



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

*Desarrollo de metodologías analíticas para la evaluación de contaminantes en salmueras usadas
en el proceso de producción de cloro y sosa*

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTA

Javier Flores Hernández



MÉXICO, D.F.

AÑO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Antonio Huerta Cerdán**

VOCAL: **Profesor: Ciro Eliseo Márquez Herrera**

SECRETARIO: **Profesor: Francisco Javier Rodríguez Gómez**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales**

2º SUPLENTE: **Profesor: Luis Darío Escobar Mejía**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO 208 Y 209 EDIFICIO “D” DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Ciro Eliseo Márquez Herrera

SUSTENTANTE:

Javier Flores Hernández

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Química de la UNAM, que entre sus pasillos reí, goce, sufrí. Sin duda un gran acierto en mi vida.

Al equipo de trabajo del laboratorio 208-209 del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Delia, Vero, Alex Cárdenas, Omar Gustavo, Yazmin, Giovanna, Diana, Blanca, Andonery, Juan, Susana, Paulina, Andrea por su apoyo y su amistad.

Y en especial:

Al Dr. Ciro Márquez Herrera

Por todo lo que me ha enseñado, tanto académica, como profesional y personalmente, por siempre gracias.

Con enorme gratitud:

A mis padres, por hacer de mí el hombre que soy,

A mis hermanos, porque siempre podré contar con ustedes.

A mi novia Lupita, que me ha dado su cariño, su amistad y su apoyo. ¡Te quiero mi amor!

Al Dr, francisco Javier Rodríguez Gómez y al M.C. Antonio Huerta Cerdán por sus aportaciones en la corrección del presente trabajo.

Índice general.....	4
1 Introducción.....	7
2 Antecedentes.....	10
2.1 Soluciones salinas.....	10
2.1.1 Clasificación de las soluciones salinas.....	10
2.2 Salmuera.....	12
2.2.1 Usos.....	12
2.3 Producción de cloro-sosa.....	13
2.3.1 Tecnologías en la producción de cloro-sosa.....	16
2.3.1.1 Electrólisis con celda de mercurio.....	16
2.3.1.2 Electrólisis con celda de diafragma (asbesto).....	17
2.3.1.3 Electrólisis con celda de membrana.....	17
2.3.1.4 Factores que encarecen la producción de cloro-sosa.....	17
2.4 Historia de la espectroscopia atómica.....	19
2.5 Importancia de la espectroscopia de emisión atómica.....	20
2.6 Teoría de espectroscopia atómica.....	21
2.7 Método de calibración gráfico.....	24
2.8 Método de adición estándar.....	26
2.9 Método de estándar interno.....	27
2.10 Estándares de calibración.....	28
2.11 Instrumentación.....	29
2.12 Introducción de muestras.....	31
2.12.1 Nebulizadores.....	31
2.12.2 Nebulizador mini-cone (Babington).....	31
2.12.3 Bombas.....	32

2.12.4 Cámaras de rocío.....	33
2.13 Plasma.....	34
2.13.1 Antorcha.....	35
2.13.2 Inyector.....	36
2.13.3 Zonas del plasma y perfil de temperaturas.....	36
2.14 Sistema óptico.....	38
2.14.1 Visión dual.....	39
2.14.1.1 Visión axial.....	39
2.14.1.2 Visión radial.....	39
2.15 Interferencias.....	40
2.15.1 Interferencias químicas.....	40
2.15.2 Interferencias físicas o por nebulización.....	40
2.15.3 Interferencias espectrales.....	41
2.15.4 Interferencias de fondo.....	42
3 Procedimiento experimental.....	43
3.1 Diseño experimental.....	43
3.1.1 Material y equipo.....	43
3.1.2 Reactivos.....	44
3.1.3 Muestras.....	44
3.1.4 Métodos de análisis.....	46
3.1.5 Optimización de las condiciones instrumentales.....	48
3.1.6 Análisis químico.....	51
4 Resultados experimentales.....	52
4.1 Método estándar interno.....	52
4.2 Método adición estándar.....	57

5 Análisis de resultados.....	62
6 Conclusiones.....	65
7 Referencias bibliográficas.....	66
8. Anexos.....	68
Anexo A.....	68
Anexo B.....	71
9 Glosario.....	78

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de producción de cloro y sosa, el control de las impurezas en las soluciones de salmuera representa un reto, entre ellas la presencia de Ni aún en concentraciones tan bajas como 20 partes por billón (microgramos por litro) provocan una disminución en la eficiencia de producción. Esta impureza junto con otras tales como el calcio y el magnesio, deben ser removidos o disminuidos en las membranas que se utilizan en el proceso y que en la actualidad son básicamente de Asbesto.

La salmuera presenta una concentración de NaCl de 35% en peso aproximadamente, lo cual en conjunto con la concentración tan baja de los elementos contaminantes (del orden de partes por billón), hace que el método analítico sea complejo.

La concentración tan alta de sodio provoca interferencias sobre los demás elementos. Para el caso de la espectroscopia de absorción atómica resulta muy complicado y poco confiable la determinación de las impurezas mencionadas, además que el límite de detección no permite obtener resultados menores de 100 partes por billón.

Se sabe que utilizando un espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente es posible eliminar la interferencia que presenta la alta cantidad de sodio en las muestras. La alta temperatura que tiene un plasma (aproximadamente 10000 K), permite el manejo de este tipo de muestras una vez que se han optimizado los parámetros de operación. No obstante lo anterior, también es necesario estudiar y en su caso corregir las interferencias espectrales y de matriz, a fin de obtener resultados confiables en el análisis de las salmueras y de esta manera poder utilizar en la industria un método confiable, sensible y reproducible que permita la determinación de las impurezas en las salmueras. El contar con este método permitirá obtener una mayor eficiencia en el proceso de producción.

Para este trabajo se tomaron 36 muestras de la planta de Coatzacoalcos, Veracruz de la compañía Mexichem. Éstas fueron acondicionadas para el análisis químico, aplicando el método de estándar interno. De estas 36 muestras solo 6 muestras fueron usadas para adicionarles una cantidad específica de Ca, Mg y Ni con el fin de determinar el porcentaje de recuperación de los metales adicionados. La muestra SEF-01 se ocupó para construir la curva de calibración utilizando el método de adición estándar, teniendo como fin evaluar la influencia de la matriz en la determinación de los metales contaminantes en la salmuera.

Se comparó el método de estándar interno y el método de adición estándar y así determinar cuál método se ajusta mejor al objetivo principal de la tesis. Conjuntamente se determinó la linealidad del método analítico, sus límites de detección y cuantificación así como la evaluación de las posibles interferencias en el análisis químico.

Objetivo General

- Desarrollar un método analítico que permita la evaluación de contaminantes metálicos presentes en la salmuera al 35 %W, específicamente calcio magnesio y níquel, del proceso cloro-sosa.

Objetivos Particulares

- Evaluar las condiciones adecuadas para la determinación de contaminantes metálicos empleando un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES por sus siglas en inglés).
- Evaluar las posibles interferencias que pueden presentarse durante el análisis químico.
- Evaluar la linealidad del método analítico propuesto para determinar el rango de trabajo y mostrar el comportamiento lineal del fenómeno de emisión óptica.
- Determinar los límites de detección y cuantificación para el método analítico propuesto.

Hipótesis

- Si se optimizan las condiciones de operación de un equipo ICP-OES entonces será posible evaluar la presencia de los contaminantes metálicos en la salmuera al 35 %W.

2. ANTECEDENTES

2.1 Soluciones salinas

Una solución salina es el resultado de la reacción de un ácido fuerte con una base fuerte. Esta reacción da lugar a una solución altamente ionizada y, por ello, neutra. La explicación es que los contra-iones de los ácidos fuertes y las bases débiles son bastante estables, y por tanto no hidrolizan al agua. Un ejemplo sería el cloruro sódico, el bromuro de litio y otras.^[13]

Una solución salina de un ácido fuerte con una base débil es ácida. Esto es debido a la disociación de la sal que al disolverse, la base débil tiene tendencia a captar OH^- , hidróxidos que va a obtener hidrolizando el agua. Finalmente, tenemos un exceso de iones hidronio en disolución que le confiere acidez a la disolución. Entre más débil es la base, más ácida será la disolución resultante.

Una solución salina de un ácido débil con una base fuerte es básica. El ácido, al ser débil, tenderá a captar un protón, que debe proceder necesariamente de la hidrólisis del agua. Un ejemplo de ello es la disolución en agua del acetato de sodio (NaCOOH).

Comúnmente se le llama solución salina a la mezcla de sal común (NaCl) y agua, en esta mezcla la sal es disuelta por el agua y como resultado final se forma una mezcla homogénea.

2.1.1 Clasificación de las soluciones salinas^{[2] [8]}

Las sales se pueden clasificar en los siguientes grupos:

- *Sal haloidea, hidrácida o binaria neutra*: son compuestos binarios formados por un metal y un no-metal, sin ningún otro elemento. El anión siempre va a tener la terminación -uro. Ejemplos: cloruro de sodio, NaCl ; cloruro de hierro (III), FeCl_3 ; sulfuro de hierro (II), FeS .

- *Sal de oxácido*: procede de sustituir los hidrógenos de un oxácido por cationes metálicos. Sal oxácida, oxiácida o ternaria neutra: se sustituyen todos los hidrógenos. Ejemplo: hipoclorito de sodio, NaClO.
- *Sal ácida*: se sustituyen parte de los hidrógenos. Ejemplo: carbonato ácido de sodio o bicarbonato de sodio, NaHCO₃.
- *Sal básica o hidroxisal*: contienen iones hidróxido (OH⁻), además de otros aniones. Se pueden clasificar como sales o hidróxidos. Ejemplo: hidroxicarbonato de hierro (III), Fe(OH)CO₃.
- *Sal doble*: se sustituyen los hidrógenos por dos o más cationes. Ejemplo: carbonato doble de potasio y litio, KLiCO₃.
- *Hidroxosal*: sal formada a partir de un hidróxido anfótero, que reacciona como un ácido ó una base débil ante una base ó un ácido fuerte. $\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{Na(OH)} \rightarrow \text{Al(OH)}_6\text{Na}_3$ (hexahidroxoaluminato de sodio) $\text{Al(OH)}_3 + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{AlCl}_3$ (cloruro de aluminio) + 3 H₂O
- *Sal mixta*: contiene varios aniones. Ejemplos: clorurofluoruro de calcio (CaClF); clorurofosfato de potasio (K₄ClPO₄), nitratosulfato de hierro (III) (Fe(NO₃)SO₄).
- *Oxisal*: formada por la unión de un óxido y una sal. Ejemplos: oxinitrato de plomo (IV), PbO(NO₃)₂; oxiclорuro de cobalto (III), CoOCl.
- *Sal hidratada o hidrato*: sal con moléculas de agua en su estructura cristalina. Ejemplos: óxido de plomo (III) hemihidrato (o hemihidratado), PbO·½H₂O; sulfato de calcio dihidrato, CaSO₄·2H₂O.

2.2 Salmuera

La salmuera es agua con una alta concentración de sal disuelta (NaCl). Existen ríos y lagos salados en donde no hay vida por el exceso de sal y de donde se extrae la salmuera, principalmente para obtener su sal evaporando el agua en salinas. La salmuera puede ser venenosa para algunos animales que beben de esta. Por extensión, también se llama salmuera a disoluciones altamente concentradas de otras sales. Son ejemplos de ello la salmuera de cloruro de calcio y la de dicromato sódico.

2.2.1 Usos

- Para la conservación y curado de ciertos alimentos, además de funcionar como un elemento culinario. Almacenado en frascos de salmuera se hacen los pepinillos o encurtidos.
- En sistemas de refrigeración, como medio de transmisión de calor, ya que debido a su bajo punto de congelación (solidificación), se utiliza como refrigerante secundario.
- Para deshacer la nieve en carreteras.
- Para la purificación y limpieza de la misma sal, para el uso de ésta en aplicaciones de consumo humano y en otras actividades que requieren sal de alta pureza.
- Antiguamente, los marineros la utilizaban para endurecer o curtir la piel de las manos.
- Junto con el vapor puede generar un fluido motor para mover turbinas y generar electricidad.
- En procesos de estimulación de pozos de petróleo.
- En la producción de sosa, cloro y sus derivados.

2.3 Producción de Cloro Sosa ^[4] ^[6]

El proceso es el siguiente:

Sección de Preparación de Salmuera

Al inicio del proceso la sal recibida de las Salinas (*Magma*) es depositada en canchas de almacenamiento, luego es vertida directamente a dos saturadores que operan en paralelo, en donde se vierte simultáneamente la salmuera agotada que retorna de las celdas electrolíticas.

La salmuera saturada a 350 g/L de NaCl, pasa por bombeo a un banco de reactores, instalados en serie que cuentan con un sistema de agitación mecánica. A la salida del último reactor la salmuera es vertida a un tanque decantador donde se inicia la precipitación de las partículas aglomeradas, este tanque cuenta con un sistema de rastras que permite conducir las partículas formadas hasta el centro del tanque, los sedimentos son automáticamente descargados, la salmuera sobrenadante que cae por rebose en una canaleta que circunda el tanque es posteriormente *pulida* mediante una filtración.

La salmuera purificada es acidulada adecuadamente y entregada al proceso electrolítico del cual es recuperada, agotada y saturada de gas cloro, pasando por un proceso de decloración con aire para retornar al sistema de saturación, previa corrección de pH.

Sección de Celdas

En la figura 2.1 se muestra como *la salmuera concentrada y purificada*, se hace pasar entre dos electrodos conectados a una fuente de energía eléctrica. Por el fondo de la cuba circula una capa de mercurio conectada al polo negativo del generador, en la parte superior van los ánodos de titanio conectados en el polo positivo.

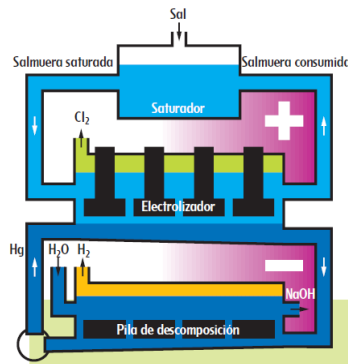


Figura 2.1. Celda de electrólisis de mercurio.

Al conectarse a la energía eléctrica se descarga el sodio, el cual se amalgama y sale de la cuba disuelto en la corriente de mercurio, el cloro escapa por la parte superior de los colectores, la amalgama de Na(Hg) sale por el cabezal de salida y por gravedad se descarga a un reactor de lecho (disgregador) este contiene aproximadamente un 0.2% de sodio que se descompone con agua dando una solución de sosa cáustica y regenerando el mercurio; además se genera hidrógeno que es recolectado para su posterior utilización, la operación se desarrolla en forma continua. *La salmuera agotada* sale por el cabezal de salida de la celda y fluye por gravedad al tanque de salmuera débil. En la figura 2.2 se observa como ocurre la electrólisis de la salmuera.

Las reacciones del proceso en celdas son dos: ^{[10] [11]}

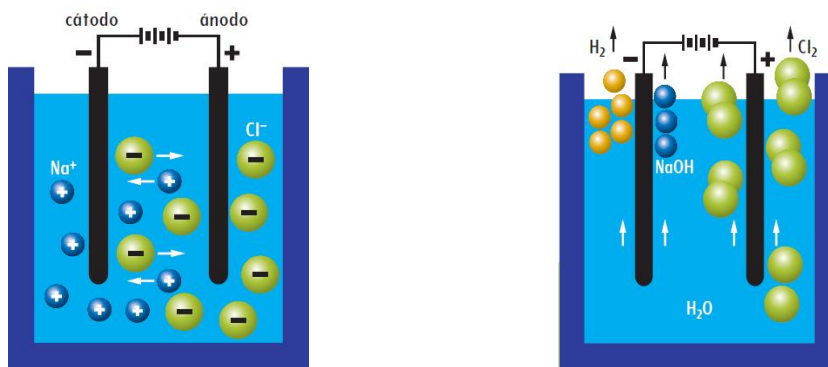
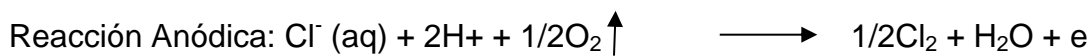
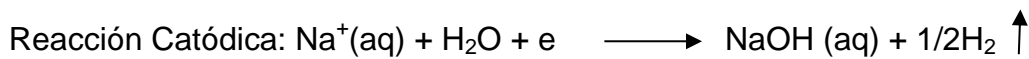


Figura 2.2. Esquema de la celda electroquímica. La primera reacción se desarrolla en un reactor de lecho.

El disgregador ^[1] (reactor de lecho fluidizado) es una torre de acero inoxidable donde la amalgama de sodio reacciona electrolíticamente con agua desmineralizada que fluye en contra corriente en presencia de grafito para producir la sosa cáustica e hidrógeno, el flujo de agua será controlado y estará de acuerdo con la carga y concentración de la sosa.

La amalgama que sale de la celda fluye por gravedad al disgregador entrando por la parte superior pasando por una trampa de mercurio que lo retiene, el agua entra cerca del fondo para subir por el interior del equipo en donde encontrando la amalgama se descompone, formando una solución de sosa. El hidrógeno gaseoso que sale por la parte más alta arrastra los vapores de agua y mercurio cuya cantidad está de acuerdo con la temperatura, es refrigerado por intercambiadores de calor individual con el objeto de condensar los vapores de mercurio que regresan por gravedad al disgregador.

La sosa cáustica sale por rebosamiento de la parte superior del disgregador, pasa a través de un dispositivo rompedor de corriente para luego fluir por gravedad a los tanques de almacenamiento.

Sección de Purificación y Compresión de Cloro

El sistema de purificación de cloro está constituido por un filtro de cloro húmedo, seguido de un intercambiador de calor de titanio con enfriamiento por agua. Después de dicho enfriamiento, el cloro pasa por un filtro y luego a una segunda etapa de enfriamiento mediante otro intercambiador de calor de titanio con agua sub enfriada, concluyendo la purificación en torres de secado en contra corriente con ácido sulfúrico. El cloro seco es comprimido hasta licuarse mediante compresores rotativos de anillos a una presión de 2.5kg/cm^2 .

2.3.1 Tecnologías en la producción de cloro-sosa ^[12]

El cloro se fabrica de tres formas distintas. Del proceso de producción se obtienen varios productos secundarios muy útiles. El cloro se produce mediante la electrólisis del cloruro de sodio (sal común). Además del cloro en estado gaseoso, se obtiene hidrógeno y una solución de hidróxido de sodio. (Llamada comúnmente como sosa cáustica).

Actualmente se aplican tres tipos diferentes de tecnologías en la obtención de cloro:

- Electrolisis con celda de mercurio.
- Electrólisis con celda de diafragma (asbesto).
- Electrólisis con celda de membrana.

Las tres tecnologías conviven en la industria del cloro, de modo que ninguna de ellas está en desuso por motivos técnicos o de seguridad.

2.3.1.1 Electrólisis con celda de mercurio ^[12]

Fue la primera técnica de producción de cloro y sosa cáustica utilizada a escala industrial. Se trata, además, de un procedimiento desarrollado principalmente en Europa, ya que se utiliza en un 64% de las empresas europeas.

El mercurio actúa como cátodo, “amalgamando” el sodio elemental (lo atrapa en su seno). Esta amalgama, cuando se pone en contacto con agua libera el sodio, desprendiendo hidrógeno, y formando hidróxido de sodio en solución. El mercurio “desalmagamado” se re-circula para ser reutilizado nuevamente.

Con este proceso se consiguen productos muy puros, sin embargo, el hecho de utilizar mercurio requiere de unos controles y unas medidas de seguridad específicas para la protección de los trabajadores y del medio ambiente.

En todas las empresas que utilizan esta tecnología, las emisiones de mercurio son controlados rigurosamente, en cumplimiento de la normatividad ambiental más exigente.

2.3.1.2 Electrólisis con celda de diafragma (asbesto) ^[12]

Fue la primera técnica que se desarrolló en laboratorio. Este procedimiento se implantó principalmente en los Estados Unidos. Necesita menos energía que el proceso con celda de mercurio. Sin embargo, para obtener una sosa cáustica comercial es preciso otro procedimiento adicional. Esto supone un encarecimiento del proceso. Una membrana especial actúa como medio de separación entre las dos soluciones presentes (la salmuera de NaCl en contacto con el ánodo y la solución de hidróxido de sodio en contacto con el cátodo).

2.3.1.3 Electrólisis con celda de membrana ^[12]

Este proceso se empezó a desarrollar en los años 70. La celda está dividida en dos compartimentos por medio de una membrana que permite el paso de los iones a través de ella. El consumo de energía es parecido al de las celdas con diafragma y la sosa cáustica que se produce es de gran pureza. Una desventaja son los elevados costes de fabricación.

2.3.1.4 Factores que encarecen la producción de cloro-sosa ^[9]

El proceso con amalgama es el mejor para obtener cloro y sosa caustica. Sin embargo, las nuevas plantas de producción cloro-sosa han cambiado la tecnología a celdas de diafragma, debido a la contaminación por mercurio que acarrearán las celdas de amalgama. Se estima que el 70% de la industria usa la tecnología de celdas de diafragma a nivel mundial.

Aunque el proceso por celdas de diafragma ha tenido una larga historia, fueron desapareciendo por sus bajas ventas, esta tecnología producía sosa caustica con muchas impurezas además del alto costo de energía eléctrica y la generación de vapores que contribuyen a la pérdida del producto.

Recientemente con la invención de ánodos dimensionalmente estables (DSA) hechos por Beer y el desarrollo de diafragmas de asbestos modificados, por ejemplo el HAPP de Hooker y el TAB de DiamondShamrock ambas tienen una nueva fase referido a la tecnología de celda por diafragma, han hecho costearable la producción de cloro y sosa.

La corriente directa que se aplica a las celdas electroquímicas y la vaporización de la sosa líquida son los factores que más energía consumen del proceso cloro-sosa. El consumo de energía eléctrica puede optimizarse con la reducción de varios factores: El sobre voltaje de los ánodos, el sobre voltaje de los cátodos; el efecto de las burbujas de cloro e hidrogeno gaseoso sobre los electrodos y el comportamiento de las especies a través de la pared del diafragma.

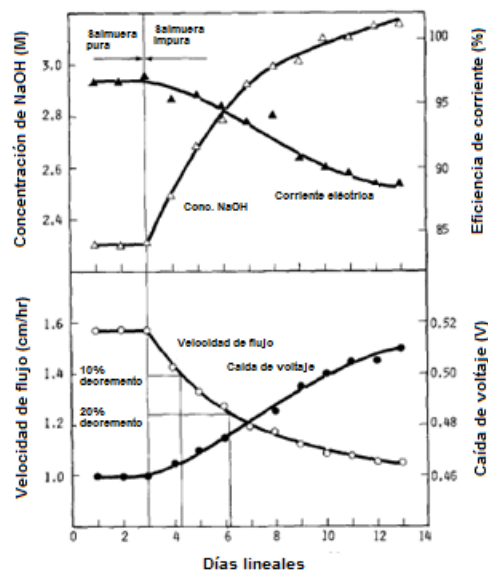


Figura 2.3 Velocidad de flujo, caída de voltaje, concentración de NaOH y eficiencia de corriente. Condiciones: densidad de corriente = 10 A/dm^2 ; concentración $\text{Mg}^{2+} = 100 \text{ mg/L}$

2.4 Historia de la espectroscopia atómica ^[16]^[17]

La primera observación espectroscópica fue hecha por Newton en 1749. Él descubrió que la radiación de la luz blanca se divide en diferentes colores cuando esta pasa a través de un prisma. A mediados del siglo XIX varias sales metálicas fueron identificadas por la medición de su color en la flama. La primera rejilla de difracción fue introducida por Rittenhouse en 1786.

En 1802 Wollaston descubrió, en el espectro de emisión continua del sol, líneas oscuras que después fueron estudiadas a detalle por Fraunhofer. Él observó cerca de 600 líneas en el espectro solar. Brewster explicó en 1820 que estas líneas se originan por los procesos de absorción de la atmosfera del sol. Observaciones similares se encontraron en exhaustivas investigaciones en el espectro de estrellas, flamas y chispas.

Kirchhoff y Bunsen construyeron un espectroscopio de flama en 1859. Este nuevo instrumento hizo posible el estudio de pequeñas concentraciones de elementos que eran imposibles de estudiar con otros métodos de la época.

El primer análisis cuantitativo basado en la técnica de emisión de flama fue hecha por Champion, Pellet y Grenier en 1873. Ellos determinaron sodio usando dos flamas. Una flama fue concentrada con cloruro de sodio y la otra fue alimentada con la muestras a un alambre de platino. La determinación fue basada en la comparación de las intensidades de la flama.

Las rejillas de difracción fueron estudiadas por muchos científicos en el siglo XIX. Para finales de este siglo las rejillas fueron mejoradas notablemente gracias a los estudios de Rowland. En el espectrógrafo de Rowland el slit, la rejilla y la cámara estuvieron dentro del mismo dispositivo.

Los puntos importantes para tomar en cuenta del siglo XIX son:

- Con suficiente calentamiento los gases monoatómicos emiten radiación espectral que consiste de líneas de emisión separadas. La emisión espectral de gases poliatómicos consiste en un número de líneas cerradas para cada uno, de vez en cuando los sólidos y gases densos emiten radiación continua.
- Un gas frío absorbe radiación en la misma frecuencia en la que la emite. Si una emisión continua estuvo en dirección del vapor de ese gas, entonces el espectro registrado contendrá líneas de absorción oscuras o bandas.
- Las frecuencias (o longitudes de onda) de las líneas son características de cada átomo y molécula, y las intensidades son dependientes de la concentración.

Tanto el análisis cualitativo (la longitud de onda de las líneas) como el análisis cuantitativo (las intensidades de las líneas) están basados en este fenómeno.

La emisión espectral fue primero usada en química analítica como un sencillo detector de absorción espectral. Las flamas, arcos eléctricos y chispas son las fuentes clásicas de radiación. Lundegardh fue el primero en aplicar un nebulizador neumático y una flama aire-acetileno. El desarrollo del prisma y la rejilla fueron hechos a la par. La fotografía fue empleada para detectar las líneas espectrales. El primer fotómetro de flama comercial estuvo en el mercado en 1937.

2.5 Importancia de la espectroscopia de emisión atómica ^[16]

Una de las preguntas más simples que un analista puede hacerse acerca de la composición química de una muestra es ¿qué elementos están presentes y en qué concentraciones? Dado que sólo hay 92 elementos naturales y millones de moléculas diferentes, diferenciar los elementos es una tarea mucho más fácil que diferenciar entre las moléculas. Sin embargo, la composición elemental de una muestra es a menudo una parte importante de la información necesaria para evaluar sus propiedades.

Por ejemplo una muestra de agua que está compuesta en un 99.2% en masa de moléculas del vital líquido; el restante 0.08% puede ser decisivo en la utilidad de esta muestra para una aplicación en particular. Si la muestra contiene 1ug de boro por cada gramo de muestra (0.0001% de la masa) sería útil en muchas aplicaciones. Sin embargo, si esta agua se ocupara para la fabricación de alabes de la turbina de cerámica para motores a reacción, se necesita purificar. Una concentración tan baja como 1ug/g de boro contenida en el agua aumenta drásticamente la posibilidad de falla en la operación de la turbina. Las investigaciones han demostrado que el boro se acumula en los límites de grano de los alabes de la turbina de cerámica, causando fracturas que han sido implicados en fallas catastróficas de motores a reacción. ^[16]

Hay muchos otros ejemplos de la necesidad de determinar las concentraciones a nivel de trazas de elementos en muestras. Por ejemplo, la Agencia Estadounidense de Protección Ambiental (EPA por sus siglas en inglés) tiene reglas estrictas sobre los niveles de trazas de metales peligrosos permitidos en las aguas residuales. Algunos de estos límites se encuentran en el rango de partes por billón. Para determinar las concentraciones elementales en estos niveles de trazas se requiere el uso de instrumentos científicos sensibles.

2.6 Teoría de espectroscopia atómica ^{[16][17]}

Cada línea en el espectro puede ser considerado como radiación monocromática. Porque de la onda característica de luz, cada línea en el espectro se caracteriza en términos de la longitud de onda (λ):

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{Ecuación (2.1)}$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío (aprox. $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) y ν es la frecuencia en Hertz (Hz) o ciclos S^{-1} . El espectro puede también presentarse como una función del número de onda (ν):

$$\nu = 1/\lambda \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad \text{Ecuación (2.2)}$$

La unidad recomendada para la longitud de onda es el nanómetro ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). La región visible del espectro se extiende de los 770 nm (rojo) a los 380 nm (violeta). Sin embargo, las longitudes de onda de las regiones adyacentes del espectro se superponen, y en espectrometría atómica que principalmente se concentra en la región del espectro que se extiende desde cerca de 190 nm en el ultravioleta a 850 nm en el infrarrojo.

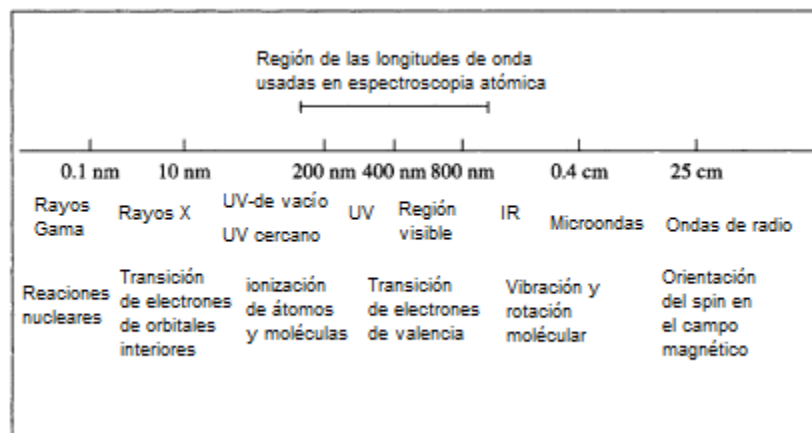


Figura 2.4 Regiones del espectro electromagnético.

La distribución de las líneas espectrales de cada elemento no es al azar. Primero fue descubierto empíricamente y más tarde se mostró teóricamente que las longitudes de onda de las líneas del espectro atómico pueden ser completadas por una serie formulada con gran exactitud.

Un avance importante en espectroscopia atómica fue hecho en 1913 por Niels Bohr. De acuerdo a la teoría de Bohr, cualquier átomo está permitido solo a algunos valores discretos y de energía característica. La absorción o emisión de radiación es el resultado de una transición entre dos niveles de energía del átomo. Se encontró que esos niveles de energía son directamente proporcionales a los términos espectrales empíricos del átomo. Planck mostró la siguiente relación entre la energía y la frecuencia de una radiación en particular:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación (2.3)}$$

Donde E es la energía y h es la constante de Planck (6.6×10^{-34} Js). La frecuencia de la radiación (ν) corresponde a la diferencia entre dos niveles de energía E_m y E_n

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h} \quad \text{Ecuación (2.4)}$$

El nivel de energía menor es llamado estado basal y es el estado en el cual cada átomo existirá normalmente. Cualquier otro nivel de alta energía corresponde a un nivel de excitación. Un átomo puede emitir radiación solo si está en un estado excitado. Entonces la energía será liberada y el átomo regresará a un estado de baja energía (al estado basal o uno intermedio). Para obtener el espectro de emisión del átomo se deberá elevar al estado excitado por una fuente de energía externa (flama, arco eléctrico, chispa, plasma, lámpara de cátodo hueco o lámpara de descarga sin electrodo). El espectro de absorción puede obtenerse cuando los átomos son irradiados con radiación de la longitud de onda correcta (corresponde a la diferencia de energía entre el estado excitado y el estado basal). Algo de la energía será absorbido para elevar los átomos al estado excitado. Solo algunas de todas las transiciones posibles para un elemento en particular tendrán al estado basal como el menor de las dos condiciones espectrales. Y por lo tanto la absorción espectral es mucho más simple que la correspondiente emisión espectral.

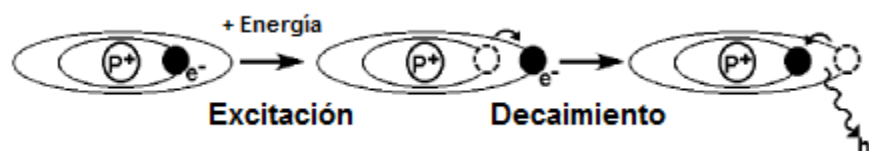


Figura 2.5 Modelo de Bohr de un átomo. Como la energía es absorbida por un átomo, un electrón salta a un orbital que tiene un nivel de energía alto. El átomo puede decaer a un estado de baja energía emitiendo un fotón, $h\nu$

En la práctica las técnicas de espectroscopia son métodos relativos y no absolutos. Las mediciones cuantitativas solo se pueden obtener por la comparación de las muestras con soluciones de referencia. La elección del método de calibración adecuado es importante para eliminar las interferencias.

2.7 Método de Calibración Gráfico ^[16] ^[17]

En el método de calibración gráfica, las muestras son comparadas directamente con el conjunto de estándares de referencia. La calibración gráfica es trazada por el instrumento como respuesta a la introducción de los estándares.

En las mediciones de emisiones (por ejemplo, en ICP-OES) la respuesta del instrumento es lineal en una concentración de rango amplia. Sin embargo, a altas concentraciones se pierde la linealidad debido a la auto-absorción de los átomos de la muestra en consecuencia el detector se puede saturar o dar una señal errónea.

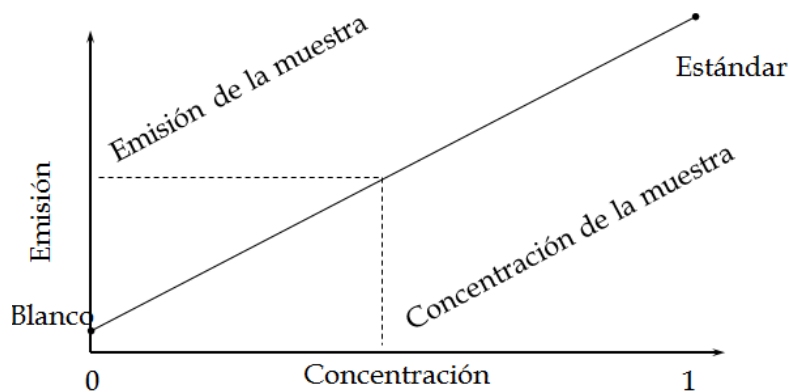


Figura 2.6 Método de calibración gráfica.

El método de calibración gráfica es un método de interpolación, donde la lectura de las muestras debe caer dentro del intervalo establecido por el punto más bajo y el punto más alto de los estándares de calibración. Para obtener la mejor precisión, los estándares son medidos antes y después de la lectura de las muestras. Para un conjunto grande de muestras, el estándar de calibración intermedio se mide en intervalos de 10 muestras anteponiendo el blanco para asegurar la estabilidad de línea base. Con ayuda del método de los mínimos cuadrados, el método gráfico construye la curva de calibración asumiendo que los errores aleatorios en cada punto de la curva son iguales (errores que tienen una igual varianza σ^2).

En la práctica la varianza no responde de forma constante a los errores aleatorios, una de las causas de este comportamiento es la interferencia de matriz. En nuestro caso uno de los retos es corregir la interferencia de matriz ya que el Ni, Mn y Ca se encuentran inmersos en una matriz de salmuera al 35%W de NaCl.

En el análisis de muestras reales los efectos de la matriz se encuentran a menudo. La matriz de la muestra puede afectar la sensibilidad de la medición, es decir, la pendiente de la curva de calibración obtenida en la muestra con efecto de matriz es diferente a la de las soluciones de calibración (o muestras de calibración). Hay muchas causas que originan efectos por la matriz observada, algunas de ellas son muy sencillas, como la diferencia de viscosidad entre las muestras y las condiciones que afectan a la muestra como la eficiencia de la introducción hacia el plasma. En la técnica ICP-OES la eficiencia de la excitación de una fuente de ICP puede ser deteriorado por la matriz de la muestra. Esto puede conducir a la disminución de la sensibilidad, especialmente para las líneas de emisión que son de excitación y de alto potencial de ionización.

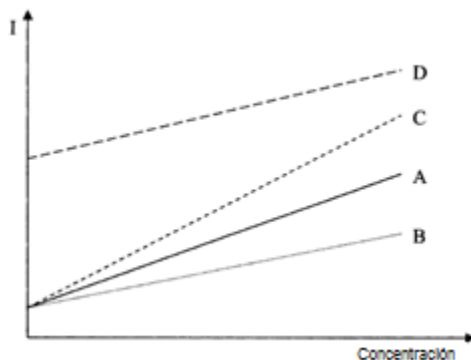


Figura 2.7 Ejemplo de cómo la matriz de la muestra puede afectar la respuesta del analito. Respuesta de los estándares de calibración (A); Señal de depresión (B) y de mejora (C) provocado por la matriz de la muestra; error sistemático positivo junto con la señal de supresión (D).

La interferencia de matriz (error aditivo) genera una señal superior o inferior a la que se podría generar en una muestra sencilla. De ahí que la intersección y la pendiente de la curva de calibración cambien por efecto de la matriz.

Los traslapes espectrales son comunes en estos casos donde la matriz de la muestra es compleja. Los efectos de la matriz pueden ser corregidos por medio de métodos de corrección como el método de adición de estándar o el método de estándar interno.

2.8 Método de Adición de Estándar ^[16] ^[17]

No siempre es posible superar los efectos de la matriz por las normas aplicables a la muestra, especialmente donde la composición total de la muestra es desconocida. Para muestras complejas, donde los efectos de la matriz no pueden removerse, el método de adición puede usarse. Sin embargo, este método es correcto solo para los efectos que modifican la pendiente de la calibración gráfica, pero no para las interferencias de la matriz.

La muestra es dividida en tres alícuotas pero una de las alícuotas se le agrega cantidades incrementadas del elemento a determinar. Las muestras son aforadas a algún volumen fijo. Las soluciones son medidas y las lecturas de intensidad se grafican contra la concentración de analito agregado. La medición de intensidades son las esperadas para la concentración de analito en la muestra, siendo un plus del ruido de fondo y la dispersión. La dispersión debe ser corregida por alguno de los métodos de corrección de ruido de fondo. La verdadera gráfica de calibración debería ser paralela a la obtenida por la adición de estándar, pero pasando por el cero de emisión (en el origen de la curva). La concentración del analito en la muestra podría ser leído afuera de la curva como C_1 (la intercepción en el eje de la concentración) o C_2 como se muestra en la figura 2.8.

El método de adición de estándar es un método de extrapolación, y usualmente su precisión no es buena como la de un método de interpolación.

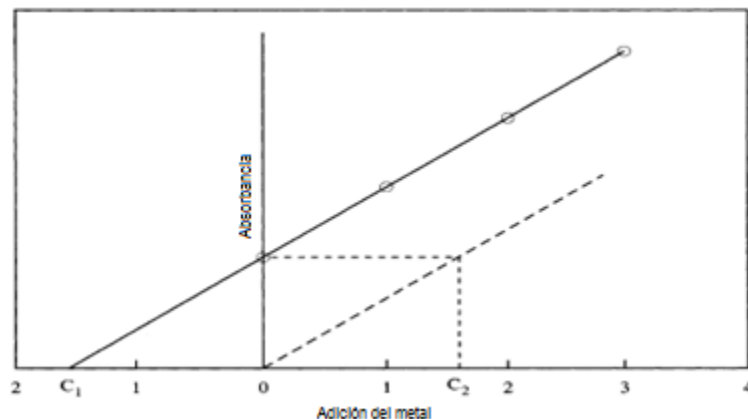


Figura 2.8 Método de adición estándar.

2.9 Método de Estándar Interno ^[16]^[17]

Cuando la estandarización interna es usada, el rango de las señales de la línea del analito y la línea del estándar interno es medida. Esta técnica es bien conocida en ICP-OES, donde el estándar interno es cualquier elemento en mayor proporción en la matriz o un elemento agregado de concentración conocida. (Las muestras no deberán contener el elemento agregado). Para obtener resultados correctos, el elemento agregado como estándar interno tendrá exactamente las mismas propiedades químicas y físicas como el analito para asegurarse que ellos se comportaran similarmente en el sistema analítico. Los pequeños cambios que se generen en las propiedades físicas de la muestra que afecten la introducción eficiente de la muestra son en general corregidos con facilidad por la estandarización interna. Sin embargo, si la matriz de la muestra afecta las propiedades de excitación del plasma, entonces la excitación de las líneas tanto de la muestra como del estándar interno se verá afectada con el mismo alcance. En la práctica esta situación raramente sucede, especialmente si se usan estándares internos como el escandio o ytrio.

2.10 Estándares de calibración ^[16] ^[17]

Generalmente los elementos que son estudiados son preparados con un stock de soluciones relativamente concentradas, estas soluciones son llamados estándares madre los cuales se diluirán varias veces por lo que conviene utilizar estándares madre de 1000 mg/L. El stock de estándares madre son preparados con los metales puros o sus sales simples. En el trabajo rutinario, basta con reactivos de calidad analítica.

El stock de soluciones es almacenado en botellas de polipropileno y se acidifica para evitar que se hidrolicen los iones metálicos. Los estándares madre pueden almacenarse durante meses pero las soluciones diluidas se deben preparar al momento de su uso.

Algunos reactivos podrán agregarse a los estándares y a las muestras para superar las interferencias, o solo a los estándares en el orden en que coinciden con las muestras. Estas soluciones deberán ser de alto grado de pureza, en especial con respecto al analito.

La concentración de la solución no siempre se puede obtener con suficiente precisión a partir de un peso, y debe ser determinada por un método analítico adecuado (por ejemplo, la titulación complejo-métrica).

Hoy en día, las soluciones estándar están disponibles en el comercio por los proveedores de reactivos. La trazabilidad de las concentraciones estándar también está asegurada por el proveedor. No solo se pueden encontrar soluciones estándar en matriz acuosa sino también las podemos encontrar en matrices muy diferentes como el aceite mineral.

2.11 Instrumentación ^{[13][14]}

En espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente las muestras en general son transportadas dentro del instrumento como una corriente líquida de la muestra. Al ingresar la muestra al instrumento es convertida en un aerosol a través de un proceso conocido como nebulización. La muestra es transportada en forma de aerosol hacia el plasma donde es desolvatada, vaporizada, atomizada, excitada y/o ionizada por el plasma. La excitación de los átomos y iones provocan la emisión de sus ondas de radiación características que son agrupadas por el tipo de radiación en longitudes de onda por medio de un dispositivo electrónico conocido como dispositivo de cargas acopladas.

La radiación es detectada y sintonizada en señales electrónicas que se convierten en información de concentración para el analista.

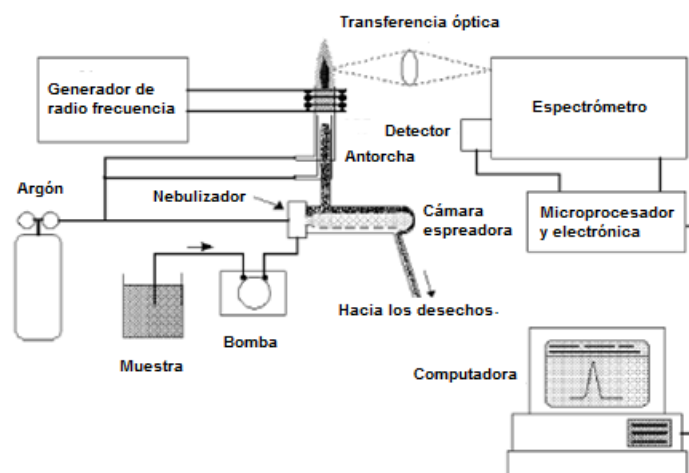


Figura 2.9 Representación típica de un instrumento de ICP-OES

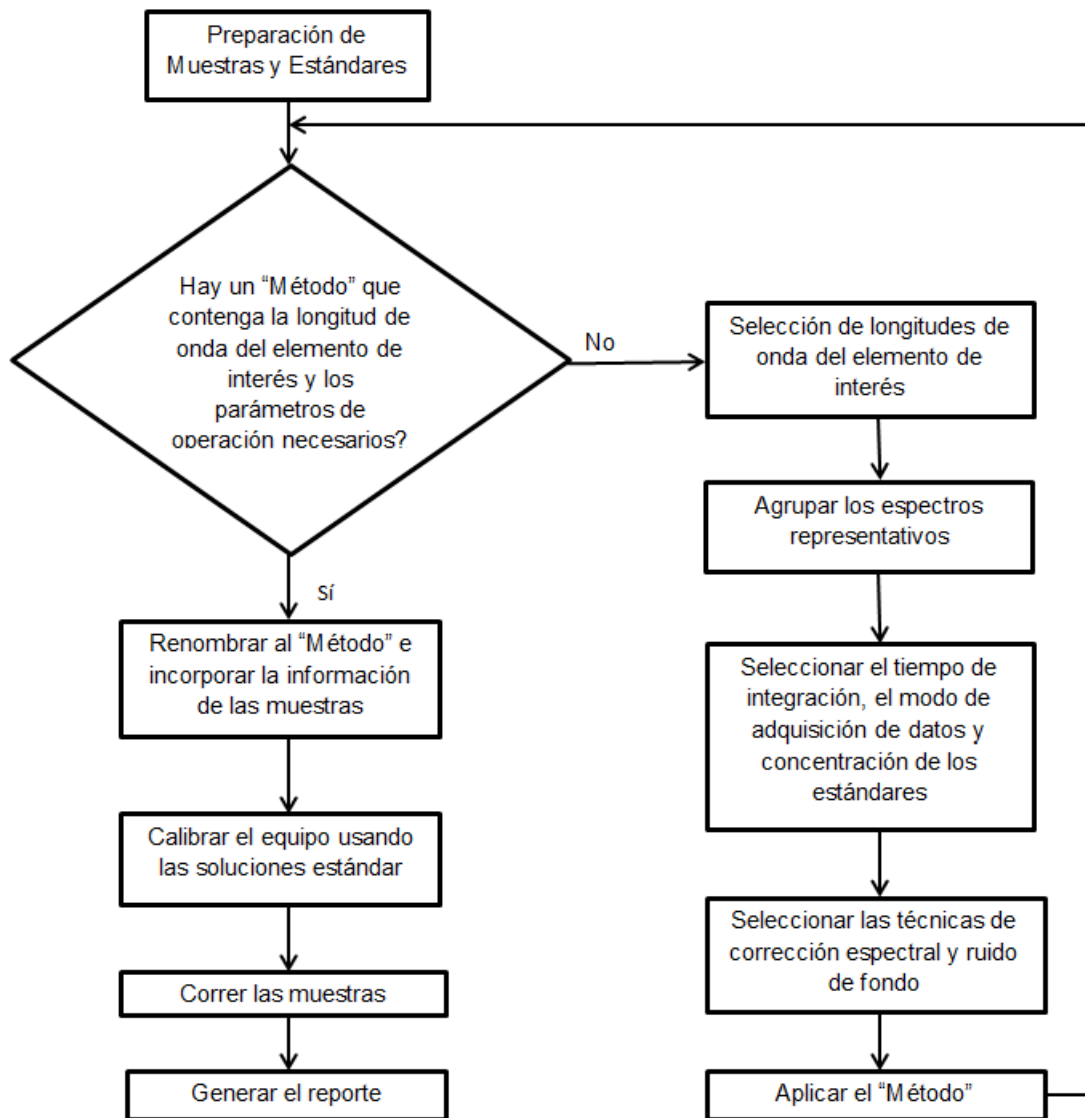


Figura 2.10 Ejemplo de un método analítico

2.12 Introducción de muestras ^[16]

2.12.1 Nebulizadores

Los nebulizadores son dispositivos que convierten un líquido en aerosol, el cual se transporta hacia el plasma. La nebulización es uno de los pasos críticos en la técnica de ICP-OES. El sistema ideal sería aquel en que todas las gotas de la muestra entraran al plasma teniendo una excelente reproducibilidad en la desolvatación vaporización, atomización - ionización, y la excitación. Pero solo las gotas más pequeñas logran entrar al plasma. La funcionalidad de un nebulizador depende de la habilidad que el nebulizador posea para producir gotas pequeñas para una vasta variedad de muestras.

Existen muchas formas que pueden usarse para romper un líquido y generar un aerosol, en ICP-OES solo se utilizan dos tipos de fuerzas, las neumáticas y las mecánicas-ultrasónicas. Los nebulizadores más comunes son los del tipo neumático. Este tipo de nebulizadores usa un flujo de gas a baja presión pero de alta velocidad para crear el aerosol. El uso de los nebulizadores neumáticos para ICP-OES tiene como antecedente los utilizados en los nebulizadores para FAAS. El nebulizador para FAAS más conocido (y que luego se utilizó para ICP-OES) es el nebulizador concéntrico, después de años de investigación se desarrollaron otros nebulizadores como el nebulizador tipo Scott, el nebulizador Mainhard, el nebulizador Babington o el nebulizador de flujo cruzado. Todos estos nebulizadores presentan ventajas y desventajas en el momento del análisis.

2.12.2 Nebulizador Mini-Cone (Babington)

Hoy en día este tipo de nebulizador presenta las mayores ventajas sobre el resto de los nebulizadores neumáticos. El diseño de este nebulizador permite introducir muestras con alto contenido de sólidos sin el temor que se tape ya que el conducto de la muestra es de un diámetro mayor respecto al que presentan los demás nebulizadores. Otra ventaja que presenta es que justo a la salida del conducto de la muestras está incrustada una piedra preciosa la cual cubre el borde de la salida del conducto de muestra, esta piedra preciosa evita que se

deforme la salida del conducto de muestra y en consecuencia evita que el aerosol de la muestra cambie de forma al paso del tiempo. Además, la forma de cono inverso que posee este nebulizador mejora la eficiencia de nebulización, de hecho este tipo de nebulizador tiene la mejor eficiencia de nebulización de todos los nebulizadores neumáticos.

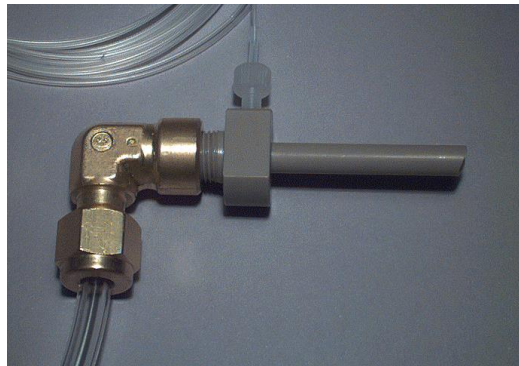


Figura 2.11 Nebulizador mini-cone

2.12.3 Bombas

Algunos de los nebulizadores mencionados anteriormente requieren que la solución sea bombeada dentro del nebulizador, como el tipo Babington, incluido en de ranura en V y el ultrasónico. Tanto el nebulizador concéntrico como el nebulizador de flujo cruzado pueden arrastrar naturalmente la solución hacia el nebulizador por un proceso conocido como aspiración, también se utiliza una bomba para estos nebulizadores. Al usar la bomba, la velocidad del flujo dentro del nebulizador es fijo y no depende de los parámetros de la solución como la viscosidad y la tensión superficial. La velocidad de flujo controlada permite además que el enjuague del nebulizador y la cámara de esparido sea más rápido.

Las bombas peristálticas, como la que se muestra en la figura, son casi exclusivas para el uso en ICP-OES. Estas bombas utilizan una serie de rodillos que presionan la manguera por donde fluye la muestra usando un proceso conocido como “peristalsis”. La bomba no entra en contacto directo con la muestra solo con la manguera la cual arrastra la solución del envase de la muestra hasta el nebulizador. Con esto, no hay preocupación de que se contamine la solución como puede ocurrir con otro tipo de bombas.



Figura 2.12 Bomba peristáltica

Se utilizan mangueras especiales para la bomba peristáltica, existen diversos materiales con que están hechas las mangueras. Cuando se trabaja con soluciones moderadamente ácidas se ocupan mangueras de polipropileno. El desgaste de las mangueras es severo por lo que se tiene que revisar a diario el estado actual antes de comenzar el análisis porque un mínimo cambio en la tenacidad de las mangueras puede cambiar significativamente el comportamiento del análisis.

2.12.4 Cámaras de rocío

Una vez que el aerosol se ha formado gracias al nebulizador, este debe ser transportado a la antorcha para que pueda inyectarse dentro del plasma. Se coloca una cámara de rocío entre el nebulizador y la antorcha. La función primordial de las cámaras de rocío es separar las gotas grandes de las pequeñas. Una función secundaria es suavizar los pulsos que ocurren durante la nebulización, después del bombeo de la solución.



Figura 2.13 Cámara de rocío

En general, las cámaras de rocío están diseñadas para permitir que las gotas con diámetro de 10 μm o menos pasen al plasma. Para una nebulización típica, la cantidad de gotas que se forman en el nebulizador van del 1% al 5% que son las que finalmente entran al plasma. El otro 95% a 99% restante se va al contenedor de desechos. Una importante característica de las cámaras de rocío es el material con que están hechas, hay cámaras de rocío que pueden soportar ácidos tan corrosivos como el ácido fluorhídrico, este tipo de cámaras están hechas de tygon a diferencia de las cámaras hechas de vidrio las cuales se dañarían por la presencia de ácido fluorhídrico.

2.13 Plasma ^[16]

La definición más general establece que un plasma es un gas altamente ionizado capaz de conducir la electricidad, que contiene una concentración significativa de cationes y electrones en una proporción casi simétrica entre sí dando como consecuencia que la carga neta se aproxima a cero; este gas ionizado se encuentra a una temperatura cercana a los 10,000 K.

El gas que más se ocupa para la formación del plasma es el argón. Una vez que se han formado los iones de Ar dando lugar al plasma, estos son capaces de absorber energía de una fuente externa para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente el plasma indefinidamente.

2.13.1 Antorcha

Al hogar del plasma acoplado inductivamente se le llama antorcha, el cual consiste de dos tubos concéntricos de cuarzo que a través de ellos fluye una corriente de argón, cada uno de ellos tiene un punto de entrada; el tubo interior contiene el plasma mientras que el tubo exterior sirve como refrigerante. Dependiendo de las condiciones de uso el consumo de argón puede ir desde los 5 hasta los 20 L/min.



Figura 2.14 Antorcha de cuarzo

Alrededor del tubo exterior de la antorcha se encuentra una bobina de inducción hecha de cobre, la cual está refrigerada por agua. Esta bobina se alimenta de una fuente de radio frecuencia capaz de ofrecer una potencia de 0.5 a 1.5 kW a una frecuencia de 27 a 40 MHz. La potencia de la bobina produce la inducción de un campo electromagnético oscilante, cuyas líneas de fuerza están orientadas axialmente dentro de la antorcha y siguen trayectorias elípticas fuera de la bobina. A continuación se genera una descarga eléctrica entre los electrodos del sistema. Esta descarga eléctrica provoca que parte del gas argón se ionice y dado que se encuentra dentro del campo electromagnético comienza a rotar a una alta frecuencia. Este proceso es auto-sostenible para que el gas argón, los iones de argón y los electrones coexistan dentro de los confines de la antorcha del plasma en un equilibrio dinámico. El resto del gas argón se ioniza por colisión de los iones formados en la descarga eléctrica.

2.13.2 Inyector

Finalmente, la pieza que conecta a la cámara de rocío con el plasma es el inyector. Éste tiene como función introducir la muestra dentro del plasma. El flujo del nebulizador es el encargado de regular la velocidad de entrada de la muestra hacia el plasma. Una velocidad baja provocaría que la muestra no entre en el plasma y con el paso del tiempo se tapanía el inyector. Por otro lado si la velocidad es alta entonces la muestra pasaría muy por delante de la zona analítica. Viendo todo esto se debe regular el flujo del nebulizador para que la muestra entre al plasma y caiga justo en la zona analítica.



Figura 2.15 Inyector de alúmina de 2 mm de diámetro

2.13.3 Zonas del plasma y perfil de temperaturas

El plasma tiene un núcleo opaco, blanco brillante e intenso, coronado por una cola en forma de llama. El núcleo consiste de una emisión continua a la que se superpone el espectro atómico del Ar. En la zona situada entre los 10 y 30 mm por encima del núcleo, la emisión se desvanece y el plasma es ópticamente transparente de la recombinación de los electrones con el Ar y otros iones. Las observaciones espectrales por lo general se hacen a una altura de 15 a 20 mm por encima de la bobina de inducción; en esta zona la radiación de fondo está libre de las líneas de Ar.

La temperatura de argón en el centro de la antorcha es aproximadamente 6800 K. Esta temperatura propicia que la muestra logre una mejor excitación y eficiencia en la ionización; las altas temperaturas del plasma reducen o eliminan las interferencias químicas.

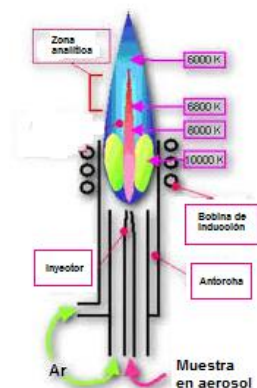


Figura 2.16 Perfil de temperaturas del plasma

La muestra en aerosol entra a la zona de precalentamiento PHZ donde se desolvata, posteriormente se vaporiza y finalmente se atomiza dando lugar al rompimiento de las moléculas que conforman al analito. En la zona de radiación inicial IRZ ocurre la excitación y la ionización de los átomos; para que un átomo o ion emita su radiación característica se debe promover sus electrones de valencia a un nivel mayor de energía a través de la excitación. Por último en la zona analítica NAZ ocurre la emisión de los átomos, es de suma importancia optimizar las condiciones de plasma para que la mayoría de los átomos logren emitir en la zona analítica y así obtener la máxima respuesta en la señal de emisión.

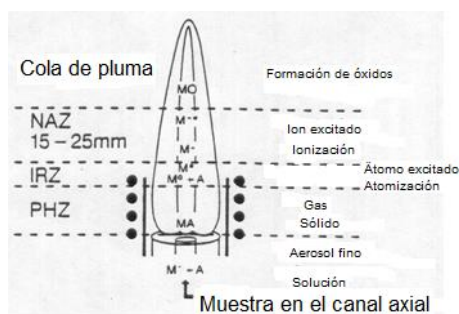


Figura 2.17 Zonas del plasma

2.14 Sistema óptico ^[16]

Una vez que la muestra ha emitido su radiación característica, unos espejos cóncavos dirigen la radiación hacia una rejilla de difracción conocida como rejilla Echelle, esta rejilla está formada por redes de difracción que son surcos dispuestos a distancias nanométricas. El número de surcos oscilan entre los 2800 y 3500 surcos por mm dependiendo de la resolución de la rejilla. Ya difractada la luz llega al dispersador cruzado Schmidt, la luz visible pasa por el centro del dispersador mientras la luz ultravioleta se refleja hacia la cámara esférica, ésta a su vez dirige la luz ultravioleta a un espejo plano y de ahí a un juego de lentes que corrigen la curvatura del haz UV, al final la luz UV llega al detector, el cual cuantifica la cantidad de fotones presentes en el haz de luz UV y lo relaciona con un diferencial de potencial eléctrico. Por otro lado la luz visible llega a un prisma y se vuelve a difractar, después un juego de lentes telefoto reúnen la luz visible difractada y termina en el detector visible.

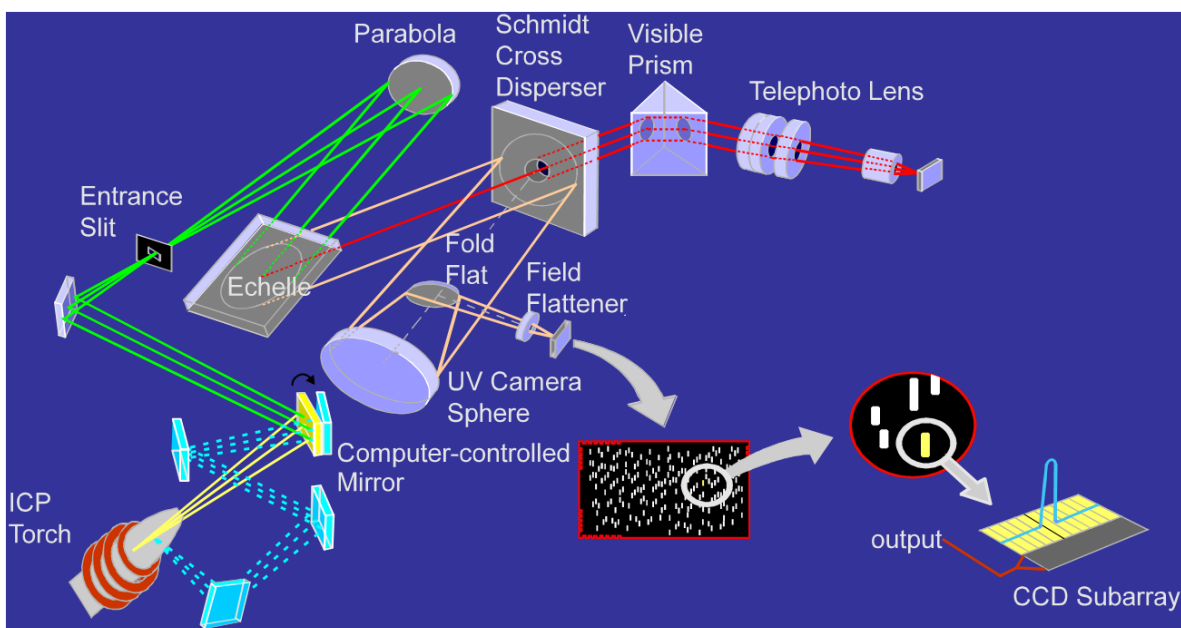


Figura 2.18 Muestra el sistema óptico del ICP-OES

2.14.1 Visión Dual

El ICP-OES cuenta con una visión axial y radial, gracias a esta característica el equipo se puede adecuar para leer elementos a bajas concentraciones o a altas concentraciones de la forma que uno más le convenga.

2.14.1.1 Visión axial

Aquí la luz es tomada directamente del interior del plasma. Para lograr ver por dentro del plasma se utiliza un flujo de aire a alta velocidad perpendicular a la dirección de flujo del plasma. Este aire corta y enfría la cola del plasma. La visión axial es 10 veces más sensible que la visión radial.



Figura 2.18 Visión axial del plasma

2.14.1.2 Visión radial

La antorcha tiene una ranura para que la luz emitida por la muestra en dirección radial respecto al flujo del plasma logre llegar al lente en la posición radial. De ahí su nombre de visión radial. La visión radial es 10 veces menos sensible que la visión axial por lo que en nuestro caso no nos sirve usar esta característica debido a que nuestros elementos de interés se encuentran a nivel de partes por billón.



Figura 2.19 *Visión radial del plasma*

2.15 Interferencias

Las interferencias en ICP-OES pueden originarse desde la mala preparación de la muestra hasta la operación inadecuada del equipo. Existen formas de sobrepasar a las posibles interferencias que nos podemos encontrar en un análisis químico. A continuación se muestran los tipos de interferencias que pueden presentarse en el análisis químico por ICP-OES.

2.15.1 Interferencias químicas

Las temperaturas tan elevadas que se alcanzan en un plasma (10,000 K), eliminan cualquier interferencia química y esta es la razón principal por lo cual se alcanzan buenos límites de detección para los elementos de nuestro interés.

2.15.2 Interferencias físicas o por nebulización

Las interferencias físicas causan variación en la luz emitida por la misma concentración de un elemento debido a las diferencia de matriz entre los estándares de calibración y las muestras. Esta diferencia puede provocar efectos cinéticos y efectos termodinámicos.

Efectos cinéticos: son los relacionados con la diferencia de densidad, viscosidad o tensión superficial entre estándares y muestras como:

a. Mientras más viscosa o densa es una solución, es más difícil de nebulizar, esto provoca que menos muestra llega al plasma, comúnmente sucede con muestras con alto contenido de sólidos, en muestras con alta concentración de ácidos minerales o en muestras orgánicas. Suele aplicarse el método de estándar interno para superar este tipo de interferencia cinética.

b. Entre más alto es la tensión superficial de un fluido, el proceso de nebulización se hace menos eficiente, es decir, la cantidad de muestra introducida al plasma tiene variación conforme pasa el tiempo. La aplicación del método adición estándar suele ayudar a superar esta variante de interferencia cinética.

Efectos termodinámicos: Estos efectos se deben a la habilidad de las soluciones para absorber o transportar energía afectando la temperatura del plasma. Las diversas cantidades de electrones disponibles en diferentes átomos provoca que se absorba diferentes cantidades de energía que ofrece el plasma por medio del generador de radio frecuencia, es decir, hay átomos que requieren de mucha energía para poder excitarse, energía que provee el plasma, pero además el mismo plasma toma de esa misma energía para poder mantenerse en estado plasmático.

2.15.3 Interferencias espectrales

Se presentan debido a la presencia del espectro inherente del argón o por las líneas y/o espectros continuos de las especies atómicas o moleculares inyectadas en el plasma. Las interferencias espectrales son aquellas donde no se tiene una señal espectral aislada del analito en estudio, sino que está acompañada por dos o más componentes de la matriz que emiten radiación en longitudes de onda muy cercana a la del analito y con una concentración más alta provocando que se traslapen los espectros y en consecuencia se reporte una concentración más grande que la concentración real.

2.15.4 Interferencia de fondo

Las líneas de emisión espectrales en ICP-OES siempre están expuestas a una emisión de fondo continua debido a la “corriente oscura” del detector y al espectro continuo emitido por el plasma; conocido como ruido de fondo, este puede provocar que el equipo arroje una señal falsa positiva, que afecta la cuantificación del analito de interés.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe a detalle el procedimiento experimental que se siguió para el desarrollo del método analítico. Con lo que respecta a las muestras, se disponen de 152 ejemplares, se seleccionaron, se etiquetaron y se acondicionaron para el análisis químico; se usó un baño ultrasónico con control de temperatura para evitar que se forme cristales de cloruro de sodio, la vibración ultra sónica ayuda a que las muestras se mantengan homogéneas. Con lo que respecta al método estándar interno para la calibración, se prepararon soluciones patrón a partir del estándar primario o madre. Se preparó una solución estándar de ytrio como estándar interno. Para el método de adición estándar se preparó una curva de calibración a 0.05, 0.5 y 1.0 ppm y se usó la muestra SEF-01 como solvente. Para encontrar las condiciones instrumentales más adecuadas para el análisis químico se seleccionaron como variables a la posición del cassette, el flujo del nebulizador y la velocidad de la bomba peristáltica; como constantes se consideraron el diámetro del inyector, el flujo del plasma, el flujo del auxiliar y la potencia del generador de radio frecuencia.

3.1 Diseño Experimental

3.1.1 Material y Equipo

- Balanza analítica Marca Ohaus Modelo Analytical Plus
- Baño ultrasónico con control de temperatura Marca Cole-Parmer
- Envases de polipropileno de 100 mL
- Espátulas de acero inoxidable
- Espectrómetro de Emisión Atómica por Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES) Marca PerkinElmer Modelo Optima 4300 DV
- Matraces aforados de 100 mL Marca Kimax

3.1.2 Reactivos

- Agua desionizada
- Aire seco comprimido
- Argón de alta pureza
- Cloruro de Sodio Grado Reactivo Analítico
- Estándar Primario S-21 de 100 ppm Marca PerkinElmer
- Estándar Primario Ytrio de 1000 ppm Marca PerkinElmer

3.1.3 Muestras

Se consideraron las cuatro etapas del proceso cloro-sosa con el fin de tener una cantidad aceptable de muestras para el desarrollo del método analítico. De las 152 muestras disponibles se utilizaron 36, como criterio de selección se escogieron una muestra al inicio, a la mitad y al final de cada mes de producción. Los meses de septiembre, octubre y noviembre del 2010 fueron los meses seleccionados para el desarrollo del método analítico. Las 36 muestras que se eligieron fueron acondicionadas para el trabajo experimental. Este acondicionamiento consistió en calentar los ejemplares en un baño ultrasónico a una temperatura de 45 a 50°C. Las etapas del proceso cloro-sosa son *Magma al Saturador, Salmuera Entrada a Filtros, Salmuera Pulida y Salmuera Terminada*.

Las muestras se rotularon con un marcador permanente asignando la clasificación que muestra las tablas 4.1 A y 4.1 B. Enseguida se ordenaron por etapa de proceso y se sumergieron en el baño ultrasónico previamente calentado a la temperatura de trabajo (45-50°C) con el fin de asegurar que no precipite el cloruro de sodio, como bien se sabe a una mayor temperatura hay una mejor solubilidad de la sal en agua, por ello la conveniencia trabajar a esta temperatura y no a temperatura ambiente. La vibración ultrasónica del baño ayuda a que las muestras permanezcan homogéneas.

Las muestras se dejaron reposar hasta alcanzar la temperatura del baño ultrasónico. Una vez hecho esto se encontraron listas para hacer el análisis químico.

A continuación se presentan las 36 muestras de salmuera, en 3 grupos; 12 muestras del mes de septiembre, 12 muestras del mes de octubre y 12 muestras del mes de noviembre de 2010

Muestras de salmuera de la planta de Coatzacoalcos, Veracruz

Tabla 3.1 A Muestras de salmuera del mes de septiembre y octubre

Muestras del Mes de Septiembre		Muestras del Mes de Octubre	
Clasificación	Etapa Proceso	Clasificación	Etapa Proceso
MS-18/19-Sep-2010	Magma al Saturador	MS-26/06-Oct-2010	Magma al Saturador
MS-22/23-Sep-2010	Magma al Saturador	MS-01/16-Oct-2010	Magma al Saturador
MS-25/27-Sep-2010	Magma al Saturador	MS-07/25-Oct-2010	Magma al Saturador
SEF-16/19-Sep-2010	Salmuera Entrada a Filtros	SEF-25/06-Oct-2010	Salmuera Entrada a Filtros
SEF-20/23-Sep-2010	Salmuera Entrada a Filtros	SEF-01/16-Oct-2010	Salmuera Entrada a Filtros
SEF-24/27-Sep-2010	Salmuera Entrada a Filtros	SEF-09/25-Oct-2010	Salmuera Entrada a Filtros
SP-15/19-Sep-2010	Salmuera Pulida	SP-24/06-Oct-2010	Salmuera Pulida
SP-19/23-Sep-2010	Salmuera Pulida	SP-33/16-Oct-2010	Salmuera Pulida
SP-23/27-Sep-2010	Salmuera Pulida	SP-08/25-Oct-2010	Salmuera Pulida
ST-14/19-Sep-2010	Salmuera Terminada	ST-23/06-Oct-2010	Salmuera Terminada
ST-18/23-Sep-2010	Salmuera Terminada	ST-32/16-Oct-2010	Salmuera Terminada
ST-22/27-Sep-2010	Salmuera Terminada	ST-07/25-Oct-2010	Salmuera Terminada

Tabla 3.1B Muestras de salmuera del mes de noviembre

Muestras del Mes de Noviembre	
Clasificación	Etapa Proceso
MS-12/01-Nov-2010	Magma al Saturador
MS-14/03-Nov-2010	Magma al Saturador
MS-17/06-Nov-2010	Magma al Saturador
SEF-10/01-Nov-2010	Salmuera Entrada a Filtros
SEF-12/03-Nov-2010	Salmuera Entrada a Filtros
SEF-15/06-Nov-2010	Salmuera Entrada a Filtros
SP-09/01-Nov-2010	Salmuera Pulida
SP-11/03-Nov-2010	Salmuera Pulida
SP-14/06-Nov-2010	Salmuera Pulida
ST-08/01-Nov-2010	Salmuera Terminada
ST-10/03-Nov-2010	Salmuera Terminada
ST-13/06-Nov-2010	Salmuera Terminada

3.1.4 Métodos de análisis

En esta sección haremos mención de los 2 métodos de análisis que se aplicaron para el desarrollo del método analítico. Estos métodos son: el método de estándar interno y el método de adición.

Para el método de estándar interno.

Se prepararon 500 mL de una solución de ytrio ^[5] a una concentración de 10 ppm a partir del estándar primario de ytrio de 1000 ppm marca PerkinElmer. Esta solución acuosa tiene la función de estándar interno.

También se preparó el blanco de calibración y la curva de calibración. Para preparar el blanco de calibración se usó NaCl grado reactivo analítico y agua desionizada; se preparó a una concentración de 35%W, para ello se pesaron 105g de NaCl grado reactivo analítico y se agregó agua hasta un peso total de 300g.

A partir del estándar primario “S-21” de 100 ppm marca PerkinElmer se preparó la curva de calibración a 0.05, 0.5, 1.0, 5.0 y 10.0 ppm wt/wt para obtener una solución final de 50g. Se hizo el cálculo para tomar la alícuota de tal forma que quedara a la concentración que se mencionó anteriormente, después se completó el peso final con la salmuera sintética que es la misma que el blanco de calibración. A continuación se presenta un ejemplo de cálculo:

Fórmula aplicada

$$c_1 p_1 = c_2 p_2$$

Dónde:

c_1 : es la concentración del estándar primario

p_1 : es el peso que hay que medir para preparar la solución estándar

c_2 : es la concentración de la solución estándar

p_2 : es el peso final de la solución estándar

Entonces:

$$p_1 = \frac{c_2 p_2}{c_1} = \frac{0.05 \text{ ppm} * 50 \text{ g}}{100 \text{ ppm}} = 0.025 \text{ g}$$

Para ingresar el estándar interno en línea se usó una conexión en forma de “Y” como se muestra en la figura 3.1. En una entrada se conectó una manguera para la solución de ytrio y en la otra entrada se conectó una manguera para la muestra de salmuera. En todo momento se supervisó que el capilar del estándar interno suministre la solución de Ytrio. Se analizaron las 36 muestras seleccionadas que se muestran en la tabla 4.1 A y 4.1 B.

Se aplicaron 7 réplicas por cada lectura para establecer los parámetros estadísticos los cuales son: la reproducibilidad, la repetibilidad, la linealidad, el límite de detección y el límite de cuantificación.



Figura 3.1 Conector en “Y”

Para el método de adición estándar

De forma similar que en el método estándar interno, se calculó, a partir del estándar primario “S-21” marca PerkinElmer, la cantidad necesaria para preparar la curva de calibración a 0.05, 0.5 y 1.0 ppm. Solo que en esta ocasión se utilizó la muestra SEF-01 en vez de la salmuera sintética para completar el peso final; el blanco de calibración fue la misma muestra SEF-01. Solo se utilizaron 6 muestras de las 36 seleccionadas porque son suficientes para representar este método de análisis. Se hicieron 7 réplicas por cada lectura para establecer los parámetros estadísticos que son la reproducibilidad, la repetibilidad, la linealidad, el límite de detección y el límite de cuantificación. Para este método solo se montó la manguera de muestra, no aplica el uso de la conexión en forma de “Y”.

3.1.5 Optimización de las condiciones instrumentales

La salmuera es una matriz muy compleja, la cantidad tan alta de sólidos (35%W), la convierte en todo un reto para la espectroscopía de emisión atómica. Por ello se tuvo que optimizar las condiciones instrumentales del ICP-OES con el objeto de combinar dos requerimientos: que el plasma soporte la alta cantidad de sólidos sin que se apague y lograr la máxima sensibilidad posible.

Posición del cassette. El cassette figura 3.2, es la base donde está empotrado el inyector y la antorcha. Tiene una graduación que indica la profundidad del cassette cuando está acoplada dentro del hogar del generador de plasma. Esta graduación marca los números -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1 y 2. Entre más negativo sea la posición que se elija, el cassette se encuentra más alejado del hogar del generador de plasma.



Figura 3.2 *Cassette con soporte metálico*

Flujo de plasma. Para generar el plasma se requiere un flujo de argón. Se debe abastecer una cantidad suficiente de este gas para que el plasma soporte la presencia de la muestra y así evitar que se apague.

Flujo auxiliar. Existe un flujo de argón entre la pared de la antorcha y el plasma. Este flujo es el auxiliar, la función de esta corriente de argón es enfriar la pared de la antorcha y estrechar el plasma.

Flujo nebulizador. El nebulizador requiere argón para generar la neblina, al regular el flujo de argón se puede controlar la cantidad de muestra que llega al plasma. Si el flujo de argón es bajo, entonces entra poca cantidad de muestra, por el contrario si el flujo de argón es alto entonces entra mucha cantidad de muestra.

Generador de radio frecuencia. Este dispositivo es el encargado de generar el campo electromagnético para contener el plasma. Se puede regular la potencia del generador desde 1000 hasta 1500 watts. Entre más alto es la potencia del generador más se constriñe el plasma. El campo electromagnético proporciona la energía necesaria para sostener el plasma.

Flujo de la bomba peristáltica. Una de las variables que influyen en la sensibilidad de la señal del ICP-OES es la bomba peristáltica. Esto se debe a que controla la velocidad de entrada de la muestra al plasma. Si el flujo de la bomba es alto la muestra entra rápido al plasma, por el contrario si el flujo es bajo entonces la muestra entra despacio al plasma. Por lo que hay que regular el flujo de la bomba para encontrar la velocidad adecuada y así obtener una la mejor sensibilidad.

Se probaron varias condiciones instrumentales hasta optimizar el equipo, es decir, aquellas condiciones que nos permitieron contener la muestra de salmuera sin que se apague el plasma y al mismo tiempo tener la máxima sensibilidad posible. En la tabla 3.2 se muestran las condiciones instrumentales optimizadas del ICP-OES.

Tabla 3.2 Condiciones instrumentales optimizadas

Plasma (L/min)	Auxiliar (L/min)	Nebulizador (L/min)	Generador de Radio Frecuencia (w)	Bomba Peristáltica (L/min)
17	1.0	0.5	1500	1.50

Una pequeña variación en las condiciones instrumentales puede hacer cambios significativos en la sensibilidad del equipo. En la tabla 3.3 se muestran las condiciones probadas para optimizar el ICP-OES.

Tabla 3.3 Condiciones probadas para optimizar el ICP-OES

Condiciones probadas con un inyector de alúmina de 0.8 mm de diámetro							
Posición Cassette	Flujo Plasma (L/min)	Flujo Auxiliar (L/min)	Flujo nebulizador (L/min)	Radio Frecuencia (w)	Flujo bomba (L/min)	Señal (cps)	Observaciones
-5	17.0	1.0	0.3	1500	1.8	28026.6	No soporta por mucho tiempo la muestra
-5	17.0	1.0	0.5	1500	1.8	27145.7	Se aumentó el flujo del nebulizador pero no hay cambio en la señal
-5	17.0	1.0	0.5	1500	1.2	24182.5	Se disminuye el flujo de la bomba y cae la señal
-5	17.0	1.0	0.3	1500	0.8	49235.2	Disminuye el flujo del neb. y bomba. Mejora la señal

Continuación							
-5	17.0	1.0	0.3	1500	0.8	32754.8	Mejora la alineación pero la señal cae
-4	17.0	1.0	0.3	1500	0.8	24693.2	La antorcha se posiciona un poco más adentro. La señal baja
-4	17.0	1.0	0.5	1500	1.5	140566.0	Aumenta el flujo del neb. y de la bomba. La señal aumenta por mucho
-3	17.0	1.0	0.5	1500	1.5	122905.3	Aumenta la posición de la antorcha. Se cae la señal.

3.1.6 Análisis químico

Antes de comenzar el análisis químico se realizó la verificación del equipo. Para ello se usó un estándar secundario de manganeso de 1 ppm, esta acción consiste en alinear la óptica. El equipo básicamente encuentra la mejor posición de la óptica mediante el movimiento de los espejos cóncavos donde la línea de manganeso emite la mayor señal posible. Una vez hecho esto se carga el método "Salmuera" previamente desarrollado como lo muestra el anexo A y B en la base de datos del software winlab 32. Posteriormente se generó el archivo de resultados donde se guardó la información generada en el análisis químico. Teniendo todo lo anterior podemos comenzar el análisis químico, se inicio leyendo los estándares de calibración para construir la curva de calibración y después se analizaron las muestras.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

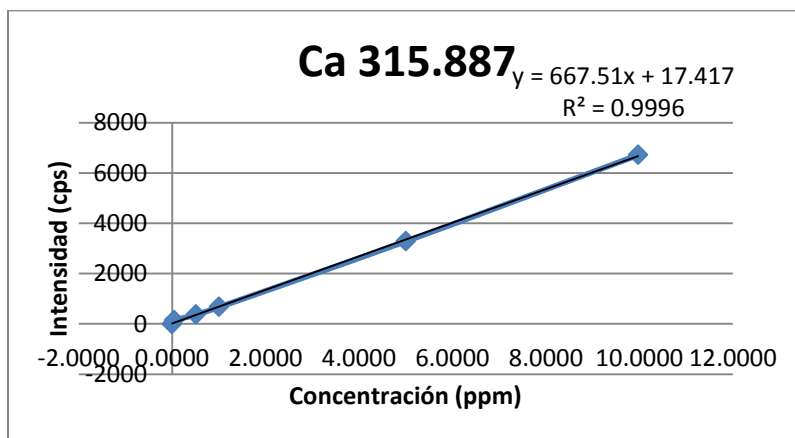
4.1 Método Estándar Interno

En la tabla 4.1, se muestran los resultados de las intensidades obtenidas con el equipo ICP-OES, para una curva de calibración, utilizando como matriz una salmuera sintética y como estándar interno Y (Ytrio) ^[5]. **Nota:** Las longitudes de onda para Ca, Mg y Ni aquí presentes son las longitudes de onda más sensibles.

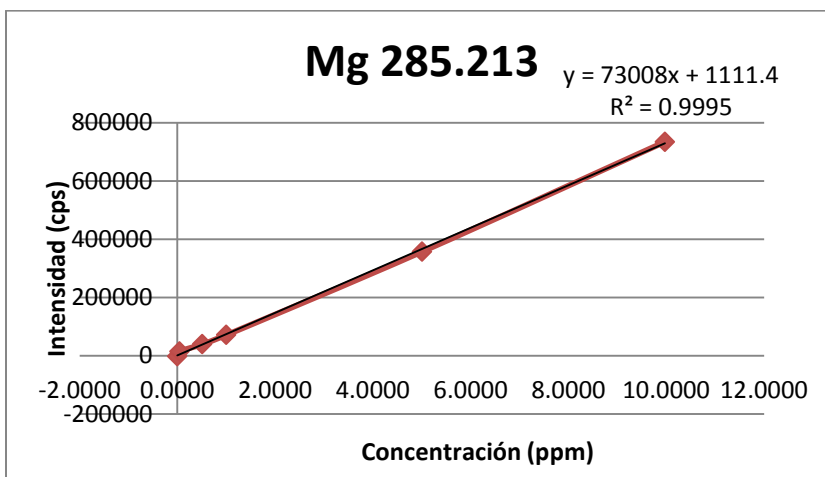
Tabla 4.1 Muestra las intensidades y las concentraciones que registró el ICP-OES para hacer las curvas de calibración para Ca, Mg y Ni usando el método de estándar interno (Ytrio).

Curvas de Calibración						
	Ca 315.887		Mg 285.213		Ni 231.604	
	Intensidad (cps)	Conc. (ppm)	Intensidad (cps)	Conc. (ppm)	Intensidad (cps)	Conc. (ppm)
Blanco	-16	0.000	-1785	0.000	-17	0.000
Estándar 1	134	0.049	14617	0.049	84	0.049
Estándar 2	366	0.513	39386	0.513	934	0.513
Estándar 3	667	1.007	71195	1.007	1811	1.007
Estándar 4	3286	5.007	357196	5.007	9380	5.007
Estándar 5	6714	9.975	734333	9.975	18833	9.975

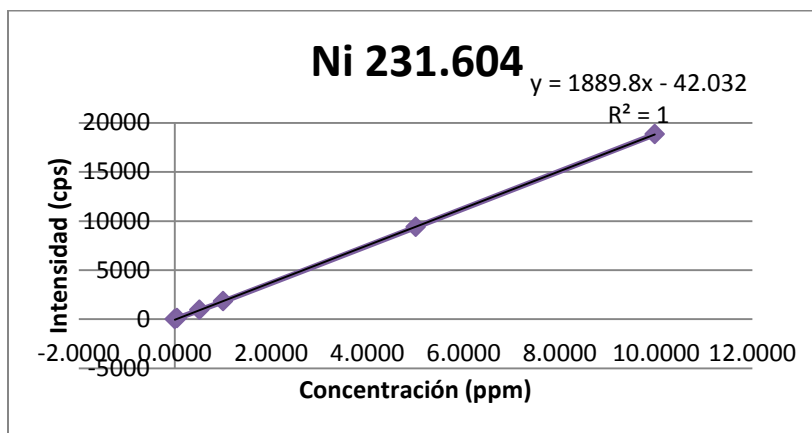
Las gráficas 4.1, 4.2 y 4.3 muestran el comportamiento lineal obtenido para Ca, Mg y Ni respectivamente usando la calibración gráfica.



Gráfica 4.1 Curva de calibración para Ca 315.887



Gráfica 4.2 Curva de calibración para Mg 285.213



Gráfica 4.3 Curva de calibración para Ni 231.604

Interferencias espectrales

Como se mencionó en los antecedentes una las interferencias posibles en un análisis químico con ICP-OES es la interferencia espectral, lo cual se presenta cuando existen espectros adyacentes al espectro de interés que pueden llegar a ser tan grandes que cubran casi por completo al espectro antes mencionado.

Las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 muestran las líneas espectrales para el Ca, Mg y Ni respectivamente, en el eje de las abscisas se presenta la longitud de onda, mientras que en el eje de las ordenadas se grafica la intensidad en unidades de cuentas por segundo (cps), la línea base se mantiene y no se presentan interferencias espectrales.

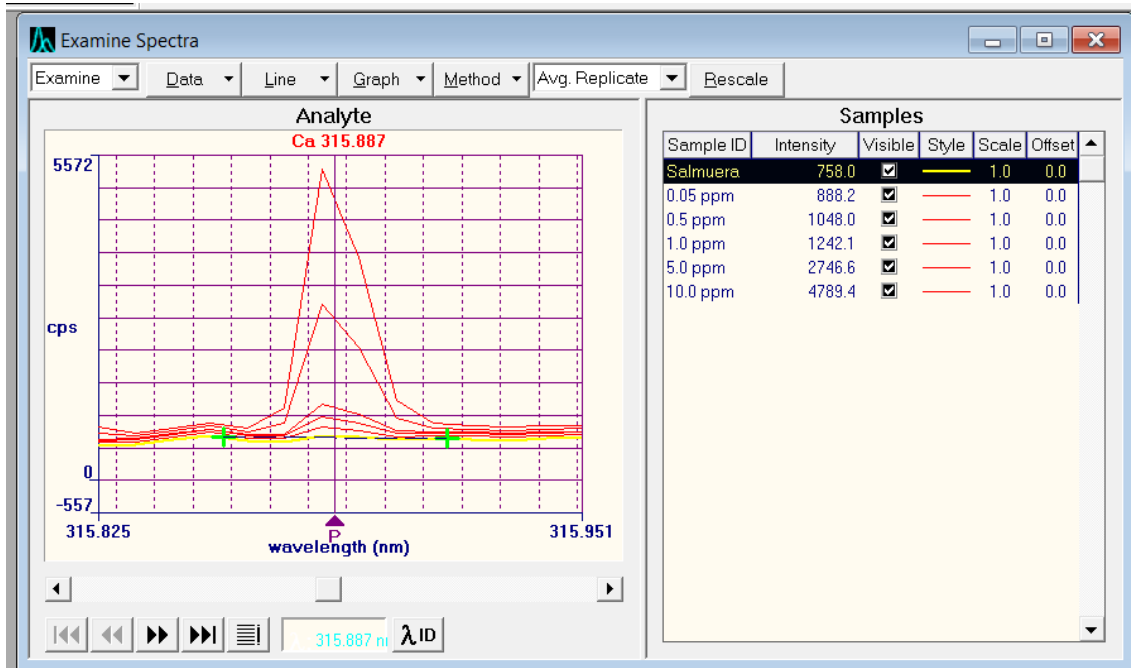


Figura 4.1 Muestra los espectros generados por la calibración del Ca 315.887

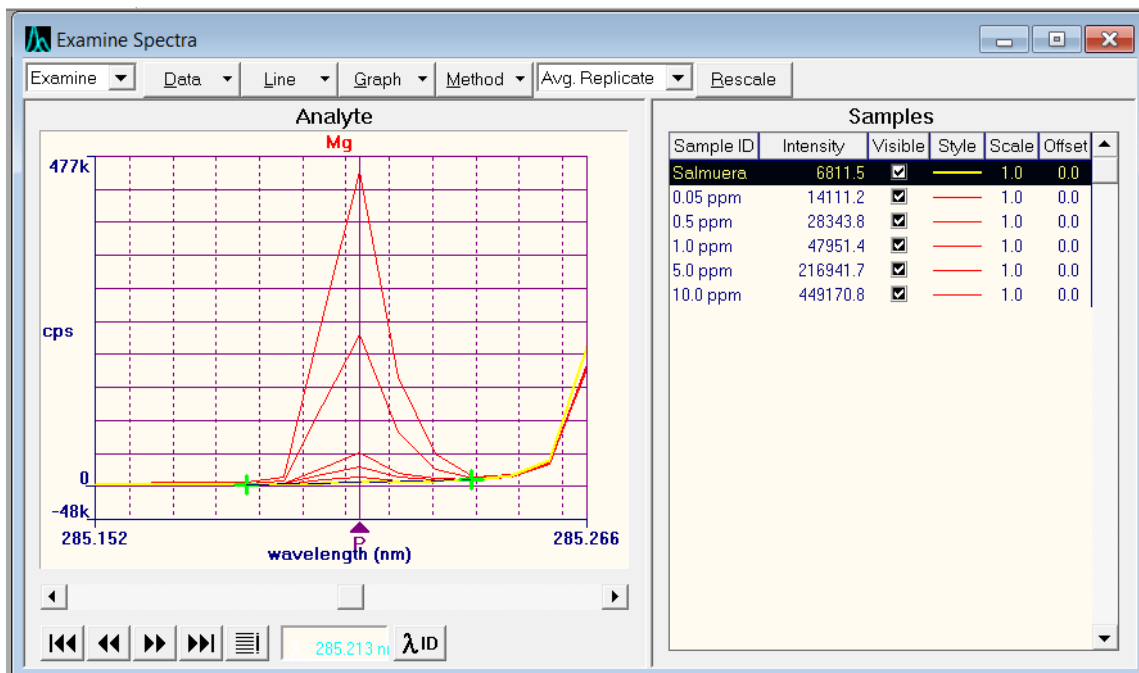


Figura 4.2 Muestra los espectros generados por la calibración del Mg 285.213

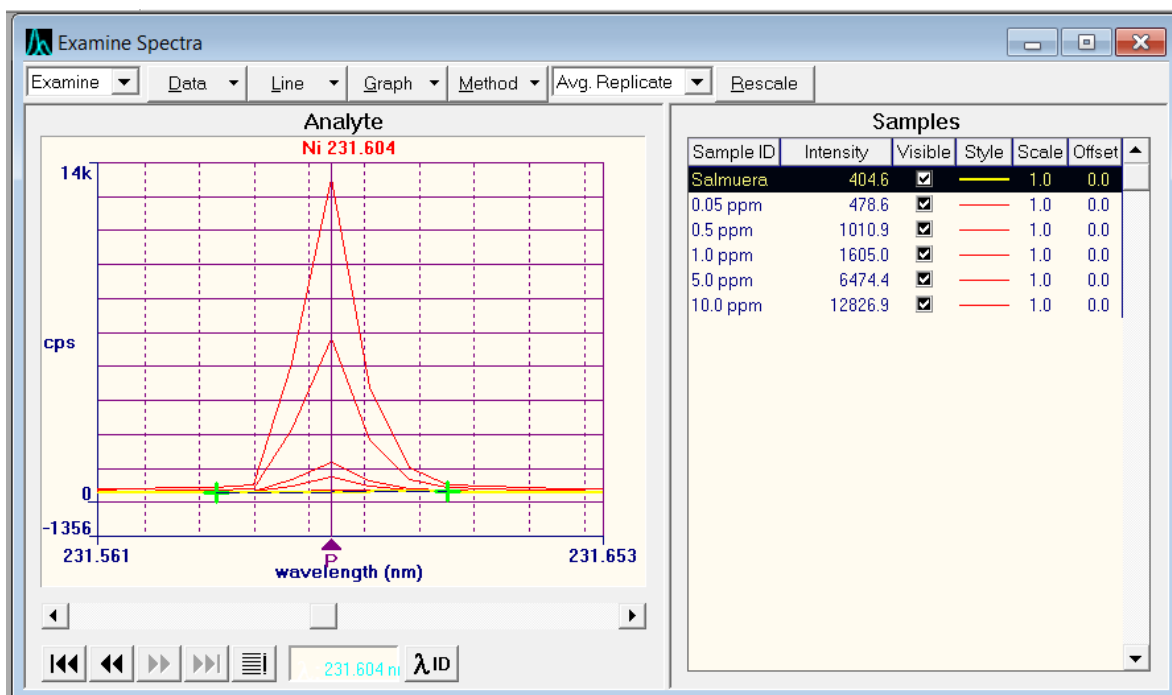


Figura 4.3 Muestra los espectros generados por la calibración del Ni 231.60

La tabla 4.2 presenta la cantidad de Ca, Mg y Ni que tienen las muestras de salmuera en las cuatro etapas del proceso cloro-sosa las cuales son: Magma al Saturador (MS), Salmuera entrada a filtros (SEF), Salmuera purificada (SP), y Salmuera terminada (ST).

Tabla 4.2 Muestra los resultados obtenidos usando el método de estándar interno.

Resultados del Análisis de Salmuera				
Longitud de onda		Ca 315.887	Mg 285.213	Ni 231.604
# Muestras	Muestra	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Ni (ppm)
1	MS-18	4.496	0.921	3.384
2	MS-22	3.877	0.332	2.056
3	MS-25	4.760	0.939	2.099
4	SEF-16	3.656	0.052	0.758
5	SEF-20	3.153	0.026	0.493
6	SEF-24	3.875	0.219	0.841
7	SP-15	2.398	<L.D.M.	0.073
8	SP-19	1.956	<L.D.M.	0.048
9	SP-23	2.754	<L.D.M.	0.159

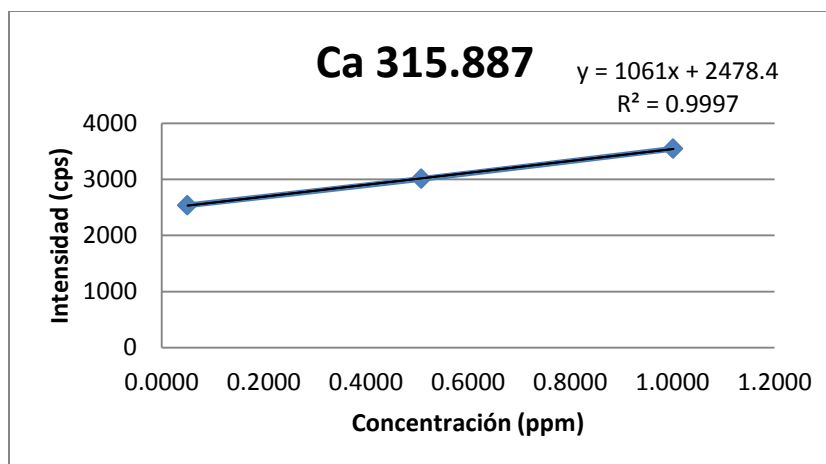
Continuación				
10	ST-14	3.969	<L.D.M.	<L.D.M.
11	ST-18	3.886	0.026	<L.D.M.
12	ST-22	4.775	0.478	<L.D.M.
13	MS-26	19.120	4.790	2.372
14	MS-01	9.521	1.416	3.920
15	MS-07	4.227	0.018	1.550
16	SEF-25	12.740	5.617	1.048
17	SEF-01	5.613	1.163	1.194
18	SEF-09	2.760	<L.D.M.	0.694
19	SP-24	2.699	<L.D.M.	0.055
20	SP-33	1.905	<L.D.M.	0.114
21	SP-08	1.666	<L.D.M.	0.048
22	ST-23	28.24	8.083	<L.D.M.
23	ST-32	9.680	0.683	<L.D.M.
24	ST-07	4.866	0.063	<L.D.M.
25	MS-12	6.589	0.919	4.119
26	MS-14	4.697	0.255	2.089
27	MS-17	3.283	0.780	4.244
28	SEF-10	5.702	0.345	1.155
29	SEF-12	4.228	0.063	0.645
30	SEF-15	2.018	0.191	0.834
31	SP-09	1.612	<L.D.M.	0.072
32	SP-11	1.729	<L.D.M.	0.070
33	SP-14	2.012	<L.D.M.	0.057
34	ST-08	7.564	0.396	0.058
35	ST-10	5.628	0.406	0.060
36	ST-13	3.629	0.229	0.053

4.2 Método Adición Estándar

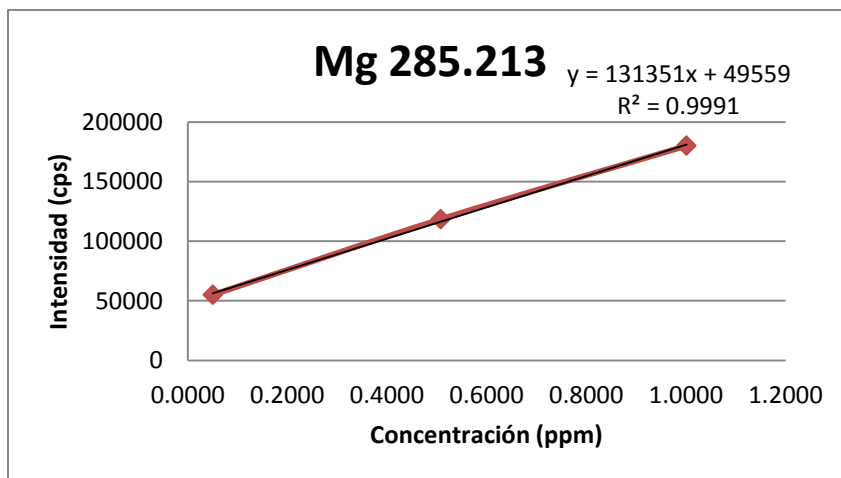
En la tabla 4.3, se muestran los resultados de las intensidades obtenidas con el equipo ICP-OES, para una curva de calibración, se escogió la muestra SEF-01 para adicionarla con los elementos de interés.

Tabla 4.3 Muestra las intensidades y las concentraciones que registró el ICP-OES para hacer las curvas de calibración para Ca, Mg y Ni usando el método de estándar interno (Ytrio)^[5]

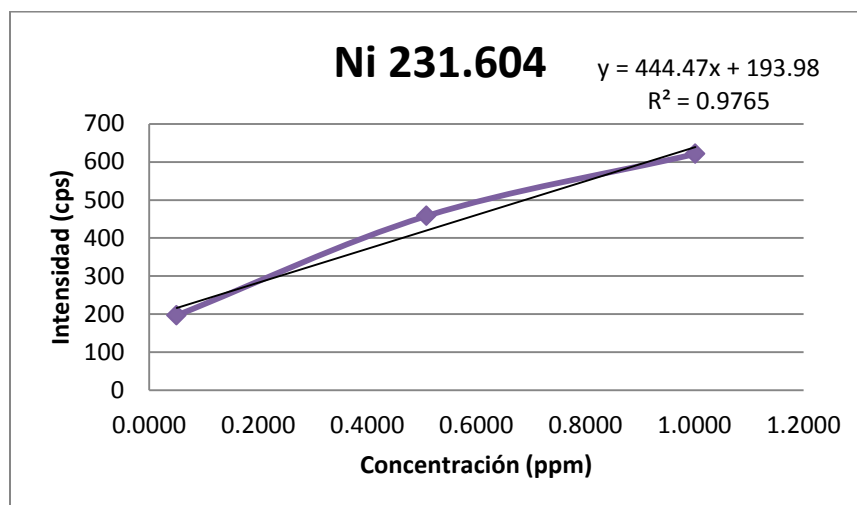
Curvas de Calibración						
	Ca 315.887		Mg 285.213		Ni 231.604	
	Intensidad (cps)	Conc. (ppm)	Intensidad (cps)	Conc. (ppm)	Intensidad (cps)	Conc. (ppm)
Blanco	-213	0.0000	2161	0.0000	4	0.0000
Estándar 1	2537	0.0504	55035	0.0504	197	0.0504
Estándar 2	3008	0.5083	118518	0.5083	458	0.5083
Estándar 3	3546	1.0016	180064	1.0016	621	1.0016



Gráfica 4.4 Curva de calibración para Ca 315.887



Gráfica 4.5 Curva de calibración para Mg 285.213



Gráfica 4.6 Curva de calibración para Ni 231.604

Interferencias espectrales

Al igual que en el método de estándar interno, en esta sección se presentan en las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 las líneas espectrales, las cuales no presentan ninguna interferencia ya que no se observa algún espectro adyacente al espectro de interés.

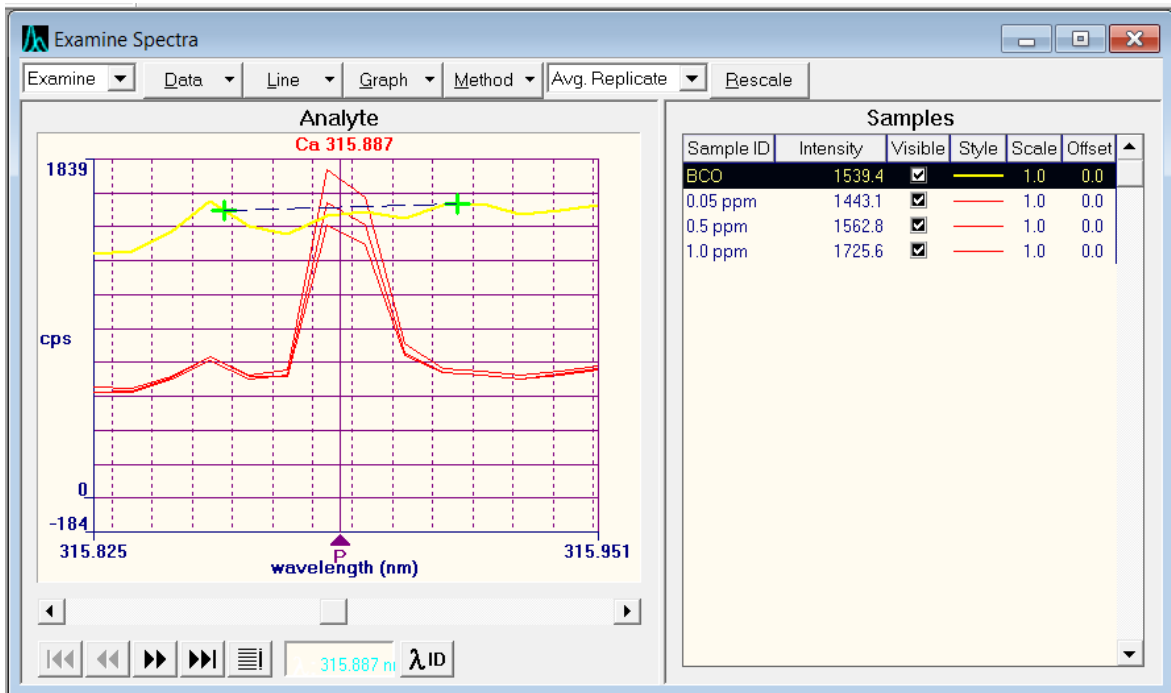


Figura 4.4 Muestra los espectros generados por la calibración del Ca 315.887

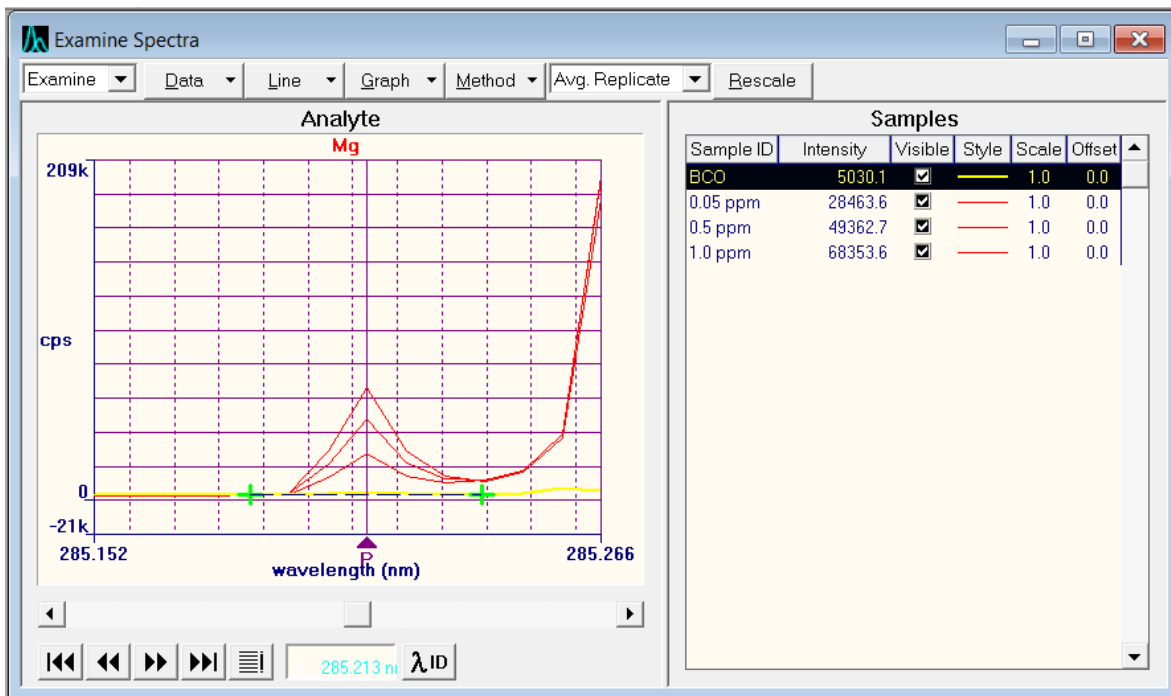


Figura 4.5 Muestra los espectros generados por la calibración del Mg 285.213

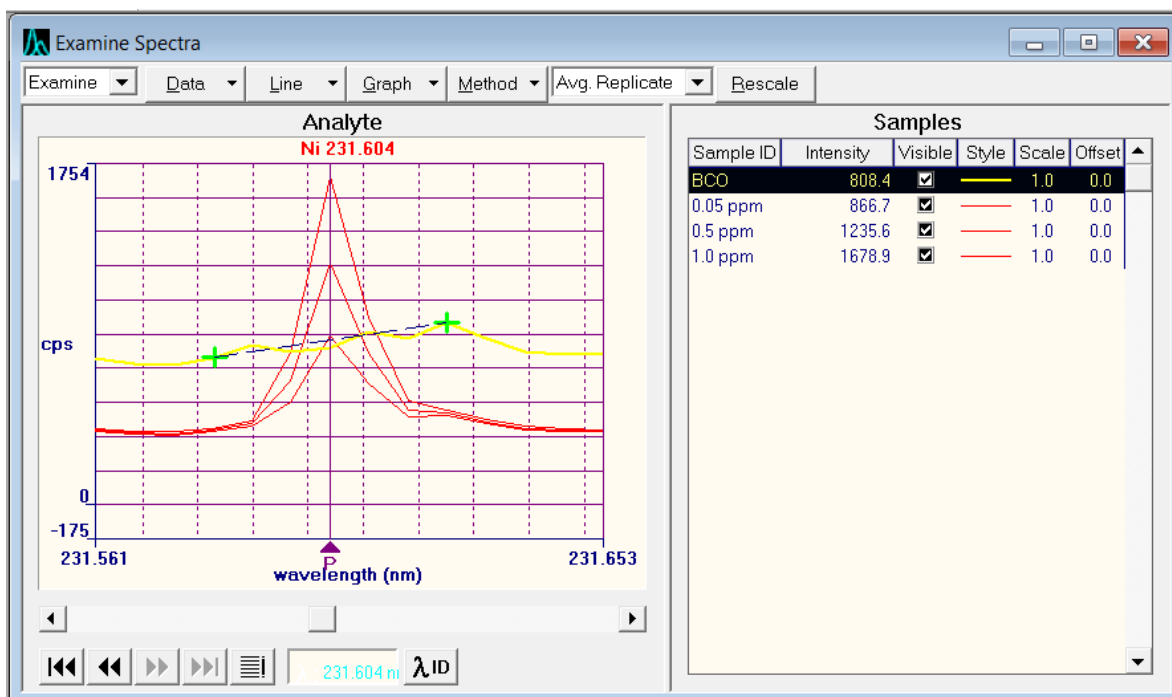


Figura 4.6 Muestra los espectros generados por la calibración del Ni 231.604

En la tabla 4.4 se presentan los límites de detección y cuantificación tanto en el método de estándar interno como en el método de adición estándar. Para calcular los límites de detección y cuantificación se usó como referencia la guía de validación de métodos “Eurachem” [14]. En esta guía se menciona que para calcular el límite de detección se hacen 10 lecturas del blanco de calibración, se obtiene la media y la desviación estándar, posteriormente se le suma a la media tres veces la desviación estándar y así se obtiene el límite de detección. En el caso del límite de cuantificación solo difiere que en vez de sumar a la media 3 veces la desviación estándar se hace 10 veces.

Tabla 4.4 Muestra las desviaciones estándar y los límites de detección y cuantificación.

Elemento	Método Estándar Interno			Método Adición Estándar		
	SD	L.D.M. (ppm)	L.C.M. (ppm)	SD	L.D.M. (ppm)	L.C.M. (ppm)
Ca 315.887	8.1491	0.0351	0.1205	13.9223	0.2170	0.3089
Mg 285.313	176.3856	0.0165	0.0334	30.9698	0.3585	0.3601
Ni 231.604	8.8881	0.0452	0.0781	6.6319	0.2780	0.4364

Se trabajó con 6 muestras para el método de adición estándar. Tres muestras antes del paso de filtración y tres muestras purificadas. A continuación en la tabla 4.5 se presentan los resultados del análisis de estas 6 muestras.

Tabla 4.5 Muestra los resultados obtenidos con el método de adición de estándar.

Resultados del Análisis de Salmuera				
Longitud de onda		Ca	Mg	Ni
		315.887	285.213	231.604
# Muestras	Muestra	Ca (ppm)	Mg (ppm)	Ni (ppm)
1	SEF-20	3.804	<L.D.M	<L.D.M
2	SP-19	2.510	<L.D.M	<L.D.M
3	SEF-01	6.332	0.842	0.886
4	SP-33	2.520	<L.D.M	<L.D.M
5	SEF-12	5.591	<L.D.M	<L.D.M
6	SP-11	2.570	<L.D.M	<L.D.M

Se hizo una comparación entre los resultados obtenidos con el método de estándar interno y con el método de adición estándar. En la tabla 4.6 se presentan los resultados para ambos métodos aplicados.

Tabla 4.6 Comparación de los resultados usando el método de estándar interno (E.I.) y el método de adición de estándar (Adición)

Longitud de onda		Ca 315.887		Mg 285.213		Ni 231.604	
Elemento		Ca (ppm)		Mg (ppm)		Ni (ppm)	
#	Muestra	E.I.	Adición	E.I.	Adición	E.I.	Adición
Muestras							
1	SEF-20	3.153	3.804	0.026	<L.D.M	0.493	<L.D.M
2	SP-19	1.956	2.510	<L.D.M	<L.D.M	0.048	<L.D.M
3	SEF-01	5.613	6.332	1.163	0.842	1.194	0.886
4	SP-33	1.905	2.520	<L.D.M	<L.D.M	0.114	<L.D.M
5	SEF-12	4.228	5.591	0.063	<L.D.M	0.645	<L.D.M
6	SP-11	1.729	2.570	<L.D.M	<L.D.M	0.070	<L.D.M

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Método Estándar Interno

Las curvas de calibración 4.1, 4.2 y 4.3 muestran la relación entre las intensidades de señal y la concentración real de cada punto de calibración. Se demuestra en la calibración gráfica que la relación intensidad vs concentración es lineal en el rango de 0.050 a 10 ppm. Este rango es el mismo en el que se encuentran las muestras de interés.

Las curvas de calibración tienen valores de coeficiente de correlación excelentes por arriba del 0.995 que muchas bibliografías recomiendan como buenos, ejemplo de ello es la guía de validación de métodos analíticos Eurachem^[14]. Cabe señalar que las curvas presentadas son con las longitudes de onda más sensibles debido a que nuestro interés es determinar concentraciones de los metales contaminantes a niveles de trazas por ello requerimos de la máxima sensibilidad posible.

Una de las dificultades era que la calidad del agua para preparar la salmuera sintética como blanco de calibración fuera determinante en la construcción de la curva de calibración, sin embargo el nivel del blanco demuestra que la calidad del agua no afecta en la construcción de la curva de calibración.

De las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 los espectros no presentan alguna interferencia espectral. La línea base se mantiene al nivel esperado y los picos están bien definidos y proporcionales.

En general existe diferencia entre la concentración de los metales contaminantes en la salmuera en las dos etapas más importantes; la salmuera que entra a los filtros y la salmuera purificada. La cantidad de metales contaminantes disminuye considerablemente en la etapa de purificación de la salmuera, esto refleja que el proceso está funcionando, sin embargo, el primer paso debe mejorarse para que se opere con un método analítico confiable, reproducible, repetible y rentable que permita saber con precisión la cantidad de metales contaminantes presentes en la salmuera, lo cual es el objetivo principal de este trabajo.

Se determinó el límite de detección y el límite de cuantificación para cada uno de los metales contaminantes. Gracias a que la calidad del agua es buena se lograron obtener niveles de límites muy buenos. En conjunto esto demuestra que la sensibilidad del método es buena cumpliendo con uno de los objetivos de este trabajo, que es determinar metales contaminantes de la salmuera a niveles de trazas.

Método Adición Estándar

Al igual que en el método estándar interno, las curvas de calibración 4.4, 4.5 y 4.6 muestran la relación entre las intensidades de señal y la concentración real de cada punto de calibración. Se demuestra en la calibración gráfica que la relación intensidad vs concentración es lineal en el rango de 0.050 a 10 ppm. Este rango es el mismo en el que se encuentran las muestras de interés.

Los valores de los coeficientes de correlación para las gráficas 4.4 y 4.5 son mejores que los que recomiendan las bibliografías. El valor del coeficiente de correlación para la gráfica 4.6 no es bueno, su valor de 0.9765 está por debajo del 0.995 que se mencionan en las bibliografías. Quizá se debe a que la matriz esté interfiriendo en la emisión de radiación por parte del Ni.

De las figuras 4.4, 4.5 y 4.6 los espectros no muestran alguna interferencia espectral. Los picos están bien definidos y proporcionales. De las figuras 4.4 y 4.6 los espectros tienen un desplazamiento de la línea base, sin embargo no afecta en la construcción de la curva de calibración. Este desplazamiento quizá se deba a la interacción de la matriz con los metales contaminantes.

Solo se tomaron 6 muestras de las 36 disponibles para realizar el análisis químico. En la tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos con el método adición estándar. En general las muestras de salmuera que entran a los filtros tienen concentraciones de los metales de interés más altos que las muestras de salmuera purificadas, esto es congruente con lo esperado en las etapas a que pertenecen estas muestras.

Se determinaron los límites de detección y cuantificación de este método. Para el caso de Mg y Ni, los límites de detección son altos, por lo que no se puede determinar con precisión la presencia de estos metales en la salmuera.

En la tabla 4.4 se muestra la comparación de los límites de detección y cuantificación de ambos métodos. En el caso del método estándar interno se usó una salmuera sintética como blanco de calibración. En el caso del método de adición estándar se usó la muestra SEF-01 como blanco de calibración. El L.D.M. y el L.C.M. son mejor con el método estándar interno.

6. CONCLUSIONES

- Se encontraron con éxito las condiciones instrumentales para hacer el análisis químico. Incluye en estas condiciones el soporte de la matriz de 35%W de NaCl dentro del plasma y una sensibilidad del ICP aceptable.
- No se encontraron interferencias espectrales. La interferencia de matriz si bien está presente no afecta en la lectura de las muestras, a pesar que provoca el desplazamiento de la línea base para Ca y Ni.
- Se determinó el límite de detección y cuantificación en ambos métodos. El L.D.M. y el L.C.M. es mejor en el método de estándar interno.
- El Método analítico es lineal en el rango de 0.05 a 10 ppm. Es importante saber este aspecto porque se confirma que la concentración es directamente proporcional a la emisión óptica, dado lo anterior se puede relacionar la concentración de las muestras con la concentración de calibración además se puede establecer el rango de trabajo.
- En conjunto con todas las conclusiones anteriores podemos decir que el método analítico desarrollado es confiable, repetible, reproducible y rentable.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] http://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5304739&fecha=02/07/203
- [2] http://www.ecured.cu/index.php/Nomenclatura_qu%C3%ADmica_de_los_compuestos_inorg%C3%A1nicos
- [3] <http://www.chlorine-eng.co.jp/ls/index.html>
- [4] <http://www.iguisa.com.mx/>
- [5] http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1May13.pdf
- [6] http://www.mexichem.com/CloroVinilo/cloro_vinilo.html
- [7] http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf
- [8] <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1971/pdf/2801x0001.pdf>
- [9] F.Hine, M. Yasuda, and K. Fujita. *Effects of the brine impurities on the cell performance of the diaphragm-type chlor-alkali cell.* **Journal Electrochem Society. Pag 2314-2321 Vol. 128, No. 11. November 1981.**
- [10] María Luisa Cerón y Andrés Soto-Bubert. *Elementos de Electroquímica.* **Marzo 2004.**
- [11] Nestor Perez. *Electrochemistry and Corrosion Science.* **Kluwer Academic Publishers. U.S.A. 2004.**
- [12] C.M. Sánchez-Sánchez, E. Expósito, A. Frías-Ferrer, J. González-García, V. Montiel y A. Aldaz. *Industria Cloro Sosa: Una Aproximación a Escala Laboratorio.* **Departamento de Química Física. Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080 Alicante, España.**
- [13] Kenneth A. Rubinson, Judith F. Rubinson. *Análisis Instrumental.* **Primera Edición, Pearson Educación, S.A. Madrid. 2001.**
- [14] Skoog, Holler y Nieman. *Principios de Análisis Instrumental.* **5^{ta} Edición Mc Graw Hills-Interamericana de España, S.A. Avaraca Madrid.**
- [15] Antonio Martínez Lorenzo. *Formulación química IUPAC.* **Editorial Bruño. 1997.**
- [16] Charles B. Boss and Kenneth J. Fredeen. *Concepts, instrumentation, and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry.* **Perkin Elmer. Second Edition .U.S.A. 1997.**

[17] L.H.J. Lajunen and P. Peramaki. *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*. **The Royal Society of Chemistry. Second Edition. 2004.**

[18] The Fitness for Purpose of Analytical Methods. *A Laboratory Guide To Method Validation and Related Topics*. **Eurachem Guide. 1998.**

[19] *Guía para la validación de métodos de ensayo*. **OAA.DC-LE-05.**

8. ANEXOS

ANEXO A

Método Analítico

Apertura del software: Se abrió el programa WinLab desde el escritorio, el cual es el software que controla al ICP-OES Optima 4300 DV.

Generación del método: Se le pidió al programa WinLab que se genere el método.

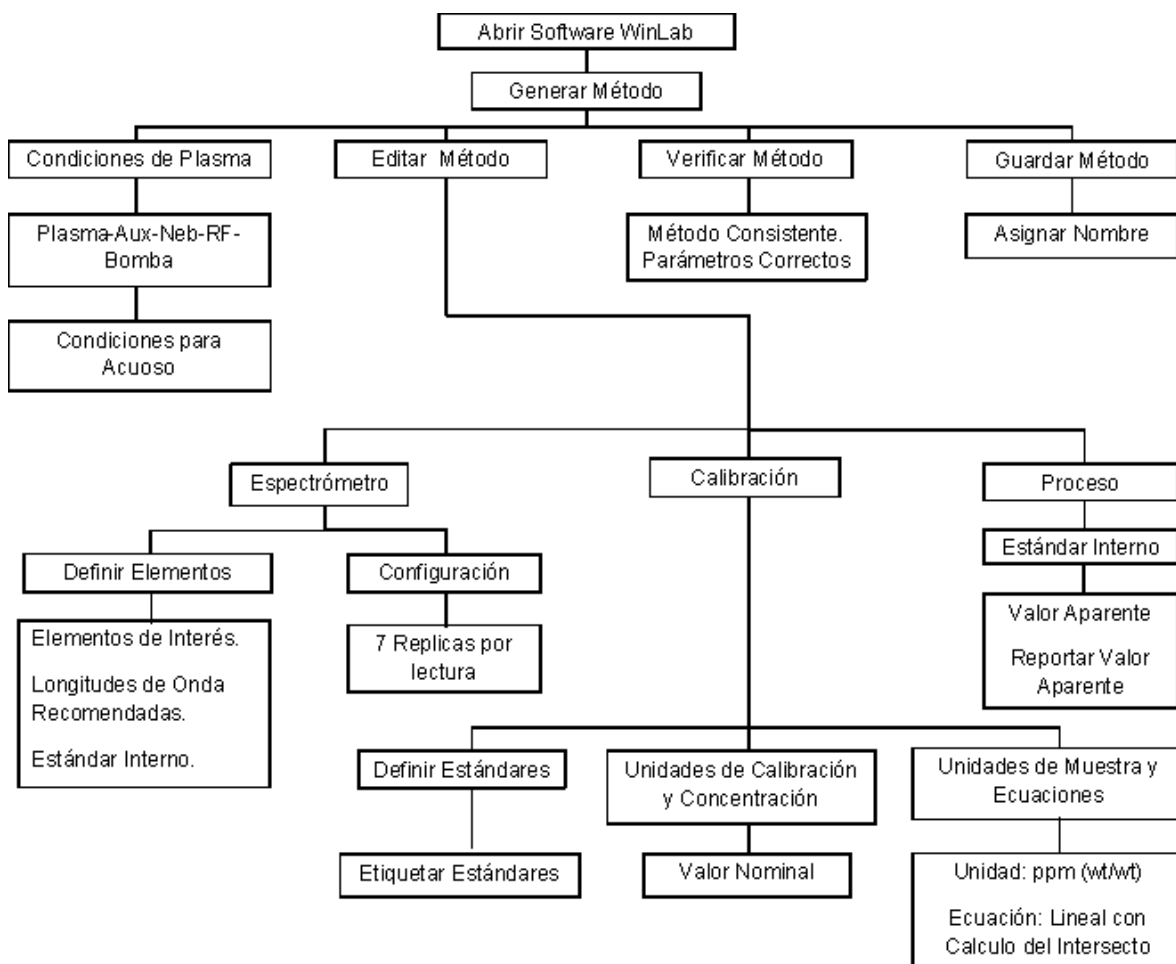


Figura 8.1 Diagrama de bloque para generar el método de salmuera.

Condiciones de plasma. El plasma, el auxiliar y el nebulizador requieren de un flujo de argón. El generador de radio-frecuencia requiere de una potencia de 1500 W a una frecuencia de 40 MHz y la bomba peristáltica succiona tanto la muestra como el estándar interno con un flujo de 1.50 L/min.

Plasma (L/min)	Auxiliar (L/min)	Nebulizador (L/min)	Generador de Radio Frecuencia (w)	Bomba Peristáltica (L/min)
17	1.0	0.5	1500	1.50

Plasma-Aux-Neb-RF-Bomba. Los 17 L/min de Ar para el plasma permiten abastecer de suficiente gas cuando la muestra se encuentra dentro del plasma. El flujo de 1.0 L/min del flujo auxiliar garantiza un enfriamiento adecuado entre las paredes de la antorcha y el plasma, además ayuda a que el plasma se estreche. El flujo de 0.5 L/min del nebulizador hace que la muestra entre despacio y continuamente hacia el plasma. Los 1500 Watts del generador de radio frecuencia genera un campo magnético muy intenso provocando que se constriña el plasma. En conjunto estas condiciones dan como resultado que el plasma sea “robusto” esta característica hace posible que se pueda introducir y analizar la salmueras con 35%W en sólidos.

Condiciones para acuoso. Estas condiciones se basaron en las condiciones default para sistemas acuosos que provee el software del ICP-OES

Editar Método. En esta sección se introdujeron los parámetros del espectrómetro, el proceso de aplicación del estándar interno y la curva de calibración.

Espectrómetro. Los elementos de interés y la configuración de las réplicas se introdujeron en este apartado.

Definir elementos. Los elementos de interés son Ca, Mg y Ni. Se escogieron las longitudes de onda recomendadas por el software ya que estas longitudes de onda son las más sensibles y tienen menor probabilidad de presentar interferencias espectrales. Además se registró que el Ytrio tuviera la función de estándar interno. El Ytrio fue el elemento que corrigió las interferencias por efecto de la matriz.

Configuración. La purga de gas para las lecturas fue normal y la resolución espectral fue fija. Esto es para que todos los analitos se analicen de la misma forma. El tiempo de lectura va de 1 a 5 segundos de forma automática así se pudo hacer que las muestras con grandes concentraciones de analitos se analicen en poco tiempo para evitar que se sature el detector y las muestras que tengan pocas concentraciones de los analitos se lean en tiempos mayores automáticamente y se garantice que la luz llegue al detector. Para que las lecturas fueran repetibles se indicó que por cada lectura se hicieran 7 réplicas.

Proceso. Aquí es donde se indicaron los cálculos que se requieren para los datos originales (espectros).

Estándar interno. El estándar interno fue para aplicar un factor de corrección debido al efecto de la matriz que en este caso es la salmuera que tiene un 35% de sólidos. El valor aparente fue de 10 ppm, se pidió que se reporte este valor aparente como una concentración. Este estándar interno también estuvo en el blanco de calibración. Se determinaron los espectros por medio del área de los picos y la corrección espectral fue hecha con dos puntos de corrección ya que así se pudo delimitar los espectros de interés y en consecuencia corregir la interferencia espectral.

Calibración. Se definieron los estándares de calibración, las unidades en que se reportó y la concentración de los estándares. Además se introdujeron las unidades de la muestra y el modelo matemático con el que se trabajó.

Definir estándares. Se creó una curva de calibración con los siguientes valores: 0.05, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 ppm. Se tomaron estos puntos porque se creyó que los valores de las muestras andan en este rango. También porque se quiso saber la linealidad, el límite de detección y la reproducibilidad para Ca, Mg y Ni. Dentro del método se etiquetaron los estándares como “0.05 ppm”, “0.5 ppm”, “1.0 ppm”, “5.0 ppm”, “10.0 ppm”.

Unidades de calibración y concentración. La unidad en que se reportaron los valores de los estándares de calibración fue ppm (wt/wt). Es en esta parte donde se registraron los valores nominales de la curva de calibración. Se eligió esta unidad porque debe ser consistente con la unidad que se reportó para las muestras.

Unidades de muestra y ecuaciones. La unidad en que se reportaron los valores de las muestras fue ppm (wt/wt). La ecuación que se eligió como modelo matemático fue el lineal con cálculo del intersección. Esta ecuación permitió ver como se mueve la pendiente y la ordenada al origen cuando se determinaron puntos bajos y altos de la curva.

Verificar método. Para estar seguro que los parámetros registrados en el método son correctos y consistentes con lo que se determinó, se verificó el método.

Método consistente. Se usó la aplicación “CheckMethod” encontrando que el método desarrollado fue consistente con respecto a los parámetros registrados.

Guardar método. Se guardó el método desarrollado en la base de datos del software.

Asignar nombre. El nombre que se le asignó al método desarrollado fue “Salmuera” así se podrá identificar fácilmente cada vez que se le llame en el software

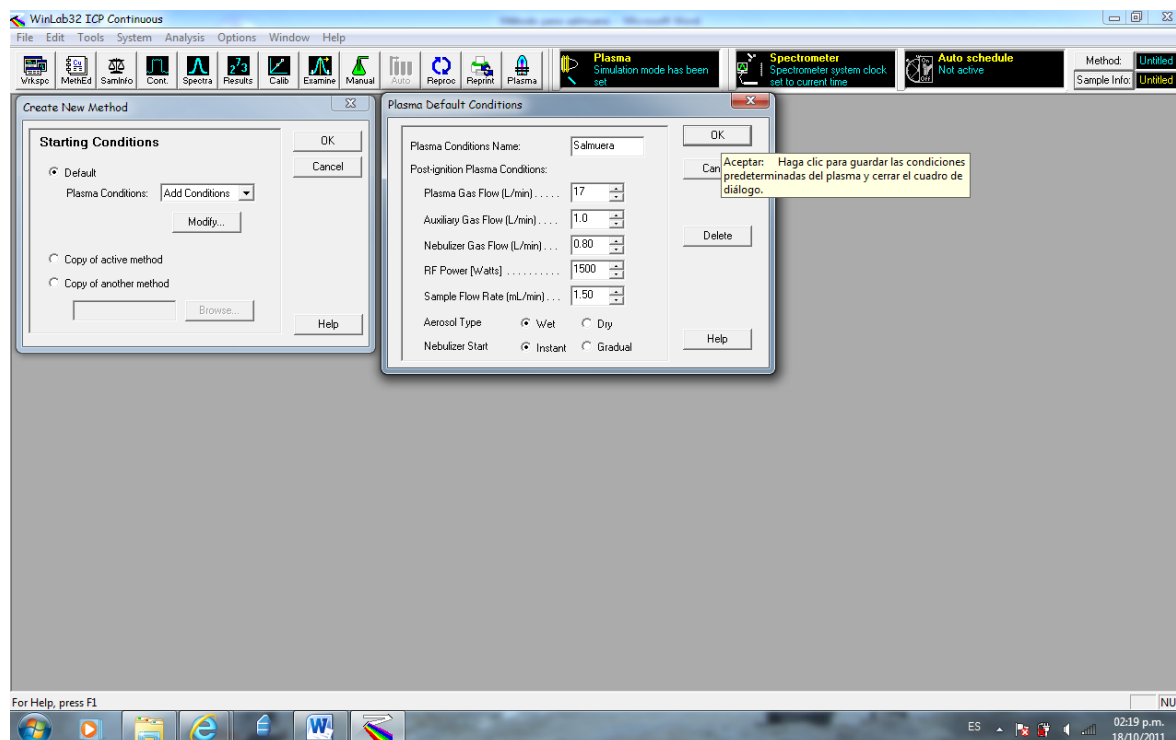
ANEXO B

1 Desarrollo del método analítico de salmuera.

1.1 Abra el software WinLab32

1.2 En la barra de tareas dé un *click* en “File” → “New” → “Method”

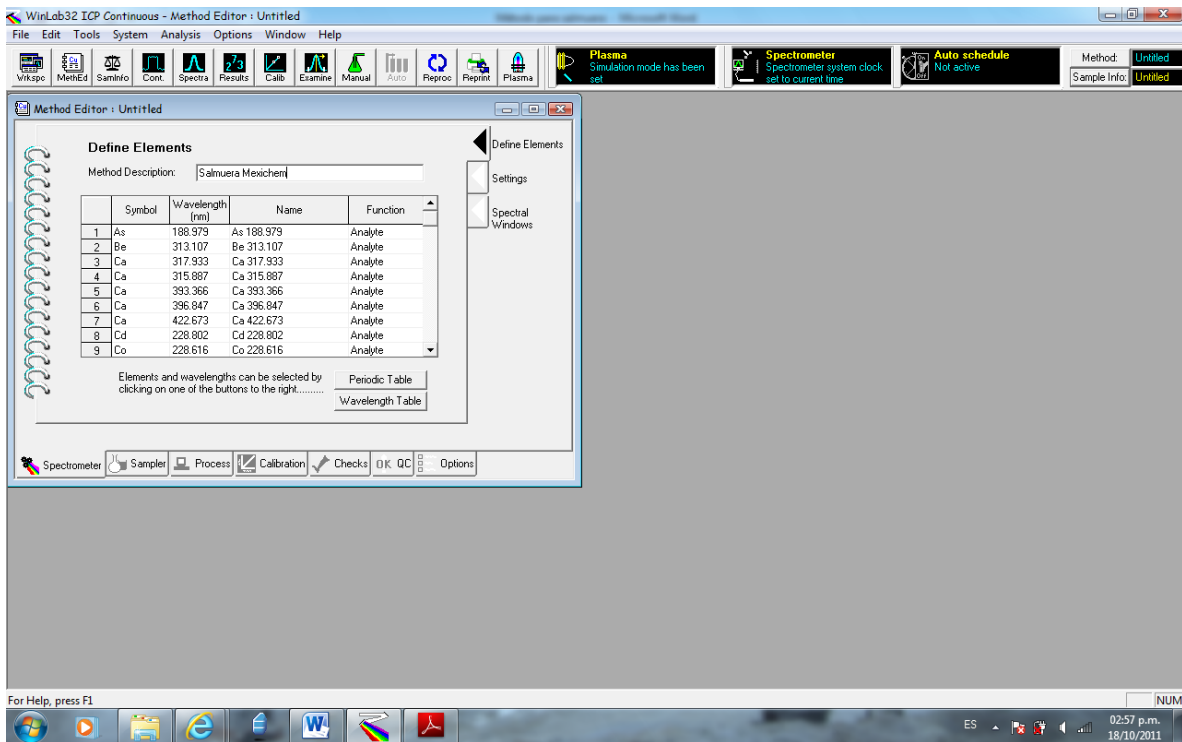
1.2.1. Se despliega la ventana para elegir las condiciones iniciales del plasma. Haga *click* en la pestaña del apartado *Plasma Conditions* y seleccione “AddConditions”.



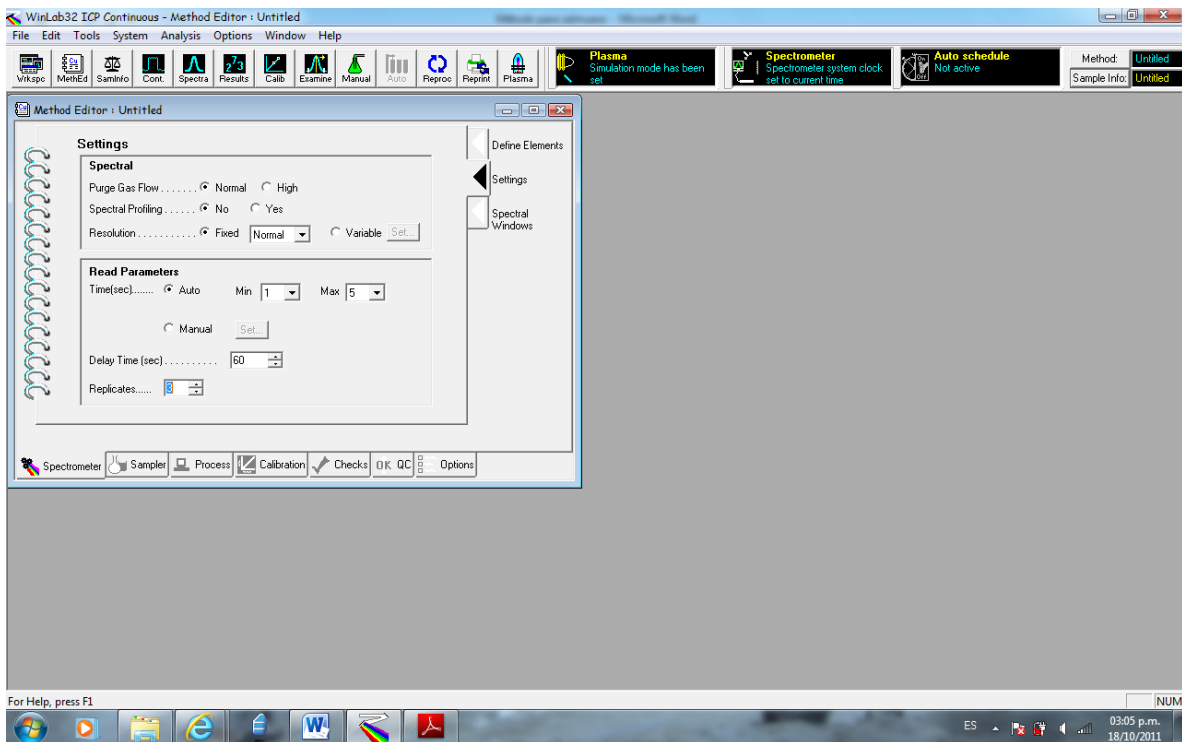
1.2.1.1 Seleccione las condiciones para salmuera y nombre las nuevas condiciones como “Salmuera” Oprima *OK* en la ventana *Plasma Default Conditions*, ahora oprima *OK* en la ventana *Create New Method*.

1.3.0.0 A continuación se despliega la ventana *Method Editor*

1.3.1.1 La primera pestaña desplegada es *Define Elements*. Introduzca los analitos, las longitudes de onda y el estándar interno para este método.

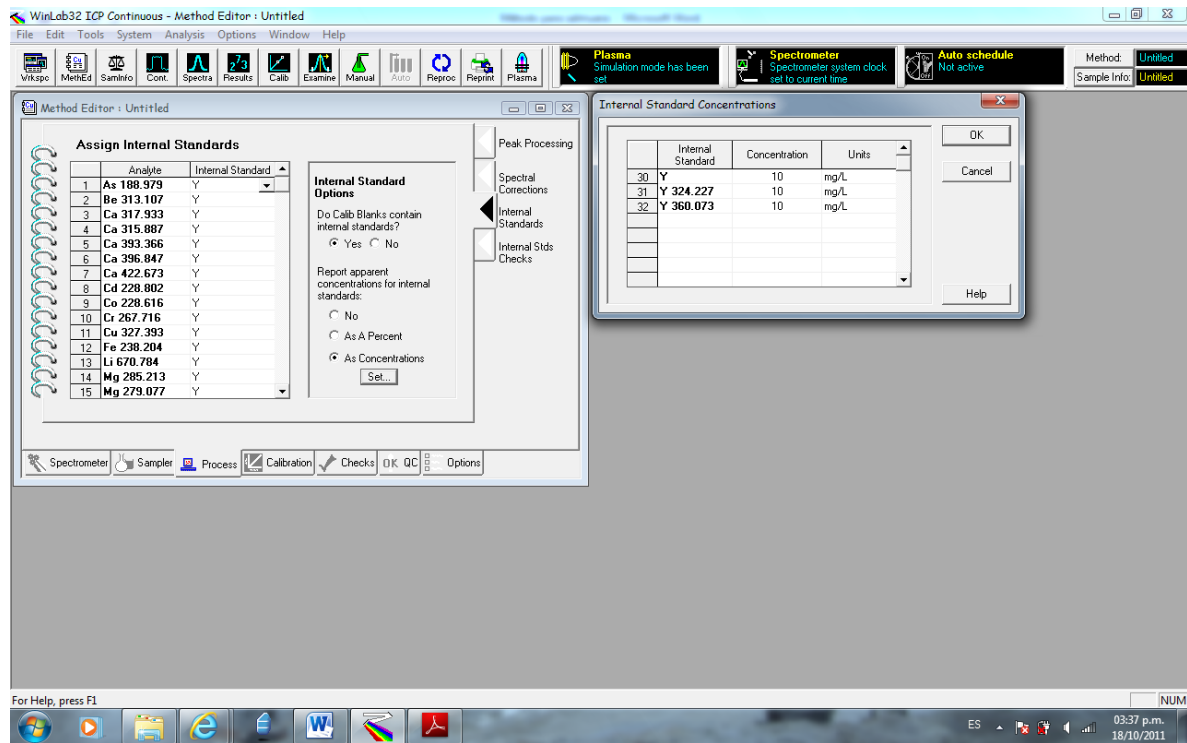


1.3.1.2 A continuación seleccione la pestaña “settings” y ponga 3 réplicas en el apartado “Replicates”.



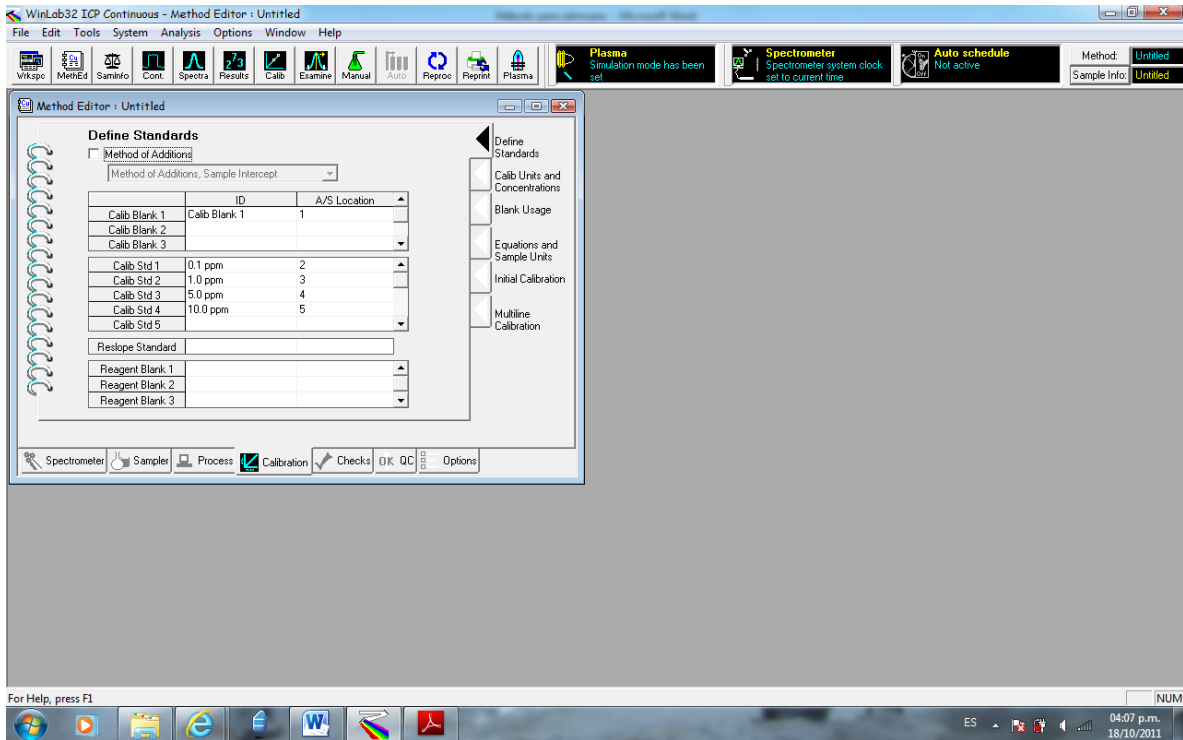
1.3.2.0 Después elija el icono *Process*

1.3.2.1 Abra la pestaña *Internal Standards*, asigne el estándar interno para todos los analitos, indique qué reporte el valor aparente del estándar interno como concentración e indique su concentración aparente.

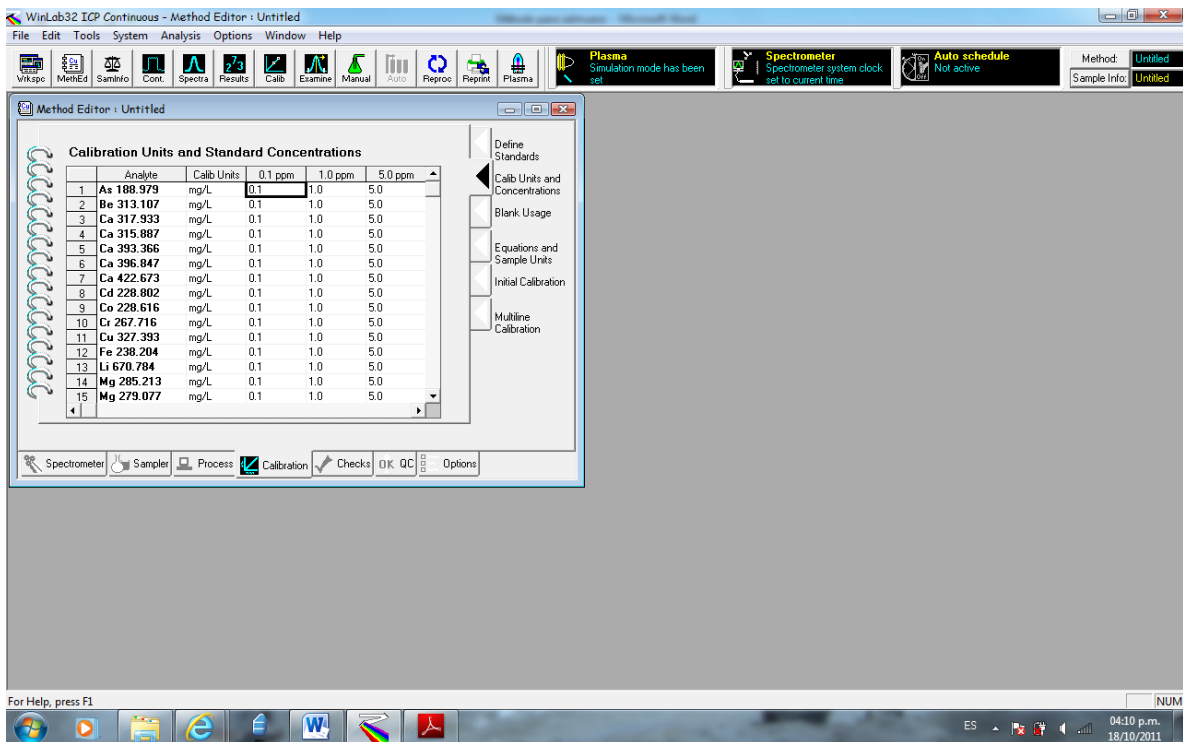


1.3.3.0 Abra el ícono *Calibration*

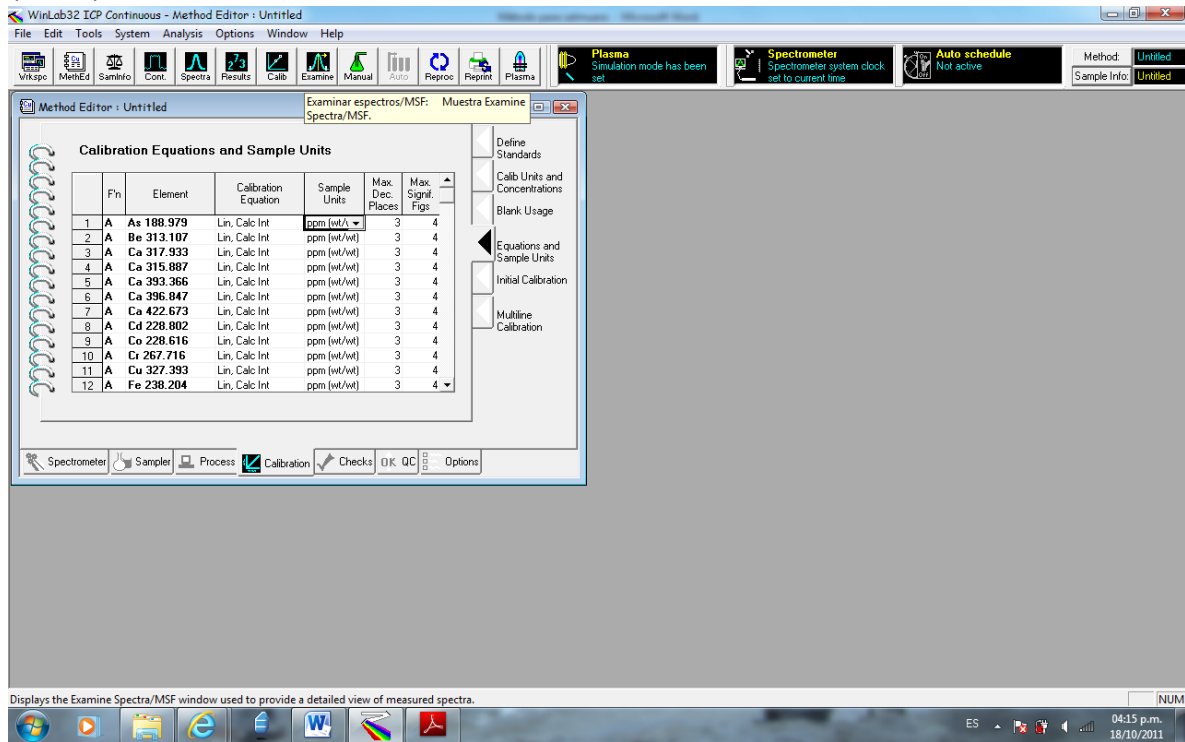
1.3.3.1 En la pestaña *Define Standards* nombre los estándares que va a utilizar.



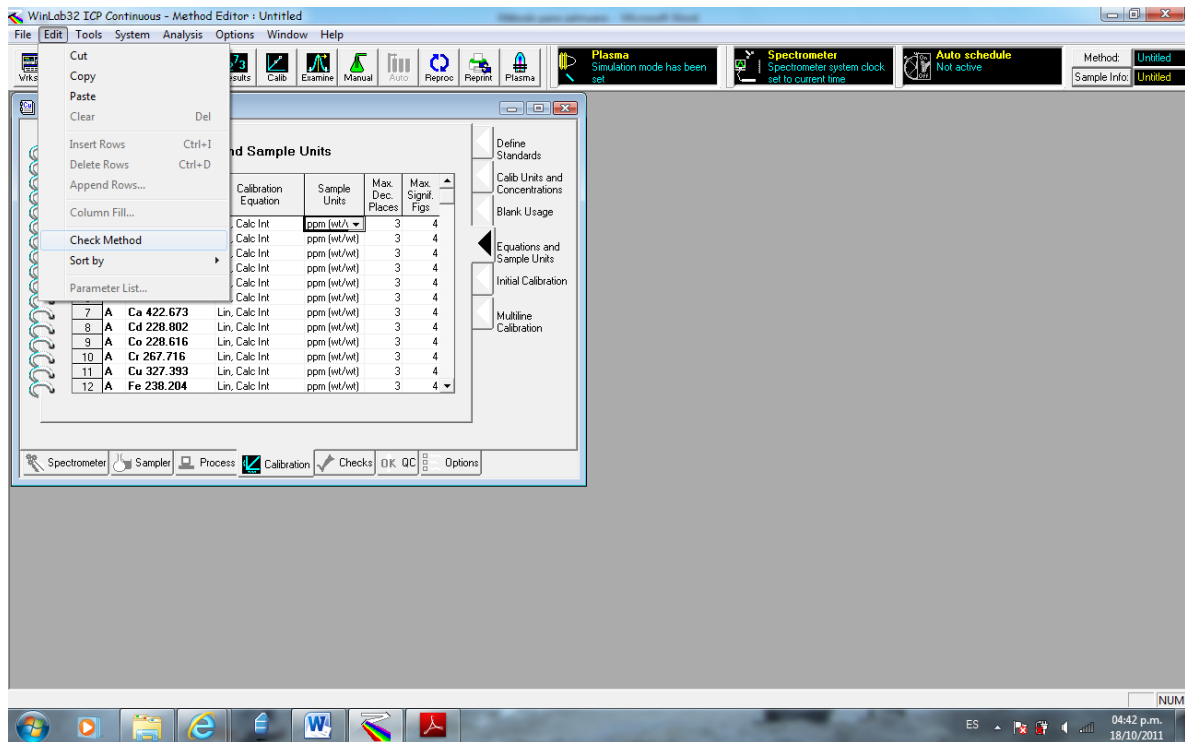
1.3.3.2 En la pestaña *CalibUnitand Concentrations* escriba el valor nominal de los estándares

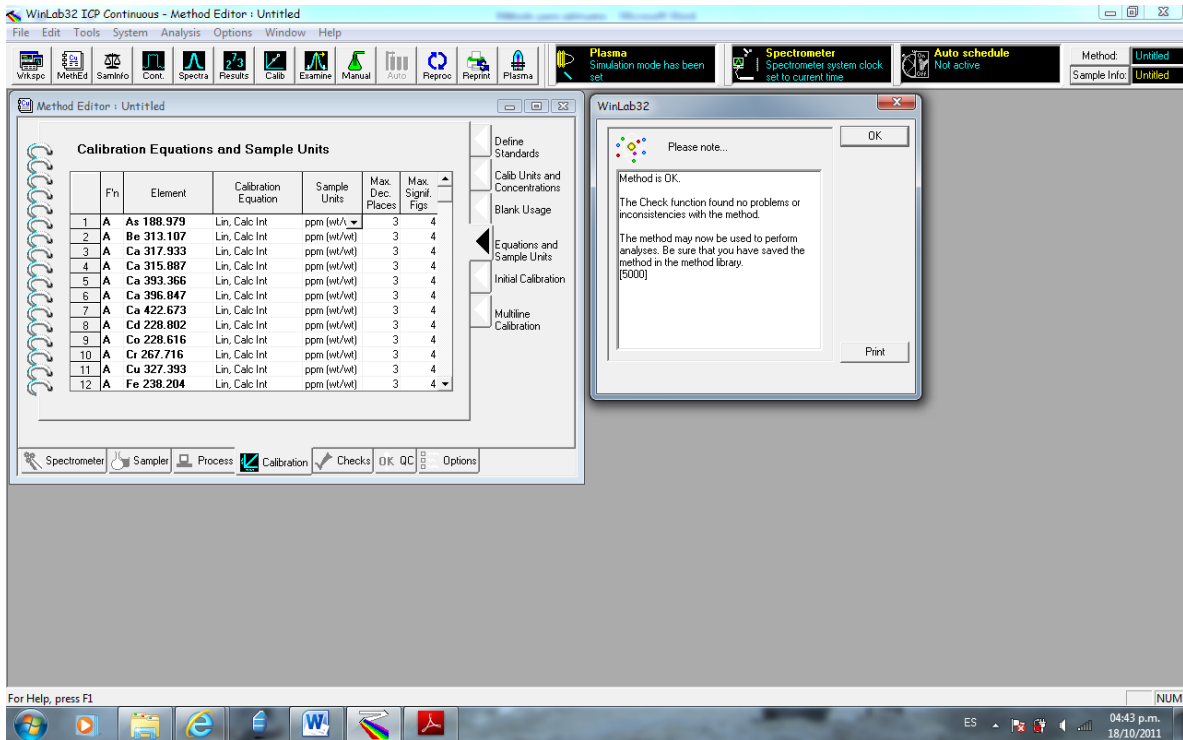


1.3.3 En la pestaña *Equations and Sample Units* escoja las unidades “ppm (wt/wt)”

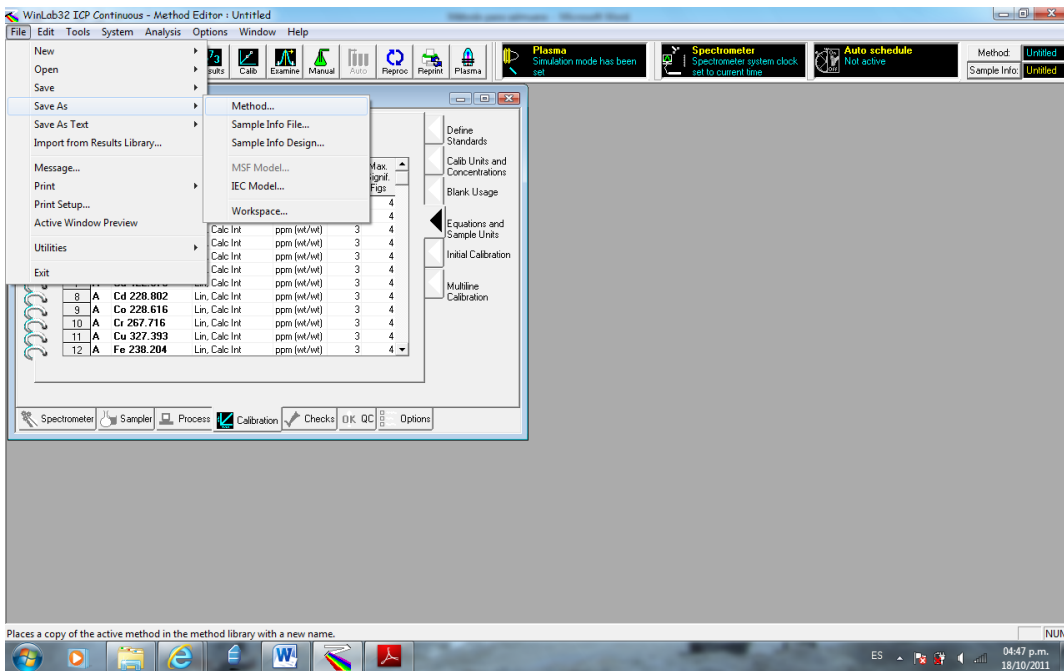


1.4.0 En la barra de tareas dé un *click* en “Edit” → “CheckMethod” para saber si el método creado es consistente.





1.5.0 Para guardar el método dirija el puntero en la barra de tareas y dé un *click* en “File” → “Save As” → “Method”



1.5.1 Asigne un nombre al método y oprima OK

WinLab32 ICP Continuous - Method Editor - Untitled

File Edit Tools System Analysis Options Window Help

Method: Untitled
Sample Info: Untitled

Method Editor - Untitled

Calibration Equations and Sample Units

Fn	Element	Cal Eq
1 A	As 188.979	Lin, Calc
2 A	Be 313.107	Lin, Calc
3 A	Ca 317.933	Lin, Calc
4 A	Ca 315.887	Lin, Calc
5 A	Ca 393.366	Lin, Calc
6 A	Ca 396.847	Lin, Calc
7 A	Ca 422.673	Lin, Calc
8 A	Cd 228.802	Lin, Calc
9 A	Co 228.616	Lin, Calc
10 A	Cr 267.716	Lin, Calc
11 A	Cu 327.393	Lin, Calc
12 A	Fe 238.204	Lin, Calc

Save Method As

Name: Salmuera Mexichem

Database Library: C:\pe\Javier\Methods\Methods.mdb

Name	Elements	Date / Time	Description
Est. Adit. 23-06-11	Si,Co	06/23/11 23:07:38	Estudio Aditivo 23-Junio-2011
BEC 14-02-2011	Mn	02/14/11 11:42:33	
Organico S-22	Mo,V,Pb,Na,Zn,Ti,Ag	02/14/11 10:17:18	
Prueba BEC-R	Mn	01/09/11 22:44:54	
Prueba BEC	Mn	01/09/11 22:24:41	
Método de Prueba	Au,Ag,Cu	10/21/10 23:09:52	Método de Prueba
Método metales	Zn,Ni,Cr,Fe	10/21/10 15:56:56	Metales varios
MnBECtest	Mn	10/21/10 15:49:13	
MnBecTest	Mn	10/21/10 15:47:01	BEC
BEC 21 Octubre 2010	Mn	10/20/10 22:53:21	BEC

Acceptar: Selección del conjunto de datos activo que aparece en la parte superior del cuadro de diálogo y cierra este último.

Sort By: Name Date/Time

For Help, press F1

ES 04:49 p.m. 18/10/2011

9. GLOSARIO ^[12] ^[14] ^[15]

Aerosol: es una fina niebla de gotas creadas por un nebulizador.

Dispositivo de cargas acopladas: es un detector de arreglo bidimensional que usa un lector de cargas acopladas de fotoelectrones generado por la absorción de luz.

Espectroscopia de absorción atómica por flama (FAAS): Técnica de análisis elemental que usa la absorción de radiación electromagnética para detectar la presencia de los elementos de interés.

Exactitud: proximidad entre el resultado de una medición y el valor verdadero del mensurando.

Límite de cuantificación: es la menor cantidad que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para un dado nivel de confianza.

Límite de detección: es la menor cantidad que puede ser distinguida del fondo con cierto nivel de confianza especificado.

Linealidad de un método: define su aptitud para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito.

Matriz: Son los componentes distintos a los elementos de interés. La matriz puede cambiar sustancialmente los resultados obtenidos debido a la interferencia espectral o cambio de viscosidad.

Plasma de argón: es gas de argón altamente ionizado a una temperatura de 10000 k que contiene aproximadamente la misma cantidad de iones y electrones lo cual le da la característica de neutro.

Precisión: es una medida de cuán cerca están los resultados unos de otros, y generalmente se expresa por medidas como la desviación estándar, que describe la dispersión de los resultados.

Rango lineal: rango de concentraciones de analito para los cuales el método brinda resultados proporcionales a la concentración

Recuperación: fracción del analito que se agrega a una muestras de ensayo (fortificada o “spiked”) antes del análisis.

Repetibilidad: es la más pequeña precisión esperada. Da una idea del tipo de variabilidad que se puede esperar cuando el método es desarrollado por un mismo

analista en un mismo equipo a lo largo de un periodo de tiempo corto. Ejemplo, la variabilidad esperada entre los resultados cuando la muestra es analizada por duplicado.

Reproducibilidad: es la precisión más grande esperada. Una muestra analizada por varios laboratorios. Formalmente, excluye la variación respecto al tiempo.

Robustez: medida de la capacidad de un procedimiento analítico para no ser afectado por variaciones pequeñas pero deliberadas en los parámetros del método y que provee una indicación de su fiabilidad durante su uso habitual.

Sensibilidad: Cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el cambio en el estímulo correspondiente.

Solución estándar: es una solución con una concentración conocida con precisión y certificada que se usa en la calibración de un instrumento de medición.