

María Carmen Barciela Alonso, Elena María Peña Vázquez e Pilar Bermejo Barrera (Departamento de Química Analítica, Nutrición e Bromatoloxía)

Os métodos de espectrometría atómica son utilizados para a identificación e cuantificación dos elementos químicos presentes nunha mostra. Dentro destes métodos inclúense entre outros a espectrometría óptica atómica, e a espectrometría de masas atómica.

## Espectrometría óptica atómica

Na espectrometría óptica atómica os elementos presentes nunha mostra convértense en átomos gasosos ou ións elementais no proceso chamado atomización. Posteriormente determínase a radiación ultravioleta-visible absorbida, emitida ou de fluorescencia a lonxitudes de onda características dos átomos de cada elemento.

Na figura 1 móstrase un diagrama dos niveis de enerxía do átomo de sodio (representábase só a última capa). Neste diagrama as liñas verticais indican as transicións máis comúns utilizadas nesta técnica.

A precisión e exactitude das técnicas espectrométricas atómicas vai depender en gran medida do proceso utilizado para a obtención dos átomos (atomización). Os métodos máis empregados son os que se mostran no seguinte esquema:

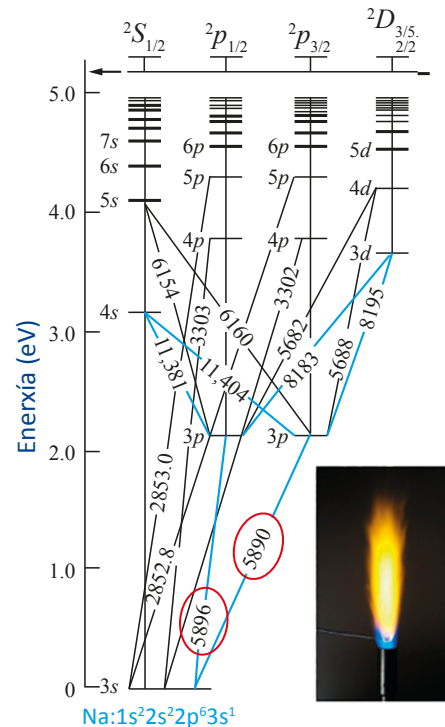
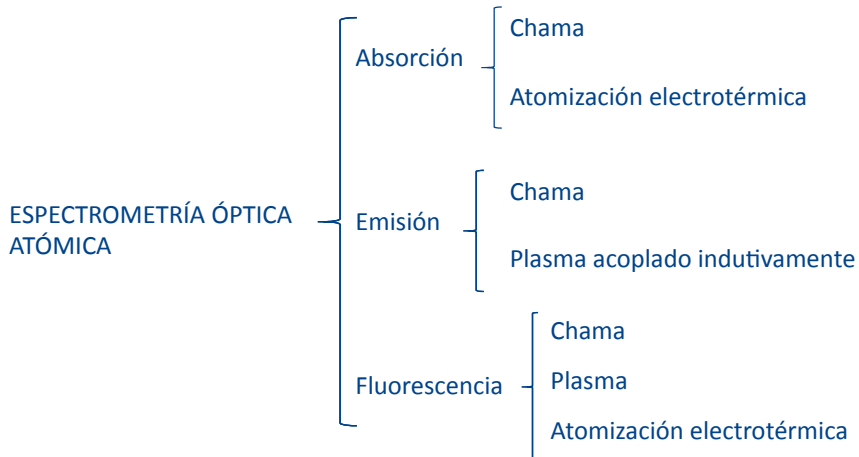


Figura 1. Diagrama de niveles de energía do átomo de sodio. Cor amarela na chama cando se introducen sales de Na (liñas 5890 e 5896 Å).

Na figura 2 móstranse os compoñentes básicos dos instrumentos deste tipo de espectrometría así como a súa disposición en función da técnica empregada (A: emisión, B: absorción, C: fluorescencia). Na espectrometría de fluorescencia atómica a fonte de radiación está nun ángulo de 90° respecto ao detector.

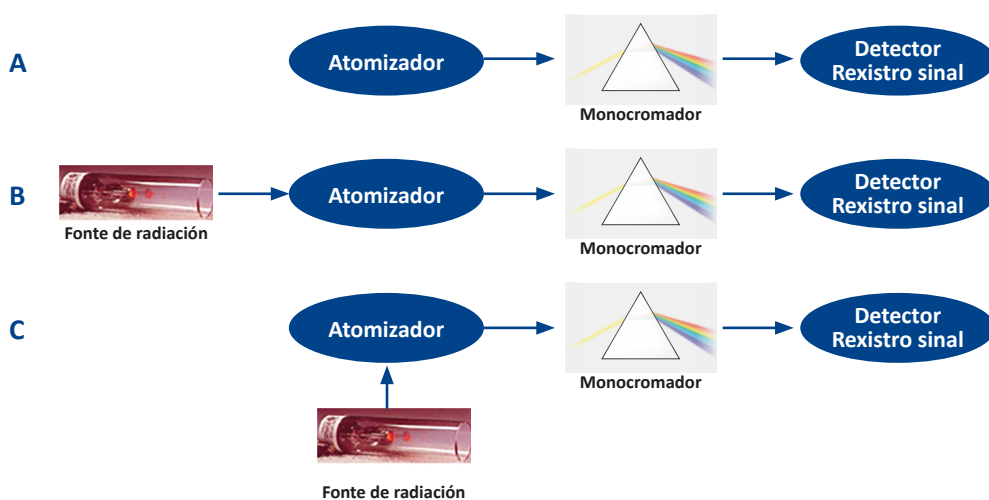


Figura 2. Esquema da configuración dos instrumentos de espectrometría óptica atómica.

## Métodos de introdución da mostra:

Os métodos máis común son:

- Nebulizadores (para mostrás líquidas en chama e plasma) (figura 3).
- Ablación láser (para mostrás sólidas en plasma)
- Inserción directa (líquidos ou sólidos en atomización electrotérmica)
- Técnicas de xeración de vapor:
  - Vapor frío (Hg)
  - Xeración de hidruros (Ex: As, Sb, Se)

Táboa 1. Relación entre a magnitude medida e a concentración

Método	Medida	Relación coa concentración (C)
Emisión	Potencia da radiación emitida (P)	$P = K \times C$
Absorción	Potencia da radiación incidente ( $P_0$ ) Potencia da radiación transmitida (P)	$\text{Absorbancia} = -\log(P/P_0) = K \times C$
Fluorescencia	Potencia da radiación fluorescente emitida ( $P_f$ )	$P_f = K \times C$



Figura 3. Nebulizador de fluxo concéntrico.

## Espectrometría de absorción atómica

Neste tipo de espectrometría determínase a cantidade de radiación absorbida polos átomos do elemento para pasar a un estado excitado. Estes métodos son moi selectivos debido a que as liñas de absorción son moi estreitas (0,002 a 0,005 nm) e porque ademais as enerxías de transición electrónica son específicas para cada elemento.

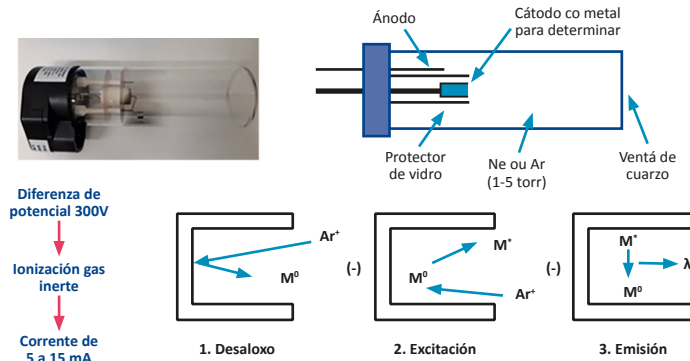


Figura 4. Foto e esquema dunha lámpada de cátodo oco (parte superior). Proceso que ten lugar no cátodo (parte inferior).

## FONTES DE RADIACIÓN

En espectrometría de absorción atómica empréganse fontes de liñas. Este tipo de fontes emiten unha cantidade limitada de liñas ou bandas de radiación, cada unha das cales abarca un intervalo limitado de lonxitudes de onda. As fontes de liñas empregadas en espectrometría de absorción atómica son as lámpadas de cátodo oco (construído co metal a determinar) (figura 4) e as lámpadas de descarga sen eléctrodos (figura 5).

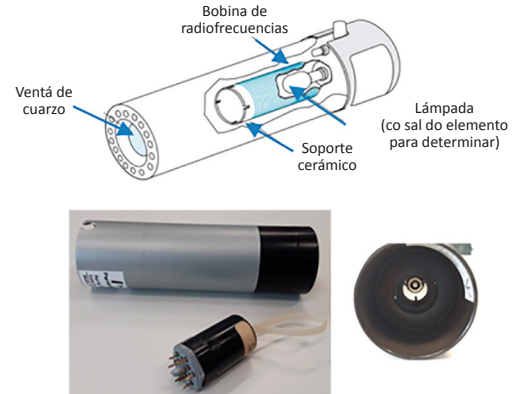


Figura 5. Lámpada de descarga sen eléctrodos

## SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN

Os atomizadores máis empregados son a chama (na espectrometría de absorción atómica con chama, FAAS) e a atomización electrotérmica (na espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica ou cámara de grafito, ETAAS ou GFAAS).

### a) Espectrometría de absorción atómica con chama (FAAS)

Nesta técnica a mostra que contén o analito en disolución é nebulizada e unha pequena fracción (1-2%) é introducida na chama para a atomización. Os procesos implicados dende que a mostra é introducida na chama son os que se amosan na figura 6.

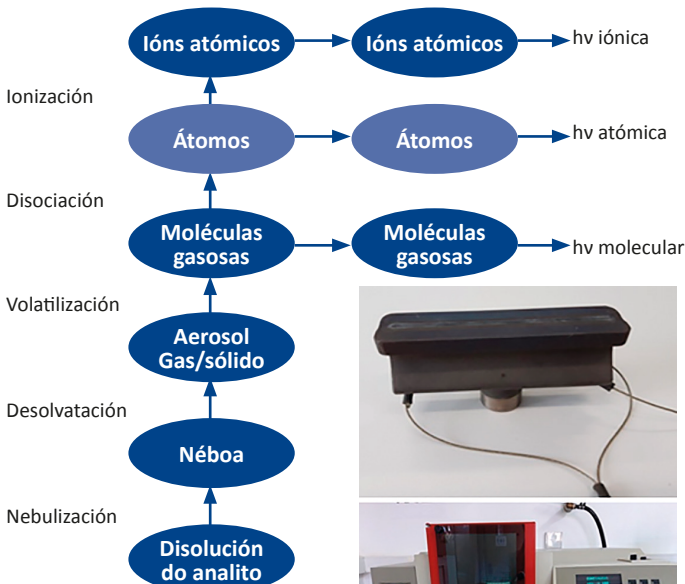


Figura 6. Procesos implicados na atomización nunha chama. Queimador de fluxo laminar e instrumento de FAAS

Nesta figura móstrase tamén o queimador de fluxo laminar do atomizador de chama. Para xerar a chama pódense empregar distintas combinacións de combustible e oxidante. A elección depende da temperatura que se precise alcanzar e do elemento

para determinar. Na táboa 2 recóllense algunhas das combinacións empregadas. É a chama aire-acetileno a que presenta un maior número de aplicacións.

Táboa 2. Propiedades das chamas

Oxidante	Combustible	Temperatura °C
Aire	Gas natural	1700-1900
Aire	Hidróxeno	2000-2100
Aire	Acetileno	2100-2400
Osíxeno	Hidróxeno	2550-2700
Óxido nitroso	Acetileno	2600-2800

### b) Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS ou GFAAS)

O atomizador electrotérmico máis empregado é o forno ou cámara de grafito. Este consiste nun tubo de grafito cilíndrico, aberto polos extremos e cun orificio na parte superior que permite a inxección da mostra. Na figura 7 móstranse dúas das configuracións de tubos de grafito empregados nos equipos comerciais.

O tubo de grafito é intercambiable e colócase no interior duns contactos eléctricos de grafito (refrixerados con auga). Empréganse tamén dúas correntes de gas inerte (Ar). A corrente externa evita que entre aire do exterior e incinere o tubo. A corrente interna serve para arrastrar vapores xerados no interior do tubo a partir da matriz da mostra. Na figura 8 móstrase un instrumento de ETAAS.



Figura 7. Tubo de grafito de quen-tamento transversal (esquerda) e lonxitudinal (dereita). Volumes de mostra: 20-100 µL.

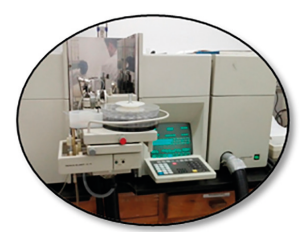


Figura 8. Equipo de espectrometría de absorción atómica de atomización electrotérmica.

Unha vez introducido un pequeno volume de mostra no interior do atomizador, sométese a un programa de temperaturas como o que se amosa na táboa 3.

O programa de temperaturas empregado varía en función do elemento e da matriz da mostra que se vai analizar.

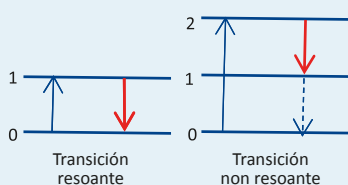
Unha das vantaxes desta técnica é que permite a análise de mostras sólidas, líquidas e en fase gas (tras a xeración de vapor).

**Táboa 3.** Programa de temperaturas empregado para a determinación de Pb en dixeridos de sedimentos mariños.

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo rampla (s)	Tempo permanencia (s)	Fluxo Ar (mL/min)
Secado	100	10	20	300
Mineralización	1100	10	15	300
Atomización	1900	0	3	0 (lectura)
Limpeza	2000	1	3	300

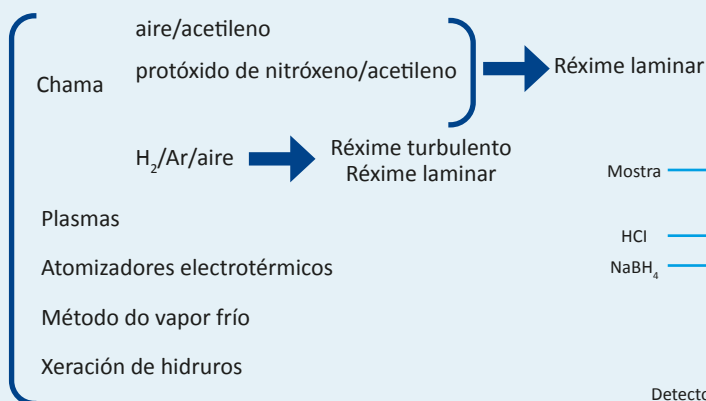
### Espectrometría de fluorescencia atómica

A espectrometría de fluorescencia atómica está baseada na medida da radiación emitida (radiación de fluorescencia) por átomos en estado vapor previamente excitados empregando unha fonte externa de radiación. Na figura 9 amósase algunha das transicións de fluorescencia. Na transición non resoante o fotón absorbido ten diferente enerxía que o fotón fluorescente. Na figura 10 preséntase un esquema dun instru-



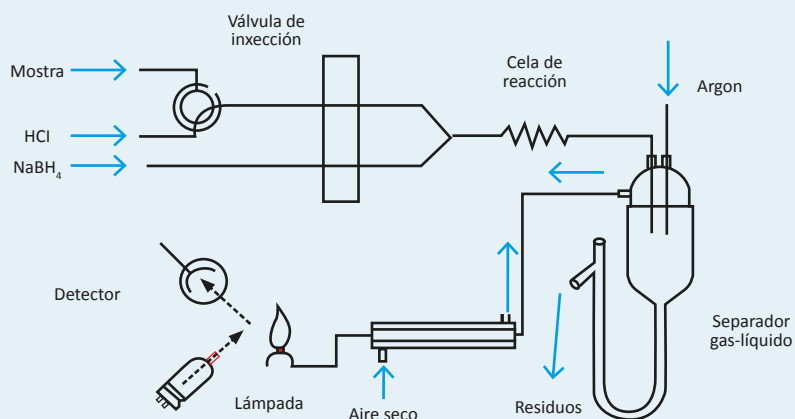
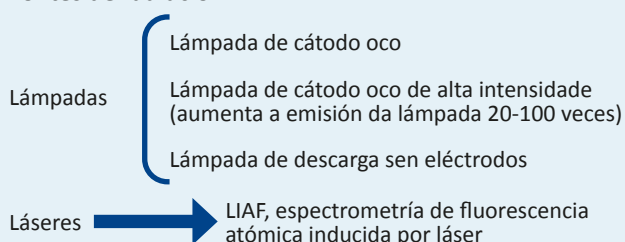
**Figura 9.** Transicións en fluorescencia atómica. Liña descontinua: sen emisión de radiación.

### Atomizadores:



mento de espectrometría atómica con introdución da mostra mediante un sistema de vapor frío (utilizado na determinación do Hg) ou de xeración de hidruros. Esta forma de análise de xeración de vapor ten un gran número de aplicacións para elementos como As, Se, Sb, presentando unha gran sensibilidade ao permitir atomizar o 100% do analito.

### Fontes de radiación:

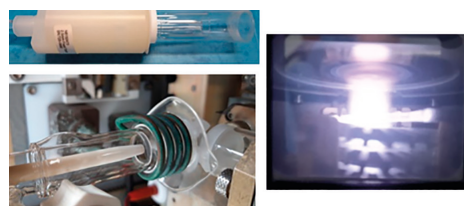


**Figura 10.** Esquema dun instrumento de espectrometría atómica con sistema de introdución da mostra mediante xeración de vapor (xeración de hidruros ou vapor frío).

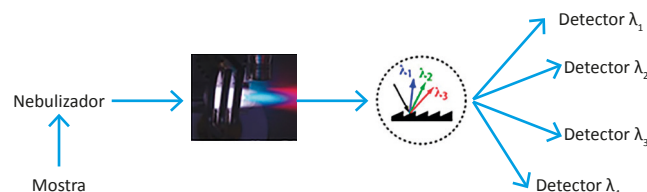
### Espectrometría de emisión atómica

Técnica baseada na medida da emisión de radiación producida por átomos que se atopan en estado excitado. As lonxitudes de onda da radiación emitida son específicas para cada elemento. As fontes de excitación máis empregadas son a chama (FAES) e o plasma de acoplamento indutivo (ICP-OES). Os instrumentos empregados en FAES son os mesmos que os de FAAS, pero neste caso non se emprega fonte de radiación.

Un plasma é unha mestura gasosa condutora de electricidade que contén concentracións significativas de catións e electróns. O plasma máis empregado para análise de emisión atómica é o plasma de argon de acoplamento indutivo (figura 11). O plasma é unha fonte moi enerxética, alcanzando temperaturas de 8000 K. Unha das vantaxes desta técnica é a posibilidade de análise multielemental. Na figura 12 amósase o esquema dun espectrómetro multicanal.



**Figura 11.** Foto do facho do plasma e bobina de radiofrecuencia (esquerda). Plasma de argon aceso (dereita)



**Figura 12.** Esquema dun equipo de ICP-OES (con policromador con varias aberturas de saída para as diferentes lonxitudes de onda)

## Espectrometría de masas con plasma de acoplamento indutivo (ICP-MS)

Técnica baseada na separación e determinación dos ións atómicos en función da súa relación masa/carga ( $m/z$ ). O proceso consta de catro etapas: (1) atomización; (2) conversión dos átomos nun fluxo de ións; (3) separación dos ións segundo a  $m/z$ ; (4) recuento do número de ións. Na figura 13 amósase un esquema dun equipo de ICP-MS.

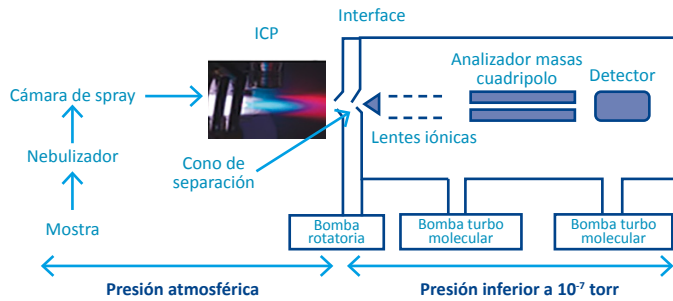


Figura 13. Esquema dun instrumento de ICP-MS

A introdución da mostra en disolución realízase empregando un nebulizador (figura 14) pero permite tamén traballar con métodos de xeración de vapor. Para mostrás sólidas utilízase a ablación láser. O facho do ICP actúa como atomizador e ionizador. O analizador de masas (separador de masas) máis empregado é o cuádrupolo (catro barras metálicas paralelas ás que se lles aplican voltaxes variables de corrente alterna de radiofrecuencia).

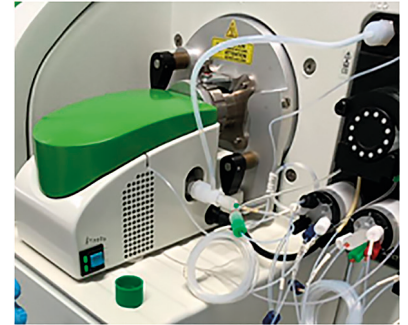


Figura 14. Foto do sistema de introdución das mostrás líquidas

## Comparación das técnicas de espectrometría atómica

As técnicas de espectrometría atómica que contan cun maior número de aplicacións hoxe en día son FAAS, ETAAS, ICP-OES e ICP-MS. A elección da técnica que se vaia empregar dependerá do **elemento que se queira determinar**, do **nivel de con-**

**centración** do elemento na mostra, do **número de mostrás** que haxa que analizar e do **custo da análise**. Na figura 15 e na táboa 4 amósase unha comparación destas técnicas.

### Análise cuantitativa: calibración

A aplicación destas técnicas para a análise cuantitativa precisa da realización dunha calibración. Mediante a calibración relaciónase a resposta instrumental (absorbancia, intensidade de emisión, recuento de ións) coa concentración do elemento na mostra. Pódense empregar os seguintes tipos de calibración:

- Calibración acuosa
- Método de adicións estándar (cando existe efecto matriz)
- Método do patrón interno (corrixe fluctuacións instrumentais)

Seleccionarase a forma de calibración a análise cuantitativa axeitada segundo o elemento que se vaia determinar, a matriz da mostra e a técnica de análise.

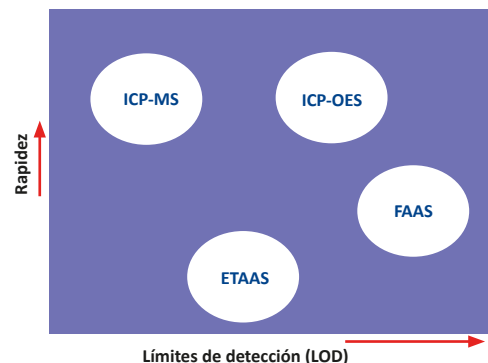


Figura 15. Comparación das principais técnicas de espectrometría atómica en termos de rapidez e LOD

Táboa 4. Comparación das principais técnicas de espectrometría atómica.

Criterio	FAAS	ETAAS	ICP-OES	ICP-MS
LOD	Altos ppb	Sub ppb	Sub ppb-ppm	Sub ppt
Tipo de análise	Monoelemental	Monoelemental	Multielemental	Multielemental
Tempo de análise	3-10 s/ elemento/mostra	2-3 min elemento/mostra	1-5 min/mostra	1-4 min/mostra
Elementos aplicables	>60	>50	>70	>80
Volume de mostra	4-8 mL/min	0,2-1 mL	1-2 mL/min	0,02-2 mL/min
Análise semicuantitativa	Non	Non	Si	Si
Análise isotópica	Non	Non	Non	Si
Custo inicial	Baixo	Medio	Alto	Moi alto

ppm: partes por millón; ppb: partes por billón; ppt: partes por trillón

### Referencias

- D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, "Principios de análisis instrumental", Cengage Learning, 7ª ed, México, 2018. ISBN: 978-607-526-655-8.  
 A. Ríos Castro, M.C. Moreno Bondi, B.M. Simonet Suau, "Técnicas espectroscópicas en química analítica" 2012, Ed Síntesis ISBN: 978-84-995893-1-2.  
 "A Guide to inorganic analysis". 2004, Perkin Elmer Life and Analytical Science, Inc. Shelton, USA.

