

# Estudio de las posibilidades de la absorción molecular de alta resolución empleando fuente continua en cámara de grafito para la medida de diferentes isótopos de Sr.

Antonio Bazo<sup>1</sup>, Maite Aramendía<sup>1,2</sup>, Flávio Venâncio Nakadi<sup>1</sup>, Raul Garde<sup>1</sup>, Martín Resano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Afiliación: Métodos de análisis rápidos con técnicas espectroscópicas (MARTE)

Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A)

Universidad de Zaragoza, Mariano Esquillor s/n, 50018, Zaragoza, Spain.

Tel. +34-976762707, e-mail: [735220@unizar.es](mailto:735220@unizar.es)

<sup>2</sup>Afiliación: Centro universitario de la defensa de Zaragoza.

## Resumen

Este trabajo plantea la aplicación de HR-CS-GF-MAS para el análisis isotópico de estroncio como una aproximación al estudio de las posibilidades de la técnica en el análisis de elementos con múltiples isótopos estables. Para ello, se formará la molécula de SrF y se aplicarán correcciones para obtener señales isotópicas individuales.

## Cuerpo

Los elementos químicos presentan diferentes isótopos de abundancia natural conocida. Sin embargo, estos valores se pueden ver alterados por diferentes procesos naturales de índole química-física, como fraccionamientos isotópicos, interacciones con rayos cósmicos o decaimientos de núcleos radioactivos.<sup>1</sup> La medida de la desviación de las abundancias isotópicas respecto a los valores naturales puede proporcionar, por consiguiente, información sobre estos procesos naturales; no obstante, el análisis isotópico también presenta un nicho de aplicación en el estudio de muestras cuyas abundancias isotópicas se hayan visto alteradas por efectos antropogénicos, destacando el seguimiento de trazadores isotópicos.

El análisis isotópico de estroncio resulta de especial interés dado el carácter radiogénico del isótopo <sup>87</sup>Sr, que es formado a partir del decaimiento radiactivo de <sup>87</sup>Rb, lo que ha posibilitado, por ejemplo, su aplicación en datación, análisis forense y estudios poblacionales. Desafortunadamente, el alcance de esta técnica se puede ver restringido por las dispares abundancias relativas de los isótopos estables de estroncio, tal y como queda recogido en la Tabla 1. Por consiguiente, instrumentos de alta sensibilidad y precisión son requeridos para trabajar a concentraciones razonables de estroncio total en muestras naturales, aunque el uso de muestras

dopadas con un *spike* isotópico también es una manera de paliar este inconveniente en trazadores.

Hasta la fecha, el análisis isotópico de estroncio se ha llevado a cabo con técnicas basadas en espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) y espectrometría isotópica molecular de ablación láser (LAMIS), entre otras.<sup>1</sup> Sin embargo, no se ha reportado el uso de la espectroscopía de absorción molecular de alta resolución con fuente continua en cámara de grafito (HR-CS-GF-MAS), técnica que ya se ha empleado anteriormente para el análisis isotópico de cloro,<sup>2</sup> bromo,<sup>3</sup> boro<sup>4</sup> y calcio.<sup>5</sup> El objetivo de este trabajo ha sido, por lo tanto, el estudio de las posibilidades de los instrumentos de HR-CS-GF-MAS en el análisis isotópico de elementos de más de dos isótopos abundantes, mediante el estudio de muestras de estroncio.

El fundamento de las metodologías de HR-CS-GF-MAS para llevar a cabo análisis isotópicos se basa en el desplazamiento isotópico (*i.e.* la diferencia en unidades de longitud de onda que presenta en su espectro, para una transición análoga, la posición de la señal de dos isótopos del mismo elemento dadas las perturbaciones causadas en los niveles energéticos por la diferencia de masa en el núcleo), que *a priori* permite, gracias a la elevada resolución del instrumento, la integración de la señal de cada isótopo de forma individual. Para maximizar el desplazamiento y simplificar el espectro lo máximo posible, se escogió un anión monoisotópico de bajo peso atómico como es el fluoruro, formando la molécula SrF. La formación de esta molécula fue optimizada para maximizar la sensibilidad, alcanzando las condiciones óptimas al emplear una mezcla Ar/H<sub>2</sub> como gas de purga, argon metilfluorado como gas auxiliar y el programa de temperatura presentado en la Tabla 2. Nótese que, si bien la lectura de la señal analítica se suele llevar a

cabo en la etapa de atomización, el programa de temperatura, dadas las limitaciones del software instrumental, cuenta con una atomización que es, meramente, una prolongación de la etapa de adaptación al gas, buscando únicamente la introducción de fluorante en forma de gas auxiliar en el horno de grafito. Por lo tanto, la formación de las moléculas, así como la lectura, tendrán lugar realmente en la primera etapa que el instrumento reconoce como de limpieza.

Bajo las condiciones previamente descritas, se registraron los espectros de estándares monoisotópicos de los cuatro isótopos de estroncio, como se muestra en la Figura 1. Se puede apreciar que, pese a los elevados desplazamientos isotópicos ( $\Delta\lambda_{84-86} = 40$  pm,  $\Delta\lambda_{86-87} = 23$  pm,  $\Delta\lambda_{87-88} = 19$  pm), los espectros no quedan totalmente resueltos, dando lugar a solapamientos que requieren correcciones adicionales. Estas correcciones se pueden llevar a cabo mediante deconvoluciones si las funciones que describen los picos están bien definidas; sin embargo, dado que en análisis isotópicos no se suele trabajar con el área de los picos, sino con la altura del máximo, es necesario que la función ajuste el perfil de la señal casi a la perfección, ya que desviaciones que en área podrían ser despreciables pueden ser muy significativas al trabajar con alturas. Por lo tanto, una alternativa a las deconvoluciones matemáticas es el uso de las ratios de señal (*i.e.* medir la relación de señal que presentan los estándares entre la longitud de onda a la que aparece su máximo y a la que aparecería el del pico que solapan). En el caso concerniente, las señales isotópicas presentan una pronunciada cola hacia longitudes de onda inferiores, pero el perfil es muy agudo hacia longitudes superiores. Por ende, la corrección mediante ratios se basó en la asunción de que los picos únicamente solapan a los que aparecen a longitudes de onda menores, por lo que, una vez calculados las ratios que describen el perfil de los isótopos mediante la medida de los estándares monoisotópicos a diferentes concentraciones, la contribución de la señal isotópica de  $^{88}\text{Sr}$  (isótopo que da señal a longitudes de onda mayores) fue sustraída de los valores de absorbancia detectados para el resto de los isótopos. Esta corrección fue aplicada sucesivamente sobre todos los isótopos en orden decreciente de masa hasta obtener las señales sin solapar.

La determinación de las abundancias isotópicas relativas se llevó a cabo directamente como el cociente de las señales pertinentes. Con esta metodología se ha podido determinar la ratio  $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$  en muestras naturales a concentraciones superiores a 50 ppm; sin embargo, son necesarias muestras

dopadas para determinar las abundancias relativas de  $^{84}\text{Sr}$  y  $^{87}\text{Sr}$  dada elevada contribución del ruido y el perfil de  $^{88}\text{Sr}$ , respectivamente.

## Conclusiones

El análisis isotópico de Sr se puede llevar a cabo con HR-CS-GF-MAS, mediante la formación de la molécula SrF. Este proceso de derivatización es un factor determinante de la sensibilidad del método, por lo que fue optimizado, concluyendo que los mejores resultados fueron alcanzados con reactivos en fase gas, lo que sugiere que el mecanismo de formación de la molécula podría tener lugar mediante la recombinación de los átomos implicados en fase gas. De cualquier modo, la principal vicisitud enfrentada durante el desarrollo del método es la necesidad de corregir el solapamiento de las diferentes señales isotópicas, lo que se puede conseguir de forma sencilla mediante el estudio de las ratios de las señales de los estándares monoisotópicos. Finalmente, con esta metodología se ha conseguido determinar las abundancias relativas de todos los isótopos de Sr en muestras concentradas y dopadas.

## FIGURAS / LEYENDAS

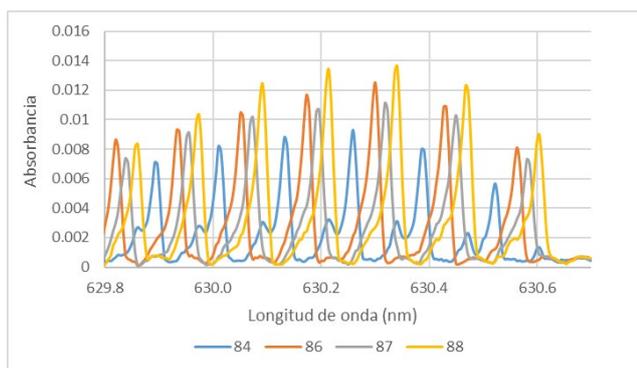
**Tabla 1. Abundancia natural de los isótopos de Sr. Los valores están calculados como porcentaje en número de moles.**

Isótopo	Abundancia (%)	Intervalo de abundancias (%)
$^{84}\text{Sr}$	0.56	[0.55, 0.58]
$^{86}\text{Sr}$	9.86	[9.75, 9.99]
$^{87}\text{Sr}$	7.00	[6.94, 7.14]
$^{88}\text{Sr}$	82.58	[82.29, 82.75]

**Tabla 2. Programa de temperaturas para la formación de SrF**

Paso	T (°C)	Rampa (°C/s)	Tiempo de estancia (s)
Secado	90	3	30
Secado	120	5	10
Pirólisis	800	300	10
Adaptación al gas	800	0	5
Atomización	800	0	1
Limpieza	2400	2000	5
Limpieza	2500	500	4

Figura 1. Espectro de los estándares monoisotópicos.



## REFERENCIAS

- [1]. VANHAECKE, F. and KYSER, K. *Isotopic Analysis*. Weinheim: Frank Vanhaecke and Patrick Degryse, 2012. 9783527328963.
- [2]. NAKADI, F.V., DA VEIGA, M.A.M.S., ARAMENDÍA, M., GARCÍA-RUIZ, E. and RESANO, M. Chlorine isotope determination via monitoring of the AlCl molecule by high resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry – A case study. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2015, no. 30(7), pp. 1531-1540.
- [3]. NAKADI, F.V., DA VEIGA, M.A.M.S., ARAMENDÍA, M., GARCÍA-RUIZ, E. and RESANO, M. Br isotope determination via the monitoring of CaBr transitions using high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. Potential for direct determination of Br in solid samples using isotope dilution.. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2016, no. 31(7), pp. 1381-1390.
- [4]. ABAD, C., FLOREK, S., BECKER-ROSS, H., HUANG, M., HEINRICH, H., RECKNAGEL, S., VOGL, J., JAKUBOWSKI, N. and PANNE, U. and RESANO, M. Determination of boron isotope ratios by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry using graphite furnace vaporizers. In: *Spectrochimica Acta Part B* 2017, no. 136, pp. 116-122.
- [5]. ZANATTA, M.B.T., NAKADI, F.V., RESANO, M. and DA VEIGA, M.A.M.S. Calcium isotope determination in urine samples via the monitoring of  $^{44}\text{CaF}$  and  $^{40}\text{CaF}$  molecules by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry. In *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2019, no. 34, pp. 2280-2287.