

# Tema 7.- Espectroscopia de emisión atómica de plasma

---

## **INDICE**

### **1. Generalidades**

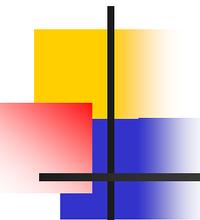
- 1.1. Técnicas espectroscópicas atómicas**
- 1.2. Ventajas de la fuente de plasma**
- 1.3. Ventajas de la AA**
- 1.4. Proceso de excitación-emisión**

### **2. Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)**

- 2.1. Componentes del ICP**
- 2.2. Introducción de la muestra**

### **3. ICP-AES**

- 3.1. Aspectos de plasmas y espectros**
- 3.2. Atomización e ionización de los analitos**
- 3.3. Otras ventajas de las fuentes de plasma**
- 3.4. Espectrómetros ICP-secuencial**
- 3.5. Espectrómetros ICP-multicanal**



# Tema 7.- Espectroscopia de emisión atómica de plasma

---

## **INDICE**

### **4. Plasma de corriente continua (DCP)**

#### **4.1. ICP Vs DCP**

#### **4.2. Espectros de fluorescencia atómica**

### **5. Aplicaciones de las fuentes de plasma en espectroscopia de emisión atómica**

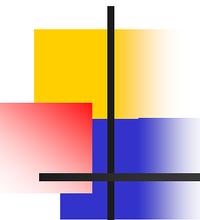
#### **5.1. Elementos susceptibles de determinación**

#### **5.2. Selección de la línea analítica**

#### **5.3. Curvas de calibrado**

#### **5.4. Límites de detección**

#### **5.5. Interferencias**



## Tema 7.- Espectroscopia de emisión atómica de plasma

---

### **INDICE**

#### **6. Espectroscopia de emisión con fuentes de arco y chispa**

**6.1. Tipos de muestra y manipulación**

**6.2. Electrodo**

**6.3. Instrumentos para la espectroscopia con fuentes de arco y chispa**

**6.4. Espectroscopia de emisión con fuentes de arco**

**6.5. Aplicaciones de la espectroscopia con fuentes de chispa**

#### **7. Espectrometría de masas atómicas (ICP-MS)**

**7.1. Detectores para espectrometría de masas**

**7.2. Analizadores de masas**

**7.3. Instrumentos para ICP-MS**

**7.4. Características analíticas de los sistemas ICP-MS**

**7.5. Espectros de masas atómicas y ópticos**

**7.6. Interferencias en ICP-MS**

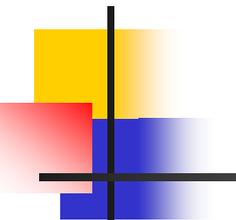
**7.7. Análisis Semicuantitativo**

**7.8. Análisis cuantitativo y dilución isotópica**

# 1.1. Técnicas espectroscópicas atómicas

## Clasificación de los métodos de espectroscopia atómica

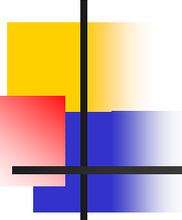
Método de atomización	Temperaturas de atomización (°C)	Tipo de espectroscopia	Técnica
Plasma acoplado inductivamente (ICP)	6000-8000	Emisión	Espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)
Llama	1700-3150	Absorción	Espectroscopia de absorción atómica (AES)
		Emisión	Espectroscopia de emisión atómica (AAS)
		Fluorescencia	Espectroscopia de fluorescencia atómica (AFS)
Electrotérmico	1200-3000	Absorción	AAS electrotérmica
		Fluorescencia	AFS electrotérmica
Plasma de corriente continua	5000-10000	Emisión	Espectroscopia de plasma de corriente continua
Arco eléctrico	3000-8000	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de arco
Chispa eléctrica	Varía con el tiempo y la posición	Emisión	Espectroscopia de emisión de fuente de chispa



## 1.2. Ventajas de la fuente de plasma

---

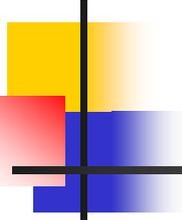
- Espectrometría de emisión (AES)
  - llama, plasma, arco y chispa ofrece
- Ventajas frente a FAAS y ETAS:
  - Temperaturas más elevadas
    - Menor interferencia entre elementos
  - Buenos espectros de emisión para la mayoría de los elementos en unas mismas condiciones de excitación
    - **ANÁLISIS MULTIELEMENTAL**
  - Las llama es menos ventajosa frente al plasma
    - Las condiciones óptimas de excitación varían mucho de un elemento a otro
    - se necesitan altas temperaturas para la excitación de algunos elementos y bajas para otros
    - la región de la llama que permite obtener intensidades óptimas de la línea analítica es distinta de un elemento a otro



## 1.2. Ventajas de la fuente de plasma

---

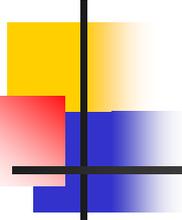
- Atomización con plasma es más energética
  - permiten la determinación de bajas concentraciones de elementos que tienden a formar **compuestos refractarios**
    - compuestos muy resistentes a la descomposición térmica
    - óxidos de boro, fósforo, wolframio, uranio, circonio y niobio
- Permiten la determinación de no metales como Cl, Br, I y S
- Intervalos lineales de concentración de varias decenas de ordenes de magnitud
  - a diferencia de los métodos de absorción que solo abarcan dos o tres órdenes
- Los espectros de emisión con plasma, arco o chispa con frecuencia son muy complejos
  - constituidos por cientos, o incluso miles, de líneas
  - Muy ventajoso para información cualitativa, aunque aumenta la probabilidad de interferencias espectrales en el análisis cuantitativo
- La espectroscopia de plasma, arco y chispa requiere equipos ópticos de mayor resolución y más caros que los de absorción atómica de llama o electrotérmica



## 1.3. Ventajas de la AA

---

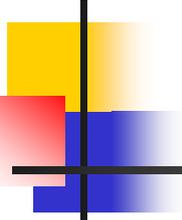
- Entre las ventajas de los procedimientos de absorción atómica están:
  - El uso de equipos más simples
  - Menores costes de operación
  - Mayor precisión
  - Requieren menor habilidad en el laboratorio
- Los métodos de absorción y de emisión atómica son complementarios



## 1.4. Proceso de excitación-emisión

---

- Atomizadores de plasma
  - transforman los componentes de las muestras en átomos o iones elementales sencillos
  - excitan una parte de estas especies a estados electrónicos superiores
- La rápida relajación de las especies excitadas va acompañada de la producción de espectros de líneas UV-vis
  - útiles para el análisis cualitativo y cuantitativo
- Tipos de plasma:
  - plasma de acoplamiento inductivo (ICP)
  - plasma de corriente continua (DCP)
  - plasma inducido por microondas (MIP)



# 1.4. Proceso de excitación-emisión

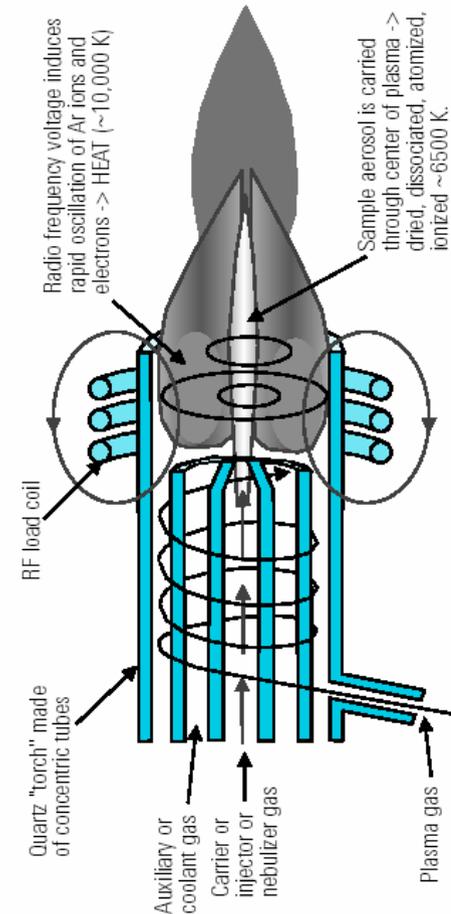
---

- Plasma
  - mezcla gaseosa conductora de la electricidad (generalmente Ar)
  - contiene una concentración significativa de cationes y electrones
    - la concentración de ambos está equilibrada de manera que la carga neta se aproxima a cero
- Los iones de Ar y los electrones son las principales especies conductoras,
  - También los cationes de la muestra pero en menor cantidad
- Los iones de argón en un plasma
- son capaces de absorber la suficiente energía de una fuente externa como para mantener la T a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente
- La temperatura puede llegar a ser de 10.000 K

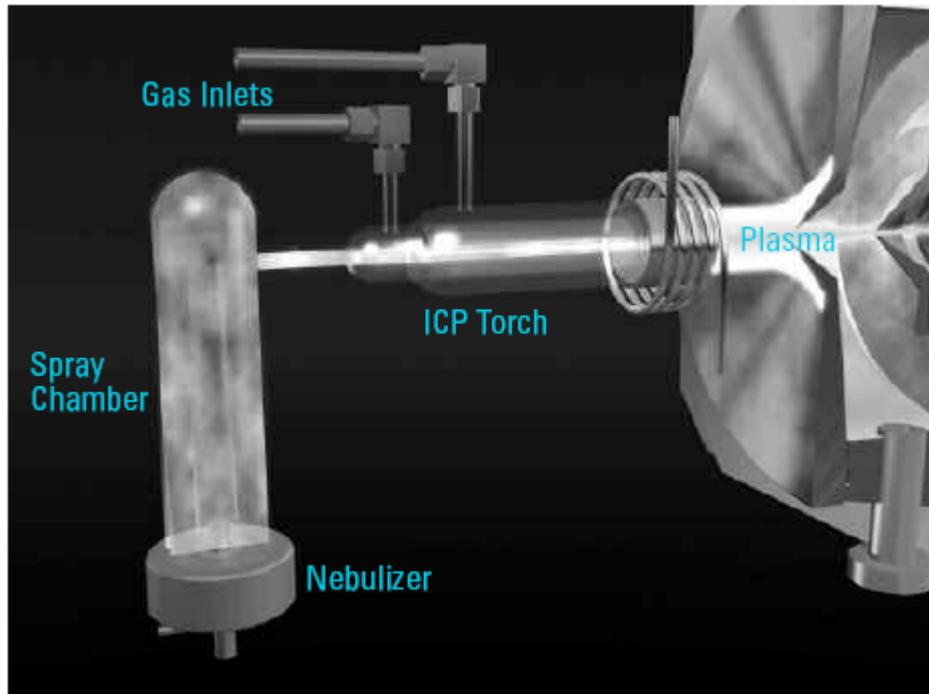
## 2. Plasma de acoplamiento inductivo (ICP)

Fuente de plasma de  
acoplamiento  
inductivo: *antorcha*

- Tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón
- Dependiendo del diseño de la antorcha
  - velocidad de consumo total de argón de 5 a 20 L/min
- El diámetro del tubo más grande es de aproximadamente 2,5 cm
- Rodeando la parte superior de este tubo se encuentra una **bobina de inducción**, refrigerada por agua, que esta alimentada por un **generador de Rf**, capaz de producir una potencia de 0,5 a 2 kW a unos 27 o 41 MHz
- La ionización del Ar se inicia por medio de una chispa que proviene de una bobina
  - Los iones resultantes y sus electrones asociados interactúan con el campo magnético oscilante (indicado como H en la Figura) producido por la bobina de inducción
  - Los iones y los electrones dentro de la bobina se mueven en trayectorias circulares



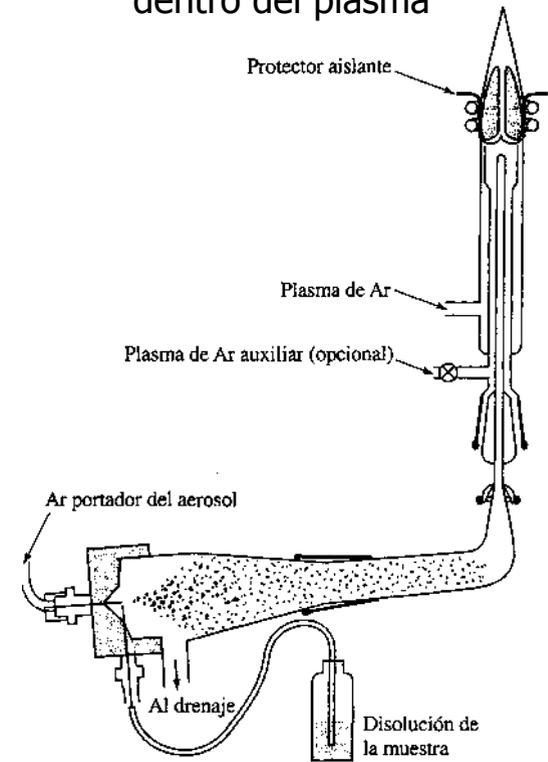
## 2.1. Componentes del ICP



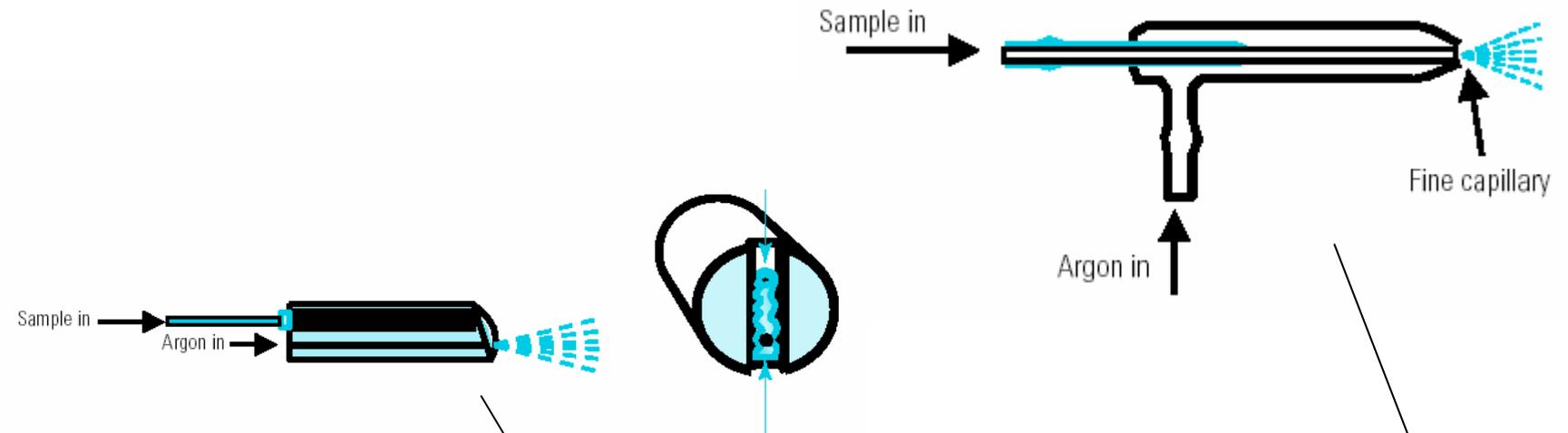
## 2.2. Introducción de la muestra

- Las muestras se introducen dentro de la antorcha mediante un flujo de Ar de 0,3 a 1,5 L/min a través del tubo central de cuarzo
- Métodos de introducción:
  - Nebulización: lo más habitual
  - Ablación láser o de chispa
  - Vaporización electrotérmica
  - Nebulización de suspensiones sólidas "slurry"
  - Descarga luminiscente
- Con frecuencia, la mayor fuente de ruido en un método ICP se produce en la etapa de introducción de muestra

**Nebulizador de flujo cruzado:** Mediante una corriente de Ar, y las gotitas finamente divididas resultantes se introducen dentro del plasma

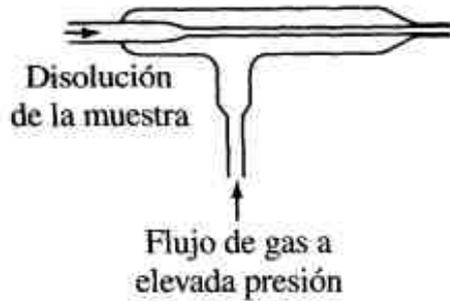


# Nebulizadores

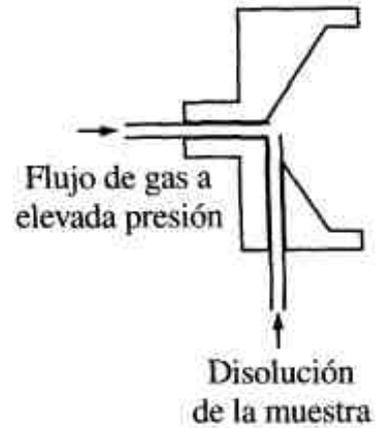


	BABINGTON	MICRO FLOW	CONCENTRIC
Aerosol efficiency	Medium	Excellent	Good
Dissolved solid tolerance	Excellent	Medium	Good
Self-aspiration	No	Yes	Yes

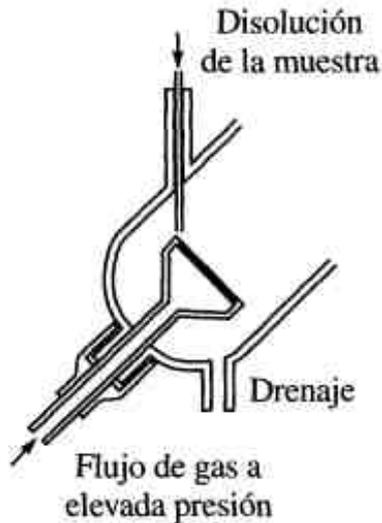
# Tipos de nebulizadores



(a)



(b)

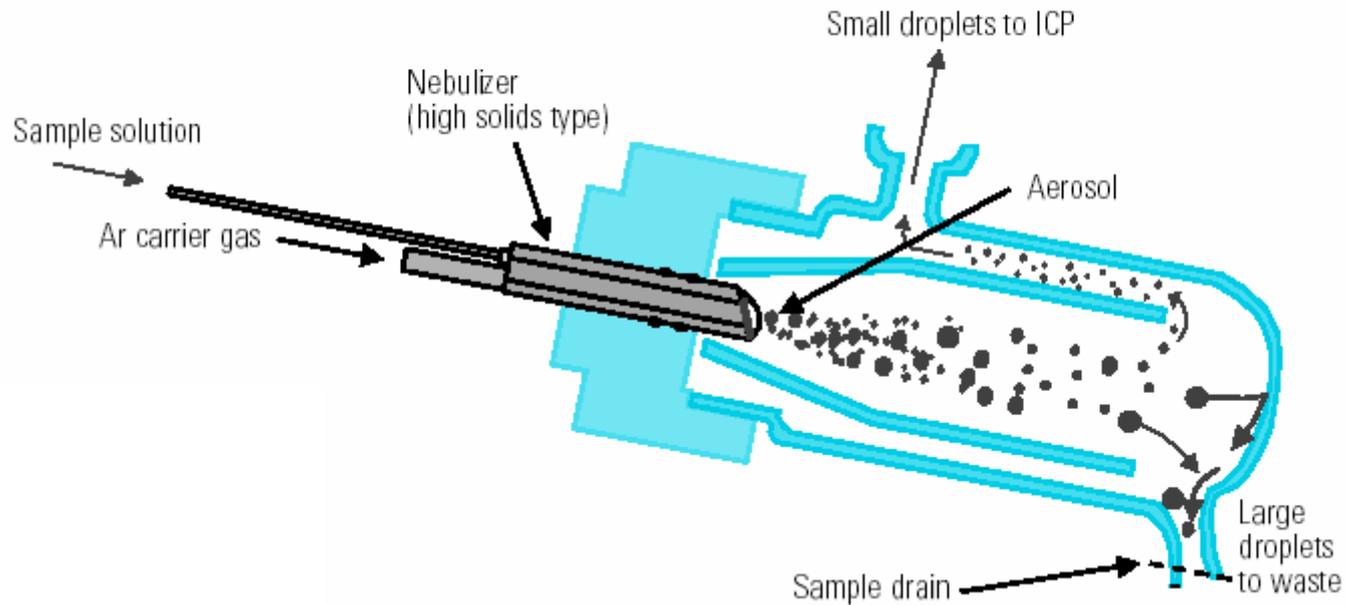


(c)



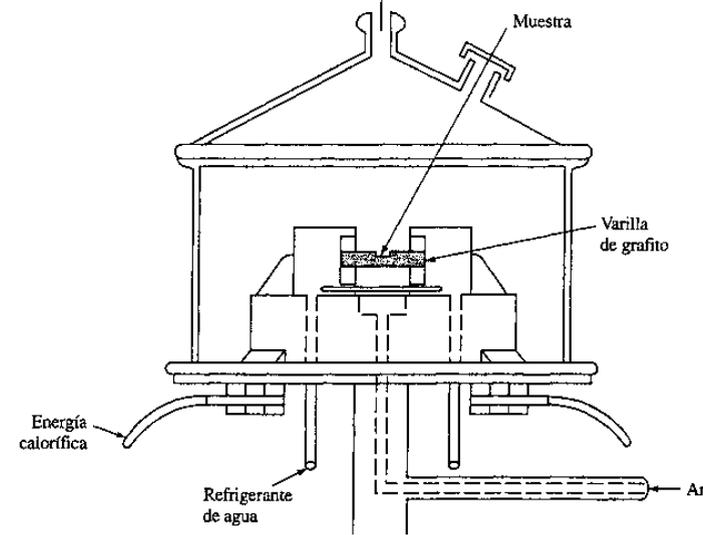
(d)

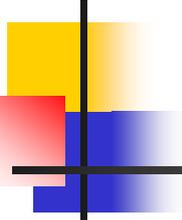
# Spray Chamber



# Vaporización electrotérmica

- Muestras líquidas y sólidas
- La muestra se vaporiza en un horno similar a los descritos para la atomización
  - Sin embargo, para las aplicaciones de plasma, el horno se utiliza *únicamente* para la *introducción de la muestra* y no para la *atomización*
- La vaporización se produce sobre una barra de grafito abierta
- El vapor se conduce hasta la antorcha de plasma mediante un flujo de Ar
- La señal observada consta de un pico fugaz semejante a los picos obtenidos en absorción atómica electrotérmica
- Ventajas
  - poder analizar micromuestras
  - bajos límites de detección, a la vez que mantiene el amplio intervalo lineal de trabajo
  - ausencia de interferencias
  - aptitud para el análisis multielemental del ICP.

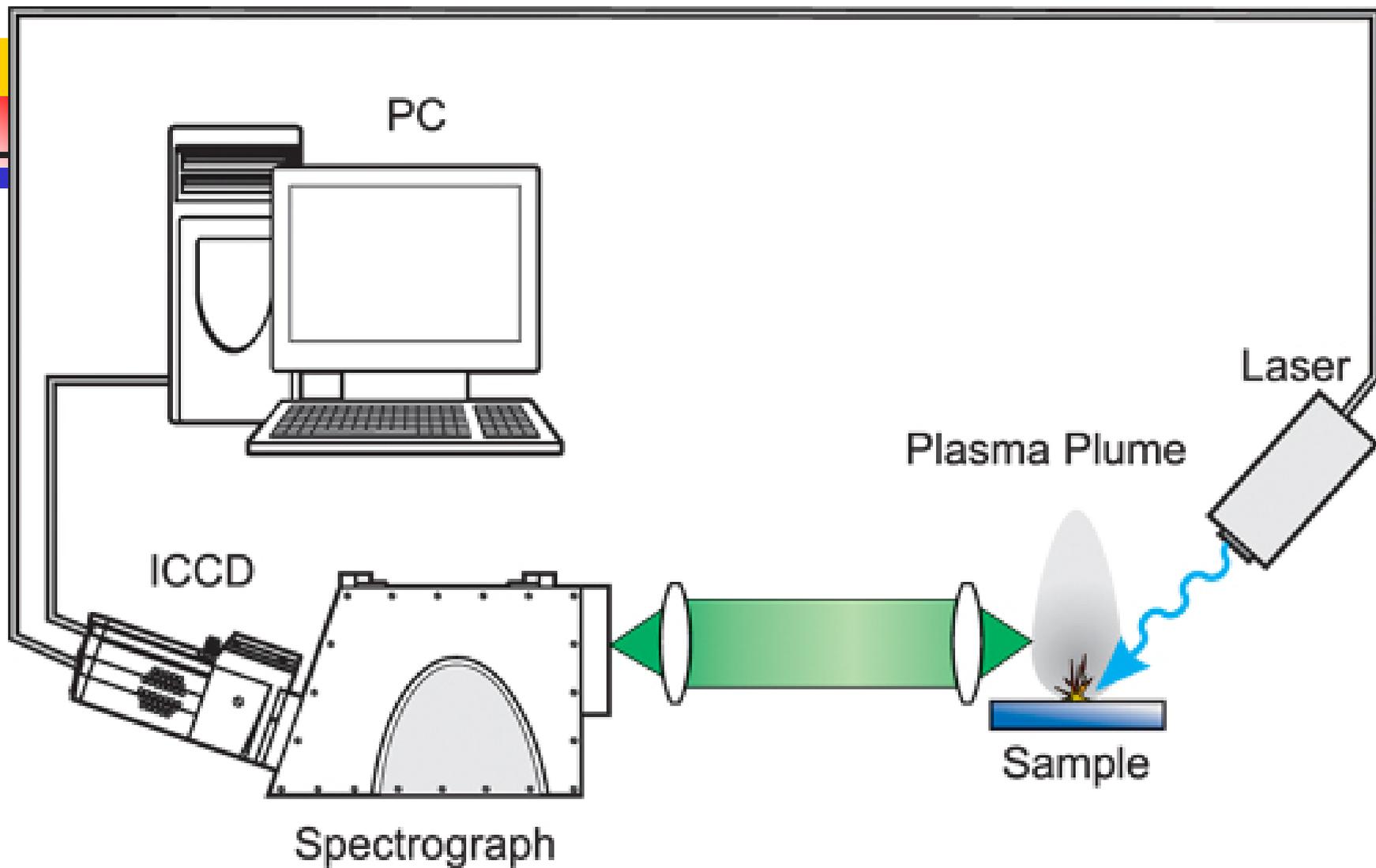


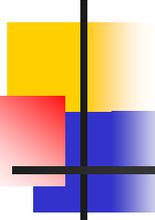


# Ablación

---

- Se produce una nube de vapor y partículas sólidas por la interacción de la muestra con:
  - Un arco eléctrico
  - Una chispa eléctrica
  - Un haz láser
- El plasma que se origina con la ablación se estudia mediante espectroscopia de emisión





# Ablación láser

---

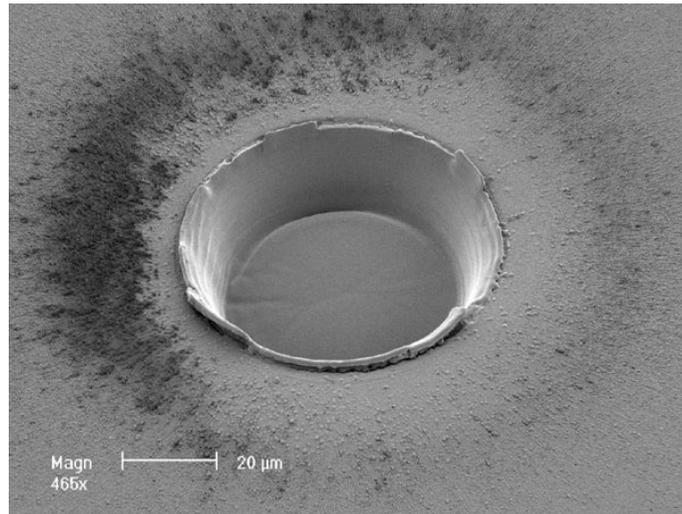
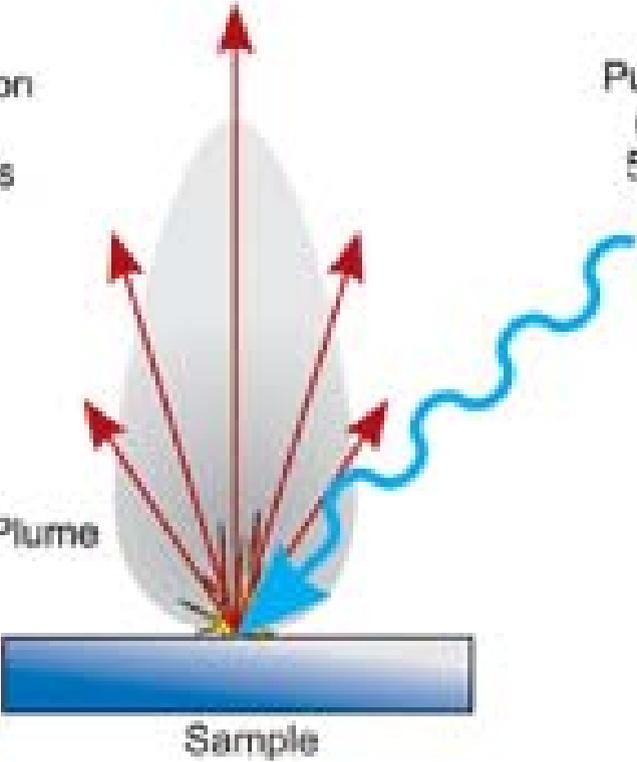
- La mayoría utiliza un cristal de aluminio-itrio granate dopado con neodimio (Nd:YAG) para generar una radiación de alta intensidad y  $\lambda$  4 o 5 veces mayor que en UV
- La radiación incide en la cámara de ablación por donde pasa una purga de He o Ar
- Calienta rápidamente la muestra
- El aerosol se transporta al ICP
- CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS:
  - Para muestras sólidas
  - Mínimo tratamiento de muestra
  - Se reducen interferencias poliatómicas en ICP-MS
    - Plasma seco



Plasma Emission  
into  
 $2\pi$  Steradians

Pulsed Laser  
(Typically  
5ns Pulse,  
1064nm)

Plasma Plume



## 3. ICP-AES

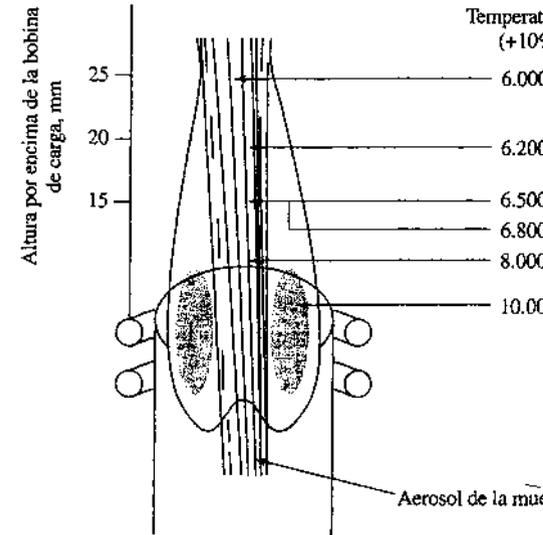
### 3.1. Aspectos de plasmas y espectros

#### ■ NÚCLEO:

- no transparente, blanco brillante y muy intenso, coronado por una cola en forma de llama
- origina en una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del Ar
  - proviene aparentemente de la recombinación de los electrones con el argón y otros iones

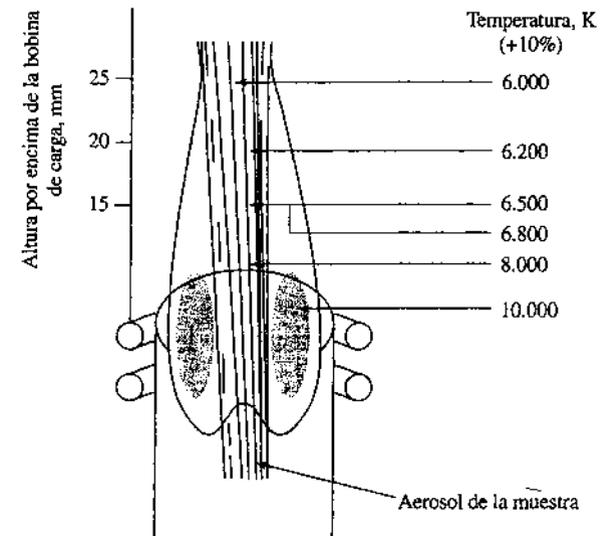
#### ■ Entre 10 y 30 mm por encima del núcleo

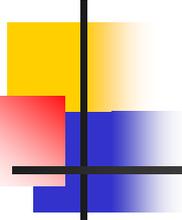
- la emisión continua se desvanece y el plasma es óptimamente transparente
- Las observaciones espectrales por lo general se hacen en esta zona
- la radiación de fondo esta libre de las líneas del Ar y resulta adecuada para el análisis.
- Muchas de las líneas analíticas más sensibles en esta zona del plasma provienen de  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^+$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ .



## 3.2. Atomización e ionización de los analitos

- En el momento en que los átomos de la muestra alcanzan el punto de observación
  - habrán permanecido unos 2 ms a T 4.000-8.000 K.
  - 2-3 veces tiempos y T de la llama más calorífica (acetileno/óxido nitroso)
  - La atomización es más completa
- Los efectos de **interferencia por ionización** son pequeños o inexistentes
  - la concentración de electrones que provienen de la ionización del Ar es grande, comparada con la que resulta de la ionización de los componentes de la muestra



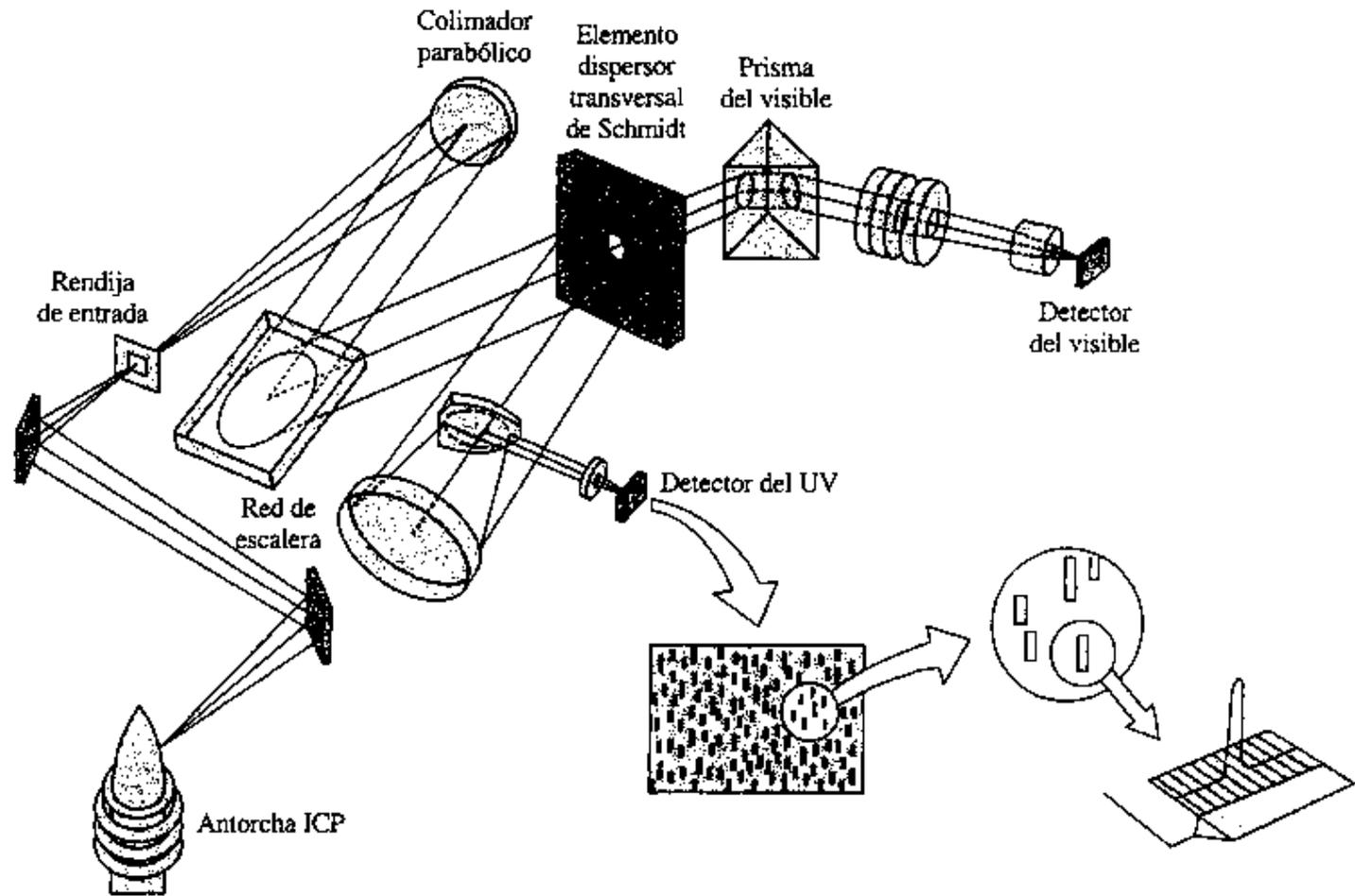


## 3.3. Otras ventajas de las fuentes de plasma

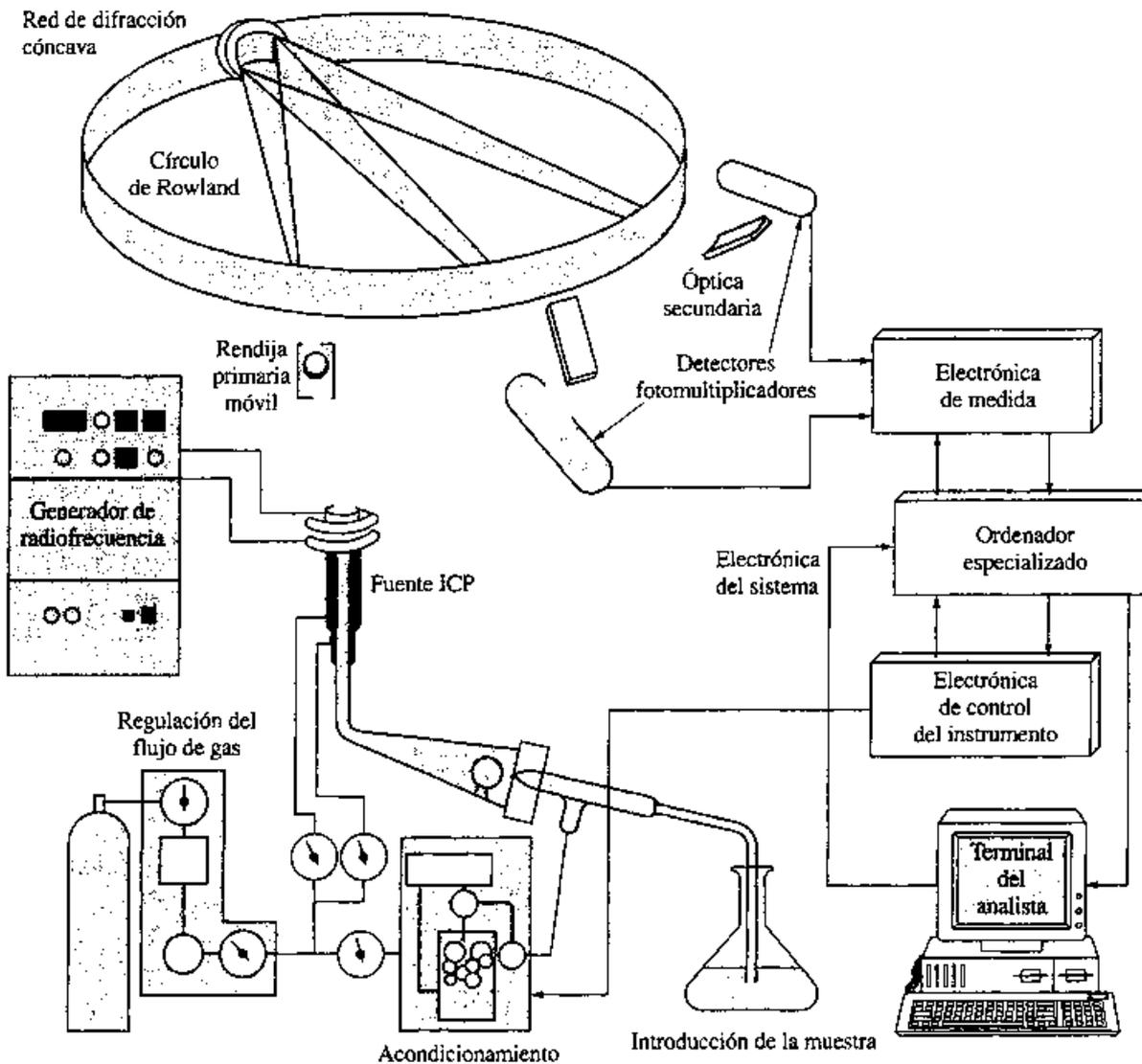
---

- La atomización se produce en un medio inerte desde el punto de vista químico
  - tiende a aumentar el tiempo de vida del analito al evitar la formación de óxidos
- Además, y a diferencia del arco, la chispa y la llama, la temperatura en la sección transversal del plasma es relativamente uniforme
  - no se producen efectos de **autoabsorción**
    - El centro de la llama está más caliente que el exterior por lo que los átomos no excitados del exterior absorben radiación emitida por los de la parte central
  - No se produce **autoinversión**
    - En situaciones extremas se produce desdoblamiento de picos
- Se obtienen curvas de calibrado lineales que cubren varios ordenes de magnitud de concentración del analito

# 3.4. Espectrómetros ICP- Secuencial

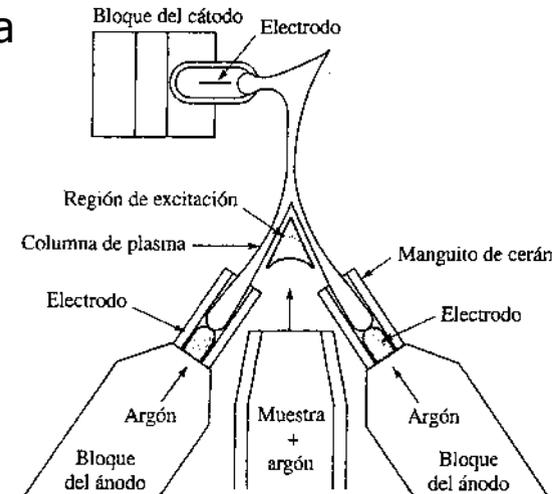


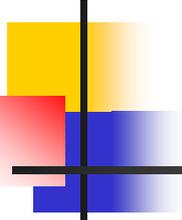
# 3.5. Espectrómetros ICP- Multicanal



## 4. Plasma de corriente continua (DCP)

- No se empezó a utilizar hasta los 60
  - se diseñan fuentes que compiten con las de llama y plasma de acoplamiento inductivo en términos de reproducibilidad
- Consta de tres electrodos dispuestos en una configuración de Y invertida.
- Un ánodo de grafito se localiza en cada brazo de la Y y un cátodo de wolframio en la base invertida
- El Ar fluye desde los dos bloques anódicos hacia el cátodo
- El chorro de plasma se forma al contactar momentáneamente el cátodo con los ánodos
  - Se ioniza el Ar y se desarrolla una corriente ( $\approx 14$  A) que genera iones adicionales que mantienen la corriente indefinidamente

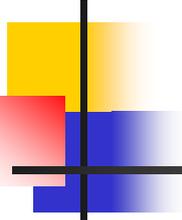




## 4.1. ICP Vs DCP

---

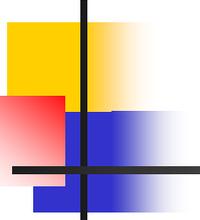
- La T en el núcleo es de unos 10.000 K y en la zona de observación, de 5.000 K
- La muestra se aspira dentro del área entre los dos brazos de la Y, donde se atomiza, excita y examina
- Los espectros tienden a tener menos líneas que los producidos por un plasma de acoplamiento inductivo
- La sensibilidad es 1 orden de magnitud peor que con ICP
- La reproducibilidad es semejante
- Se requiere bastante menos Ar, y la fuente de alimentación auxiliar es mas sencilla y más barata
- Los electrodos de grafito se han de sustituir cada pocas horas, mientras que la fuente de plasma de acoplamiento inductivo requiere poco o ningún mantenimiento.



## 5. Aplicaciones de las fuentes de plasma

---

- Análisis elemental cualitativo como cuantitativo
- Las fuentes ICP y DCP proporcionan datos analíticos cuantitativos mucho mejores que otras fuentes de emisión
- Gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo y la ausencia de interferencias cuando se trabaja en unas condiciones experimentales apropiadas
- Con respecto a los límites de detección, el funcionamiento del ICP es algo mejor que el del DCP
- Sin embargo, DCP es más barata y su mantenimiento es menor

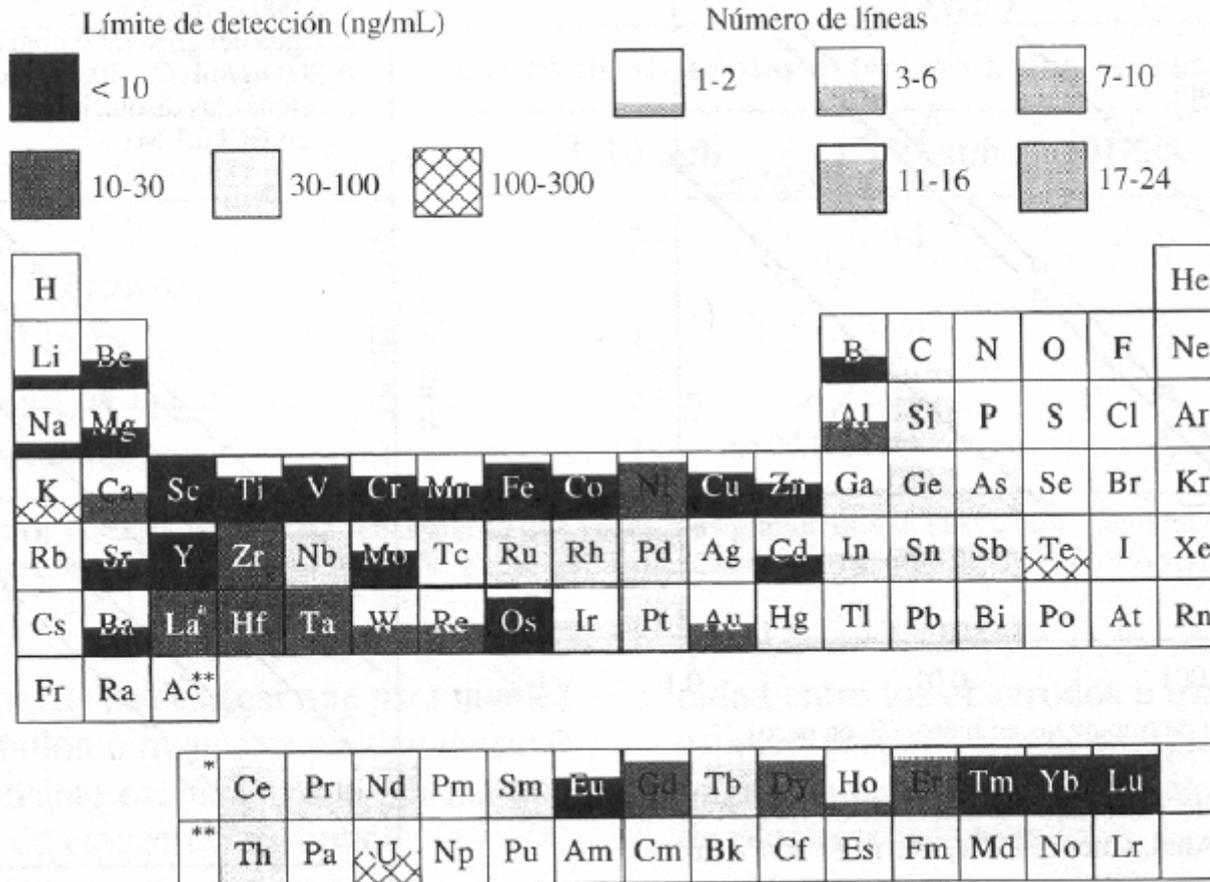


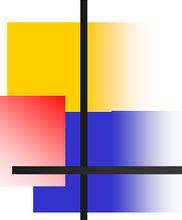
## 5.1. Elementos susceptibles de determinación

---

- Todos los elementos metálicos
- Para la determinación de **B, P, S, N, C** se necesita un espectrómetro de vacío
  - las líneas de emisión de estos elementos se encuentran por debajo de 180 nm (absorben todos los componentes atmosféricos)
- No metales alcalinos:
  - (1) las condiciones de trabajo necesarias no compatibles con otros elementos
  - (2) las líneas más intensas del **Li, K, Rb y Cs** se sitúan en  $\lambda$  del IR cercano
    - problemas de detección con muchos espectrómetros de plasma que están diseñados para la radiación UV
- Debido a estos problemas, la espectroscopia de emisión de plasma generalmente se limita a la determinación de  $\sim 60$  elementos

### Caracterización de la capacidad de detección del ICP-AES





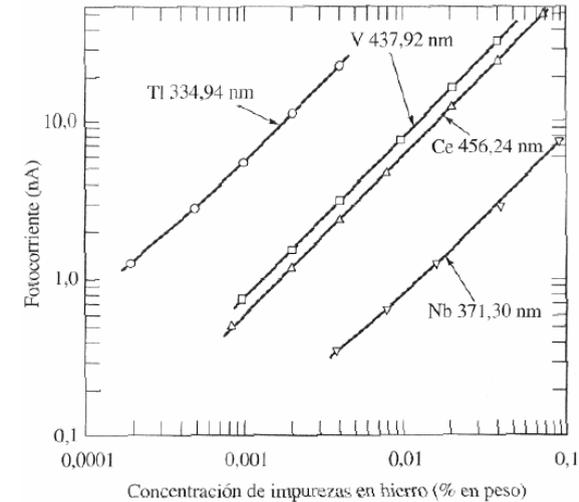
## 5.2. Selección de la línea analítica

---

- La mayoría de los elementos tienen varias líneas significativas que se pueden utilizar para su identificación y cuantificación
- Se puede encontrar en la bibliografía, para más de 70 elementos, información sobre las líneas más significativas, indicando su longitud de onda con tres cifras decimales:
  - As 193.759 nm
  - Cd 228.802 nm  
214.438 nm
  - Cr 267.716 nm
  - Ni 231.604 nm
  - Pb 220.353 nm
  - Sc 424.683 nm
- Generalmente se puede encontrar una línea adecuada para la determinación de cualquier elemento
- La selección dependerá de los elementos que se hallen en la muestra y de la posibilidad de solapamiento de líneas

## 5.3. Curvas de calibrado

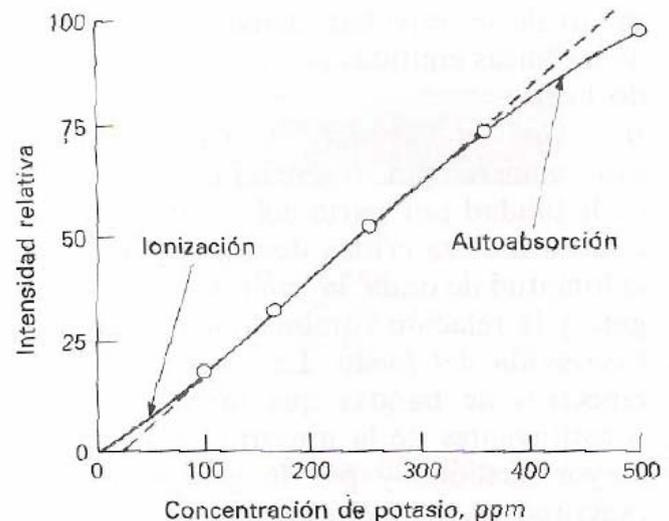
- Representación gráfica de la intensidad de corriente en función de la concentración del analito
- Cuando el intervalo de concentración es grande, se utiliza en su lugar una grafica de log-log.
- Con frecuencia, las curvas de calibrado son lineales, como las dos curvas centrales de la figura
- Sin embargo, se encuentran desviaciones de la linealidad cuando se cubren intervalos grandes de concentración (véase las dos rectas exteriores)



curvas de calibrado típicas para cuatro elementos traza presentes en muestras de acero

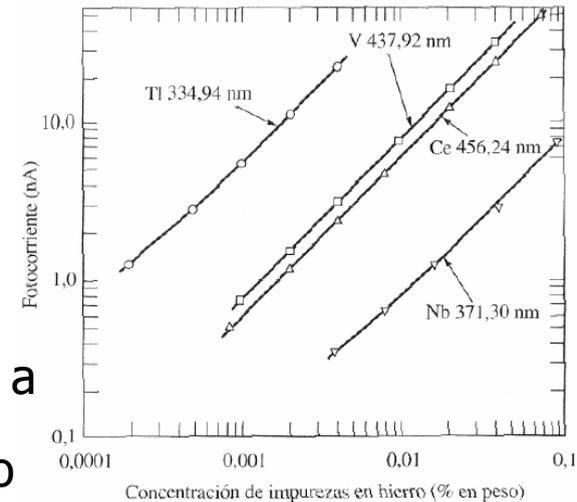
# Pérdida de linealidad de las curvas de calibrado en ICP

- La principal causa de la no linealidad es la autoabsorción
- La autoabsorción solo comienza a ser evidente a elevadas concentraciones del analito y origina que la curva de calibrado se curve hacia el eje de abscisas
- En ICP no se produce autoabsorción



# Pérdida de linealidad de las curvas de calibrado en ICP

- La no linealidad surge también de:
  - correcciones del fondo erróneas
  - respuestas no lineales de los sistemas de detección.
- La no linealidad de las curvas del niobio y del talio a concentraciones bajas son, probablemente, consecuencia de correcciones incorrectas del fondo
- Las desviaciones de la linealidad se alejan siempre del eje que representa la concentración
- Frecuentemente se utiliza un patrón interno en la espectrometría de emisión:
  - El eje de ordenadas de la curva de calibrado representa la relación entre la señal del detector para el analito respecto a la del patrón interno



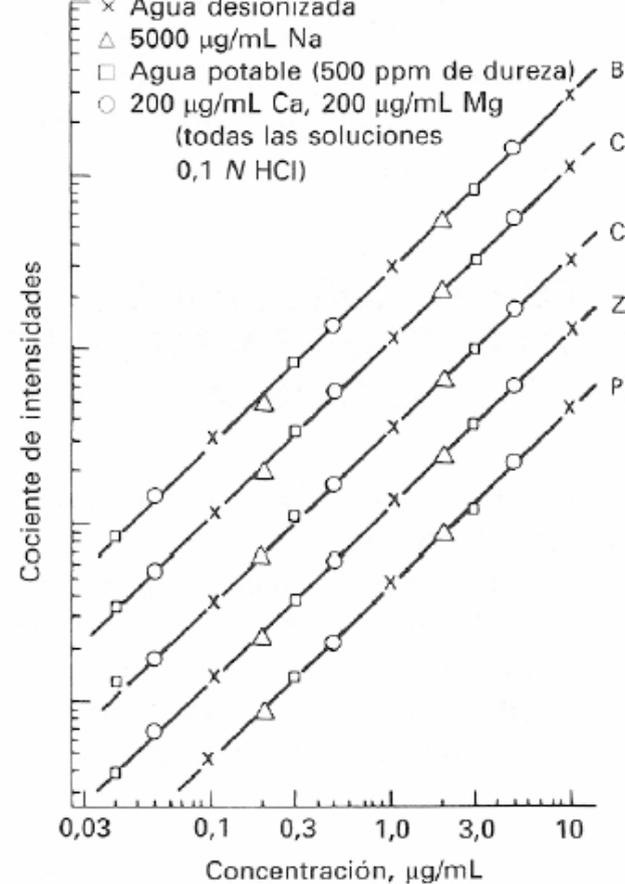
# Calibrado

- Gráfica I/I(patrón)

- Las curvas son todas lineales y cubren un intervalo de concentración de casi tres órdenes de magnitud

- No hay efecto matriz:

- Agua desionizada con patrón y analito
- Disoluciones a concentraciones elevadas de sales: demostración de la inexistencia de interferencias interelementales
- Como en AAS, uno o más patrones deberían introducirse entre muestras para corregir los efectos de deriva instrumental



# Calibrado

- La precisión mejora al recalibrar para corregir deriva
- La precisión se mejora cuando se miden concentraciones elevadas de analito

TABLA 10-2. Efecto de la frecuencia de estandarización sobre la precisión de los datos en ICP\*

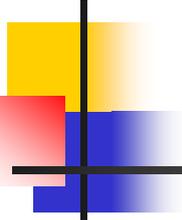
Frecuencia de recalibración, h	Desviación estándar relativa, %			
	Múltiplo de la concentración por encima del límite de detección $10^1$ a $10^2$	$10^2$ a $10^3$	$10^3$ a $10^4$	$10^4$ a $10^5$
0,5	3-7	1-3	1-2	1,5-2
2	5-10	2-6	1,5-2,5	2-3
8	8-15	3-10	3-7	4-8

## 5.4. Límites de detección

- Los LODs con ICP son comparables o mejores que los que proporcionan otros procedimientos espectrales atómicos
- Para niveles de diez partes por billón o menos se pueden detectar más elementos mediante excitación con plasma que con otros métodos de emisión o absorción.

Método	Número de elementos detectado a una concentración de				
	<1 ppb	1-10 ppb	11-100 ppb	101-500 ppb	>500 ppb
Emisión de plasma de acoplamiento inductivo	9	32	14	6	0
Emisión atómica de llama	4	12	19	6	19
Fluorescencia atómica de llama	4	14	16	4	6
Absorción atómica de llama	1	14	25	3	14

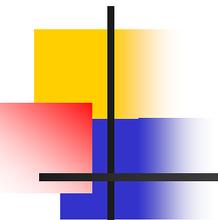
\* Los límites de detección corresponden a una señal que es dos veces más grande que la desviación estándar del ruido de fondo. Datos resumidos con la autorización de V. A. Fassel y R. N. Kniseley, *Anal. Chem.*, **1974**, 46(13), 1111A. Copyright 1974 de la American Chemical Society.



## 5.5. Interferencias

---

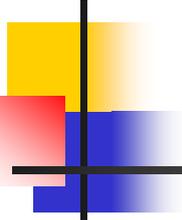
- En las fuentes de plasma, las interferencias químicas y de matriz son significativamente menores que con otros atomizadores
  - Sin embargo, a concentraciones bajas de analito, la emisión de fondo debida a la recombinación de iones de argón con electrones es lo suficientemente intensa como para requerir correcciones cuidadosas.
  - Con los instrumentos monocanal, esta corrección se consigue de forma adecuada a partir de las medidas realizadas a ambos lados del pico.
  - Muchos instrumentos multicanal están equipados con elementos ópticos que permiten correcciones similares.
- Dado que los espectros de **ICP** para muchos elementos son muy ricos en líneas, se producen interferencias espectrales.



## 6. Espectroscopia de emisión con fuentes de arco y chispa

---

- Las espectroscopias con fuentes de arco y de chispa fueron los primeros métodos instrumentales de amplio uso en análisis
- Empezaron a sustituir en los 20s a los métodos gravimétricos y volumétricos clásicos para el análisis elemental
- Los espectros permiten la determinación cualitativa y cuantitativa de elementos metálicos en varios tipos de muestras
  - metales, aleaciones, suelos, minerales y rocas
- Las fuentes de arco y chispa todavía encuentran un uso considerable en análisis cualitativo y semicuantitativo
  - sin embargo, en análisis cuantitativos han sido notablemente desplazados por los métodos de plasma
- En las fuentes de arco y chispa, la excitación de la muestra se produce en el pequeño espacio existente entre un par de electrodos
  - El paso de electricidad entre los electrodos a través de este pequeño espacio proporciona la energía necesaria para atomizar la muestra y producir átomos o iones en estado electrónico excitado



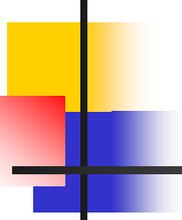
## 6.1. Tipos de muestra y manipulación de la muestra

---

- Actualmente, los métodos con fuentes de arco o de chispa se aplican principalmente al **análisis elemental de muestras sólidas**, ya que las muestras líquidas o gaseosas se manipulan mucho mejor por espectrometría de emisión de plasma

### Muestras metálicas

- Si la muestra es un metal o una aleación, uno o ambos electrodos se pueden preparar fresando, torneando o vertiendo el metal fundido en un molde
- Idealmente, al electrodo se le dará la forma de una varilla cilíndrica de 3 a 6 mm de diámetro y con uno de sus extremos de forma cónica.
- Para algunas muestras, es más conveniente emplear la superficie plana pulimentada de un trozo grande del metal como uno de los electrodos y tomar una varilla de grafito o de metal como el otro.
- Cualquiera que sea la forma final de la muestra se debe procurar evitar la contaminación de la superficie durante su preparación.



## 6.1. Tipos de muestra y manipulación de la muestra

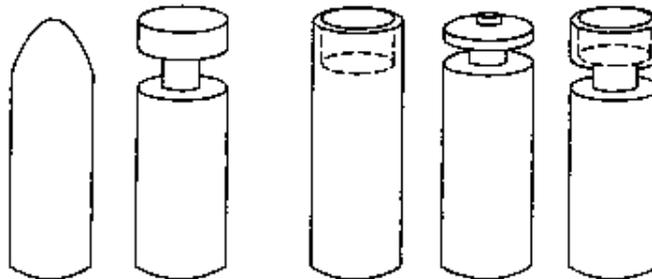
---

### **Muestras sólidas no metálicas**

- La muestra se coloca a menudo sobre un electrodo cuyo espectro de emisión no interfiera en el análisis. Los electrodos de carbono son ideales para muchas aplicaciones.
- El carbono puede obtenerse con una pureza muy elevada, es un buen conductor, posee una buena resistencia al calor y se moldea fácilmente

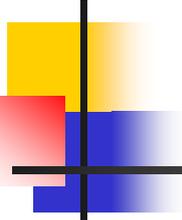
## 6.2. Electrodo

- Los fabricantes ofrecen electrodos de carbono de muchos tipos, tamaños y formas
- Uno de los electrodos tiene forma cilíndrica con un pequeño cráter abierto en uno de los extremos, en el cual se introduce la muestra finamente pulverizada.
- El otro electrodo es, en general, una varilla de carbono de forma cónica, con la punta ligeramente redondeada.
- Esta configuración proporciona el arco o la chispa más estables y reproducibles



Contraelectrodos

Electrodos para  
contener la muestra



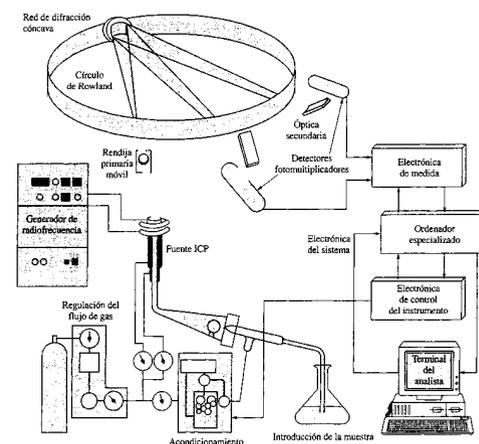
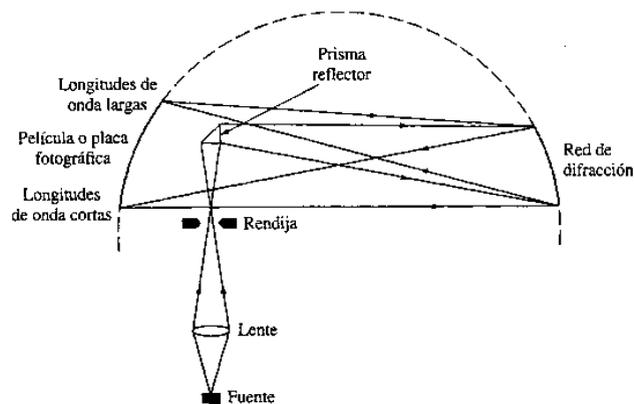
# Otras formas de preparar los electrodos

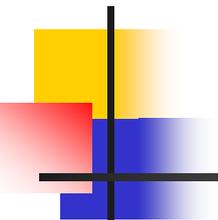
---

- Otro método que se usa con frecuencia para la atomización de muestras pulverizadas consiste en:
  - la compactación (*briquetting*)
  - O peptización: formación de gránulos esféricos o cilíndricos: (*pelleting*) de la muestra
- La muestra finamente triturada se mezcla con una cantidad relativamente grande de polvo de grafito, cobre u otra sustancia conductora y compresible
- La mezcla resultante se comprime a elevada presión para darle la forma de un electrodo

## 6.3. Instrumentos para la espectroscopia con fuentes de arco y de chispa

- Las fuentes de arco y de chispa, debido a su inestabilidad, requieren integrar las señales de emisión durante al menos 20 s, y a menudo, durante un minuto o más, para obtener datos analíticos reproducibles
  - el empleo de espectrómetros secuenciales no es práctico para la mayoría de las aplicaciones → instrumentos multicanal simultáneos
- Se han aplicado dos tipos de instrumentos multicanal a la espectroscopia de arco y de chispa:
  - (1) espectrógrafos
  - (2) espectrómetros multicanal

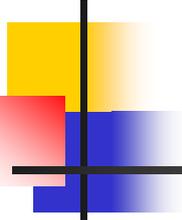




## 6.4. Espectroscopia de emisión con fuente de arco

---

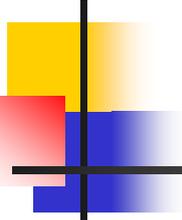
- La fuente de arco usual esta constituida por
  - un par de electrodos de grafito o de metal separados unos pocos milímetros
- El arco se enciende mediante una chispa de baja intensidad de corriente
  - provoca la formación momentánea de iones que transforman en conductor el espacio entre los electrodos
  - una vez iniciado el arco, la ionización térmica mantiene la corriente.
- Alternativamente, puede iniciarse el arco juntando los electrodos para producir el calor necesario para la ionización; luego, se separan a la distancia deseada



# Características de las fuentes de arco

---

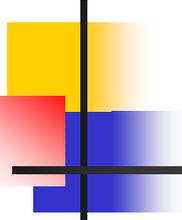
- La electricidad se produce en un arco mediante el movimiento de los electrones y los iones que se forman por ionización térmica
- La elevada T que se produce es el resultado de la resistencia de los cationes a este movimiento en el espacio donde se produce el arco
  - La T del arco depende de la composición del plasma, que a su vez depende de la velocidad de formación de partículas atómicas a partir de la muestra y de los electrodos
- Los espectros obtenidos en un típico arco son ricos en líneas intensas en el caso de átomos
- Contienen un número menor de líneas en el caso de especies iónicas
- Las colecciones de datos de líneas espectrales, llevan al lado de las longitudes de onda los símbolos I, II y III para indicar la fuente de la línea: átomo neutro, ion con una sola carga e ion con dos cargas, respectivamente



# Bandas espectrales debidas al cianógeno

---

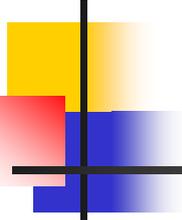
- Cuando con un electrodo de carbono o grafito se produce el arco en una atmósfera de aire, se emiten unas bandas intensas debidas a la presencia de radicales de cianógeno (CN)
  - hacen que la mayor parte de la región comprendida entre 350 y 420 nm no se pueda utilizar para el análisis elemental
  - Varios elementos tienen sus líneas más sensibles en esta región
- Solución:
  - la excitación con arco se realiza en una atmósfera controlada de CO<sub>2</sub>, He o Ar
  - Aun en estas condiciones, la banda de emisión de CN no se elimina del todo, a no ser que se calienten los electrodos en vacío para eliminar el nitrógeno adsorbido



## 6.5. Aplicaciones de la espectroscopia con fuente de chispa

---

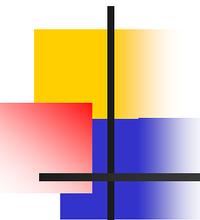
- Los análisis cuantitativos con chispa requieren el control preciso de:
  - la preparación de la muestra y calibrado
  - excitación de la muestra
  - procesado de la película en los espectrógrafos
- Generalmente los análisis por fuente de chispa se basan en la relación de la intensidad de la línea del analito respecto a la de una línea del patrón interno
  - normalmente la línea de un componente principal de la muestra
- En condiciones ideales, se pueden obtener desviaciones estándar relativas de pequeño porcentaje

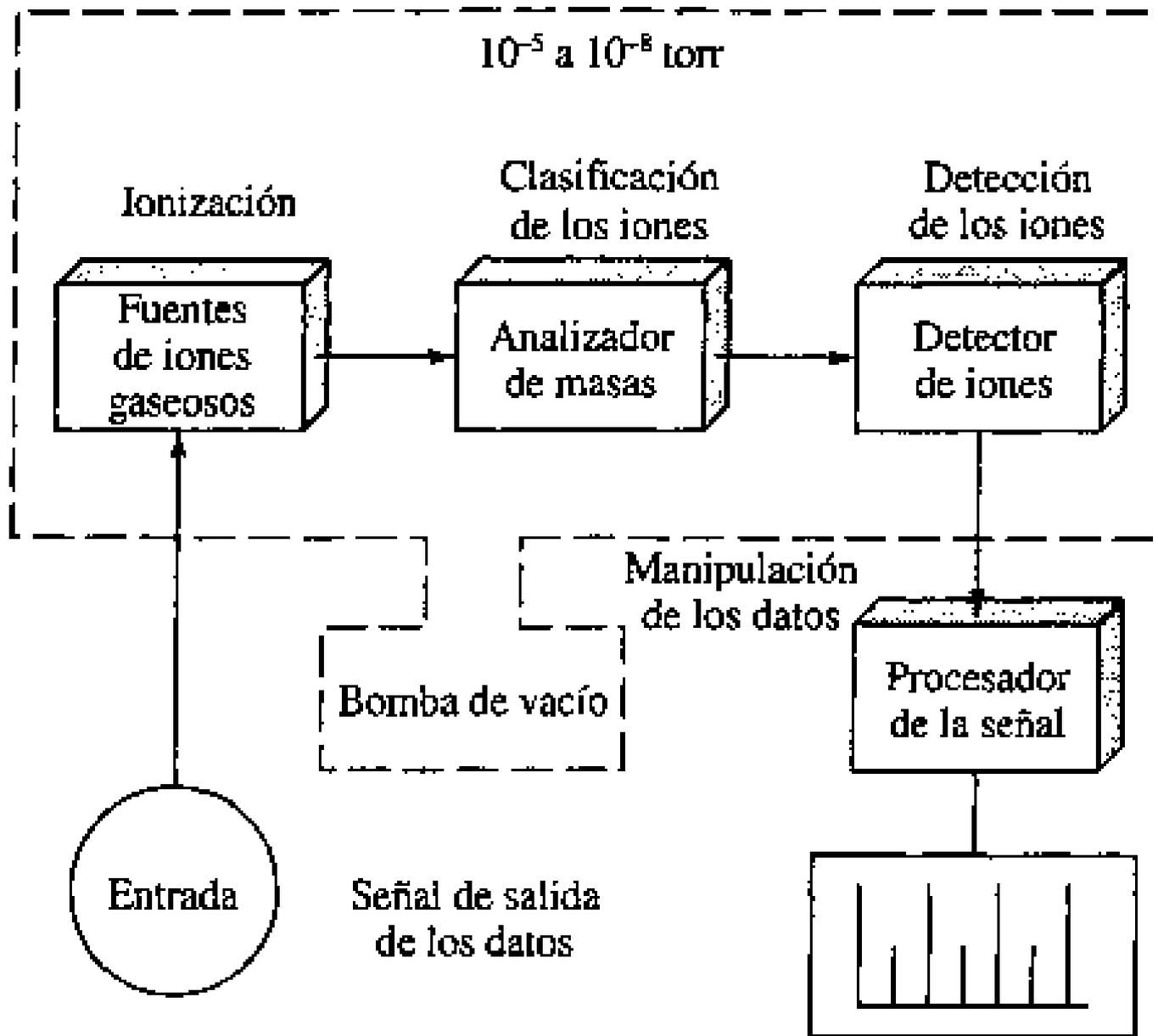


## 7. Espectrometría de masas atómicas (ICP-MS)

---

- Un espectrómetro de masas es un instrumento que separa los iones que se desplazan rápidamente según su relación masa/carga,  $m/z$ .
- La mayoría de los iones que se estudian presentan una sola carga, de modo que la relación es sencillamente la masa del ion
- Tres tipos que se utilizan habitualmente en espectrometría de masas atómicas:
  - *Espectrómetro de masas cuadrupolar*
  - *Espectrómetro de masas de tiempo de vuelo*
  - *Espectrómetro de masas de doble enfoque*

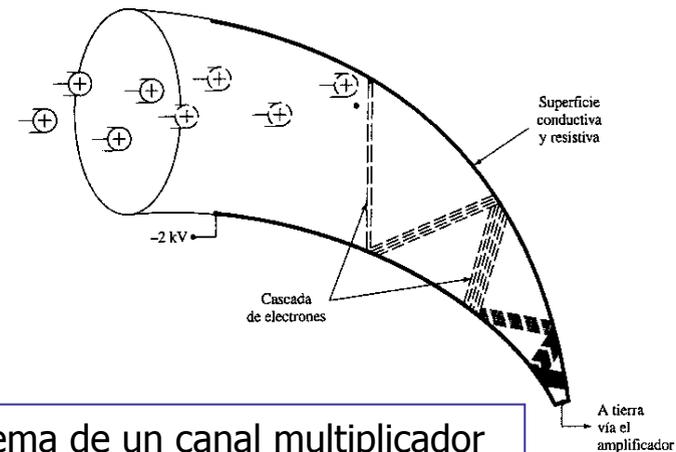
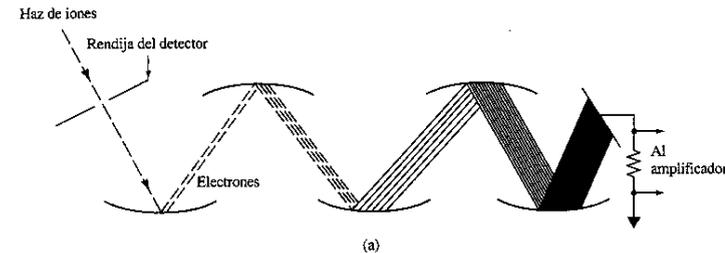
- 
- 
- La señal de salida de la fuente de iones es un flujo de iones positivos (generalmente) o iones negativos gaseosos que son acelerados en el analizador de masas
  - La función del analizador de masas es análoga a la de un monocromador en un espectrómetro óptico
    - En el primer caso, la dispersión se realiza en función de la relación masa/carga de los iones del analito, en vez de en la  $\lambda$  de los fotones
  - A diferencia de la mayoría de los espectrómetros ópticos, los espectrómetros de masas requieren un complejo sistema de vacío



# 7.1. Detectores para espectrometría de masas

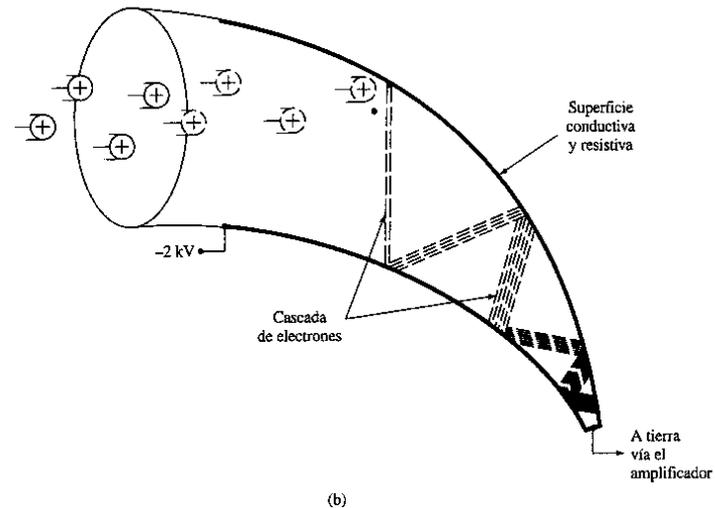
## ■ Canales multiplicadores de electrones

- Este detector se parece mucho a un fotomultiplicador para radiación UV-vis
- Cada dínodo se mantiene a un potencial más alto que el anterior
- El cátodo y los distintos dínodos tienen superficies de Cu/Be de las que se emiten ráfagas de electrones cuando son alcanzadas por iones o electrones de elevada energía
- Existen canales multiplicadores de electrones con hasta 20 dínodos que generalmente proporcionan una ganancia de corriente de  $10^7$

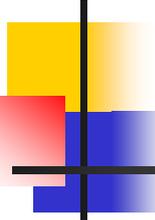


Esquema de un canal multiplicador de electrones de dínodos<sup>(b)</sup> discretos diseñado para la detección de iones positivos

- Se aplica un potencial de 1,8 a 2 kV a lo largo del detector
- Los iones que inciden en la superficie próxima a la entrada expulsan electrones, que luego saltan sobre toda la superficie expulsando más electrones con cada impacto
- Los detectores de este tipo producen generalmente ganancias de corriente de  $10^5$ , pero pueden llegar a ser de  $10^8$  en ciertas aplicaciones



canal multiplicador de electrones de dínodo continuo, que es un dispositivo de vidrio, con forma de trompeta, que está fuertemente dopado con plomo



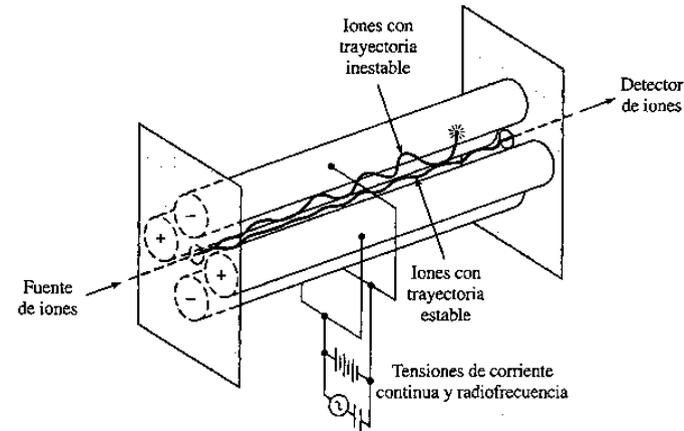
## 7.2. Analizadores de masas

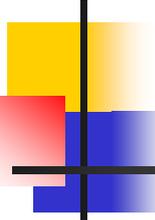
---

- Cuadrupolo: el más habitual
- Tiempo de vuelo
- Doble enfoque

# Analizadores de masas- Cuadrupolar

- Es el más compacto, más barato y más robusto
- Permite una elevada velocidad de barrido, de manera que se puede obtener un espectro de masas completo en menos de 100 ms
- Consta de cuatro barras cilíndricas paralelas que actúan como electrodos
- El campo eléctrico desvía los iones en trayectorias complejas, a medida que pasan de la cámara de ionización al detector, permitiendo que sólo lleguen al detector aquellos que tienen una relación  $m/z$  determinada.
- Los demás iones (iones no resonantes) chocan con las varillas, y se pierden antes de llegar al detector.
- Variando rápidamente el voltaje aplicado, se pueden seleccionar los iones de diferentes masas que llegan al detector.





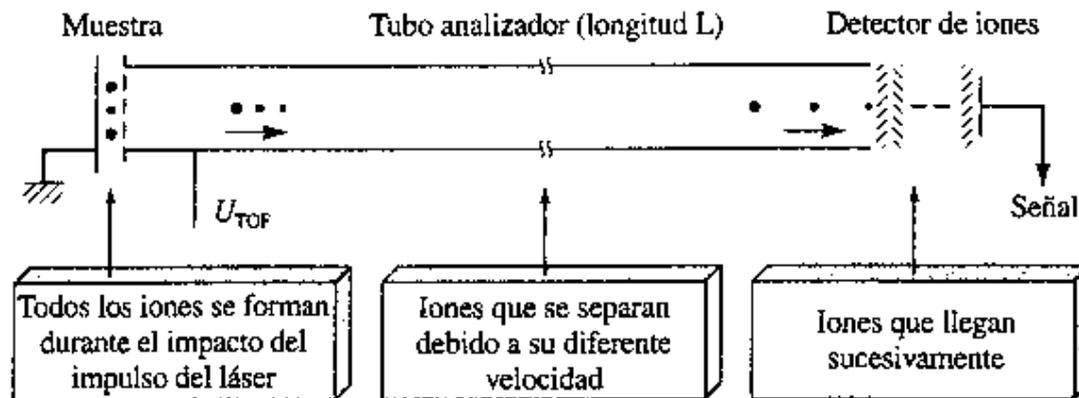
# Analizadores de masas- Cuadrupolar

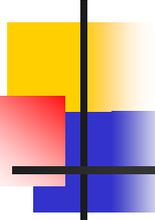
---

- En cualquier momento, todos los iones excepto aquellos que tengan un determinado valor de  $m/z$  colisionan sobre las barras y se convierten en moléculas neutras
  - Solo los iones cuyo valor de  $m/z$  este dentro de un intervalo limitado alcanzaran al detector
- Generalmente, los instrumentos cuadrupolares separan fácilmente iones que difieren en su masa en una unidad
  - A diferencia de los instrumentos de doble enfoque que operan a una *potencia constante de resolución*, el cudrupolo trabaja a *resolución constante*.
  - Es decir, los iones de  $m/z$  100 y 101 se separan en el mismo grado que los iones de  $m/z$  500 y 501.
- Es más parecido a un fotómetro óptico de filtros de banda variable que a un espectrómetro óptico en el que la red dispersa simultáneamente un espectro de radiación electromagnética
  - Se llama un filtro de masas más que como un espectrómetro de masas.

# Analizador de masas de tiempo de vuelo (TOF)

- En los instrumentos de tiempo de vuelo (TOF), los iones positivos se producen periódicamente mediante el bombardeo de la muestra con impulsos cortos de:
  - electrones, iones secundarios o fotones generados por láser
- Estos impulsos suelen tener frecuencias de 10 a 50 kHz y un tiempo de vida de 0,25  $\mu$ s
- Los iones producidos de esta manera son acelerados después mediante un impulso de campo eléctrico de  $10^3$  a  $10^4$  V
- Las partículas aceleradas pasan al *tubo analizador* de aproximadamente un metro de longitud y que no está sometido a ningún campo
  - Debido a que todos los iones que entran en el tubo idealmente tienen la misma energía cinética, sus velocidades dentro del tubo deben variar inversamente con sus masas, llegando al detector antes las partículas más ligeras que las más pesadas



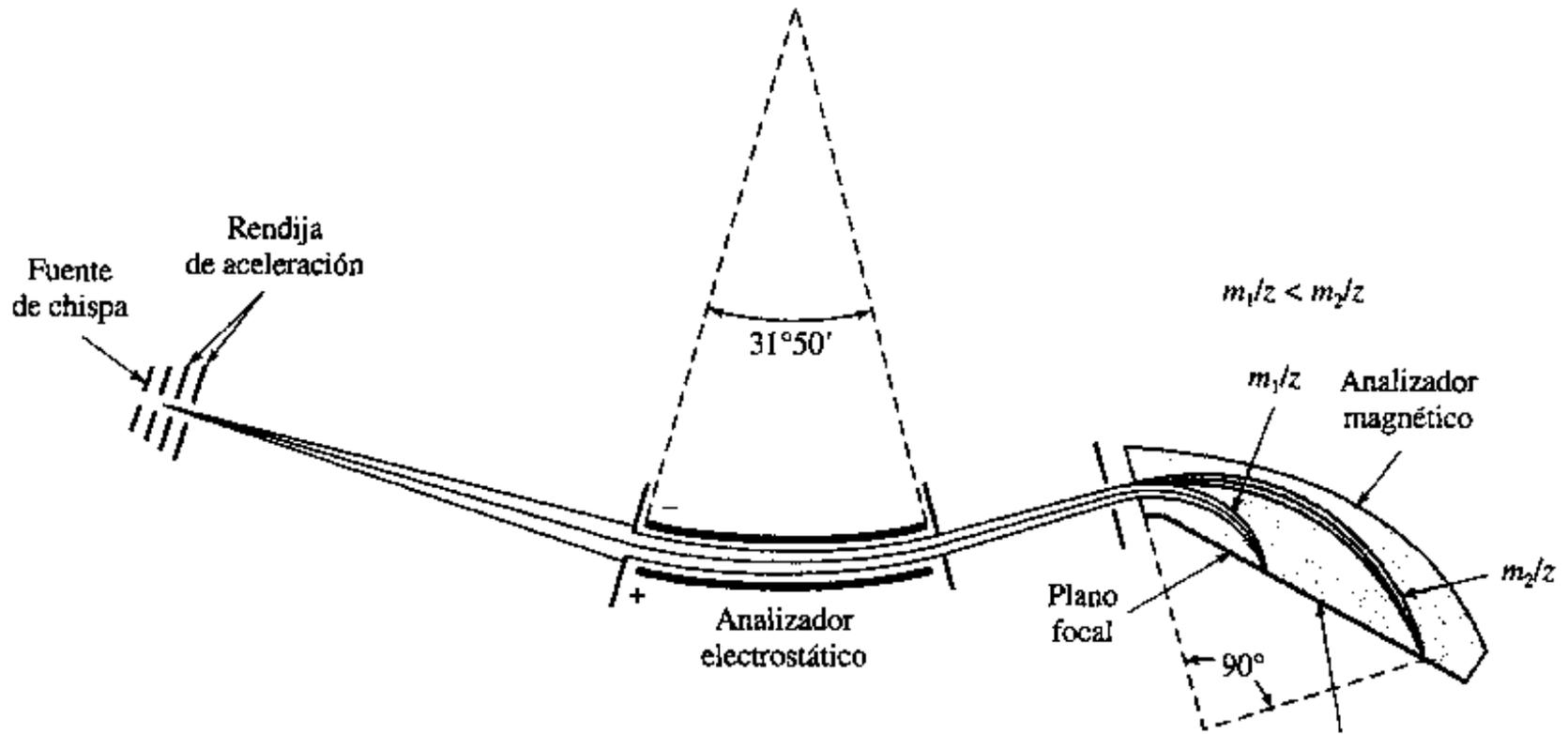


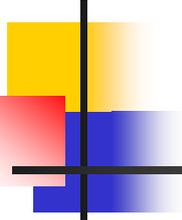
# Analizador de masas de doble enfoque

---

- Un espectrómetro de masas de doble enfoque contiene dos dispositivos para enfocar un haz de iones:
  - un *analizador electrostático* y un *analizador de sector magnético*
- En un campo electromagnético, los iones más ligeros son los que más se desvían y los iones más pesados, los que menos
- Los iones dispersados inciden sobre una placa fotográfica y, por tanto, se registran

# Analizador de masas de doble enfoque





# Espectrometría de masas con acoplamiento inductivo

---

- Desde principios de 80s, el ICP-MS se ha desarrollado hasta convertirse en una de las técnicas más importantes para el análisis elemental
  - bajos límites de detección para la mayoría de los elementos,
  - alto grado de selectividad
  - su razonable buena precisión y exactitud
- La antorcha de ICP sirve como atomizador e ionizador.
- Los iones positivos de metales, producidos en una antorcha de ICP convencional, se introducen a través de una interfase de vacío diferencial unida a un espectrómetro de masas cuadrupolar (generalmente)
- Los espectros producidos de esta manera, que son notablemente más sencillos que los espectros ópticos de ICP convencionales, consisten en una serie sencilla de picos de isótopos de cada elemento presente
  - Estos espectros se utilizan para la determinación cualitativa de los elementos presentes en la muestra y para su medida cuantitativa

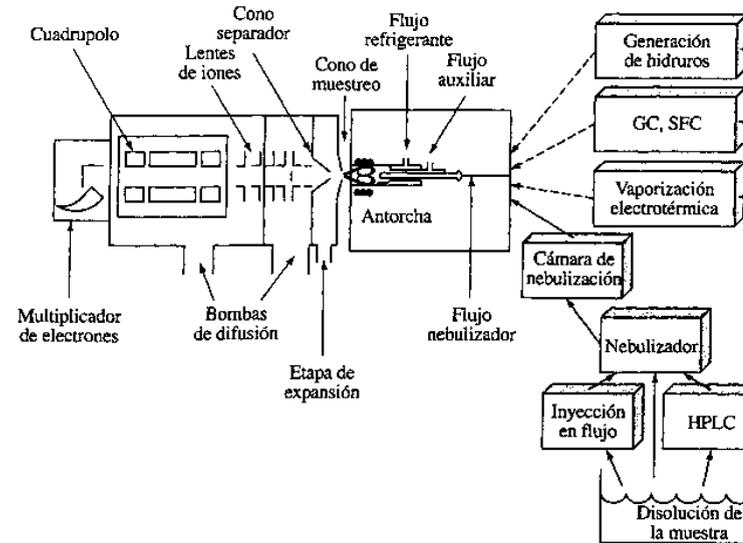
# 7.3. Instrumentos para ICPMS

## Interfase

- Antorcha de ICP, que trabaja a presión atmosférica
- Espectrómetro de masas, que requiere una presión inferior a  $10^{-4}$  torr.
- Un *cono de muestreo*, de Ni o Pt refrigerado por agua que tiene un pequeño orificio ( $<1,0$  mm) en su centro
- Cono separador o Skimmer
  - El gas se expande y enfría

## Cámara a baja presión

- Los cationes se separan de los electrones y de las especies moleculares mediante un potencial negativo,
- son acelerados y enfocados mediante una lente magnética de iones hacia el orificio de entrada de un analizador de masas cuadrupolar

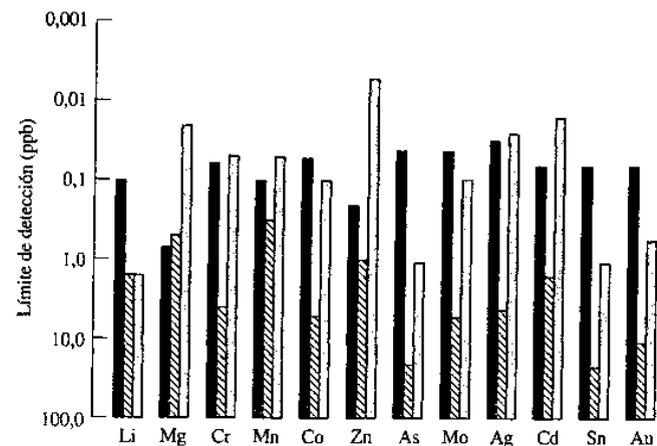


# 7.4. Características analíticas de los sistemas ICP-MS

- Intervalo de masas de 3 a 300
- Capacidad de separar iones que se diferencian en una  $m/z$  de tan solo una unidad
- Intervalo dinámico de 6 ordenes de magnitud
- Alrededor del 90 por 100 de los elementos del Sistema Periódico
- Para la mayoría de los elementos, se consiguen tiempos de medida de 10 s por elemento, con límites de detección de 0,1 a 10 ppb
- RSD del 2 al 4 por 100 para concentraciones en las regiones medias de las curvas de calibrado

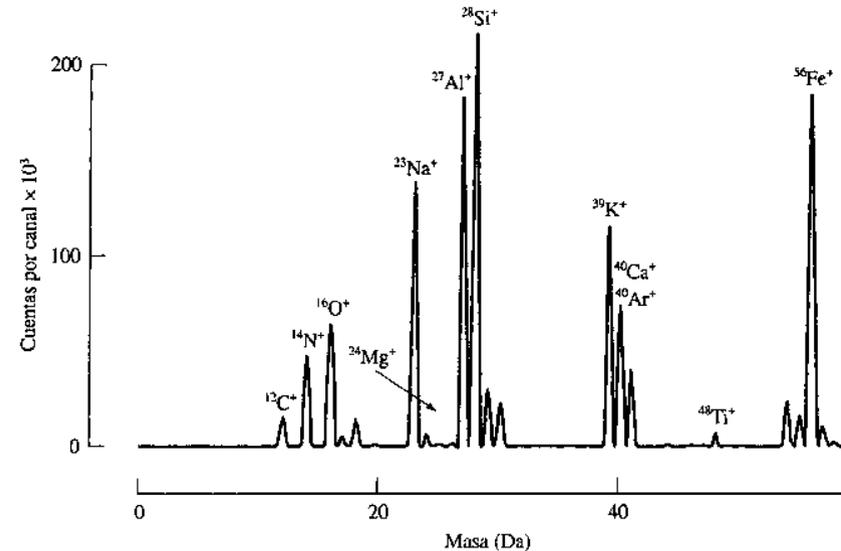
# Límites de detección

- ICP-MS (barras negras)
  - ICP-OES (rayas)
  - ETAAS (barras blancas)
- En general, los límites de detección para la espectrometría de masas se encuentran entre 0,02 y 0,7 ppb, y con la mayoría de los elementos en el intervalo 0,02-0,1 ppb



Espectro de masas de una muestra de una roca patrón obtenido por ablación por láser/ICPMS

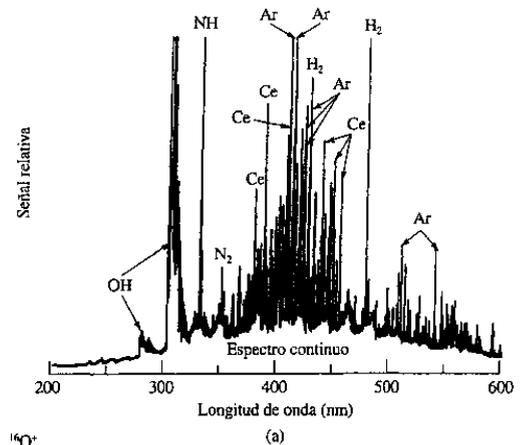
Para obtener este espectro, la roca se pulverizó hasta obtener un polvo fino y se le dio la forma de una pastilla pequeña por presión



# 7.5. Espectros de masas atómicas y ópticos

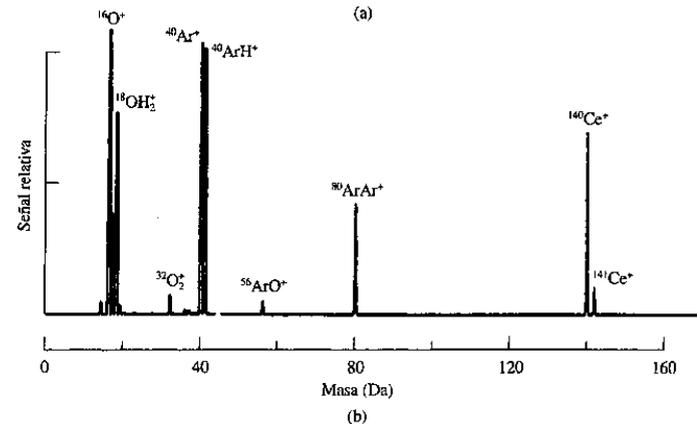
- Los de ICP-MS suelen ser mucho más sencillos y fáciles de interpretar que los correspondientes espectros ópticos

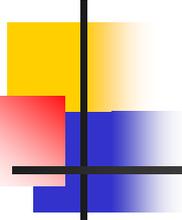
- (a) espectro óptico de emisión de una disolución de 100 ppm de cerio
- bandas moleculares de contaminantes atmosféricos, como NH, OH, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>,
  - Un espectro continuo correspondiente a la recombinación del Ar y otros iones con los electrones



- (b) espectro de masas de una disolución de 10 ppm de cerio

- dos picos de isótopos ( $^{140}\text{Ce}^+$  y  $^{141}\text{Ce}^+$ ) y un pequeño pico para el  $^{140}\text{Ce}^{2+}$  ( $m/z = 70$ )
- El fondo consta tan solo de pocas especies iónicas moleculares, a valores de  $m/z$  iguales o inferiores a 40.

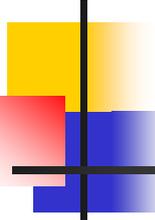




## 7.6. Interferencias en ICPMS

---

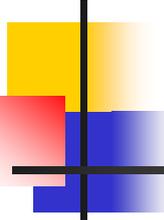
- Inicialmente se pensó que el ICPMS era un «método libre de interferencias»
- Las interferencias en espectroscopia de masas atómica son de dos grandes tipos:
  - interferencias espectroscopicas
  - interferencias no espectroscopicas
    - Semejantes a los efectos de matriz en métodos ópticos
    - Generalmente pueden ser eliminadas por alguno de los métodos descritos en las técnicas de espectroscopia fotónica.



# Interferencias espectroscopicas

---

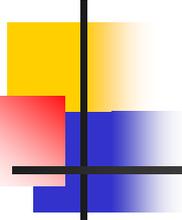
- Se producen cuando una especie iónica en el plasma tiene los mismos valores de  $m/z$  que un ion del analito
  
- Dichas interferencias pueden ser de cuatro tipos:
  - (1) iones isobáricos
  - (2) iones poliatómicos o aductos
  - (3) iones con doble carga
  - (4) iones de óxidos refractarios



# Interferencias isobáricas

---

- Las *especies isobáricas* son dos elementos con isótopos que tienen sustancialmente la misma masa
  - En la espectrometría de masas atómica con un espectrómetro de masas cuadrupolar, las especies isobáricas son isótopos que difieren en su masa en menos de una unidad
  - Con instrumentos de elevada resolución, pueden tolerarse diferencias más pequeñas
- La mayoría de los elementos del Sistema Periódico tienen uno, dos o incluso tres isótopos que están libres del solapamiento isobárico
  - Una excepción es el indio, que tiene dos isótopos estables,  $^{113}\text{In}^+$  y  $^{115}\text{In}^+$  y se superponen con:
    - $^{113}\text{Cd}^+$  y el segundo con el  $^{115}\text{Sn}^+$ .



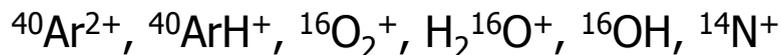
# Interferencias isobáricas

---

- Es frecuente que la interferencia isobárica se produzca con el isótopo más abundante y, por tanto, con el más sensible
  - Por ejemplo, el pico muy intenso del  $^{40}\text{Ar}^+$  se solapa con el pico del isótopo más abundante del calcio,  $^{40}\text{Ca}$  (97 por 100)
    - Se utiliza  $^{44}\text{Ca}^+$  (2,1 por 100)
  - El isótopo más abundante del níquel,  $^{58}\text{Ni}^+$ , presenta un solapamiento isobárico con el  $^{58}\text{Fe}^+$ 
    - Esta interferencia puede corregirse midiendo el pico del  $^{56}\text{Fe}^+$ .
- A partir de la relación de la abundancia natural del isótopo  $^{56}\text{Fe}^+$  frente al isótopo  $^{58}\text{Fe}^+$ , se puede obtener la contribución del Fe al pico a una  $m/z = 58$  y hacer la corrección
- Se pueden llevar a cabo las correcciones de este problema mediante un software adecuado, debido a que los solapamientos isobáricos se predicen exactamente a partir de las tablas de abundancia

# Interferencias de iones poliatómicos

- Son más difíciles de eliminar que las isobáricas
- Las especies poliatómicas se forman por interacciones entre las especies del plasma y las especies de la matriz o de la atmósfera
- Se produce para valores de  $m/z < 82$
- En la Figura se observan interferencias de:

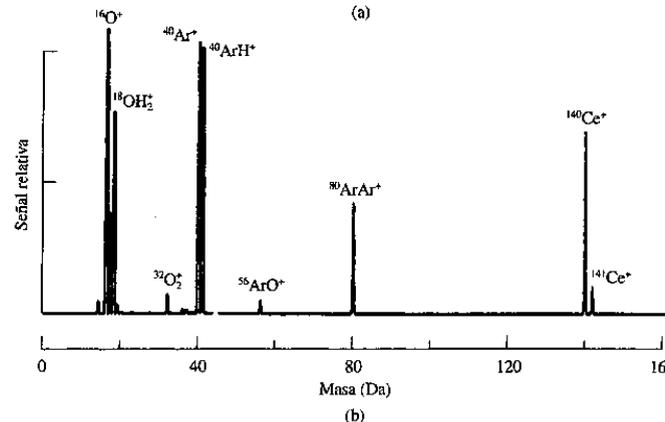
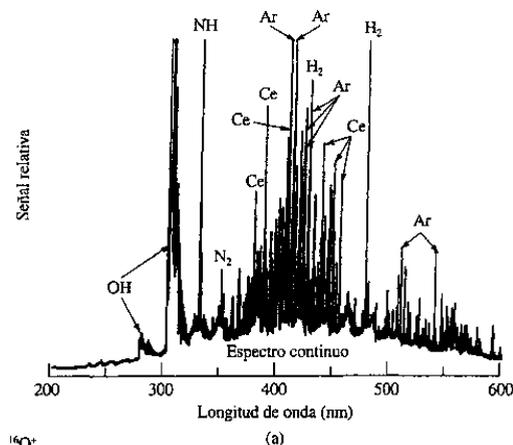


- Algunos de estos pueden causar serios problemas

- Ejemplos importantes:  $^{14}\text{N}_2^+$  con  $^{28}\text{Si}^+$ ;  $\text{NOH}^+$  con  $^{31}\text{P}^+$ ;  
 $^{16}\text{O}^+$  con  $^{32}\text{S}^+$ ;  $^{40}\text{ArO}^+$  con  $^{56}\text{Fe}^+$  y  $^{40}\text{Ar}_2^+$  con  $^{80}\text{Se}^+$

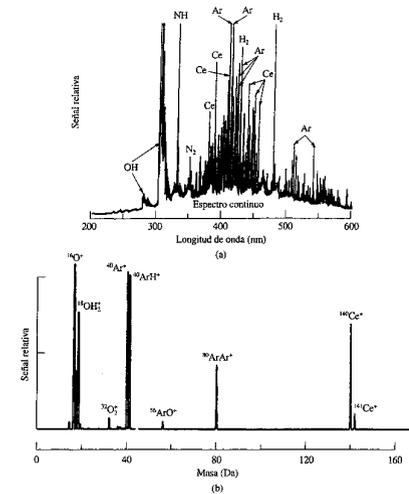
- Soluciones

- Corregirlo con un blanco
- Utilizar un isótopo diferente del analito.

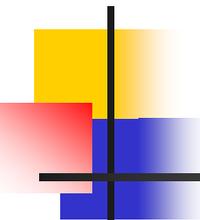


# Interferencia por especies óxido e hidróxido

- El tipo de interferencia mas importante en ICPMS
- corresponde a los óxidos e hidróxidos:
  - **del propio analito,**
  - **de los componentes de la matriz,**
  - del disolvente
  - y los gases del plasma.
- Casi todas estas especies forman iones  $MO^+$  y  $MOH^+$ ,
- Los picos de estas especies se superponen con el pico de uno de los iones del analito
  - Los  $MO^+$  de los cinco isótopos del titanio que aparecen de forma natural tienen masas de 62, 63, 64, 65 y 66
  - Interfieren al  $^{62}Ni^+$ ,  $^{63}Cu^+$ ,  $^{64}Zn^+$ ,  $^{65}Cu^+$  y  $^{66}Zn^+$ .
- Otro ejemplo son los iones oxido e hidróxido de los isótopos de calcio



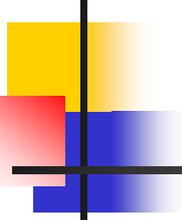
$m/z$	Elemento <sup>a</sup>	Interferencias
56	Fe(91,66)	$^{40}ArO$ , $^{40}CaO$
57	Fe(2,19)	$^{40}ArOH$ , $^{40}CaOH$
58	Ni(67,77), Fe(0,33)	$^{42}CaO$ , NaCl
59	Co(100)	$^{43}CaO$ , $^{42}CaOH$
60	Ni(26,16)	$^{43}CaOH$ , $^{44}CaO$
61	Ni(1,25)	$^{44}CaOH$
62	Ni(3,66)	$^{46}CaO$ , $Na_2O$ , NaK
63	Cu(69,1)	$^{48}CaOH$ , $^{40}ArNa$
64	Ni(1,16), Zn(48,89)	$^{32}SO_2$ , $^{32}S_2$ , $^{48}CaO$
65	Cu(30,9)	$^{33}S^{32}S$ , $^{33}SO_2$ , $^{48}CaOH$



# Reducción de interferencias

---

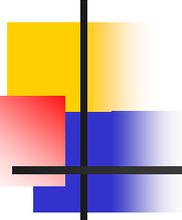
- La reducción de la formación de óxidos e hidróxidos en plasmas es el centro de muchas de las investigaciones actuales
- La formación de los óxidos depende de variables experimentales:
  - velocidad del flujo inyector
  - potencia de radiofrecuencia
  - el espaciado del separador del muestreador
  - el tamaño del orificio de la muestra,
  - la composición de los gases del plasma
  - la eliminación del oxígeno
  - la eficacia de la eliminación del disolvente.
- Se puede actuar sobre todas estas variables para evitar de manera específica los problemas de solapamiento por hidróxidos y óxidos



# Efectos de la matriz

---

- Llegan a ser evidentes a concentraciones superiores a 500-1.000  $\mu\text{g/mL}$
- Producen reducción en la señal del analito,
  - aunque en ciertas condiciones experimentales se observa un aumento de dicha señal
- Se minimizan
  - utilizando disoluciones más diluidas,
  - alterando el procedimiento de introducción de la muestra,
  - separando las especies que lo provocan
  - Adiciones estándar
  - utilizando un patrón interno apropiado,
    - Aprox. la misma masa y potencial de ionización que el analito.

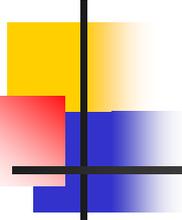


## 7.7. Análisis semicuatitativo

---

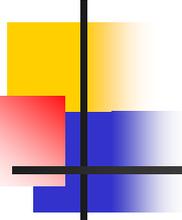
- Midiendo la corriente o la intensidad del pico del ion para una disolución que tiene una concentración conocida del elemento en cuestión
- La concentración del analito en la muestra se calcula suponiendo que la corriente del ion es proporcional a la concentración
- Las concentraciones calculadas por este rudimentario pero sencillo método no suelen presentar una gran exactitud

## 7.8. Análisis cuantitativo y dilución isotópica



---

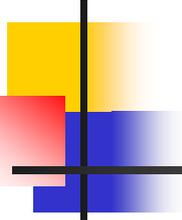
- Mediante curvas de calibrado
  - cociente entre el recuento de iones para el analito respecto al patrón interno en función de la concentración
  
- Técnica de dilución isotópica



# Análisis cuantitativo

---

- Se emplea un conjunto de patrones de calibración para preparar la curva de calibrado
- Para compensar la deriva del instrumento, las inestabilidades y los efectos de la matriz, se suele introducir un patrón interno tanto en los patrones como en las muestras.
  - elemento que esta ausente de las muestras y que tiene una masa atómica y un potencial de ionización próximo al de los analitos
  - Se suelen utilizar el indio y el rodio.
    - Se encuentran en la zona intermedia del intervalo de masa (115, 113 y 103)
    - normalmente no están presentes de forma natural en las muestras
- Generalmente, las graficas log/log de la corriente iónica, el recuento de iones o la relación de intensidades de la muestra y del patrón interno son lineales en varios ordenes de magnitud de concentracion

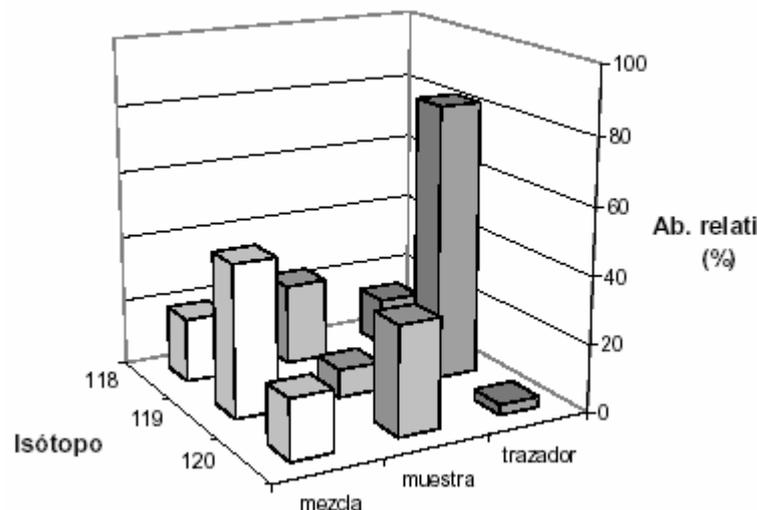


# Análisis por dilución isotópica

- Para lograr análisis cuantitativos más exactos y selectivos, se puede utilizar el *método de dilución isotópica*
- Se utilizan tanto isótopos estables como radiactivos
- Esta técnica se basa en la medida de la variación de la relación de las intensidades de la señal de dos isótopos de un elemento que resultan de la adición de una cantidad conocida, o una *adición (spike)*, de una disolución patrón que esta enriquecida con uno de los isótopos

# Dilución isotópica para Sn

- Isótopos del Sn: 118, 119 y 120
- Trazador enriquecido en el 119 (menos abundante): disolución isotópica enriquecida
- La abundancia de los tres isótopos en la mezcla es intermedia entre muestra y trazador y depende de la cantidad de trazador añadida y la inicial en la muestra



$$C_S = C_{Sp} \frac{W_{Sp}}{W_S} \frac{AW_S}{AW_{Sp}} \frac{A_{Sp}^{119}}{A_S^{120}} \left( \frac{R_m - R_{Sp}}{1 - R_m \cdot R_S} \right)$$

Cs: [Sn] en la muestra

Csp: [Sn] en trazador

Ws: peso tomado de muestra

Wsp: peso tomado de trazador

Aws: peso atómico del elemento en la muestra

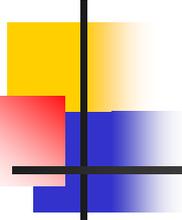
Awsp: peso atómico del elemento en el trazador

$A_{sp}^{119}$ : Abundancia isotópica en átomos por ciento del isótopo de mayor abundancia en trazador

$A_s^{120}$ : Idem. en muestra

Rm y Rsp: isótopo 120/isótopo 119 en mezcla y trazador respectivam.

Rs: idem. en muestra



# Medida de la relación isotópica

---

- La medida de la relación isotópica es de considerable importancia en diversos campos de la ciencia y de la medicina.
  - los arqueólogos y los geólogos utilizan dichos datos para establecer la edad de los artefactos y de los distintos tipos de depósitos.
  - Los químicos y los clínicos utilizan los materiales enriquecidos isotopicamente como marcadores en distintos tipos de estudios
- Ventajas:
  - La incertidumbre en la concentración depende solo de  $R_s$ ,  $R_{sp}$  y  $R_m$
  - Cualquier alícuota de la mezcla tiene la misma  $R_m$ 
    - No es necesario conocer los factores de dilución o preconcentración realizados
  - La ecuación no tiene ningún factor relacionado con la sensibilidad instrumental
    - No hay problemas de deriva
    - No efecto matriz