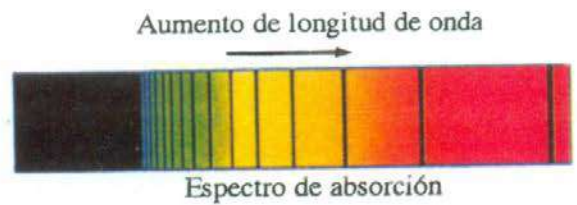
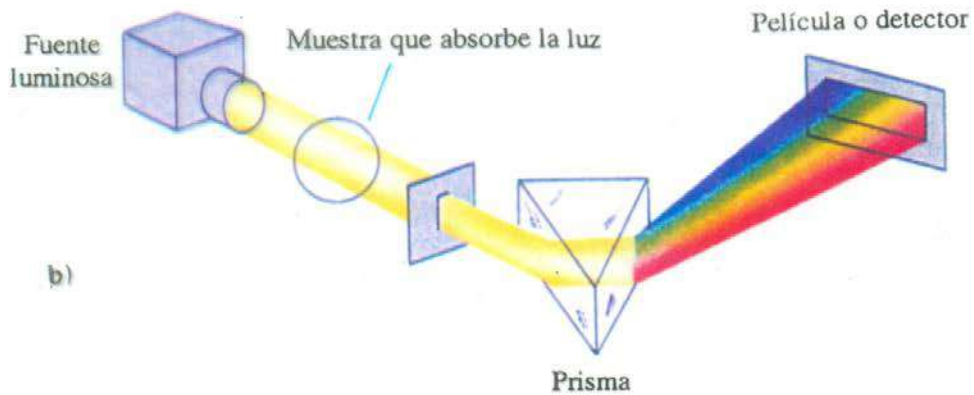
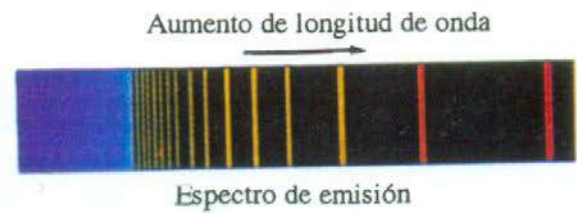
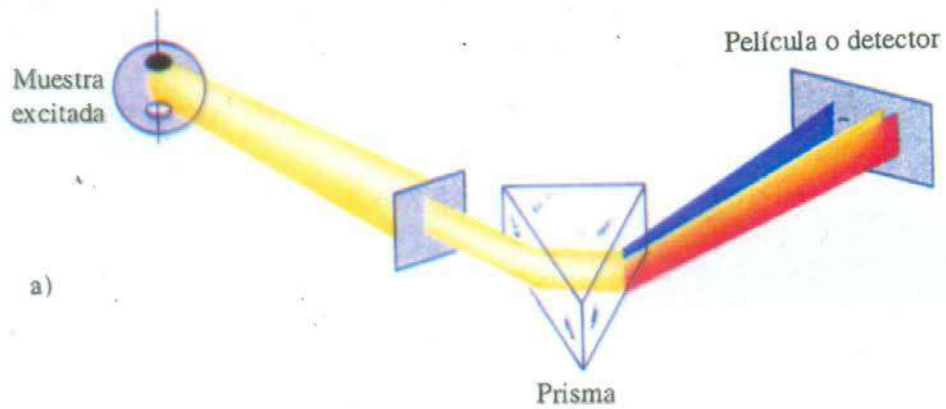


ESPECTROSCOPIA DE EMISION

- Fernando de J. Amézquita L.
 - Diana Mendoza O.



Universidad de Guanajuato



Introducción

- En espectroscopía de emisión una muestra es excitada ya sea por energía eléctrica o térmica, y la radiación emitida por la muestra excitada es medida y utilizada para el análisis cualitativo y cuantitativo. Mientras que la mayoría de las técnicas espectroscópicas analizan o sirven para analizar moléculas, la espectroscopía de emisión sirve para analizar átomos. La técnica es por tanto considerada como un método de análisis elemental para metales. En principio, la espectroscopía de emisión podría ser usada para la identificación y determinación cuantitativa de todos los metales de la tabla periódica. En la práctica generalmente los metales y metaloides (un total de 70 elementos diferentes) se determinan por esta técnica. Las muestras pueden estar en forma de sólido, líquido o gas, pero la gran mayoría de muestras son sólidas (o soluciones evaporadas). Las muestras líquidas son analizadas ocasionalmente, pero las muestras gaseosas son raramente determinadas. Generalmente no se necesita preparación de la muestra o en algunos casos solamente hay que realizar un pequeño tratamiento.

- Los espectros de emisión de los átomos son más característicos que el de las moléculas, debido a que se requieren grandes cantidades de energía para excitar la mayoría de las muestras químicas y disociar completamente cualquier compuesto químico a elementos libres. Por tanto no es factible usar la espectroscopía de emisión para determinar el estado de combinación química de las sustancias.
-
- En espectroscopía de emisión los electrones de valencia de los elementos son excitados, y la radiación emitida generalmente consiste de líneas intensas, bien definidas. Todas las líneas caen en la región ultravioleta, visible o cercana infrarroja del espectro. La identificación de la longitud de onda de estas líneas permite el análisis cualitativo de los elementos presentes, y la medición de sus intensidades en el análisis cuantitativo.

Ventajas y desventajas de la espectroscopía de emisión

- Las *ventajas* son las siguientes:
 - Es un método excelente para análisis elemental de trazas, detecta, típicamente, elementos a concentraciones de ppm.
 - Puede ser utilizado para todos los metales y metaloides y en algunas ocasiones para otros elementos.
 - Puede ser utilizado para pequeñas cantidades de muestra, típicamente para pequeños miligramos y en algunas ocasiones aún para menores cantidades.
 - Las muestras pueden ser analizadas generalmente como se reciben, normalmente no son necesarias preparaciones químicas preliminares como separaciones.
 - El método es relativamente rápido, en particular si se dispone de un instrumento de lectura-rápida-directa.
- Las *desventajas* son:
 - El equipo es caro, especialmente los instrumentos que se requieren para el análisis de elementos pesados o muestras muy complejas.
 - La precisión y exactitud están limitadas a un 5%, lo cual lo hace incompetente con otros métodos.
 - La muestra es destruida durante el proceso de análisis.
 - El método está limitado al análisis de elementos.

Teoría

Cuando se suministra a una muestra, energía eléctrica o térmica, puede emitir espectros de bandas, espectros continuos o espectros de líneas.

Espectro continuo

Un espectro continuo está caracterizado por la emisión ininterrumpida sobre una región de longitud de onda considerable y por la ausencia de bandas discretas o líneas agudas. Los espectros continuos son emitidos por sólidos incandescentes o sólidos como fierro y carbón que son calentados hasta incandescencia. Estas sustancia emiten radiación similar a la del cuerpo negro que depende principalmente de la temperatura más que de la composición química. Por tanto, los espectros continuos no son de valor para el análisis espectroquímico y son evitados porque se necesita volatilizar la muestra antes de la excitación.

Espectro de bandas

Un espectro de bandas está caracterizado por un grupo de líneas tan cercanas que bajo condiciones de resolución ordinarias parecen manchas en un espectro continuo. En espectroscopía de emisión las bandas son causadas por moléculas excitadas, y en general son evitadas para operar en condiciones de excitación dando bastante energía para que las moléculas se rompan en átomos individuales. Ocasionalmente las moléculas resisten la descomposición, y pueden aparecer bandas de emisión.

- **Espectro de líneas**

-

- Un espectro de líneas consiste de líneas discretas, aparentemente espaciadas con irregularidad. Este tipo de espectro es causado por átomos individuales o iones atómicos que han sido excitados y emiten su exceso de energía en forma de radiación (línea resonante). Mientras que las moléculas tienen niveles de energía vibracional los cuales están sobrepuestos a los niveles de energía electrónica, los átomos tienen únicamente energía electrónica y por tanto las transiciones de niveles de energía que resultan dan líneas de emisión discretas. Los espectros de líneas son del tipo predominante en espectroscopía de emisión.

Requerimientos de energía-excitación y sensibilidad espectral

- Para que un elemento en el estado de oxidación cero, emita una línea espectral sencilla, deberá absorber la energía equivalente al potencial de excitación del elemento (el potencial de excitación puede ser definido como la energía requerida para elevar un electrón de valencia desde el estado basal al primer estado excitado) por otra parte, para producir el espectro de emisión completo de un elemento, debe ser absorbida la energía equivalente al potencial de ionización, donde el potencial de ionización es la energía requerida para remover un electrón de valencia, completamente y ionizar el elemento.
-
- Debido a que una fuente de emisión determinada tiene una cantidad de energía fija, los potenciales de ionización pueden servir como una guía de las sensibilidades relativas de varios elementos en espectroscopía de emisión, *, mientras que los no metales dan bajas sensibilidades. Con una fuente suficientemente energética, todos los elementos de la tabla periódica podrían ser excitados y producir su espectro de emisión. Pero el requerimiento de una fuente muy energética y el problema de baja sensibilidad no son los únicos inconvenientes para el análisis de los no metales por espectroscopía de emisión.

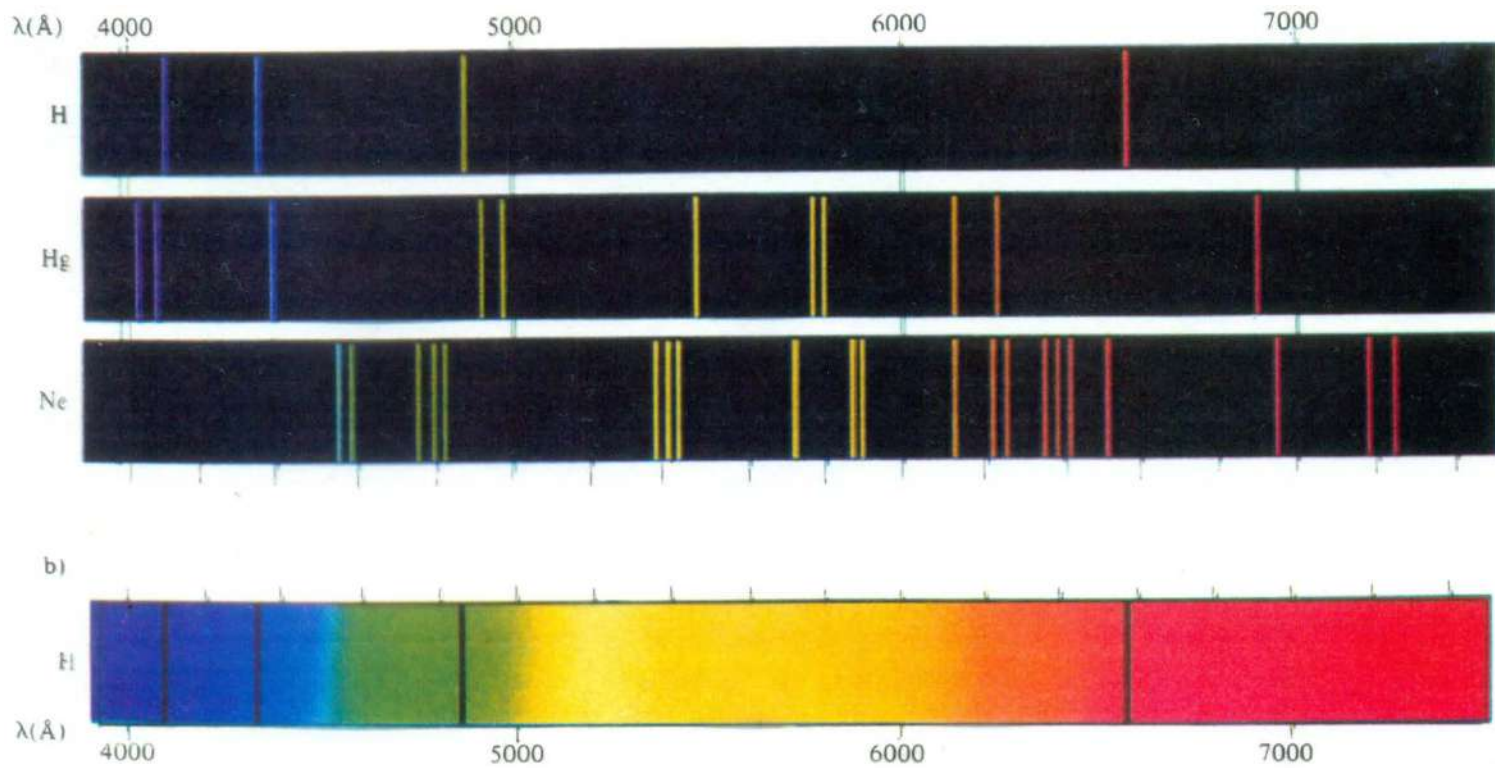
* Por ejemplo, los metales alcalinos y otros elementos con bajos potenciales de excitación pueden ser determinados con alta sensibilidad en espectroscopía de emisión.

- El otro problema con los elementos que tienen potenciales de ionización altos, es que sus líneas de emisión son muy energéticas y caen generalmente en la región del ultravioleta del vacío, que no es fácilmente accesible. Por estas razones la espectroscopía de emisión está limitada a 70 elementos, principalmente los metales y metaloides. La complejidad de un espectro de emisión depende de la configuración electrónica del elemento en estudio. Por tanto el espectro de los metales alcalinos es muy sencillo, consiste de únicamente, una docena o más de líneas ampliamente espaciadas que caen desde la región del ultravioleta al infrarrojo. Por otra parte la mayoría de los elementos de transición dan espectros muy complejos, y el uranio como un ejemplo específico da miles de líneas.
-
- Como una regla puede anotarse que la sensibilidad de la espectroscopía de emisión es aproximadamente inversamente proporcional a la complejidad del espectro. Por tanto, por ejemplo, las líneas amarillas familiares del sodio demostrarán que se encuentra presente aún en trazas. Cualquiera que ha tratado las pruebas de análisis cualitativo en flama para sodio, sabe que es difícil de evitar la contaminación por parte de otros elementos. En general cualquier elemento que tiene un espectro de emisión complejo, dará más bajas sensibilidades que un elemento de espectro simple debida a que cualquier fuente de emisión tiene una cantidad fija de energía y si la energía está dividida entre muchas líneas diferentes y mecanismos de excitación, la sensibilidad de cualquier línea será disminuida.

Transiciones responsables de los espectros de líneas

- Cuando un átomo es excitado por energía eléctrica o térmica, un electrón externo en el átomo será elevado a algún nivel de energía electrónico más alto. Casi inmediatamente después de eso (10^{-8} s) regresará a su nivel original o a uno de los niveles intermedios. En el proceso el átomo emitirá una línea sencilla para cada transición que ocurre. La energía E de una línea emitida está dada por la expresión:
- $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$
- donde E_2 representa la energía del nivel electrónico más alto y E_1 es la energía del nivel más bajo, esta diferencia de energía puede ser igualada a $h\nu$, donde h es la constante de *Planck* y ν es la frecuencia de la radiación emitida. La transición electrónica específica puede tener lugar y está gobernada por reglas de selección bien definidas.

Espectros Atómicos de algunos elementos



Espectro de hidrógeno

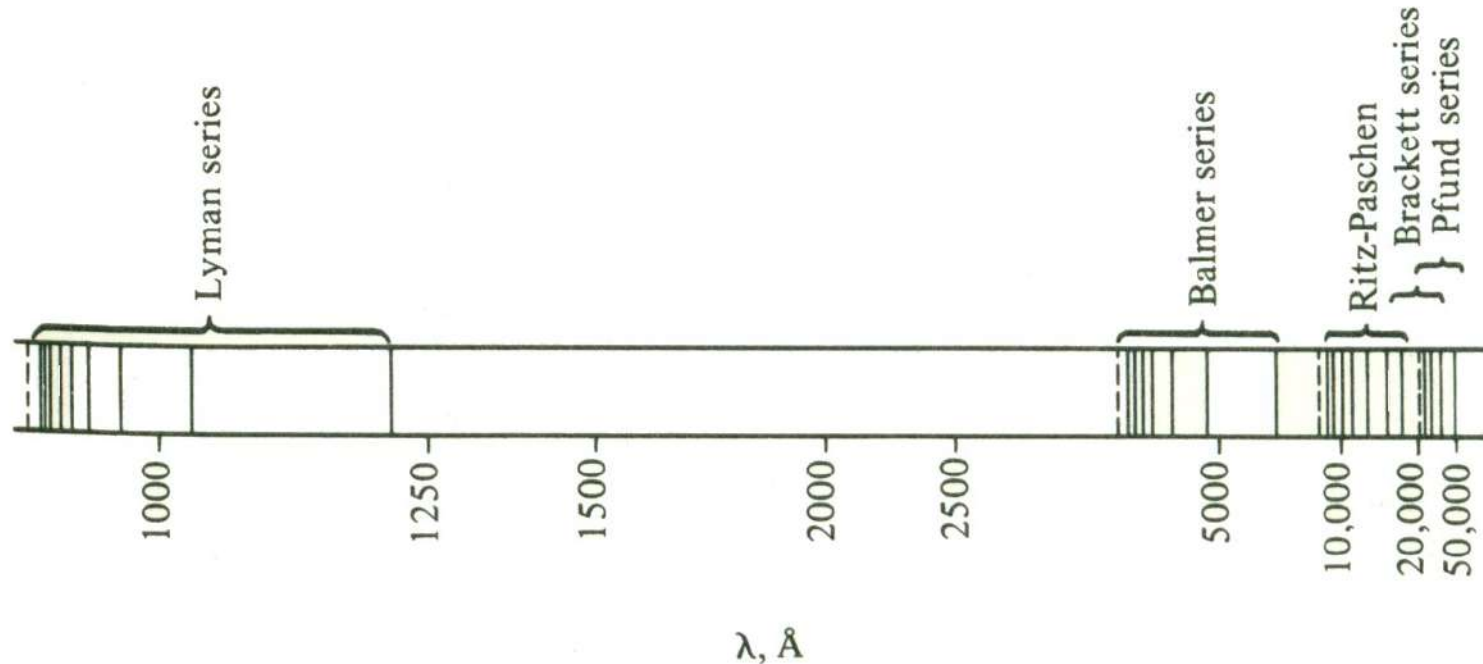


FIGURE 4-1 Schematic representation of the hydrogen-atom spectrum from the ultraviolet (on left) through the near-infrared regions. (*Adapted from G. M. Barrow, "Physical Chemistry," 2d ed., p. 71, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966, by permission.*)

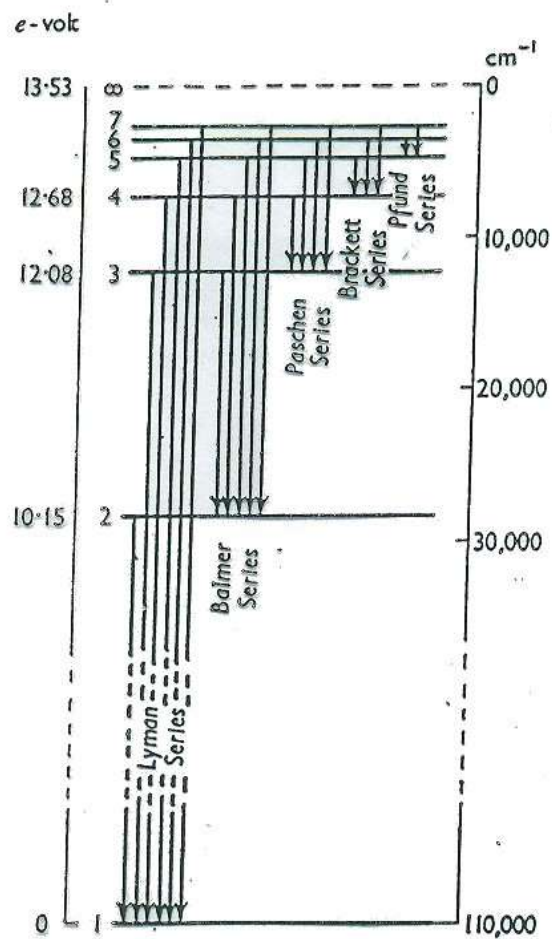


Fig. 3.3. Term diagram for the hydrogen atom showing the relations of the spectral series to the atomic orbitals. The value of n is given for the first seven terms.

Análisis más detallado

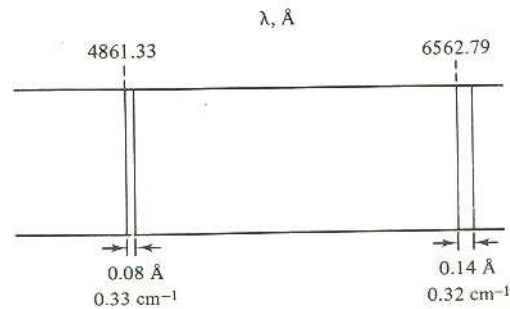


FIGURE 4-2 First two doublets of the Balmer series of hydrogen lines. (From S. Walker and H. Straw, "Spectroscopy," vol. 1, p. 13, Chapman & Hall Ltd., London, 1961, by permission.)

Subniveles que ilustran las series S,P,D y F

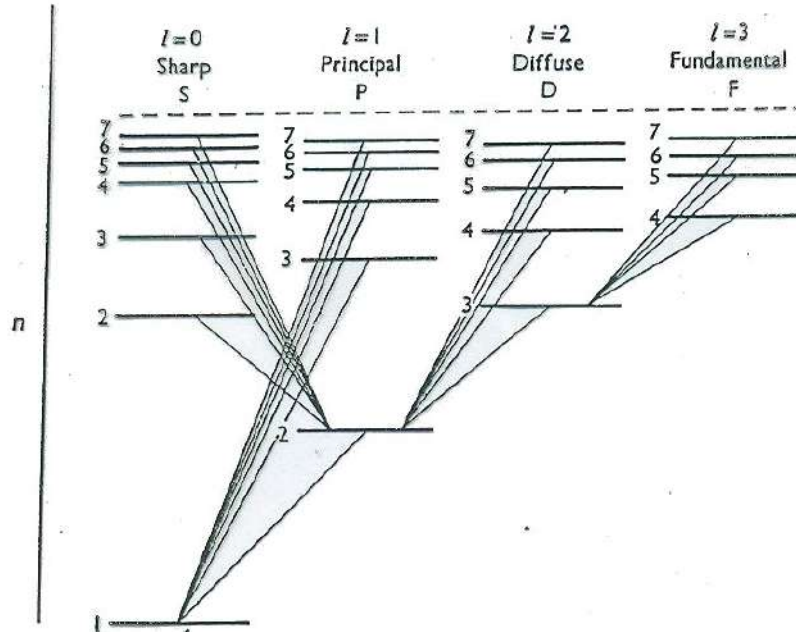
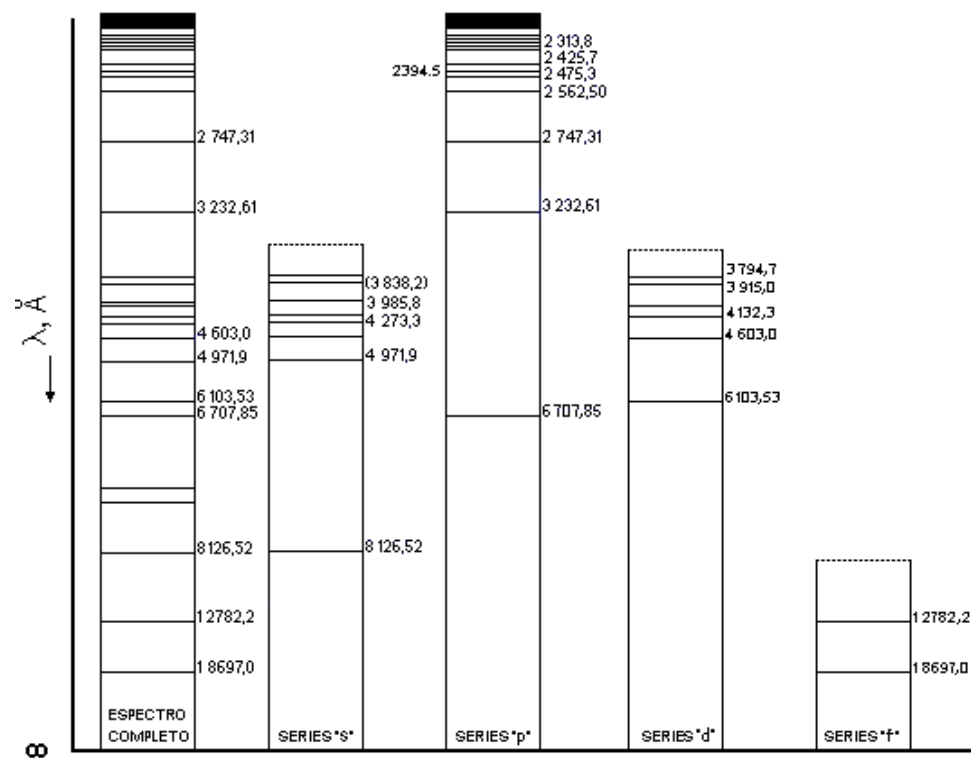


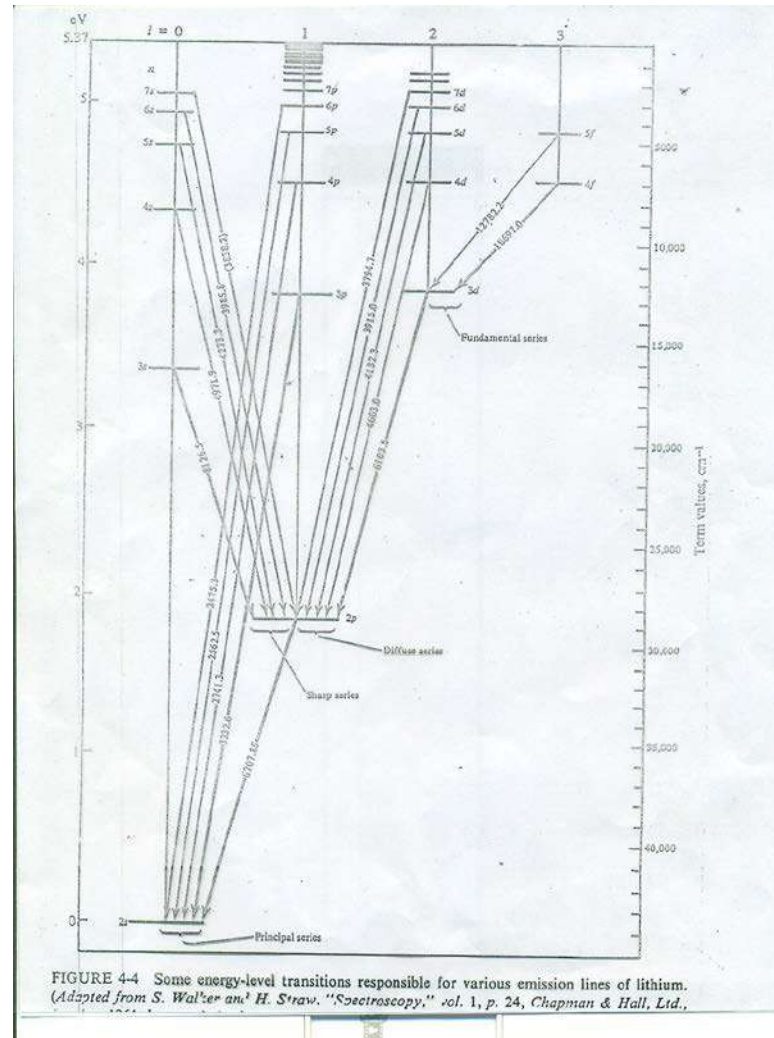
Fig. 3.4. Diagrammatic representation of the emission spectrum of the atom of an alkali metal. The figure shows the transitions which generate the four series, Sharp, Principal, Diffuse, and Fundamental.

Para la serie de líneas P, transición desde cualquier nivel p hasta s de menor energía.
Para la serie de líneas S, transición desde cualquier nivel s hasta p de menor energía.
Para la serie de líneas D, transición desde cualquier nivel d hasta p de menor energía.
Para la serie de líneas F, transición desde cualquier nivel f hasta d de menor energía.

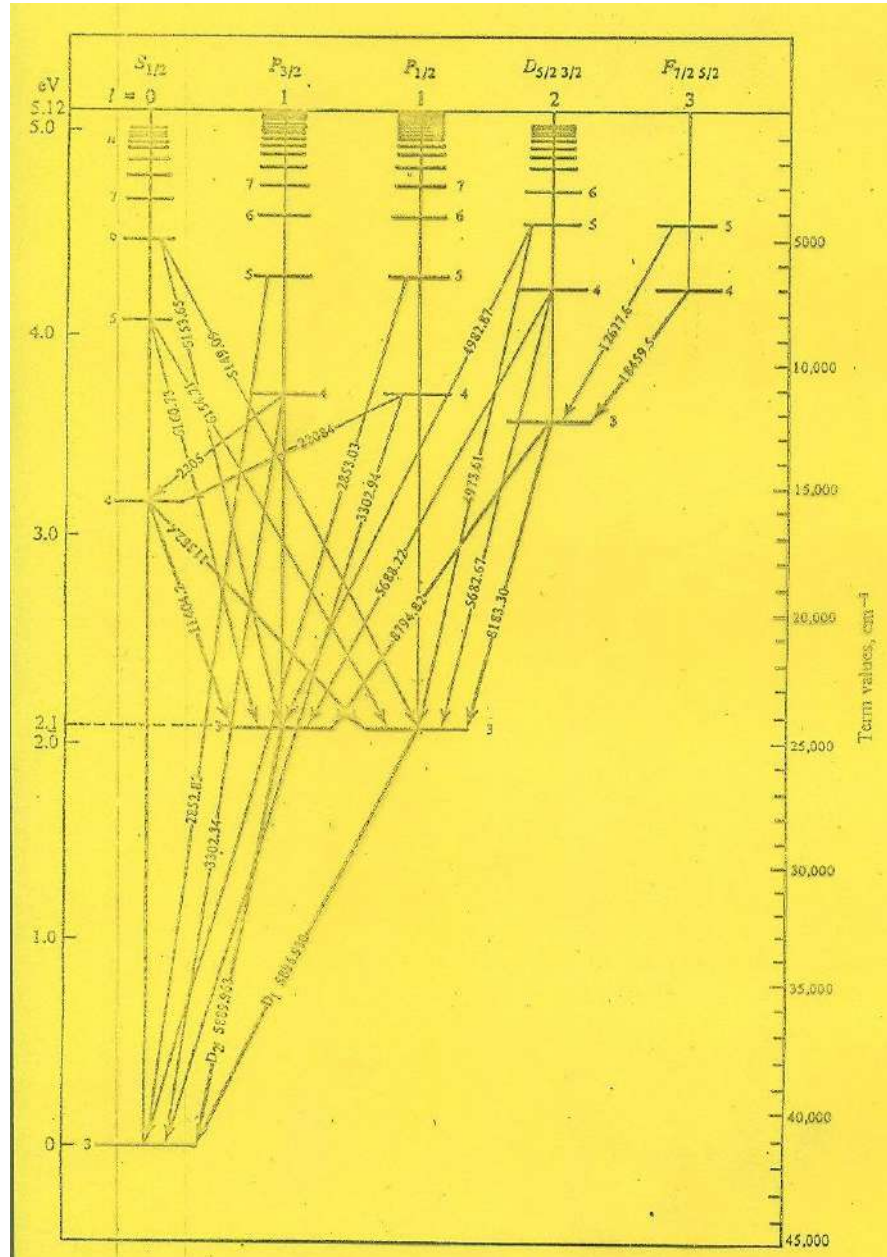
Espectro de Litio



Análisis de las líneas



Espectro de emisión de sodio



MÉTODO PARA EL CÁLCULO DE TÉRMINOS ESPECTROSCÓPICOS

(F. AMÉZQUITA y A. GUERRERO)

Trabajo Presentado por los Autores en el XXII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada.

Introducción

El cálculo de los términos espectroscópicos, es presentado en diferentes referencias mediante métodos muy variados y en la mayoría de los casos complicados. En esta monografía se presenta un método de cálculo sencillo confiable y probado para las configuraciones electrónicas desde hasta . Es importante aclarar que para este método no se toma en cuenta la tabla de *Brite*, solamente las restricciones cuánticas sobre L , S , y, J y es aplicable a átomos o iones aislados.

El conocimiento de los términos espectroscópicos es importante para comprender las transiciones que se llevan a cabo en los espectros de emisión de átomos o iones, y de absorción en compuestos de coordinación; así como las propiedades magnéticas y las configuraciones más estables para los átomos.

Cálculo de los términos espectroscópicos

- Construyamos una tabla, en la que indique las diferentes combinaciones que resultan al aplicar la regla:

$$\binom{s}{r} = \frac{s!}{(s-r)!r!}$$

- Para un sistema p^2 , son dos electrones en seis posibilidades: combinaciones.

$$\binom{6}{2} = \frac{6!}{(6-2)!2!} = \frac{6 \times 5}{2 \times 1} = 15$$

- Ahora dispongamos en una tabla las combinaciones resultantes. Sabemos que para el orbital p los momentos m_L son 1, 0, -1, pero cada orbital tiene capacidad para dos electrones con estados de espín $1/2$ y $-1/2$ por lo que la TABLA 1, se ha de construir, además considerando los dos estados de espín por cada m_L .

TABLA 1

Combinaciones de m_L y m_S para un sistema p^2

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1/2 | X | X | X | X | X | | | | | | | | | | |
| | -1/2 | X | | | | | X | X | X | X | | | | | | |
| 0 | 1/2 | | X | | | | X | | | | X | X | X | | | |
| | -1/2 | | | X | | | | X | | | X | | | X | X | |
| -1 | 1/2 | | | | X | | | | X | | | X | | X | | X |
| | -1/2 | | | | | X | | | | X | | | X | | X | X |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|----|---|----|---|----|----|----|----|----|
| L | 2 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -1 | -1 | -1 | -2 |
| S | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 | -1 | 0 | 1 | 0 | 0 | -1 | 0 |

Tabla de frecuencias con las variables

En una tabla representamos los valores de M_L y M_S adoptados, que para este caso fueron:

| $M_L \backslash M_S$ | 1 | 0 | -1 |
|----------------------|---|---|----|
| 2 | | | |
| 1 | | | |
| 0 | | | |
| -1 | | | |
| -2 | | | |

Estado de espín total y multiplicidad

| S | 2S + 1 | MULTIPLICIDAD |
|------------|---------------|---------------|
| 0 | 1 | Singulete |
| 1/2 | 2 | Doblete |
| 1 | 3 | Triplete |
| 3/2 | 4 | Cuadruplete |

Tabla de frecuencias llena. Se indica en forma individual cada microestado que resulta de las combinaciones.

| $M_L \backslash M_S$ | 1 | 0 | -1 |
|----------------------|---|-----|----|
| 2 | | B | |
| 1 | A | BB | C |
| 0 | A | BBB | C |
| -1 | A | BB | C |
| -2 | | B | |

Es interesante resaltar que para $M_L = 2$ el único valor de S adoptado es 0, esto es singulete; cuando M_L es igual a 1 existen tres valores de espín, esto es $M_S = 1, 0, -1$. **¡Sorprendente!**, la TABLA, nos dice la multiplicidad para cada valor de M_L - y para obtener J basta hacer la suma $L + S$ correspondiente a los valores de espín adoptados por M_L .

Para obtener los términos espectroscópicos procederemos de la siguiente manera: cuando $M_L = 2$, $M_S = 0$, sume y denomine; esto es:

$1D_2$

De todas las nueve veces que se adopta el estado de espín cero, a este término se contribuye con $(2J + 1)$ valores, esto es 5. Cancelando un valor de espín desde 2 hasta -2, tomando en cuenta que solo se adopta $S = 0$, la TABLA 5, queda como sigue:

De todas las nueve veces que se adopta el estado de espín cero, a este término se contribuye con $(2J + 1)$ valores, esto es 5. Cancelando un valor de espín desde 2 hasta -2, tomando en cuenta que solo se adopta $S = 0$, la TABLA 5, queda como sigue:

| $M_L \backslash M_S$ | 1 | 0 | -1 |
|----------------------|---|---------------|----|
| 2 | | | |
| 1 | A | B | C |
| 0 | A | BB | C |
| -1 | A | B | C |
| -2 | | | |

TABLA 6. Microestados restantes después de cancelar los que contribuyen a 1D_2 .

Después de haber cancelado los valores de S que se adoptaron para $M_L = 2$, observamos que el mayor valor de M_L que existe es de $M_L = 1$, término P, y además adopta tres estados de espín; o sea, triplete. El término espectroscópico será:

$3P$

Para J esperaremos tres valores, según la TABLA 6, sume para P los distintos valores de espín que se adoptaron, o sea: $1 + 1$, $1 + 0$ y $1 - 1$ que corresponde, obviamente, a sumar $L + S$, y tenemos:

$${}^3P_2 \quad {}^3P_1 \quad {}^3P_0$$

De nuevo obtengamos la población o peso estadístico:

$$(2 \times 2) + 1 = 5, \quad (2 \times 1) + 1 = 3, \quad 2(0) + 1 = 1, \text{ que en total suman } 9.$$

Cancele desde $M_L = 1$ hasta $M_L = -1$ pero ahora tomando en cuenta los tres valores de espín que se adoptaron, de esta manera la TABLA 6, quedará:

| $M_L \backslash M_S$ | 1 | 0 | -1 |
|----------------------|---|---|----|
| 2 | | | |
| 1 | | | |
| 0 | | 8 | |
| -1 | | | |
| -2 | | | |

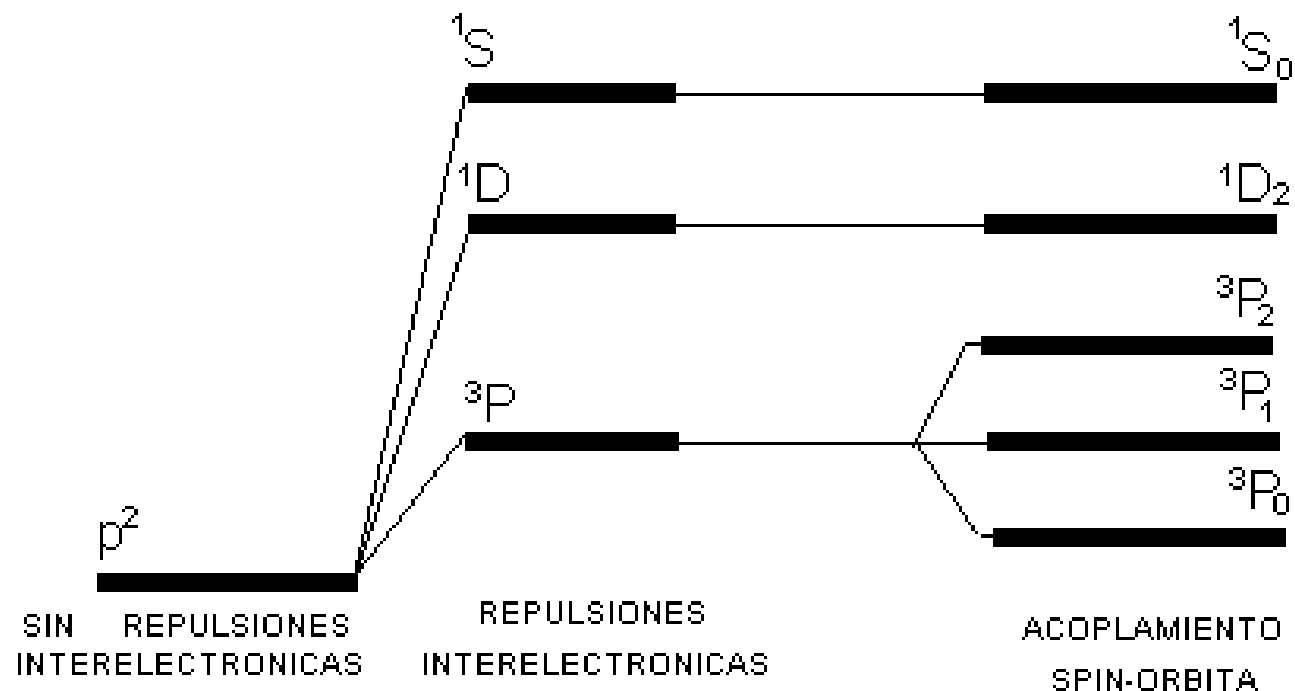
TABLA 7. Microestado restantes después de cancelar los que contribuyen a 3P

En donde el término espectroscópico es 1S_0 y la población $2J + 1 = 1$.

Para representar los términos espectroscópicos según su energía se deben tener en cuenta las tres reglas de multiplicidad de Hund:

1. El estado de menor energía será el que tenga el mayor valor de multiplicidad, para este ejemplo es 3P .
2. Cuando existen varios términos con igual multiplicidad será de menor energía el que tenga mayor valor de M_L . Para nuestro ejemplo entre 1D_2 y 1S_0 es de menor energía 1D_2 .
3. Cuando existan distintos valores de J por cada M_L el orden de energía será ascendente según J , cuando el sistema en estudio corresponda a una configuración electrónica menor de la mitad de la capacidad total del orbital y descendente cuando se trate del caso opuesto. Para nuestro ejemplo el orbital p puede contener 6 electrones. Y el sistema p^2 corresponde al caso en que está a menos de la mitad de la capacidad total.

Diagrama de energía para un sistema p^2



Reglas de selección para las transiciones

Para los espectros de emisión las transiciones obedecen las siguientes reglas de selección:

$$\Delta s = \text{entero}$$

$$\Delta L = +1 \text{ y } -1$$

$$\Delta J = 0, +1 \text{ y } -1$$

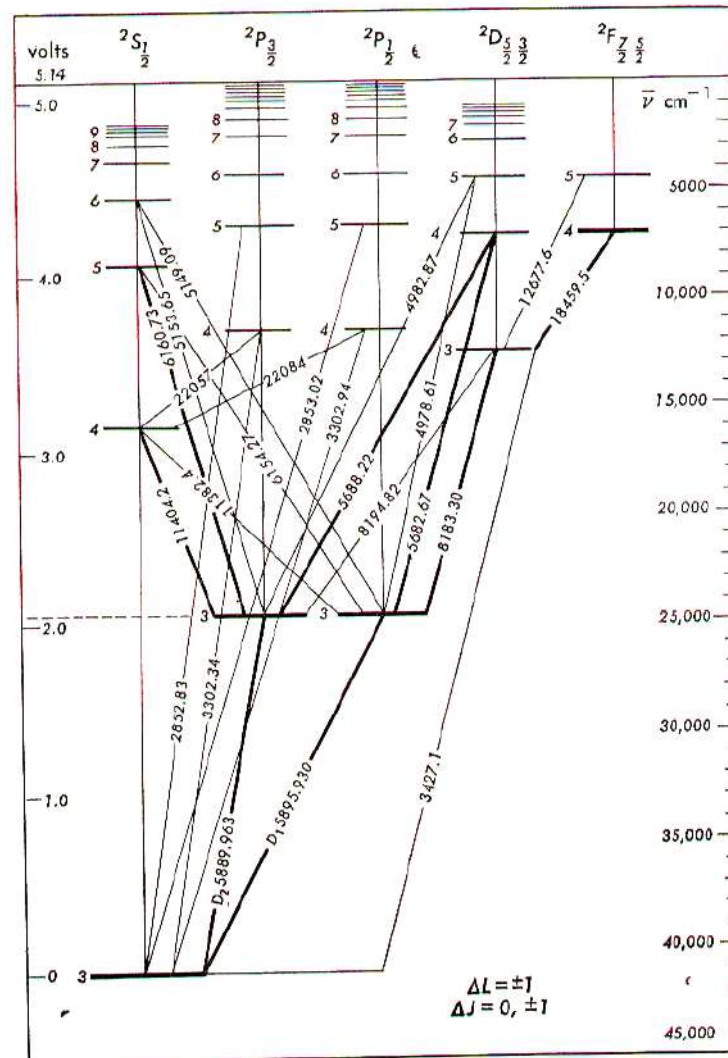
Y en los casos de espectros de absorción ultravioleta visible de los compuestos de coordinación la transición de menor energía obedece además la regla de: $\Delta M_s = 0$.

Tabla de frecuencias para el sistema p^3

| $M_L \backslash M_s$ | $3/2$ | $1/2$ | $-1/2$ | $-3/2$ |
|----------------------|-------|-------|--------|--------|
| 2 | | B | C | |
| 1 | | BB | CC | |
| 0 | A | BBB | CCC | D |
| -1 | | BB | CC | |
| -2 | | B | C | |



Diagrama de los niveles de energía del sodio. El número entre las líneas corresponde a las longitudes de onda, en Angstrom emitido durante las transiciones que generan las series S, P, D y F.



Términos espectroscópicos de varias configuraciones electrónicas.

| Equivalent electrons | |
|---------------------------------|--|
| $s^2, p^6, \text{ and } d^{10}$ | 1S |
| $p \text{ and } p^5$ | 2P |
| $p^2 \text{ and } p^4$ | $^3P, ^1D, ^1S$ |
| p^3 | $^4S, ^2D, ^2P$ |
| $d \text{ and } d^9$ | 2D |
| $d^2 \text{ and } d^8$ | $^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$ |
| $d^3 \text{ and } d^7$ | $^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$ |
| $d^4 \text{ and } d^6$ | $^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S$ |
| d^5 | $^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S$ |
| Nonequivalent electrons | |
| $s s$ | $^1S, ^3S$ |
| $s p$ | $^1P, ^3P$ |
| $s d$ | $^1D, ^3D$ |
| $p p$ | $^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$ |
| $p d$ | $^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P$ |
| $d d$ | $^3G, ^1G, ^3F, ^1F, ^3D, ^1D, ^3P, ^1P, ^3S, ^1S$ |
| $s s s$ | $^4S, ^2S, ^2S$ |
| $s s p$ | $^4P, ^2P, ^2P$ |
| $s p p$ | $^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P, ^4S, ^2S, ^2S$ |
| $s p d$ | $^4F, ^2F, ^2F, ^4D, ^2D, ^2D, ^4P, ^2P, ^2P$ |

Source: Jeff C. Davis, Jr., "Advanced Physical Chemistry: Molecules, Structure, and Spectra." Copyright © 1965, The Ronald Press Company, New York. Used with permission.

Diagrama de energía para el Mg, ilustrando un ejemplo de electrones no equivalentes

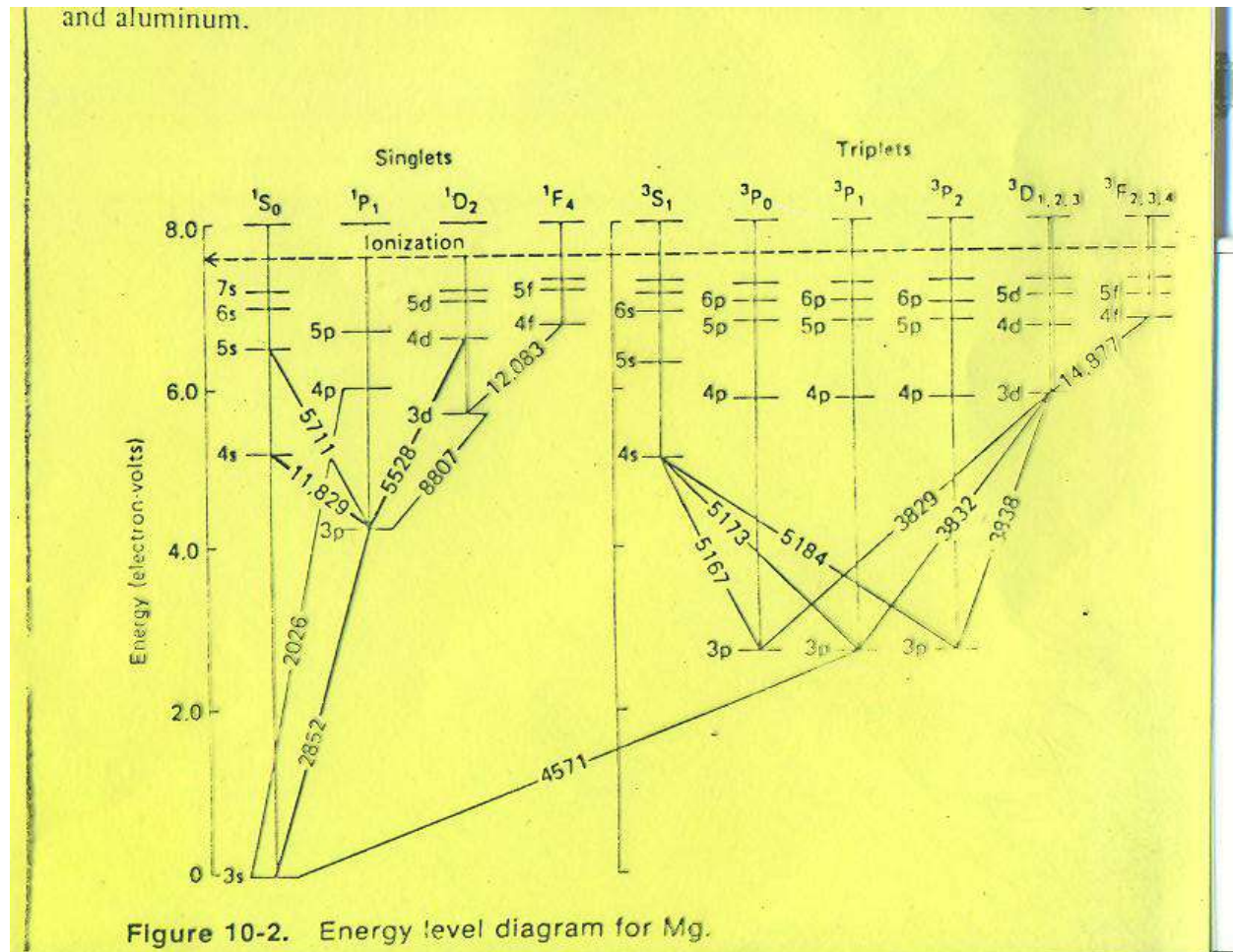


Diagrama de los niveles de energía de los estados electrónicos basales para sodio, magnesio y aluminio

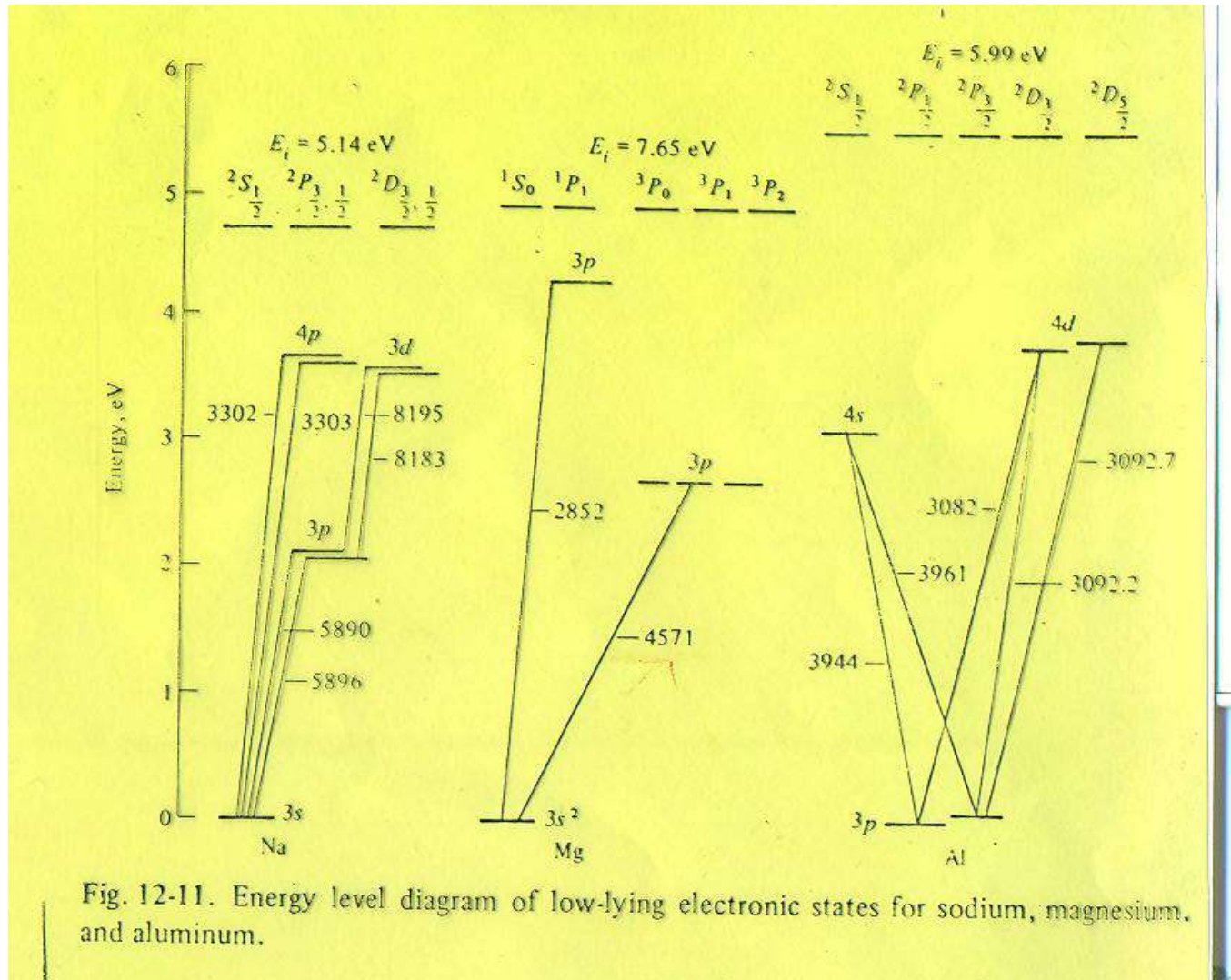


Fig. 12-11. Energy level diagram of low-lying electronic states for sodium, magnesium, and aluminum.

Diagrama de los niveles de energía que muestran la similitud del Na y Mg^+

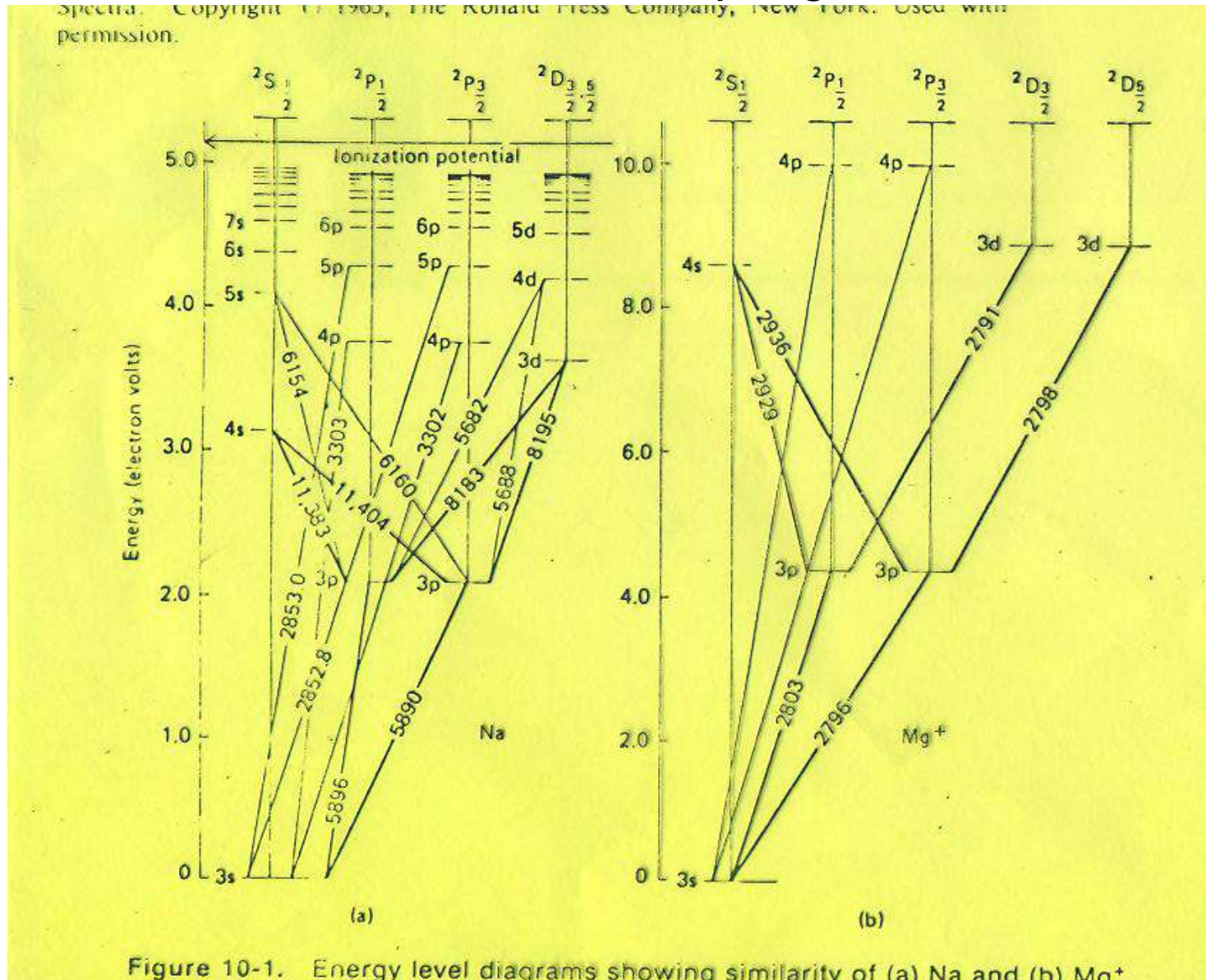


Diagrama de niveles de energía del calcio. El número entre las líneas corresponde a las Longitudes de onda, en Angstrom emitido durante las transiciones que generan las series S, P, D y F

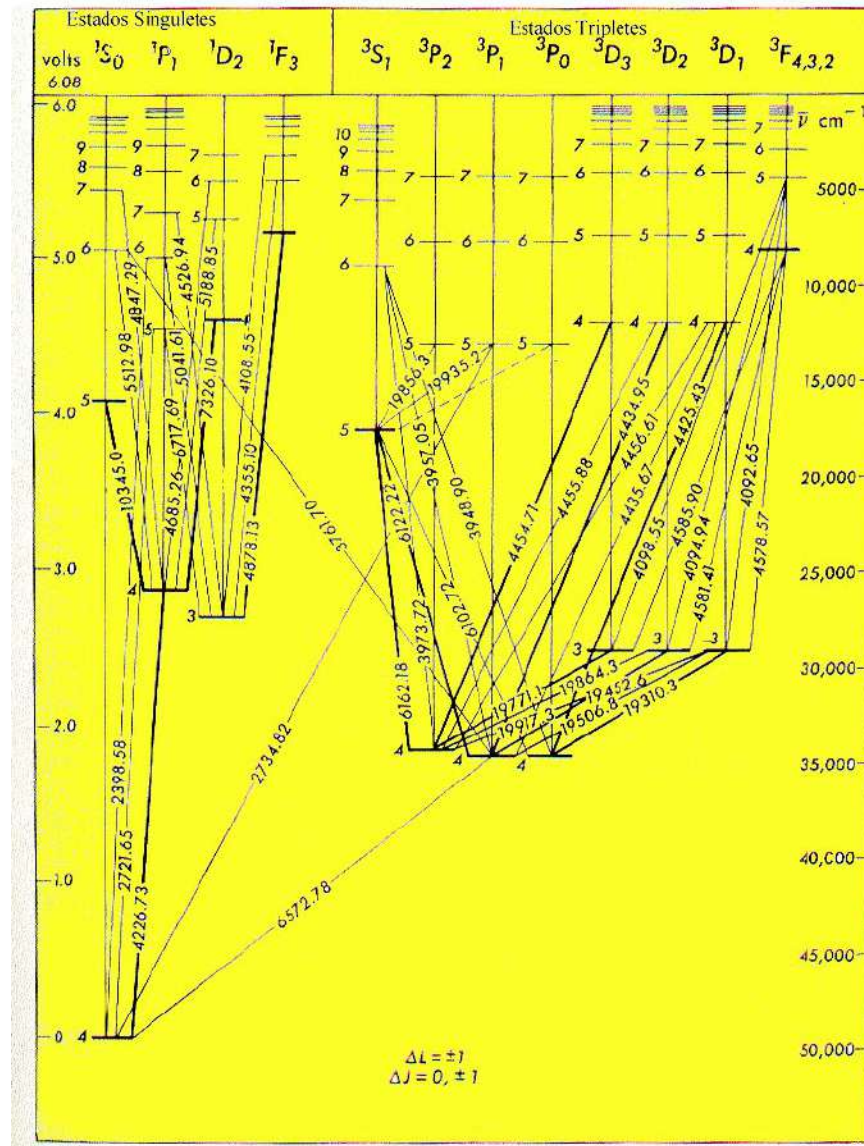
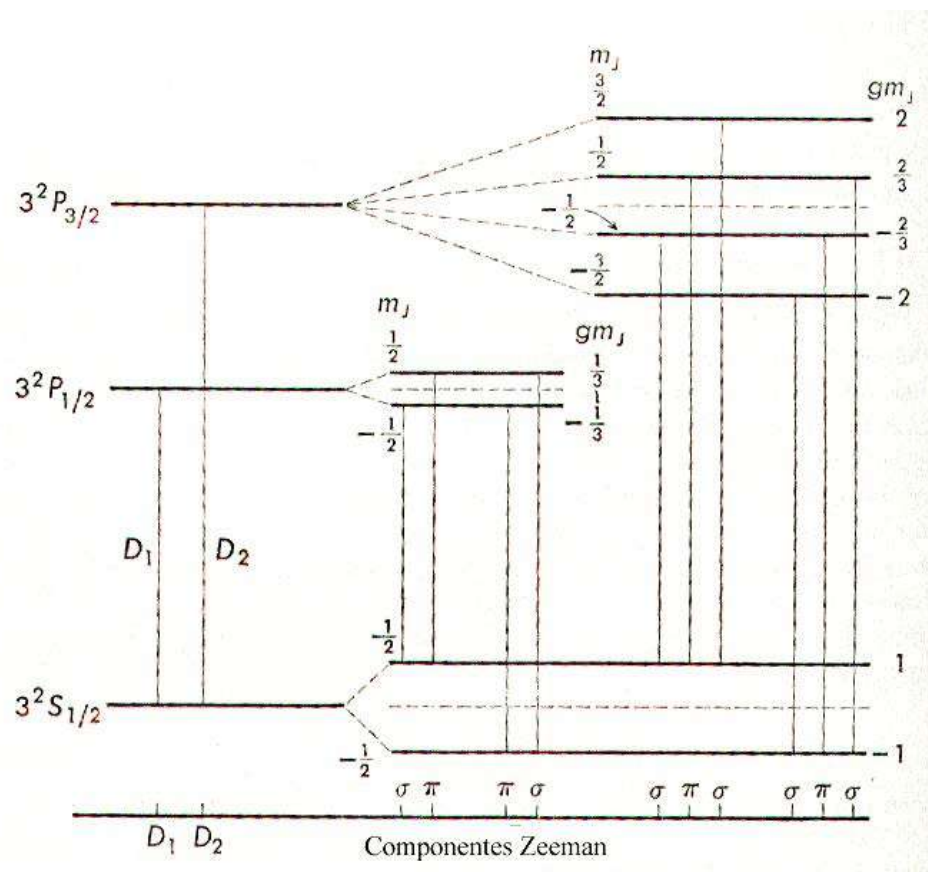


Diagrama que muestra el fraccionamiento de los niveles de energía de las líneas D del sodio, en un campo magnético débil y las transiciones que resultan en el patrón anómalo de Zeeman de acuerdo a la regla de selección $\Delta m_j = 0, \pm 1$.



Fraccionamiento de los términos d^n en un campo octaédrico

Table 9.26 Splitting of d^n terms in an octahedral field

| Term | Components in an octahedral field |
|------|--|
| S | $\longrightarrow A_{1g}$ |
| P | $\longrightarrow T_{1g}$ |
| D | $\longrightarrow E_g + T_{2g}$ |
| F | $\longrightarrow A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$ |
| G | $\longrightarrow A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$ |
| H | $\longrightarrow E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$ |
| I | $\longrightarrow A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$ |

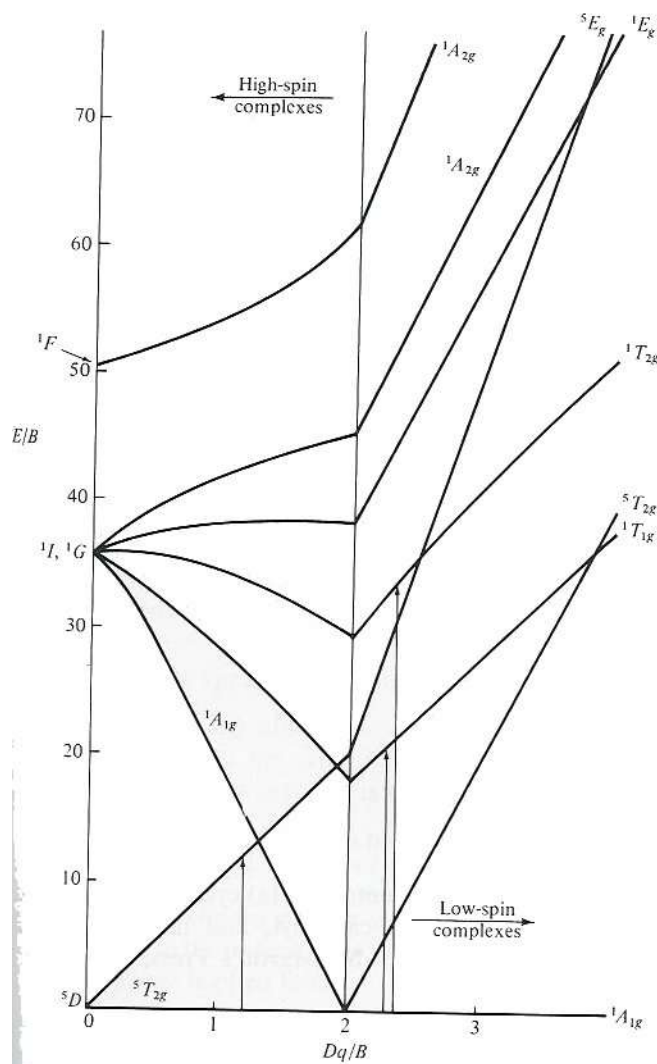
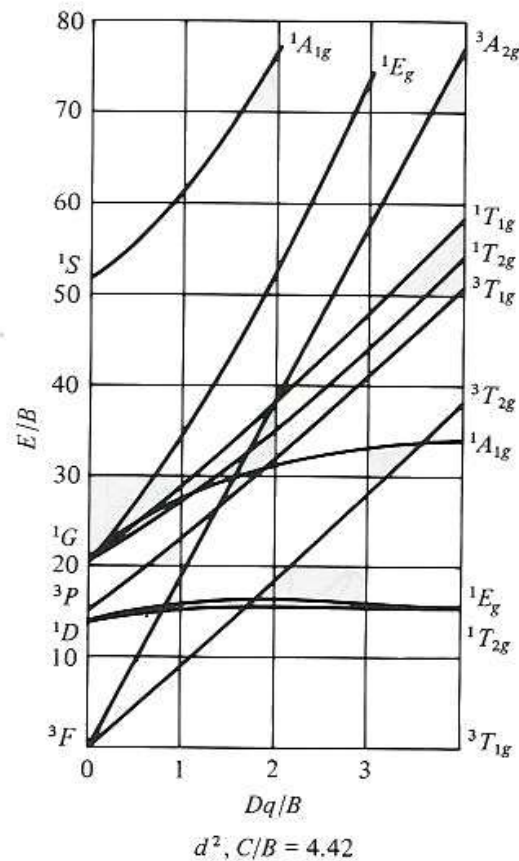


Fig. 9.65 Modified Tanabe-Sugano diagram showing only the $5D$, $1F$, $1G$, and $1I$ terms. Arrows represent transitions in $[\text{CoF}_6]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$.

Diagrama de Tanabe-Sugano para un sistema d^2



Definición de algunos términos espectrales

- **Últimas líneas**
- También llamadas últimas rayas o líneas persistentes: Son las líneas más intensas en un espectro, y es la última línea en desaparecer cuando la cantidad de muestra disminuye hasta el punto de fuga. Las últimas líneas son útiles como líneas de referencia de observación para iniciar la interpretación de un espectro de emisión.
- **Ensanchamiento de presión**
- Los niveles exactos de energía de un átomo son afectados por otros átomos vecinos. Ya se ha mencionado que los niveles de energía de una molécula (y por tanto su espectro) son notablemente diferentes de los niveles de sus átomos constituyentes. Pero la energía atómica puede ser distorsionada aún cuando no haya enlace. Las colisiones entre los átomos afectarán los niveles de energía; por tanto si la presión aumenta, los niveles de energía son perturbados y aumenta el ancho de la línea. El gas atómico a baja presión emitirá espectro de líneas más agudas.
- **Auto absorción**
- La auto absorción es un fenómeno común en análisis para altas concentraciones de un elemento. Lo que sucede es que la radiación emitida por un átomo puede ser reabsorbida por un átomo similar en el estado basal antes de que la muestra emita radiación. Esto ocurre debido a que únicamente una pequeña fracción de átomos volatilizados son excitados y los átomos no excitados están en un punto ideal para absorber la longitud de onda de la radiación emitida. Además la mayoría de las fuentes son más calientes en el centro; así las emisiones se originan predominantemente en el centro, y la radiación emitida pasa a través de regiones frías que contienen átomos sin excitar.
- **Autoinversión**
- (Cambio de una línea oscura en una brillante). Este es un caso extremo de la autoabsorción. En el cual, la intensidad emitida en el centro de la línea puede ser menor que la intensidad en los bordes de la línea. La autoinversión es minimizada disminuyendo la cantidad de muestra.

Instrumentación

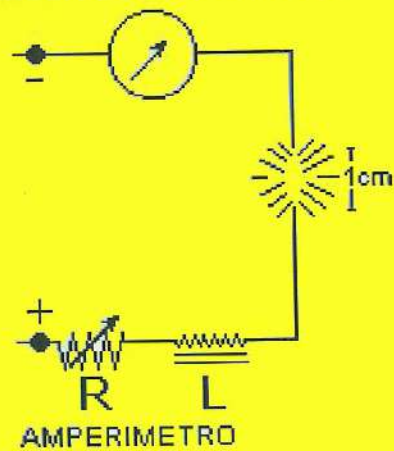
En espectroscopía de emisión, la muestra es excitada y se convierte en la fuente de radiación. Se necesita un monocromador para seleccionar la longitud de onda deseada y un detector para medir la radiación. En la TABLA se enlistan los tipos de fuentes de excitación, monocromadores y detectores que se utilizan.

| TIPOS DE FUENTES DE EXCITACIÓN, MONOCROMADORES Y DETECTORES UTILIZADOS EN ESPECTROSCOPIA DE EMISION | | |
|---|-------------------|---|
| FUENTES DE EXCITACIÓN | MONOCROMADORES | DETECTORES (NOMBRE DEL INSTRUMENTO) |
| Arco Corriente Directa | Prismas | Ojo (espectroscopio) |
| Arco Corriente Alterna | Red de dispersión | Placa fotográfica (espectrógrafo) |
| Chispa Corriente Alterna (incluye láser) | Red de dispersión | Tubo fotomultiplicador (espectrómetro) |
| Fuente de Plasma acoplado inductivamente | Red de dispersión | Tubo fotomultiplicador |

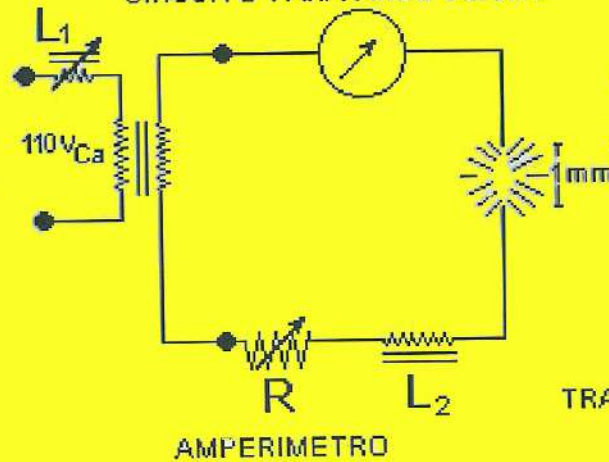
FUENTES DE EXCITACIÓN

La función de la fuente de excitación es volatilizar la muestra y excitar, entonces, los electrones de valencia a niveles de energía más altos. Las fuentes comunes de energía en espectroscopía de emisión son el arco de corriente directa, el arco de corriente alterna y la chispa de corriente alterna. También se usan métodos de flama y sin flama. Hay ventajas especiales y aplicaciones para cada tipo de fuente, y es importante conocer qué tipo de fuente es mejor para determinados propósitos.

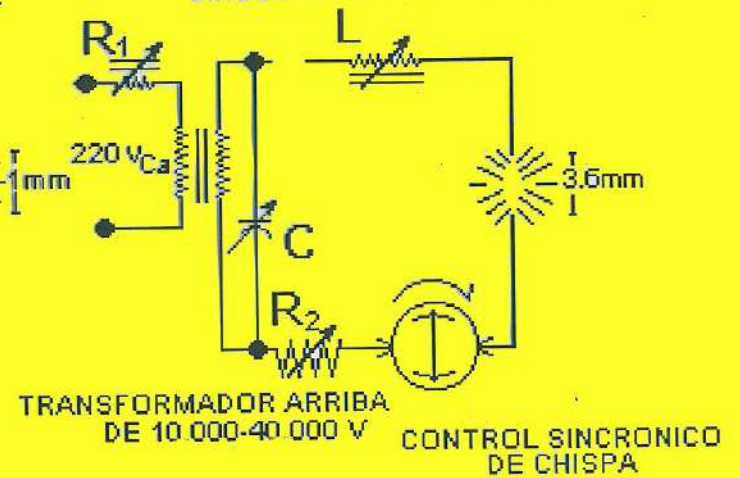
CIRCUITO DE ARCO DE CD



CIRCUITO PARA ARCO DE C.A.



CIRCUITO DE FEUSSNER



Electrodos de grafito

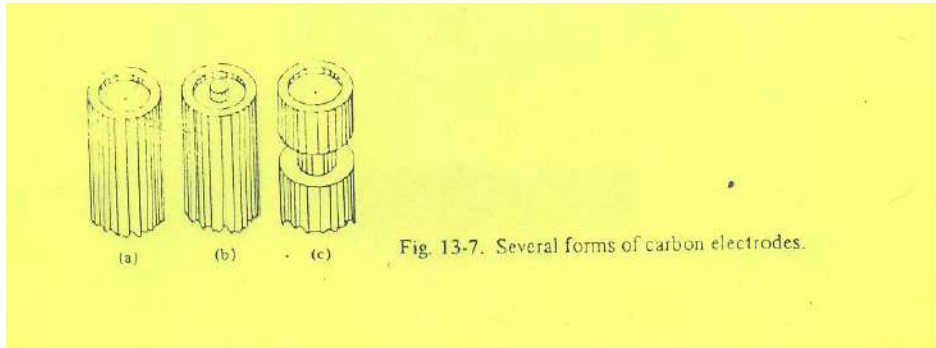
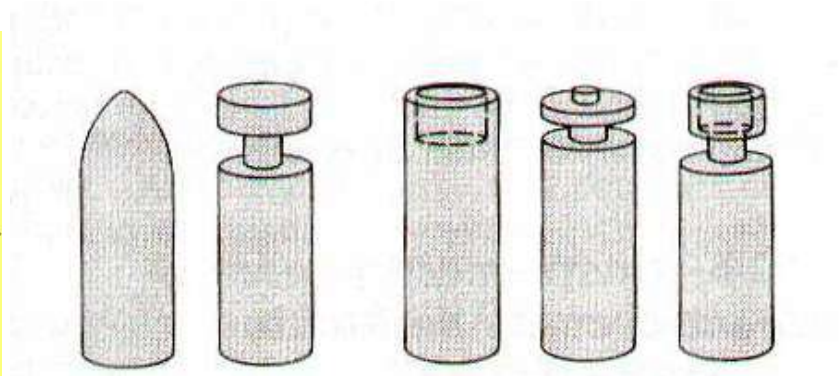


Fig. 13-7. Several forms of carbon electrodes.



Los electrodos que se usan en espectroscopía de emisión son de dos tipos: autoelectrodos y electrodos de grafito. Cuando el material que se va a analizar es conductor y puede alcanzar altas temperaturas, se puede emplear el material completamente como electrodo. Esto se hace cuando se analizan aleaciones o polvos metálicos que pueden ser presionados en un disco o cilindro. Sin embargo, casi siempre la muestra se coloca en una cavidad pequeña de un electrodo de grafito. El electrodo base, tiene la forma de una copa o depresión para sostener la muestra. Las muestras sólidas se muelen hasta que sea un polvo antes de colocarla en la copa y los líquidos son evaporados en la copa antes de recibir la chispa o el flujo de corriente del arco eléctrico. El grafito es muy buen conductor, y para aumentar la reproducibilidad se mezcla una muestra pulverizada con grafito pulverizado (llamado mezcla *buffer*).

ARCO DE CORRIENTE DIRECTA

El suministro de poder es de voltaje directo en el rango de 50 a 300 V. Generalmente se usa una fuente de 220 V (Corriente Alterna) y se rectifica, causando un flujo de corriente de (5-25) A a través del arco que está en serie con una resistencia variable R (10-40) Ω y una bobina de conductancia L .

La muestra, en estado sólido o líquido, se coloca en el electrodo inferior en el hueco del arco, la fuente se enciende, y los electrodos se unen momentáneamente para iniciar el flujo de corriente. Una vez que la corriente empieza a fluir, la temperatura del hueco aumenta rápidamente, la resistencia del hueco empieza a bajar, y los electrodos pueden separarse 1 cm, el arco eléctrico saltará entre el hueco. El rango de temperatura de los arcos es de 4 000 K-8 000 K y en general, con esta fuente las líneas de emisión se observan mejor para átomos neutros que para iones.

En el arco se llevan a cabo los procesos de vaporización, atomización y excitación.

Una de las características prominentes del arco eléctrico es lo “errático”, y por tanto a menos de que la muestra se haya volatilizado no es una fuente muy reproducible para análisis cuantitativo. Por otra parte, la temperatura generada tan grande la hace una fuente muy sensible, óptima para el análisis cualitativo. La energía de excitación es principalmente térmica en lugar de eléctrica y es suficiente para excitar todos los metales.

Modificación de canastilla (*Stallwood-Jet*)

- Esta unión ha sido desarrollada para usarse únicamente con los arcos de corriente directa corrigiendo muchas de las fallas de estos. Se pasa una mezcla de argón y oxígeno en la razón de 80:20 ó 60:40. Una cubierta de cuarzo ayuda a mantener el gas a una presión positiva alrededor de la columna del arco, evitando el aire del ambiente que tiene una concentración alta de N_2 . Esta modificación aumenta la sensibilidad reduciendo el efecto de fondo de las bandas del cianógeno y controlando la volatilidad y energía de excitación, y se coloca en el hueco.

Modificación de canastilla

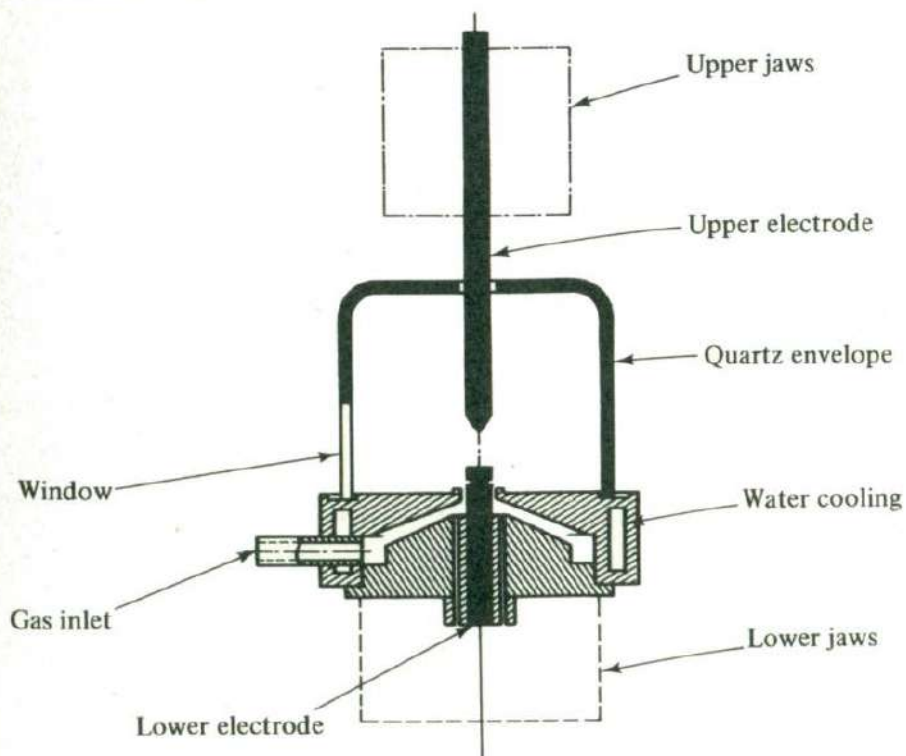


FIGURE 4-8 Schematic diagram of a commercial version of Stallwood Jet (see text for description). [From G. H. Morrison (ed.), "Trace Analysis," p. 200, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965, by permission.]

Modificación de plasma (o arco de plasma)

- Este dispositivo ha sido diseñado exclusivamente para el análisis de líquidos. El atomizador de arco de plasma es muy similar al atomizador de consumo total de fotometría de flama. Un atomizador capilar vertical está sumergido en un vaso de precipitado que contiene la solución, y asciende por el capilar por medio de un venturí con flujo de argón o helio. El líquido es aspirado en la cámara y puesto en el arco de CD. La descarga sube desde 6 000 °C hasta 10 000 °C y el espectro es característico para iones excitados en lugar de átomos neutros excitados. La ventaja de ésta modificación es que la muestra necesita un mínimo de preparación y tiene alta sensibilidad.

Sección transversal de un analizador de plasma

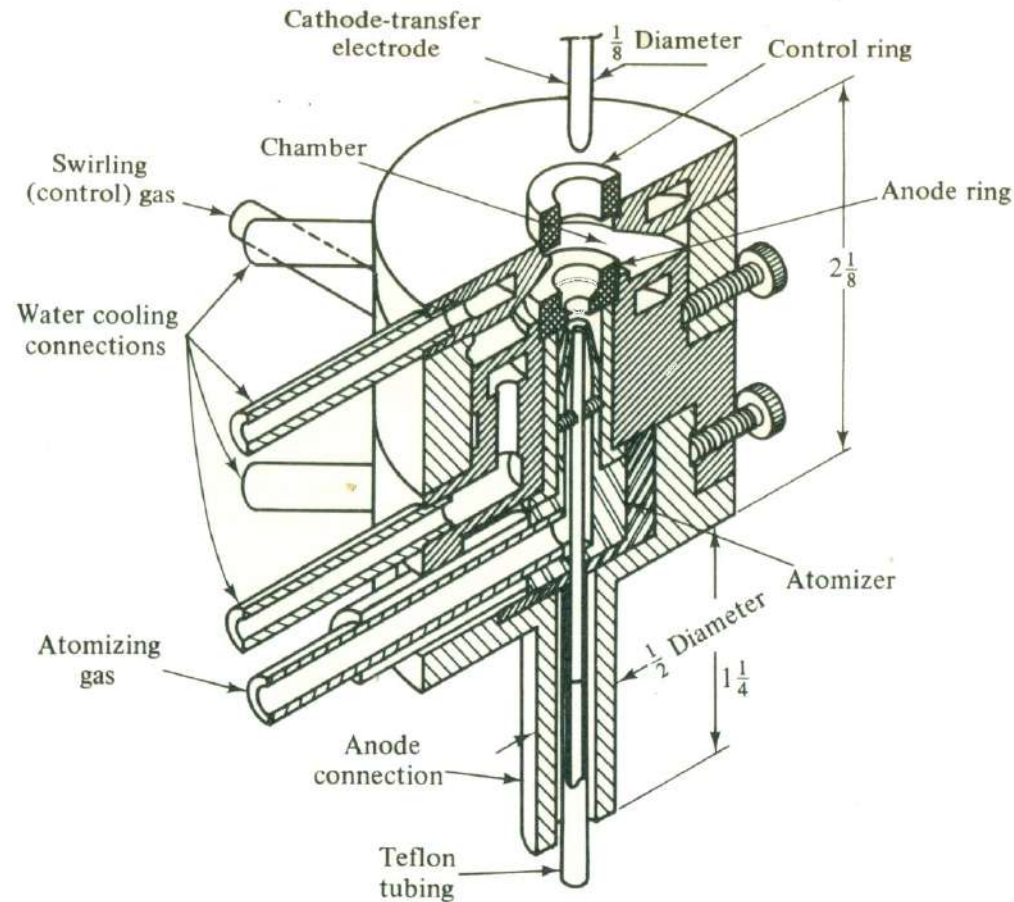


FIGURE 4-9 Cross section of a Plasma Jet liquid analyzer. Aspirated into a chamber, the sample is then mixed with argon or helium in a chamber between the anode and control rings. Forced upward through an orifice, the atomized mixture is arced at around 20 A dc. Instead of a conventional arc, a Plasma Jet develops. (*Spex Industries, Inc.*)

Arco de corriente alterna

- Debido a la frecuencia de la corriente alterna, el arco extingue por sí mismo y regresa en direcciones de 120 veces por segundo. Esto tiene la ventaja de dar mayor reproducibilidad, necesita más equipo y es peligroso, ya que da voltajes más altos, $>1\ 000\text{ V}$. Este da una temperatura más baja y por tanto menos sensibilidad.

Circuito de *Feussner*

- El pulso inicial de descarga puede dar, una corriente extremadamente alta (1 kA a 2 kA) y una temperatura elevada (arriba de 40 000 K). En contraste con las fuentes discutidas previamente, donde la excitación en el hueco es principalmente térmica, los electrodos en el arco de chispa corriente alterna están relativamente fríos y la excitación se logra por medio eléctrico principalmente (bombardeo con electrones). Una consecuencia es que, no es una fuente muy sensible puesto que únicamente son volatilizadas cantidades diminutas de muestra. Por tanto, para análisis cualitativo será la última fuente que se piense utilizar. Por otra parte la fuente de chispa es muy estable y reproducible y es una de las mejores fuentes para análisis cuantitativo.

FUENTE DE MICROSONDA DE LÁSER

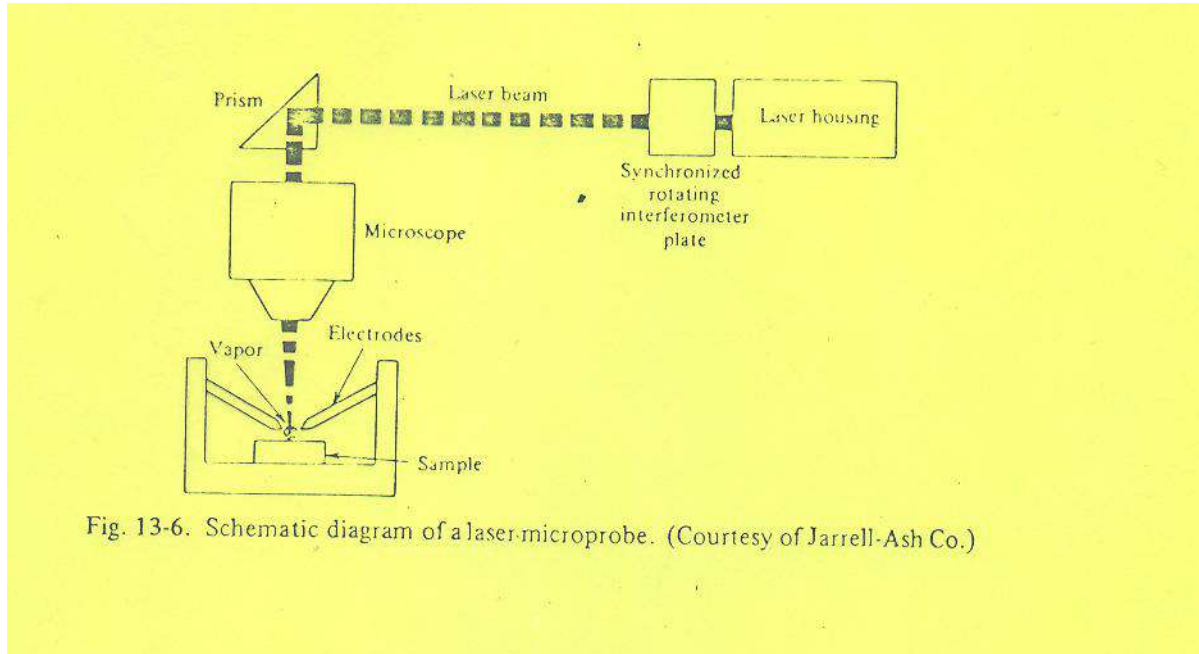
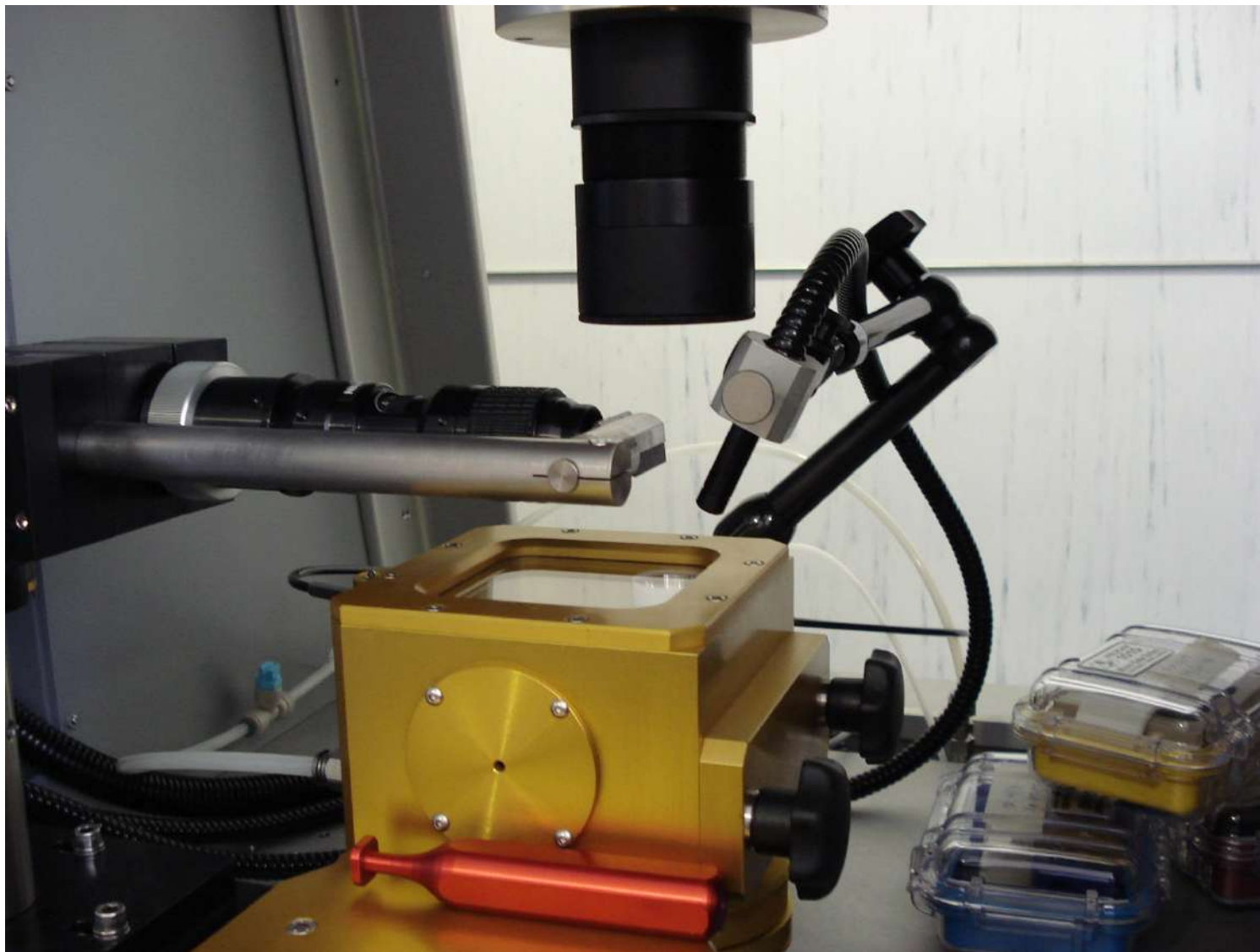


Fig. 13-6. Schematic diagram of a laser-microprobe. (Courtesy of Jarrell-Ash Co.)

La FIGURA, es un diagrama esquemático de una microsonda de láser. Un haz de láser de rubí pulsado de alta intensidad es enfocado sobre la muestra a través de un microscopio vaporizando el sitio bombardeado. Arriba de la muestra están un par de electrodos de grafito de alta pureza cargados con voltajes que oscilan de 1 kV a 2 kV. Aún cuando los electrodos no son conductores, el pulso de láser dispara una descarga entre los electrodos vaporizando una porción de la muestra, y la radiación emitida es fotografiada espectrográficamente. Una ventaja de la microsonda de láser es la capacidad para enfocar el haz sobre una cantidad de muestra tan pequeña como $50\text{ }\mu\text{m}$ y puede utilizarse para analizar material celular, compuestos orgánicos, y muestras refractarias no conductoras.



Espectroscopía de emisión con fuentes de plasma

- Por definición, un plasma es una mezcla gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (la concentración de ambos es tal que la carga neta se aproxima a cero). En el plasma de argón que se emplea en los análisis de emisión, los iones 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; la temperatura puede llegar a ser de 10 000 K.

Tipos de fuentes de alimentación en espectroscopia de plasma de argón

En espectroscopía de plasma de argón se han empleado tres tipos de fuentes de alimentación. Una consiste en una fuente de corriente continua (cd) capaz de mantener una intensidad de varios ampere entre los electrodos sumergidos en una corriente de argón. La segunda y la tercera utilizan potentes campos de radiofrecuencias y de microondas a través de los cuales fluye el argón. De estas tres fuentes, la de radiofrecuencias, o de plasma acoplado inductivamente (ICP, de sus siglas en inglés) es la fuente que parece ofrecer mayores ventajas en relación con la sensibilidad y la ausencia de interferencias. Por otra parte, la fuente de plasma de corriente continua (DCP, de sus siglas en inglés) tiene la virtud de la simplicidad y del bajo coste. La fuente de plasma inducido por microondas (MIP, de sus siglas en inglés) no se utiliza mucho para el análisis (fundamentalmente debido a que no se dispone de instrumentos comercializados).

Espectroscopía de emisión con fuentes de plasma

La FIGURA, constituye un esquema de una fuente de plasma acoplado inductivamente denominada *antorcha*. Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluye una corriente de argón con un caudal total comprendido entre 11 L/min y 17 L/min. El diámetro del tubo más grande es aproximadamente de 2,5 cm. Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una bobina de inducción refrigerada por agua, alimentada por un generador de radiofrecuencias capaz de producir una potencia de 2 kW a unos 27 MHz. La ionización del argón que fluye se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina *Tesla*. Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan entonces con el campo magnético oscilante indicado como H , que se produce por la bobina de inducción. Esta interacción hace que los iones y los electrones dentro de la bobina se muevan en trayectorias anulares cerradas que se representan en la figura; el calentamiento óhmico 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 como lo indican las flechas en la figura, el caudal de esta corriente de argón es de unos 5 L/min a 15 L/min. El flujo tangencial enfría las paredes interiores del tubo central y centra el plasma radialmente.

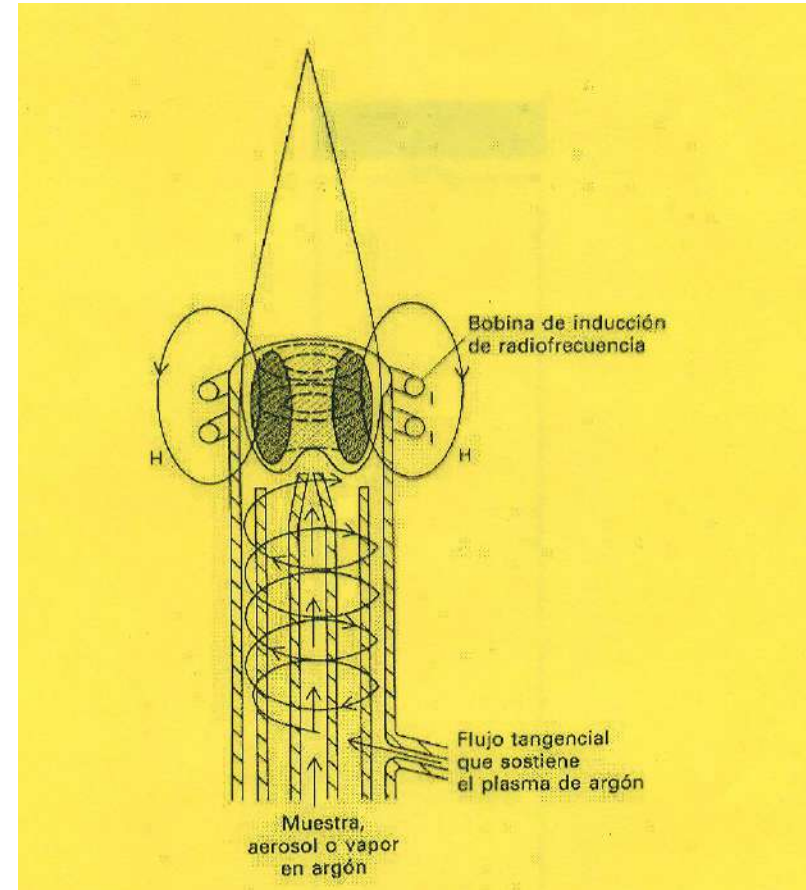
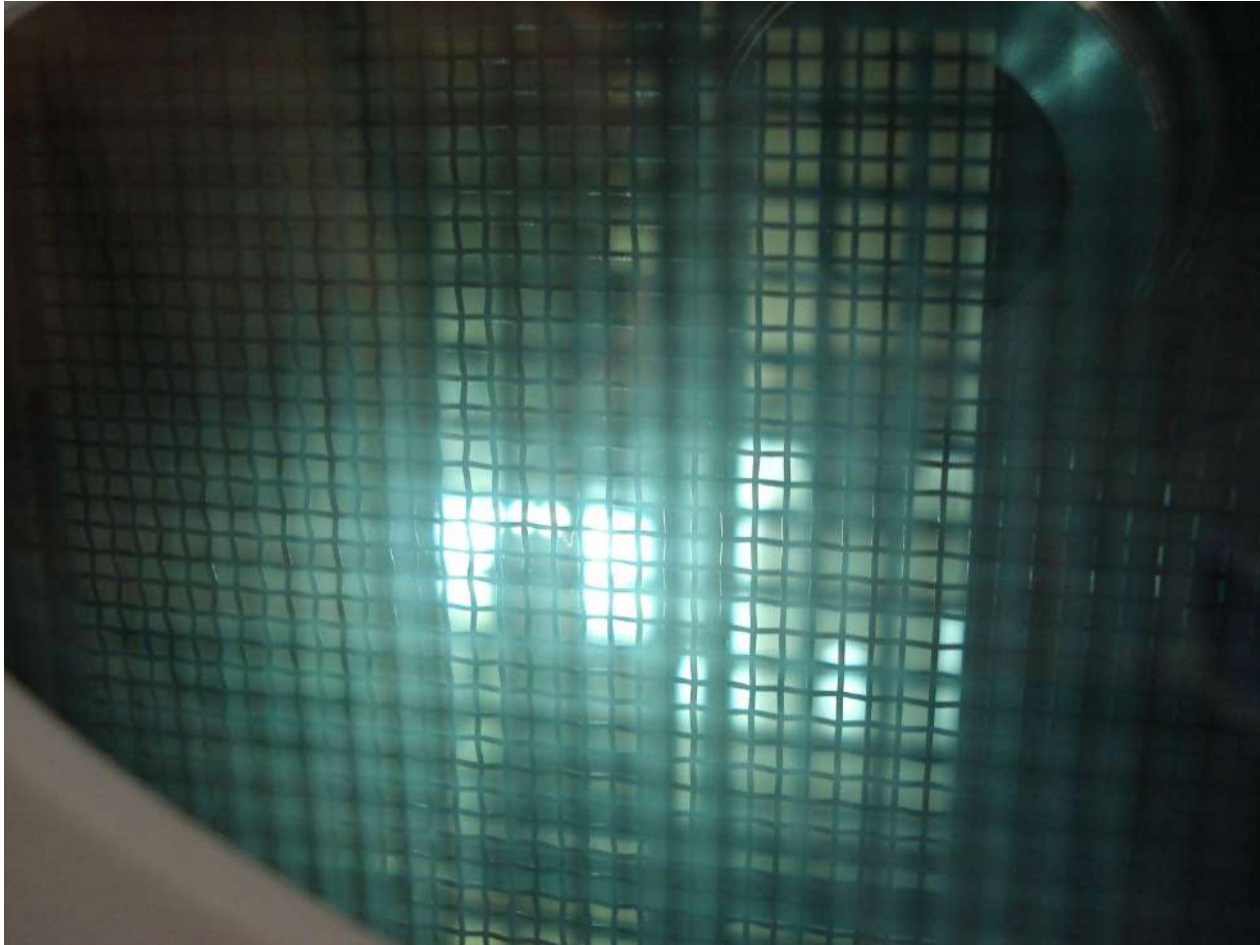
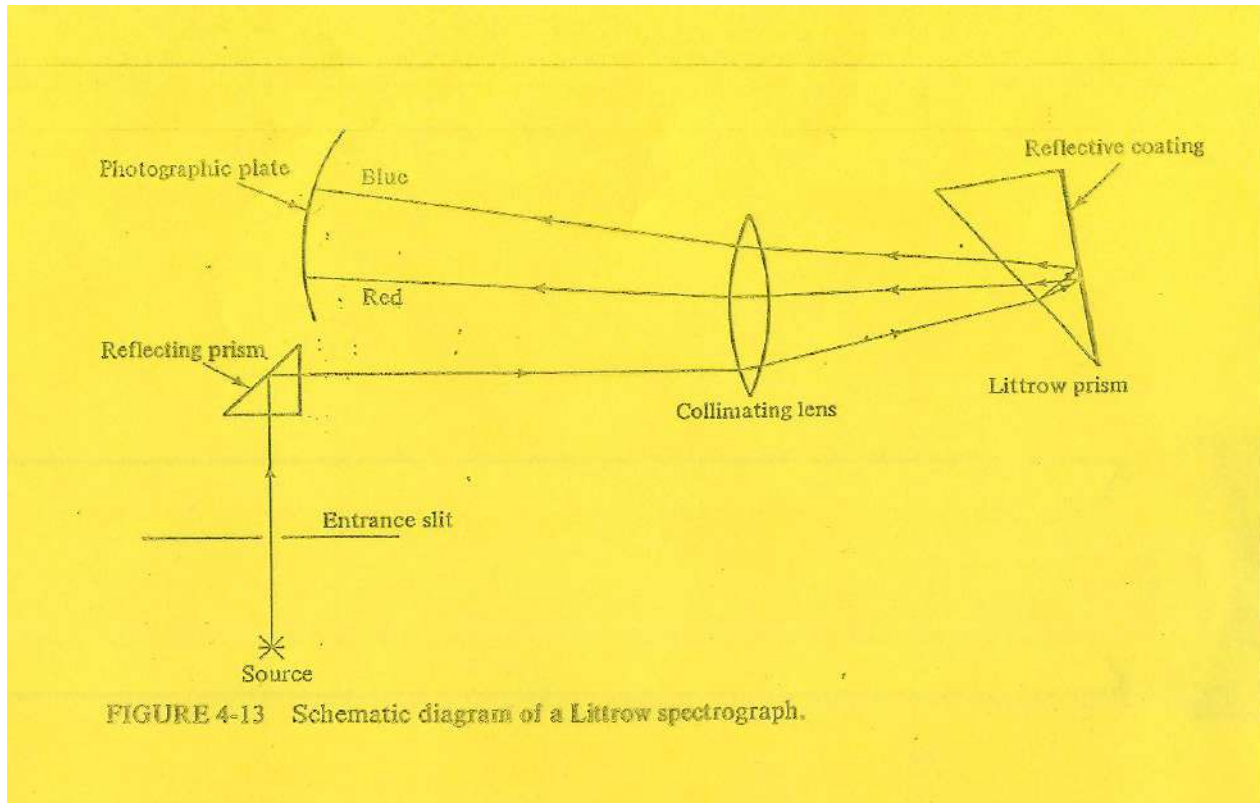


Imagen de un plasma



Espectrógrafo



Los prismas que se utilizan son del tipo de *Littrow*, son prismas cortados en ángulos de 30° , 60° y 90° y tienen una superficie de reflexión, de tal manera que el haz de luz atraviesa dos veces el prisma dando así una doble dispersión. Estos tienen la desventaja de separar mejor longitudes de onda más corta. El rango de un espectrógrafo *Littrow* con prismas de cuarzo es desde 200 nm a 800 nm . También se pueden utilizar **Redes de dispersión** llamadas rejillas de dispersión, dan dispersiones lineales y facilitan el proceso de detección. La primera característica tiene como consecuencia que la resolución sea constante e independiente de la longitud de onda, la segunda se refiere a la simplificación en la detección sobre una placa fotográfica.

DetECCIÓN FOTOGRAFICA

Esta se facilita si se emplea una red de dispersión como monocromador, pero la interpretación de las líneas es “un arte y una ciencia” y requiere el conocimiento de muchos factores.

Ventajas:

- Se registran simultáneamente un gran número de líneas.
- La placa fotográfica da un registro permanente del espectro.
- La emulsión fotográfica puede aumentar la intensidad de emisión durante algún tiempo.
- Las emulsiones fotográficas tienen alta sensibilidad en el ultravioleta y más en la zona visible las cuales son las regiones de mayor interés en espectroscopía de emisión.
- El aparato es más económico que el que utiliza fotomultiplicadores.

Características de la emulsión

Las características de las emulsiones fotográficas serán entendidas si se usa la placa fotográfica para el análisis cuantitativo. Primero, las emulsiones fotográficas obedecen la “*ley de reciprocidad*”, la cual establece que la densidad de una línea de exposición depende únicamente de la energía total absorbida por la emulsión, sin importar la intensidad y duración de la irradiación. Esto se puede establecer matemáticamente como:

$$D = k \int_0^{t=\tau} \varepsilon dt \approx k \varepsilon \tau$$

●

D = densidad de exposición de la línea sobre la emulsión

k = cte. de proporcionalidad que depende del tipo de película y λ usada.

ε = energía promedio (o intensidad promedio) de radiación absorbida por unidad de tiempo

t = tiempo

τ = tiempo de exposición total

La *ecuación* esencialmente dice que una emulsión es capaz de integrar la respuesta sobre un periodo de tiempo, de tal manera que aunque fluctúe la intensidad sobre un promedio de intensidad, la densidad de la línea de exposición será la misma como si la intensidad de la fuente fuera absolutamente constante.

Curva H y D

Una segunda propiedad importante de las emulsiones fotográficas que afecta la interpretación de la densidad de línea es el contraste o características de respuesta de la película usada. Esta propiedad de la película fotográfica puede ser cuantificada mediante el uso de una gráfica como la de la figura

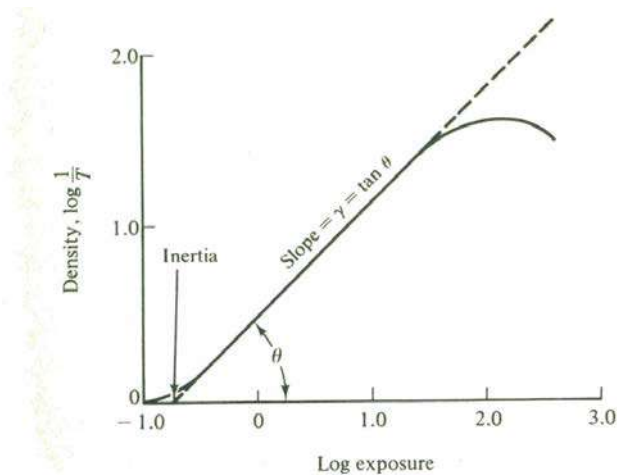


FIGURE 4-14 Typical photographic emulsion characteristic (H and D) curve.

Detección fotoeléctrica

En lugar de utilizar un solo sistema de detección (placa fotográfica) se utilizan una serie de fotomultiplicadores. Siendo necesario un gran número de ellos lo cual le da menos versatilidad que los espectrógrafos y lo hace más costoso. Sin embargo son más precisos y por ello más convenientes que los espectrógrafos ya que el error cuantitativo en el sistema de detección de placa fotográfica es de 1%-2% bajo condiciones favorables. La detección fotoeléctrica es capaz de dar una precisión tan buena como 0,5% o mejor.

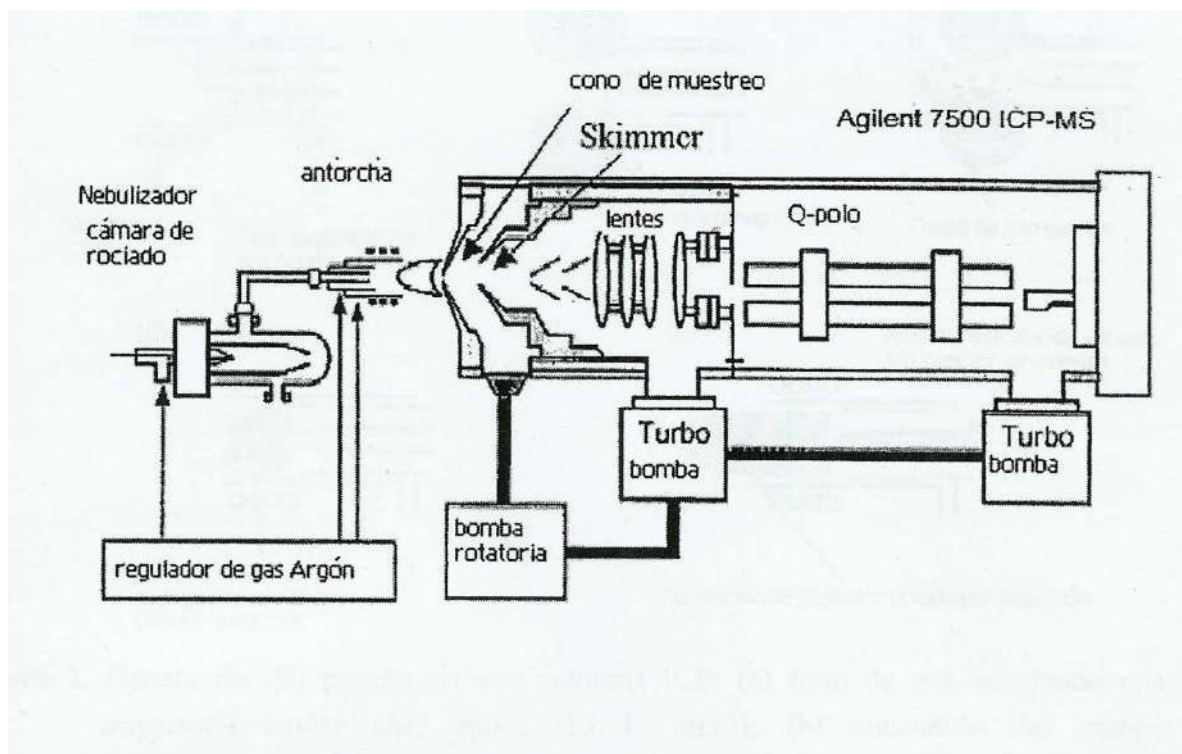
Para trabajos no rutinarios se prefiere el análisis por placa fotográfica ya que se tiene un registro permanente.

Tabla de detección de metales

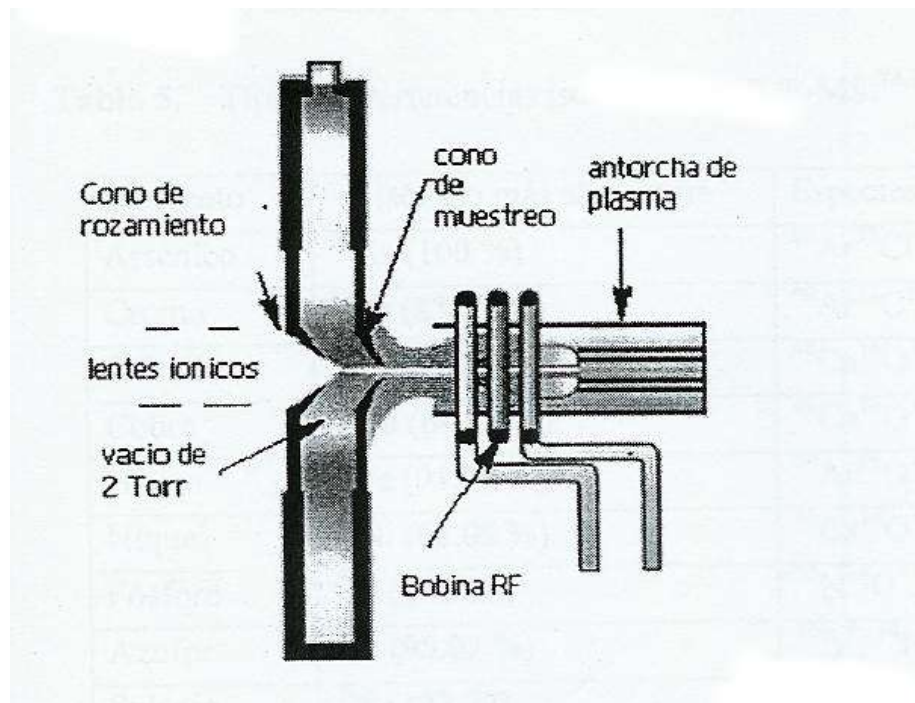
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|-----|-----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | |
| K | 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 | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po* | At* | Rn* |
| Fr* | Ra* | Ac* | Rf* | Ha* | | | | | | | | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="text-align: center;">Ce</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Pr</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Nd</div><div style="text-align: center;">Pm*</div><div style="text-align: center;">Sm</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Eu</div><div style="text-align: center;">Gd</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Tb</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Dy</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Ho</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Er</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Tm</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Yb</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Lu</div></div> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Th</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">Pa</div><div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">U</div><div style="text-align: center;">Np*</div><div style="text-align: center;">Pu*</div><div style="text-align: center;">Am*</div><div style="text-align: center;">Cm*</div><div style="text-align: center;">Bk*</div><div style="text-align: center;">Cf*</div><div style="text-align: center;">Es*</div><div style="text-align: center;">Fm*</div><div style="text-align: center;">Md*</div><div style="text-align: center;">No*</div><div style="text-align: center;">Lr*</div></div> | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Fig. 13-22. Elements detectable using a dc arc source. In the range of 2000-9000 Å elements detectable in the $<1 \mu\text{g/g}$ limit are enclosed in heavy solid lines; those in the $1-10 \mu\text{g/g}$ limit are enclosed in solid lines; those in $10-100 \mu\text{g/g}$ range enclosed in dashed lines; and those in the $100-1000 \mu\text{g/g}$ range are circled. Elements identified with an asterisk occur only as radioactive isotopes.

Esquema del espectrómetro ICP-MS con cuadropolo como analizador de masas



Esquema de la interfase ICP-MS



Espectro de masas de un ICP-MS

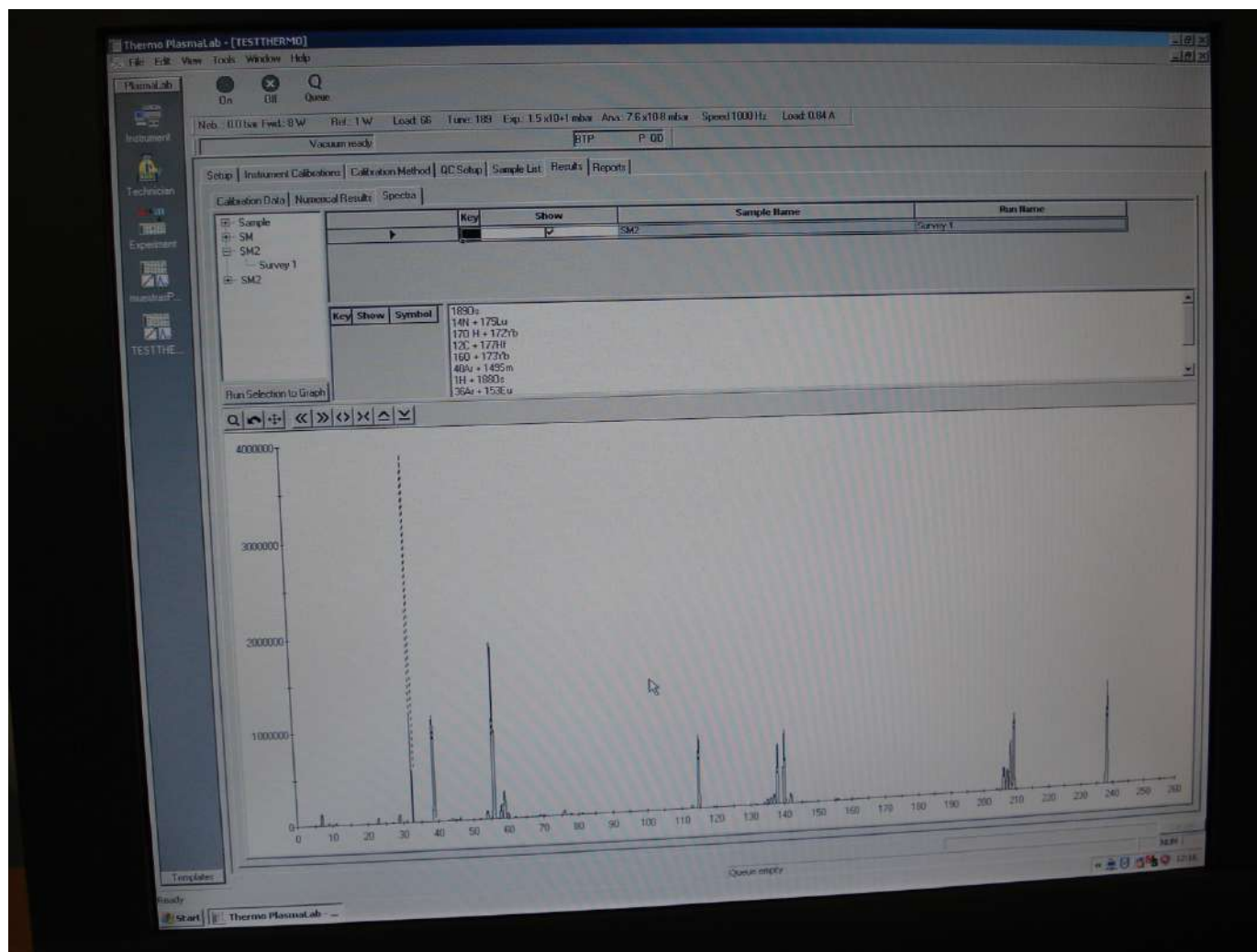


Tabla 7 Los isótopos monitoreados, límites de detección (LD), valores certificados y resultados de determinación de elementos en material certificado NIST 1643d. (No se presentan resultados analíticos para Hg, Th, U, ya que estos elementos no fueron certificados en el material de referencia).

| Isótopo monitoreado | LD, ng l ⁻¹ | Análisis de material de referencia | |
|---------------------|------------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| | | Valor certificado, µg l ⁻¹ | Encontrado, µg l ⁻¹ |
| ⁵¹ V | 3.4 | 35.1 ± 1.4 | 34.7 ± 1.2 |
| ⁵² Cr | 8.4 | 18.5 ± 0.2 | 18.2 ± 0.3 |
| ⁵⁵ Mn | 4.4 | 37.7 ± 0.8 | 38.0 ± 0.9 |
| ⁵⁹ Co | 4.0 | 25.0 ± 0.6 | 22.2 ± 1.1 |
| ⁶⁰ Ni | 51 | 58.1 ± 2.7 | 60.3 ± 1.9 |
| ⁶³ Cu | 51 | 20.5 ± 3.8 | 20.2 ± 1.6 |
| ⁶⁶ Zn | 150 | 72.5 ± 0.7 | 72.9 ± 0.6 |
| ⁷⁵ As | 12 | 56.0 ± 0.7 | 53.9 ± 1.3 |
| ⁸² Se | 220 | 11.4 ± 0.2 | 9.94 ± 2.2 |
| ⁹⁵ Mo | 15 | 113 ± 2 | 115 ± 3 |
| ¹⁰⁹ Ag | 1.7 | 1.27 ± 0.06 | 1.15 ± 0.07 |
| ¹¹⁴ Cd | 3.1 | 6.47 ± 0.4 | 6.37 ± 0.2 |
| ¹²¹ Sb | 6.6 | 54.1 ± 1.1 | 55.9 ± 0.9 |
| ¹³⁷ Ba | 41 | 507 ± 9 | 503 ± 6 |
| ²⁰⁰ Hg | 65 | - | - |
| ²⁰⁵ Tl | 0.9 | 7.28 ± 0.25 | 7.80 ± 0.70 |
| ²⁰⁸ Pb | 44 | 18.2 ± 0.6 | 19.3 ± 0.8 |
| ²³² Th | 0.6 | - | - |
| ²³⁸ U | 1.2 | - | - |

Tabla 5. Típicas interferencias isobáricas en ICP-MS ^{73,74,76}.

| Elemento | Isótopo más abundante | Especies interferentes |
|----------|---|--|
| Arsenico | ⁷⁵ As (100 %) | ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ |
| Cromo | ⁵² Cr (83.79 %) | ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ |
| Cobalto | ⁵⁹ Co (100 %) | ⁴² Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴³ Ca ¹⁶ O ⁺ |
| Cobre | ⁶³ Cu (69.17 %) | ⁴⁶ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ |
| Hierro | ⁵⁶ Fe (91.75 %) | ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺ , ²³ Na ³⁵ Cl ⁺ |
| Níquel | ⁵⁸ Ni (68.08 %) | ⁴² Ca ¹⁶ O ⁺ |
| Fósforo | ³¹ P (100 %) | ¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺ , ¹² CH ₃ ¹⁶ O ⁺ , ⁶² Ni ²⁺ |
| Azufre | ³² S (95.02 %) | ¹⁶ O ₂ ⁺ , ¹⁴ N ¹⁸ O ⁺ , ¹⁵ N ¹⁶ OH ⁺ |
| Selenio | ⁷⁸ Se (23.77) ⁸⁰ Se (49.61) ⁸² Se (8.73) | ⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ³¹ P ₂ ¹⁶ O ⁺ ⁴⁰ Ar ₂ ⁺ , ⁷⁹ BrH ⁺ ⁴⁰ Ar ₂ H ₂ ⁺ , ¹² C ³⁵ Cl ₂ ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₃ ⁺ , ⁸² Kr ⁺ , ⁸¹ BrH ⁺ , ⁶⁵ Cu ¹⁷ O ⁺ , ⁶⁴ Zn ¹⁸ O ⁺ , ⁶⁸ Zn ¹⁴ N ⁺ |

Aplicaciones

- La siguiente es una lista muy resumida de aplicaciones de la espectroscopía de emisión a diferentes materiales.
- 1. Análisis de material cerámico y trazas de éste.
- 2. Control de impurezas en ácidos y reactivos de alta pureza.
- 3. Metales y trazas.
- 4. Aluminio para trazas de cobalto.
- 5. Grafito, trazas de Co, Ni, Mo y W.
- 6. Combustibles nucleares, tierras raras.
- 7. Trazas de metales en materiales vítreos como, refractarios, arcillas.
- 8. Trazas de metales en sangre.
- 9. Trazas de Zn, Mn y Mo en dulces.
- 10. Determinación de zinc en Tejido pancreático (usando la Microsonda laser).

El análisis cualitativo de muestras desconocidas es una de las aplicaciones más amplias de la espectroscopía de Emisión. Frecuentemente forma la base para planear un análisis químico completo y el hecho de que solo se requiera una pequeña cantidad de muestra es una gran ventaja de su uso para análisis preliminares.