

Ensayos

Espectrometría óptica atómica

Resumen

En este ensayo se discuten brevemente las técnicas analíticas consideradas dentro de la Espectrometría Óptica Atómica. Se describen de manera cualitativa los principios teóricos que sustentan cada una de las técnicas, así como las características instrumentales más representativas. Finalmente, se comparan en términos de aplicaciones y las propiedades analíticas más significativas. Como podrá apreciarse, estas técnicas son complementarias y su elección dependerá, en gran término, de los recursos económicos disponibles para la adquisición del equipo y operación rutinaria, así como de las características del trabajo analítico a realizar cotidianamente.

Abstract

In this work, the analytical techniques considered in the Optical Atomic Spectrometry are briefly discussed. The theoretical principles that support these techniques are qualitatively described, as well as the most representative instrumental characteristics. Finally, these techniques are compared in terms of their applications and most representative analytical figures. It will be noted that these techniques are complementary; the choice will depend on the available financial support for the acquisition of equipment and routine operations, as well as by the characteristics of the daily analytical work.

Résumé

Dans le présent document, les techniques analytiques considérées dans la Spectrométrie Optique Atomique font l'objet d'une brève discussion. Les principes théoriques qui supportent chacune des techniques sont décrits de manière qualitative, tout comme les caractéristiques instrumentales les plus représentatives. Enfin, les techniques sont comparées suivant leurs applications et leurs propriétés analytiques les plus significatives. On peut estimer que ces techniques sont complémentaires et que le choix de l'une d'elles dépendra, principalement, des moyens financiers disponibles pour l'achat de l'équipement et pour l'opération de routine, ainsi que des caractéristiques du travail analytique à réaliser de façon quotidienne.

* Dra. Judith Amador Hernández

Palabras clave: Instrumentación analítica, elementos, absorción, emisión, fluorescencia.

Introducción¹

La Espectrometría Óptica Atómica integra fundamentalmente las técnicas de Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, véase nota al pie de página), Espectrometría de Emisión Atómica (OES) y Espectrometría de Fluorescencia Atómica (AFS), existiendo al interior de ellas distintas modalidades. En la Figura 1 se presenta la Tabla Periódica, donde se señalan los elementos generalmente determinados por estas técnicas.

En estas técnicas, los métodos analíticos cuantitativos son relativos. Es decir, resulta necesario establecer una función de calibración que relacione la señal obtenida en el instrumento analítico con la concentración o cantidad de analito presente en cada muestra, a partir de materiales de referencia. Otro aspecto en común es que las muestras analizadas son generalmente líquidas, si bien es posible analizar sólidos o gases. Ello se debe a que con frecuencia se deben preconcentrar los analitos, reducir o suprimir los efectos interferentes de la matriz, o bien transformar la especie química de

* Universidad del Papaloapan,
Campus Tuxtepec

1. NOTA: Es práctica común en Química Analítica conservar las siglas en inglés de las técnicas, para evitar confusiones en el lector al revisar documentos escritos en distintos idiomas.

interés a formas más convenientes para su cuantificación, dando como resultado muestras líquidas en su mayoría.

A continuación se expondrá brevemente el origen de los espectros atómicos, la descripción de los instrumentos analíticos correspondientes a cada grupo de técnicas así como aspectos puntuales de carácter práctico, para concluir el ensayo con una comparación entre las propiedades analíticas asociadas a estas técnicas y así evaluarlas en el mismo contexto.

Espectros atómicos

Los espectros atómicos son espectros de líneas característicos de cada elemento, ya que reflejan su estructura atómica. Partiendo del modelo atómico de Bohr, un átomo tiene niveles discretos de energía relacionados con las órbitas de sus electrones. El estado energético más bajo de un átomo (y más estable), es cuando sus electrones de valencia se encuentran lo más cercano posible al núcleo, conociéndose este estado como basal o fundamental (E_0). Sin embargo, los electrones de valencia pueden sufrir transiciones a estados excitados (E_j más energéticos y por ende menos estables), debido al intercambio de energía de estos electrones con su entorno, ya sea a través de la absorción de energía radiante o de energía cinética a partir de colisiones con otras partículas (Welz y Vale 2005; Broekaert 2005; Lajunen y Perämäki 2004). Así, cada transición $E_0 \rightarrow E_j$ será posible cuando la diferencia entre los niveles energéticos sea igual a la energía incidente, de acuerdo a la expresión:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda \quad (1)$$

donde h es igual a 6.623×10^{-27} erg s (constante de Planck), ν es la frecuencia en s^{-1} , c equivale a 3×10^{10} cm s^{-1} (velocidad de la luz), mientras que λ es la longitud de onda en cm.

En relación a las técnicas ópticas atómicas, pueden presentarse tres situaciones:

- Si la excitación se da por absorción de radiación electromagnética, los átomos sólo absorberán cantidades definidas de energía (es decir, radiación a determinadas longitudes de onda o frecuencia), dando lugar a espectros atómicos de absorción. Para regresar al estado basal, el exceso de energía será liberado generalmente a través de procesos no radiantes, como calor o energía cinética perdida por colisiones con otras partículas (AAS).
- Si la energía absorbida en el inciso a) es liberada en forma de radiación electromagnética, se tendrá como resultado un espectro de fluorescencia (AFS).
- Si la excitación se da por absorción de energía térmica o eléctrica, a través de la colisión con otras partículas, al menos algunos de los átomos liberarán este exceso de energía como radiación electromagnética, observándose un espectro de emisión (OES).

Así, los espectros atómicos integran la radiación electromagnética absorbida o emitida por el elemento,

IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIII				IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0
H																	He	
Li ■●	Be ■●											B ■●	C	N	O	F	Ne	
Na ■●	Mg ■●											Al ■●	Si ■●	P ■●	S ■●	Cl	Ar	
K ■●	Ca ■●	Sc ■●	Ti ■●	V ■●	Cr ■●	Mn ■●	Fe ■●	Co ■●	Ni ■●	Cu ■●	Zn ■●	Ga ■●	Ge ■●	As ■●▲	Se ■●▲	Br	Kr	
Rb ●	Sr ■●	Y ■●	Zr ■●	Nb ■●	Mo ■●	Tc	Ru ■●	Rh ■●	Pd ■●	Ag ■●	Cd ■●	In ■●	Sn ■●	Sb ■●▲	Te ■●▲	I	Xe	
Cs ●	Ba ■●	*	Hf ■	Ta ■●	W ■●	Re ■●	Os ■	Ir ■●	Pt ■●	Au ■●	Hg ■●▲	Tl ■●	Pb ■●	Bi ■●	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**	Unq	Unp	Unh													
		*	La ■	Ce ■	Pr ■	Nd ■	Pm	Sm ■	Eu ■	Gd ■	Tb ■	Dy ■	Ho ■	Er ■	Tm ■	Yb ■	Lu ■	
		**	Ac ■	Th ■	Pa	U ■	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

FIGURA 1. ELEMENTOS CONVENCIONALMENTE CUANTIFICADOS POR AAS (●), OES (■) Ó AFS (▲).

según sea el caso (Figura 2). Su complejidad aumenta conforme exista más de un electrón de valencia; además, los espectros de emisión serán más complejos que los de absorción, porque también emitirán iones. Por otro lado, la intensidad de la radiación absorbida o emitida a cierta λ será proporcional a la cantidad de elemento presente en muestra.

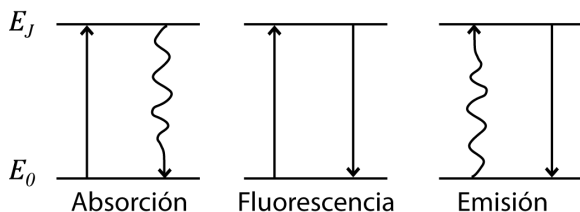


FIGURA 2. FENÓMENOS ASOCIADOS A TRANSICIONES ELECTRÓNICAS EN LOS ELEMENTOS. LA FLECHA RECTA REPRESENTA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA, MIENTRAS QUE LA CURVEADA CORRESPONDE A ENERGÍA NO RADIANTE; E0 Y EJ SIMBOLIZAN LOS ESTADOS ELECTRÓNICOS BASAL Y EXCITADO, RESPECTIVAMENTE.

Espectrometría de absorción atómica (AAS)

Sin duda es el grupo de técnicas más utilizado en el análisis elemental, debido fundamentalmente a la simplicidad de su operación y sensibilidad asequible, así como la robustez y costo moderado de la instrumentación.

Principio general

Los átomos libres en estado basal son capaces de absorber radiación electromagnética de una frecuencia determinada, pasando así al estado excitado, por lo que se plantea la expresión:

$$A = 0.43N \cdot l \cdot k(\lambda) \quad (2)$$

la cual establece que la absorbancia A es proporcional al número de átomos libres N y a la longitud de la capa absorbente l , a través de la constante de proporcionalidad $k(\lambda)$ denominada coeficiente de absorción espectral atómico (Welz y Vale 2005). Como puede observarse, la expresión (2) equivale a la Ley de Lambert-Beer, donde:

$$A = a \cdot b \cdot C \quad \text{ó} \quad A = \epsilon_0 \cdot b \cdot C \quad (3)$$

siendo a la absorptividad en $\text{L g}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ϵ_0 la absorptividad molar en $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, b la longitud de la celda atómica en cm y C la concentración en g L^{-1} o mol L^{-1} . Se suele elegir la línea de resonancia para cuantificar un

elemento (transición del estado basal al primer estado excitado), que da la señal más intensa y permite alcanzar la mayor sensibilidad (Sneddon 1997).

Instrumentación y aspectos prácticos

Existen tres estrategias básicas para generar átomos libres en estado basal: a través de una llama, de una descarga eléctrica o de una reacción química. A partir de ellas, se reconocen las distintas modalidades de AAS: Espectrometría de Absorción Atómica por Llama (FAAS), Espectrometría de Absorción Atómica por Vaporización Electrotérmica u Horno de Grafito (EVAAS o GFAAS), Espectrometría de Absorción Atómica por Generación de Hidruros (HGAAS) y Espectrometría de Absorción Atómica por Vapor Frío (CVAAS).

En FAAS, la muestra se convierte en aerosol para que pueda evaporarse fácilmente el disolvente (generalmente agua) dejando partículas de sales, las cuales se convierten en gases debido a las altas temperaturas de la llama y después en átomos neutros, capaces entonces de absorber radiación electromagnética a ciertas frecuencias. Para ello, la muestra se aspira por un nebulizador neumático y se libera como finas gotas en una cámara donde se mezclan con el gas combustible y el oxidante antes de salir por la rendija del quemador, donde está la llama encendida. Para producirla, se utilizan generalmente mezclas de aire-acetileno (temperatura aproximada de $2\,200^\circ\text{C}$) u óxido nitroso-acetileno (temperatura aproximada de $2\,700^\circ\text{C}$), dependiendo del analito y la relación S/N (señal/ruido) permitida.

En EVAAS (o GFAAS), la muestra es depositada en un tubo de grafito con la ayuda de un automuestreador, con el propósito de dispensarla reproduciblemente dentro del tubo. Después, el tubo es calentado por resistencia óhmica al paso de corriente, a través de contactos de grafito que transfieren la energía eléctrica al sistema de atomización. A su vez, tales contactos están montados dentro un sistema de refrigeración que permite enfriar el tubo de acuerdo al programa de temperatura. Por otro lado, se suministra un gas inerte (Ar), para proteger el tubo del aire en el ambiente, así como remover rápidamente los constituyentes de la muestra según se requiera.

Para la atomización del analito, se recurre a un programa de temperatura con las siguientes etapas generales: a) eliminación del disolvente (alrededor

de 100°C si es agua), b) calcinación de la matriz (entre 400 y 1 000°C, dependiendo de su naturaleza), c) atomización (entre 1 000 y 2 600°C, según sea el elemento) y d) limpieza del tubo (entre 2 600 y 2 800°C, aproximadamente). Tales temperaturas se alcanzan a través de rampas, con condiciones isotérmicas en cada etapa que duran apenas unos segundos. De especial relevancia es el modificador de matriz, cuya función primordial es formar un compuesto estable con el analito, evitando así su evaporación durante la pirólisis de la muestra, así como la corrección de interferencias instrumentales a través de una lámpara de Deuterio o el efecto Zeeman.

Por su parte, en HGAAS y CVAAS la muestra se hace reaccionar en medio ácido con un reductor como NaBH_4 para formar hidruros (Sb, As, Bi, Ge, Pb, Se, Te ó Sn), o bien con SnCl_2 para Hg. Los hidruros metálicos se descomponen a temperaturas arriba de 1 000°K, liberándose los elementos en estado atómico; así, después de formarse el hidruro se atomizará por calentamiento. Sólo para Hg se usa la modalidad CVAAS, ya que la presión de vapor de este elemento permite alcanzar una concentración de 14 mg m⁻³ de Hg atómico en fase vapor a 20°C, aproximadamente; por lo tanto, sólo se requiere su reducción y transferencia a la celda de detección, generalmente ubicada sobre el quemador apagado del FAAS. Para el resto de elementos, el atomizador será una celda de cuarzo calentada externamente a través de la llama del FAAS o de una mantilla de calentamiento adecuada, o bien un tubo de grafito de EVAAS dentro del cual se atrapa el hidruro. En cualquier caso, las fases líquida (matriz) y gaseosa (hidruro) de la muestra se separan a través de un gas acarreador (N_2 o Ar comúnmente), que lleva el compuesto de interés al atomizador o la celda de detección (Cantle 1982; Sneddon 1997; Patnaik 2004; Welz y Vale 2005).

Cabe destacar que a excepción del atomizador, los demás componentes de estos espectrómetros son los mismos: a) una fuente de radiación (lámpara de cátodo hueco o de descarga sin electrodos), la cual emite radiación a λ específicas; b) el atomizador (incluida celda), donde los átomos libres en estado basal serán excitados por absorción de la radiación emitida por la lámpara; c) un monocromador, para controlar la intensidad que llega al detector y separar radiación de fondo; d) un tubo fotomultiplicador,

para convertir los fotones que no fueron absorbidos a cierta λ en señales eléctricas, para ser amplificadas y procesadas; y finalmente e) un dispositivo de lectura. En la Figura 3 se representa la configuración general de un espectrómetro para AAS (Ebdon y col. 1998).



FIGURA 3. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA CONFIGURACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO PARA ABSORCIÓN ATÓMICA: F, FUENTE DE RADIACIÓN; A, ATOMIZADOR ACOPLADO A CELDA (A EXCEPCIÓN DE FAAS); M, MODIFICADOR; D, TUBO FOTOMULTIPLICADOR COMO DETECTOR; L, DISPOSITIVO DE LECTURA.

Espectrometría de emisión por llama, un caso especial

También llamada Fotometría de Llama (FES), es la transición entre las técnicas de AAS y OES. Si bien se trata de una técnica de emisión, la parte óptica de la instrumentación no es tan compleja como en OES, por lo que puede utilizarse un equipo de FAAS o incluso un instrumento más simple. Sólo se aplica en la cuantificación de cinco o seis elementos (grupos IA Y IIA de la Tabla Periódica).

Principio

Cuando átomos en estado neutro de ciertos elementos son generados por llamas a temperaturas que oscilan entre 2 000 y 3 000°C, una parte no despreciable de éstos pasan al estado excitado por simple efecto térmico. Estos átomos emiten fotones de la misma energía que los fotones absorbidos por átomos similares en el estado fundamental (provenientes de una fuente de radiación característica de AAS).

Para una población de n átomos excitados, la intensidad de la radiación emitida I_e depende del número de átomos que regresan al estado basal en cierto intervalo de tiempo (dn/dt). Dado que n es proporcional a la concentración del elemento en la zona de calentamiento del instrumento, se tiene que I_e (que varía de acuerdo a dn/dt) es en sí proporcional a la concentración C :

$$I_e = k \cdot C \quad (4)$$

Sin embargo, la expresión (4) sólo es aplicable a bajas concentraciones del analito, en ausencia de fenómenos de autoabsorción o ionización (Rouessac y Rouessac 2007).

Espectrometría de Emisión Atómica (OES)

Existen dos características que hacen a esta serie de técnicas indispensable: la factibilidad de determinar múltiples elementos simultáneamente en un minuto, así como un extenso intervalo de trabajo en la curva de calibración.

Principio general

Cuando una muestra es sometida a temperaturas superiores a 4 000°C, no sólo se observará la formación de átomos neutros y su correspondiente excitación como fue descrito en FES, sino que la energía absorbida por algunos de estos átomos será lo suficientemente grande como para expulsar algunos de sus electrones, dando lugar a iones metálicos (ionización). Al igual que los átomos neutros, los iones tienen niveles energéticos basales y excitados, mediante los cuales pueden absorber y emitir radiación a través de los mismos fenómenos que los átomos neutros (véase Figura 4). Sin embargo, a diferencia de FES, también podrá hacerse un análisis cualitativo, mediante la identificación de las líneas de emisión de ese elemento (Wang 2005).

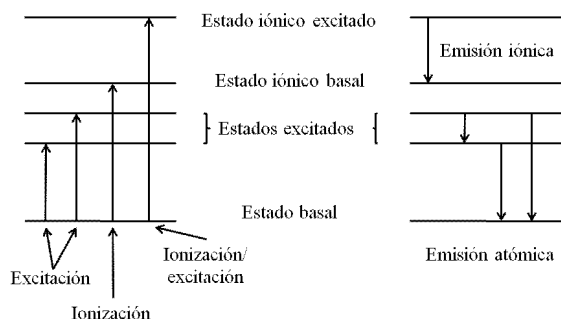


FIGURA 4. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NIVELES DE ENERGÍA EN OES.

Instrumentación

Para convertir la muestra en átomos excitados (a partir de especies neutras o iónicas) que después emitirán radiación a λ características, se puede recurrir a descargas eléctricas (arcos o chispas), plasmas y láseres, fundamentalmente, dando lugar a distintas técnicas.

Si se utilizan fuentes de arco, pueden ser de corriente continua o alterna. A través de una chispa, se forman iones que conducen la corriente a través del espacio ubicado entre dos electrodos sólidos, uno de los cuales soporta la muestra preferentemente sólida, mientras

que el otro actúa como contraelectrodo. Las muestras conductoras o metálicas suelen tornearse y usarse como electrodo directamente; si no son conductoras, se trituran, se mezclan con grafito y se comprimen como pastillas para formar el electrodo; el contraelectrodo generalmente es de grafito. Iniciado el arco, se mantiene el flujo de corriente por ionización térmica; la resistencia de iones y electrones a este movimiento origina temperaturas por arriba de 4 000°C, creándose las condiciones para formar un plasma, un estado gaseoso de la materia con un gran contenido de electrones, iones, átomos neutros y radicales, que conduce la electricidad y es afectado por un campo magnético. En estas condiciones, átomos neutros e iones (ambos excitados térmicamente) tenderán a regresar a su estado basal emitiendo radiación (Patnaik 2004).

En la fuente de chispa, se dispone de un circuito eléctrico que conduce la corriente alterna generalmente a través de dos brechas para chispas (una usada con fines analíticos y la otra como testigo). Cada brecha está constituida por dos electrodos análogos a la fuente de arco, a través de los cuales se generan descargas de corrientes instantáneas mayores a 1 000 amperes, alcanzándose temperaturas del orden de 40 000°K. Como consecuencia, los espectros de emisión iónicos son más pronunciados que los de un arco (Skoog y col. 2003).

Para la Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP-OES), se utilizan plasmas de gases inertes ionizados (Ar normalmente), altamente energéticos, que permiten alcanzar temperaturas de 6 500 a 10 000°C capaces de atomizar, ionizar y excitar a múltiples niveles una gran cantidad de elementos. El Ar fluye a través de una antorcha formada por tres tubos concéntricos generalmente de cuarzo. Un serpentín de Cu rodea la parte superior de la antorcha y está conectado a un generador de radio-frecuencia. Cuando el Ar fluye tangencialmente a través de los tubos, una chispa produce electrones que inician la ionización del gas: $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^+ + e^-$. Entonces, el generador de radio-frecuencia origina un campo electromagnético que acelera estos electrones, haciéndolos altamente energéticos. Ellos inducirán la ionización del Ar por colisiones con sus átomos, formándose entonces el plasma, donde la resistencia al movimiento de las partículas cargadas dará lugar a las temperaturas características. Es entonces cuando la muestra se introduce en aerosol, donde es desolvatada, vaporizada y atomizada, para

después excitarse átomos neutros e iones, que al regresar a su estado basal emitirán radiación (Varnes 1997; Wang 2005).

Si se opta por láseres, la técnica se conoce como Espectrometría de Emisión Atómica inducida por Láser (LIBS). Los láseres se caracterizan por emitir haces de radiación con una elevada potencia radiante, coherencia y monocromaticidad, lo que permite confinar altas densidades de energía en zonas del orden de micras. Así, al incidir el haz láser en una muestra se alcanzan temperaturas superiores a los 7 000°C generalmente, lo que se traduce en la remoción de la matriz por sublimación o vaporización.

El gas formado absorbe parte de la energía irradiada, pasando a un estado de supersaturación energética que da lugar a un plasma, a partir de los constituyentes de la muestra. Con átomos neutros e iones en estado excitado, se observan nanosegundos después líneas de emisión atómica (Amador 2000).

Dado que la radiación emitida es policromática, en estas técnicas se requiere un monocromador capaz de separar las múltiples señales de emisión de forma prácticamente instantánea. Igualmente, el tubo fotomultiplicador suele sustituirse por un detector de fotodiodos en línea (PDA), de carga acoplada (CCD) o un dispositivo de inyección de cargas (CID), lo que permite la adquisición simultánea de múltiples líneas de emisión atómica. Su configuración general se presenta en la Figura 5.

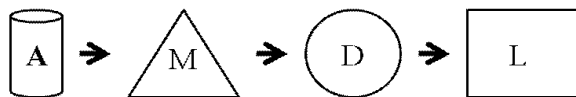


FIGURA 5. ESQUEMA GENERAL DE UN ESPECTRÓMETRO PARA EMISIÓN ATÓMICA: A, ATOMIZADOR/IONIZADOR; M, MONOCROMADOR DE GRAN RESOLUCIÓN; D, DETECTOR MULTISEÑAL; L, DISPOSITIVO DE LECTURA.

Espectrometría de Fluorescencia Atómica (AFS)

Se considera la más reciente de las técnicas de Espectrometría Óptica Atómica. Su uso no ha sido tan difundido, debido fundamentalmente a que es aplicable a pocos elementos, su sensibilidad es equivalente a otras técnicas atómicas o, de ser mayor, su reproducibilidad no es satisfactoria. Por ello, existen pocas compañías que comercializan estos instrumentos.

Principio

En AFS, un átomo neutro en fase gaseosa es capaz de emitir un fotón, tras haber sido excitado mediante la absorción de otro fotón proveniente de una fuente de radiación intensa. Existen tres tipos de transiciones, principalmente: de resonancia, Stokes y anti-Stokes.

En el primer caso (Figura 6a), los niveles energéticos basales y excitados involucrados en los fenómenos de absorción y emisión son los mismos. Sus líneas de emisión son las más intensas, debido a que estas transiciones son las más probables. En las transiciones no resonantes (Stokes y anti-Stokes), los fotones absorbidos y emitidos tienen distinta energía.

En la transición Stokes (Figura 6b), el átomo absorbe radiación y pasa del estado basal a un estado excitado 2, seguido por fluorescencia para quedar en un estado excitado intermedio y finalmente llegar al estado basal a través de un fenómeno no radiante.

En la transición anti-Stokes, se llega a un estado excitado 1 a través de un fenómeno no radiante y al estado excitado 2 por absorción de radiación, donde al regresar a su estado basal se emite fluorescencia (Figura 6c). Las líneas fluorescentes no resonantes se utilizan generalmente cuando la excitación es por láseres.

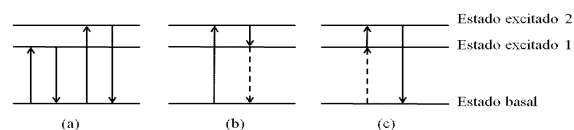


FIGURA 6. DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE NIVELES DE ENERGÍA PARA ILUSTRAR AFS: A) TRANSICIÓN DE RESONANCIA, B) TRANSICIÓN STOKES Y C) TRANSICIÓN ANTI-STOKES. LÍNEAS CONTINUAS, ABSORCIÓN O EMISIÓN DE RADIACIÓN; LÍNEAS DISCONTINUAS, PROCESOS NO RADIANTES.

A bajas concentraciones, la intensidad de fluorescencia I_f está dada por:

$$I_f = k * \phi * I_0 * C \quad (5)$$

donde k es una constante, I_0 es la intensidad de la fuente de radiación a la λ de excitación, ϕ es la eficiencia cuántica del proceso fluorescente (número de átomos que fluorescen respecto al número de átomos que se excitaron, por unidad de tiempo) y C la concentración del analito. Como puede apreciarse, la relación entre I_f y C es lineal (Ebdon y col 1998; Robinson 2005).

Instrumentación

En la Figura 7 se representa la configuración general de un instrumento utilizado para esta técnica. Como puede apreciarse, la fuente de radiación está a 90° respecto al monocromador y detector, con el fin de minimizar su interferencia, sobre todo si se trabaja con líneas de resonancia. Este tipo de fuentes son muy intensas y se pueden encontrar de diversos tipos, destacando las lámparas de arco de Xe y los láseres. Por otro lado, como atomizadores se utilizan llamas, plasmas, hornos de grafito o atomizadores de HGAAS o CVAAS. Monocromadores y detectores son similares a AAS (Butcher 1997).

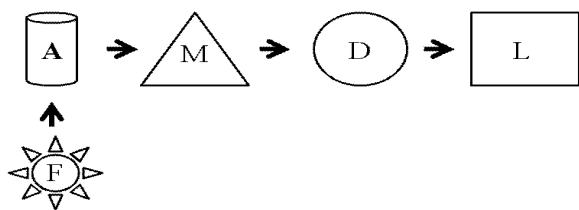


FIGURA 7. REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE LA CONFIGURACIÓN DE UN ESPECTRÓMETRO PARA FLUORESCENCIA ATÓMICA: F, FUENTE DE EXCITACIÓN; A, ATOMIZADOR ACOPLADO A CELDA; M, MONOCROMADOR; D, TUBO FOTOMULTIPLICADOR COMO DETECTOR; L, DISPOSITIVO DE LECTURA.

Comparación general entre las técnicas

Al elegir un instrumento óptico atómico versátil y de costo asequible para un laboratorio multidisciplinario, FAAS podría considerarse en primera instancia. Más de 50 elementos se atomizan eficientemente a través de una llama, por lo que existen métodos analíticos estandarizados para diversos tipos de matrices que permiten cuantificar concentraciones desde % p/p hasta mg L^{-1} o ppm. Sin embargo, ciertos elementos como Mo, W, V o Zr forman compuestos difíciles de romper y por ello la sensibilidad alcanzada a través de esta técnica no es aceptable. En tales casos, o para la cuantificación de concentraciones en el intervalo de $\mu\text{g L}^{-1}$ o ppb, EVAAS es la opción, especialmente si se trabajará en el análisis de fluidos o matrices biológicas que, debido a su viscosidad y concentración salina, deben diluirse significativamente. Por otro lado, a través de HGAAS o CVAAS se pueden alcanzar límites de detección más bajos que en EVAAS, pero en pocos elementos. Afortunadamente, existen instrumentos

comerciales que integran FAAS, EVAAS y HGAAS/CVAAS en un módulo, confiriéndoles gran versatilidad. Sin embargo, debe reconocerse que a través de AAS no se dispone de información sobre la forma química del elemento, por lo que la especiación recae directamente en el tratamiento de la muestra, la cual es por demás larga y tediosa. La técnica se limita al análisis cuantitativo y no cualitativo de metales y metaloides. Además, se considera una técnica destructiva, por lo que de acoplarse a otros detectores debiese ir al final.

Por el contrario, en ICP-OES los elementos a cuantificar son más que en AAS, ya que se incluyen elementos refractarios, lantánidos, P y S. Pueden cuantificarse varios elementos simultáneamente sin cambiar las condiciones instrumentales o aspirar varias veces la muestra, por lo que es rápido el análisis en el instrumento. Los límites de detección son del mismo orden de magnitud o mejores que los alcanzados por AAS y se pueden determinar concentraciones desde % p/p hasta ppb sin dilución o preconcentración. El análisis es cualitativo y cuantitativo.

Entre sus limitaciones destacan que no se obtiene información sobre los estados de oxidación o compuestos en los que se encuentran los elementos. Los disolventes orgánicos utilizados en el tratamiento de la muestra pueden extinguir el plasma. Además, entre más compleja es la matriz de la muestra, es más probable que se afecten los límites de detección y se requieran estrategias de calibración especiales como adición de estándar, estándar interno o materiales de referencia certificados de matrices en la calibración. En términos de costo de operación e instrumentación, es más caro que AAS.

Finalmente, debe reconocerse que LIBS y AFS no podrán extenderse en términos de aplicaciones, hasta que no existen equipos comerciales robustos, a precios asequibles. El uso de FES va en descenso, debido a su aplicabilidad limitada.

Conclusiones

Para el análisis elemental, la elección de una técnica u otra dependerá del analito, la matriz, infraestructura física y humana disponible, si el análisis es rutinario o eventual, así como si se requiere análisis multielemental o de unos cuantos elementos. **T**

Bibliografía

Amador-Hernández, J.

- 2000 El láser en análisis químico: nuevas aplicaciones en espectrometría fotoluminiscente, de lente térmica y de emisión atómica. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba. Córdoba España.

Broekaert, J.A.C.

- 2005 Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas. Second edition. Wiley-VCH. Weinheim.

Butcher, D.J.

- 1997 En Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, edited by F.A. Settle. Prentice-Hall PTR. Upper Saddle River NY.

Cantle, J.E. (Editor)

- 1982 Atomic Absorption Spectrometry. Elsevier. Amsterdam.

Ebdon, L., Evans, E.H. (Editor), Fischer, A., Hill, S.J.

- 1998 An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry. Wiley. Chichester.

Lajunen, L.H.J., Perämäki, P.

- 2004 Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission. Second edition. RSC. Cambridge.

Patnaik, P.

- 2004 Dean's Analytical Chemistry Handbook. Second edition. McGraw-Hill. New York.

Robinson, J.W., Skelly-Frame, E.M., Frame li G.M.

- 2005 Undergraduate Instrumental Analysis. Sixth edition. Marcel Dekker. New York.

Rouessac, F., Rouessac, A.

- 2007 Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques. Second edition. Wiley. Chichester.

Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T.A., Martín-Gómez, M.C.

- 2003 Principios de Análisis Instrumental. Quinta edición. McGraw-Hill. Madrid.

Sneddon, J.

- 1997 En Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, edited by F.A. Settle. Prentice Hall PTR. Upper Saddle River NJ.

Varnes, A.W.

- 1997 En Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, edited by F.A. Settle. Prentice-Hall PTR. Upper Saddle River NY.

Wang, T.

- 2005 En Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, edited by J. Cazes. Marcel Dekker. New York.

Welz, B., Vale, M.G.R.

- 2005 En Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, edited by J. Cazes. Marcel Dekker. New York.