia.

PARA OBTENER LOS ESPECTROS ATÓMICOS ES NECESARIO

Atomizar las muestras: las moléculas constituyentes se descomponen y se convierten en partículas gaseosas elementales;

Los espectros obtenidos están constituidos por una cantidad limitada de líneas discretas de λ características de cada elemento

¿CUÁLES SON LAS VENTAJAS DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS BASADOS EN LA ESPECTROSCOPIA ATÓMICA?

- ✓ Son específicos
- ✓ Amplio rango de aplicación
- ✓ Excelente sensibilidad (ppb)
- ✓ Rapidez y conveniencia

¿Cómo obtenemos los espectros ópticos atómicos?

✓ Los componentes de la muestra deben convertirse en átomos o iones en estado gaseoso, que pueden determinarse mediante medios espectrales de emisión, absorción, fluorescencia o masa: ATOMIZACIÓN.

Los distintos tipos de atomizadores usados en Espectroscopía atómica son los siguientes:

Tabla 1. Tipos de atomizadores usados en Espectroscopía Atómica

Tipo de atomizador	T° de atomización (°C)
Llama	1700 3150
Vaporización electrotérmica	1200 3000
Plasma de argón (ICP)	4000 6000
Plasma de corriente continua (DCP)	4000 6000
Plasma por microondas (MIP)	2000 3000
Plasma de descarga luminiscente (CD)	No térmico
Arco eléctrico	4000 5000
Chispa eléctrica	40000

¿Cómo obtenemos los espectros ópticos atómicos?

✓ Los componentes de la muestra deben convertirse en átomos o iones en estado gaseoso, que pueden determinarse mediante medios espectrales de emisión, absorción, fluorescencia o masa: ATOMIZACIÓN.

✓ Introducción de la muestra al sistema importante \Rightarrow responsable de la exactitud, precisión y límite de detección de las medidas espectrométricas obtenidas \Rightarrow TRANSFERIR UNA PARTE REPRODUCIBLE Y REPRESENTATIVA DE LA MUESTRA A UN ATOMIZADOR SIN INTERFERENCIAS.

¿ Cómo introducimos la muestra en Espectroscopía atómica?

Veámoslo en la siguiente tabla:

Tabla 2. Métodos de introducción de muestra en Espectroscopía Atómica

Método	Tipo de muestra
Nebulización automática	Disolución o suspensión
Nebulización ultrasónica	Disolución
Vaporización electrotérmica	Sólido, líquido, disolución
Generación de hidruros	Disolución (As, Hg,...)
Inserción directa	Sólido, polvo
Ablación por láser	Sólido, metal
Ablación por arco o chispa	Sólido conductor
Chisporroteo de descarga luminiscente	Sólido conductor

¿Cómo se clasifican los métodos de espectroscopía?

	Tipos de espectroscopía	Métodos de atomización	Fuente de radiación
Emisión	Arco Chispa Plasma de argón Emisión atómica o en llama	Arco eléctrico Chispa de alto voltaje Plasma Llama	Muestra Muestra Muestra Muestra
	Emisión de Rayos X o sonda electrónica de Rayos X	Muestra bombardeada con electrones	Muestra
Absorción	Atómica (llama) Atómica (sin llama) Rayos X	Llama Evaporación e incineración No es necesario	Tubo cátodo hueco Tubo cátodo hueco Tubo de Rayos X
	Fluorescencia	Atómica (llama) Atómica (sin llama)	Evaporación e incineración
	Rayos X	No es necesario	Rayos X

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Fundamentos

La espectrometría de absorción atómica mide la absorción de resonancia de la energía radiante (energía luminosa) por los átomos. Se establece que la intensidad de la radiación original se divide en tres partes:

- radiación reflejada
- radiación transmitida
- radiación absorbida

La absorción atómica es una transición desde un estado energético inferior a otro superior tomándose la energía necesaria para esta transición de cuantos de luz como energía = $h\nu'$ (siendo h la constante de Planck y ν' la frecuencia).

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Cuál es el principio

1. Una fuente de radiación emite una serie de líneas de resonancia únicas para el elemento de interés;
2. El rayo de luz de esta fuente (radiación de resonancia impulsada electrónica o mecánicamente) se hace pasar por una llama o un atomizador electrotermal, donde puede ser absorbido por el vapor atómico produciéndose los átomos en la reserva atómica;
3. Estos átomos absorben la radiación de resonancia de la fuente, reduciendo la intensidad del rayo incidente;
4. Un mon cromador aísla la línea de resonancia deseada y permite a esta radiación el paso a un detector o tubo fotomultiplicador;
5. Se produce una corriente eléctrica de magnitud proporcional a la intensidad de luz que llega al detector, la cual es proporcional, a su vez, a la concentración del elemento que se analice.

¿Qué muestra el espectro de absorción?

Muestra una serie de bandas a longitudes de onda más cortas y a intervalos cada vez más estrechos hasta que, finalmente, aparece una zona de acumulación (absorción continua). Si el medio atravesado no está compuesto por una única sustancia, sino que es una disolución de la sustancia absorbente en un medio no absorbente, el coeficiente de absorción será proporcional a la concentración.

Los átomos analizados se encuentran, sobre todo, en estado fundamental.

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son muy específicos debido a que las líneas de absorción atómica son considerablemente muy estrechas (0'002 a 0'005nm) y las energías de transición son únicas para cada elemento.

El principal inconveniente de ésta técnica es la necesidad de una fuente de lámpara distinta para cada elemento.

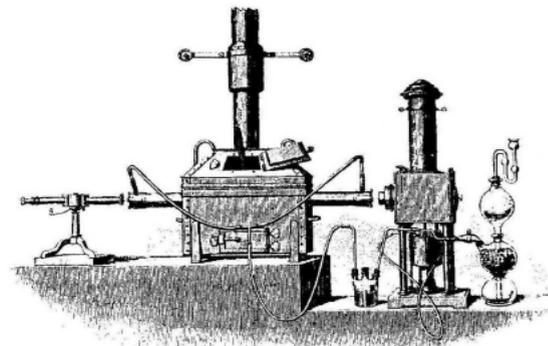


Figure 1.1: Apparatus used by Lockyer [92] for atomic absorption measurements: light source on the right; atomizer in the middle (iron tube mounted in a coal-fired furnace, while hydrogen was generated in a Kipp's apparatus to provide a reducing atmosphere); spectroscop on the left

Funcionamiento de un espectrómetro de absorción atómica

Componentes principales de un equipo de absorción atómica:

Fuente de luz o radiación, L, que envía el espectro del elemento de interés,

Célula de absorción, A, en la que se forman los átomos por disociación térmica de la muestra a investigar, (generalmente, una llama a temperatura adecuada u horno electrotérmico)

Monocromador, M, para la división espectral de la luz (con la rendija de salida que selecciona la línea de resonancia),

Receptor, que permite la medida de la intensidad de radiación, intensificador e indicador, en el que se lee la absorción.

L→A→M→D→S

D detector, S registrador



Fuentes de radiación

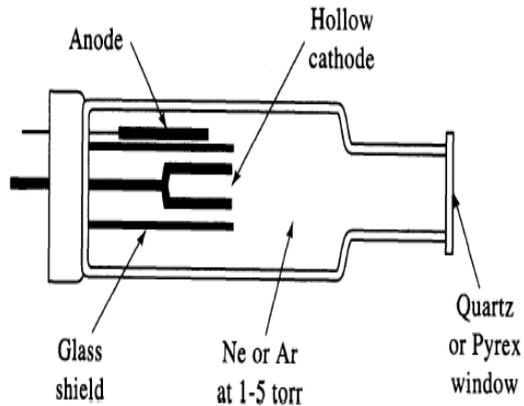
Las principales fuentes de radiación que se emplean en la absorción atómica son:

-Lámpara de cátodo hueco

Ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, formado por el metal cuyo espectro se desea obtener, cerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno de neón o argón.

Al aplicar un potencial, electrones e iones migran hacia los electrodos y los cationes gaseosos adquieren Ec para arrancar algunos átomos del cátodo que, al volver al estado fundamental, emiten radiación.

Su eficacia depende de su geometría y del potencial aplicado.

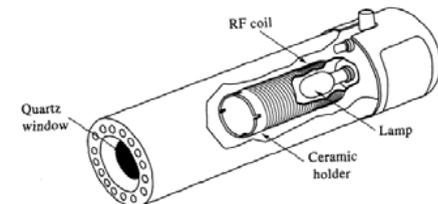


Fuentes de radiación

-Lámpara de descarga sin electrodos

Tubo de cuarzo herméticamente cerrado con una pequeña cantidad del metal que se desea obtener.

La activación se hace con un campo de radiofrecuencias o microondas.



TÉCNICAS DE ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA.

¿Cuáles con los dos métodos habituales de atomización?

✓ **Atomización con llama**

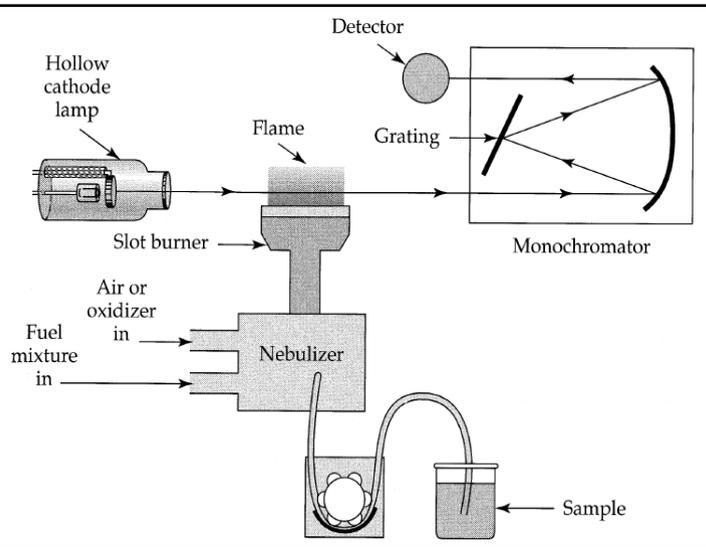
✓ **Atomización electrotérmica**

Existen otros procedimientos de atomización especializados:

✓ **Atomización por descarga luminiscente**

✓ **Generación de hidruros**

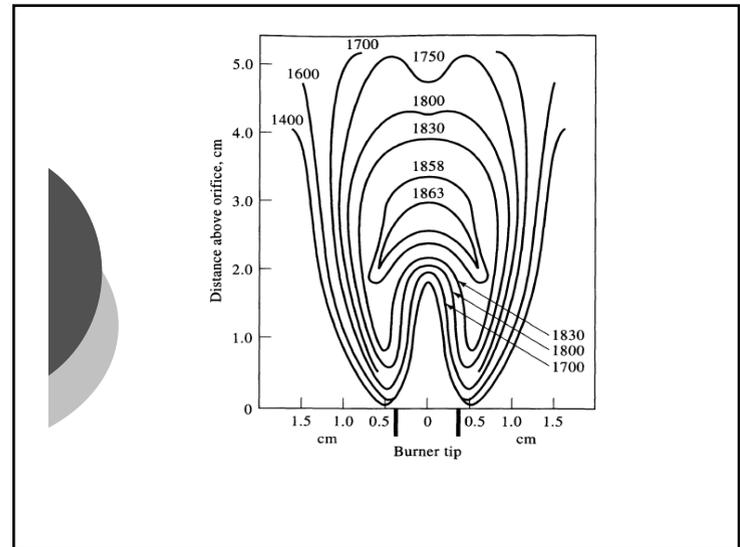
✓ **Atomización en vapor frío**

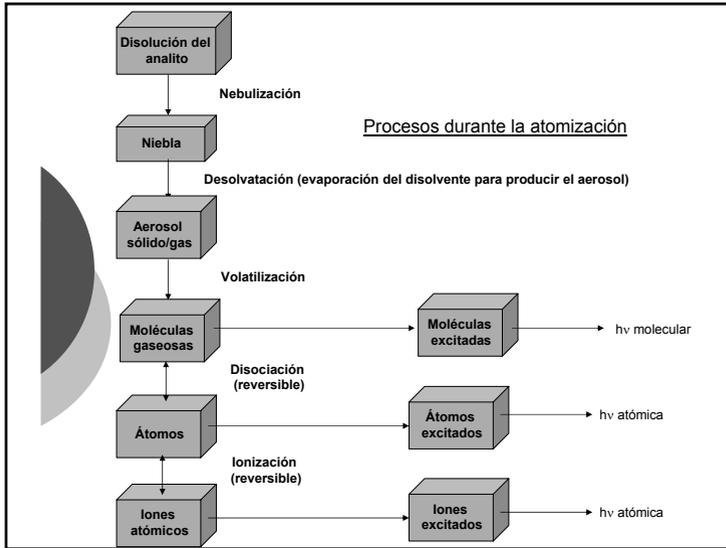


Atomización

a) Atomización con llama

- Se pulveriza la muestra con un pulverizador neumático en una cámara;
- Se mezcla íntimamente con un gas combustible y se pasa a la llama a través de la ranura del quemador.
- Debido a las temperaturas reinantes, se disociará en sus átomos, que absorberán la luz de la lámpara de cátodo hueco.
- El proceso de fusión y vaporización es un equilibrio dependiente de la temperatura, además los gases calientes de la llama contienen componentes extraordinariamente reactivos que influyen a su vez en la disociación térmica.
- Alcanzar el equilibrio depende del tamaño de las gotas de aerosol, los componentes aniónicos y la temperatura de la llama

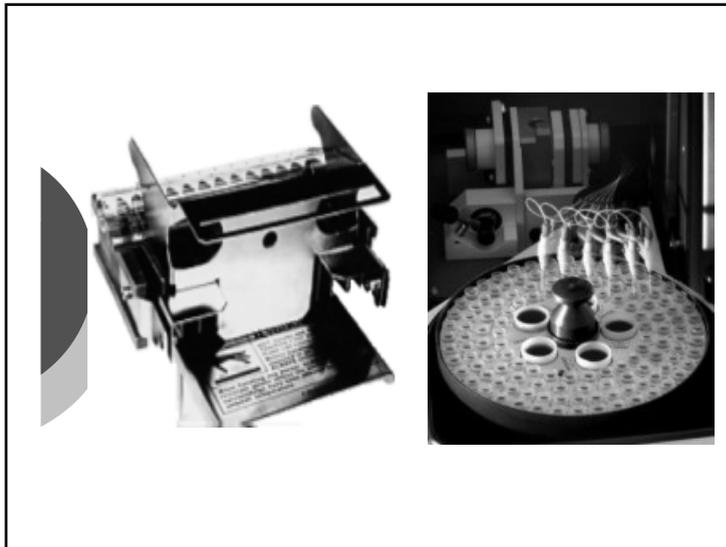




✓ **Atomización con llama**

Tipos de llamas

COMBUSTIBLE	OXIDANTE	T° (°C)	VELOCIDAD MÁXIMA DE COMBUSTIÓN (cm·s ⁻¹)
Gas natural	Aire	1700-1900	39-43
Gas natural	Oxígeno	2700-2800	370-390
Hidrógeno	Aire	2000-2100	300-440
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700	900-1400
Acetileno	Aire	2100-2400	158-266
Acetileno	Oxígeno	3050-3150	1100-2480
Acetileno	Óxido nitroso	2600-2800	285



- ✓ **Atomización con llama**
- ✓ **Atomización electrotérmica**
- Existen otros procedimientos de atomización especializados:
- ✓ **Atomización por descarga luminiscente**
 - ✓ **Generación de hidruros**
 - ✓ **Atomización en vapor frío**

b) Atomización electrotrémica (cámara de grafito).

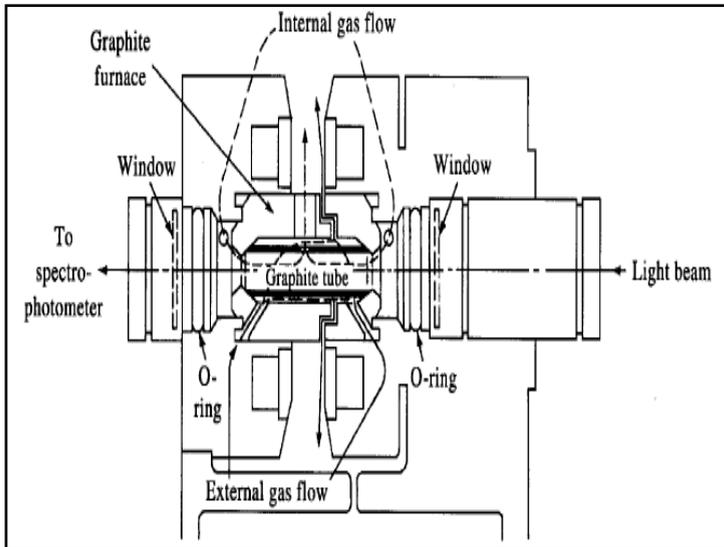
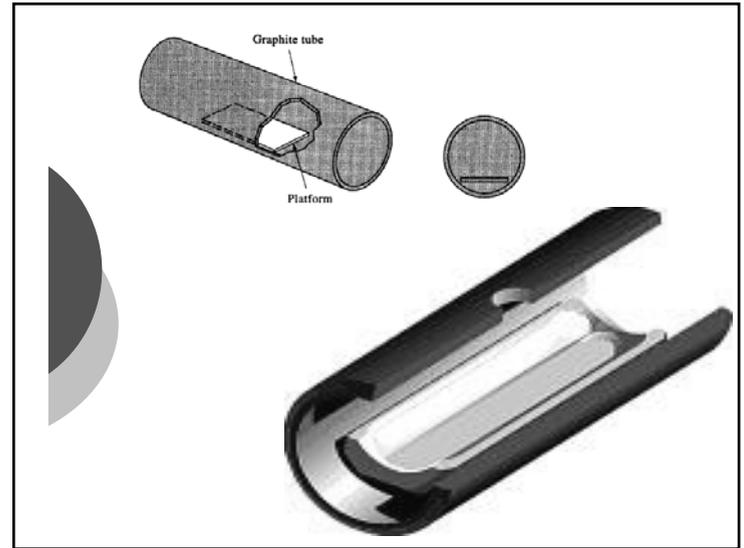
La muestra no se atomiza en una llama, sino en un tubo de grafito candente, que se encuentra en la trayectoria del haz del aparato.

Para evitar que las piezas de grafito se quemen a altas temperaturas, por el tubo circula como gas inerte argón o nitrógeno. En cada extremo del tubo se encuentran perforaciones tangenciales, que permiten un flujo laminar en la sección del tubo.

¿Cómo ocurre el proceso de atomización en la cámara de grafito?

-En el tubo de grafito se evaporan y calcinan a temperaturas elevadas, unos pocos microlitros de la muestra sobre una superficie de carbón, calentada por medio de electricidad;

-Después de la calcinación, se incrementa la corriente, elevando la temperatura hasta 2000-3000°C, produciéndose la atomización y midiendo la absorción de las partículas atomizadas en la región situada inmediatamente por encima del conductor calentado. Se observa un aumento de la señal hasta un máximo, que disminuye a cero (debido a la atomización y al escape de la muestra).



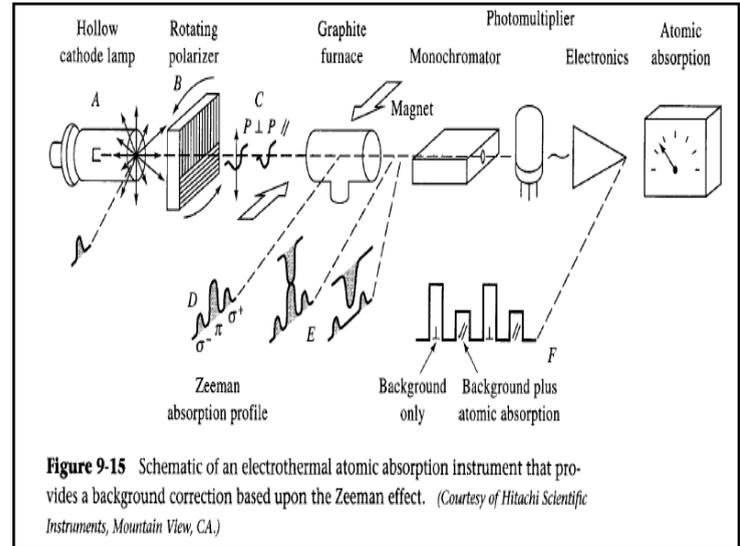
¿Qué interferencias se pueden presentar?

* Espectrales

- Se producen cuando la absorción de una especie está próxima al analito y la reducción por el monocromador es imposible;
- También se producen por la presencia de productos de combustión o aerosoles que dispersan la radiación;
- También pueden producirse por la matriz.

Para corregir las interferencias de la matriz:

- Corrección de las 2 líneas: requiere una línea de referencia proveniente de la fuente, próxima al analito pero que no sea absorbida.
- Corrección de una fuente continua: la configuración del cortador se modifica para que la radiación de fuente continua y de la lámpara pasen alternadamente.
- Corrección basada en una fuente con autoinversión: cuando se aplican corrientes elevadas, las radiaciones que emite la lámpara del cátodo pueden sufrir autoabsorción.
- Corrección basada en el efecto Zeeman. Vapor atómico sometido a un campo magnético, que produce desdoblamiento de los niveles de energía de los átomos.



¿Qué interferencias se pueden presentar?

-Químicas

Son las más comunes.

Suelen ser por aniones que forman compuestos de baja volatilidad con el analito y reducen la velocidad de atomización y dan resultados menores de los esperados.

¿Cómo se solucionan?

Aumentando la temperatura, con agentes liberadores, reaccionando, preferentemente, con la interferencia e impidiendo interacciones con el analito, o con agentes protectores, impidiendo las interferencias formando, con el analito, especies estables volátiles.

Monocromador

Selecciona el intervalo espectral de interés y separa la línea de resonancia del elemento de interés de otras líneas de emisión.

Las dimensiones geométricas de la rendija de entrada, sobre la que incide la radiación del cátodo emisor, decide la intensidad de la luz del monocromador.

Las rendijas de entrada y de salida han de tener aproximadamente las mismas dimensiones geométricas.

Detector

Transforman el flujo de fotones en flujo de electrones. Constan de un ánodo, un electrodo sensible a la luz y varios cátodos emisores que poseen un potencial creciente positivo frente al fotocátodo.

TÉCNICAS DE ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA.

✓ Atomización por descarga luminiscente

Se produce un vapor atómico que puede llevarse a una celda para realizar medidas de absorción. Se suministra como accesorio en los espectrómetros de llama, desde 1987.

Celda cilíndrica con orificio central donde se sitúa la muestra (sólido conductor). Alrededor de la muestra, se sitúan seis inyectores de los que salen argón que incide de forma hexagonal en la muestra, el cual se ioniza como consecuencia de la corriente que pasa entre ánodo y cátodo (muestra) y, como consecuencia del chisporroteo, se forman seis cráteres en la superficie de la muestra. Los átomos proyectados son succionados por el vacío hacia el eje de la celda, donde absorben la radiación procedente de la fuente del espectrómetro.

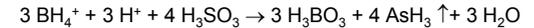
TÉCNICAS DE ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA.

✓ Generación de hidruros

Para muestras que contienen As, Hg, Sb, Sn, Se, Bi, Pb (especies tóxicas) en un atomizador en forma de gas.

Mejora los l.d. de 10 a 100 veces. Los vapores deben ser eliminados con seguridad.

Se generan hidruros volátiles añadiendo la muestra acidificada a un pequeño volumen de borohidruro sódico al 1% en un frasco de vidrio:



El hidruro es arrastrado a la cámara de atomización (tubo de sílice calentado a cientos de grados en horno o llama) por un gas inerte, donde se descompone el analito en átomos, determinándose su concentración por absorción y/o emisión.

TÉCNICAS DE ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA.

✓ Atomización en vapor frío

Aplicable al Hg (tóxico), ya que es el único elemento metálico con presión de vapor apreciable a temperatura ambiente.

Método oficial: Atomización en vapor frío y espectrometría de absorción atómica.

El Hg se convierte en Hg^{+2} por tratamiento de la muestra con mezcla oxidante ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$) seguida de reducción del Hg^{+2} con SnCl_2 . El Hg elemental es conducido a un tubo de absorción de camino óptico largo, burbujeando una corriente de gas inerte a través de la mezcla a partir de la cual se formó el elemento ($\lambda=253,7 \text{ nm}$).

Técnicas analíticas de espectroscopía de absorción atómica

Detalles prácticos a considerar al realizar un análisis por absorción atómica de llama o electrotérmica:

- Preparación de la muestra

Desventaja del método de llama: muestra disuelta en agua y muchas veces no son solubles en disolventes comunes y necesitan tratamientos previos laboriosos para la adecuada atomización del analito: ácidos minerales en caliente, oxidación con reactivos líquidos, combustión en bomba de oxígeno...;

Ventaja: algunos materiales se pueden disolver directamente.

Por lo general, la calibración es difícil y requiere patrones que tengan una composición parecida a la de la muestra.

(I) TÉCNICAS PREPARATORIAS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS. APLICACIÓN A MUESTRAS BIOLÓGICAS.

· Determinación de metales en el medio ambiente.

- ✓Auge importante en los últimos años por sus características (persistentes, peligrosos, bioacumulativos)
- ✓Indicadores de la contaminación
- ✓Diferentes técnicas desarrolladas para su determinación de forma sensible (ppb, ppt)
 - ✓ Técnicas espectrofotométricas
 - ✓Técnicas electroquímicas

· Determinación de metales en el medio ambiente.

- ✓Es necesaria una matriz líquida (¿sedimentos, organismos?)
- ✓Es necesaria la transformación de la muestra a matriz líquida para su determinación.
- ✓Para la determinación de metales en agua de mar: es necesaria la preconcentración de los mismos, sobre todo, si no se utilizan técnicas con la suficiente sensibilidad, o bien la eliminación de interferentes (materia orgánica) que pudieran dificultar su determinación.

· Reactivos y condiciones adecuadas de trabajo

- ✓Son necesarias unas condiciones adecuadas en la manipulación de las muestras y los reactivos⇒ Obtención de una buena exactitud y un límite de detección bajo
- ✓¿De dónde podría provenir la contaminación de metales en las muestras de estudio?
 1. De las impurezas de los reactivos;
 2. de las partículas atmosféricas;
 3. de la liberación y/o adsorción de los mismos en los recipientes que se utilizan durante la manipulación o en el muestreo.

¿Cómo la evitamos?

Utilización de material apropiado, no metálico y previamente tratado con baños de ácido. Se usan materiales plásticos (polietileno, polipropileno o teflón) previamente lavados con ácidos.

· Limpieza del material de laboratorio

Todo el material a utilizar, como los recipientes de muestreo, los tubos de digestión, matraces aforados, etc. DEBEN ESTAR LIMPIOS, antes de usarlo, siguiendo el tratamiento expuesto:

1. Eliminación de grasas con detergente (2% v/v);
2. Baño ácido con ácido nítrico 3M durante 4 días;
3. Enjuague con agua Milli-Q;
4. Baño con HCl 0.2M durante 4 días;
5. Enjuague con agua Milli-Q;
6. Rellenar todos los fracos y recipientes con HCl, 0.2 M
7. Empaquetar en bolsas de plástico hasta su uso;
8. Última manipulación en el interior de una cámara de flujo laminar.

Ejemplo de digestión por microondas de muestras biológicas.

Los pasos a seguir, una vez preparadas las muestras (limpieza y secado de éstas) podrían ser los siguientes:

- Replicados de las muestras (0,25 g);
- Transferimos a recipientes de teflón del microondas;
- En campana extractora, se añaden 4 ml de ácido nítrico y 2 ml de ácido perclórico;
- Usamos un programa de radiación adecuado;
- Dilución del residuo final a 100 ml de agua destilada

Ejemplo de digestión en placa de muestras atmosféricas.

Digestión ácida de material sahariano sobre ¼ de filtro. Se usaron recipientes de teflón capaces de soportar las altas temperaturas a las que van a ser digeridos los filtros. El protocolo de trabajo fue el siguiente:

1º fase: Muestra+ 5 ml de HF+ 3 ml de HNO₃, en una placa caliente a 120°C durante 6 horas;

2º fase: Al residuo frío de la primera fase, se le añade 1 ml de HClO₄ y se calientan en recipientes cerrados durante 24 horas a la misma temperatura. Posteriormente, se evaporó el sobranadante hasta que el residuo estuvo parcialmente seco;

3º fase: Se ajustó el residuo de la 2º fase con 1 ml de HF, 1 ml de HNO₃ y 1 ml de HClO₄. Se le someterá al mismo tratamiento que la 2º fase. Posteriormente, se llevará a evaporación hasta que el residuo esté parcialmente seco. Si nos e encuentra disuelto todo el filtro, se repite esta operación.

4º fase: Se adiciona al residuo 1 ml de HClO₄. Cerrar los digestores y dejar actuar al ácido durante 24 horas a 120°C. Llevar, posteriormente, a casi sequedad.

5º fase: Después de enfriar el residuo, se enrasa a volumen final.

Posteriormente, y antes de proceder al análisis, se realizaron las diluciones correspondientes: 1/500 para Fe, Al, Mn; 1/50 o sin dilución para Cr, Co, Cu y Ti, de cada una de las muestras.

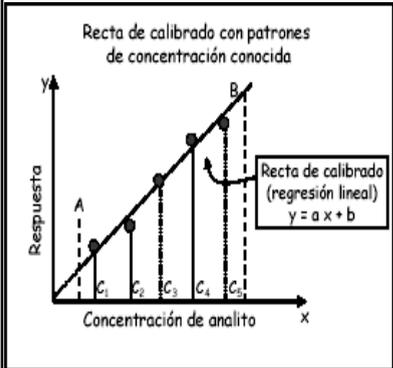
Técnicas analíticas de espectroscopía de absorción atómica

- Patrones de calibración

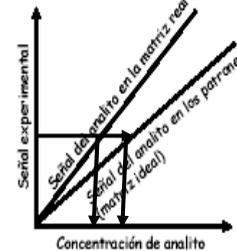
Deben contener el analito a una concentración conocida y parecerse, lo más posible, a la muestra respecto a los componentes de la matriz.

- Curvas de calibración

Preparadas periódicamente que cubra el intervalo de concentración de la muestra.



efecto de matriz: medida de un "blanco" (cuando otras especies de la muestra o el propio disolvente o matriz alteran la respuesta del analito)

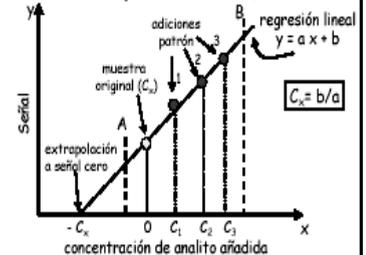


Técnicas analíticas de espectroscopía de absorción atómica

-Método de las adiciones estándar

Para contrarrestar las interferencias espectrales y químicas

Método de adiciones estándar (para eliminar efectos de matriz se trabaja sobre la matriz real)



Aplicaciones al análisis de alimentos

Es un método sensible para la determinación cuantitativa de más de 60 elementos metálicos o metaloides.

Los límites de detección se encuentran en el intervalo de 1 a 20 ng/ml o 0,001 a 0,02 ppm.

Principalmente, se utiliza para el análisis de plomo, mercurio, calcio y magnesio en los alimentos.

-PLOMO ¿por qué determinamos plomo?

En el pasado, el empleo de tuberías de plomo para el agua corriente, de latas con plomo en su composición, recipientes de barro vidriado y de acetato de plomo para endulzar el vino condujo a envenenamiento por plomo.

Actualmente, la fuente principal de contaminación son los combustibles de vehículos a motor

Se pesan de 5 a 20 g de muestra desmenuzada y homogeneizada y se mineraliza; las cenizas se disuelven en ácido clorhídrico; la medida de absorción es a 283'3nm

Aplicaciones al análisis de alimentos

-MERCURIO ¿por Qué determinamos este elemento?

En el suelo, se encuentra fijado principalmente como sulfuro. En medio acuoso, se transforma en compuestos orgánicos metilados muy tóxicos, lipófilos y muy fáciles de absorber, por lo que se van concentrando a lo largo de la cadena trófica; el pescado y las setas silvestres presentan contenidos de mercurio relativamente elevados.

La muestra se disgrega químicamente, el mercurio se amalgama con lana de oro a partir de una disolución alcalina previa reducción con una disolución de cloruro de zinc. La medida de la absorción se realiza a 253'7nm.



Aplicaciones al análisis de alimentos

-CALCIO Y MAGNESIO

Se utiliza en zumos de frutas.

Valores de calcio superiores a 250 mg/l indican la utilización ilegal de aditivos

Un contenido demasiado bajo de magnesio indica dilución y manipulación con otras sustancias.

El contenido de calcio se puede elevar apreciablemente utilizando ilegalmente aguas distintas de las reglamentadas; en este caso se producirá una elevación simultánea del magnesio y de los nitratos.

Para evitar la ionización parcial se añade lantano a la muestra a medir.

TABLE 9-3 Detection Limits (ng/mL)* for Selected Elements†

Element	AAS‡ Flame	AAS‡ Electrothermal	AES‡ Flame	AES‡ ICP	AFS‡ Flame
Al	30	0.005	5	2	5
As	100	0.02	0.0005	40	100
Ca	1	0.02	0.1	0.02	0.001
Cd	1	0.0001	800	2	0.01
Cr	3	0.01	4	0.3	4
Cu	2	0.002	10	0.1	1
Fe	5	0.005	30	0.3	8
Hg	500	0.1	0.0004	1	20
Mg	0.1	0.00002	5	0.05	1
Mn	2	0.0002	5	0.06	2
Mo	30	0.005	100	0.2	60
Na	2	0.0002	0.1	0.2	—
Ni	5	0.02	20	0.4	3
Pb	10	0.002	100	2	10
Sn	20	0.1	300	30	50
V	20	0.1	10	0.2	70
Zn	2	0.00005	0.0005	2	0.02