

MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS DE FLAMA

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



Universidad de Guanajuato

Introducción:

Por el uso de una flama como medio para lograr la excitación, se tratarán en este Capitulo las tres técnicas de análisis elemental que la utilizan.

Fotometría de flama

- La fotometría de flama es un método de espectroscopía de emisión en el cual se utiliza una flama como fuente de excitación y se usa un fotodetector electrónico como el dispositivo de medición.
- La fotometría de emisión de flama es principalmente un método de análisis cuantitativo y es uno de los métodos más sensibles y precisos para los metales alcalinos, alcalinotérreos y media docena de otros elementos metálicos. Es posible utilizar esta técnica como método para análisis cualitativo, haciendo la exploración de la longitud de onda del espectro de emisión, pero esta aplicación está muy limitada, comparada con la espectroscopía de emisión ordinaria, puesto que la energía de la flama es suficiente para excitar únicamente entre 30-50 elementos, dependiendo del tipo de flama usada.

Absorción Atómica

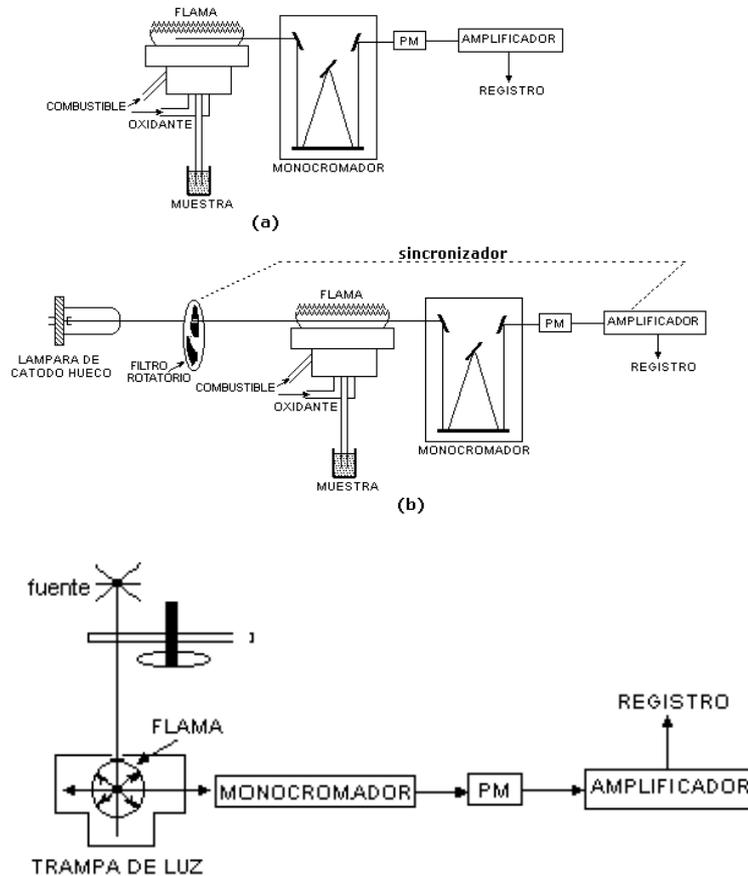
- La espectroscopía de absorción atómica se relaciona con la fotometría de flama en que se utiliza la flama para atomizar la solución de la muestra, poniendo elementos, por analizar, en la forma de vapor atómico, pero en absorción atómica un haz de radiación monocromática específica para el elemento por analizar, proveniente de una fuente separada, pasa a través del vapor atómico y se mide la cantidad de luz absorbida. La FIGURA , compara esquemáticamente el arreglo experimental de un espectrómetro de fotometría de emisión de flama y uno de absorción atómica.

Fluorescencia Atómica

La técnica de espectroscopía de fluorescencia atómica, siendo la más nueva de las tres que se estudiarán, ha tenido un desarrollo muy rápido. Mientras que en absorción atómica se mide la absorción de radiación proveniente de la lámpara de cátodo hueco, en espectroscopía de fluorescencia atómica se mide la emisión resonante que ocurre después del paso de absorción, la emisión se mide en ángulo recto al haz de radiación. La FIGURA, ilustra el arreglo experimental para un espectrómetro de fluorescencia atómica.

La fluorescencia atómica compite con la absorción atómica más que con la fotometría de flama. Su ventaja más grande sobre la absorción atómica, es el hecho de ser más fácilmente adaptable al uso de fuentes continuas y también su sensibilidad, que es directamente proporcional a la intensidad de la fuente usada, mientras que la sensibilidad de absorción atómica no es afectada por la intensidad de la fuente. Por tanto, la gran esperanza para la espectroscopia de fluorescencia atómica es el desarrollo de fuentes continuas muy intensas. Para ciertos casos la fluorescencia atómica es una técnica más sensible y por ello se selecciona en las determinaciones de Zn, Cd y Hg.

Comparación de la instrumentación de las tres técnicas de análisis a la flama



En fotometría de flama la sensibilidad es proporcional al número de átomos que han sido excitados, mientras que en absorción atómica la sensibilidad depende del número de átomos que están en el estado basal. Generalmente solo una pequeña cantidad (un pequeño porcentaje) de los átomos es excitada en la flama. Por tanto, la absorción atómica proporciona mucha mayor sensibilidad que la fotometría de flama para un número de elementos, por ejemplo Mg, Zn, Cd, Pb y cerca de otros 12 más. Además la absorción atómica tiende a estar más libre de interferencias y es de mucho más fácil procedimiento que la fotometría de flama. En los dos métodos se llevan a cabo los siguientes procesos: desolvatación, vaporización, atomización y la parte diferencial que es la ionización-excitación en el caso de fotometría de emisión de flama, la flama y en absorción atómica por medio de la radiación proveniente de la lámpara. A pesar de la demanda de la espectroscopía de absorción atómica, la espectroscopía de fotometría de emisión de flama no se ha vuelto obsoleta, deben considerarse complementarias, ya que cada una es superior en sensibilidad para ciertos elementos.

Teoría

Es aplicable la teoría discutida en espectroscopía de emisión, particularmente lo que se refiere a espectros de emisión, que se observan en la región ultravioleta, visible y cercano infrarrojo, requerimientos de energía y transiciones responsables para las líneas espectrales. El uso de una flama como fuente de excitación, a diferencia de una eléctrica como la usada en espectroscopía de emisión, da como resultado ciertas ventajas y desventajas.

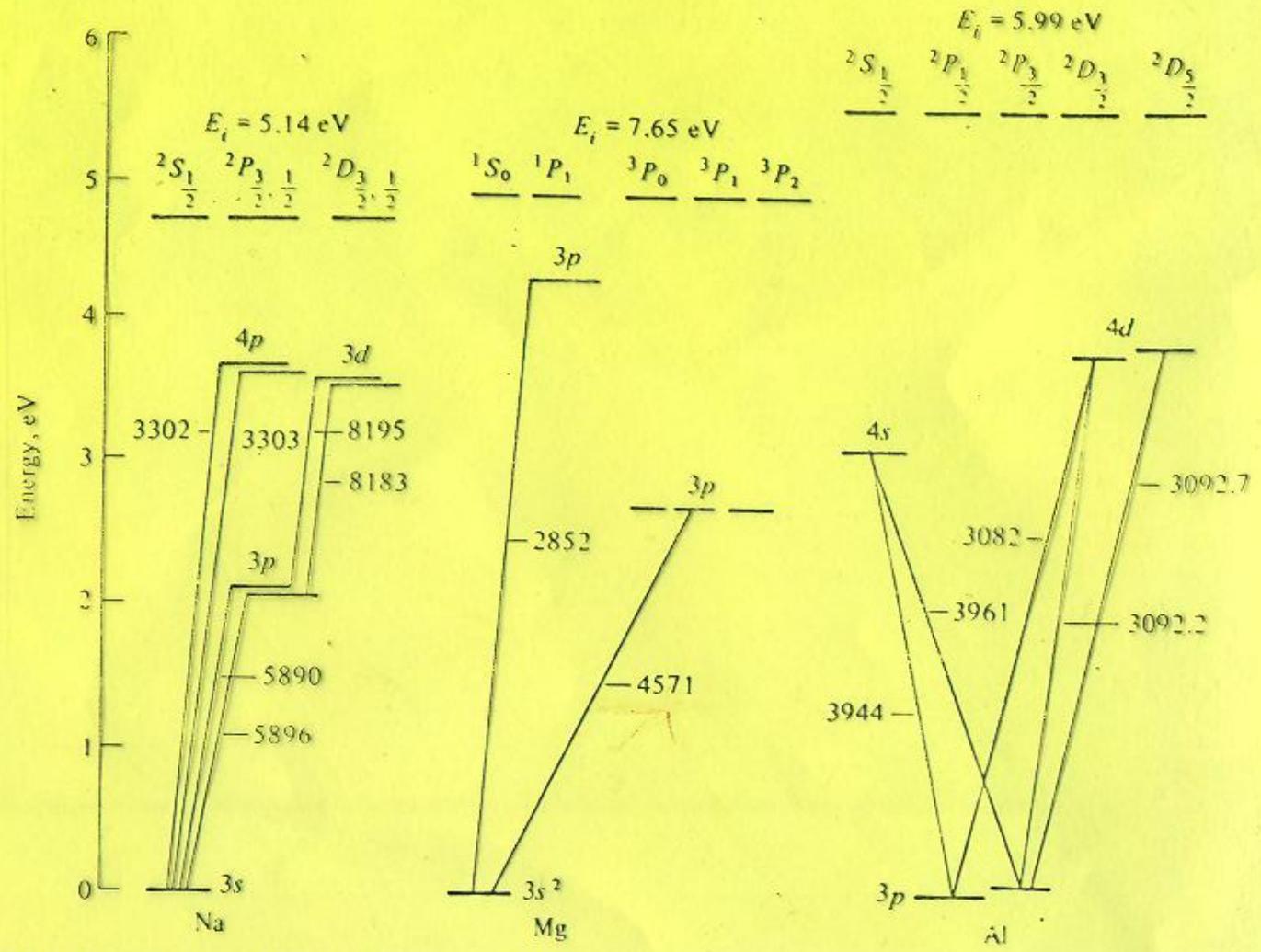


Fig. 12-11. Energy level diagram of low-lying electronic states for sodium, magnesium, and aluminum.

Ventajas del uso de una flama

Las dos ventajas principales de los métodos de emisión de flama y absorción son que los espectros producidos son muy simples y el análisis cuantitativo es más reproducible. La simplicidad del espectro resulta de la baja energía de excitación de la flama, que produce una menor cantidad de líneas de emisión. Esto es ventajoso debido a que disminuye los problemas de las interferencias espectrales de la sobreposición de líneas y bandas de otros elementos y por ello no requieren un monocromador de alta resolución.

La mayor reproducibilidad del análisis cuantitativo al usar métodos de flama, comparados con la excitación eléctrica, es simplemente un resultado del mejor control de todas las variables involucradas en la excitación con flama. El analista debe de ser cuidadoso de toda la cantidad de variables que están presentes en fotometría de flama y que pueden controlarse para dar alta exactitud y precisión. Hay menos variables en la absorción atómica y en espectroscopía de fluorescencia atómica que en fotometría de flama, pero la mayoría de ellas son las mismas en los tres métodos.

Desventajas del uso de una flama

- Las dos desventajas principales, de los métodos de fotometría de emisión de flama son, que la energía de excitación es demasiado baja para muchos elementos y que la muestra debe ser disuelta. Como ya se mencionó en el Capítulo 7, el arco de corriente directa puede excitar a casi todos los elementos metálicos, por otra parte en fotometría de flama, dependiendo del tipo de flama únicamente pueden ser usadas para excitar a unos 30-45 elementos. Esta energía de excitación más baja no es una desventaja en las técnicas de absorción atómica y fluorescencia atómica como lo es en fotometría de emisión de flama, puesto que la única función de la flama en absorción atómica y fluorescencia atómica es atomizar la muestra y ponerla en la forma de vapor atómico. No necesita excitar la muestra y por ello la absorción atómica (y teóricamente la fluorescencia atómica) es aplicable a más elementos que la fotometría de emisión de flama). Cerca de 70 elementos han sido determinados por espectroscopía de absorción atómica.
- El requerimiento de que la muestra sea disuelta antes de ser analizada por los métodos de flama, puede ser desventaja real comparada con la espectroscopía de emisión ordinaria, donde una aleación, por ejemplo puede ser excitada directamente como sólido, pero como ya se mencionó anteriormente los métodos de fluorescencia atómica, absorción atómica y fotometría de emisión de flama son más convenientes que los de espectroscopía de emisión por su reproducibilidad y sencillez.

Características de las flamas

- Las reacciones que se llevan a cabo en las flamas son excesivamente complejas y el analista que usa cualquiera de ellas debe entender las características de la flama y sus funciones para tener capacidad de seleccionar el tipo de quemador, gases, relación de flujos y altura del punto de observación de la emisión o absorción en el quemador.
- En las tres técnicas la muestra llega al quemador mediante un sistema de nebulización, utilizando los gases, generalmente el oxidante como transportador, por ello es necesario utilizar reguladores de presión y medidores de flujo.

Función y requerimiento de las flamas

La flama sirve para tres funciones básicas: **(1)** Es usada para transformar la muestra, por analizar, del estado líquido (o sólido suspendido) al estado gaseoso; **(2)** Se usa, para descomponer los compuestos moleculares del elemento en interés, en átomos individuales (preferiblemente) o al menos en moléculas más simples; y **(3)** En fotometría de flama, los átomos individuales (o moléculas simples), son excitados por la energía de la flama.

Los dos requerimientos principales de una flama satisfactoria son, que tenga la temperatura y ambiente gaseoso apropiados para realizar estas funciones y que la señal de fondo de la flama no interfiera con lo que se desea observar.

Tipos de flama y sus temperaturas

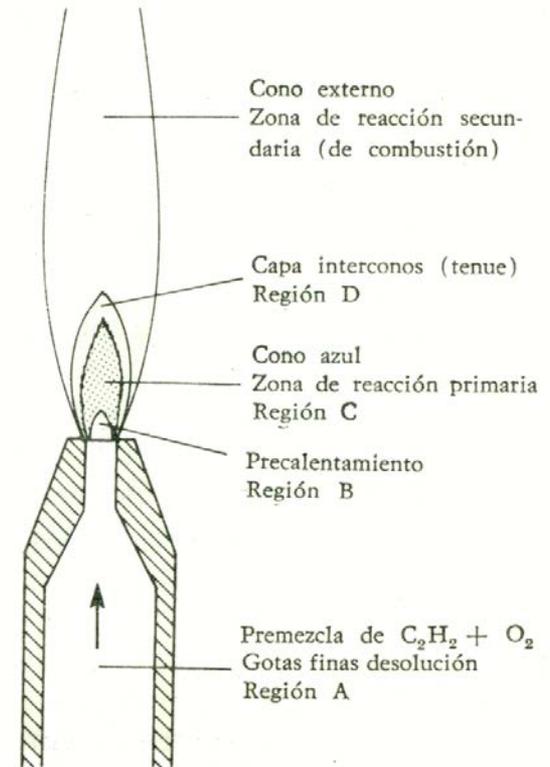
La flama consiste de cono interno, cono externo y zona *intermedia* (interconal).

El cono interno es generalmente una región de combustión parcial, sin equilibrio termodinámico, En esta región son formados algunos productos de oxidación intermedios. La emisión de luz (del combustible, no de la muestra), ionización y la concentración de radicales libres en esta zona son extremadamente altas, y por ello esta región raramente es usada para trabajo analítico.

Inmediatamente arriba del cono interno, está la zona intermedia. Llamada la parte caliente de la flama. Esta es la parte de la flama que siempre se usa en análisis de fometría de emisión de flama, absorción atómica y fluorescencia atómica. La altura de esta zona sobre el quemador varía considerablemente con el tipo de quemador, tipo de los gases de combustión y su velocidad de flujo.

La región externa de la flama, (cono externo) es una zona de combustión secundaria donde completan su combustión, productos parcialmente oxidados como el monóxido de carbono.

Esta región es enfriada por el aire circundante y generalmente es la región menos útil de la flama.

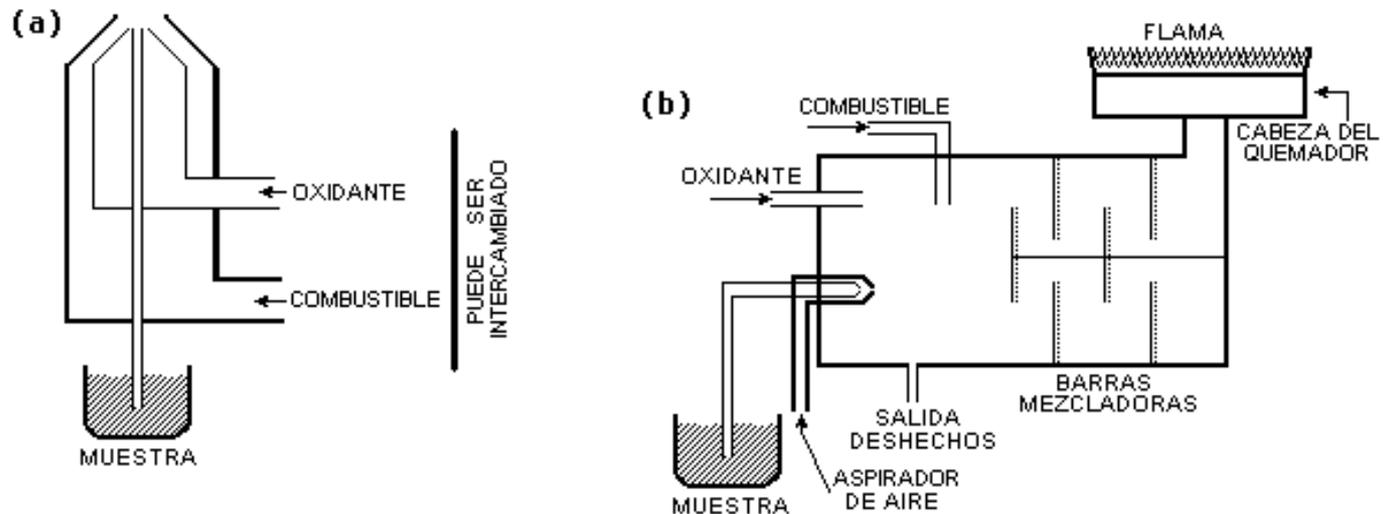


Tipos de quemadores

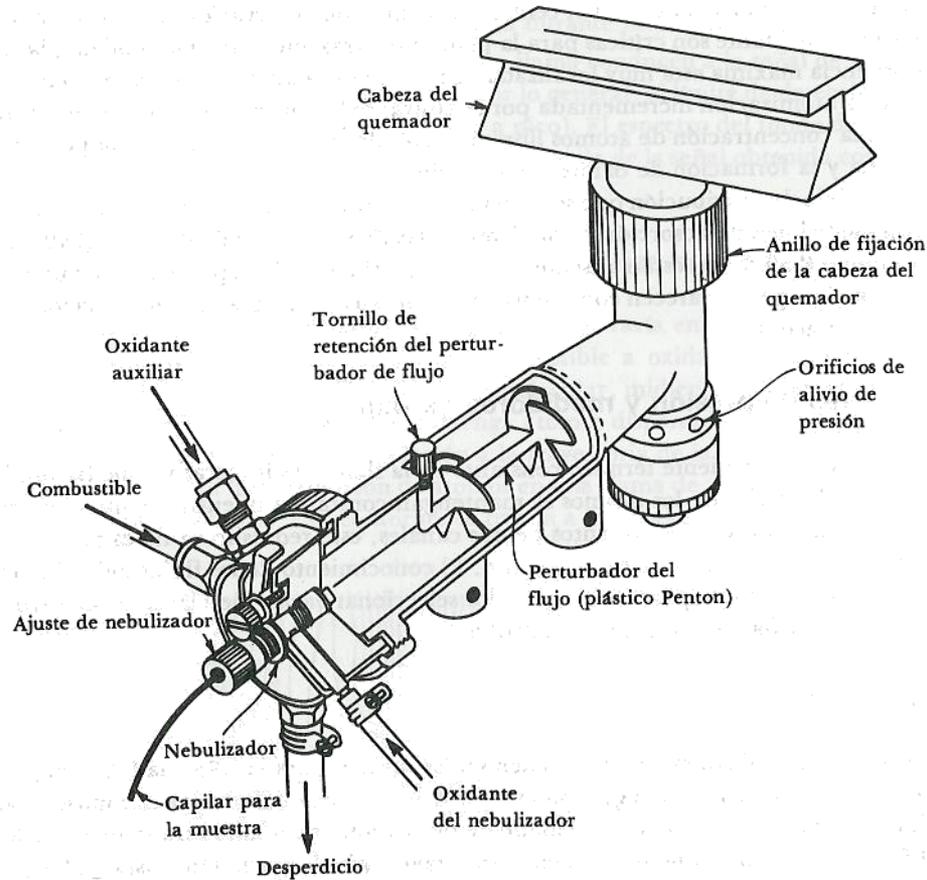
Hay dos tipos básicos de quemadores, la diferencia principal radica en que se mezclen o no los gases de combustión, antes de entrar al área de la flama.

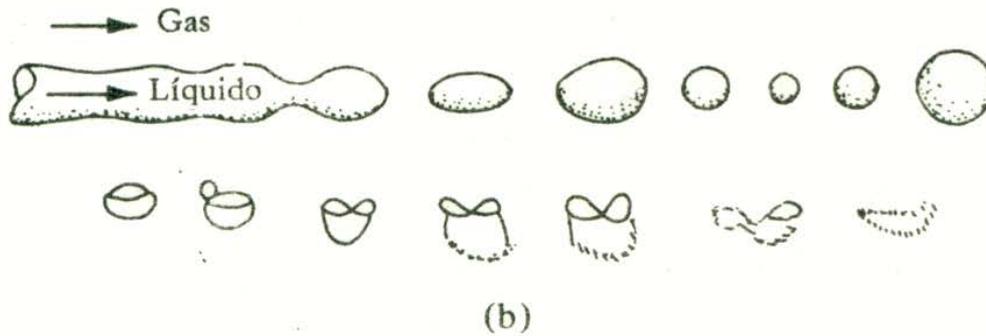
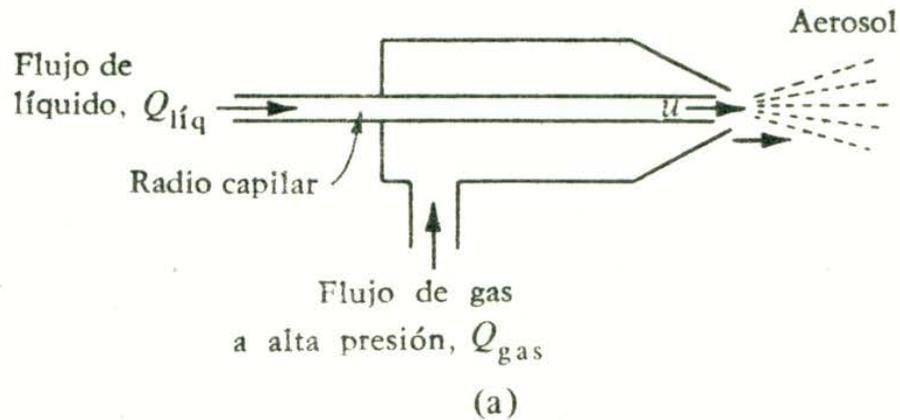
El primer tipo se llama Quemador de Consumo Total o Flujo Turbulento (a): (también pero menos comúnmente, Quemador de Difusión) y el segundo se llama Quemador de Flujo Laminar o Premezcla (b).

En la FIGURA, se muestran ambos tipos de quemadores.



Quemador de premezcla





(a) Construcción de un nebulizador neumático, y (b) rompimiento de un filamento líquido en gotas de varios tamaños

Nebulizador



Una de las propiedades más importantes de la flama es su temperatura. Ya que la energía calorífica es la responsable de la descomposición de la muestra en átomos individuales y de la excitación posterior en el caso de Fotometría de emisión de flama. Dado que la zona intermedia de la flama goza de un equilibrio termodinámico completo, la temperatura en ésta es usada para caracterizar la flama.

TABLA 8.1

TEMPERATURAS MAXIMAS DE VARIAS FLAMAS °C			
COMBUSTIBLE	OXIDANTE	TEMPERATURA °C	VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN cm / s
Gas natural	Aire	1 700 – 1 900	55
Propano	Aire	1 925	-
Propano	Oxígeno	2 800	-
Hidrógeno	Aire	2 000–2 050	320–440
Acetileno	Aire	2 120–2 400	160
Hidrógeno	Oxígeno	2 550–2 700	915
Acetileno	Oxido nitroso	2 600–2 800	460
Acetileno	Oxígeno	3 050–3 130	1 100
Cianógeno	Oxígeno	4 550	
Cianógeno	Aire	2 330	

Secuencia de eventos en la flama

- Una vez que se lleva a cabo la nebulización, en la cual se controla la fracción de muestra convertida a partículas en forma de gotas, y que depende de la viscosidad y la tensión superficial de la solución, siendo esta última disminuida por medio de disolventes orgánicos, la muestra llega a la flama en la cual se llevan a cabo en sucesión rápida los siguientes eventos:
- Desolvatación. El agua u otros disolventes son evaporados, dejando pequeñas partículas de sal seca, su efectividad depende de:
 - Temperatura de la flama, que debe ser alta.
 - Favorecer un mayor tiempo de residencia en la flama (por ello se desea baja velocidad de flujo de gas).
 - Adicionar, si es necesario, disolventes orgánicos para aumentar el factor de vaporización y la pérdida por enfriamiento.
- Vaporización. La muestra de sal seca es vaporizada, o convertida al estado gaseoso y es influida por los mismos factores señalados para la desolvatación.
- Atomización. Una parte de todas las moléculas gaseosas son progresivamente disociadas para dar átomos neutros libres o radicales. Estos átomos neutros son las especies que absorben en espectroscopía de absorción atómica y son las que potencialmente emiten radiación en fotometría de emisión y espectroscopía de fluorescencia atómica. La afectan las interferencias debidas a la presencia de otros materiales en la solución. Las moléculas, una parte de ellas o todas, son disociadas progresivamente para dar átomos neutros libres o radicales. Estos átomos neutros son las especies que absorben radiación en absorción atómica y son las especies potencialmente emisoras de radiación en fotometría de emisión de flama y fluorescencia atómica.
- Una parte de los átomos neutros puede ser excitada térmicamente ó hasta ionizada.
- Excitación. La fracción que es térmicamente excitada es importante en los análisis por espectroscopía de emisión puesto que los electrones excitados que regresan al estado basal son los responsables de la emisión de luz que se mide.
-

FORMACIÓN DE ÁTOMOS LIBRES

FRACCION DE ATOMOS LIBRES FORMADOS EN FLAMAS. NÚMERO DE ÁTOMOS LIBRES AL NÚMERO TOTAL DE ÁTOMOS EN TODOS LOS ESTADOS, PRESENTES EN CUALQUIER INSTANTE.

ELEMENTO	CONDICIONES	
	AIRE-C ₂ H ₂	N ₂ O-C ₂ H ₂
Li	0,20	
Na	0,68	0,31
Mg	1,09	1,00
Ca	0,069	0,50
Sr	0,087	0,98
Ba	0,0019	0,11
Zn	0,62	0,54

Formación de átomos excitados

La fracción de átomos libres que están excitados térmicamente está gobernada por la distribución de *Boltzman* de la siguiente manera:

$$\frac{N_u}{N_o} = Ae^{-(\Delta E/kT)} \quad (8.2)$$

donde:

N_u = Número de átomos excitados

N_o = Número de átomos que permanecen en el estado basal

A = Constante para un sistema particular = $g_u/g_o = (2J+1)_u/(2J+1)_o$

ΔE = Diferencia en energías de los dos niveles

k = Constante de *Boltzman* = $1,3805 \times 10^{-16} \text{ ergK}^{-1}$

T = Temperatura de flama (en grados kelvin)

FRACCIÓN DE ÁTOMOS EN EL PRIMER ESTADO DE EXCITACIÓN A VARIAS TEMPERATURAS. N_u/N_o

ELEMENTO	LINEA DE EMISION	TEMPERATURA K		
		2000	3000	4000
Cs	852,1	4×10^{-4}	7×10^{-3}	3×10^{-2}
Na	589,0	1×10^{-5}	6×10^{-4}	4×10^{-3}
Ca	422,7	1×10^{-7}	4×10^{-5}	6×10^{-4}
Zn	213,9	7×10^{-15}	6×10^{-10}	2×10^{-7}

FORMACIÓN DE ÁTOMOS IONIZADOS

La ionización que ocurre en la flama raramente va más allá de la pérdida de un electrón y puede ser representada por la ecuación de equilibrio:



siendo A = átomo neutro

A⁺= ión positivo

e⁻ = electrón libre.

POR CIENTO DE IONIZACIÓN DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINOTÉRREOS EN DIFERENTES FLAMAS				
ELEMENTO	POTENCIAL DE IONIZACION eV	PROPANO-AIRE 2 200 K	HIDROGENO- OXIGENO 2 450 K	ACET.-OXIGENO 2 800 K
Li	5,37	<0,01	0,9	16,1
Na	5,12	0,3	5,0	26,4
K	4,32	2,5	31,9	82,1
Rb	4,16	13,5	44,4	89,6
Cs	3,87	28,3	69,6	96,4
Ca	6,11	<0,01	1,0	7,3
Sr	5,69	<0,1	2,7	17,2
Ba	5,21	1,0	8,6	42,8

El supresor de ionización siempre debe añadirse en el intervalo de 100 µg/mL –1 000 µg/mL al usar las flamas más calientes, en la determinación de elementos con potenciales de ionización inferiores a 7,5 eV. A medida que disminuye la constante de ionización K_i del supresor, la cantidad efectiva para suprimir la ionización de la especie analítica va resultando más baja. Para asegurarse de eliminar la interferencia de ionización, el producto $K_i C_i$ del supresor debe ser 100 veces mayor que el de la especie analítica.

Cálculo de la constante de ionización



El grado de ionización α_i , se define como:

$$\alpha_i = \frac{[M^+]}{[M^+] + [M]}$$

En el equilibrio, cuando las velocidades de ionización y recombinación se balancean, K_i (en atmósferas) está dada por:

$$K_i = \frac{[M^+][e^-]}{M} = \left(\frac{\alpha_i^2}{1 - \alpha_i^2} \right) P_{\Sigma M}$$

donde $P_{\Sigma M}$ (en atm) es la concentración total de átomos metálicos en todas las formas en los gases quemados. La constante de ionización K_i se puede calcular usando la fórmula de Saha:

$$\log K_i = \frac{-5.040E_i}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6.49 + \log \left(\frac{g_{M^+} g_{e^-}}{g_M} \right)$$

Donde E_i es la energía de ionización del metal en eV, T en la temperatura absoluta de los gases de la flama, y los "términos g " son los pesos estadísticos del átomo ionizado, del electrón y del átomo neutro. Para los metales alcalinos, el último término es cero; para los metales alcalinotérreos es 0,6.

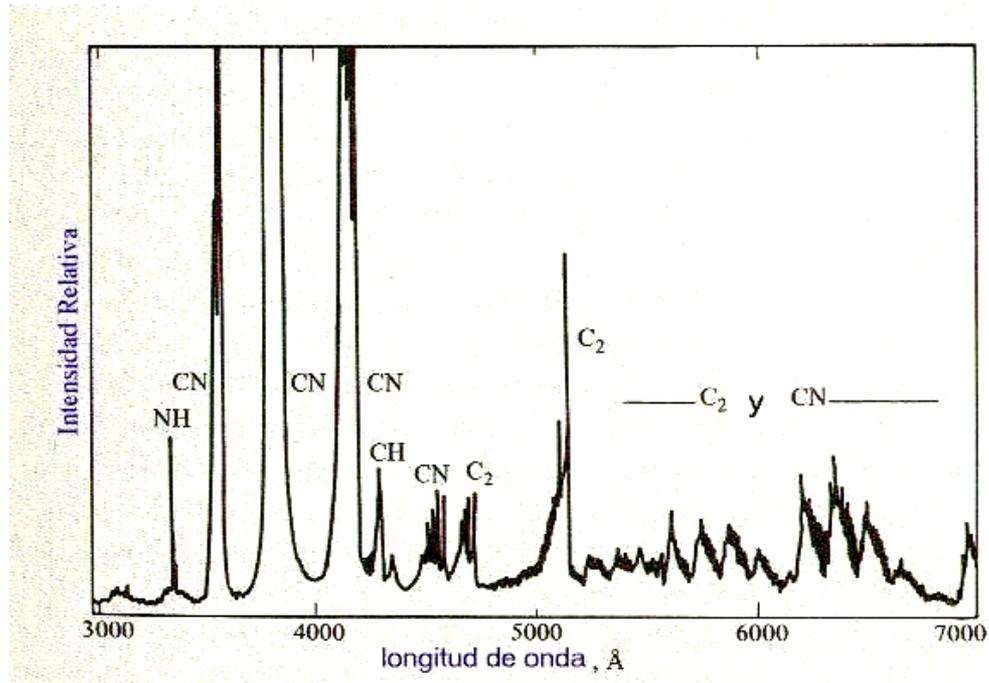
Interferencias

Las interferencias se pueden agrupar en tres categorías:

- (1) interferencias espectrales,
- (2) interferencias físicas, y
- (3) interferencias químicas.

1. Interferencias espectrales

(i) absorción de fondo (efecto de fondo),



(ii) Cercanía de líneas resonantes

PARES DE ELEMENTOS QUE DAN INTERFERENCIA ESPECTRAL MUTUA EN ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

PAR NUMERO	ELEMENTO Y LINEA, nm			
1	Cu	324,740	Eu	324,7530
2	Si	250,6899	V	250,6905
3	Fe	271,9025	Pt	271,9038
4	Al	308,2155	V	308,211
5	Hg	253,625	Co	253,649
6	Mn	403,3073	Ga	403,2882

(iii) Absorción de radiación por compuestos estables formados en la flama •

El tercer tipo de interferencia, se refiere a la emisión de radiación por parte de compuestos formados en la flama y que son térmicamente estables, tales como el CaOH y también debido a que se encuentran presentes átomos muy refractarios como el manganeso. El CaOH emite una banda de radiación naranja a 590 nm que se sobrepone a la línea de 590 nm del sodio, y en el caso del manganeso, dependiendo de la resolución del instrumento empleado, su presencia en una muestra puede interferir en el análisis de potasio a 404,4 nm puesto que el manganeso da una línea de emisión intensa a 403,3 nm.

Interferencias físicas

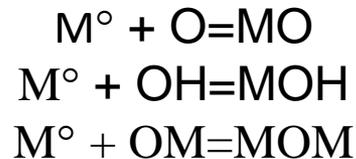
La alteración de las propiedades físicas de la solución (viscosidad, tensión superficial, densidad, presión de vapor) por sales, ácidos, o sustancias orgánicas, puede causar una interferencia en el transporte, así como en la temperatura de la flama, velocidad de evaporación del disolvente y el soluto y, la forma de la flama. Las variaciones en estas propiedades generalmente causan un problema más grande en los quemadores de premezcla que en los de consumo total, pero los cambios en la tensión superficial o viscosidad obviamente afectarán más la velocidad de atomización con un quemador de consumo total en un grado que no puede ser pasada por alto. El uso de un disolvente orgánico puede aumentar la velocidad de transporte y genera una proporción mayor de gotas pequeñas.

Con los quemadores de premezcla, la presión de vapor y la tensión superficial influirán en el tamaño de la gota. Las sales y ácidos adicionados dificultan la evaporación del disolvente y las gotas más grandes son más probables de condensarse en las paredes de la cámara del nebulizador y se pierdan. La solución a estos problemas es estar seguro de que las propiedades físicas de las soluciones muestra y de referencia sean tan similares y constantes como sea posible. Algunas veces la dilución de las soluciones ayudará a lograr este propósito, y otras veces será necesario adicionar una sal o un ácido en alta concentración tanto a la muestra como a la referencia. Una buena opción para este propósito es el uso de cloruro de litio.

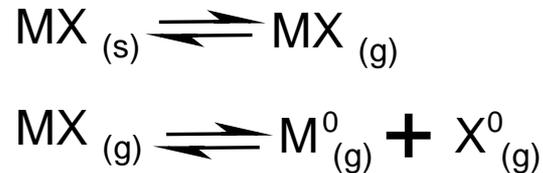
Interferencias químicas

Vaporización

Muchos elementos forman óxidos o hidróxidos en la flama. Los compuestos típicos de una mezcla de gas quemado son hidrógeno u oxígeno atómico o molecular y radicales de hidroxilo neutros o cargados negativamente. Estas especies reactivas, particularmente los átomos de oxígeno y los radicales hidroxilo pueden inducir a la formación de óxidos u hidróxidos, e incluso secundarias tales como:

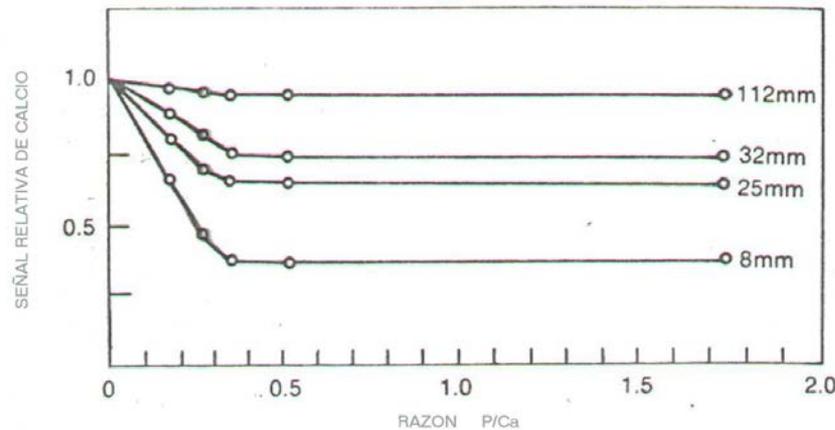
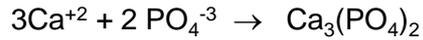


Otros tipos de interferencias químicas pueden presentarse cuando elementos tales como aluminio, hierro, boro, cromo y aniones como el fosfato y sulfato están presentes en una muestra.



Interferencia de vaporización originada por el fosfato en la determinación espectrométrica por flama de calcio.

En la FIGURA, se ilustra la interferencia de vaporización originada por el fosfato en la determinación espectrométrica, por flama, del calcio. De acuerdo a la reacción:



Mientras exista fosfato por consumir la señal del calcio disminuirá, toda vez que se haya consumido el fosfato se completa la reacción y las soluciones darán la misma lectura, según se aprecia en la curva marcada con 8 mm.

Esta interferencia se puede eliminar

Aumentando el punto de observación en la flama.

Optimizar el sistema de nebulización,

Usando una flama muy caliente tal como la producida por la mezcla oxido nitroso-acetileno.

Si se usa un agente liberador como el EDTA el complejo calcio-EDTA se destruye muy fácilmente cumpliéndose la condición a que se refirió con anterioridad,

IL adición de sales de lantano, estroncio o magnesio en concentración de unas cuantas partes por millón (mg/L) es efectiva para superar las interferencias debidas al fosfato.

Finalmente podemos recurrir a la adición de una gran cantidad de glucosa a una solución que contiene fosfato y un metal alcalinoterreo.

Ionización

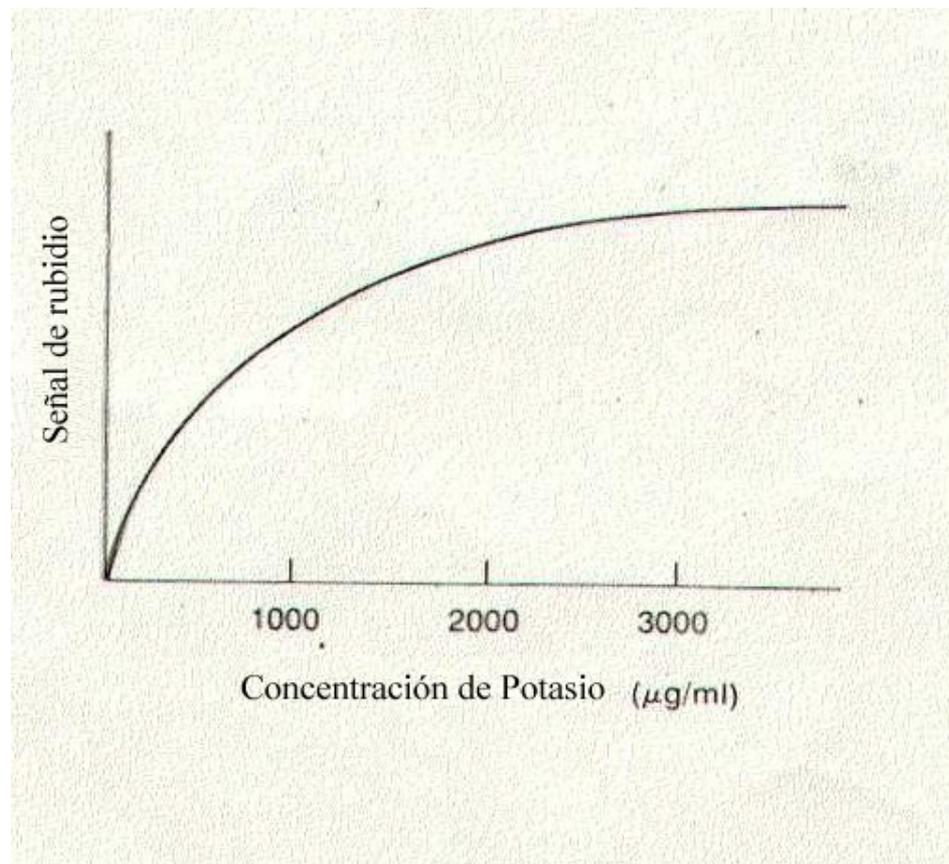
En comparación a la interferencia de vaporización, una interferencia de ionización, da como resultado un realce de la señal observada y no una disminución. Este efecto es más generalmente observado durante la determinación de un elemento fácilmente ionizable, tal como el rubidio debido al desplazamiento en el equilibrio:



en la FIGURA, se grafica la señal de una concentración fija de rubidio contra la concentración de potasio adicionado a la muestra. El potasio siendo un metal alcalino también se ioniza fácilmente:



incrementando así la concentración de electrones en la flama



Métodos de evaluación

Generalmente se prepara una serie de soluciones concentradas, cada una de las cuales contiene, por ejemplo, 1 000 $\mu\text{g/ml}$ de un solo elemento. Es conveniente preparar estos patrones con HClO_4 o HNO_3 , para reducir al mínimo los efectos de los aniones, y con metales de alta pureza o materiales químicos de grado reactivo. A partir de estas soluciones se preparan las diluciones a las concentraciones deseadas según se vayan necesitando. Para almacenarlas se recomienda que se usen botellas de polietileno o de vidrio resistente. Se debe tener cuidado en el manejo de muestras y patrones diluidos, evitando el contacto con pipetas contaminadas, jeringas, cristalería y partículas de polvo en el aire.

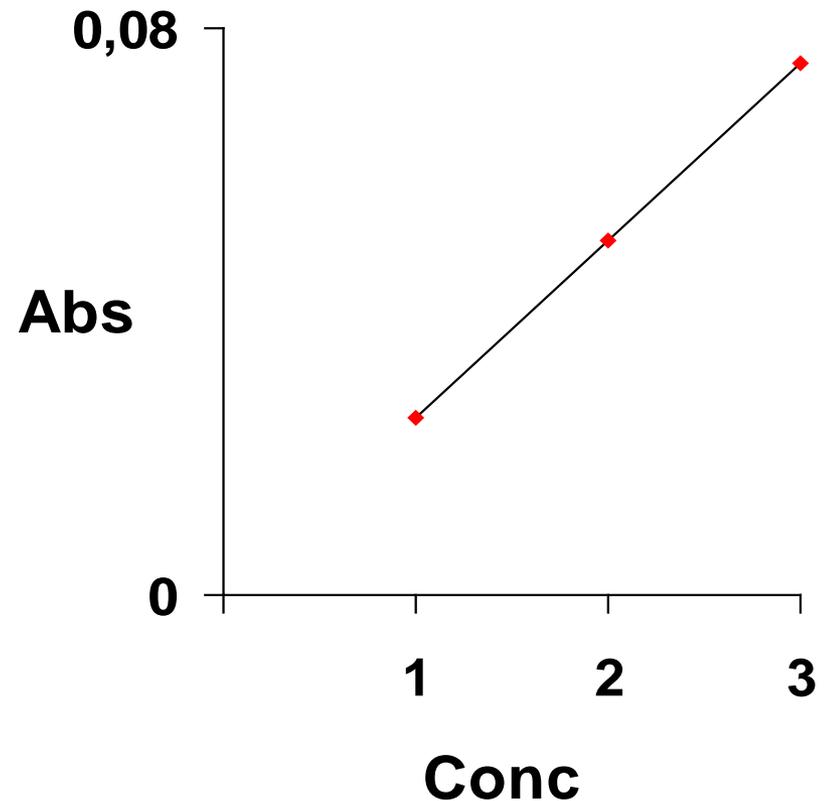
Curva de Calibración

Ley de Beer

$$A = a \times b \times c$$

- Donde:
A = Absorbancia
a = Coeficiente de absorción
b = Longitud del paso
c = Concentración
- Ambos *a* y *b* son constantes para un dado elemento y configuración de instrumento
- Por lo tanto:

$$A = k \times c$$



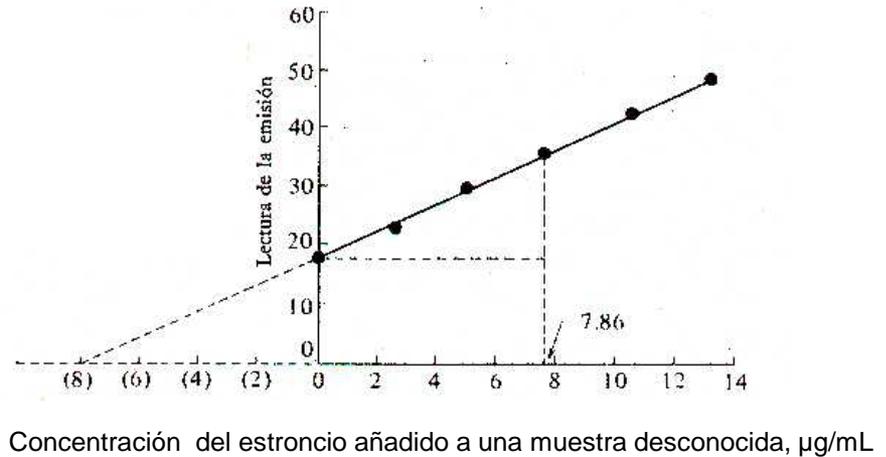
Método de Adición Patrón

Cuando no es posible eliminar por completo las interferencias de los elementos de la matriz, se puede usar el método de adición–patrón siempre y cuando se sepa que la gráfica de absorbencia vs concentración o emisión–concentración sea una línea recta que pasa por el origen. La absorbencia neta (o lectura de emisión) de la solución problema de concentración x es A_x (o R_x), y la de una solución similar, a la cual se le ha adicionado una concentración conocida a del metal, es A_1 (o R_1), entonces x se puede calcular con la *ecuación*:

$$\frac{x}{x + a} = \frac{A_x}{A_1}$$

Determinación de estroncio en agua de mar

EVALUACION POR EL METODO DE ADICION PATRON		
Lecturas del medidor, Patrones de estroncio.	Estroncio, µg/mL, Presente o añadido.	Lecturas del medidor, Muestra de agua de mar.
0	0	18
16,0	2,62	24
32,5	5,24	30
47,1	7,86	36
63,7	10,50	42
79,2	13,10	48



Este método es ventajoso porque se utilizan las soluciones como estándar y el sustento matemático radica en el tratamiento de que para la muestra problema la absorbencia $A_x = kC_x$, pero como estamos leyendo muestras a las que se adicionan estándar la absorbencia total $(A_T) = k(C_s + C_x)$. De ahí que finalmente se aplica cumpliéndose la *ecuación*:

$$C_x = C_s \left(\frac{A_x}{A_T - A_x} \right)$$

y cuando: $A_T = 0$. Se lee $C_x = -C_s$ que es la proyección de la recta en la FIGURA.

Métodos de Patrón Interno

En el método de patrón interno se añade una cantidad fija de un elemento patrón interno a los materiales de muestra y de referencia por igual. Al ser excitados, la energía radiante emitida por el elemento analizado y el elemento patrón interno, se mide simultáneamente con detectores duales o explorando sucesivamente las dos líneas de emisión de la línea de análisis a la del patrón interno, en función de la concentración del elemento analizado en coordenadas logarítmicas dobles.

Hoja de referencia para análisis de calcio

Standard Atomic Absorption Conditions for Ca

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Relative Noise	Characteristic Concentration (mg/L)	Characteristic Concentration Check (mg/L)	Linear Range (mg/L)
422.7	0.7	1.0	0.092	4.0	5.0
239.9	0.7	14.0	13.0	600.0	800.0

1. Recommended Flame: air-acetylene, oxidizing (lean, blue)
2. Data obtained with a standard nebulizer and flow spoiler. Operation with a High Sensitivity nebulizer or impact bead will typically provide a 2-3 × sensitivity improvement.
3. Characteristic Concentration with a $N_2O-C_2H_2$ flame at 422.7 nm: 0.048 mg/L

Hoja de referencia para análisis de calcio

Standard Flame Emission Conditions for Ca

Wavelength (nm)	Slit (nm)	Flame
422.7	0.2	Nitrous oxide-acetylene

Stock Standard Solution

CALCIUM, 500 mg/L. To 1.249 g of calcium carbonate, CaCO₃, add 50 mL of deionized water. Dissolve by adding dropwise 10 mL of HCl. Dilute to 1 liter with deionized water.

Flame Adjustment

The absorption of calcium is dependent on the fuel/air ratio and the height of the light beam above the burner. Although maximum sensitivity is obtained with a reducing (fuel-rich) flame, an oxidizing (fuel-lean) flame is recommended for optimum precision.

Other Flames

Calcium determination appears to be free from chemical interferences in the nitrous oxide-acetylene flame. Ionization interferences should be controlled by the addition of alkali salt (0.1% or more K as KCl).

Interferences

Slight ionization occurs in the air-acetylene flame, and can be controlled by the addition of an alkali salt (0.1% or more potassium as chloride) to samples and standards. Calcium sensitivity is reduced in the presence of elements which give rise to stable oxy salts, including Al, Be, P, Si, Ti, V, and Zr. This effect is reduced by the addition of 0.1-1.0% La or Sr.

Concentración característica

- Concentración característica (cc) en AA (algunas veces llamada sensibilidad) es definida como la concentración de un elemento (expresada en mg/L) requerida para producir una señal de 1% de absorción (0,0044 unidades de absorbencia). Como las medidas son realizadas en un rango de trabajo lineal, la concentración característica puede ser determinada por la lectura de absorbencia producida por una concentración conocida del elemento, y resolviendo la siguiente ecuación:
- $cc = \text{concentración del estándar} \times 0,0044 / \text{medición de Absorbencia}$
- Los valores de cc para cada elemento a diferentes longitudes de onda se enlistan en la sección de condiciones estándar. Conociendo la cc permite al operador predecir el rango de absorbencia que será observado para un rango de concentración conocido del elemento de interés.
- ejemplo, para el cobre:
- $0,077(\text{mg/L}) = 4,0 \text{ mg/L} \times 0,0044 / 0,2285$
- esto es que una sol de 4 mg/L debe dar una lectura de 0,2285

Elemento *Ideal de Ajuste* COBRE

- No sensible a condiciones de flama
- Longitud de onda a 324,8 nm
- La aspiración de una solución de 4,0 mg/L de Cu debe producir una señal de 0,200 de absorbancia
 - Usando nebulizador estándar
 - Usando deflector de flujo
 - Usando una cabeza de quemador de 10 cm.

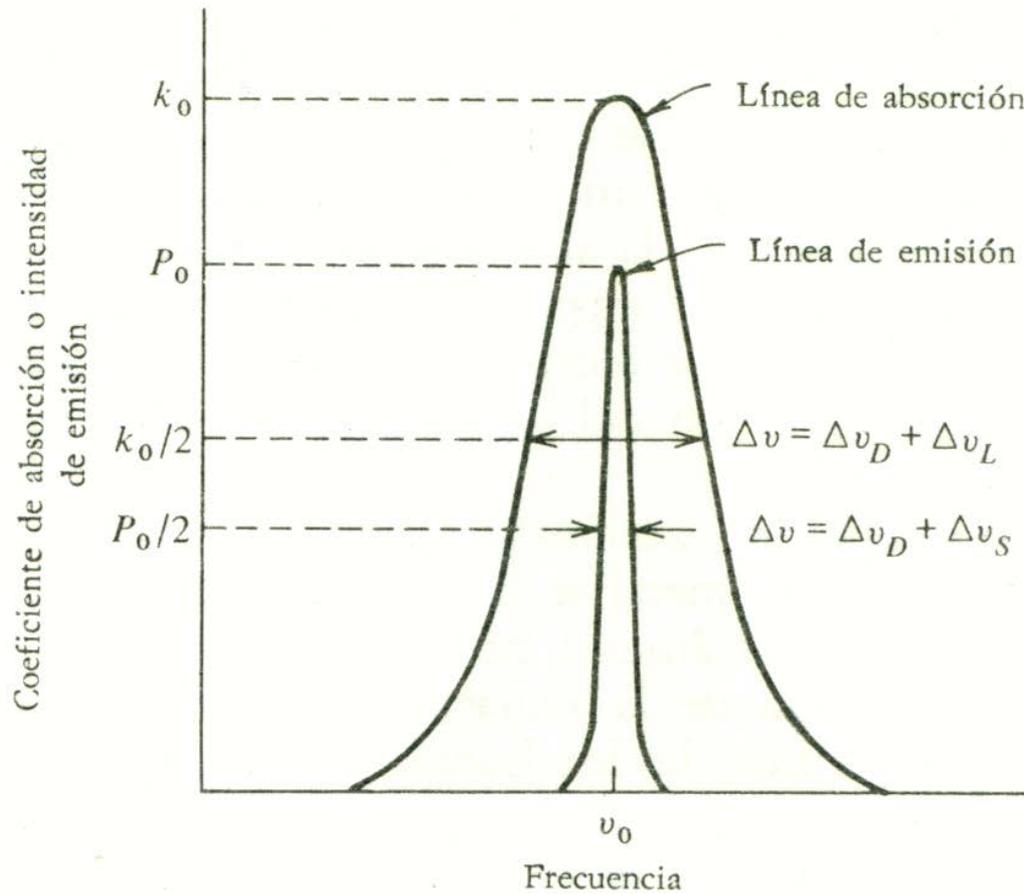
Instrumentación

Fuentes

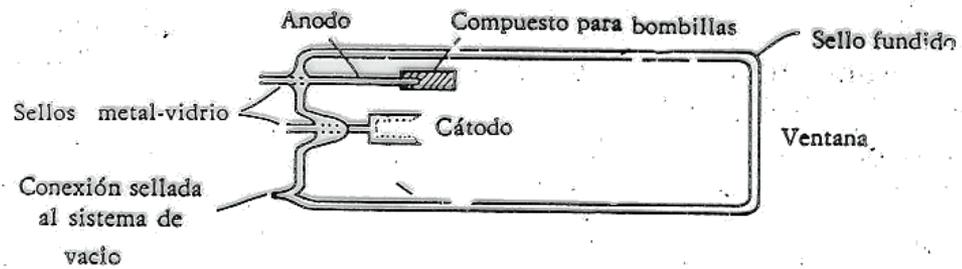
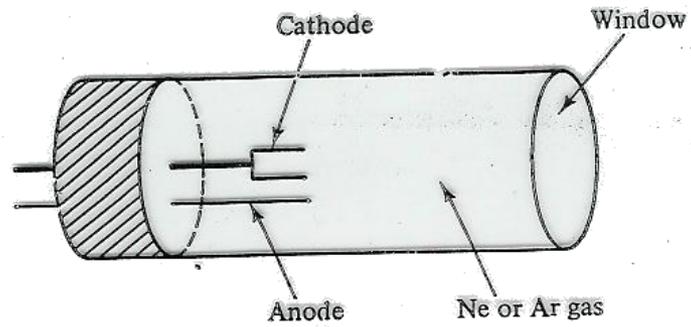
Las fuentes deben de ser estables, emitir la línea resonante del elemento a analizar, ser de alta intensidad y bajo efecto de fondo, y estar exenta de interferencias.

La fuente más común para las medidas de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco. Este tipo de lámpara consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, encerrados herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr. El cátodo está construido con el metal, cuyo espectro se desea obtener, o bien sirve de soporte para una capa de dicho metal.

Cuando se aplica un potencial del orden de 300 V entre los electrodos se produce la ionización del gas, lo que da lugar a una corriente de aproximadamente 5 mA a 20 mA al tiempo que los iones y electrones migran hacia los electrodos. Si el potencial es suficientemente grande, los cationes gaseosos adquieren la suficiente energía cinética como para arrancar algunos de los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producir una nube atómica; a este proceso se le denomina chisporroteo. Una parte de los átomos metálicos desprendidos se encuentran en estados excitados y de este modo, al volver al estado fundamental emiten su radiación característica. Al final, los átomos metálicos se vuelven a depositar difundiendo de nuevo hacia la superficie del cátodo o hacia las paredes de vidrio del tubo



Perfil de una línea de absorción de los gases de flama y de una línea de emisión de una lámpara de cátodo hueco



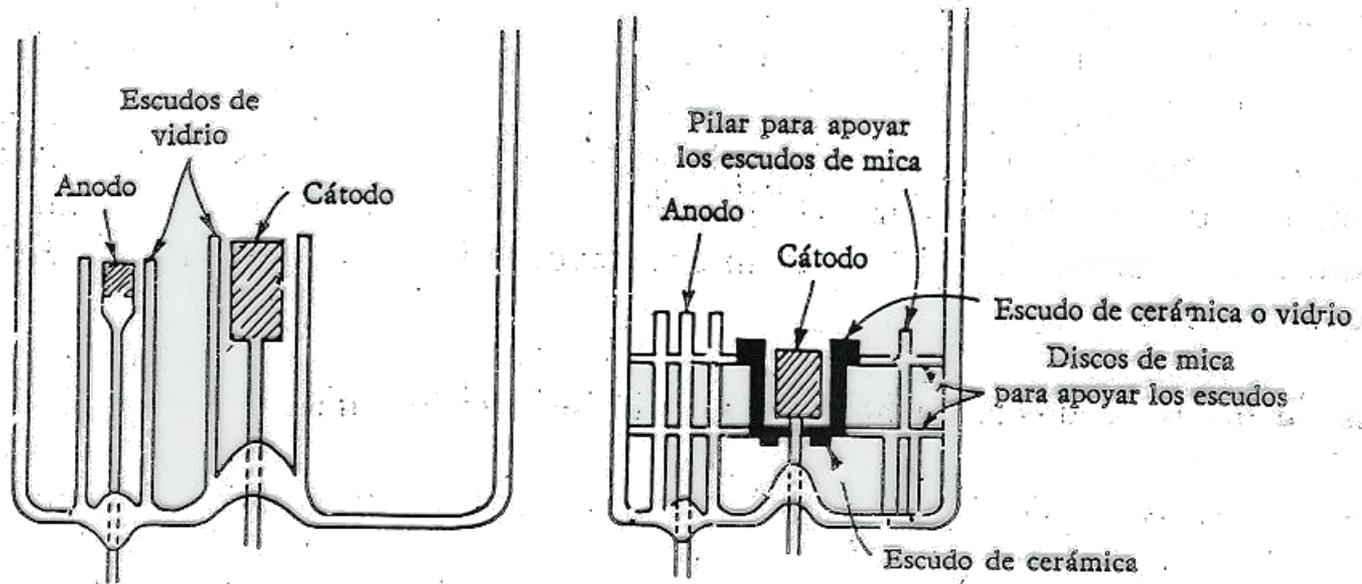
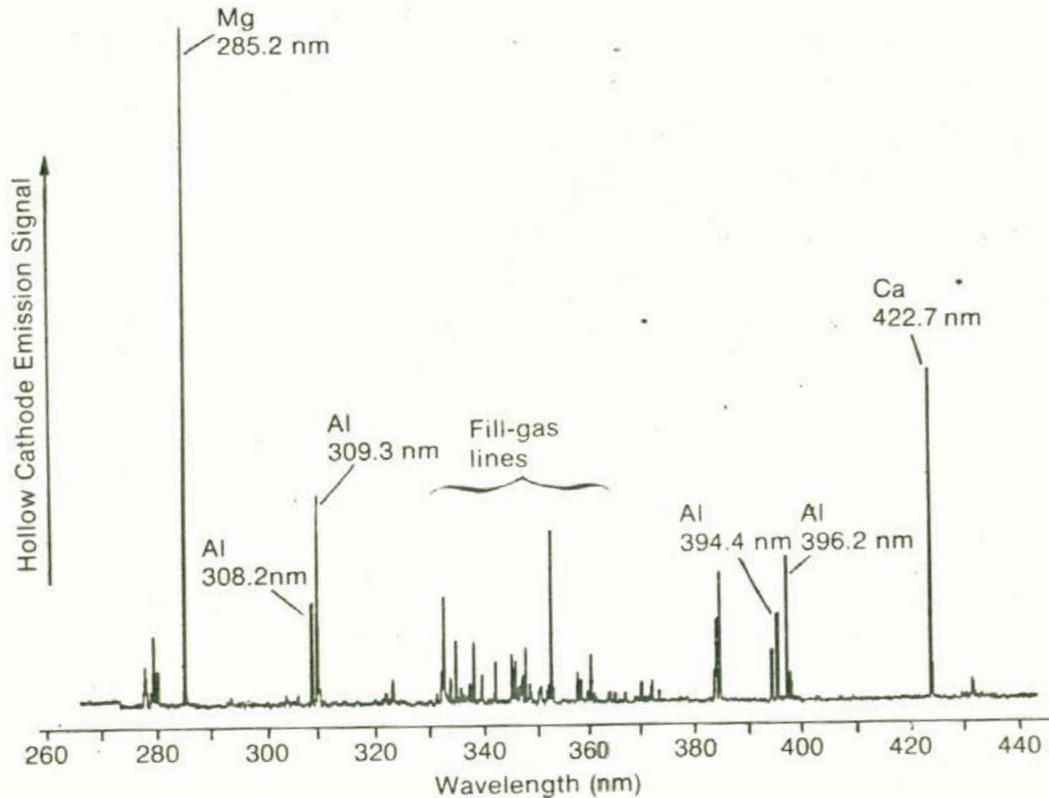


Diagrama esquemático de una lámpara de cátodo hueco de tipo escudado

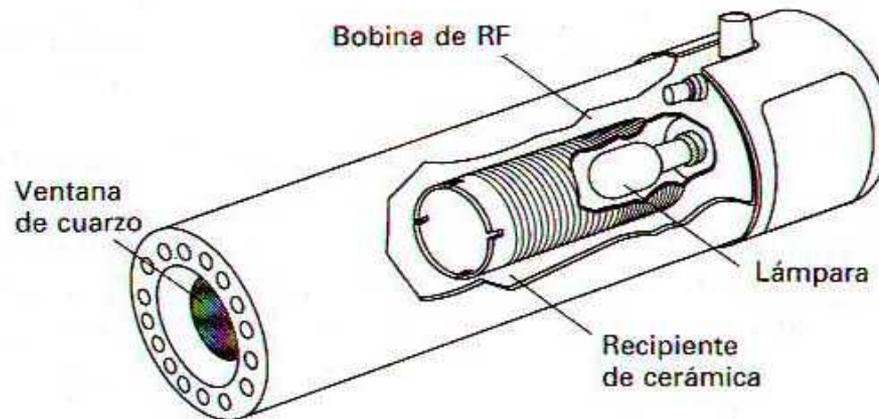
Lámparas multielementos



Spectrum of the emitted radiation from a three-element (Ca, Mg, Al) hollow-cathode lamp. Note the presence of spectral lines from the fill-gas. Wavelengths of the prominent lines are given in nanometers (nm).

LÁMPARAS DE DESCARGA SIN ELECTRODOS

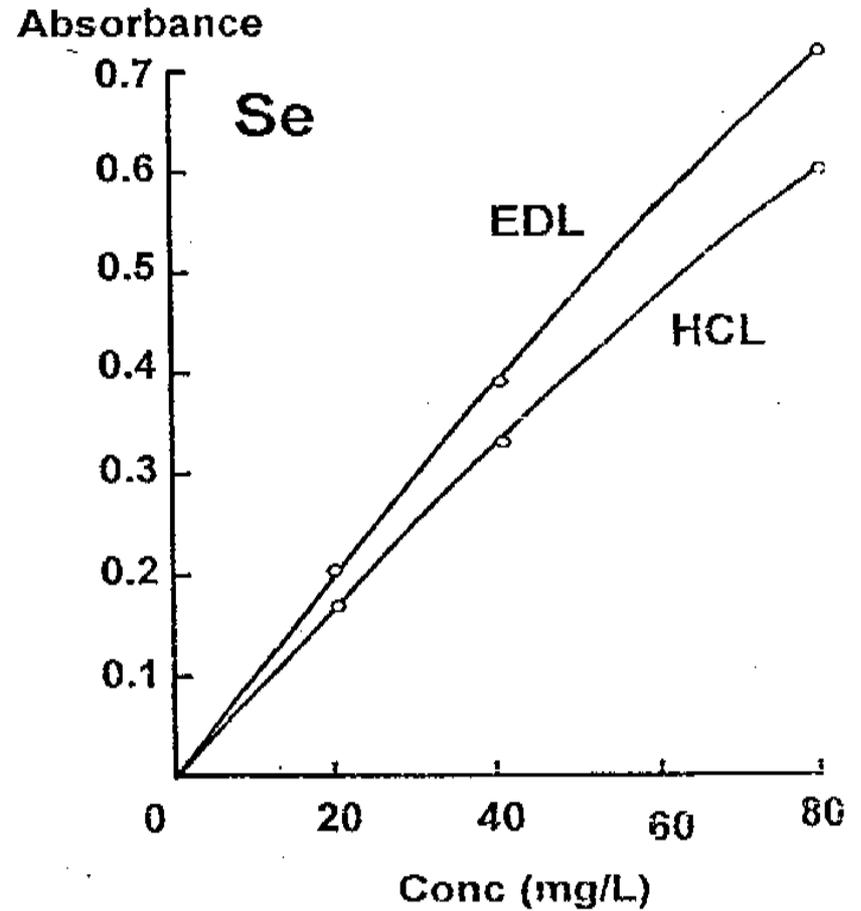
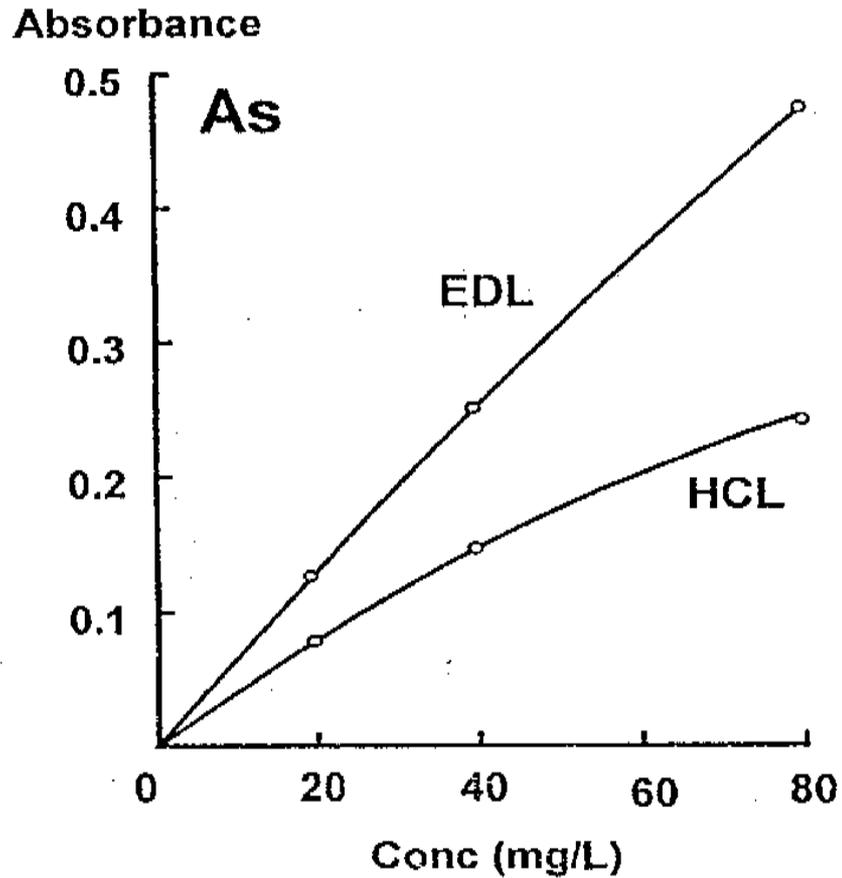
Las lámparas de descarga sin electrodos son buenas fuentes de espectros atómicos de líneas y, por lo general, producen intensidades radiantes que son uno o dos órdenes de magnitud superiores que las correspondientes de cátodo hueco. Una lámpara de estas características se construye con un tubo de cuarzo herméticamente cerrado que contiene una pequeña cantidad del metal (o de su sal), cuyo espectro se desea obtener, y unos pocos torr de un gas inerte como el argón. La lámpara no contiene electrodos y, en su lugar, para su activación se utiliza un campo intenso de radiofrecuencias o radiación de microondas. De esta forma, se produce la ionización del argón, originándose iones que son acelerados por la componente de radiofrecuencia del campo hasta que adquieren energía suficiente para excitar a los átomos del metal cuyo espectro se desea.



Sección de una lámpara de descarga sin electrodos.

EDL vs HCL

Comparación de Sensibilidad y Linealidad



EDL vs HCL

Comparación de Intensidad de Lámpara

Elemento

EDL/HCL

Relación Intensidad

As

16

Cd

5

Hg

39

Pb

5

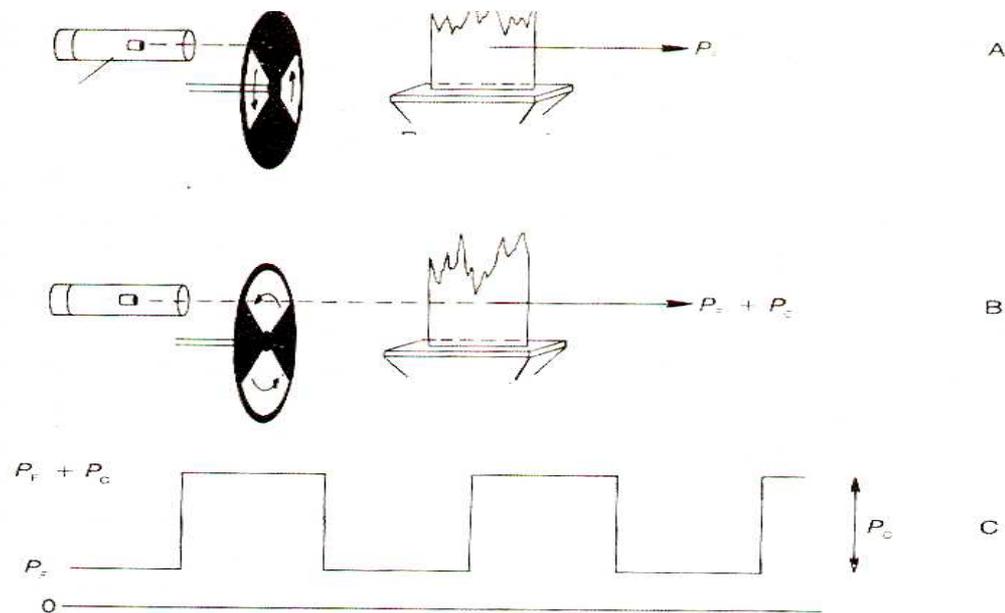
Sb

5

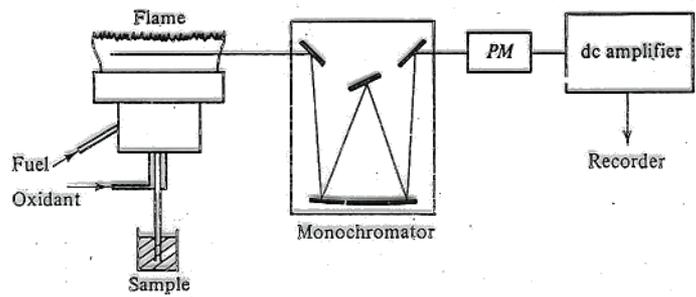
Se

5

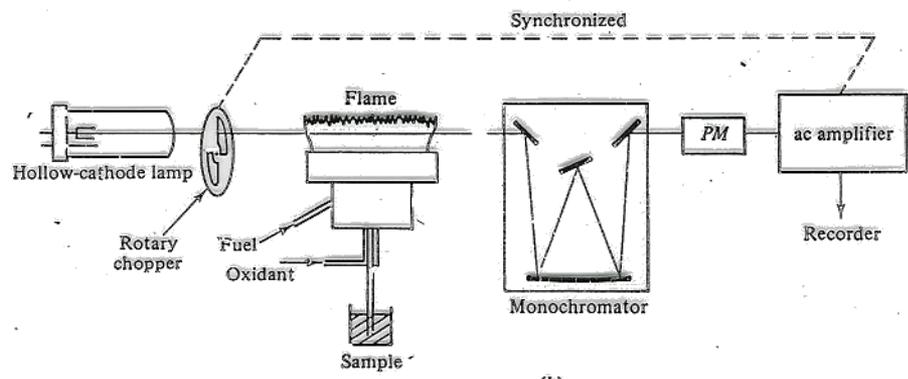
MODULACIÓN DE LA FUENTE



Eliminación de la señal de fondo de emisión en espectrometría de absorción atómica con el uso de un modulador rotatorio. P_f poder radiante emitido por la flama, P_c poder radiante deseado de la lámpara de cátodo hueco transmitido por la flama.



(a)



(b)

Instrument arrangements for (a) flame emission and (b) atomic absorption spectrometers. *PM* = photomultiplier tube. (From G. W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis," 3d ed., p. 177, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969, by permission.)

Doble haz

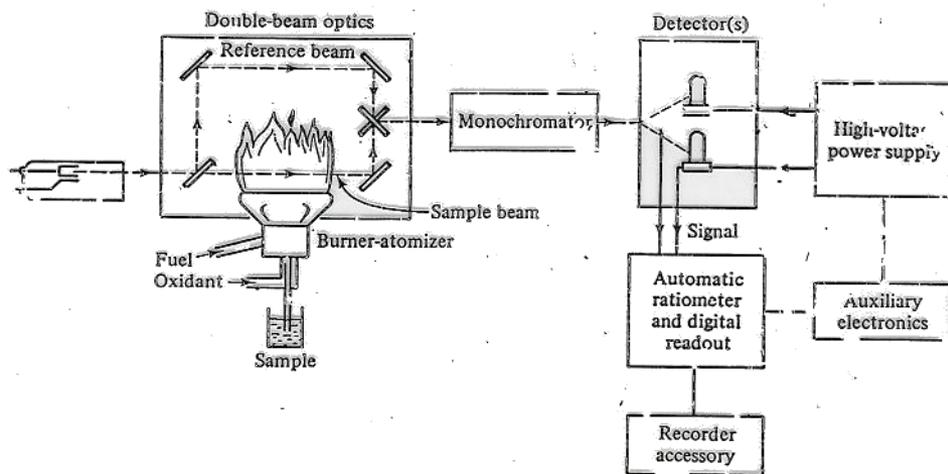


Fig. 7-5-9 Block diagram of a double-beam AA spectrophotometer.

COMPARACIÓN DE EMISIÓN DE FLAMA, ABSORCIÓN ATÓMICA

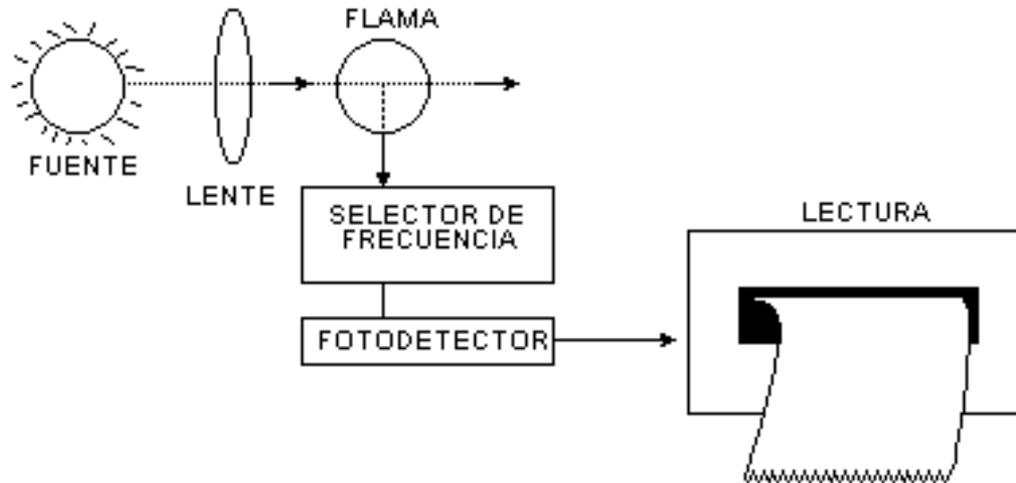
Límite de detección µg/mL

Elemento	Longitud de Onda (nm)			Límite de detección µg/mL	
				Emisión de Flama	Absorción atómica
Ag	328,1			0,02	0,0005
Al	396,2			0,005	0,04
As	235,0	193,7	193,7	50	0,1
Au	267,6	242,8	267,6	4	0,01
Ba	553,6			0,001	0,05
Be	234,9			0,1	0,002
Bi	223,1			2	0,05
Ca	422,7			0,0001	0,0005
Cd	366,1	228,8	228,8	2	0,00006
Co	345,4	240,7	240,7	0,05	0,005
Cr	425,4	357,9	357,9	0,005	0,005
Cu	327,4	324,7	324,7	0,01	0,003
Fe	372,0	248,3	248,3	0,95	0,005
Ga	417,2	287,4	417,2	0,01	0,07
Ge	265,2			0,5	0,1
Hg	253,7			40	0,2
In	451,1	303,9	451,1	0,005	0,05
K	776,5			0,0005	0,005
Li	670,8			0,00003	0,005
Mg	285,2			0,005	0,0003
Mn	403,1	279,5	279,5	0,005	0,002
Mo	390,3	313,3	313,3	0,1	0,03
Na	580,0			0,0005	0,002
Ni	341,5	232,0	232,0	0,6	0,005
Pb	405,8	283,3	405,8	0,2	0,01
Pa	363,5	274,6	340,5	0,05	0,02
Rb	780,0			0,001	0,005
Rh	369,2	343,5	369,2	0,3	0,03
Sb	259,8	217,5	231,1	20	0,07
Si	251,6	251,6	204,0	5	0,1
Se	196,0			ND	0,1
Sn	248,0	224,6	303,4	0,3	0,03
Sr	460,7			0,0002	0,004
Te	238,3	214,3	214,3	200	0,1
Tl	377,6	276,8	377,6	0,02	0,02
V	437,9	318,4	318,4	0,01	0,02
Zn	213,8			50	0,002

D. Winefordner y R. C. Elser, Anal. Chem., 43 (4): 24A (1971).

Espectrometría de Flama de Fluorescencia Atómica

La espectrometría de flama de fluorescencia atómica es el método más reciente de análisis por espectroscopía de flama. Sin embargo, la observación de la fluorescencia de átomos metálicos fue llevada a cabo por primera vez en 1890 por *R. W. Wood*, pero no fue sino hasta 1964 que el *Dr. J. D. Winefordner* y sus colaboradores introdujeron la fluorescencia atómica como una técnica analítica. Desde entonces, la espectrometría de flama por fluorescencia atómica ha competido con la absorción atómica y la emisión de flama en términos de sensibilidad, precisión, y conveniencias de operación



Tipos de transiciones en fluorescencia atómica

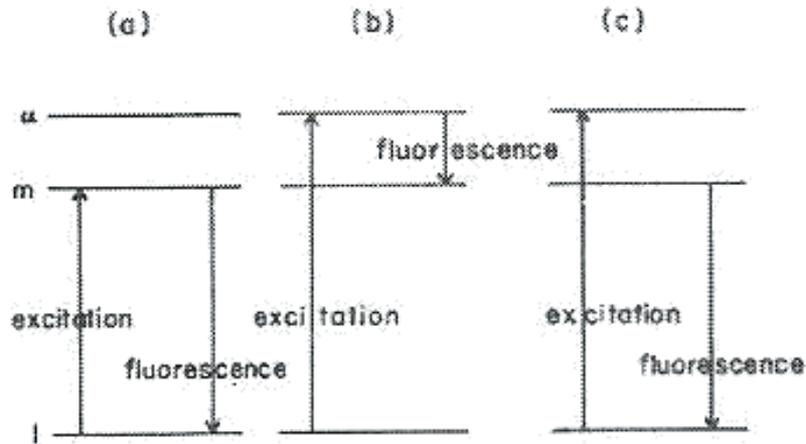


Figure 1. Types of atomic fluorescence transitions (a) Resonance (b) Direct line (c) Stepwise line. Key: u = upper excited state, m = intermediate excited state, l = lower (usually ground) state.

En fluorescencia atómica, como en el método de fluorescencia molecular, la emisión es directamente proporcional a la intensidad de la fuente primaria. Es necesario en fluorescencia atómica, seleccionar una fuente primaria, la cual provea radiación intensa en esas longitudes de onda absorbidas por los átomos en la flama. Además, para facilitar la realización del análisis cualitativo la fuente primaria deberá emitir radiación superior al rango espectral necesario para excitar a fluorescencia del máximo número de elementos. Desafortunadamente, aunque las fuentes primarias continuas, tales como el arco de xenón, son extremadamente poderosos (cientos de watts o más), y su potencia puede difundirse sobre un rango espectral amplio así, para excitar la fluorescencia a un número elevado de elementos es suficiente el uso de una potencia pequeña para que en una banda angosta de longitudes de onda sea absorbida por los átomos. Por tanto, una lámpara de arco de xenón se ha empleado como una fuente primaria en espectrometría de fluorescencia de flama; aunque se han obtenido mejores resultados con una fuente llamada lámpara de descarga sin electrodos.

Una lámpara de descarga sin electrodos, como ya se mencionó, consiste de un tubo de vidrio sellado al vacío que contiene una pequeña cantidad de un elemento o la sal yoduro de algún elemento. Cuando la lámpara se calienta en algunos cientos de grados centígrados y es puesta en un campo de radiofrecuencia o microondas, los átomos vaporizados dentro del tubo son excitados eficientemente y emiten su espectro característico. El ancho de la línea de la radiación resultante algunas veces es mayor que la emitida por la lámpara de cátodo hueco, pero el poder radiante es mucho mayor, generalmente en el orden de 5 W a 10 W. Para incrementar la eficiencia con la cual la lámpara de descarga sin electrodos puede excitar la fluorescencia, generalmente se emplean lentes para enfocar la radiación en la flama.

Mezcla de combustión

Debido a que el poder radiante de la fluorescencia atómica es directamente proporcional a la eficiencia cuántica para la fluorescencia, es más crítica la composición de la flama que para las técnicas de emisión de flama o absorción atómica. Las flamas que utilizan como combustible acetileno son eficientes para la atomización de las muestras, pero no proporcionan una eficiencia cuántica alta para fluorescencia. Esto es porque los radicales y especies moleculares presentes en la flama sirven como extinguidores eficientes para átomos excitados, con la consecuente disminución de la cantidad de fluorescencia. En contraste, las flamas de hidrógeno como combustible exhiben altas eficiencias, cuánticas para fluorescencia, pero producen más interferencias de vaporización. Por ejemplo, se ha encontrado que utilizar hidrógeno-argón-aire proporciona eficiencias cuánticas extremadamente altas para fluorescencia, y han sido responsables para algunos de los límites de detección reportados más bajos. Este conflicto entre eficiencia vaporización de soluto y eficiencia cuántica ha sido uno de los factores limitantes más importantes en la aplicación de la espectrometría de fluorescencia atómica de flama.

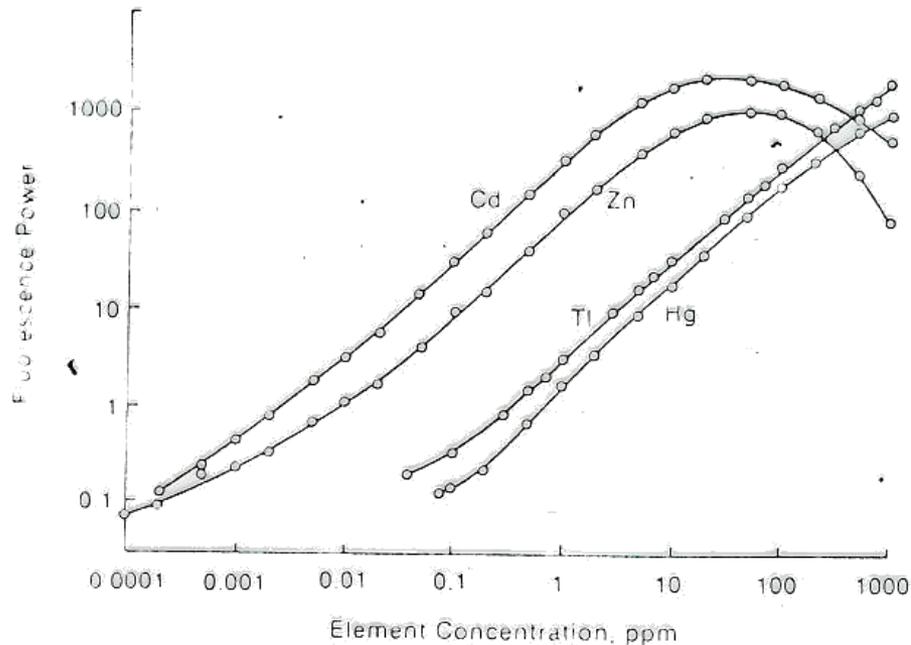


Fig. 17. Working curves for the determination of cadmium, zinc, and mercury by means of atomic fluorescence flame spectrometry. (Reprinted from the paper by J. M. Mansfield, J. D. [unclear], and C. Meillon *Anal. Chem.*, 37: 1054, 1965.)

La FIGURA muestra las curvas analíticas para la determinación de muchos elementos, indica la amplia linealidad y extrema sensibilidad de la espectrometría de fluorescencia atómica. El cadmio y zinc son especialmente fáciles de determinar por esta técnica, sus límites de detección son hasta de 10^{-5} partes por millón. Sin embargo, la porción de la curva de trabajo a altas concentraciones marca que la pendiente de la curva es negativa. Esta situación, la cual ocurre para cualquier elemento, acarrea resultados analíticos ambiguos pero puede ser usada directamente para soluciones de muestra diluida.

LIMITES DE DETECCION EN ESPECTROMETRIA DE FLUORESCENCIA ATOMICA					
ELEMENTO	LONG. DE ONDA (nm)	LIM. DE DET. ppm	ELEMENTO	LONG. DE ONDA (nm)	LIM. DE DET. ppm
Ag	328,1	0,001	Mg	285,2	0,001
Al	396,2	0,1	Mn	279,5	0,006
As	193,7	0,1	Mo	313,3	0,5
Au	267,6	0,005	Na	589,1	0,008
Be	234,9	0,01	Ni	232,0	0,003
Bi	306,8	0,005	Pb	405,8	0,01
Ca	422,7	0,02	Pd	340,1	0,04
Cd	228,8	0,000001	Rh	369,2	0,16
Co	240,7	0,005	Sb	231,1	0,05
Cr	357,9	0,05	Se	196,0	0,04
Cu	324,7	0,001	Si	204,0	0,1
Fe	248,3	0,008	Sn	303,4	0,05
Ga	417,2	0,007	Sr	460,7	0,03
Ge	265,1	0,1	Te	214,3	0,005
Hg	253,7	0,0002	Tl	377,6	0,006
In	451,1	0,1	V	318,4	0,07
			Zn	213,8	0,00002

Una de las aplicaciones potenciales más importantes de la espectrometría de flama de fluorescencia atómica es en el área del análisis multielementos. Como en la espectrometría de emisión de flama, deberá ser factible en el uso de fluorescencia atómica, para determinar varios elementos simultáneamente, mediante el empleo de un policromador y un sistema adecuado de detección

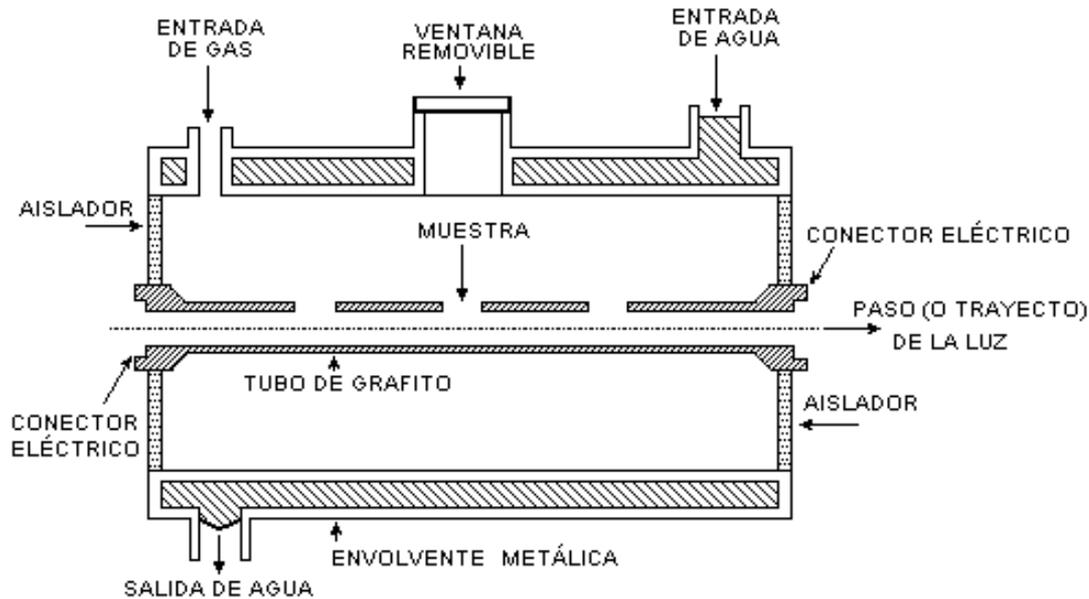
Características de las flamas como atomizadores

En la discusión anterior, las flamas fueron consideradas como dispositivos de atomización. Sin embargo, las flamas son depósitos de átomos imperfectos por varias razones. Son algo peligrosas de operar, y necesitan almacenaje y mantenimiento de combustibles peligrosos y gases oxidantes, lo cual los hace indeseables en los laboratorios industriales, de enseñanza y clínicos. El empleo de las flamas es relativamente costoso debido a que se consumen grandes volúmenes de gases oxidantes y combustibles. Además, las técnicas espectroscópicas basadas en el uso de flama requieren de grandes cantidades de solución muestra, generalmente tienen problemas de interferencia, y están restringidas a muestras de baja concentración. Ciertamente, sería deseable encontrar un atomizador más barato, más seguro y más eficiente. Se han desarrollado un número de atomizadores que tienen estas características y su empleo ha sido cada vez mayor.

Atomización sin flama

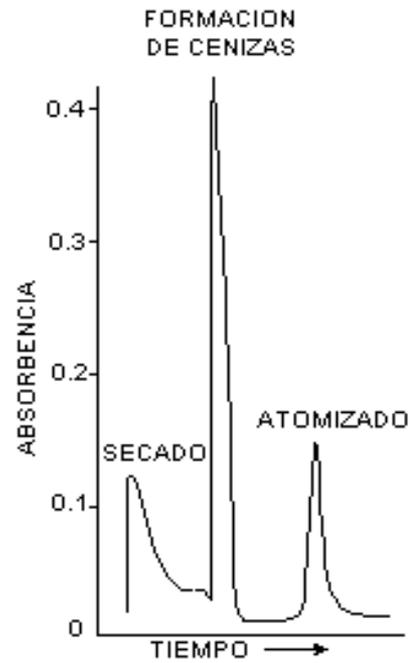
Los nuevos atomizadores sin flama tienen varias formas. En general están hechos de carbón conductor o de algún metal sobre los cuales se coloca la muestra. El soporte de muestra se calienta eléctricamente por el paso de una gran cantidad de corriente que vaporiza y atomiza parcialmente la muestra. Estos dispositivos son generalmente atomizadores muy eficientes; utilizan pequeñas cantidades de muestra y su uso reduce la cantidad necesaria de preparación de muestra para el análisis. Aún cuando las técnicas de atomización sin flama pueden utilizarse para fluorescencia atómica, hasta ahora la mayoría de sus aplicaciones han sido en absorción atómica debido al costo de estos instrumentos.

Sección transversal de un atomizador de horno de grafito



Un sistema típico de atomización sin flama está ilustrado en la FIGURA, consiste en un pequeño tubo de carbón soportado entre dos electrodos de grafito. En la operación se colocan de 1 μl -50 μl de muestra líquida dentro del tubo y todo el montaje es calentado mediante el paso de corriente, en una cantidad suficiente para aumentar la temperatura del tubo de tal manera que se remueve el disolvente de la muestra. Entonces se pasa una corriente más alta a través del montaje para reducción de la muestra a cenizas si contiene una matriz volátil. Finalmente la muestra es vaporizada por el paso de una corriente de varios cientos de amperes a través del tubo. En esta corriente el tubo puede alcanzar temperaturas mayores que 3 000 K, suficiente para la vaporización y atomización de la mayoría de los elementos.

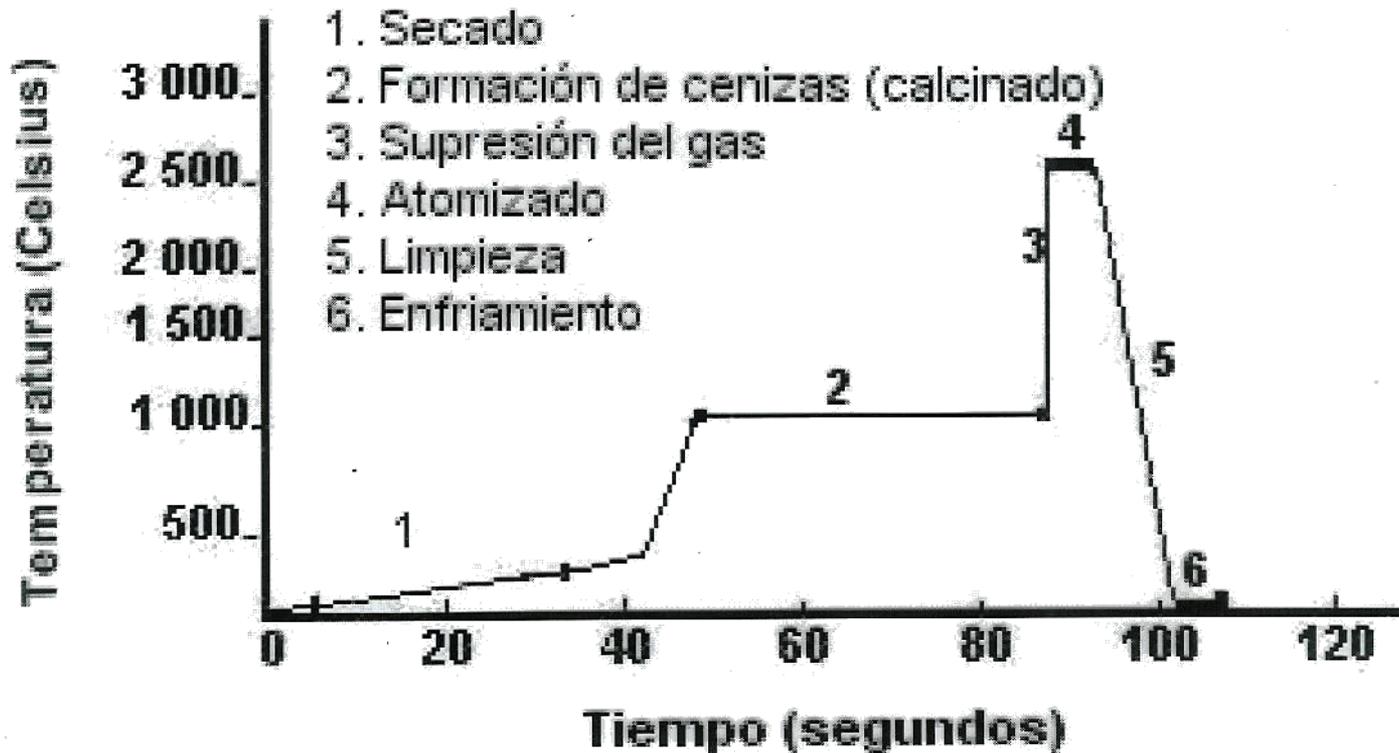
Eventos que se llevan al cabo en el horno de grafito



Parámetros a considerar en la atomización con horno de grafito

PARAMETROS INTERACCIONANTES	
Analito	Temperatura de formación de cenizas
Matriz de muestra	Velocidad de combustión de cenizas.
Volumen de muestra	Tiempo sostenido para la formación de cenizas
Velocidad de inyección	Flujo del gas de cenizas
Modificadores usados	Temperatura de atomización
Concentración del modificador	Velocidad de calentamiento de atomización
Volumen del modificador	Tiempo sostenido de atomización
Temperatura de secado	Flujo de gas de atomizador
Velocidad de calentamiento de secado	Etapas de limpieza
Tiempo sostenido de secado	Etapas de enfriamiento
Flujo de gas de secado	

Tiempos rampa de los eventos por elemento

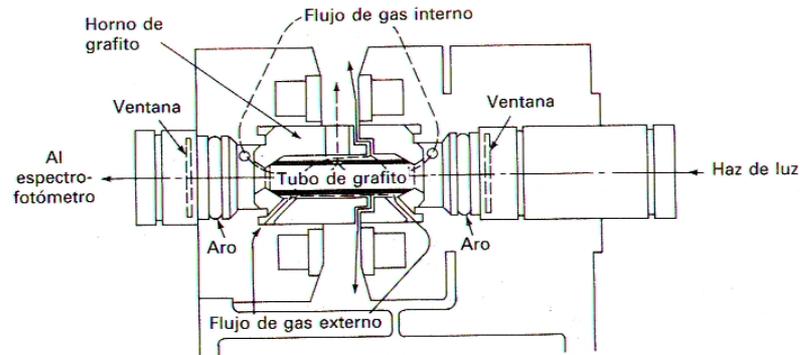


Como depósitos de átomos, los sistemas de atomización sin flama tienen varias ventajas significativas sobre las flamas químicas. Quizá la virtud más grande es la sensibilidad absoluta. Aún cuando las técnicas de espectrometría de flama son capaces de proporcionar alta sensibilidad para concentraciones muy bajas requieren de una cantidad mínima de 2 mL de solución muestra para tener un resultado confiable. En un límite de detección de una parte por millón, este volumen de solución corresponde a 2×10^{-9} g de un elemento particular. En contraste, los sistemas de atomización sin flama son capaces de detectar cantidades tan pequeñas como 10^{-14} g de un elemento. Los límites de detección absoluta por peso obtenidos a través del uso del atomizador de tubo de carbón se muestra en la TABLA

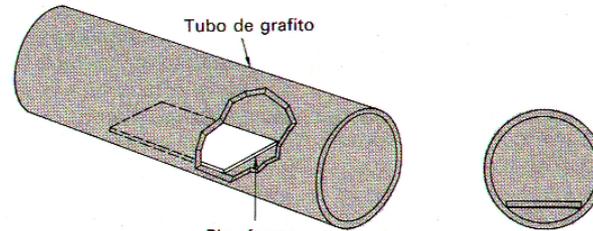
LÍMITES DE DETECCIÓN ABSOLUTA Y CONCENTRACIÓN ALCANZADOS CON ATOMIZACIÓN SIN FLAMA**					
Elemento	Gramos Absolutos	Concentración*	Elemento	Gramos Absolutos	Concentración*
Ag	2×10^{-13}	0,04	Li	5×10^{-13}	1,0
Al	3×10^{-13}	6,0	Mg	6×10^{-13}	0,012
As	1×10^{-13}	20,0	Mn	5×10^{-13}	0,1
Au	1×10^{-13}	2,0	Mo	4×10^{-13}	8,0
Be	9×10^{-13}	0,18	Na	1×10^{-13}	0,02
Bi	7×10^{-13}	1,4	Ni	1×10^{-13}	2,0
Ca	3×10^{-13}	0,06	Pb	5×10^{-13}	1,0
Cd	1×10^{-13}	0,02	Pd	2×10^{-13}	40,0
Co	6×10^{-13}	1,2	Pt	2×10^{-13}	40,0
Cr	5×10^{-13}	1,0	Rb	6×10^{-13}	1,2
Cs	2×10^{-13}	4,0	Sb	3×10^{-13}	6,0
Cu	7×10^{-13}	1,4	Se	1×10^{-13}	20,0
Eu	1×10^{-13}	20,0	Sn	6×10^{-13}	12,0
Fe	3×10^{-13}	0,6	Sr	5×10^{-13}	1,0
Ga	2×10^{-13}	0,4	Tl	3×10^{-13}	0,6
Hg	1×10^{-13}	20,0	V	1×10^{-13}	20,0
K	9×10^{-13}	0,18	Zn	8×10^{-13}	0,016

* ng/mL en 5 μ L de muestra. ** Varian Techtron, Walnut Creek, California.

Diseño del atomizador de tubo de carbón



(a)



(b)

- (a) Sección transversal de un horno de grafito.
(b) La plataforma L'vov y su posición en el horno de grafito.

El diseño del atomizador de tubo de carbón mostrado en la FIGURA reduce un poco las interferencias confinando la muestra vaporizada dentro del orificio caliente del tubo, de tal modo que la atomización es realizada y reducida la combinación de átomos.

Otro problema encontrado con los atomizadores sin flama son la incrustación de la muestra y el tiempo de vida útil limitado. Los atomizadores de tubo de carbón generalmente son porosos y tienden a absorber una porción de cada muestra manteniendo la porción sobre la siguiente determinación. Esta dificultad puede ser evitada por el uso de carbón pirolítico, que es menos permeable que otras formas de carbón mediante la colocación de una gota de un líquido orgánico inerte, tal como el xileno, en el tubo antes de cada determinación. Aparentemente el xileno forma una capa sobre la superficie de carbón y previene la penetración de la solución muestra.

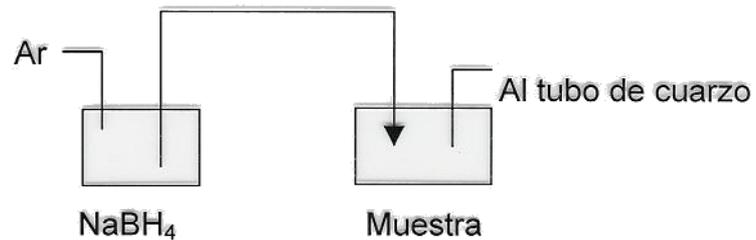
A pesar de que ahora han sido introducidos atomizadores de tubo de carbón de larga vida la mayoría se usan para solo un ciento o menos de determinaciones. Este tiempo de vida limitado necesita, del frecuente reemplazo del tubo y a menos que el tubo sustituto sea idéntico al original también, de un reajuste en el programa de corriente de atomización. Este reajuste, cuando es requerido generalmente es crítico debido a su influencia en las interferencias interelementos. Una innovación reciente para prolongar el tiempo de vida del tubo de carbón involucro pasar metano a través del tubo caliente.

Técnicas alternativas para atomización

Generador de hidruros.

Caso (a) Con calor { (con flama y celda)
Con celda termostataada

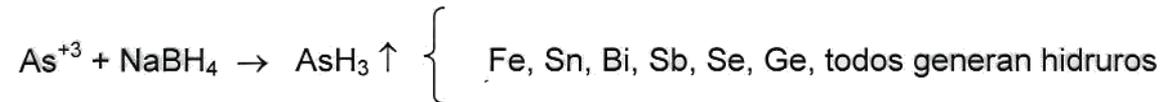
Caso (b) Sin calor { (celda de cuarzo sin calor)



Técnicas alternativas para atomización

Con Calor:

Crear hidruros volátiles.



Sin calor (vapor frío)



Con SnCl₂:



H		Atomic Absorption Wavelength										Elements best analyzed by atomic absorption shown in outline					He																
670.8 0.001 Li		234.9 0.002 Be		357.9 nm		0.002 µg/ml		Elements best analyzed by flame emission shaded gray		249.7 2.5 B		C	N	O	F	Ne																	
589.0 0.0008 Na		285.2 0.0003 Mg		425.4 nm		0.004 µg/ml		Elements suitable for analysis by either method shown in black		396.2 0.04 Al		Si	P	S	Cl	Ar																	
766.5 0.003 K		422.7 0.0005 Ca		391.2 0.1 Sc		364.3 0.1 Ti		318.4 0.02 V		357.9 0.002 Cr		279.5 0.001 Mn		248.3 0.004 Fe		240.7 0.002 Co		232.0 0.005 Ni		324.7 0.004 Cu		213.9 0.001 Zn		287.4 0.05 Ga		265.2 0.2 Ge		193.7 0.1 As		196.0 0.1 Se		Br	Kr
766.5 0.0005 K		422.7 0.0001 Ca		402.4 0.08 Sc		399.8 0.2 Ti		437.9 0.01 V		425.4 0.004 Cr		403.1 0.005 Mn		372.0 0.02 Fe		345.4 0.03 Co		352.5 0.02 Ni		324.7 0.01 Cu		481.1 8.0 Zn		417.2 0.01 Ga		265.2 0.4 Ge		193.7 12.0 As		NA NA Se		I	Xe
780.0 0.005 Rb		460.7 0.004 Sr		410.2 0.4 Y		360.1 4.0 Zr		405.9 1.0 Nb		313.3 0.03 Mo		Tc		349.9 0.06 Ru		343.5 0.02 Rh		247.6 0.01 Pd		328.1 0.0005 Ag		228.8 0.0006 Cd		303.9 0.03 In		224.6 0.03 Sn		217.6 0.03 Sb		214.3 0.05 Te		At	Rn
780.0 0.001 Rb		460.7 0.0002 Sr		597.2 0.03 Y		360.1 5.0 Zr		405.9 1.2 Nb		390.3 0.1 Mo		Tc		372.8 0.3 Ru		343.5 0.03 Rh		363.5 0.05 Pd		328.1 0.008 Ag		326.1 0.8 Cd		451.1 0.003 In		284.0 0.1 Sn		252.8 0.6 Sb		238.3 200.0 Te		At	Rn
852.1 0.10 Cs		553.5 0.02 Ba		550.1 5.0 La		307.3 14.0 Hf		271.5 3.0 Ta		400.9 3.0 W		346.0 0.6 Re		305.9 0.3 Os		284.9 1.0 Ir		265.9 0.05 Pt		242.8 0.02 Au		253.7 0.2 Hg		276.8 0.02 Tl		217.0 0.01 Pb		223.1 0.05 Bi		Po	At	Rn	
NA NA Fr		495.1 4.0 Ra		463.4 0.6 Ac		NA NA Ce		495.1 0.07 Pr		492.5 0.7 Nd		Pm		429.7 2.0 Sm		459.4 0.1 Eu		368.4 4.0 Gd		432.7 2.0 Tb		421.2 0.2 Dy		410.4 0.1 Ho		400.8 0.1 Er		371.8 0.4 Tm		398.8 0.02 Yb		Lu	
494.0 98.0 Th		495.1 0.07 Pa		358.5 23.0 U		NA NA Np		492.0 1.0 Pu		544.8 5.5 Am		An		429.7 2.0 Cm		459.4 0.1 Bk		368.4 4.0 Cf		432.7 2.0 Es		421.2 0.2 Fm		410.4 0.1 Md		400.8 0.1 No		Lw					

The elements Na, K, and Rb were determined in an air-acetylene flame. All others in a nitrous oxide-acetylene flame. Detection limits in many cases can be improved by the addition of an easily ionized substance such as sodium or potassium.

*Band Emission

Figure 20-15. Periodic table of elements detectable by means of flame emission and atomic absorption spectrometry. Courtesy of Instrumentation Laboratory, Inc., Lexington, Massachusetts.

TABLE 5-7 Comparison of Flame Emission, Atomic Absorption, and Atomic Fluorescence†

Element	Wavelength, Å	Detection limit, µg/ml		
		Flame emission	Atomic absorption	Atomic fluorescence
Ag	3281	0.02	0.0005	0.0001‡
Al	3962	0.005‡	0.04	0.1
As	2350, 1937, 1937	50	0.1	0.1
Au	2676, 2428, 2676	4	0.01	0.005
Ba	5536	0.001‡	0.05	
Be	2349	0.1	0.002‡	0.01
Bi	2231	2	0.05	0.005‡
Ca	4227	0.0001‡	0.0005	0.02
Cd	3261, 2288, 2288	2	0.00006	0.000001‡
Co	3454, 2407, 2407	0.05	0.005	0.005
Cr	4254, 3579, 3579	0.005	0.005	0.05
Cu	3274, 3247, 3247	0.01	0.003	0.001‡
Fe	3720, 2483, 2483	0.05	0.005	0.008
Ga	4172, 2874, 4172	0.01	0.07	0.01
Ge	2652	0.5	0.1	0.1
Hg	2537	40	0.2	0.0002‡
In	4511, 3039, 4511	0.005	0.05	0.1
K	7765	0.0005‡	0.005	
Li	6708	0.00003‡	0.005	
Mg	2852	0.005	0.0003‡	0.001
Mn	4031, 2795, 2795	0.005	0.002	0.006
Mo	3903, 3133, 3133	0.1	0.03‡	0.05
Na	5890	0.0005‡	0.002	
Ni	3415, 2320, 2320	0.6	0.005	0.003
Pb	4058, 2833, 4058	0.2	0.01	0.01
Pd	3635, 2746, 3405	0.05	0.02	0.04
Rb	7800	0.001‡	0.005	
Rh	3692, 3435, 3692	0.3	0.03‡	3
Sb	2598, 2175, 2311	20	0.07	0.05
Si	2516, 2516, 2040	5	0.1‡	0.6
Se	1960	ND§	0.1	0.04
Sn	2480, 2246, 3034	0.3	0.03	0.05
Sr	4607	0.0002‡	0.004	0.03
Te	2383, 2143, 2143	200	0.1	0.005‡
Tl	3776, 2768, 3776	0.02	0.02	0.005
V	4379, 3184, 3184	0.01	0.02	0.07
Zn	2138	50	0.002	0.00002‡

† Reprinted by permission from J. D. Winefordner and R. C. Elser, *Anal. Chem.*, 43(4): 24A (1971) and (alkali metals and barium) Ref. 9, p. 29A. Copyright by the American Chemical Society.

‡ This is the best detection limit of the three methods if the detection limit is clearly superior by a factor of 3 or more. A factor of 3 is used as the criterion of superiority in an effort to avoid the problem caused by different methods of defining and measuring detection limits used by various authors.

§ Not detectable.