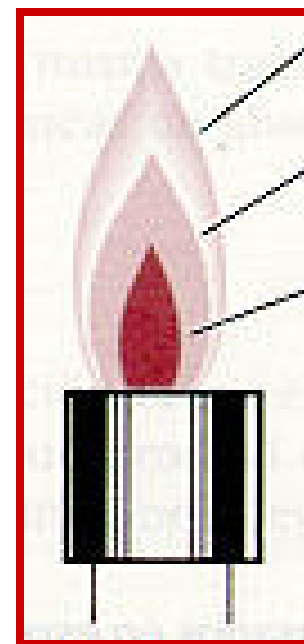


Espectroscopía de Emisión Atómica

- Espectroscopía de Emisión Atómica en Llama
 - Instrumentación
 - Características Analíticas
 - Interferencias
 - Aplicaciones Analíticas
- Espectroscopía de Emisión Atómica en Fuentes de Elevada Energía
 - Arco
 - Chispa
 - Plasma
 - Aplicaciones Analíticas



Espectroscopía de Emisión Atómica

Los métodos atómicos de emisión se basan en la medida de la radiación emitida por los átomos de una muestra, previamente excitados



La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diferentes fuentes, dando lugar a distintas técnicas

<i>Fuente de energía</i>	<i>Técnica</i>
Llama	Fotometría de llama
Radiación electromagnética	Fluorescencia atómica
Eléctrica	Espectrometría de emisión
Plasma	ICP
Rayos X	Fluorescencia de rayos X

Instrumentación

Fuentes de excitación

la temperatura alcanzada durante el proceso de atomización influirá notablemente en la complejidad del espectro obtenido

Fuente	T, °C	Técnica
Llama	1700-3100	Fotometría de llama
Arco	4000 - 5000	Espectrometría de emisión
Chispa		Espectrometría de emisión
Plasma	5000 - 8000	ICP, DCP, MIP

Selectores de longitud de onda

Intervalo de λ útil = [170 (hay que trabajar a vacío) – 600] nm

- Prisma
- Red de difracción

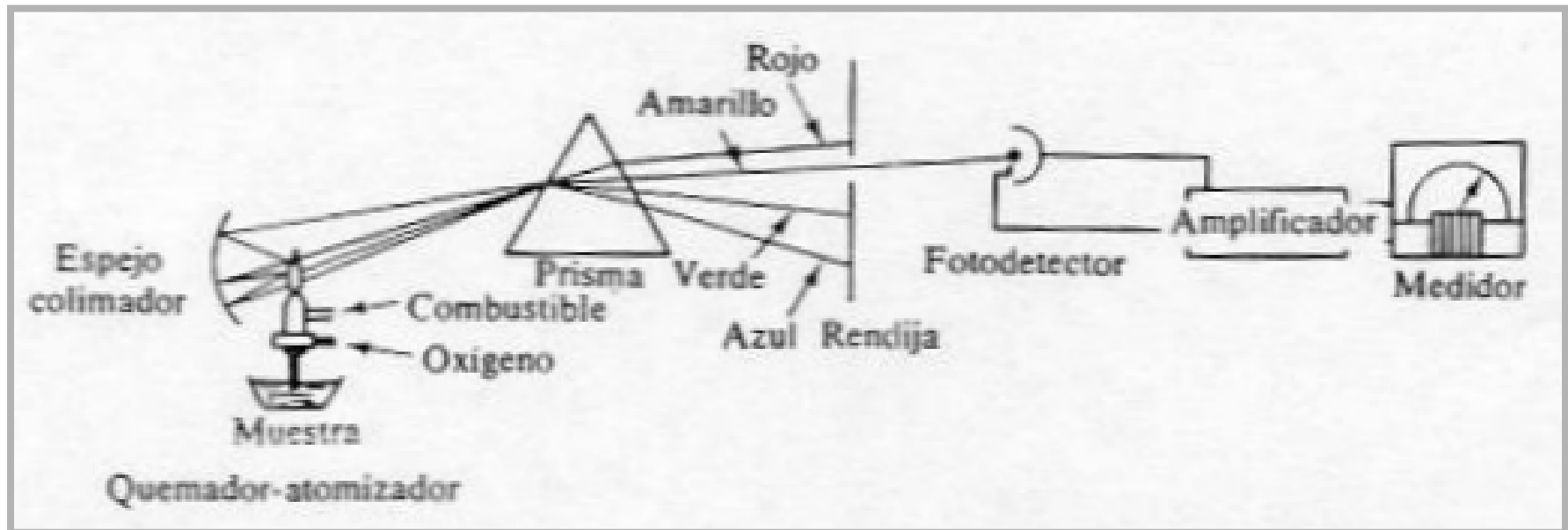
Detectores

- Fotográficos
- Fotoeléctricos: fotones

Emisión atómica en llama

- los **átomos en la llama** actúan como fuente de radiación
- para análisis de rutina de metales alcalinos y alcalinoterreos se emplean
 - ⊕ **fotómetros simples de filtros**
 - ⊕ llama de baja temperatura para evitar la excitación de la mayoría de los demás metales
 - ⊕ filtros de interferencia para aislar la línea de emisión que se desea

Diagrama de un espectrómetro de llama de prisma



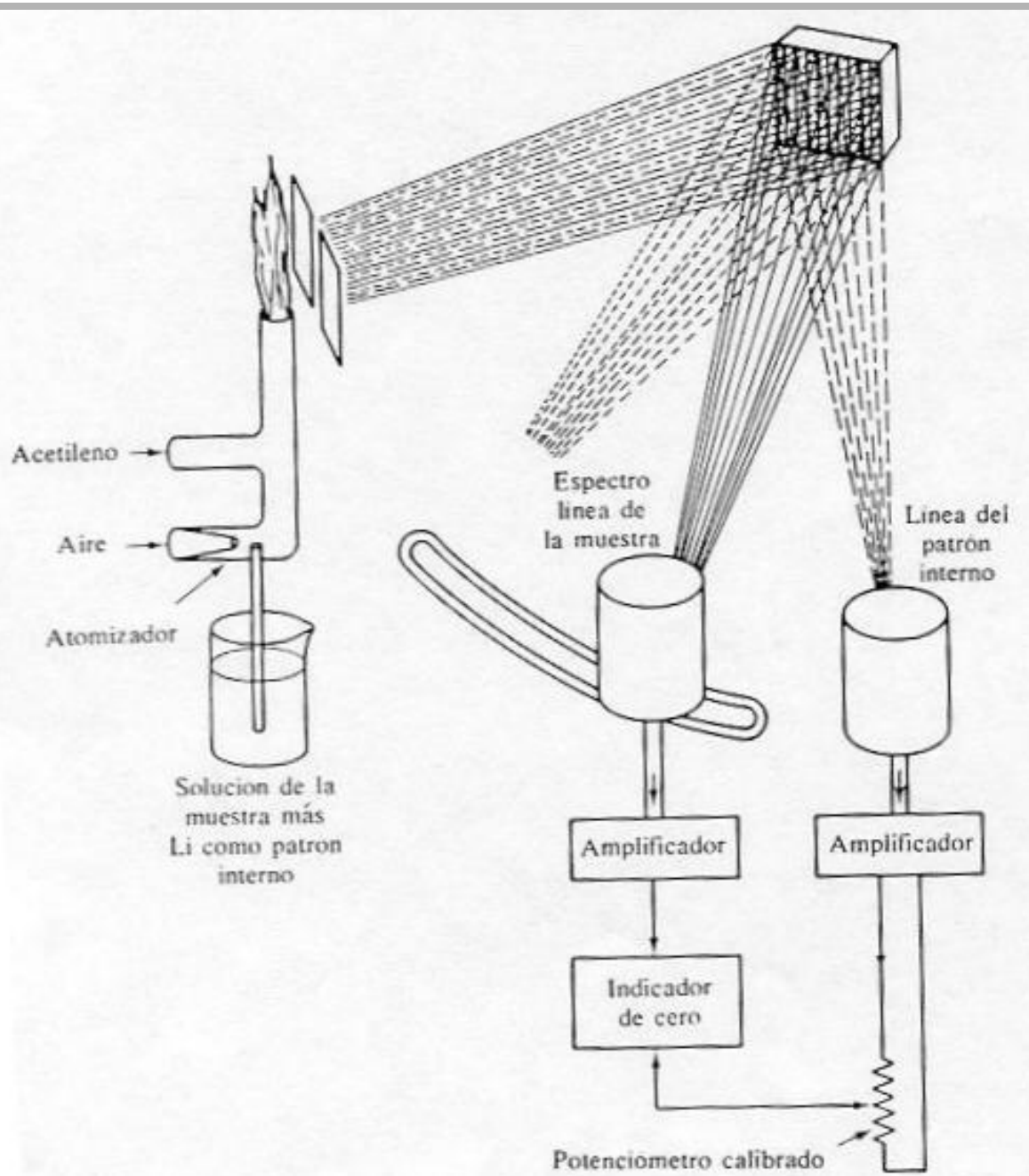
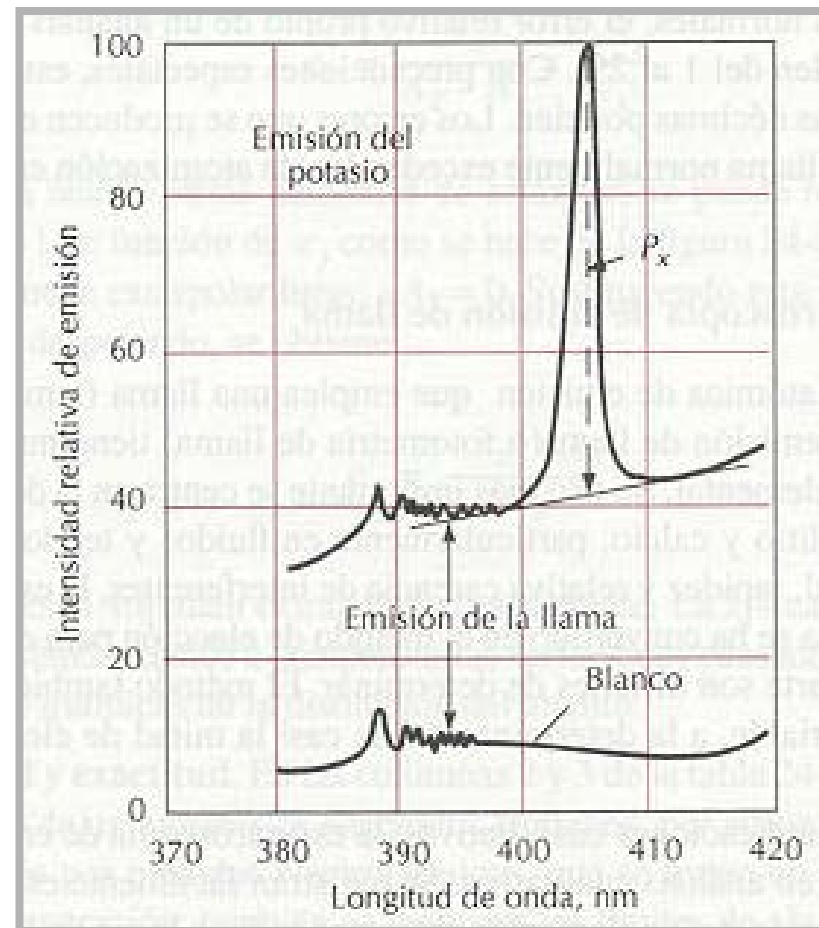


Diagrama de un fotómetro de llama de patrón interno

- instrumentos diseñados específicamente para análisis de sodio, potasio y litio en suero sanguíneo y otras muestras biológicas
- el **litio** se emplea como estándar interno ⇒ mejora la precisión

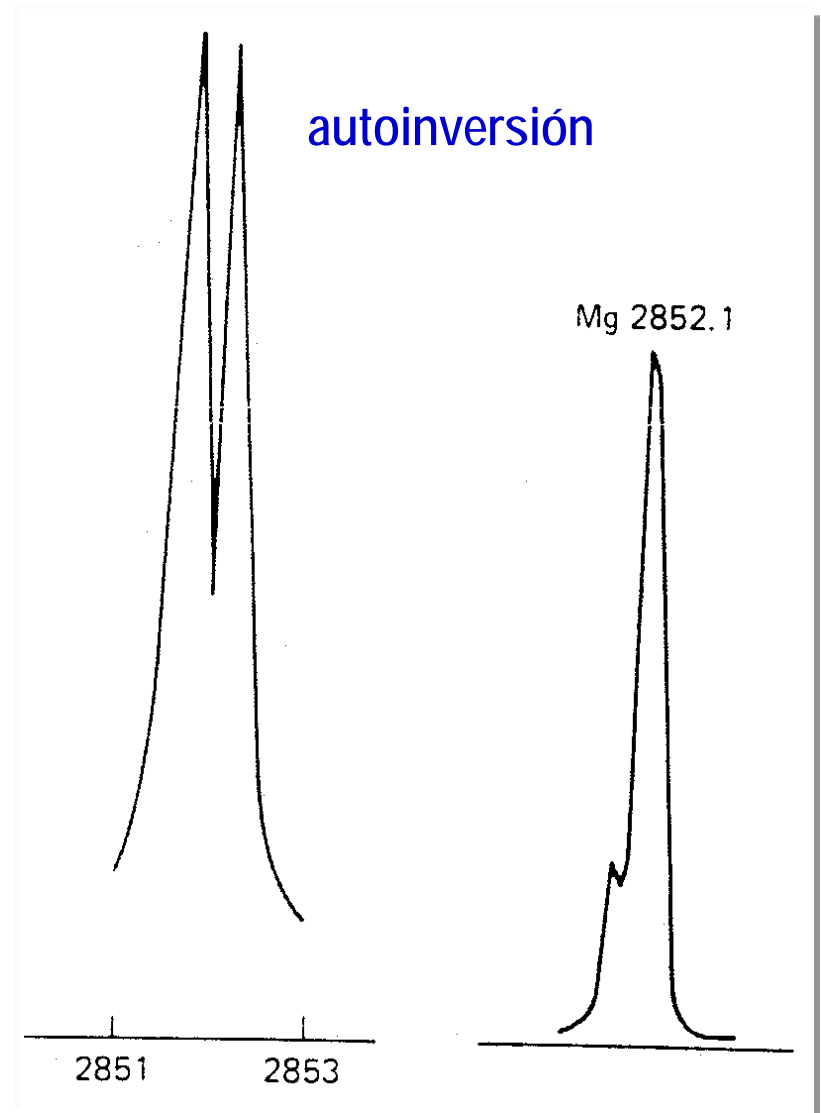
Solución

- ↑ la **resolución** del monocromador para permitir medir únicamente la línea de emisión de interés ⇒ La **selectividad** depende del monocromador
- Seleccionar otras líneas espectrales** en las que no existan interferencias
- Realizar una **separación previa**
- Corrección del **fondo de una banda de emisión** emitida por óxidos, otras especies moleculares de la muestra, combustible u oxidante
 - ◆ **método de la línea base.** Se barre la región de λ de interés unos nm antes y después del pico del analito. Restamos la altura del fondo de la altura total del pico



Autoabsorción

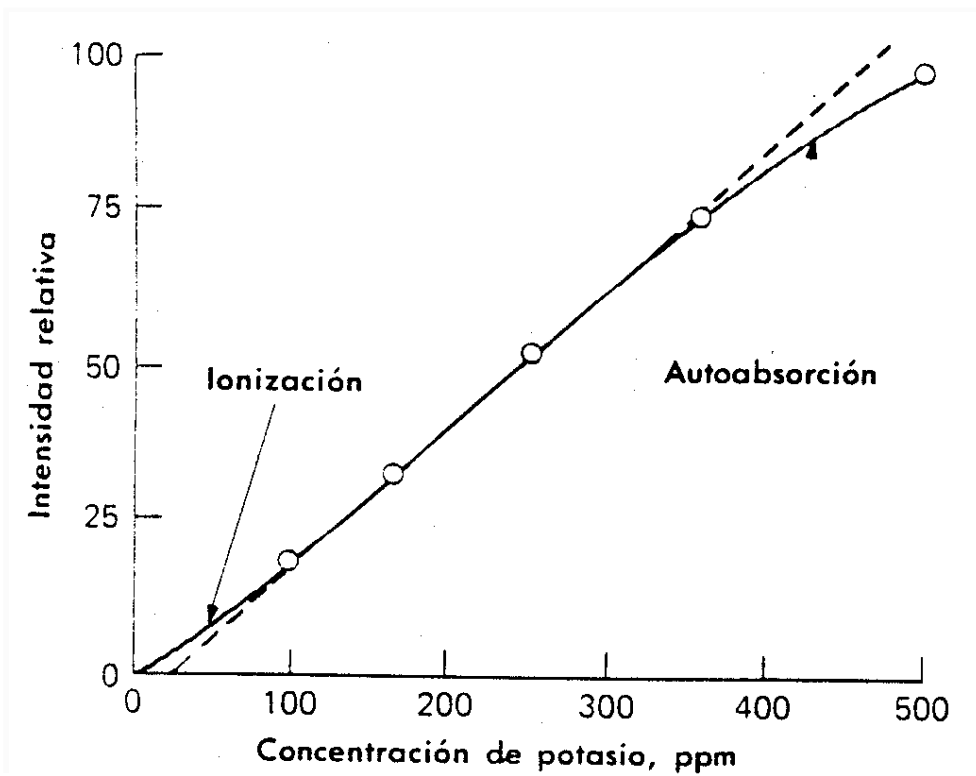
- Centro de la llama está más caliente que la zona externa \Rightarrow los átomos que emiten en la zona central están rodeados de una región más fría con \uparrow [átomos no excitados] \Rightarrow **autoabsorción** de λ emitidas por los átomos de la capa más fría \Rightarrow a \uparrow [] las curvas de trabajo tienden a un valor
- Autoinversión** caso extremo de autoabsorción, la I_{emitida} en el centro de la línea puede ser menor (se **absorbe de forma muy eficiente**) que en los bordes de la línea \Rightarrow interpretación de $I_{\text{línea}}$ sea difícil e inexacta
- Solución.** Disminuir la cantidad de muestra



Autoabsorción e Ionización

Producen, a veces, unas curvas de calibración de emisión en forma de **S** con tres segmentos distintos

- a \downarrow [] aparece una curvatura en la línea de calibrado que se debe al mayor grado de ionización en la llama
- a [] intermedias se observa una relación lineal entre I y []
- a \uparrow [], la autoabsorción provoca desviaciones negativas de la linealidad



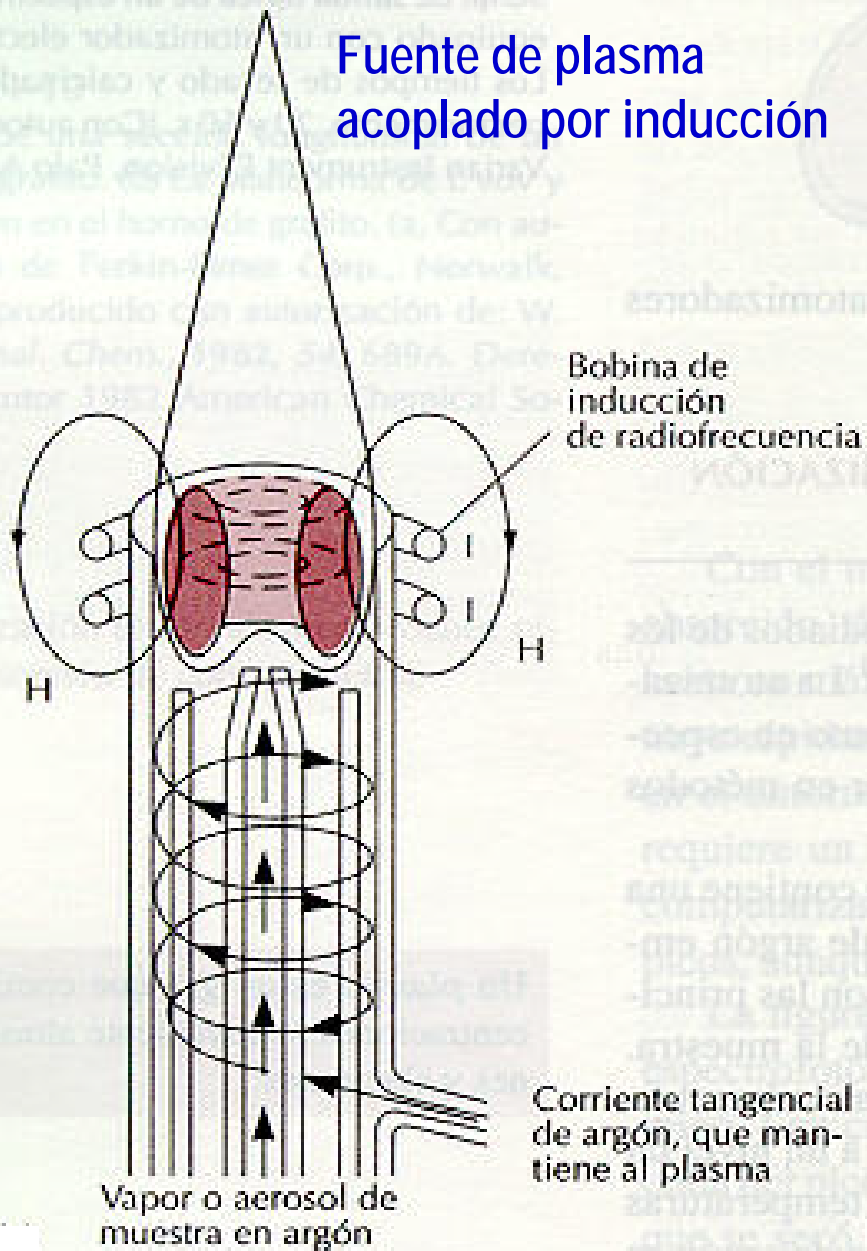
Comparación de la espectroscopía de absorción y emisión de llama

Elemento a Comparar	Absorción	Emisión
Instrumentos	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Requiere una lámpara para cada elemento (o grupo) ▪ No es necesaria una elevada resolución en el monocromador debido a que la lámpara emite líneas muy estrechas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ El elemento en la llama actúa como fuente ▪ es necesaria una elevada resolución en el monocromador
Habilidad del Operador	-----	Mayor habilidad para ajustar parámetros como λ , zona de la llama seleccionada y relación combustible / oxidante
Corrección de Fondo	-----	Más fácil
Precisión y Exactitud	Menos problemas	-----
Interferencias	<ul style="list-style-type: none"> ▪ químicas semejantes ▪ espectrales menores 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ químicas semejantes ▪ espectrales más fáciles de eliminar
Límite de Detección	Ver tabla	Ver tabla

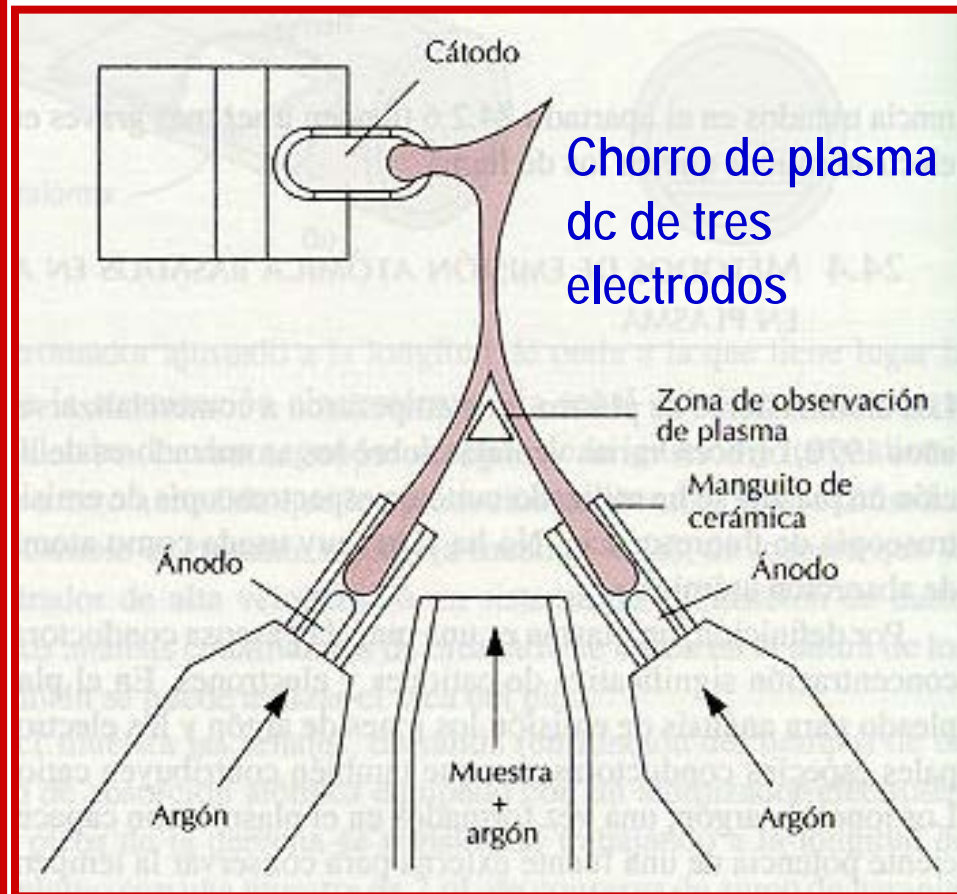
COMPARACIÓN DE LOS LÍMITES DE DETECCIÓN DE VARIOS ELEMENTOS MEDIANTE MÉTODOS DE ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE LLAMA

Emisión de llama más sensible	Sensibilidad aproximadamente la misma	Absorción de llama más sensible
Al, Ba, Ca, Eu, Ga, Ho, In, K, La, Li, Lu, Na, Nd, Pr, Rb, Re, Ru, Sm, Sr, Tb, Tl, Tm, W, Yb	Cr, Cu, Dy, Er, Gd, Ge, Mn, Mo, Nb, Pd, Rh, Sc, Ta, Ti, V, Y, Zr	Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Fe, Hg, Ir, Mg, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Si, Sn, Te, Zn

Fuente de plasma acoplado por inducción



Chorro de plasma dc de tres electrodos



Comparación de espectroscopías de emisión atómica

Propiedad a comparar	Llama	Arco y Chispa	Plasma
excitación	llama	arco o chispa	plasma
temperatura	baja	alta	altísima
introducción de la muestra	nebulizador	directa (electrodos)	nebulizador electrotérmica ablación laser
selector	filtro	monocromador	monocromador
detector	fotoléctrico	Fotográfico	fotoléctrico
tipo de muestra	líquida	sólida, líquida y gas	sólida (DCP, ICP) líquida (ICP) y gas (MIP)
análisis multielemental	no posible	posible	posible
sensibilidad	buena para alcalinos	arco buena chispa regular	muy buena
precisión	buena	arco regular chispa buena	muy buena
elementos a analizar	G I y II	metales y algunos metaloides	metales (todos), metaloides y halógenos
interferencias	algunas	muchas	escasas