



98 2es.
2ij
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**"SISTEMAS DE ATOMIZACION UTILIZADOS EN
ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION
ATOMICA: FLAMA, HORNO DE GRAFITO,
GENERADOR DE HIDRUROS Y GENERADOR DE
VAPOR, PARA EL ANALISIS DE MUESTRAS
COMPLEJAS"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

FERNANDO NONATO NONATO

ASESOR: Q.M. CECILIA GONZALEZ IBARRA.

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

**TESIS CON
FALLA DE CRIGEN**

258675
1998



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 está 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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
 SECRETARIA DE EDUCACION PUBLICA

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
 DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
 P R E S E N T E .

ATN: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Sistemas de atomización utilizados en espectrofotometría de absorción atómica: Flama, Horno de grafito, Generador de hidruros y Generador de vapor, para el análisis de muestras complejas".

que presenta el pasante: Fernando Nonato Nonato

con numero de cuenta: 8711905-3 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorga nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuatitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 24 de Noviembre de 1997

PRESIDENTE	<u>Q. M. Cecilia González Barra</u>	
VOCAL	<u>M. en C. Guadalupe Pérez Caballero</u>	
SECRETARIO	<u>M. en C. Jesús Neco Sánchez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>C. María Lorena Arce</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>M. en C. Regina Arriaga Armas</u>	

AGRADECIMIENTO

A MIS PADRES:

Juan Nonato Rebollo

Emma Nonato Dimas

Que gracias a ellos, y a Dios estoy aquí, por su apoyo y esfuerzo que con amor y cariño me han brindado para seguir adelante y lograr una de mis metas más importantes en mi vida. A ustedes con amor y agradecimiento.

A MI HERMANA:

Guadalupe Nonato Nonato

A MIS HERMANOS:

Cruz Nonato Nonato y esposa, Azucena Cruz Zarco

Eduardo Nonato Nonato

Fredy Nonato Nonato

A MI SOBRINA:

Lucero Jazmín Nonato Cruz

AGRADECIMIENTO

A MI MEJOR AMIGA:

Violeta Selene López Zepeda

Que incondicionalmente me brindó su amistad y compañía, de quien recibí un gran apoyo en los buenos y malos momentos, con mucho cariño para tí.

A LA MAESTRA CEEJ:

Por apoyarme en todo momento ; a usted, que no tendré con que agradecer todo lo que ha hecho por mí.

*AL JURADO E INTEGRANTES DE LA SECCIÓN DE QUÍMICA
ANALÍTICA*

Maestra Lupita, Maestro Chucho, Maestra Maru, Sonia ...

Por su tiempo, no sólo en la revisión de esta tesis, sino por la amistad y apoyo que todos me brindaron durante mi instancia por esta sección.

AGRADECIMIENTO

*A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO,
A LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUHTLÁN,
Y EN ESPECIAL A LA SECCIÓN DE QUÍMICA ANALÍTICA*

*De donde me llevo no sólo conocimientos, sino satisfacciones y gratas vivencias,
las cuales fueron parte fundamental de mi formación profesional.*

*A todos mis familiares y amigos que contribuyeron directa o indirectamente para
alcanzar una de mis metas más importantes en mi vida.*

Gracias por todo

Fernando Nonato Nonato

INDICE

OBJETIVOS	I
INTRODUCCIÓN	II
1. GENERALIDADES	1
1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	1
1.2 INSTRUMENTACIÓN	4
1.2.1 FUENTES DE RADIACIÓN.....	5
1.2.2 MONOCROMADOR.....	7
1.2.3 ATOMIZADORES.....	8
1.2.4 DETECTOR.....	8
1.2.5 SISTEMAS DE LECTURA Y REGISTRO.....	10
2. SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN	11
2.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA	13
2.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA.....	14
2.1.1.1 NEBULIZADOR.....	14
2.1.1.2 CÁMARA DE MEZCLADO O ATOMIZADO.....	14
2.1.1.3 QUEMADOR.....	15
2.1.1.4 TIPOS DE FLAMAS.....	16
2.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO	17
2.2.1 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO.....	17
2.2.1.1 TUBOS DE GRAFITO.....	18
2.2.2 DESARROLLO DE PROGRAMAS DE ATOMIZACIÓN EN PARED.....	20
2.2.2.1 SECADO.....	20
2.2.2.2 CALCINADO.....	21
2.2.2.3 ATOMIZADO.....	23
2.2.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE ÁTOMOS.....	26
2.2.4 CAPACIDAD DEL HORNO DE GRAFITO.....	24

2.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS	28
2.3.1 <i>GENERACIÓN DE HIDRUROS</i>	29
2.3.1.1 <i>TRATAMIENTO DE LA MUESTRA</i>	29
2.3.1.2 <i>FORMACIÓN DE HIDRUROS</i>	30
2.3.1.3 <i>ATOMIZACIÓN</i>	31
2.3.2 <i>GENERACIÓN DE VAPOR FRÍO</i>	31
2.3.2.1 <i>TRATAMIENTO DE LA MUESTRA</i>	32
2.3.2.2 <i>ATOMIZACIÓN</i>	33
2.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA Y HORNO DE GRAFITO	34
2.5 SENSIBILIDAD Y LÍMITE DE DETECCIÓN	37
3. INTERFERENCIAS	39
3.1 INTERFERENCIAS EN FLAMA	40
3.1.1 <i>INTERFERENCIAS ESPECTRALES</i>	40
3.1.2 <i>INTERFERENCIAS FÍSICAS</i>	41
3.1.3 <i>INTERFERENCIAS QUÍMICAS</i>	41
3.1.4 <i>INTERFERENCIAS POR IONIZACIÓN</i>	42
3.2 INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO	44
3.2.1 <i>INTERFERENCIAS ESPECTRALES</i>	44
3.2.2 <i>INTERFERENCIAS FÍSICAS</i>	44
3.2.3 <i>INTERFERENCIAS QUÍMICAS</i>	45
3.2.3.1 <i>MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA</i>	49
3.2.4 <i>INTERFERENCIAS POR IONIZACIÓN</i>	51
3.2.4 <i>INTERFERENCIAS POR INCANDESCENCIA</i>	52
3.2.5 <i>INTERFERENCIAS NO ESPECÍFICAS</i>	53
3.3 INTERFERENCIAS EN GENERADOR DE HIDRUROS Y VAPOR FRÍO	56
3.3.1 <i>INTERFERENCIAS EN FASE LÍQUIDA</i>	56
3.3.2 <i>INTERFERENCIAS EN SUPERFICIE</i>	57
3.3.3 <i>INTERFERENCIAS EN FASE GAS</i>	57
4. MANUAL DE OPERACIÓN	60
4.1 INSTRUMENTACIÓN	62
4.1.1 <i>SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA</i>	62

4.1.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS.....	66
4.1.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO.....	69
4.2 SOFTWARE.....	72
4.3 MANTENIMIENTO DEL EQUIPO AL FINALIZAR UN ANÁLISIS.....	99
4.3.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA.....	99
4.3.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO.....	100
4.3.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERACIÓN DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS.....	101
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	102
5.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA.....	102
5.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO.....	105
5.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO.....	110
5.4 COMENTARIO DE LA PARTE EXPERIMENTAL.....	114
CONCLUSIONES.....	115
APÉNDICES.....	116
A – INTERVALOS DE TRABAJO.....	117
<i>a – INTERVALOS DE TRABAJO EN FLAMA.....</i>	<i>117</i>
<i>b – INTERVALOS DE TRABAJO EN HORNO DE GRAFITO.....</i>	<i>120</i>
<i>c – INTERVALOS DE TRABAJO EN GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS.....</i>	<i>122</i>
B – INTERFERENCIAS.....	123
<i>a – INTERFERENCIAS EN FLAMA.....</i>	<i>123</i>
<i>b – INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO.....</i>	<i>128</i>
C – PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS.....	131
BIBLIOGRAFÍA.....	133

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar un trabajo que reúna los fundamentos básicos de los tres sistemas de atomización utilizados en espectrofotometría de absorción atómica: *Flama, Horno de Grafito y Generador de Vapor Frío e Hidruros*, así como un manual de operación de la instrumentación requerida por cada uno de los sistemas, para de esta forma coadyuvar al dominio teórico-práctico de la espectrofotometría de absorción atómica.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ◆ Realizar un análisis teórico de los fundamentos básicos de los sistemas de atomización y de sus interferencias, para su posterior aplicación en la implementación experimental de éstos.
- ◆ Elaborar un manual de operación del espectrofotómetro de absorción atómica, marca *Varian*, modelo *SpectrAA 800*, por medio de la experiencia práctica sobre el mismo y de esta forma facilitar al usuario el trabajo, con el consecuente ahorro del tiempo en la operación del mismo.
- ◆ Exponer la aplicación experimental de los sistemas de atomización a través del análisis de muestras de distinta naturaleza, para ejemplificar la versatilidad y el alcance analítico de la espectrofotometría de absorción atómica en la determinación de metales.

INTRODUCCIÓN

La espectrofotometría de absorción atómica ha tenido un desarrollo considerablemente rápido a partir de su creación, alrededor del año de 1955. Esto ha sido debido a que se pueden determinar principalmente metales, en muy pequeñas cantidades y con un grado de precisión alto.

La espectrofotometría de absorción atómica, con la *Flama* como sistema de atomización, ha sido y es la forma en que se ha venido trabajando en los cursos de química analítica de esta facultad. Sin embargo, debido al avance tecnológico en el que han surgido dos nuevos sistemas de atomización, *Horno de Grafito* y *Generador de Vapor e Hidruros*, se hace necesario ponerse a la vanguardia en este tipo de avances tecnológicos, cuyas aplicaciones son por demás importantes en el campo de la Química Analítica.

Como ya se mencionó, la demanda que tiene la espectrofotometría de absorción atómica con sus nuevos sistemas de atomización, *Horno de Grafito* y *Generador de Vapor e Hidruros*, e inclusive el sistema clásico de atomización por *Flama*, como parte fundamental de la absorción atómica, es importante para resolver problemas de la sociedad. No obstante, no se cuenta en la actualidad con un documento bibliográfico que conjunte los fundamentos básicos de todos los sistemas de atomización, así como de las interferencias que se presentan en cada uno de éstos y que es importante suprimir para el éxito de la realización del análisis. Es así que con el desarrollo de este trabajo, por una parte, soportada en una revisión teórica, se pretende cubrir la necesidades ya mencionadas, y por otra parte, que permita a toda aquella persona involucrada de alguna forma con la espectrofotometría de absorción atómica, assimilar los fundamentos básicos de los sistemas de atomización y formarse un criterio de las ventajas y desventajas de los mismos.

Una vez comprendida la teoría del proceso de atomización para cada uno de los sistemas, así como la identificación de los factores que pueden causar interferencias y la forma de suprimir las mismas, se hace necesario demostrar experimentalmente la aplicación de los sistemas de atomización con muestras reales; para lograr tal fin, además de conocer la parte teórica, es también muy importante conocer y manejar adecuadamente el instrumento y los accesorios requeridos. De aquí surge la necesidad de operar adecuadamente un espectrofotómetro de reciente adquisición (1995), modelo: *SpectrAA-800*, marca: *Varian*; y que debido a la falta de un manual que explique en forma clara y detallada el funcionamiento de éste a través de los sistemas de atomización ya mencionados, soportado además en los fundamentos de los mismos, se elaboró este trabajo que cubra dichas carencias.

Finalmente, se hace necesario mostrar la aplicación del manual de operación del instrumento en conjunción con los fundamentos de los sistemas de atomización, a través del análisis de muestras de diferente naturaleza para cada sistema de atomización, y de esta forma ejemplificar la versatilidad de la espectrofotometría de absorción atómica.

Esta tesis ha sido resultado de un arduo trabajo, que incluye desde la asimilación y comprensión de los fundamentos de los sistemas de atomización hasta la aplicación de los mismos; pero sobre todo, del trabajo experimental realizado para el adecuado funcionamiento del instrumento con sus accesorios, y que incluye el análisis de aproximadamente 700 muestras en los tres sistemas de atomización, resultados que nos se muestran en este trabajo, además hay que mencionar que se tuvo que aprender a operar adecuadamente el Horno de Microondas en el que se hicieron las digestiones del pescado utilizado como muestra para el *Generador de Vapor*. Todo lo hecho anteriormente fue con el objeto de simplificar a otro usuario el trabajo y tiempo que ha llevado entender el funcionamiento del instrumento.

1. GENERALIDADES

1.1 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

El átomo está, de hecho, constituido por un núcleo rodeado por electrones. Cada elemento tiene un número específico de electrones que está directamente relacionado con el núcleo atómico, que conjuntamente da una estructura orbital, que es única para cada elemento. Los electrones ocupan posiciones orbitales en una forma predecible y ordenada. La configuración más estable y de más bajo contenido energético, es conocida como *estado fundamental* y es la configuración orbital del átomo [3, 4.].

Si a un átomo se le aplica energía de una magnitud apropiada, ésta será absorbida por él e inducirá a que el electrón exterior sea promovido a un orbital menos estable o *estado excitado*. Como este estado es inestable, el átomo inmediatamente y espontáneamente retornará a su configuración fundamental. El electrón por lo tanto retornará a su orbital inicial estable y emitirá energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida en el proceso de excitación. El proceso es ilustrado en la Fig. I-1. Note que el paso 1 del proceso, excitación, es producido al suministrar la energía. El proceso inverso, paso 2, emisión de la luz, ocurre espontáneamente [4]. Por esta razón, la energía absorbida por los átomos, puede ser medida y usada para propósitos analíticos

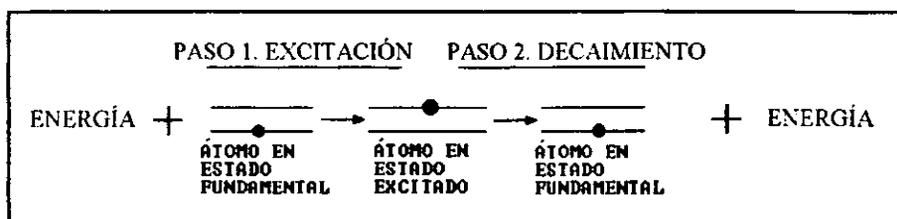


Figura I - 1. Proceso de excitación de un átomo.

La longitud de onda de la energía radiante emitida está directamente relacionada con la transición electrónica que se ha producido, puesto que un elemento dado tiene una estructura electrónica única que lo caracteriza; la longitud de onda de la luz emitida es una propiedad específica y característica de cada elemento

Si la luz de una determinada longitud de onda incide sobre un átomo libre en estado fundamental, el átomo puede absorber energía y pasar al estado excitado, en un proceso conocido como absorción atómica [1, 4]. Este proceso está ilustrado en la Fig. I-2. La propiedad de un átomo de absorber luz de longitud de onda específica, es utilizada en la espectrofotometría de absorción atómica.



Figura I - 2. Proceso de Absorción Atómica.

Distintos términos afines son empleados para definir la cantidad de luz absorbida [1, 5]. La transmitancia es definida como la razón de la intensidad final a la intensidad inicial .

$$T = \frac{I}{I_0}$$

La transmitancia es una indicación de la fracción de la luz inicial que pasa a través de la nube atómica para incidir en el detector. En términos de absorbancia, la relación anterior queda como:

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0}$$

Absorbancia es el término más conveniente para caracterizar la absorción de luz en la espectrofotometría de absorción, pues esta propiedad guarda una relación lineal con la concentración. La Ley de Lambert y Beer define la relación:

$$A^{\lambda} = \epsilon^{\lambda} b C$$

en donde A es la absorbancia, λ es la longitud de onda, ϵ es el coeficiente de absortividad, constante que es característica de las especies que absorben, b es la longitud del paso de luz ocupado por la celda de absorción y C es la concentración de las especies absorbentes. Esta ecuación simplemente establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes para unas concentraciones instrumentales dadas. La Ley de Beer presenta desviaciones de la linealidad hasta hacer la gráfica asintota, por efecto de la alta concentración de analito [1, 5]. En la Fig. I-3 se muestra la gráfica donde se observan dichas desviaciones.

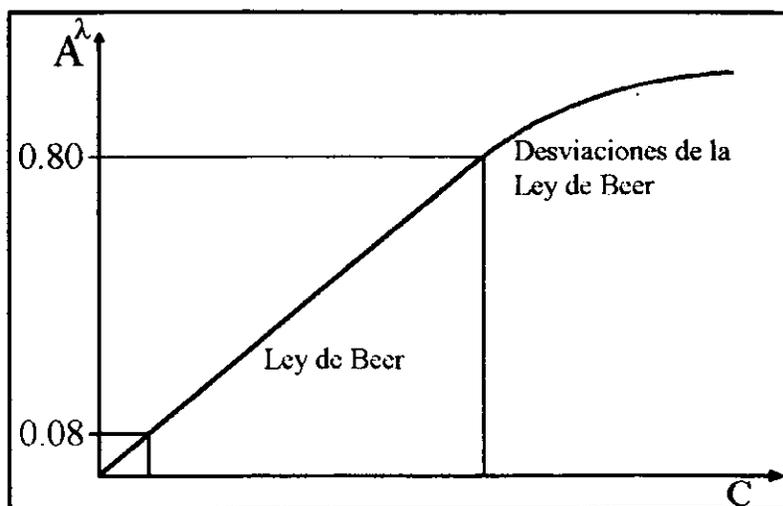


Figura I - 3. Curva de calibración que muestra la validación de la ley de Beer.

La gráfica anterior se conoce como una curva de calibración, se prepara midiendo la absorbancia de estándares de diferente concentración. La concentración de la muestra problema se determina por interpolación directa en la gráfica.

1.2 INSTRUMENTACIÓN

El instrumento utilizado para medir la absorbancia de átomos libres se le conoce como espectrofotómetro de absorción atómica. Un espectrofotómetro de absorción atómica consta de las siguientes unidades fundamentales: fuente de radiación, atomizador, monocromador, detector y registrador [3, 4]. En la Fig. I-4 se ilustran esquemáticamente.

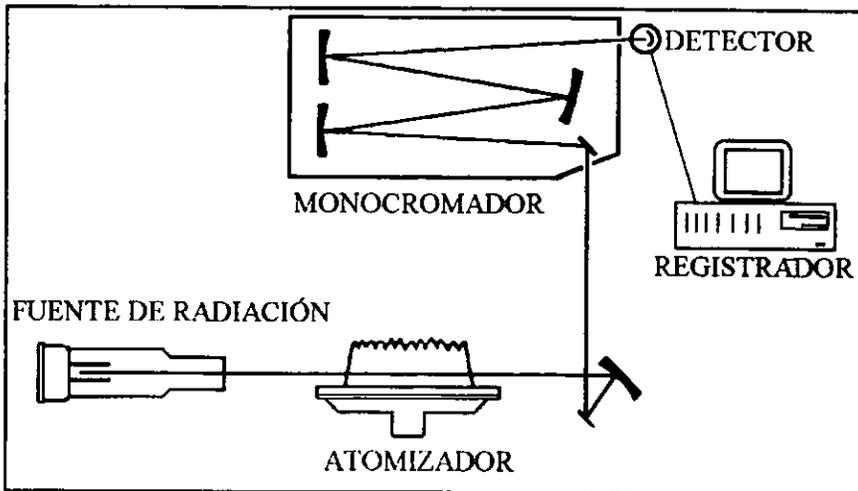


Figura I - 4. Diagrama que muestra los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica, con la Flama como sistema de atomización.

1.2.1 FUENTES DE RADIACIÓN

Un átomo absorbe luz de longitudes de onda muy discretas. Para poder medir esta absorción de bandas tan angostas con la máxima sensibilidad, es necesario usar una fuente que emita longitudes de onda muy específicas que pueden ser absorbidas por el átomo. Fuentes de líneas muy estrechas no solo producen alta sensibilidad, sino que también hacen que la absorción atómica sea una técnica analítica muy específica con pocas interferencias espectrales.

En espectroscopia analítica son utilizados dos tipos de fuentes de radiación: continua y de línea. Como ejemplo de fuentes de radiación continua se pueden mencionar las lámparas de Tungsteno, Deuterio (D_2) y el arco de Xenón, y como fuentes de línea, las lámparas de cátodo hueco (HCL), lámparas de descarga sin electrodos (UDL), vapor de sodio y láser.

La lámpara de cátodo hueco es una excelente fuente de radiación utilizada por la espectrofotometría de absorción atómica. La lámpara consta de dos electrodos: un ánodo y un cátodo hueco encerrados en un cilindro de vidrio con gas inerte (Argón o Neón) y una ventana de cuarzo para la región UV o de vidrio para la región visible. El ánodo es generalmente un alambre de Wolframio y el cátodo un cilindro hueco hecho del elemento que se analiza o de una aleación que lo contenga [1, 3, 4]. En la Fig. I-5 se muestra una lámpara de cátodo hueco (HCL).

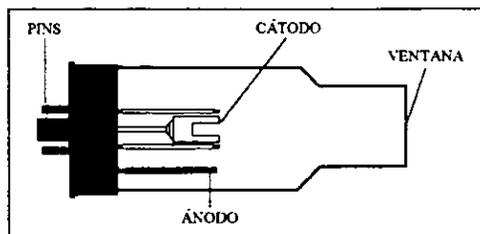


Figura I - 5. Representación de una lámpara de cátodo hueco con sus componentes más importantes.

El proceso de emisión de la lámpara consiste en aplicar una corriente de 5 a 20 miliampers entre los electrodos, produciendo la ionización del gas. El movimiento de los electrones provoca colisiones contra las paredes del cátodo desprendiendo los átomos y su excitación con posterior emisión de las líneas características del átomo.

Las lámparas de cátodo hueco tienen un tiempo de vida finito. Conforme la lámpara se usa, los átomos de metal desprendidos pueden depositarse en cualquier otra parte dando como resultado con el tiempo el deterioro de la lámpara hasta quedar inservible. Las lámparas para metales volátiles tales como el Arsénico, Selenio y Cadmio, envejecen más rápidamente debido a la rápida vaporización del cátodo durante el uso [15].

Si el cátodo hueco se construye de un metal altamente puro, resultará un espectro de emisión muy puro y la lámpara servirá para la determinación de ese mismo metal, algunas veces puede construirse de aleaciones y podrá utilizarse para determinar los elementos que constituyen la aleación, estas tienen sus limitaciones metalúrgicas y espectrales.

Existen también las lámparas de descarga sin electrodos que en varios casos mejoran las condiciones de determinación sobre todo de elementos volátiles y se diseñan de la siguiente manera: una pequeña cantidad del elemento o sal del elemento para el cual se usará la lámpara, se encuentra sellada en el interior de un bulbo de cuarzo. Este bulbo es colocado en el interior de un cilindro cerámico sobre el cual se enrolla la antena de un generador de radio frecuencia. Cuando se aplica un campo de radiofrecuencia de suficiente potencia, la energía asociada con él, vaporizará y excitará los átomos en el interior del bulbo, emitiendo su espectro característico [3, 4].

Las lámparas de cátodo hueco son las más utilizadas ya que es específica para cada elemento, requieren poco mantenimiento, son estables, intensas, simples, durables y económicas, además de que requieren poco tiempo de calentamiento [5].

1.2.2 MONOCROMADOR

Su función es la de aislar una línea de resonancia atómica del espectro de líneas emitidas por la lámpara de cátodo hueco. El monocromador tipo rejilla es universalmente usado en instrumentos de absorción atómica. La rejilla de difracción consiste en un bloque de vidrio con una superficie recubierta de aluminio altamente reflectivo, esta superficie se raya con ranuras finas en las que la luz choca y se difracta, y por un proceso de mutua interferencia, la luz se dispersa a diferentes ángulos de acuerdo a su longitud de onda que nos interesa. El ancho de la banda del espectro determina la resolución que puede obtenerse. La resolución de un monocromador se debe a la capacidad de discriminar entre dos diferentes longitudes de onda. Algunas pueden aislar regiones de hasta 0.01 nm o menos. Para los espectrofotómetros de absorción atómica con 0.2 nm es suficiente [5]. La Fig. I-6 muestra el esquema de un monocromador.

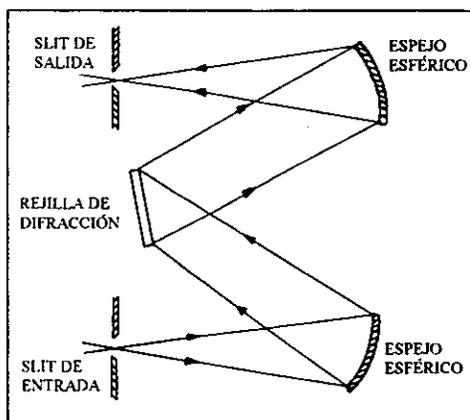


Figura I - 6. Monocromador.

El ancho de ranura o *slit* es un factor determinante en el funcionamiento del monocromador, ya que controla la resolución entre longitudes de onda adyacentes. Si el *slit* es grande, la luz transmitida será alta y la razón señal/ruido excelente, pero la línea de resonancia puede no

ser aislada de otras generando una curva de calibración excesivamente curva. Por otro lado, si el *slit* es angosto, la resolución es excelente pero la razón señal/ruido inaceptable por la poca cantidad de luz que se transmite.

1.2.3 ATOMIZADORES

Son utilizados para generar por medio de atomización una población de átomos libres y sin combinar, los cuales absorben luz a una determinada longitud de onda. La atomización es quizás el paso más importante de la absorción atómica; por tal motivo, más adelante se dedicará un capítulo completo para su explicación.

1.2.4 DETECTOR

La función del detector es convertir la radiación en una señal medible (normalmente eléctrica). La señal eléctrica es entonces amplificada y usada para dar una medida cuantitativa de absorción. El detector usado universalmente en instrumentos de absorción atómica es el tubo fotomultiplicador (FTM). Ningún otro dispositivo ofrece la misma sensibilidad sobre el rango de longitudes de onda de 190 a 850 nm requerido para el análisis de absorción atómica.

El FTM consta de un fotocátodo y un número dado de dinodos que tienen como función multiplicar el número de electrones recibidos. Este es el proceso multiplicativo que da al tubo su nombre [5]. La Fig. 1-7 muestra el esquema de un FTM.

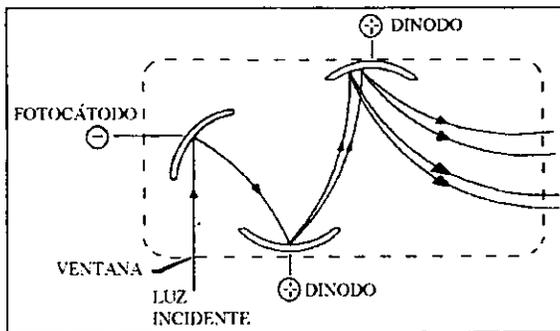


Figura I - 7. Esquema del tubo fotomultiplicador (FTM).

El detector recibe tres tipos de señal luminosa: señal de la lámpara de cátodo hueco, señal de la flama y señal oscura. En un análisis, la señal de la flama y la oscura son fuentes de ruido, por lo tanto deben ser eliminadas. Para tal efecto la señal eléctrica obtenida del detector se hace llegar a un pre-amplificador que diferencia la señal de la lámpara que llega en forma de pulsos (por demodulación sincrónica), de la flama y oscura que llegan en forma continua. Una vez diferenciada solamente la señal de la lámpara pasa hacia un amplificador para ser amplificada con lo que se elimina una gran cantidad de señal inservible y ruidosa [1, 5]. La Fig. I-8 muestra como se lleva a cabo dicho proceso.

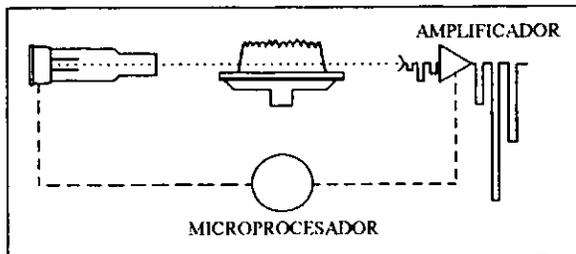


Figura I - 8. Diagrama de la demodulación sincrónica.

1.2.5 SISTEMAS DE LECTURA Y REGISTRO

Después de amplificada la señal, ésta puede interpretarse con una gran variedad de dispositivos de lectura:

- ◆ Registrador gráfico.
- ◆ Medidor analógico.
- ◆ Medidor digital.
- ◆ Impresor.
- ◆ Microprocesador Registrador e Impresor.
- ◆ Sistemas de Datos y Computadoras Centrales.

Las señales pueden promediarse o integrarse electrónicamente durante un periodo de tiempo, la curva de corrección puede aplicarse para compensar las calibraciones no lineales, y el valor pico de señales que cambian rápidamente puede obtenerse. Las lecturas de absorbancia pueden amplificarse para mejorar la precisión de la lectura, también puede incluirse la compensación por reactivos en blanco

2. SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN

El objetivo principal de los sistemas de atomización, es llevar los elementos en solución a átomos libres en estado basal en forma de vapor y hacerlos incidir a través del haz de luz para que se lleve a cabo el fenómeno de absorción.

Los sistemas de atomización existentes son por: *Flama*, *Horno de Grafito* y *Generador de Vapor e Hidruros*. Estos dos últimos llamados sistemas alternos de atomización.

El sistema por *Flama* da excelentes resultados, es simple, conveniente y extremadamente útil. Ello permite directamente una rápida medición analítica por una simple técnica de introducción de la muestra.

La absorción atómica por *Horno de Grafito* se ha venido desarrollando en el campo de la química analítica como una técnica rutinaria para la determinación de muy bajos niveles de trazas en una variedad de tipos de muestras. Esto en contraste a la situación hace varios años, donde sólo fue considerada como una técnica de investigación.

La siguiente tabla periódica muestra los elementos que pueden ser analizados por cada una de las técnicas de atomización.

2.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA

El proceso consiste en tomar una solución con el analito y calentarla a una temperatura lo suficientemente alta para disociar al mismo. Este proceso se lleva a cabo en varias etapas:

- ◆ NEBULIZACIÓN: Formación de una nube o *spray* a partir de la muestra en solución.
- ◆ MEZCLADO: Mezcla de la muestra en forma de *spray* con los gases formadores de la flama.
- ◆ EVAPORACIÓN: Eliminación del(los) disolvente(s) de la muestra.
- ◆ FUSIÓN: Fusión de las partículas sólidas resultantes de la evaporación.
- ◆ VAPORIZACIÓN Y DISOCIACIÓN: Vaporizar partículas sólidas y disociación de las mismas para su posterior liberación.
- ◆ ATOMIZACIÓN: Obtención de átomos en forma de vapor, libres y en estado basal.

El diagrama de la Fig. II-1 ilustra el proceso que ocurre durante la atomización [3, 4].



Figura II - 1. Proceso de atomización en Flama.

2.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA

Los dispositivos o componentes del espectrofotómetro encargados de llevar los componentes en solución a estado atómico son: nebulizador, cámara de mezclado o de atomizado y quemador.

2.1.1.1 NEBULIZADOR

Es un dispositivo neumático que introduce la muestra en solución dentro de una cámara de mezclado, en forma de una fina niebla o *spray*. El gas oxidante fluye a través del nebulizador y pasa por un pequeño orificio, generado por efecto venturi (una presión reducida) y así el líquido pasa a la cámara en forma de finas gotas de 1 a 100 micras de diámetro a una velocidad de 2 a 8 ml/minuto [3, 4].

2.1.1.2 CÁMARA DE MEZCLADO O ATOMIZADO

El rocío es acarreado por el gas oxidante (aire u óxido nitroso) dentro de la cámara donde chocan contra la esfera de impacto rompiendo las gotas grandes en otras más pequeñas. La posición de la esfera de impacto es crítica para lograr una buena nebulización y una flama estable, por ello cuenta con un sistema de ajuste manual.

Dentro de la cámara de atomizado penetra el gas reductor (acetileno) mezclándose con el gas oxidante y la muestra nebulizada. Tiene además la función de eliminar las gotas más grandes que no pueden llegar al quemador, que caen por las paredes hacia un orificio de drenaje para ser desechadas [5, 16]. La Fig. II-2 muestra una cámara de atomizado.

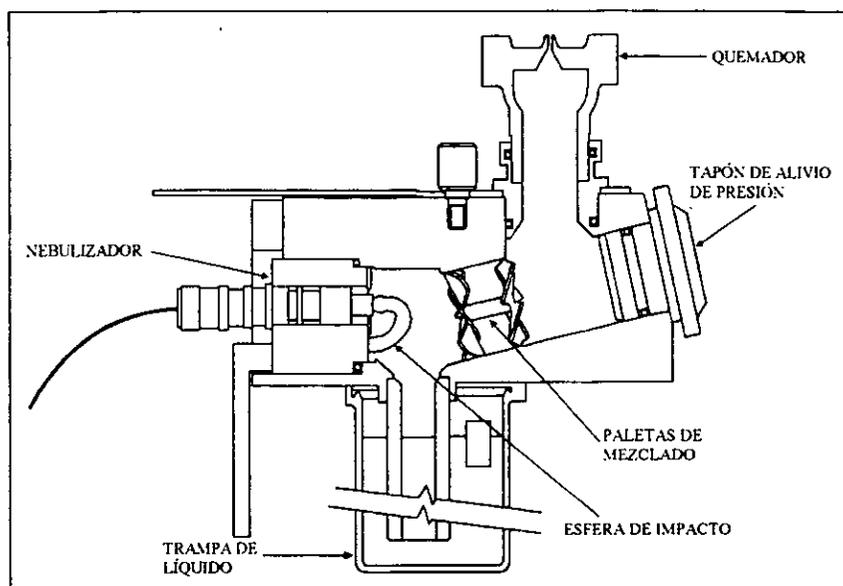


Figura II - 2. Cámara de atomizado utilizado en la flama.

2.1.1.3 QUEMADOR

La mezcla gases muestra es acarreada hacia el quemador donde el oxidante y el combustible reaccionan violentamente, dando lugar a la formación de la flama. El quemador debe proporcionar un soporte adecuado y estable para la flama. Los quemadores usados en absorción atómica son alargados y estrechos para proporcionar un apropiado camino de interacción del vapor atómico con el haz de luz. Cada mezcla de gases (aire-acetileno u N_2O -acetileno) utiliza un quemador propio. La Fig. II-3 muestra un quemador universal que se utiliza para ambos tipos de flama (aire-acetileno y N_2O -acetileno) [5, 14].

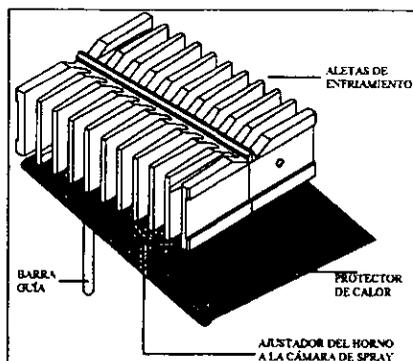


Figura II - 3. Quemador Universal.

2.1.1.4 TIPOS DE FLAMAS

Existen diferentes tipos de flamas, las cuales dependen de las características químicas del elemento a analizar; estas son: flama estequiométrica, flama reductora y flama oxidante. Una flama estequiométrica es aquella que cuenta con las proporciones exactas para la combustión total. Si tiene más combustible que la proporción estequiométrica, se le conoce como rica en combustible o reductora, y si tiene más oxidante se le nombra flama oxidante.

La flama estequiométrica puede distinguirse cuando la zona interconal es igual a la zona de combustión primaria. La flama se vuelve oxidante cuando la zona interconal se confunde con la zona de combustión primaria. Si la zona interconal se vuelve roja y luminosa, la flama pasa a ser reductora [1, 3, 4]. La Fig. II-4 muestra los diferentes tipos de flama.

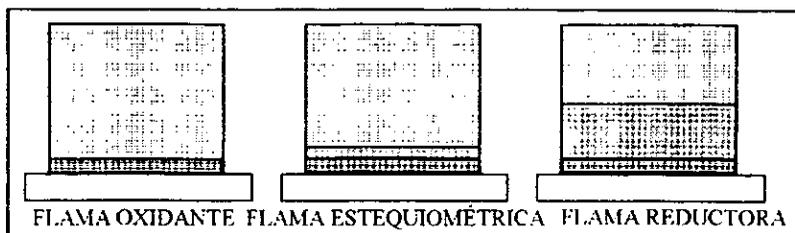


Figura II - 4. Tipos de flamas.

2.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO

La función del sistema de atomización por *Horno de Grafito*, al igual que la *Flama*, es generar una población de átomos libres en estado basal de manera que la energía luminosa del haz pueda ser absorbida y medida [1, 3, 5]..

El proceso de atomización consta de tres etapas principales:

- ◆ SECADO: Remoción de (los) solvente(s) de la muestra.
- ◆ CALCINADO: Eliminación de materia orgánica e inorgánica.
- ◆ ATOMIZADO: Liberación de átomos en estado basal.

2.2.1 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO

La Fig. II-5 muestra una vista superior del sistema de atomización por *Horno de Grafito*.

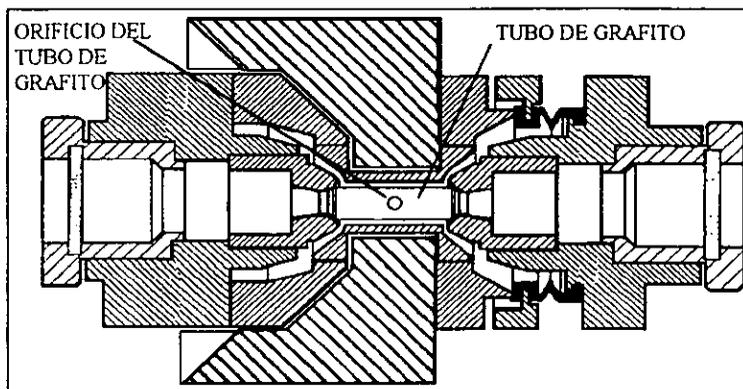


Figura II - 5. Horno de Grafito (vista superior) [9].

1. Un volumen fijo de muestra (2 a 100 μ l) es introducido a través de un pequeño orificio del tubo de grafito y depositado en el fondo del mismo.
2. El tubo es calentado por la resistencia del mismo al paso de una corriente alta (bajos voltajes) y protegida de la rápida oxidación por acción del oxígeno del aire con un flujo continuo de un gas inerte (nitrógeno ó argón) durante el proceso de atomización.
3. Una población de átomos libres en estado basal es producida en la sección central del tubo de grafito.
4. El sistema es posteriormente enfriado utilizando una corriente de agua fría que pasa por sus paredes internas.

2.2.1.1 TUBOS DE GRAFITO

El tubo de grafito es un cilindro hecho de carbón grafito de 2 cm de largo por 0.5 cm de diámetro interno y un orificio central a través del cual se deposita la muestra. Las características de éste son: cilíndrico, para proveer un equilibrio térmico entre la pared del tubo y la fase vapor.; construido de grafito pirolítico para proporcionar resistencia a la oxidación por el aire y ataque químico, impermeable a los líquidos y vapor atómico; además de soportar intervalos amplios de calentamiento. Los tubos sin cubiertas pirolíticas proporcionan pobre sensibilidad y tiempos de vida cortos. Ciertas cubiertas de metales (tantalio, lantano ó circonio) sobre el grafito, pueden incrementar la sensibilidad para algunos elementos.

En la actualidad pueden encontrarse diferentes tipos de tubos de grafito [9, 17, 19]:

A) TUBOS DE PARTICIÓN: Están diseñados para retener en la parte central muestras de baja tensión superficial, evitando su desplazamiento a lo largo del mismo y la aceptación de volúmenes de hasta 100 μ l.

B) TUBOS DE MESETA: Están diseñados para análisis que requieren del uso de plataformas pirolíticas. La plataforma pirolítica es una simple pieza de grafito la cual tiene una depresión en la parte central y que puede contener muestras líquidas de hasta 40 μ l. El contacto de la plataforma con el tubo es mínimo, por lo que prácticamente la transmisión de calor es por radiación. Normalmente el uso de tubos de meseta no es recomendado para análisis sin plataforma.

C) TUBOS DE PARTICIÓN CORTADA: Pueden ser utilizados en análisis con o sin plataforma pirolítica.

La Fig. II-6 muestra los tres tipos de tubos de grafito.

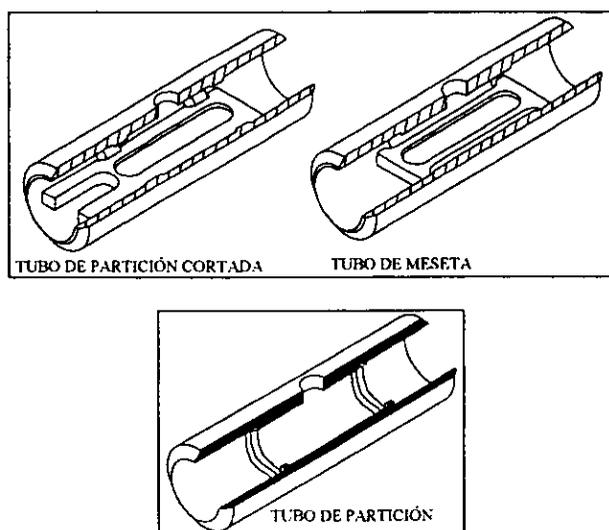


Figura II - 6. Tipos de tubos de grafito.

2.2.2 DESARROLLO DE PROGRAMAS DE ATOMIZACIÓN EN PARED

El objetivo general es seleccionar los parámetros de operación adecuados, los cuales desolvatarán completamente la muestra (etapa de secado), removerán la máxima cantidad de matriz (etapa de calcinado), dando la adecuada sensibilidad analítica, y separando el pico analítico de los picos de absorción no-atómica.

El desarrollo de un programa de atomización consiste principalmente de la selección de las temperaturas y tiempos de calentamiento adecuados para llevar al analito en la muestra a su estado basal, proporcionando una señal analítica adecuada (picos bien definidos). Otros parámetros tales como el tipo, tiempo y flujo de gas utilizado deben considerarse en el programa para evitar la pérdida de analito, mejorando la señal y en algunos casos eliminando interferencias.

Es de relevante importancia todo conocimiento previo sobre propiedades fisicoquímicas, componentes, viscosidad, puntos de ebullición, etc., del analito y la matriz para garantizar en gran parte el éxito de un análisis por *Horno de Grafito*.

El programa de atomización se compone, como ya se había mencionado, de tres etapas principales: secado, calcinado y atomizado, en los cuales la temperatura y el tiempo de calentamiento son cuidadosamente seleccionados.

2.2.2.1 SECADO

La etapa de secado debe proporcionar la completa desolvatación de la muestra antes de iniciar la etapa de calcinado, para ello se selecciona apropiadamente la temperatura y el tiempo de calentamiento, los cuales dependen del punto de ebullición y volumen de la muestra, respectivamente. La temperatura de la muestra debe ser asignada justamente 1 ó 2° C por debajo del punto de ebullición del disolvente, evitando así la pérdida de muestra por

una ebullición violenta. El mismo efecto de pérdida de la muestra puede ocurrir si el tiempo no es suficiente y la etapa de calcinado comienza antes de la completa desolvatación. El tiempo de secado es usualmente de 2 a 3 segundos por microlitro de muestra depositada.

Si la muestra es una mezcla de dos o más disolventes, tal como una solución acuosa fuertemente ácida o una mezcla de solventes orgánicos, se deben asignar las temperaturas adecuadas de desolvatación. La primera temperatura del paso de secado es programada en relación al disolvente con más bajo punto de ebullición. Como el disolvente más volátil es removido, la temperatura puede entonces incrementarse para efectuar la evaporación del disolvente menos volátil. Lo mismo ocurre cuando se forma una mezcla azeotrópica, donde el punto de ebullición de la mezcla es diferente de los puntos de ebullición individuales de los disolventes que conforman la mezcla. Por ejemplo, una muestra acuosa con 5% de HNO_3 se programa inicialmente a la temperatura de ebullición del agua. Como la evaporación procede, la solución empieza a concentrarse en HNO_3 hasta formar una mezcla azeotrópica (punto de ebullición = 121 °C). La temperatura se debe entonces incrementar gradualmente para remover el disolvente remanente [3, 9].

2.2.2.2 *CALCINADO*

En la etapa de calcinado, idealmente deben ser removidos todos los componentes orgánicos y sales resultantes del secado sin pérdida del analito, siendo sólo este último el que genere señal durante la atomización.

Tanto la temperatura como el tiempo de calentamiento durante el calcinado, dependen de la cantidad y naturaleza de los componentes de la matriz. Su asignación debe ser la más adecuada, ya que esta etapa es la más crítica en un análisis por *Horno de Grafito*. Muestras simples requieren de temperaturas bajas y tiempos cortos o incluso ausencia de etapa de calcinado; sin embargo, muestras con matrices complejas requerirán de una cuidadosa

selección de ambos parámetros. Las temperaturas de calcinado usualmente están en el rango de 400° C a 800° C y el tiempo de calcinado depende en parte de la cantidad de matriz y regularmente es de 1 a 3 segundos [3, 9].

En muestras muy complejas la remoción de residuos orgánicos y sales no siempre es posible sin la pérdida del analito, en tales casos, la señal de estos (absorción de fondo) puede sobreponerse a la del elemento y será necesario una corrección de fondo simultánea. En el caso de que la señal de fondo sea significativa con respecto a la señal del analito; ambas señales pueden ser separadas efectivamente con el uso de modificadores de matriz.

Las máximas temperaturas de calcinado no se deben sobrepasar, de lo contrario puede haber pérdida del analito. De cualquier forma, el procedimiento recomendado para seleccionar la óptima temperatura de calcinado, es variar ésta y medir la señal de absorbancia durante la etapa de atomización. La máxima temperatura para el calcinado esta determinada por el incremento de la temperatura de calcinado y la medición de la señal de absorbancia del analito. Cuando ocurre la pérdida de analito durante la etapa de calcinado, un decrecimiento se observa en la señal del analito, esto quiere decir que la temperatura previa a aquélla donde se observa un decrecimiento de la señal del analito, corresponde a la temperatura óptima de calcinado. Este proceso de incrementar la temperatura de calcinado y observar el efecto de la señal atómica, es paralelo con la medición de la señal de fondo; la señal de fondo regularmente decrece con el incremento de la temperatura de calcinado.

Algunas sugerencias en la etapa de calcinado son las siguientes [3, 9]:

A) Cuando los componentes de la matriz son complejos y presentan problemas para ser eliminados en el análisis de elementos volátiles como Cd, Sb, Pb, entre otros, puede utilizarse aire u oxígeno como gas alterno durante la calcinación para ayudar a removerlos.

- B) El flujo máximo de gas durante la etapa de calcinado provee de una eliminación eficiente de los residuos resultantes de la misma.
- C) Detener el flujo de gas entre el calcinado y atomizado es vital ya que el analito puede ser arrastrado en el último paso de calcinado y en la atomización disminuir considerablemente la señal de absorbancia.

2.2.2.3 ATOMIZADO

En esta etapa se lleva a cabo la formación del vapor atómico del elemento a analizar. La atomización usualmente involucra un calentamiento rápido desde la temperatura de calcinación hasta la temperatura de atomización, la cual depende de cada elemento en particular para ser liberado y poder absorber el haz de luz.

La temperatura de atomización y la velocidad de la rampa (tiempo necesario para pasar de la etapa de calcinado a la etapa de atomizado) afectan la sensibilidad del análisis. La temperatura de atomización varía de elemento a elemento y puede cambiar con un mismo elemento en diferente matriz. Asimismo, la señal de absorbancia varía con la temperatura de atomización para elementos de alta, media y baja volatilidad [9], como se muestra en la **Fig. II-7** para Cd, Cu y V, respectivamente.

Generalmente, la temperatura óptima de atomización para elementos en matrices acuosas, será la temperatura más baja que dé la máxima absorbancia, y así prolongar la vida del tubo de grafito. Estas temperaturas óptimas son aproximadamente 1300° C para Cd, 2100° C para Cu y 2700° C para V, como se ve en la siguiente figura.

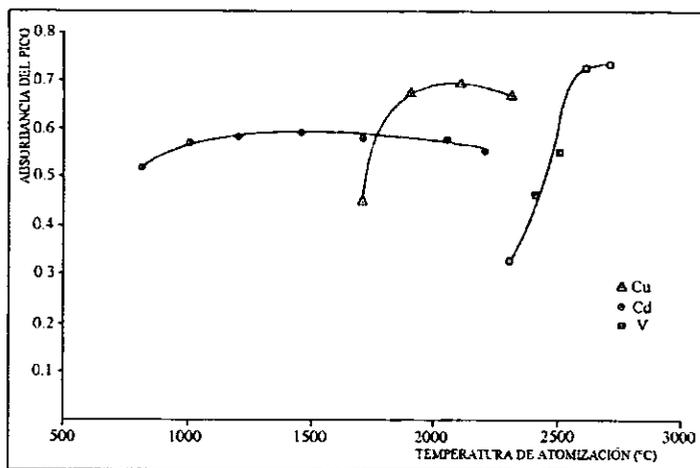


Figura II - 7. Variación de la volatilidad para Cu, Cd y V.

En muchos análisis, de cualquier forma, y particularmente en aquellos en los cuales la matriz de la muestra es relativamente no volátil, una temperatura de atomización más alta puede ser necesaria para asegurar que los productos de la matriz no se acumulen en el tubo de grafito. Por ejemplo, una temperatura de atomización de 1300° C para Cd puede ser baja en una matriz de agua salada y una temperatura de 2000° C o más puede ser necesaria.

El tiempo de atomización es usualmente el tiempo mínimo requerido para completar la vaporización y remoción del analito del atomizador. Es decir, es el tiempo requerido para que la señal de absorción regrese a la línea base. Con algunos elementos de baja volatilidad, tales como el estroncio, vanadio, titanio y molibdeno, la temperatura y el tiempo de atomización son importantes parámetros para asegurar la minimización de los efectos de memoria. Los efectos de memoria se eliminan al incrementar la temperatura o el tiempo de atomización, o ambos. Los efectos de memoria pueden detectarse si se inyecta un blanco después de atomizar una muestra. Si la señal atómica para el blanco inyectado es más alto que la señal del blanco inicialmente inyectado, indicara que hay efecto de memoria.

El pico de absorbancia también depende de la velocidad de la rampa. Generalmente, los elementos menos volátiles, mejoran significativamente la sensibilidad con la máxima velocidad de la rampa. Con algunos análisis, la velocidad más alta en la rampa no siempre será necesaria. Por ejemplo, cuando el pico atómico y la absorción de fondo se superponen, un incremento en la velocidad de la rampa resultará en una menor separación de ambas señales; esto afectará la exactitud y precisión de la corrección de fondo.

La absorbancia puede verse disminuida por pérdida del vapor atómico durante la atomización por una inadecuada asignación de la temperatura. Algunas reglas que se deben tomar en cuenta son:

- A) Generalmente la temperatura óptima de atomización será la más baja que proporcione la máxima señal de absorbancia. La pérdida de vapor atómico ocurre principalmente por la difusión del gas en el atomizador.
- B) El tiempo de atomización usualmente asignado es de 2 a 3 segundos. La asignación de tiempos mayores son totalmente innecesarios y reducen el tiempo de vida de los tubos de grafito.
- C) Suprimir el flujo de gas. Durante la atomización el flujo de gas debe ser eliminado, esto mejora la sensibilidad al evitar que el vapor atómico sea arrastrado, incrementando así el tiempo de residencia del vapor atómico a través del camino óptico.
- D) Asignar un paso de 50 a 100° C por arriba de la temperatura de atomización durante 2 segundos (opcional). Al final de una atomización en pared es recomendable pero no necesario, un paso de limpieza del tubo, incluso sin incremento de la temperatura de atomización con flujo máximo de gas.

2.2.3 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE ÁTOMOS

El tipo de gas inerte usado parece afectar la naturaleza de la superficie de grafito y también influye en las especies formadas [9]. Por ejemplo, cuando nitrógeno es usado como gas inerte, es posible la formación de especies entre el gas nitrógeno y el carbón del tubo a altas temperaturas, lo cual no es normalmente posible si en lugar de nitrógeno se usa argón como gas inerte.

El proceso de reducción en el tubo de grafito, es el siguiente:



De acuerdo con la reacción anterior, se concluye que probablemente el grafito actúa como un agente reductor en la atomización de Co, Fe, Ni y Sn. En el mismo estudio, se estableció que las interferencias pueden originarse sobre la superficie de grafito y en la fase vapor.

Por otra parte, el tungsteno mismo puede actuar como un agente reductor por medio de la reacción:



El trióxido de tungsteno formará una película estable sobre la superficie del metal, previniendo así, alguna reacción posterior con el mismo.

Es claro entonces, que de los estudios de los mecanismos de formación de átomos en *Horno de Grafito*, el carbón juega un papel importante en la formación de átomos del analito, a través de sus propiedades reductoras. La naturaleza de los aniones presentes y el tipo de gas utilizado en el horno, también contribuyen a la reacción que toma lugar en el horno [24].

2.2.4 CAPACIDAD DEL HORNO DE GRAFITO.

La atomización por *Horno de Grafito* no es aplicable a los 67 elementos que pueden ser analizados por *Flama*. Parece ser que la incapacidad de atomización para ciertos elementos no está relacionado con alguna limitación por la temperatura, más bien tiene que ver con la reacción de descomposición química para la formación de átomos en estado basal. Las especies químicas en *Flama* son completamente diferentes a las que se presentan en *Horno de Grafito*. En la *Flama* se producen radicales reactivos como C, C₂, CH, H, O, CN y NH. La presencia de estas especies en la flama aumenta fuertemente la disociación de los compuestos metálicos. En el *Horno de Grafito* no se cuenta con tal variedad de especies químicas y consecuentemente la disociación y atomización de ciertos metales no es posible.

Algunos elementos forman carburos estables en presencia de grafito a altas temperaturas. El tungsteno, por ejemplo, forma un carburo a 2500° C. Este carburo inhibe el proceso de descomposición y hace difícil la determinación del elemento, el cual forma carburos refractarios. Esta clase de elementos no son exitosamente analizados por *Horno de Grafito*, además exhiben severos efectos de memoria. Entre los elementos refractarios que pueden ser analizados por *Horno de Grafito* a altas temperaturas se encuentran: B, Dy, Er, Mo, Si, Ti y V.

Para los elementos que requieren una alta temperatura de atomización (alrededor de 2700° C), el tiempo de vida de los componentes de grafito puede ser relativamente corto, cerca de 500 atomizaciones. En cambio, para elementos que requieren una temperatura de atomización baja (alrededor de 1800 °C), muchas más atomizaciones son posibles. Igualmente, el tiempo de vida del tubo aumenta si se inyectan soluciones acuosas, pero disminuye si las soluciones contienen ácidos fuertemente oxidantes.

2.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

El objetivo principal de esta técnica es formar compuestos (hidruros) y elementos (en estado basal) extremadamente volátiles a temperatura ambiente.

La Fig. II-8 muestra un diagrama esquemático del *Generador de Hidruros y Vapor Frío* utilizado por el espectrofotómetro de absorción atómica, *SpectrAA 800* [7].

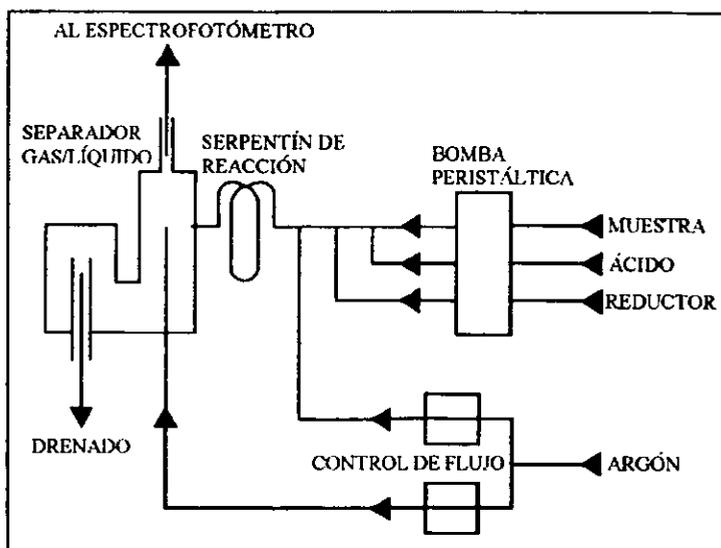


Figura II - 8. Esquema del sistema de atomización por *Generador de Hidruros y Vapor Frío*.

2.3.1 GENERACIÓN DE HIDRUROS

Esta técnica se lleva a cabo mediante las siguientes etapas [5]:

2.3.1.1 – TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

i) OXIDACIÓN

ii) REDUCCIÓN

2.3.1.2 – FORMACIÓN DE HIDRUROS

2.3.1.3 – ATOMIZACIÓN

2.3.1.1 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

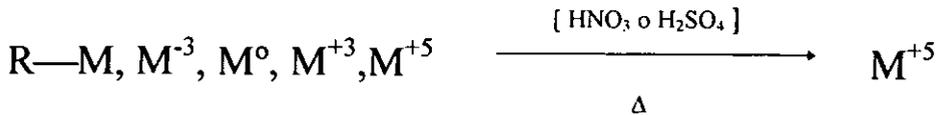
Para la formación de hidruros es de vital importancia el estado de oxidación del analito, ya que cada uno tiene un estado de oxidación óptimo para la formación de su hidruro correspondiente. Por tal motivo se requiere de una apropiada preparación de la muestra y atención a la reacción química.

La preparación de la muestra consiste de una oxidación total del elemento a su máximo estado de oxidación con posterior reducción a su estado de oxidación óptimo, asegurando así el éxito de la formación de los hidruros.

i) OXIDACIÓN

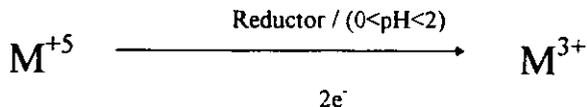
El objetivo de la oxidación es llevar al analito a su máximo estado de oxidación a partir de cualquier estado en que se encuentre en la muestra, para su posterior reducción al estado óptimo.

La oxidación se lleva a cabo mediante una digestión utilizando ácidos fuertemente oxidantes (HNO_3 o H_2SO_4).



ii) REDUCCIÓN

La reducción es esencial ya que mediante ésta, el analito es llevado de su máximo estado de oxidación a su estado óptimo de oxidación para la formación de los hidruros. La reducción es llevada a cabo por la acción de un agente reductor y/o el pH del medio de reacción.



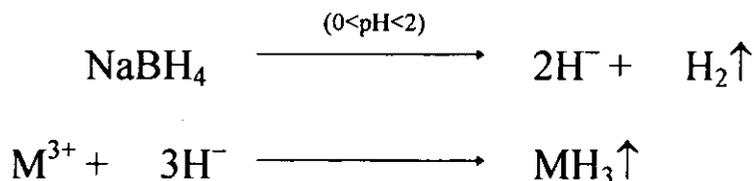
2.3.1.2 FORMACIÓN DE HIDRUROS

Una vez el analito en su estado óptimo de oxidación, es llevado al sistema generador donde se llevará a cabo la reacción de formación de hidruros.

Los agentes que pueden ser utilizados para la formación de hidruros son:

- ◆ Borohidruro de sodio (NaBH_4)
- ◆ Zinc / Ácido
- ◆ Magnesio - Zinc / Ácido
- ◆ Cloruro de Titanio III / HCl

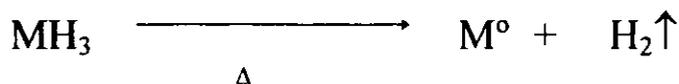
El reactivo comúnmente utilizado es el borohidruro de sodio con el cual son analizados As, Se, Bi, Sb, Te y Sn en niveles de detección de partes por billón (ppb). El medio de reacción debe ser ácido para que la reacción sea completa [7, 11].



2.3.1.3 ATOMIZACIÓN

Una vez formados los hidruros extremadamente volátiles a temperatura ambiente, son arrastrados por un flujo de gas hacia el haz de luz del instrumento el cual pasa a través de la celda de cuarzo.

La celda es calentada por la flama para disociar los hidruros, obteniendo así al metal libre y en estado basal.



2.3.2 GENERACIÓN DE VAPOR FRÍO

Las etapas de las que se compone esta técnica son las siguientes [9]:

2.3.2.1 – TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

i) OXIDACIÓN

ii) ESTABILIZACIÓN

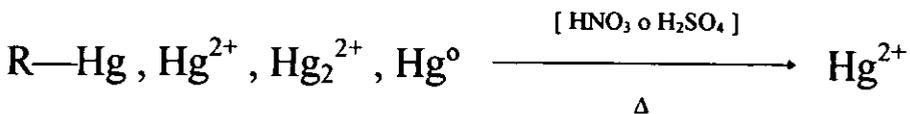
2.3.2.2 – ATOMIZACIÓN

2.3.2.1 TRATAMIENTO DE LA MUESTRA

El único elemento que puede ser analizado por esta técnica es el mercurio, y al igual que en los hidruros éste se debe obtener previamente a la formación del vapor atómico en su estado óptimo de oxidación (Hg^{2+}); por lo tanto, requiere de un tratamiento de la muestra, el cual consiste de una oxidación y de una estabilización.

i) OXIDACIÓN

La oxidación del mercurio se realiza mediante la digestión de la muestra utilizando ácidos fuertemente oxidantes.



El estado de valencia 2+ del mercurio es su estado óptimo de oxidación, por lo que no es necesario hacer una reducción previa a la formación del vapor como en el caso de la generación de hidruros.

ii) ESTABILIZACIÓN

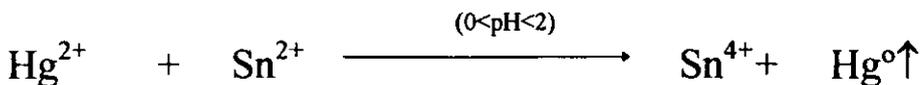
El Hg^{2+} es poco estable en condiciones ácidas tal como resulta de la digestión, por lo que se hace necesario su estabilización mediante la adición de KMnO_4 ó $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a.0>pH>2.

2.3.2.2 ATOMIZACIÓN

La generación del vapor atómico se lleva a cabo mediante una reacción de reducción del Hg^{2+} en medio ácido dentro del sistema generador. Los agentes reductores comúnmente utilizados en esta reacción son:

- ◆ Cloruro estanoso (SnCl_2)
- ◆ Borohidruro de sodio (NaBH_4)

El SnCl_2 se utiliza preferentemente al NaBH_4 por simplificación en la preparación de la muestra y similitud de la sensibilidad.



El mercurio tiene una presión de vapor a temperatura ambiente, tal que puede existir en forma libre en estado basal, motivo por el cual la técnica de vapor frío es aplicada exclusivamente al análisis de mercurio. Una vez formado el vapor atómico y ser arrastrado, absorberá el haz de luz sin necesidad de ser calentada la celda (a esto se debe el nombre de vapor frío).

2.4 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA Y HORNO DE GRAFITO.

Aunque el sistema de atomización por *Flama* sea el sistema más utilizado en espectrofotometría de absorción atómica, es digno de examinar las desventajas de éste, las cuales destacan lo atractivo del sistema de atomización por *Horno de Grafito* [9].

- (a) La eficiencia del sistema nebulizador es muy baja, cerca del 10%. Es decir, por cada mililitro de solución aspirado, 0.9 ml de solución es drenado y sólo 0.1 ml alcanza la flama como un fino aerosol.
- (b) La producción de átomos en estado basal esta gobernado por muchas variables tales como la temperatura de la flama, interacciones entre los gases de la flama, componentes de la matriz y analito, interferencias químicas y las formas en que las especies moleculares del analito son disociados
- (c) La zona de la flama en la cual la absorción realmente ocurre es sólo una pequeña sección de la flama. La absorción efectiva depende de la cantidad de átomos en estado basal presentes en el haz de luz en algún instante en particular. El tiempo de residencia de un átomo en el haz de luz es extremadamente corto (típicamente de 4 a 10 milisegundos) y depende de la velocidad de los gases de combustión.
- (d) Los efectos en conjunto de (a), (b) y (c) es que el número de átomos contribuyendo a la señal analítica es extremadamente pequeño comparado con la cantidad de elemento aspirado. Por lo tanto, el proceso completo es ineficiente en términos de muestra usada
- (e) Los gases de combustión también producen distintas bandas de emisión y absorción, las cuales causan interferencia y ruido de fondo.

El advenimiento del sistema de atomización por *Horno de Grafito*, reduce grandemente las limitaciones físicas y químicas impuestas por el proceso de atomización por *Flama*.

- (a) Con el *Horno de Grafito*, un volumen discreto de solución es vaporizado y los residuos son virtualmente eliminados.
- (b) Aunque la población de átomos en estado basal esta sujeto a interferencias, éstas son de diferente naturaleza a las encontradas en *Flama*, pero son sensibles al control para escoger las condiciones analíticas y pretratamientos químicos.
- (c) El tubo de grafito es una cámara donde se confina la muestra, la cual es calentada por una corriente eléctrica. Consecuentemente, una densa población de átomos en estado basal es producido por un intervalo grande de tiempo, en contraste a la baja densidad y corta residencia de tiempo en la flama.

El sistema de atomización por *Flama* esta sujeto a limitaciones de sensibilidad, las cuales restringen el alcance de este sistema de atomización. La atomización por *Horno de Grafito* supera estas limitaciones y provee tres importantes ventajas:

- ◆ Primero, la sensibilidad es mejor. El sistema de atomización por *Horno de Grafito* es típicamente 100 veces más sensible que el sistema de atomización por *Flama* para muchos elementos.
- ◆ Segundo, menos cantidad de muestra es necesaria. Las determinaciones típicas se llevan con sólo 5 µl de muestra, pudiendo ser aceptados hasta 100 µl de muestra. Mientras que en *Flama* normalmente se requieren cerca de 5 ml de muestra.
- ◆ Tercero, la preparación de la muestra puede ser simple. Muchas muestras tales como ácidos concentrados, líquidos viscosos, solventes orgánicos y líquidos con gran cantidad

de sólidos disueltos, pueden ser analizados directamente en *Horno de Grafito*. La más alta sensibilidad del método da pie a que los procesos de extracción o preconcentración puedan ser evitados; es decir, la preparación y manejo de la muestra puede ser minimizado.

De cualquier forma, el *Horno de Grafito* no es recomendado si:

- (a) La muestra está en solución y la concentración del analito permite un simple análisis por *Flama*.
- (b) Ciertos elementos refractarios tales como tungsteno, tantalio o circonio no pueden ser fácilmente atomizados por *Horno de Grafito*, y la *Flama* ofrece la mejor técnica de análisis.

Algunas otras desventajas del sistema de atomización por *Horno de Grafito* son:

- ◆ El tiempo de medición entre una muestra y otra es más grande, en comparación con la *Flama*, donde hay un flujo continuo.

La necesidad de una corrección de fondo es especialmente importante en *Horno de Grafito*, en contraste a los análisis por *Flama*.

2.5 SENSIBILIDAD Y LÍMITE DE DETECCIÓN

La sensibilidad de un espectrofotómetro de absorción atómica se define como la concentración necesaria de un elemento para producir 99% de transmitancia (la cual corresponde a una absorbancia de 0.00436). El límite de detección es la concentración de un elemento que produce una señal igual a dos veces el nivel de ruido pico a pico de la línea de referencia [1, 5, 6]. El nivel de ruido debe medirse mientras se aspira un blanco hacia la flama. El límite de detección es realmente la concentración más baja que puede detectarse "con seguridad". Por otro lado, para muestras más concentradas, absorbancias mayores (generalmente > 0.8), ocurren desviaciones de la linealidad lo que afecta significativamente la precisión.

En general cuando un análisis es realizado con lecturas de absorbancia muy altas o muy bajas, la precisión puede ser muy pobre. La porción de la curva de calibración donde se obtienen los mejores resultados es en absorbancias entre 0.08 y 0.8; tal y como se muestra en la Fig. II-9.

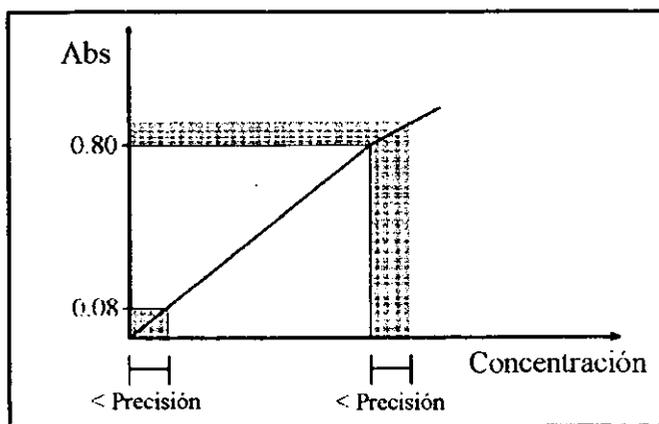


Figura II - 9. Límites de detección.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

(s) — Compuesto o elemento en estado sólido.

(g) — Compuesto o elemento en estado gaseoso.

(s, g) — Compuesto o elemento en estado sólido o gaseoso.

e^- — Electrón.

Δ — Aumento de la temperatura en el sistema.

3. INTERFERENCIAS

Los diferentes tipos de interferencias en absorción atómica se deben principalmente a la matriz, excepto para el sistema *Generador de Vapor e Hidruros*, ya que en éste se lleva a cabo una “destilación” del analito y los efectos provocados por la matriz son prácticamente nulos. Ninguna de las interferencias para *Flama* y *Horno de Grafito* afectan al análisis por Generación de Vapor e Hidruros; sin embargo, las reacciones en esta técnica se ven afectadas por diferentes factores.

Dependiendo de la técnica, las interferencias se pueden clasificar como:

3.1 - INTERFERENCIAS EN FLAMA

3.1.1 - Espectrales

3.1.2 - Físicas

3.1.3 - Químicas

3.1.4 - Por ionización

3.2 - INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO

3.2.1- Espectrales

3.2.2 - Físicas

3.2.3 - Químicas

3.2.4 - Por ionización

3.2.5 - Por incandescencia

3.2.6 - No específicas

3.3 - INTERFERENCIAS EN GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

3.3.1 - En fase líquida

3.3.2 - En superficie

3.3.3 - En fase gas

3.1 INTERFERENCIAS EN FLAMA

3.1.1 INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Suceden cuando una línea de absorción de algún componente de la matriz se traslapa con la línea de resonancia del analito [1, 3, 4,]. A continuación se dan algunos ejemplos:

ELEMENTO	λ (nm)						
Ag	328.1	Cu	327.4	Ba	350.1	Si	350.7
Al	357.4	La	357.4	B	208.9	Ir	208.9
Au	242.8	Co	242.5	Cu	327.4	Sc	327.4

Estas interferencias son muy raras en absorción atómica, ya que las líneas de absorción son tan estrechas y difícilmente coinciden con las de otro elemento; sin embargo, estas interferencias pueden suceder si el poder de resolución del sistema óptico no es el apropiado.

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

- a) Separar al analito del elemento interferente.
- b) Buscar otra longitud de onda.
- c) Igualación de matrices (agregando igual cantidad de la especie interferente a los estándares y al blanco).
- d) Método de adición de estándares (adiciones patrón).

3.1.2 INTERFERENCIAS FÍSICAS

Se deben principalmente a diferencias de viscosidad y tensión superficial entre muestras y estándares. Esto puede ocasionar diferencias en la velocidad de aspiración y eficiencia de nebulización. Baja viscosidad o tensión superficial implican altos flujos de muestra con mejor eficiencia de nebulización y viceversa [5].

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

a) Separación química. Extraer al analito y disolverlo en el mismo disolvente con que se preparan los estándares.

3.1.3 INTERFERENCIAS QUÍMICAS

Sucedan cuando un anión en la matriz reacciona con el analito, alterando así la velocidad de liberación de átomos en estado basal [1, 3, 4, 8]. Por ejemplo, para la determinación de calcio no es tan fácil llevarlo a su estado basal en los compuestos de CaCl_2 ó $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, y como consecuencia hay diferencia de velocidades en la formación de átomos en estado basal entre los estándares y las muestras.

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

Temperatura de la flama. Aumentar la temperatura de la flama, utilizando una flama N_2O -acetileno.

b) Estequiometría de la flama. Trabajar con flamas reductoras favorece la descomposición de los óxidos estables.

- c) Adición de agentes quelantes o liberadores. El uso de otros iones que reaccionen con la especie interferente más fuertemente que con el analito generan la liberación de éste. El lantano y el estroncio son los agentes comúnmente utilizados (en concentraciones entre 2000 y 5000 ppm). El cobre se añade para eliminar interferencias de Sb, Co, Sn y Ni.
- d) Separaciones químicas. La extracción, intercambio iónico o precipitación de la muestra antes del análisis eliminarán estas interferencias.
- e) Igualación de matrices. Agregar la misma cantidad de interferente a blanco y estándares.

3.1.4 INTERFERENCIAS POR IONIZACIÓN

Si los átomos son ionizados provocan un cambio en su respuesta espectral. Los factores que afectan la ionización son el potencial de ionización del analito (bajo potencial de ionización del analito, mayor ionización) y la temperatura de la flama (mayor temperatura, mayor ionización) [1, 3, 4].

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

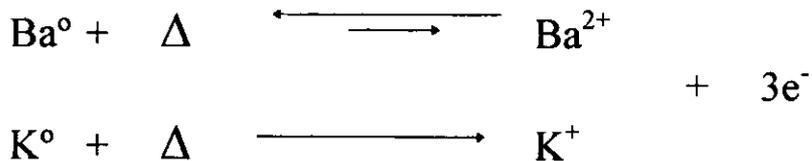
De acuerdo con el principio de Le-chatelier, al aumentar la temperatura de la flama se aumenta la ionización, como se puede observar en la siguiente reacción.



Para invertir el proceso; es decir, desplazar la reacción hacia los reactivos, es necesario aumentar la "concentración de electrones". Esto se logra agregando un metal altamente

ionizable (potencial de ionización más bajo que el del analito) tal como los metales alcalinos.

Las siguientes reacciones muestran el efecto de agregar un metal altamente ionizable.



Los tampón o supresores de ionización más utilizados son el sodio y el potasio debido a su potencial de ionización.

3.2 INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO

3.2.1 INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Ver interferencias espectrales en *Flama* (página 40)

3.2.2 INTERFERENCIAS FÍSICAS

La forma de inyección de la muestra (manual o con automuestreador) afecta significativamente el resultado final por efecto de la viscosidad. Esta afecta la forma en que la solución es depositada por el capilar o la pipeta sobre el tubo de grafito. Las soluciones más viscosas tienden a mantenerse adheridas al capilar o a la pipeta, evitando que toda la solución alcance la base del tubo, lo que conduce a la pérdida de precisión [5, 9].

El problema de las interferencias físicas son el resultado del diferente comportamiento durante la etapa de secado de muestras de diferente tensión superficial, viscosidad o volumen.

La vaporización del analito en las diferentes posiciones de la longitud axial del tubo de grafito puede afectar la señal medida como resultado de dos factores:

- (a) El tiempo de residencia de los átomos puede variar de acuerdo a como ocurre el proceso de evaporación lejos del centro del tubo; átomos vaporizando cerca del final del tubo tendrán pequeña distancia de escape hacia el final del tubo que los átomos vaporizando en el centro del tubo, esto es particularmente notable durante el paro de gas.

- (b) Un gradiente de temperatura se presenta a lo largo del tubo en mayor o menor extensión, dependiendo del diseño del atomizador.

Muestras de baja tensión superficial, tales como solventes orgánicos, se extenderán a lo largo del tubo. Esto también puede aplicarse a soluciones de diferente viscosidad. Por ejemplo, muestras acuosas concentradas de ácidos tienen más tendencia a extenderse a lo largo del tubo que aquellas soluciones acuosas diluidas de ácido. Asegurando que la muestra sea confinada en la parte central del tubo durante la etapa de secado no afectará significativamente la precisión

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

- a) La gota deberá ser depositada en la base del tubo. Se debe verificar la forma en que es depositada la muestra con ayuda de un espejo.
- b) El uso de tubos de partición minimiza la dispersión de muestras poco viscosas, pero no compensa totalmente el efecto.
- c) El método de adición de estándares ayuda a minimizar el problema igualando físicamente estándares y muestras.
- d) La inyección preferentemente debe ser a través de un automuestreador con el objeto de depositar la muestra siempre en el mismo lugar.

3.2.3 INTERFERENCIAS QUÍMICAS

Se deben a la acción de especies propias de la matriz. Estas especies pueden formar compuestos volátiles con el analito y traer como consecuencia pérdida del analito antes de llegar a la temperatura de atomizado. Por el contrario, se pueden formar compuestos refractarios o muy estables que provoquen una incompleta atomización [5, 9].

Las interferencias químicas son las que sin duda demandan más atención para un adecuado análisis. Los efectos causados por las interferencias químicas pueden categorizarse como sigue:

- (i) Formación de compuestos volátiles, donde el analito es perdido a una baja temperatura. Por ejemplo, muchos metales que forman cloruros covalentes y, en presencia de un gran exceso de ion cloruro, el metal puede volatilizarse como un compuesto clorado antes de su descomposición al metal libre. Esto se sabe que ocurre para elementos tales como plomo, estaño y zinc. Este efecto puede minimizarse usando ciertos modificadores químicos.

- (ii) Formación de compuestos estables con el analito. Más de un pico de atomización puede resultar debido a la naturaleza de la formación del intermediario químico del elemento. En una forma similar, algunos elementos forman carburos estables los cuales no se descomponen fácilmente a altas temperaturas. Tal formación de carburos puede reducir la sensibilidad analítica del elemento, y/o resultar una señal significativa del efecto de memoria (señal obtenida de una segunda atomización sin inyección de muestra). Estos metales que forman carburos pero que pueden analizarse en *Horno de Grafito* incluyen al bario, vanadio, molibdeno y titanio. De cualquier forma algunos metales tales como tantalio, tungsteno y circonio, no pueden ser analizados exitosamente, en gran parte por la formación de carburos muy estables.

El control de los efectos de interferencia química (algunas veces llamado modificación de la matriz) puede llevarse a cabo exitosamente por cambios en las temperaturas del programa de atomización y magnitud de la absorción no-atómica debido a los componentes de la matriz y la absorción del analito. Esto puede llevar a mejorar la precisión analítica.

Las plataformas pueden también usarse en *Horno de Grafito* para minimizar las interferencias en fase vapor y separar la señal atómica de la señal no-atómica. El uso de la plataforma junto con modificadores químicos puede dar mayores beneficios en análisis prácticos.

La forma de detectar las interferencias químicas es debido a que la señal del pico no está bien definida [5, 25], como se muestra en la Fig. III-1. El último cuadro donde se muestra la señal como un pico bien formado y la señal de fondo en la base del pico, es un ejemplo de como se debe ver la señal una vez corregidas las interferencias químicas. Las flechas indican los posibles caminos al ir corrigiendo las interferencias químicas.

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

- a) Las interferencias deben ser eliminadas preferentemente durante la etapa de calcinado, asignando temperaturas menores para compuestos volátiles y tiempos mayores en el caso de compuestos refractarios. .
- b) El uso de modificadores químicos de matriz son la mejor alternativa para eliminar interferencias químicas cuando el programa de atomización no es suficiente para suprimirlas. La función de los modificadores es la estabilización del analito, permitiendo además el aumento en la temperatura de calcinado.
- c) Toda corrección de interferencias químicas debe estar indiscutiblemente relacionada con el uso del corrector de fondo.

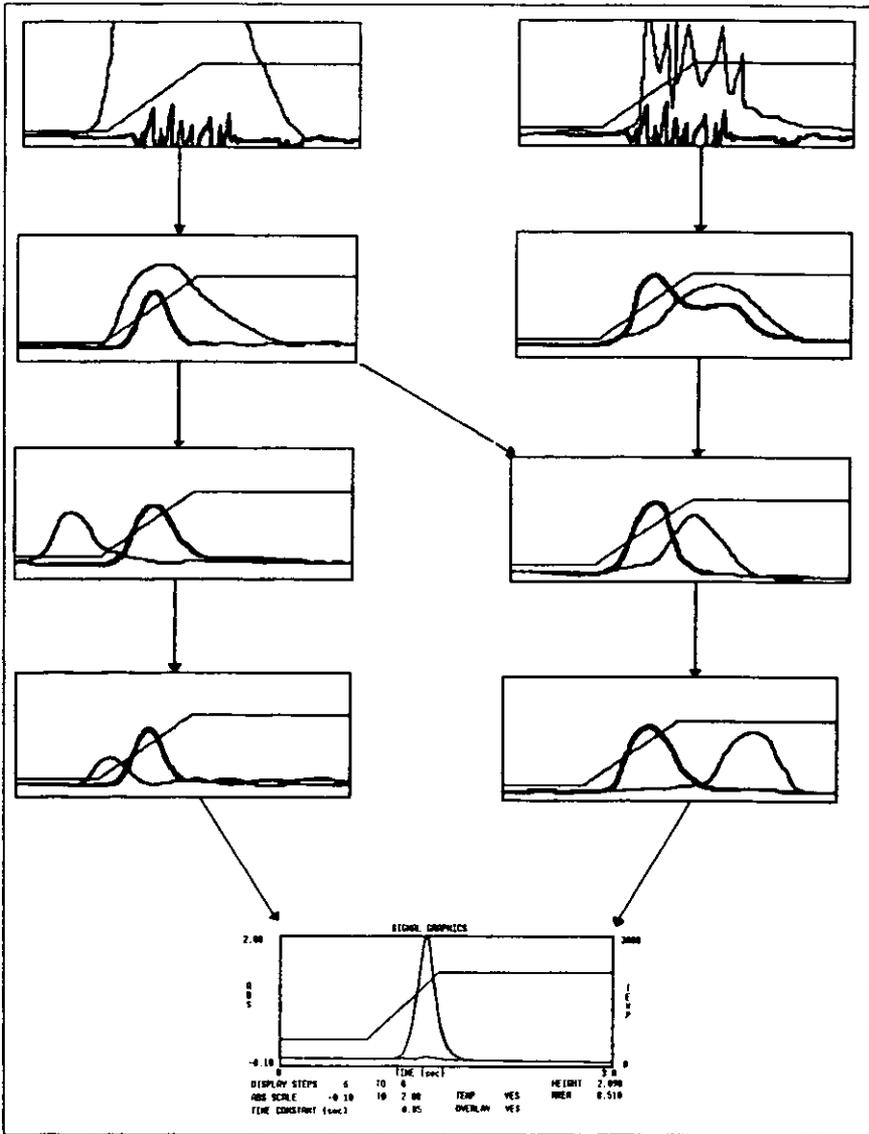


Figura III - 1. Ejemplo de la corrección de las señales, la línea más gruesa representa la señal del analito y la línea menos gruesa representa la señal de fondo. La corrección del pico puede seguir cualquiera de los caminos marcados con las flechas. En el último rectángulo se observa la condición óptima de las señales del analito y de fondo.

3.2.3.1 MODIFICACIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA.

Se deben considerar algunas definiciones de la temperatura de atomización al tratar de aprender acerca de las interferencias químicas y los mecanismos de reacción que ocurren en el *Horno de Grafito*.

Aquí son esenciales dos posibilidades para la definición de temperaturas de atomización:

- (i) La primera aparición de la señal atómica proviene de señal de ruido (definida como una señal equivalente a dos veces la desviación estándar de la línea base), referida como la temperatura de aparición del pico.
- (ii) La temperatura correspondiente a la máxima absorción atómica del pico, referida como la temperatura del pico de atomización.

Estudios han demostrado que, mientras que la temperatura de aparición varia con la concentración, la temperatura del pico de atomización es independiente de la concentración del analito.

Se ha confirmado que las temperaturas de atomización para Pb, Cd y Zn (los cuales se presentaron como nitratos), se incrementan en presencia de grandes excesos de H_3PO_4 , Pb de 800° C a 900°C; Cd de 470°C a 620°C y Zn de 720°C a 830°C. Esto propone que pirofosfatos de estos elementos son formados, los cuales son estables a altas temperaturas. Esta propiedad ha sido usada para reducir la volatibilidad del algunos metales y producir picos de atomización simples más que una serie de picos anchos.

Es deseable agregar un modificador químico a la muestra de tal forma que cambie la volatibilidad de los elementos de acuerdo a:

- (a) Cambiar la temperatura de atomización a un valor más alto, para prevenir la aparición simultánea de la señal de absorción atómica y no-atómica.
- (b) Permitir una temperatura de calcinado más alta (por reducción de la volatilidad del analito) para remover el material no atómico antes de la atomización.
- (c) Mejora de la sensibilidad analítica al asegurar que un sólo pico de atomización aparezca, más que varios picos resultado de la descomposición y atomización de diferentes especies moleculares presentes en la muestra

Algunos agentes complejantes producen complejos estables los cuales tienen una baja temperatura de atomización. La **Tabla III-1** muestra las temperaturas de atomización para plomo en una matriz de 1% de NaCl. Fuertes agentes complejantes para plomo tal como el EDTA, citrato y oxalato, reducen la temperatura de atomización. Mientras que, el H_3PO_4 incrementa la temperatura de atomización significativamente. Estas características pueden ser usadas cuando es necesario separar la señal analítica de la señal de fondo. Efectos similares pueden también aplicarse para otros elementos [9].

MODIFICADOR	TEMPERATURA DEL PICO DE ATOMIZACIÓN (°C) PARA PLOMO
0.5% EDTA	560
1% citrato de amonio	610
1% oxalato de amonio	700
1% acetato de amonio	870
1% NaCl	910
1% HNO_3	970
1% NH_4NO_3	980
5% H_3PO_4	1180

Tabla III - 1. Variación de la temperatura de atomización para Pb usando diferentes modificadores.

Estudios han demostrado que se obtienen beneficios significativos usando solución de ion paladio junto con un agente reductor. El agente reductor (tal como ácido ascórbico o solución de hidroxilamina), se adiciona para reducir el ion paladio a un estado bajo de oxidación de lo cual se obtienen grandes beneficios. Tal combinación de modificadores estabiliza la señal para un número de analitos y permite el uso de temperaturas más altas de calcinado.

En general, cuando un analito presenta problemas debido a la alta volatilidad, donde tanto el analito como la matriz se volatilizan a similares temperaturas, se recomienda un estudio bibliográfico para determinar si los compuestos del analito tienen temperaturas de descomposición alta.

El conocimiento de las temperaturas de descomposición y los compuestos intermedios, pueden también ayudar para saber elegir el modificador apropiado y así eliminar el problema. En el **Apéndice B** (ver páginas 128 y 129) se muestra una lista de elementos, así como los modificadores y efectos para cada uno de ellos que nos pueden ayudar a eliminar o minimizar las interferencias.

Es importante aclarar que el uso de los modificadores químicos que se dan en el **Apéndice B**, no garantizan la eliminación de las interferencias químicas para todos los casos. Debido a la complejidad de las diversas muestras; sin embargo, nos pueden servir como una referencia para nuestra muestra en particular.

3.2.4 INTERFERENCIAS POR IONIZACIÓN

Ver interferencias por ionización en *Flama* (página 42)

3.2.5 INTERFERENCIAS POR INCANDESCENCIA

Se deben a la intensa señal de luz emitida por el tubo de grafito a altas temperaturas ($>1000^{\circ}\text{C}$). La intensidad de emisión es dependiente de la longitud de onda y aumenta con la temperatura. Actualmente se sabe que la máxima intensidad de emisión del tubo de grafito a una temperatura de 2700°C ocurre a una longitud de onda de aproximadamente 500 nm [5, 9]. La Fig. III-2 muestra una gráfica donde se observa dicho efecto.

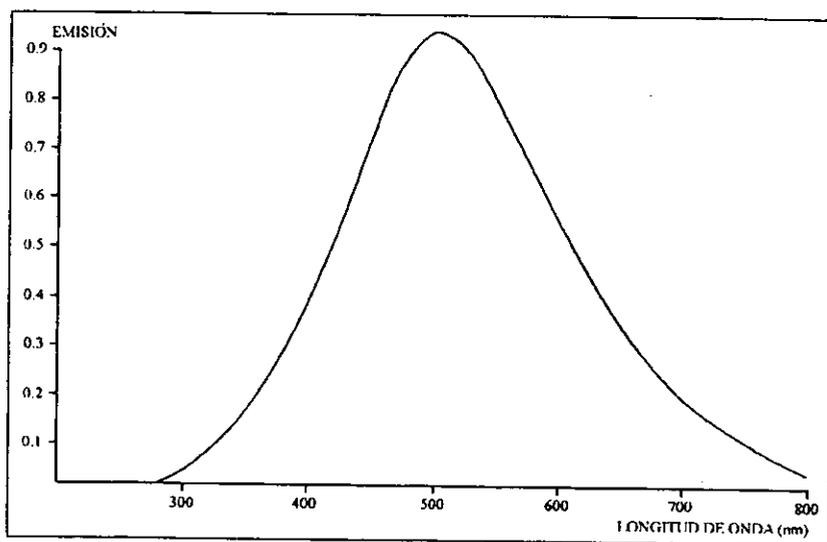


Figura III - 2. Emisión de luz del tubo de grafito a una temperatura de 2700°C .

La posibilidad de contribución a la absorbancia por emisión del tubo de grafito es muy fuerte para elementos con líneas analíticas principales (longitudes de onda) cercanas a los 500 nm y que requieren temperaturas de atomización altas. Dentro de estos elementos están incluidas las tierras raras tales como Dy, Er, Eu y Tb, pero también se encuentran metales alcalinos como Ba y Ca.

7

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

- a) Para minimizar las interferencias por incandescencia, el atomizador debe ser alineado en forma correcta ajustando adecuadamente la altura del horno para obtener la máxima señal de la lámpara de cátodo hueco y deben utilizarse *slits* con altura reducida.
- b) Optimizado el horno, debe realizarse una atomización sin muestra para asegurarse que no haya cambio en la línea base debido a la emisión del tubo de grafito.

3.2.6 INTERFERENCIAS NO ESPECÍFICAS

También conocidas como interferencias de fondo. Es una señal falsa usualmente provocada por absorción molecular de sales, las cuales son vaporizadas durante la atomización, o por dispersión del haz de luz provocado por la presencia de partículas, el primer efecto es más significativo que el segundo. En la Fig. III-3 se muestra la variación de la absorbancia con la longitud de onda para varios haluros de sodio. Este tipo de interferencia es más severo en *Horno de Grafito* que en *Flama*, debido al mayor tiempo de residencia de la muestra vaporizada a través del haz de luz. [3, 4, 9]

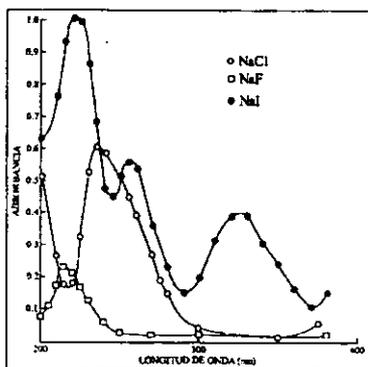


Figura III - 3. Interferencias provocadas por sales.

En *Horno de Grafito* los componentes moleculares no siempre son disociados completamente, lo que conduce a una mayor absorción molecular. La dispersión del haz ocurre cuando altas concentraciones de sales dispersan la radiación fuera del camino óptico normal del instrumento.

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

a) Corrector de fondo (Lámpara de Deuterio). La corrección es relativamente simple con la lámpara de Deuterio que emite radiación de tipo continuo y que presenta un espectro de emisión intenso desde 190 nm hasta 425 nm, cubriendo así la región donde las interferencias de fondo son más pronunciadas.

En un instrumento de absorción atómica, la señal de la lámpara de cátodo hueco (HCL) y de Deuterio (D₂) son moduladas, esto es que son “encendidas” y “apagadas” mediante una pulsación secuencial. El detector está capacitado para diferenciar esta pulsación vía electrónica por demodulación sincrónica. Ver Capítulo I, *DETECTOR*.

Cuando la lámpara de HCL está encendida y la de Deuterio apagada, la absorción total es medida (suma de absorción atómica y de fondo). Cuando la lámpara de Deuterio está encendida y la de HCL apagada, sólo es medida la absorción de fondo. La absorción de fondo es entonces sustraída electrónicamente de la absorción total y el resultado analítico es corregido.

Es indispensable que la señal de ambas fuentes sigan el mismo camino a través del camino óptico, por lo que la optimización del instrumento es importante para obtener una corrección con mayor exactitud.

Algunas desventajas es que no corrige interferencias a longitudes de onda altas, y puede no corregir algunas interferencias estructurales y espectrales.

- b) Modificadores químicos. Su objetivo es alterar la volatilidad del analito o componentes de la matriz para reducir o eliminar interferencias químicas y de absorción de fondo.

- c) Modificador universal. El paladio (Pd) es conocido como modificador universal debido a que ha proporcionado una mejor estabilidad para la mayoría de los elementos analizados por *Horno de Grafito*, esto debido a la formación de aleaciones Pd-analito, lo cual permite el uso de temperaturas de calcinado mayores, así como un ligero desplazamiento de la temperatura de atomización, permitiendo la reducción o eliminación de interferencias químicas y de absorción de fondo. En el **Apéndice B** (ver página 130) se muestra el cambio en la temperatura de calcinado usando paladio como modificador.

3.3 INTERFERENCIAS EN GENERADOR DE HIDRUROS Y VAPOR FRÍO

3.3.1 INTERFERENCIAS EN FASE LÍQUIDA

La presencia de concentraciones altas de otros elementos formadores de hidruros o moléculas que compiten por el ion hidruro (H^-) pueden suprimir la formación de los hidruros con el analito [5, 21, 23].

Otras formas de interferencia en la fase líquida, es la supresión de la señal por presencia de aniones derivados del HNO_3 (nitritos, nitratos u óxidos de nitrógeno). El HNO_3 se adiciona a la muestra, ya sea para su conservación y/o en el proceso de digestión. La presencia de especies derivadas del HNO_3 han mostrado reducción de la señal en el análisis de arsénico.

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR.

- a) La forma de eliminar especies que compiten por los hidruros, es complejando o enmascarando la especie interferente por adición a la muestra de urea al 2% ó H_2O_2 y calentamiento.
- b) La manera de eliminar el efecto de los derivados del HNO_3 es calentando la muestra a ebullición con HCl al 50% durante 30 minutos para el análisis de arsénico, y de 40 a 60 segundos para selenio.

3.3.2 INTERFERENCIAS EN SUPERFICIE.

Estas interferencias se presentan por múltiples reacciones que pueden ocurrir en la superficie de todo el sistema de mangueras. Altas concentraciones de metales de transición tales como Cu, Ni, Fe y Co, al ser reducidos por el agente reductor se depositan en la superficie del sistema de mangueras, haciendo a estas altamente reactivas particularmente al provocar el rompimiento de los hidruros por reacción con el analito [5, 21, 23].

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR

- a) La adición de L-Cisteina suprime el efecto provocado por la presencia de Cu, Fe, Ni y Co, mejorando ligeramente la precisión, sensibilidad y linealidad en el análisis.
- b) En algunos casos, particularmente en el análisis de As y Se, el uso de borohidruro de sodio a una concentración de 0.3% (p/v) en muestras con alto contenido de Cu, Fe ó Ni ha mostrado una reducción considerable de su efecto interferente.
- c) Así mismo, las interferencias provocadas por metales de transición pueden ser minimizadas en el análisis de As y Se preparando las muestras en HCl 6–7 M.

3.3.3 INTERFERENCIAS EN FASE GAS

Este tipo de interferencias se presentan una vez que los hidruros se han separado de la fase líquida y arrastrado hacia la celda, donde el radical hidrógeno (H^{\cdot}) juega un papel importante en la descomposición de estos. La disminución de la concentración o ausencia de radicales H^{\cdot} , reduce el intervalo de descomposición de los hidruros y la señal generada es baja [5, 21, 23].



Este efecto suele suceder cuando la celda de cuarzo presenta un acumulamiento excesivo de sales u otras especies que han sido arrastradas por el gas hacia sus paredes y que compiten por el radical H^+ .

FORMAS DE ELIMINAR Y/O COMPENSAR.

- a) El uso de una trampa de diedrita o perlas de vidrio colocada entre el separador gas/líquido y la celda, evita el flujo de residuos de KI, SnCl_2 o cualquier otra especie hacia la celda, prolongando extraordinariamente su tiempo de vida útil.

GLOSARIO DE SÍMBOLOS

Δ — Aumento de la temperatura en el sistema.

e^- — Electrón.

MANUAL

DE

OPERACIÓN

4. MANUAL DE OPERACIÓN

El presente manual da a conocer la forma de operación del espectrofotómetro de absorción atómica, modelo *SpectrAA-800*, marca *Varian*, en una forma que pretende ser la más fácil y rápida para su aprendizaje.

El manual se divide en tres partes básicas para cada uno de los sistemas de atomización (*Flama, Horno de Grafito y Generador de Vapor Frio e Hidruros*):

- ◆ Instrumentación. Montaje de los sistemas de atomización y revisión de los servicios que se requieren para cada sistema de atomización a usar.
- ◆ Software. Manejo adecuado del programa que opera el espectrofotómetro de absorción atómica, *SpectrAA-800*. [22].
- ◆ Mantenimiento del equipo al finalizar un análisis. Tareas de limpieza en el equipo y accesorios para mantener en condiciones óptimas a los mismos.

Es muy importante seguir el orden correspondiente de las partes de este manual, ya que cada una constituye una parte fundamental para el adecuado funcionamiento del equipo y el éxito del análisis.

INSTRUMENTACIÓN

4.1 INSTRUMENTACIÓN

Antes de prender la computadora y preparar la instrumentación requerida por cada sistema de atomización, se deben tomar en cuenta cada una de las indicaciones que se mencionan más adelante, siguiendo el orden correspondiente debido a que son instrucciones esenciales para la adecuada operación del equipo en sus diferentes sistemas de atomización, además de que cada uno de ellos requiere de una preparación diferente.

NOTA: Es muy importante leer todas las advertencias que se especifican en cada parte del equipo, ya que todas ellas son para la seguridad del analista.

4.1.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA

1. COLOCACIÓN DE LA CÁMARA DE ATOMIZADO

En la **Fig. IV-1** se muestran las partes que componen la cámara de atomizado [16]. En el cuerpo principal de la cámara hay dos tornillos que sujetan a ésta con el equipo de absorción, antes de colocarla es muy importante verificar que la trampa de líquido este llena con el disolvente a usar, de lo contrario, se mostrará en el monitor un mensaje que indica que la cámara de atomizado no se encuentra instalada al equipo.

NOTA: Hay dos tipos de cámaras, estas se diferencian únicamente por el material de construcción, para muestras acuosas (trampa de líquido de color blanco) y para muestras orgánicas (trampa de líquido de color azul). No se debe usar una cámara para soluciones acuosas con soluciones orgánicas. [18].

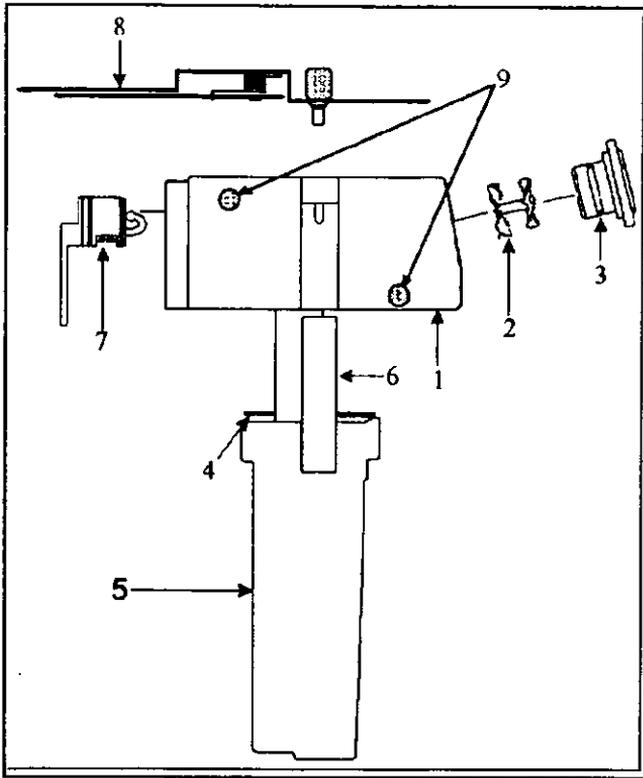


Figura IV - 1. Cámara de Atomizado.

- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1.- Cuerpo de la cámara de atomizado. | 6.- Seguro de la trampa de líquido. |
| 2.- Paletas de mezclado. | 7.- Nebulizador. |
| 3.- Tapón de alivio de presión. | 8.- Palanca para rotar el quemador. |
| 4.- Junta de sellado. | 9.- Sujetadores de la cámara de atomizado al instrumento. |
| 5.- Trampa de líquido. | |

2. COLOCACIÓN DEL QUEMADOR

En el **Capítulo II** (**Fig. II-3**, página 16), se muestra un quemador universal utilizado para los dos tipos de flama más comunes, aire-acetileno y N_2O -acetileno. Este tiene una barra guía que junto con la base del quemador se ajustan a la cámara de atomizado, al mismo tiempo que se juntan los brazos de la palanca que rotan el quemador (ver figura anterior) para que éste se ajuste perfectamente a la base de la cámara de atomizado (ver figura siguiente, **Fig. IV-2**).

NOTA: Además del quemador universal, existen quemadores que se utilizan específicamente para un sólo tipo de flama. Nunca se debe utilizar un quemador de flama aire-acetileno con una flama N_2O -acetileno.

3. COLOCACIÓN DE CHIMENEA Y VENTANA DE LA FLAMA

En la **Fig. IV-2** se muestra la chimenea y la ventana de la flama montadas sobre el equipo. [7]. Con respecto a la chimenea, ésta deberá siempre estar colocada para evitar la inhalación de los vapores tóxicos que pueden causar serios daños a la salud. Por encima de la chimenea debe haber una campana de extracción funcionando eficientemente durante el análisis, la cual evitará que se dispersen los vapores tóxicos y gases de combustión en el laboratorio.

La ventana que se coloca frente a la flama es para eliminar la radiación que emite la flama, particularmente la flama N_2O -acetileno que emite niveles peligrosos de radiación ultravioleta, la cual puede causar cataratas en los ojos y cáncer en la piel.

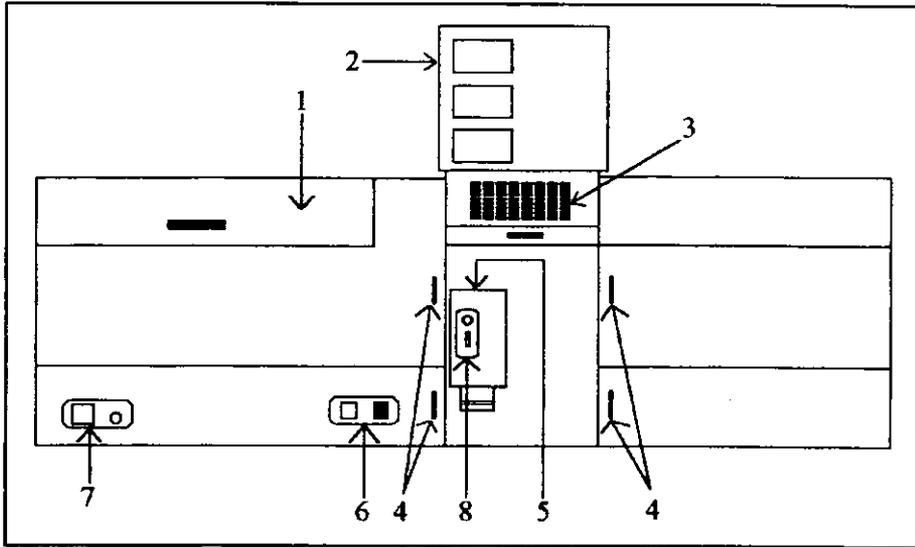


Figura IV - 2. Espectrofotómetro de Absorción Atómica, SpectrAA-800.

1. Compartimiento de las lámparas.
2. Chimenea.
3. Ventana de la flama (sólo para flama).
4. Ranuras para accesorios (VGA-77, automuestreador del Horno de Grafito).
5. Base en la cual se monta la Cámara de Atomizado o el Horno de Grafito.
6. Botones de ignición y apagado de la flama.
7. Botón de encendido y apagado del instrumento.
8. Controles para ajustar la posición del quemador.

4.- REVISIÓN DE LOS GASES Y DRENADO DE DESECHOS

Antes de abrir la llaves de paso de los gases de combustión se debe verificar que las presiones de estos gases sean las adecuadas para la operación del equipo [7]. La siguiente tabla, muestra las presiones adecuadas que se deben utilizar durante un análisis.

GAS	PRESIÓN RECOMENDADA	PRESIÓN PERMISIBLE
Acetileno	9 psig	7 - 15 psig
Aire	50 psig	35 - 65 psig
Oxido Nitroso	50 psig	35 - 65 psig

NOTA: Para el caso del acetileno, se debe revisar que la presión del tanque se encuentre por encima de 100 psig ya que esto asegura que la acetona no sea acarreada hacia el instrumento, de lo contrario se pueden dañar las válvulas que regulan el flujo de gas dentro del mismo.

No toda la solución que es aspirada por el nebulizador es acarreada hacia el quemador, ya que la mayor parte de ésta, aproximadamente el 90 %, se drena hacia la trampa de líquido de desechos. La trampa tiene dos salidas laterales en una de las cuales (la inferior) se debe conectar una manguera de plástico, mientras que el otro extremo de la misma se introducirá en un garrafón de plástico colocado en el piso en donde se recogen los desechos.

4.1.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

1. COLOCACIÓN DE LA CÁMARA DE ATOMIZADO Y DEL QUEMADOR

Se procede de forma similar a como se hace con la *Flama* (ver página 64).

2. PREPARACIÓN DEL MÓDULO VGA-77

La Fig. IV-3 muestra el módulo VGA-77 [7, 11]. Este módulo consta de tubos capilares que absorben las soluciones requeridas por medio de una bomba peristáltica hacia una manguera de aproximadamente 50 cm donde se mezclan todas las soluciones y se lleva a cabo la formación de los hidruros o de elementos en estado basal. A la salida de la manguera se encuentra un separador gas-líquido, donde se separan los desechos de la matriz y el analito en forma de gas (ya sea hidruro o elemento en estado basal)

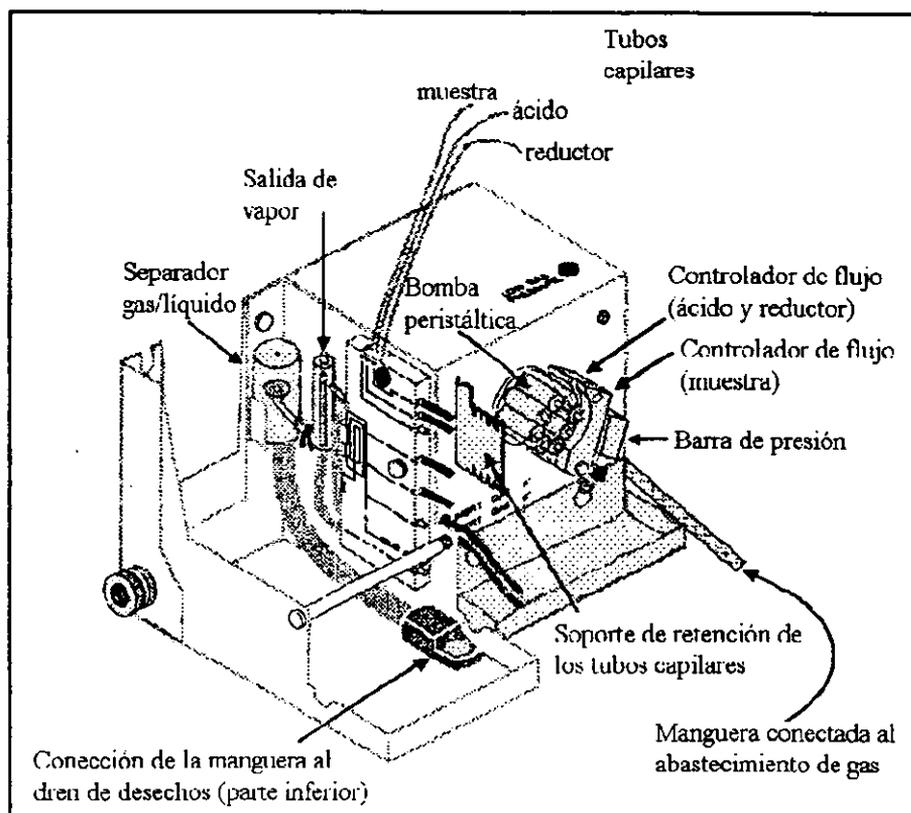


Figura IV - 3. Módulo VGA-77, usado en Generador de Vapor Frio e Hidruros.

En el módulo se indica el tipo de solución que deberá ser aspirada por cada uno de los capilares (muestra, ácido y reductor). La preparación de dichas soluciones dependerá del elemento a analizar, para conocer la forma de prepararlas se puede consultar el Apéndice C (ver páginas 131 y 132), donde se da la forma de preparación para cada uno de los elementos analizados por este sistema. Los flujos aproximados que se requieren de cada una de las soluciones son de 8 ml para la muestra y de 1 ml para el ácido y el reductor.

El módulo VGA-77 se monta en las ranuras superiores del instrumento (ver Fig. IV-2, página 65). Este sistema cuenta con un cable independiente que se debe conectar a la corriente eléctrica.

NOTA 1: Se debe contar con sistemas independientes de mangueras para aquellos análisis que requieran yoduro de potasio como reductor de aquellos que no lo requieran, ya que se contaminan las soluciones que no utilicen al yoduro como reductor, por lo que puede haber supresión de la señal analítica.

NOTA 2: No se deben aspirar las soluciones sin antes verificar que se tenga la presión adecuada del gas de arrastre requerido en el módulo VGA-77, de lo contrario se puede dañar el módulo por la introducción de las soluciones al mismo.

3.-REVISIÓN DEL GAS DE ARRASTRE

El módulo VGA-77 requiere nitrógeno o argón para arrastrar a los hidruros y elementos volátiles hacia la celda de cuarzo colocada en el quemador. El rango de presiones permisibles esta entre 42 y 58 psig, siendo la presión recomendada de 50 psig. Se recomienda usar nitrógeno ya que es más económico [7].

4.1.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO

NOTA: El paso número 1 se lleva a cabo una vez que se ha optimizado la señal de la lámpara (ver página 90).

1. COLOCACIÓN DEL HORNO Y DEL AUTOMUESTREADOR

El horno tiene dos puntas metálicas en la parte inferior del mismo, las cuales se ajustan a dos pequeños orificios localizados en la base del instrumento donde se coloca el sistema de atomización para *Flama* (ver Fig. IV-2, página 65). Este se sujeta por medio de un tornillo en la parte lateral del mismo.

El automuestreador, Fig. IV-4 tiene dos ganchos que se colocan en los soportes del instrumento (los soportes se localizan en las esquinas inferiores de la ventana de la flama (ver Fig. IV-2, página 65) [7]. En el extremo derecho del automuestreador se conecta la manguera hacia el garrafón de los desechos, cuidando que la punta de la manguera quede por encima del nivel superior del líquido.

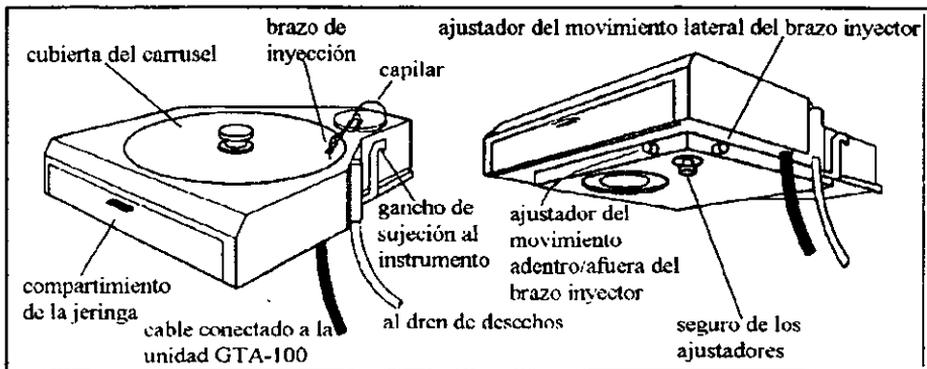


Figura IV - 4. Automuestreador utilizado en Horno de Grafito.

2. COLOCACIÓN O CAMBIO DEL TUBO DE GRAFITO EN EL HORNO

El horno cuenta con una palanca que se puede mover lateralmente con lo cual se tiene acceso al compartimiento del tubo, éste se debe retirar y/o colocar con un gancho especial, además no se debe tocar con las manos. El tubo mide 2 cm de largo por 0.5 cm de diámetro interno y un orificio central que deberá orientarse hacia arriba dentro del horno. Finalmente se cierra el horno con la palanca, no sin antes asegurarse que el orificio del tubo quede en la parte central del orificio del horno, tal y como se muestra en la **Fig. IV-5 [7, 13]**.

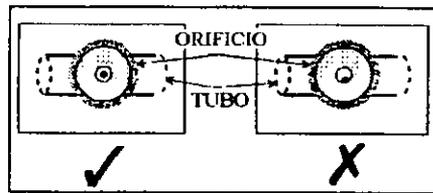


Figura IV - 5. Posición correcta del tubo de grafito en el horno de grafito.

3. REVISIÓN DEL GAS Y AGUA DE ENFRIAMIENTO.

La presión del gas recomendada para este sistema debe estar entre 20 y 29 psig, mientras que la presión máxima permisible es de 50 psig. Si la presión no se encuentra dentro del rango permisible se enviará un mensaje a través del monitor que nos indica la baja presión de gas [12].

Se debe contar con un recipiente lo suficientemente grande (aproximadamente 30 litros) con una bomba de agua sumergible que recircule el agua a través del horno para mantener frío a éste durante el calentamiento del tubo de grafito, ya que dentro del horno se alcanzan altas temperaturas que pueden dañar las partes plásticas del mismo. Si la bomba no esta encendida, se mostrará a través del monitor de la computadora un mensaje que nos indica un flujo bajo del agua de enfriamiento.

SOFTWARE

4.2 SOFTWARE

Una vez que se ha colocado el sistema de atomización correspondiente, la lámpara y todo lo especificado en la parte de instrumentación, se enciende en primer lugar el equipo y posteriormente se enciende la computadora. El equipo que debe estar encendido, dependerá del sistema de atomización a usar.

◆ *Flama.*

SpectrAA-800

◆ *Horno de Grafito.*

SpectrAA-800, GTA-100 y bomba de enfriamiento

◆ *Generador de Vapor Frio e Hidruros.*

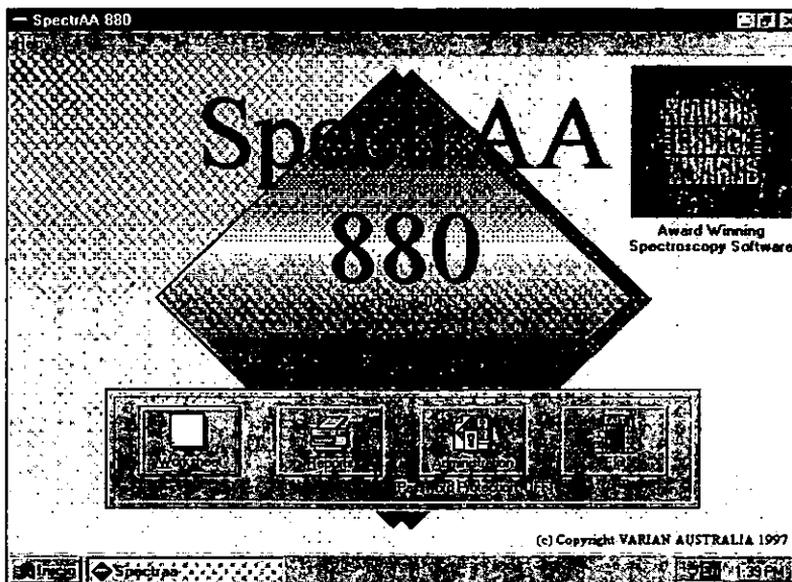
SpectrAA-800 y VGA-77.

El programa que controla el espectrofotómetro de absorción atómica corre bajo ambiente Windows 95, por lo que se requiere de los conocimientos básicos del mismo por parte del analista para su adecuado manejo. El programa se corre al hacer doble clic en el icono marcado como *SpectrAA* o desde el menú inicio como se indica a continuación:

Inicio / Programas / SpectrAA / SpectrAA.

Las ventanas que se muestran más adelante están ordenadas de tal forma que se debe seguir el orden correspondiente, sin omitir alguna de ellas. En algunas ventanas, se denotará delante del número de la ventana el sistema de atomización a que se refiera la misma, la cual será única y exclusivamente para el sistema de atomización en cuestión. Para el caso en que no se especifique el sistema de atomización, indica que la ventana corresponde a los tres sistemas de atomización (*Flama, Horno de Grafito y Generador de Vapor Frio e Hidruros*).

VENTANA 1



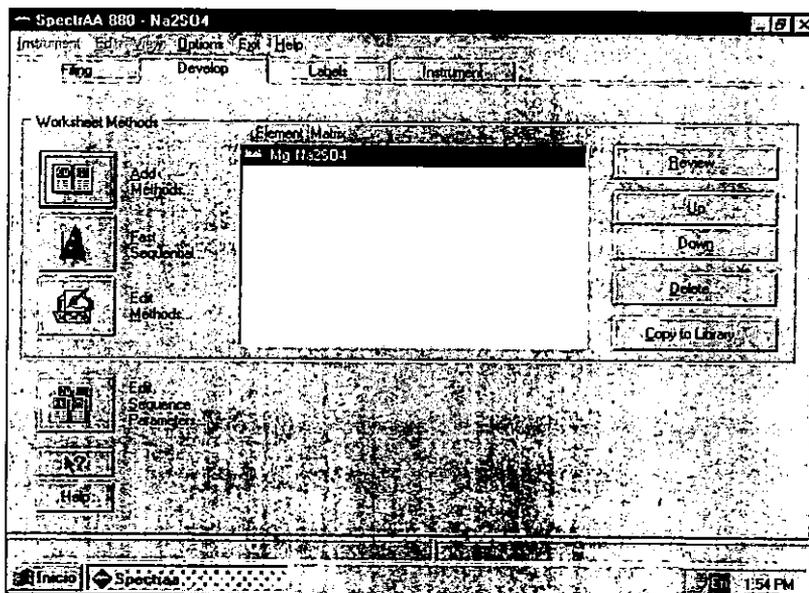
Esta es la primera ventana que se presenta al iniciar el programa. El icono *Worksheet* que se observa en esta ventana es el más importante, ya que a partir de él se desarrollará completamente el análisis por esta técnica instrumental. El icono *Reports*, como su nombre lo indica, se utiliza para la salida de datos y gráficas hacia una impresora o un archivo. El icono *Administration* sirve para proteger la información referente a los análisis realizados. Por último, el icono *Exit* indica la salida del programa.

Al dar un clic en la primera opción (*Worksheet*) se muestra un cuadro en el monitor donde aparecen las siguientes opciones:

- ◆ *New...* : Crear un nuevo método.
- ◆ *New from...* : Crear un nuevo método a partir de uno ya existente.
- ◆ *Open...* : Abrir un método ya existente.

Para crear un nuevo método, se elige la primera opción. Posteriormente aparece otro cuadro en el cual se requiere introducir la siguiente información: Nombre del análisis, nombre del analista y número de muestras por analizar.

VENTANA 2



Aquí se muestra la ventana a partir de la cual se desarrollará completamente el análisis por absorción atómica. El procedimiento es el siguiente:

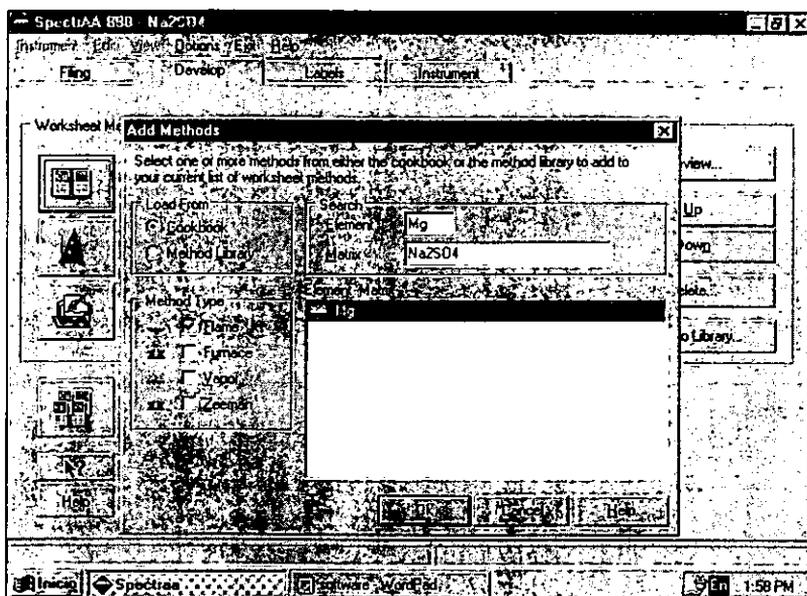
Desarrollar lo incluido en cada ficha antes de pasar a la siguiente: 1° *Develop*, 2° *Labels* y 3° *Instrument*.

En el caso de la ficha actual (*Develop*), el orden de seguimiento es el siguiente:

- 1° *Add Methods...* Elección de los elementos por analizar, así como sistema de atomización.
- 2° *Edit Methods...* Establecimiento de los parámetros analíticos para cada elemento.
- 3° *Edit Sequence Parameters*. Se establecen condiciones como el orden en que se leerán cada uno de los métodos; así como hacia donde se enviarán los resultados.

Al elegir la primera opción haciendo clic en el botón *Add Methods*, aparecerá la ventana 3.

VENTANA 3



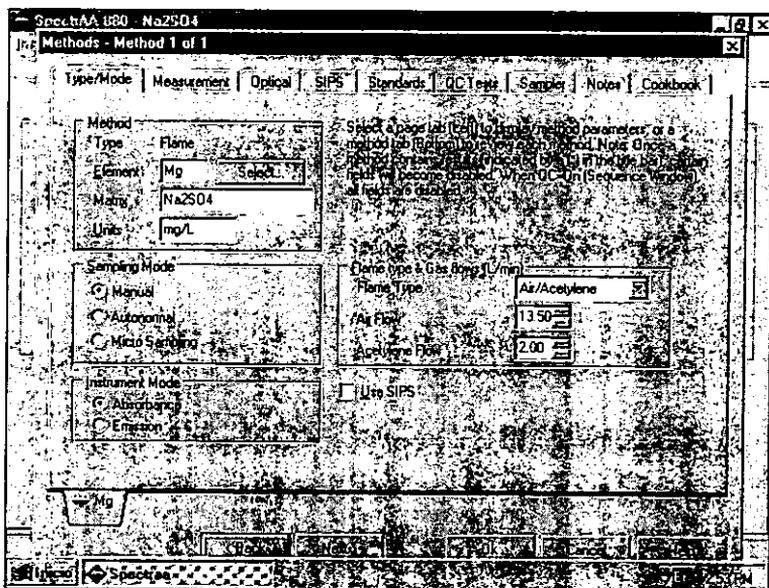
Aquí vamos a seleccionar el(los) elemento(s) y la matriz de la muestra que queremos analizar, eligiendo además para cada uno de ellos el sistema de atomización a usar.

Si para el elemento que se quiere analizar se ha hecho un método con anterioridad, éste se podrá cargar de los métodos guardados en la librería. Para cargar un método hay que seleccionar *Method Library* en la ventana actual.

NOTA 1: La matriz que se especifica en esta ventana no tiene que ver con los parámetros del método, únicamente es una extensión al nombre para identificar las muestras a las que se les hizo el análisis.

NOTA 2: En los tipos de método de esta ventana, concretamente Furnace y Zeeman pertenecen al mismo sistema de atomización (*Horno de Grafito*). La diferencia estriba en que para el primero de ellos se utiliza un corrector de fondo con lámpara de Deuterio, mientras que el segundo, es un corrector de fondo que utiliza un campo magnético. Ambos se utilizan para eliminar interferencias químicas.

VENTANA 4/1 FLAMA Y GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS.



Esta ventana aparece al dar un clic en el icono *Edit Methods...* (ver VENTANA 2), en ésta aparecen nueve fichas que se irán mostrando progresivamente.

En esta ventana se vuelve a escribir el elemento y la matriz de la muestra a analizar. Las unidades de concentración las da el instrumento por "default", las cuales dependerán del sistema de atomización a usar.

En el modo de toma de muestras (*Sampling Mode*), se deberá elegir el modo manual. En el caso que se cuente con automuestreador se utilizará cualquiera de las otras dos opciones.

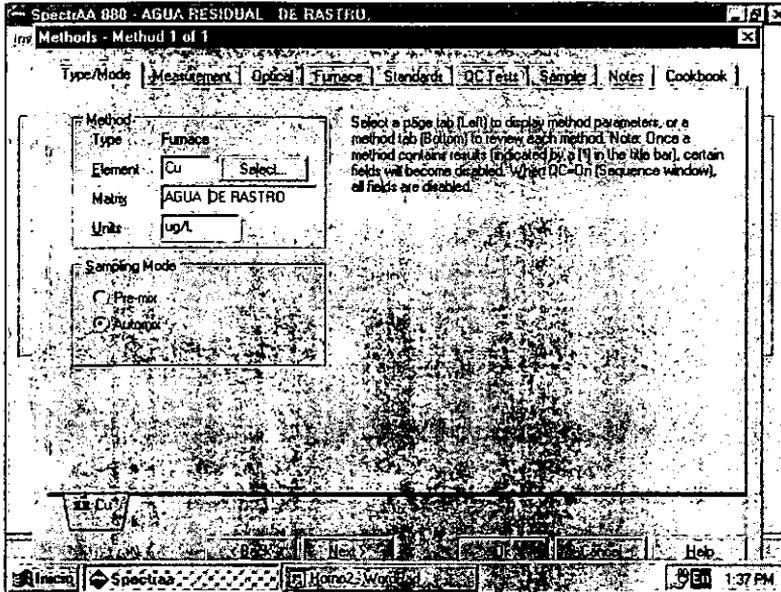
El tipo de flama y los flujos de los gases de combustión los da el instrumento por "default".

En el caso de que sea necesario cambiar la estequiometría de la flama para corregir alguna interferencia química, no será necesario cambiarla aquí, ello se hará a la hora de optimizar el instrumento. (ver VENTANA 16).

En el modo del instrumento (*Instrument mode*) se seleccionará el modo por absorbancia.

La opción *Use SIPS* se mantendrá inactiva. El SIPS es un autodilutor que utiliza el instrumento para preparar los estándares que se especifiquen para el análisis.

VENTANA 4/2 HORNO DE GRAFITO.

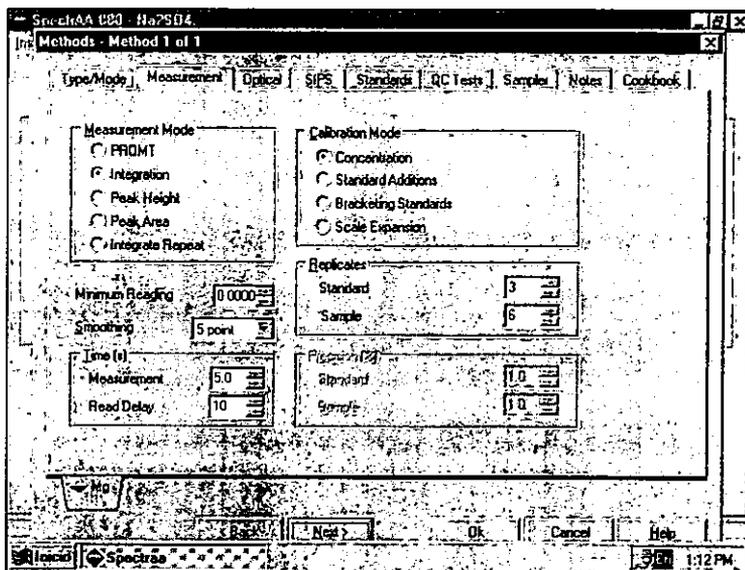


Esta ventana aparece al dar un clic en el icono *Edit Methods...* (ver VENTANA 2), en ésta aparecen nueve fichas que se irán mostrando progresivamente.

En esta ventana se vuelve a escribir el elemento y la matriz de la muestra a analizar. Las unidades de concentración las da el instrumento por "default", las cuales dependerán del sistema de atomización a usar.

En el modo de toma de muestras (*Sampling Mode*) se deberá seleccionar en automezclado (*Automix*) ya que el propio automuestreador prepara los estándares requeridos por el método. En el modo de premezclado (*Pre-mix*), los estándares se deben colocar ya preparados en el automuestreador.

VENTANA 5



El modo de medición más utilizado por *Flama y Generador de Vapor Frio e Hidruros* es el de integración (*Integration*), aquí una señal de absorbancia continua es promediada sobre un tiempo de medición previamente seleccionado. Para *Horno de Grafito*, el modo de medición recomendado es el de altura del pico (*Peak Height*).

El modo de calibración más usado por estas técnicas de atomización es el de concentración. En éste se miden varios estándares de diferente concentración, incluyendo un blanco.

Replicates: Aquí se especifica el número de lecturas que se tomarán tanto para los estándares como para las muestras.

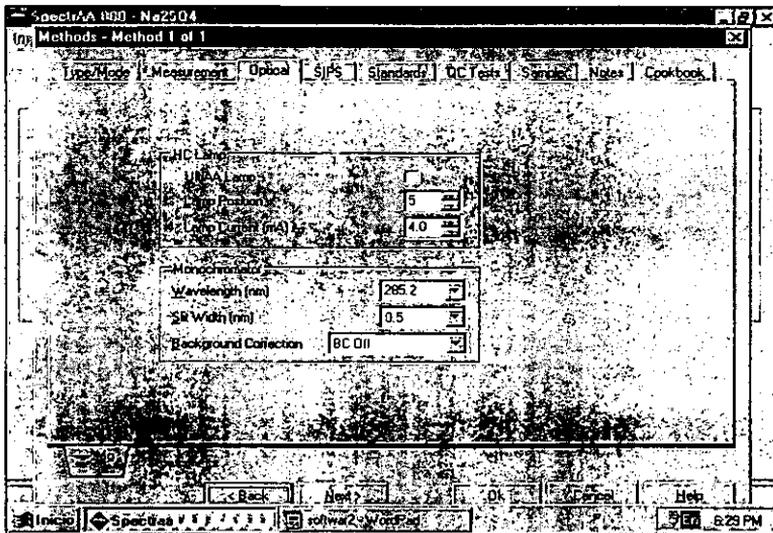
Minimum Reading: Si la lectura de la primera réplica para la solución leída es menor que la lectura mínima especificada, el instrumento saltará a la siguiente solución.

Smoothing: Sirve para suavizar las curvas de calibración, sobretodo de aquellas que no se comportan como líneas rectas.

Time Measurement: Tiempo de medición para cada lectura o réplica.

Time Read Delay: Tiempo de espera, antes de tomar la primera lectura.

VENTANA 6



Ultra Lamp: Son lámparas que operan con una fuente de poder externa y ofrecen un mejor rendimiento que las lámparas de cátodo hueco normales (HCL).

Lamp Position: El *SpectrAA-800* cuenta con una torre giratoria que soporta hasta ocho lámparas. Aquí se deberá anotar la posición donde se encuentra la misma.

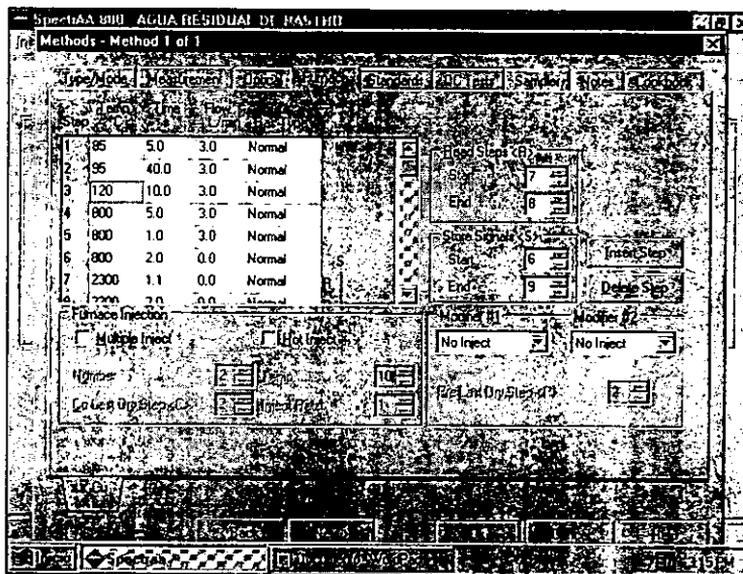
Lamp Current: Es la corriente que necesita la lámpara para que funcione eficientemente, ésta se incrementará con el uso de la lámpara. La lámpara tiene anotada en la base de la misma, la corriente óptima (dada por "default" por el instrumento) y la corriente máxima.

Wavelength: Cada elemento cuenta con una o más señales de emisión (longitudes de onda). En el **Apéndice A** (ver páginas 117-122) se dan la(s) longitud(es) de onda y su(s) respectiva(s) sensibilidad de concentración.

Slit Width: Para cada longitud de onda, corresponde una anchura del *slit*. EL software los da por "default" al cambiar la longitud de onda.

Background Correction: Siempre que se trabaje con *Horno de Grafito* se deberá encender la lámpara de Deuterio (*BC On*). Ocasionalmente se enciende en la *Flama y Generador de Vapor Frío e Hidruros*. Ver el tema de interferencias de fondo (**Capítulo III**, página 53).

VENTANA 7. HORNO DE GRAFITO.



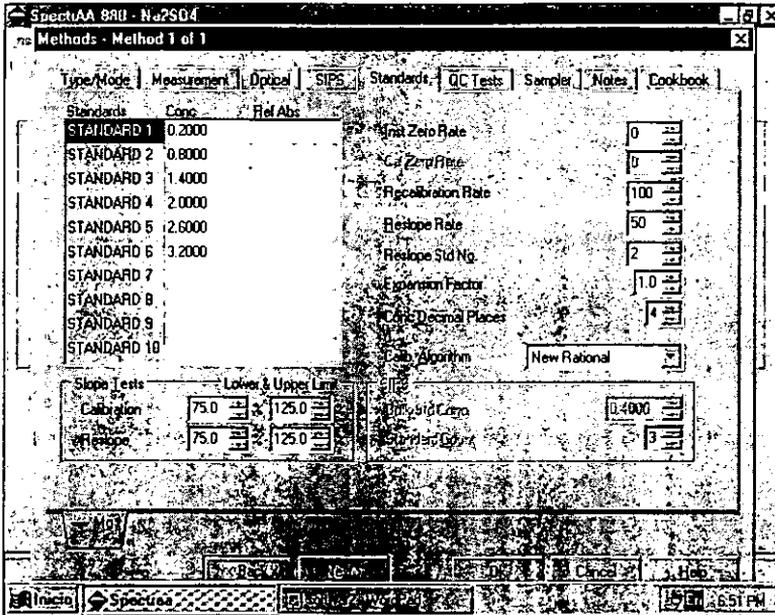
La tabla que se muestra en esta ventana es un programa de atomización, el cual está dado por "default" al iniciar la misma. Los primeros tres pasos constituyen la etapa de secado del disolvente, generalmente agua; del paso 4 al paso 6 corresponde a la etapa de calcinado; mientras que los últimos pasos, 7 a 10, conforman la etapa de atomizado, en esta etapa, incluyendo el último paso de calcinado no debe haber flujo de gas. Para mayor información con respecto al programa de atomización, se puede consultar el **Capítulo II** (ver página 20) donde se refiere a *Horno de Grafito*.

En la parte derecha de la ventana se indican los pasos donde el instrumento detectará la altura del pico, que deberá ser en la etapa de atomizado. También se dan los pasos de los cuales se mostrarán las señales analítica y de fondo en el monitor.

En la parte inferior de la ventana aparecen las condiciones para el caso que se quiera inyectar más de un modificador y/o inyectar en caliente al mismo, especificando la temperatura a la que se debe inyectar éste. Los modificadores se utilizan para el caso en que se quiera corregir alguna interferencia química por una mala definición del pico analítico.

La parte donde se muestran los dos modificadores, se debe especificar para el caso en que se usen, si éstos deberán inyectarse durante (*Co Inject*) o antes (*Pre-inject*) de inyectada la muestra en el tubo de grafito.

VENTANA 8



Aquí se debe anotar las concentraciones de los estándares preparados, recomendándose estadísticamente seis estándares como mínimo para hacer una curva de calibración [6].

Inst Zero Rate: Número de muestras leídas antes de que el instrumento establezca una línea base en el cero de absorbancia.

Recalibration Rate: Número de muestras leídas antes de que el equipo pida los estándares para hacer una recalibración completa del equipo

Reslope Rate: Número de muestras leídas antes de que el equipo pida uno de los estándares para checar la desviación de ese estándar.

Reslope Std No.: Numero del estándar al que se le hará el *Reslop* de la parte anterior.

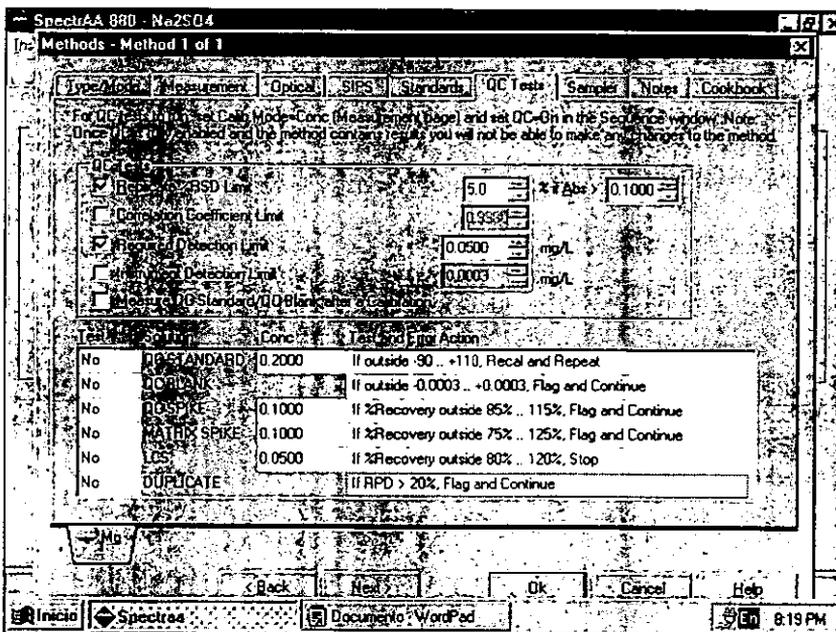
Expansión Factor: Expande la señal de absorbancia por el factor especificado. Este se aplica cuando las absorbancias leídas son muy pequeñas.

Conc Decimal Places: Número de cifras decimales redondeadas por el equipo para la señal de absorbancia medida.

Calib Algorithm: Hay tres algoritmos de calibración, *New Rational*, *Linear Least Squares* y *Quadratic Least Squares*. De éstos, el preferido es el primero, ya que si los puntos de la curva de calibración no tiene una relación lineal, el algoritmo ajustará los puntos a la relación más adecuada para obtener la curva de calibración.

Slope Tests: Son pruebas que controlan el grado de curvatura en la curva de calibración. Es decir, compara cambios hacia arriba o hacia abajo en las pendientes entre pares sucesivos de estándares. La pendiente es medida como la absorbancia por unidad de concentración.

VENTANA 9.



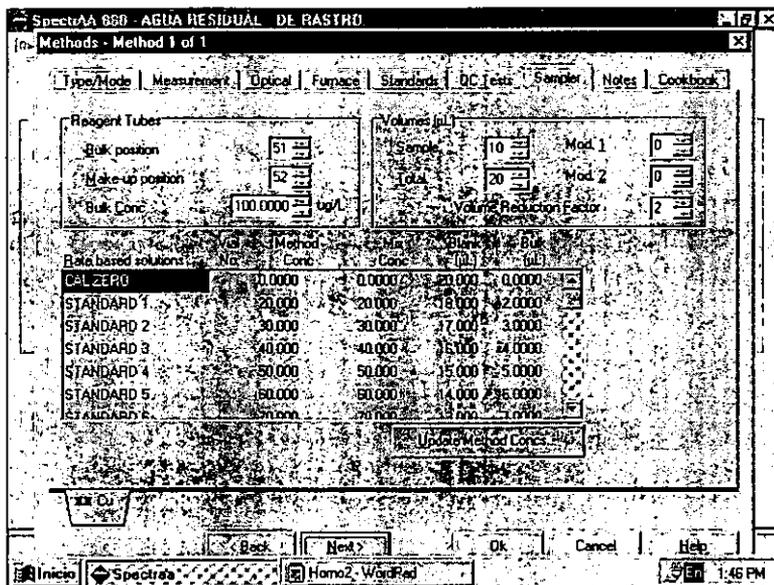
Esta ventana habilita las pruebas de control de calidad (*QC tests*) para los datos analíticos durante un análisis. Aquí se asegura que los resultados analíticos cumplan con los requerimientos establecidos. La segunda tabla sólo estará disponible para el modo de calibración por concentración.

Los modos de detección tanto del instrumento como el requerido, son dados por el proveedor del instrumento (*SpectrAA-800*) y están dados por "default" en el método.

El coeficiente de correlación sólo podrá ser activado cuando se utilice el algoritmo de calibración lineal por mínimos cuadrados (*Linear Least Squares*).

La siguiente ficha (*Sampler*), sólo aparecerá para *Horno de Grafito* del cual se cuenta con automuestreador.

VENTANA 10. HORNO DE GRAFITO.



El automuestreador cuenta con 50 viales (lugares donde se colocan las muestras) para muestras y 5 viales donde se colocan: estándar, blanco y modificadores.

Reagent Tubes: Aquí se indica las posiciones donde se colocarán el estándar (*Bulk*) y el blanco (*Make-Up*) en el automuestreador. También se indica la concentración del estándar (*Bulk*).

Volumes: Aquí se indica el volumen total a inyectar y los volúmenes que se tomarán de la muestra; por ejemplo, si se especifican 20 μl de muestra y 30 μl como volumen total, entonces el automuestreador tomará 20 μl de muestra y 10 μl del blanco antes de ser inyectados dentro del tubo de grafito. En el caso que se utilice un modificador químico, también se podrá especificar el volumen del mismo a inyectar.

Volume Reduction Factor: Como su nombre lo indica, es un factor de dilución para aquellas muestras cuyas señales analíticas estén fuera del rango de calibración, esto evita las diluciones por parte del analista. El factor de reducción reduce el volumen de la muestra a tomar, por este factor.

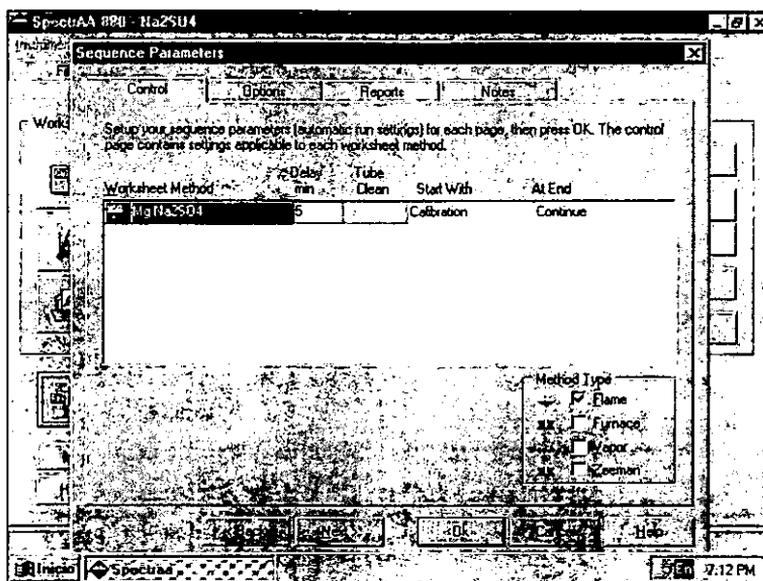
En la tabla inferior de la ventana se muestran dos columnas de estándares, la primera (*Method Conc.*) da las concentraciones que introdujo el analista en la VENTANA 8 y la segunda (*Mix. Conc*) da las concentraciones que puede preparar el automuestreador. También se dan los volúmenes del estándar (*Bulk*) y del blanco (*Make-Up*) que serán tomados por el inyector para preparar los estándares..

En el caso de que las concentraciones del método (*Method Conc.*) y de mezcla (*Mix Conc.*) no sean iguales, debido a que el automuestreador no las pueda preparar, se podrá utilizar la opción *Update Method Concs.* para sobrescribir estas últimas sobre las primeras y así evitar algún error en la preparación de los estándares.

Las últimas dos fichas (*Notes y Cookbook*) son opcionales para el caso en que se desee hacer alguna anotación respecto al método, y en el caso que se quiera consultar la forma de la curva de calibración.

Una vez establecidos los parámetros del método, se presiona el botón *OK* para guardar los mismos. .

VENTANA 11



Esta es la primera ventana que aparece al dar un click en la botón *Edit Sequence Parameters...* (ver VENTANA 2). Aquí se indica el orden en que se hará el análisis.

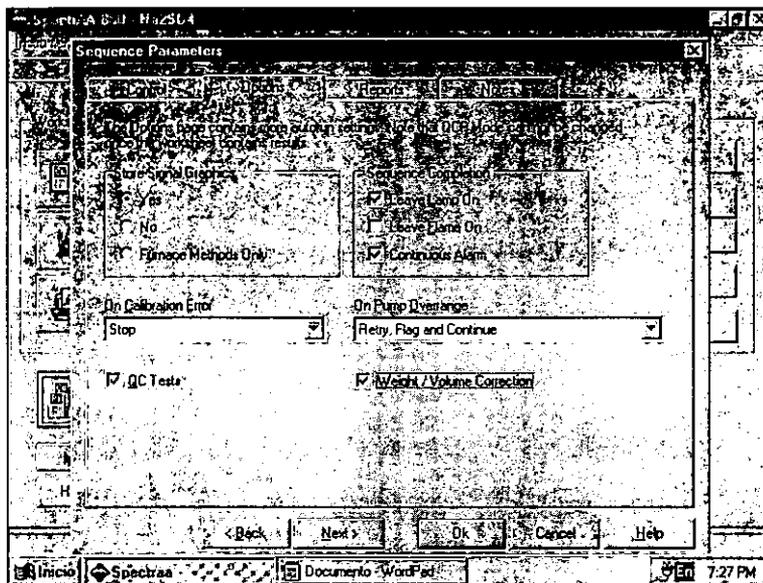
⇒ *Delay min*. Especificar el tiempo de calentamiento de la lámpara antes de empezar el análisis, que debe ser entre 5 y 10 minutos.

⇒ *Tube Clean*. Para el caso del *Horno de Grafito* esta opción estará activada. Aquí se debe especificar si se hace la limpieza del tubo antes de realizar el análisis.

⇒ *Start With*: Al abrir esta persiana, se encuentran las siguientes opciones: *Calibration*, *Restop*, *Cal Zero* y *Solution*. Se debe elegir *Calibration*, ya que para hacer un análisis, se requiere tener primero una curva de calibración a partir de la cual se interpolan las absorbancias de las muestras para encontrar su concentración.

At End. Aquí se encuentran las siguientes opciones: *Continue*, *Pause* y *Stop*. Dependiendo de los métodos que se tengan para la secuencia, será la acción a seguir. Por ejemplo, si hay dos métodos en la secuencia, al completar el análisis del primero, se escoge la opción *Continue* para continuar con el siguiente método.

VENTANA 12



⇒ *Store Signal Graphics*. Aquí se indica si serán guardadas las señales gráficas.

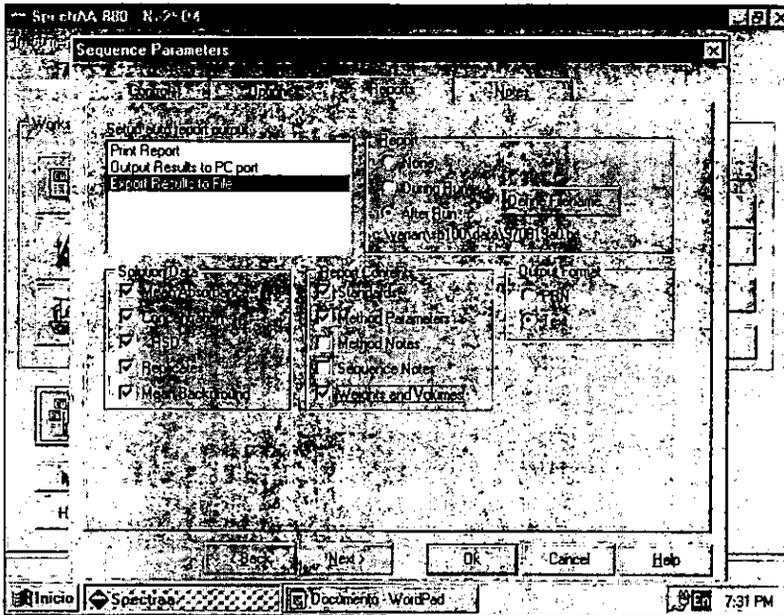
⇒ *Sequence Completion*. Una vez terminada la secuencia se debe apagar la lámpara; no así la flama, ya que se deben aspirar por lo menos 50 ml del disolvente para limpiar el quemador.

⇒ *On Calibration Error*. Al abrir esta persiana se encuentran las siguientes opciones: *Stop*, *Continue in Abs.* y *Switch to next Method*. Si la curva no se encuentra dentro de los límites permitidos de error, especificados en la edición del método (ver VENTANAS 8 y 9), entonces el analista podrá tomar las medidas necesarias para su corrección.

⇒ *On Pump Overrange*. Se refiere a la bomba del SIPS, la cual prepara los estándares. Con esta opción se toma la desición de la acción a seguir en caso de alguna falla de la misma.

También en esta ventana se pueden activar la pruebas de control de calidad, especificadas en la edición de los mismos (ver VENTANA 9), y activar la correccion por peso y volumen, que se especifica en la VENTANA 14 (ficha LABELS).

VENTANA 13



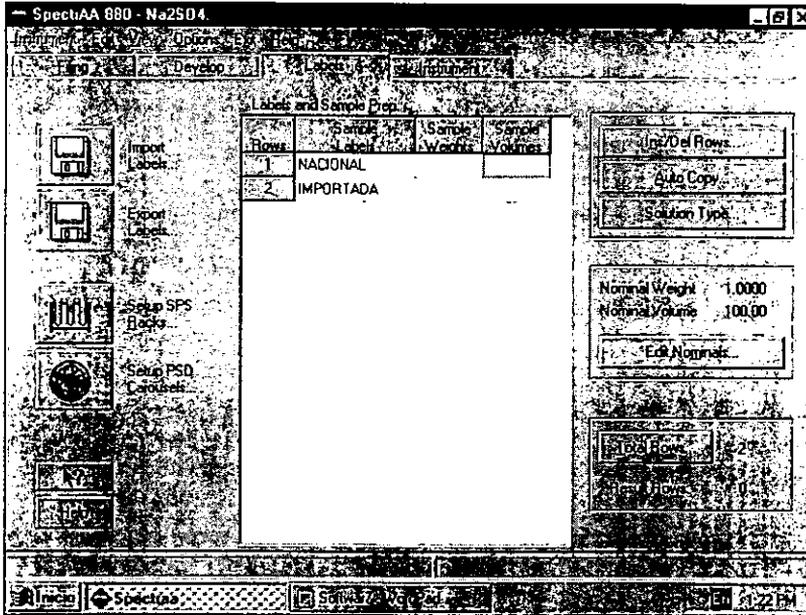
En esta ventana se elige la forma de reportar los resultados, ya sea hacia una impresora, hacia un registrador gráfico o hacia un archivo. También se cuenta con las opciones de hacer el reporte, antes, durante o después de hacer el análisis.

La última ficha para la edición de los parámetro de la secuencia (*Notes*), es para hacer alguna anotación o aclaración sobre la misma.

Una vez establecidos los parámetros de la secuencia, se pueden guardar los mismos al presionar el botón *Ok*.

Ahora se selecciona la ficha marcada como *Labels* y aparecerá la VENTANA 14.

VENTANA 14

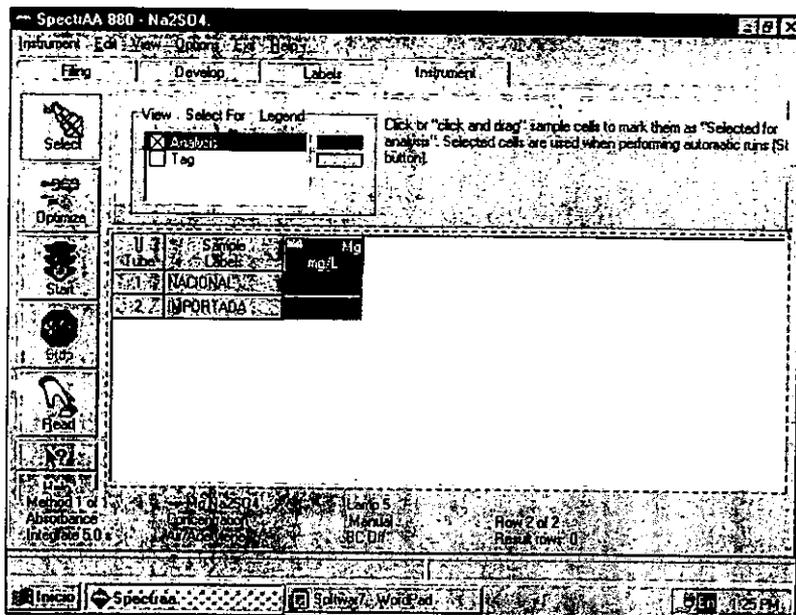


Aquí se etiquetarán todas las muestras que leerá el instrumento. Los *Rows* corresponden a las posiciones de las muestras en el automuestreador para el caso del *Horno de Grafito*. También se pueden hacer correcciones, principalmente por peso; por ejemplo, si el peso deseado para cada una de las muestras es de 0.5000 gramos (*Nominal Weight*), pero el peso real de las muestras (*Sample Weight*) no es exactamente el valor deseado, entonces el instrumento utilizará un factor de corrección para dar la concentración con respecto a un mismo peso (*Nominal Weight*) para todas las muestras.

Aquí también se pueden insertar o borrar etiquetas (*Sample Labels*) con el botón correspondiente (*Ins/Del Rows*).

Se podrá además guardar la etiquetas (*Export Labels*) para utilizarlas en posteriores análisis, éstas se cargarán con el botón *Import Labels*. Sobre todo cuando se hagan análisis rutinarios.

VENTANA 15

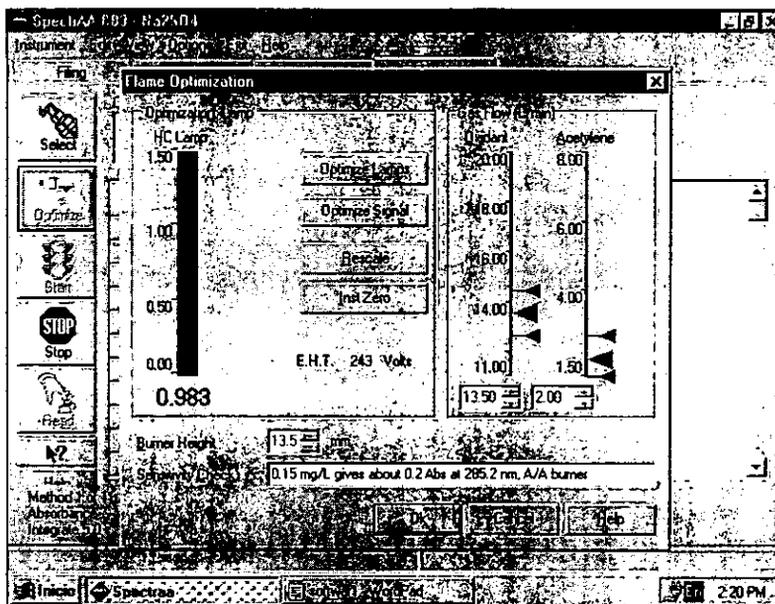


Esta ventana aparece al seleccionar la ficha *Instrument*. Aquí es donde finalmente se hace el análisis. Sin embargo, antes de empezar a correr la secuencia o hacer las correcciones necesarias, se deben marcar las muestras que serán leídas y más importante aún, optimizar el instrumento.

Para marcar las muestras se debe seleccionar el botón *Select*, para posteriormente seleccionar con el puntero del mouse los cuadros que se encuentran por debajo del cuadro que representa el elemento a analizar. Posteriormente se desactiva el botón *Select*.

Para optimizar el instrumento se debe seleccionar el botón *Optimize*. Enseguida aparecerá un mensaje en donde se nos recuerda si está colocada la lámpara en la torre de lámparas, apareciendo así la VENTANA 16.

VENTANA 16



Aquí se hará la optimización de los siguientes partes en el orden correspondiente:

⇒ Lámparas. Para el caso del *Horno de Grafito*, la optimización de las lámparas se deberá hacer antes y después de colocado el horno.

La base donde se encuentra montada la lámpara cuenta con dos tornillos que sirven para alinear el haz de luz, éstos se deberán mover uno por uno, hasta que la barra de la señal de la lámpara (*HC Lamp*) se llene completamente o hasta que se vea la máxima señal, momento en el cual se hará una reescala (presionando el botón *Rescale*), se repetirá la misma operación hasta que ya no aumente más la señal. Por último, se anotará el valor *E.H.T.*, que es el voltaje del fotomultiplicador, éste será cada vez menor a medida que se presione el botón *Rescale*. Con el tiempo, el voltaje del fotomultiplicador aumentará debido al uso de la lámpara. En el caso que se utilice lámpara de Deuterio como corrector de fondo, se deberá seleccionar el botón correspondiente y la optimización se hará siguiendo el mismo procedimiento que para la lámpara de cátodo hueco. Dicha lámpara se encuentra

colocada dentro del compartimiento de la torre de lámparas, justamente delante de la torreta de lámparas de cátodo hueco como se muestra en la Fig. IV-6.

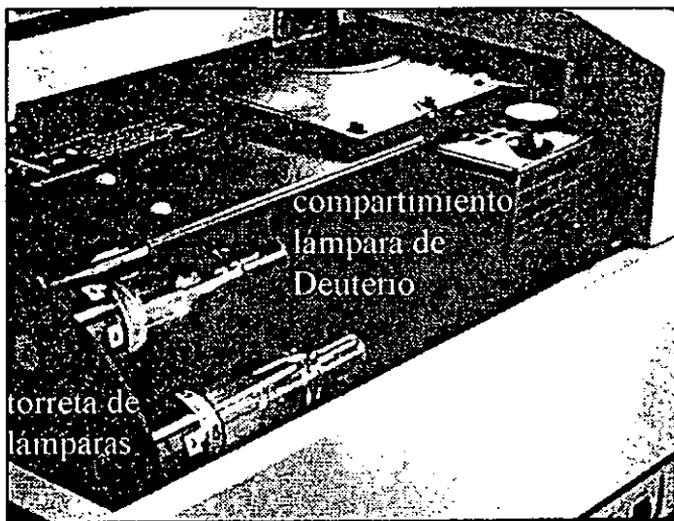


Figura IV - 6. Compartimiento de lámparas.

⇒Horno de Grafito. Una vez optimizadas las lámparas, se debe colocar el horno como se menciona en la parte de instrumentación del manual. Posteriormente se deberá ajustar la altura del horno y la posición adentro/afuera (ver Fig. IV-2, página 65) hasta observar la máxima señal de la lámpara de cátodo hueco en la barra correspondiente. Finalmente se presiona el botón *Rescale* con lo cual queda optimizado el horno.

⇒Quemador (sólo para *Flama* y *Generador de Vapor Frio e Hidruros*). La ranura del quemador se debe alinear paralelamente con el haz de luz, para ésto se utiliza una tarjeta marcada con una línea perpendicular a la ranura del quemador como se muestra en la Fig. IV-7. En la ventana se muestra el controlador de la altura del quemador, un controlador manual se encuentra justo a un lado de la cámara de atomizado y también se cuenta con un controlador para mover al quemador adentro/afuera (ver Fig. IV-2, página 65). El

quemador cuenta además con una palanca con la cual se puede girar el mismo, ver Capítulo II (Fig. II-2).

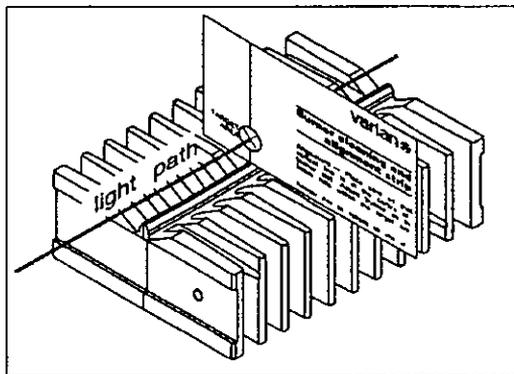


Figura IV - 7. Alineación del Quemador.

⇒Celda de cuarzo (sólo para *Generador de Vapor Frio e Hidruros*). El quemador cuenta con apoyos en los estaremos del mismo donde debe ir colocada la celda de cuarzo, la cual esta montada en un soporte especial como se ve en la Fig. IV-8 y conectada con una manguera hacia la salida de vapor del separador gas-líquido colocado en el módulo VGA-77 (ver Fig. IV-3, página 67). Una vez colocada la celda, se debe mover el quemador como ya se mencionó, hasta observar el máximo valor en la barra de la señal de la lámpara. Finalmente se presiona el botón *Rescale* con lo cual queda optimizado el quemador con la celda.

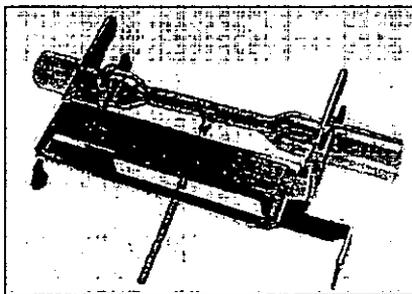


Figura IV - 8. Celda de Cuarzo.

⇒ Señal (sólo para *Flama y Generador de Vapor Frío e Hidruros*). Al activar el botón *Optimize Signal* aparecerá una barra la cual mostrará la señal de absorbancia detectada por el instrumento. Como no hay nada que absorba, la señal observada debe ser de cero, en caso contrario, se presiona el botón *Inst Zero* que ajustar la señal a cero de absorbancia.

El siguiente paso es encender la flama con el botón rojo de Ignición (ver Fig. IV-2, página 65) y aspirar por lo menos 50 ml de disolvente (agua) antes de aspirar el analito. Mientras se aspira el disolvente, se puede ir ajustando el flujo del mismo (6 a 8 ml por minuto, para muestras acuosas). El flujo se ajusta con una tuerca colocada en el venturi y con ayuda de una probeta de 10 ml. Finalmente, se vuelve a presionar el botón *Inst Zero* con el disolvente aspirándose en caso de que la señal se haya desviado del cero. En este momento se pueden verificar las absorbancias del blanco y de las muestras. Para el caso del blanco, si la señal es significativa, el analista tomará la decisión de usarlo o volver a preparar el blanco con reactivos más puros. Para el caso de las muestras, verificar si éstas tiene una absorbancia significativa capaz de ser detectada por el instrumento y en caso contrario buscar una longitud de onda más sensible.

La flama únicamente se encenderá para *Generador de Hidruros*, ya que para *Generador de Vapor* (análisis de mercurio) se obtienen los átomos libres que son volátiles a temperatura ambiente. Antes de prender la flama se debe mover la celda sujetándola por el soporte de la misma, el cual gira libremente en los soportes, hasta que quede libre la ranura del quemador (aproximadamente 45° de inclinación). De esta forma se puede encender la flama, colocando lentamente la celda en su lugar una vez encendida ésta.

⇒ Esfera de impacto (sólo para *Flama*): Justo debajo del venturi hay un tornillo que controla la posición de la esfera de impacto. Para optimizar ésta, se debe aspirar el estándar de mayor concentración mientras se mueve la posición de la esfera hasta observar la máxima señal de absorbancia del estándar, de este modo queda optimizada la esfera de impacto.

⇒ Flama. Para optimizar la flama se debe variar el flujo de los gases con uno de los estándares aspirándose, hasta observar la máxima absorbancia en la señal analítica, de esta

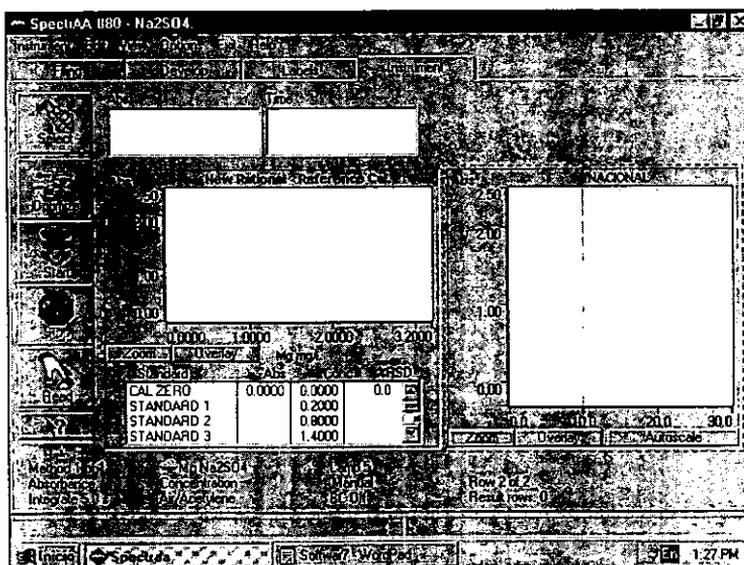
forma queda optimizada la flama. Para el caso de *Generación de Hidruros* no se deben ajustar los flujos de los gases de combustión, ya que se puede dañar la celda de cuarzo. Se puede consultar también el **Capítulo II** (ver Fig. II-4, página 16) para ver los tipos de flama.

Después de seguir los pasos anteriores se vuelve a dar un *Instr Zero* para tener una línea base en el cero de absorbancia, de esta forma el instrumento queda optimizado y listo para hacer el análisis.

Al final de la optimización, se presiona el botón *OK* para abandonar la ventana de optimización. Enseguida aparecerá un pequeño recuadro en el cual se presionará el botón *Cancel* para finalmente aparecer la ventana que se muestra en la siguiente página.

Una vez editados los parámetros de los métodos y de la secuencia, además de optimizado el instrumento, queda todo listo para comenzar el análisis.

VENTANA 17



SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA.

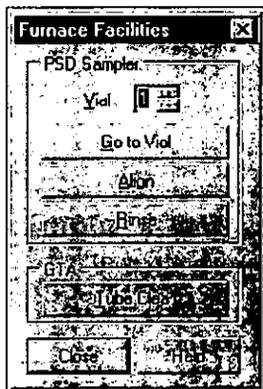
- a) Antes de iniciar el análisis, se deben tener preparados los estándares, el blanco y un vaso de precipitado con agua desionizada, éste último para enjuagar el capilar al pasar el mismo de una solución a otra.
- b) Se prende la flama y se coloca el capilar en el vaso con agua desionizada.
- c) Para iniciar la secuencia, se debe presionar el botón *Start* con lo cual el instrumento espera el tiempo especificado por el analista para calentamiento de la lámpara. Después de pasado este tiempo, el instrumento realiza un *Instr Zero* para tener una línea base en el cero de absorbancia. Finalmente, aparece una pequeña ventana en la que se piden los estándares y las muestras.

SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS.

- a) Antes de iniciar el análisis, se deben tener preparadas las siguientes soluciones: estándares, blanco, agente reductor y ácido como se especifica en el **Apéndice C** (ver página 131). Además se debe contar con un vaso de precipitado con agua desionizada para enjuagar el capilar al pasar éste de una solución a otra.
- b) Prender la flama para el caso de *Generación de Hidruros*. Antes de prender la flama se debe mover la celda sujetando el soporte de la misma, el cual gira libremente en los soportes, hasta que quede libre la ranura del quemador, aproximadamente 45°. De esta forma se puede prender la flama, colocando lentamente la celda en su lugar. Enseguida se deben colocar los capilares del reductor y del ácido en la solución correspondiente, mientras que el capilar de la muestra se coloca en un vaso con agua desionizada.
- c) Para iniciar la secuencia, se procede de forma similar que para el sistema de atomización por *Flama*.

SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO.

Antes de iniciar la secuencia, se debe asegurar que la inyección de la muestra por el capilar del automuestreador (inyector) al tubo de grafito sea la correcta. Para ello se va al menú *Instrument*, en el comando *Furnace Facilities...*, de donde aparece la siguiente ventana.



El analista se debe colocar unas gafas especiales, ya que tendrá que ver dentro del tubo de grafito la correcta posición del capilar. Para ello se ayudará con un pequeño espejo que viene junto con los accesorios del horno y el cual se fija en el borde derecho del compartimiento del sistema de atomización. Es importante usar las gafas ya que éstas reducen la radiación de las lámparas que puede causar serios daños a la salud del analista.

Alineación. Presionar el botón *Align* que llevará al inyector a la posición número 1 del carrusel montado en el automuestreador. Posteriormente se vuelve a presionar el mismo botón, con lo cual se llevará al inyector al tubo de grafito. Con ayuda del espejo, se verifica que el capilar no toque el fondo y la pared del tubo; para ello, el inyector cuenta con un tornillo que regula la altura del mismo como se muestra en la Fig. IV-9. En caso de que el capilar no quede centrado en el orificio de entrada al tubo, éste se ajusta con dos controles colocados uno en la parte lateral y otro en frente del automuestreador (ver Fig. IV-4, página 69). Como los controles se pueden mover accidentalmente después de hacer el ajuste, se cuenta con un seguro colocado en la parte de abajo del automuestreador, el cual se debe aflojar antes y después de hacer los ajustes necesarios. Una vez colocado en su posición correcta el capilar, se vuelve a presionar el botón *Align* para regresar al inyector a su posición original. Finalmente, se enjuaga el capilar presionado el botón *Rinse* y se hace una limpieza del tubo de grafito con el botón *Tube Clean*. Con esto queda listo el automuestreador.

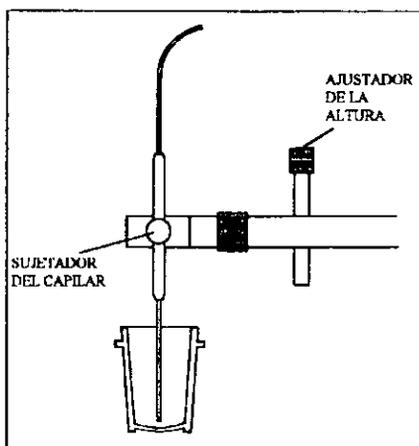


Figura IV - 3. Inyector del automuestreador.

NOTA: Antes de iniciar la secuencia, es muy importante verificar que la señal de la muestra sea un pico bien definido, para ver la forma de un pico bien definido se puede consultar el Capítulo III (ver Fig.-III-1, página 48). En caso de que la señal no sea la de un pico bien definido, se deben hacer los ajustes necesarios en el programa de atomización (ver VENTANA 7) y si aún así no es suficiente, se hará uso de los modificadores químicos. Para la verificación de un pico bien definido no es necesario correr toda la secuencia, únicamente se selecciona alguna de las muestras con el puntero del "mouse" y se presiona el botón *Start GTA* (el botón *Start GTA* aparece en lugar del botón *Read en Flama*, ver VENTANA 17).

Una vez bien definido el pico de la señal de la muestra, se colocan las soluciones en el carrusel del automuestreador: estándar, blanco, muestras y modificador (en caso de ser necesario). Entonces se inicia automáticamente la secuencia presionado el botón *Start*.

MANTENIMIENTO

4.3 MANTENIMIENTO DEL EQUIPO AL FINALIZAR UN ANÁLISIS

El mantenimiento por parte de un laboratorio de servicio y/o por el usuario, es esencial para mantener el instrumento siempre dentro de especificaciones analíticas del proveedor y en óptimas condiciones de funcionamiento.

El mantenimiento interno del instrumento corresponde al proveedor, el cual cuenta con un laboratorio de servicio.

El mantenimiento provisto por el usuario comprende la revisión continua y/o programada de los componentes del sistema atomizador responsables directos de proporcionar siempre la máxima sensibilidad analítica.

4.3.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA

- ◆ Cámara de atomizado: Después de haber finalizado un análisis se deben aspirar 50 ml de agua como mínimo antes de apagar la flama. Posteriormente se debe desmontar la cámara de atomizado, desarmar la misma y lavar todas sus partes con un cepillo de cerdas finas, usando jabón neutro para ello, enjuagando con agua destilada y agua desionizada; por último, se deben secar todas las piezas. Esto evita el deterioro de la cámara por residuos ácidos que pudieran quedar en la misma.
- ◆ Quemador: Es muy importante lavar el quemador con un escobillón o cepillo de cerdas finas, en la parte interna y en la ranura por donde salen los gases de combustión, usando

para ello jabón neutro y agua caliente. Ésto evita el acumulamiento de residuos difíciles de remover como sales y hollín.

- ◆ Lámparas de Cátodo Hueco (HCL): Éstas se pueden dejar montadas en la torre de lámparas, sobre todo si son usadas en análisis rutinarios, evitando así tener que calibrarlas cada vez que se realizan los mismos.
- ◆ Gases de combustión: Se deben cerrar las válvulas de paso de los gases hacia el instrumento y de los tanques.

4.3.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO

- ◆ Agua de enfriamiento. Es muy importante cambiar periódicamente el agua de enfriamiento ya que con el tiempo se forman residuos, los cuales se depositan en el sistema interno de mangueras y dentro del horno. También se debe utilizar agua con contenido mínimo en sales, las cuales también se depositan dentro del horno, disminuyendo la eficiencia de enfriamiento. Este mantenimiento es muy importante, ya que prolonga la vida del horno de grafito.
- ◆ Automuestreador y Horno de Grafito. El automuestreador se debe desmontar del instrumento, colocarlo en su soporte (sobre el GTA-100) y cubrirlo contra el polvo, esto evita el acumulamiento del mismo.

4.3.3 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERACIÓN DE VAPOR FRÍO E HIDRURROS.

- ◆ VGA-77. Después de terminado un análisis, se debe aspirar una solución de HNO_3 diluido y al final una solución de agua desionizada. En el caso de contaminación por yoduro, debe lavarse el sistema de mangueras con una solución de tiosulfato de sodio al 1% y agua desionizada de 5 a 10 minutos. Las mangueras deberán mantenerse libres de agua y desmontarse de la bomba peristáltica para evitar el deterioro de las mismas.
- ◆ Celda de Cuarzo. La celda de cuarzo debe manejarse con cuidado ya que es frágil y se puede romper muy fácilmente. Debe ser limpiada siempre que se observe contaminación por depósito de sales en la misma o cuando no se utilice durante períodos prolongados de tiempo. El procedimiento de limpieza de la celda consiste en sumergirla en HNO_3 diluido durante 30 minutos, enjuagar con agua desionizada, secar y guardar en un lugar libre de polvo. Cuando este contaminada por KI, se debe sumergir en una solución de NaOH al 0.5% (p/v) en lugar de HNO_3 diluido.

5. PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental tiene como finalidad mostrar la aplicación de los sistemas de atomización utilizados en la espectrofotometría de absorción atómica. En esta parte también se da a conocer la forma en la que el *software* procesa los datos medidos en el instrumento, y los muestra al analista a través de la creación de un reporte hacia un archivo.

Igualmente que como se ha venido haciendo en capítulos anteriores, se hará una división de los sistemas de atomización.

5.1 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR FLAMA

Para este sistema de atomización se analizó magnesio de dos muestras de Na_2SO_4 anhidro, de productores distintos. Las muestras se secaron en una estufa eléctrica a 125°C y se enfriaron en un desecador hasta peso constante [2]. El peso de cada una de las muestras tomadas fue de 0.5000 gramos y fueron aforadas con agua desionizada a 100 ml.

Antes de preparar los estándares, se consultó el **Apéndice B (INTERFERENCIAS EN FLAMA, ver páginas 123-127)** para encontrar posibles interferencias en el análisis de magnesio. Ahí no se reportan interferencias por sodio o sulfato, principales componentes de la matriz, sobre el magnesio. Puesto que no hubo interferencias por la matriz, se prepararon los estándares con agua desionizada a partir de una solución patrón de 1000 mg/l, las concentraciones de estas fueron las siguientes: 0.7336, 1.467, 2.203, 2.934, 3.668, 4.402, 5.135 y 5.869, todas en mg/l. El blanco fue simplemente agua desionizada.

Los resultados que se muestran a continuación, son los obtenidos al crear un reporte en código ASCII o en modo de texto, para poder ser leídos en un procesador de textos.

Data Set Name is Na2SO4

Operator	FERNANDO NONATO N.
Autorun Date	07-12-1997 15:22:39
Correction	None
METHOD 20	Na2SO4
Element	Mg
Instrument Mode	Absorbance
Instrument Type	Flame
Calibration Mode	Concentration
Calibration Algorithm	New Rational
Measurement Mode	Integration
Sampling Mode	Manual
SIPS Support	None
Lamp Position	5
Lamp Current	4.0
Slit Width	0.5
Slit Height	Normal
Wavelength	285.2
Flame Type	Air Acetylene
Fuel Flow Rate	2.01
Oxidant Flow Rate	13.29
EHT	239
Read Delay	5
Measurement Time	5.0
Minimum Reading	0.000
Replicates Standard	3
Replicates Sample	6
Background Correction	Off
Recalibration Rate	100
Reslope Rate	50
Reslope Standard	1
Standard 1 concentration	0.734
Standard 2 concentration	1.467
Standard 3 concentration	2.201
Standard 4 concentration	2.934
Standard 5 concentration	3.668
Standard 6 concentration	4.402
Standard 7 concentration	5.135
Standard 8 concentration	5.869
Smoothing	5 Point
Expansion Factor	1.0
QC Protocol	On

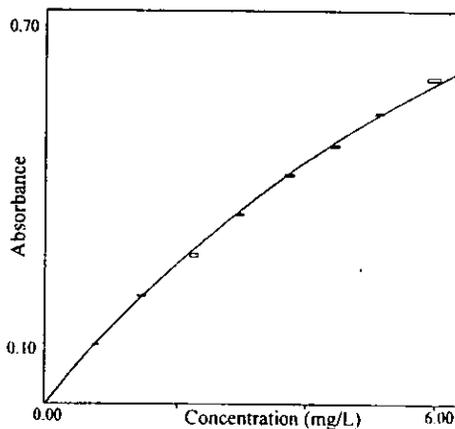
Solution	Conc . mg/L	%RSD	Mean Abs	Reading		
CAL ZERO	0.0000	31.2	-0.0004	-0.0004	-0.0003	-0.0005
STANDARD 1	0.7336	1.3	0.1082	0.1098	0.1074	0.1073
STANDARD 2	1.467	0.4	0.2018	0.2027	0.2012	0.2016
STANDARD 3	2.201	1.0	0.2760	0.2777	0.2729	0.2774
STANDARD 4	2.934	0.1	0.3517	0.3513	0.3517	0.3521
STANDARD 5	3.668	0.6	0.4250	0.4221	0.4265	0.4263
STANDARD 6	4.402	0.3	0.4795	0.4813	0.4784	0.4789
STANDARD 7	5.135	0.1	0.5397	0.5396	0.5406	0.5390
STANDARD 8	5.869	0.5	0.6044	0.6039	0.6017	0.6075

Integration
(New Rational)

CHISQ = 0.0015
-0.0020 -0.0020 0.0070 0.0058 -0.0005
0.0056 0.0006 -0.0138

Solution	Conc . mg/L	%RSD	Mean Abs	Readings		
NACIONAL	5.247	0.2	0.5484	0.5484	0.5473	0.5492
				0.5466	0.5480	0.5498
IMPORTADA	0.6932	0.3	0.1007	0.1004	0.1010	0.1003
				0.1007	0.1005	0.1011

La siguiente gráfica muestra la curva de calibración obtenida para este método.



Principal objetivo por el que trabaja el analista; es decir, un análisis cuantitativo.

5.2 SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR GENERADOR DE VAPOR FRÍO

Para este sistema de atomización se determinó mercurio en muestras de pescado de la laguna de Zumpango, el número de las mismas fue de 30. La siguiente tabla da las cantidades pesadas (en peso seco) de cada una de las muestras de pescado analizadas.

PESO DE LAS MUESTRAS DE PESCADO (gramos)		
pez1 = 0.5343	pez11 = 0.4980	pez21 = 0.5317
pez2 = 0.4907	pez12 = 0.4962	pez22 = 0.4971
pez3 = 0.5251	pez13 = 0.5059	pez23 = 0.5107
pez4 = 0.4997	pez14 = 0.4944	pez24 = 0.5048
pez5 = 0.5074	pez15 = 0.5071	pez25 = 0.5081
pez6 = 0.5072	pez16 = 0.4943	pez26 = 0.5202
pez7 = 0.5012	pez17 = 0.4918	pez27 = 0.5054
pez8 = 0.5137	pez18 = 0.5002	pez28 = 0.5080
pez9 = 0.4699	pez19 = 0.5023	pez29 = 0.4886
pez10 = 0.5069	pez20 = 0.4977	pez30 = 0.5070

La preparación de las muestras y estándares fue la siguiente:

DIGESTIÓN DE LAS MUESTRAS.

Para la digestión de la muestras se utilizó un horno de microondas. Se usó el programa de digestión que recomienda el mismo fabricante del horno el cual consiste en pesar aproximadamente 0.5 gramos de muestra en el vaso de digestión, adicionar 10 ml de agua desionizada y 10 ml de HNO₃ concentrado. Las condiciones de digestión del programa

fueron: llevar las muestras de la temperatura ambiente a una temperatura de 170° C en un tiempo de 10 minutos, y esta misma temperatura mantenerla durante 15 minutos.

Una vez que las muestras se enfriaron hasta la temperatura ambiente, por medio de una corriente de aire, la solución digerida de cada uno de ellos se aforó a 50 ml con agua desionizada.

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y ESTÁNDARES.

De las soluciones preparadas en la parte anterior, se tomó 25 ml de cada una de ellas y se agregaron en matraces volumétricos de 50 ml; además, de acuerdo con la preparación de las muestras y estándares para *Generador de Vapor e Hidruros* (ver Apéndice C, página 131), se les agregó también 5 ml de HNO₃ al 50% y 1 ml de K₂Cr₂O₇ al 1% (p/v), aforándose con agua desionizada.

La preparación de los estándares y blanco fue igual que las muestras, exceptuando la adición de muestra. Los estándares se prepararon a partir de una solución patrón de 1000 mg/l.

Los resultados que se muestran a continuación, son los obtenidos al crear un reporte en código ASCII o en modo de texto, para poder ser leídos en cualquier procesador de textos.

Data Set Name is pez Hg

Varian SpectrAA 800 After Run Report	
Operator	FERNANDO NONATO N.
Autorun Date	07-16-1997 12:57:35
Correction	Weight
METHOD 23	pez
Element	Hg
Instrument Mode	Absorbance
Instrument Type	Vapor

Calibration Mode	Concentration
Calibration Algorithm	New Rational
Measurement Mode	Integration
Sampling Mode	Manual
Lamp Position	3
Lamp Current	4.0
Slit Width	0.5
Slit Height	Normal
Wavelength	253.7
Atomiser Type	Cold Vapour
EHT	349
Read Delay	40
Measurement Time	5.0
Minimum Reading	0.000
Replicates All	3
Background Correction	Off
Recalibration Rate	100
Reslope Rate	50
Reslope Standard	2
Standard 1 concentration	3.006
Standard 2 concentration	6.013
Standard 3 concentration	9.019
Standard 4 concentration	12.025
Standard 5 concentration	15.031
Standard 6 concentration	18.038
Smoothing	5 Point
Expansion Factor	1.0
QC Protocol	Off

Solution	Conc. µg/L	%RSD	Mean Abs	Reading		
CAL ZERO	0.0000	1.1	0.0131	0.0131	0.0132	0.0129
STANDARD 1	3.006	3.1	0.0338	0.0331	0.0333	0.0350
STANDARD 2	6.013	1.0	0.0833	0.0825	0.0833	0.0842
STANDARD 3	9.019	2.0	0.1266	0.1239	0.1269	0.1290
STANDARD 4	12.03	0.5	0.1767	0.1768	0.1775	0.1759
STANDARD 5	15.03	1.9	0.2331	0.2282	0.2339	0.2372
STANDARD 6	18.04	1.4	0.2633	0.2591	0.2650	0.2658
Integration (New Rational)	CHISQ = 0.0240					
	0.0034 -0.0055 -0.0042 -0.0054 -0.0076					
	0.0223					

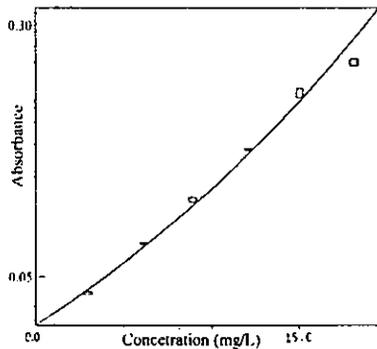
Solution	Conc [*] µg/L	%RSD	Mean Abs	Reading		
pez1	4.758	2.8	0.0649	0.0669	0.0648	0.0632
			Wt. Factor =0.9358			
pez2	4.899	0.6	0.0611	0.0607	0.0614	0.0613
			Wt. Factor =1.019			
pez3	4.217	2.0	0.0560	0.0549	0.0559	0.0571
			Wt. Factor =0.9522			
pez4	OVER	0.5	0.5719	0.5692	0.5713	0.5752
			Wt. Factor =1.001			
pez5	2.925	1.2	0.0367	0.0366	0.0364	0.0372
			Wt. Factor =0.9854			
pez6	4.811	0.3	0.0621	0.0623	0.0620	0.0621
			Wt. Factor =0.9858			
pez7	2.708	2.5	0.0335	0.0331	0.0329	0.0344
			Wt. Factor =0.9976			
pez8	7.870	1.0	0.1081	0.1071	0.1080	0.1092
			Wt. Factor =0.9733			
pez9	6.540	0.6	0.0798	0.0798	0.0793	0.0802
			Wt. Factor =1.064			
pez10	2.474	2.1	0.0308	0.0309	0.0314	0.0301
			Wt. Factor =0.9864			
pez11	2.708	3.4	0.0333	0.0337	0.0320	0.0341
			Wt. Factor =1.004			
pez12	1.901	2.4	0.0230	0.0228	0.0226	0.0236
			Wt. Factor =1.008			
pez13	2.553	1.6	0.0318	0.0313	0.0318	0.0323
			Wt. Factor =0.9883			
pez14	2.189	0.8	0.0265	0.0263	0.0264	0.0267
			Wt. Factor =1.011			
pez15	7.542	0.7	0.1016	0.1009	0.1017	0.1022
			Wt. Factor =0.986			
pez16	4.740	1.5	0.0595	0.0604	0.0595	0.0586
			Wt. Factor =1.012			
pez17	6.364	1.2	0.0814	0.0824	0.0812	0.0805
			Wt. Factor =1.017			
pez18	1.914	0.5	0.0233	0.0232	0.0233	0.0235
			Wt. Factor =0.9996			
pez19	2.467	0.6	0.0305	0.0303	0.0307	0.0304
			Wt. Factor =0.9954			
pez20	2.453	0.6	0.0300	0.0302	0.0300	0.0298

* Principal objetivo por el que trabaja el analista; es decir, un análisis cuantitativo

			Wt. Factor =1.005			
pez21	2.082	1.8	0.0271	0.0268	0.0269	0.0277
			Wt. Factor =0.9404			
pez22	2.149	0.2	0.0261	0.0262	0.0261	0.0261
			Wt. Factor =1.006			
pez23	1.020	4.2	0.0125	0.0121	0.0131	0.0124
			Wt. Factor =0.979			
pez24	0.9816	2.9	0.0119	0.0120	0.0123	0.0116
			Wt. Factor =0.9905			
pez25	2.302	0.9	0.0287	0.0288	0.0289	0.0284
			Wt. Factor =0.9841			
pez26	1.785	0.4	0.0226	0.0226	0.0227	0.0226
			Wt. Factor =0.9612			
pez27	1.165	1.4	0.0142	0.0143	0.0143	0.0140
			Wt. Factor =0.9893			
pez28	1.219	1.7	0.0150	0.0147	0.0151	0.0151
			Wt. Factor =0.9843			
pez29	2.767	1.7	0.0333	0.0329	0.0332	0.0340
			Wt. Factor =1.023			
pez30	2.289	1.0	0.0285	0.0283	0.0288	0.0283
			Wt. Factor =0.9862			

Es importante mencionar que el tejido de pescado no se pudo pesar exactamente a 0.5000 g, por lo que las mediciones de peso se hicieron alrededor de este valor. Es por esto que en los resultados anteriores aparecen factores de corrección de peso, los cuales ajustan las absorbancias y concentraciones de las muestras a una cantidad nominal de muestra.

La siguiente gráfica muestra la curva de calibración obtenida por el instrumento.

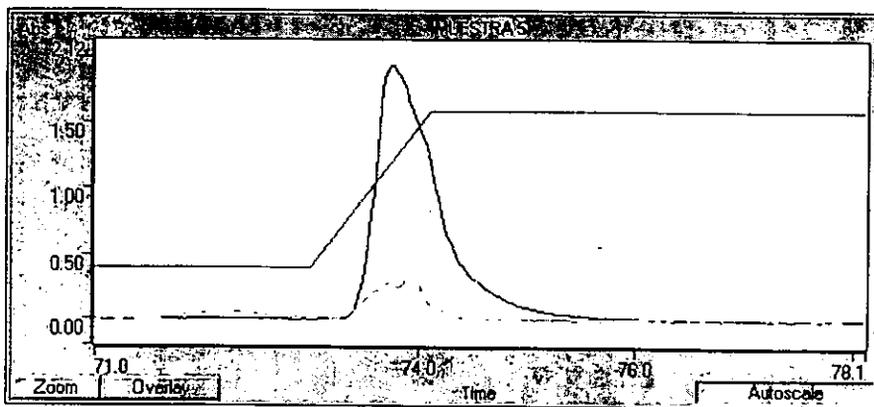


SISTEMA DE ATOMIZACIÓN POR HORNO DE GRAFITO.

El elemento analizado por este sistema fue cobre en una muestra de agua residual de rastro proveniente del rastro "FELIPE REYES FRAGOSO" con domicilio en Morelos No. 50, Coacalco, Edo. de Méx.. La muestra se compone de muestras simples según la norma NOM-067-ECOL-1994. Para un proceso generador de descarga que opera hasta 8 hrs. se requiere de al menos 4 muestras, con un intervalo mínimo de 1hr. y un máximo de 2 hrs. entre la toma de muestras simples. Las muestras fueron tomadas los días 23, 25 y 27 de septiembre de 1997.

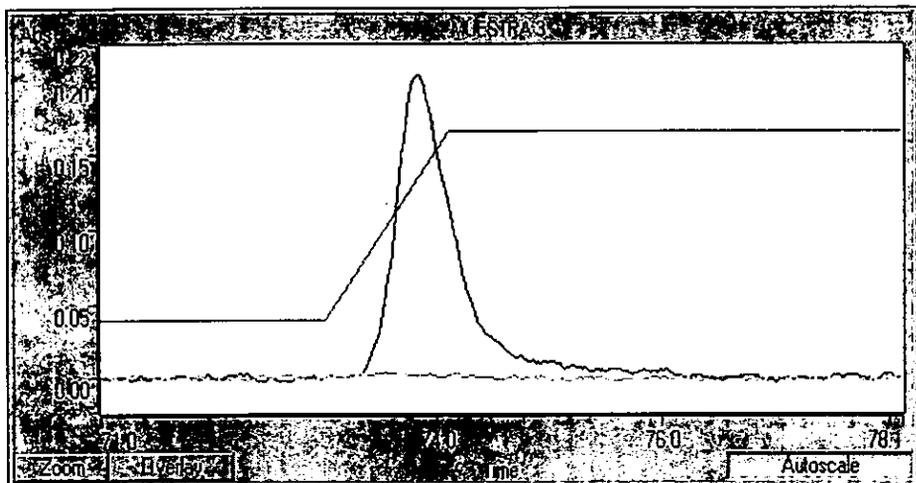
Lo más importante de resaltar en esta parte, es la utilización del sistema de atomización por *Horno de Grafito* con muestras lo suficientemente homogéneas aunque no necesariamente una solución. Es decir, la muestra de agua de rastro contiene partículas residuales de un tamaño tal que mantiene a las mismas en suspensión.

La gráfica siguiente muestra el resultado del pico de atomización al inyectar 20 μ l de muestra directamente al tubo de grafito por el inyector. Como se puede observar, el pico tiene buena definición; sin embargo, la señal de absorción de fondo es lo suficientemente grande para afectar significativamente el resultado de la señal analítica.



Como la mayoría de los modificadores químicos aumentan la temperatura de calcinado de la materia orgánica, no era necesario utilizarlos, ya que en la figura anterior se observa la aparición de la señal de fondo a la misma altura del pico de atomización; es decir, a una temperatura de 2300° C, lo que indica que se trata de materia inorgánica por la alta temperatura en la que aparece la misma.

Para corregir el problema de la señal de fondo, era necesario entonces modificar los parámetros del programa de atomización. Pero, antes de cualquier corrección de fondo, era más importante hacer una dilución (1:10) de la muestra ya que la absorbancia generada por la misma fue tal que dio una lectura alrededor de 2, como se ve en la figura anterior. La siguiente figura muestra el pico de atomización al inyectar 5 μ l de muestra diluida y 15 μ l de blanco para un total de 20 μ l inyectados. Como se puede observar en la misma, el problema de la alta señal de absorbancia se ha corregido. Pero también se ha corregido la señal de fondo que aparecía en la figura anterior, esto evitó cambiar los parámetros del programa de atomización.



PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y ESTÁNDARES.

Se tomó y aforó 1 ml de muestra con agua desionizada en un matraz volumétrico de 10 ml. La solución del estándar (100 µg/l) se preparó a partir de un estándar de 1000 mg/l. Para blanco se utilizó únicamente agua desionizada.

Los resultados que se muestran a continuación, son los obtenidos al crear un reporte en código ASCII o en modo de texto, para poder ser leídos en cualquier procesador de textos.

Analyst	FNN
Date Started	4:16 PM 1/10/97
Worksheet	AGUA DE RASTRO
Comment	
Methods	Cu
Method:	Cu AGUA DE RASTRO (Furnace)
Sampling Mode:	AutoMix
Calibration Mode:	Concentration
Measurement Mode:	Peak Height
Replicates Standard:	1
Replicates Sample:	6
Expansion Factor:	1.0
Minimum Reading:	Disabled
Smoothing:	5 point
Conc. Dec. Places:	4
Wavelength:	324.8 nm
Slit Width:	0.5 nm
EHT:	314 Volts
Lamp Current:	4.0 mA
Lamp Position:	2
Background Correction:	BC On
STANDARD 1:	20.0000 µg/L
STANDARD 2:	30.0000 µg/L
STANDARD 3:	40.0000 µg/L
STANDARD 4:	50.0000 µg/L
STANDARD 5:	60.0000 µg/L
STANDARD 6:	70.0000 µg/L
Reslope Rate:	25
Reslope Standard No.:	2

CAPÍTULO V. PARTE EXPERIMENTAL.

Reslope Lower Limit: 75.0 %
 Reslope Upper Limit: 125.0 %
 Recalibration Rate: 20
 Calibration Algorithm: New Rational
 Cal. Lower Limit: 25.0 %
 Cal. Upper Limit: 175.0 %
 Workhead Height: 8.2 mm
 Total Volume: 20 µL
 Sample Volume: 10 µL
 Vol. Reduction Factor: 2
 Bulk Conc.: 100.0000 µg/L
 Bulk Vial No.: 51
 Makeup Vial No.: 52

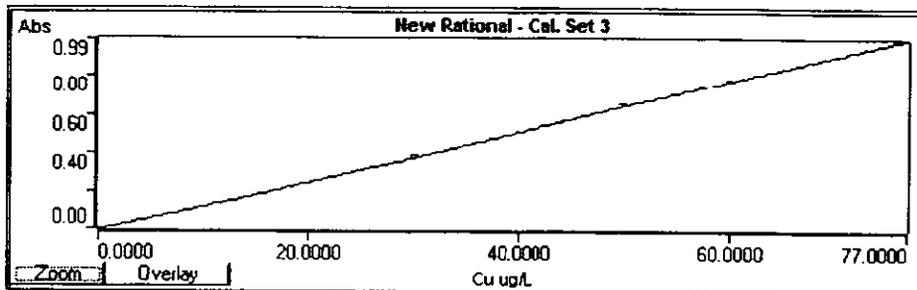
Step	Temp (C)	Time (s)	Flow (L/min)	Gas Type	Read	Signal Storage
1	85	5.0	3.0	Alternate	No	No
2	95	60.0	3.0	Alternate	No	No
3	120	10.0	3.0	Alternate	No	No
4	800	5.0	3.0	Alternate	No	No
5	800	1.0	3.0	Alternate	No	No
6	800	2.0	0.0	Alternate	No	Yes
7	2300	1.1	0.0	Alternate	Yes	Yes
8	2300	2.0	0.0	Alternate	Yes	Yes
9	2300	2.0	3.0	Alternate	No	Yes

Sample ID	Conc µg/L	%RSD	Mean Abs	BG Abs	Readings
CAL ZERO	0.0000	0.0	0.0171	0.0019	0.0171
STANDARD 1	20.0000	0.0	0.2308	0.0014	0.2308
STANDARD 2	30.0000	0.0	0.3789	0.0021	0.3789
STANDARD 3	40.0000	0.0	0.5074	0.0023	0.5074
STANDARD 4	50.0000	0.0	0.6457	0.0041	0.6457
STANDARD 5	60.0000	0.0	0.7732	0.0036	0.7732
STANDARD 6	70.0000	0.0	0.8974	0.0033	0.8974

Curve Fit = New Rational
 Characteristic Conc = 0.3869 µg/L
 ChiSq = 0.0097
 Residuals = -1.4940 0.8538 -0.5682 -0.2092 -0.4762 -0.0094
 0.5068

Sample ID	Conc [*] µg/L	%RSD	Mean Abs	BG Abs	Readings		
MUESTRA 1	44.8591	0.4	0.5702	0.0042	0.5740	0.5688	0.5673
					0.5685	0.5723	0.5703

La siguiente gráfica muestra la curva de calibración obtenida por el instrumento.



5.4 COMENTARIO DE LA PARTE EXPERIMENTAL

Es necesario señalar la importancia de la elección del sistema de atomización a usar, desde un aspecto de sensibilidad; es decir, la *Flama* sigue siendo por mucho el sistema de atomización utilizado con la espectrofotometría de absorción atómica; sin embargo se hace necesario contar con sistemas de atomización que permitan detectar niveles de concentración cada vez más pequeños, como ocurre con los niveles máximos permisibles de mercurio en el medio ambiente, niveles de partes por billón (ppb), y que es difícil detectar con el sistema de atomización por flama.

En el caso de *Horno de Grafito*, sin duda es el sistema más costoso por el momento, económicamente hablando; sin embargo, en este sistema la manipulación de la muestra por el analista es mínima, lo que disminuye el error humano, teniendo como consecuencia el mejoramiento en la precisión, exactitud y reproducibilidad del análisis, como se muestra en la parte experimental de éste sistema de atomización.

* Principal objetivo por el que trabaja el analista; es decir, un análisis cuantitativo

CONCLUSIONES

Se desarrollo un análisis de los fundamentos teóricos de los sistemas de atomización utilizados en la espectrofotometría de absorción atómica, particularmente *Horno de Grafito* y *Generador de Vapor Frio e Hidruros*, ya que son los sistemas de atomización con poca difusión en el medio analítico, comparado con el sistema tradicional de atomización por *Flama*; asimismo se recopilaron las principales interferencias para cada uno de los sistemas de atomización, considerando además la forma de eliminarlas o atenuarlas, siendo sin duda las interferencias químicas las de mayor atención para su corrección, debido a que son las que se presentan con mayor frecuencia.

Se elaboró un manual de operación dividido en tres secciones: Instrumentación, Software de Operación del equipo y Mantenimiento del equipo al finalizar un análisis. Lo anterior con la finalidad de organizar mejor el manual y que permita al analista operar eficientemente el espectrofotómetro de absorción atómica, *SpectrAA-800*. Este manual de operación, apoyado en la teoría de los sistemas de atomización, constituye un trabajo muy importante para toda aquella persona que requiera asimilar y operar en poco tiempo el manejo de la espectrofotometría de absorción atómica. Es decir, constituye una referencia bibliográfica importante para este método analítico.

El presente trabajo, permitirá poner en contacto directo al alumno, al investigador y al docente, con uno de los métodos analíticos más avanzados, como lo es la espectrofotometría de absorción atómica. Particularmente, el alumno podrá tener acceso a este trabajo que le permitirá resolver problemas analíticos utilizando los sistemas de atomización de la espectrofotometría de absorción atómica; como son: *Flama*, *Horno de Grafito* y *Generador de Vapor Frio e Hidruros*.

APÉNDICES

A – INTERVALOS DE TRABAJO

a – INTERVALOS DE TRABAJO EN FLAMA

b – INTERVALOS DE TRABAJO EN HORNO DE GRAFITO

c – INTERVALOS DE TRABAJO EN GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

B – INTERFERENCIAS

a – INTERFERENCIAS EN FLAMA

b – INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO

C – PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

A

INTERVALOS DE TRABAJO

a-INTERVALOS DE TRABAJO EN FLAMA

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (RANGO DE TRABAJO) [8]	
	nm	ppm
Ag	328.1(0.02-10) / 338.1(0.06-20)	
Al	309.3(0.3-250) / 396.1(0.5-250) / 237.3(2-800) / 236.73-1000 / 257.4(5-1600) / 256.8(8-2600)	
As	193.7(3-150) / 197.2(6-300) / 189.0(10-350)	
Au	242.8(0.1-30) / 267.6(0.2-60)	
B	249.7 ó 249.8(5-2000) / 208.9(15-4000)	
Ba	553.6(0.2-50) / 350.1(120-24000)	
Be	234.9(0.01-4)	
Bi	223.1(0.5-50) / 222.8(2-160) / 227.7(20-1200) / 306.8(2-160)	
Ca	422.7(0.01-3) / 239.9(2-800)	
Cd	228.8(0.02-3) / 326.1(20-1000)	
Co	240.7(0.05-15) / 304.4(1-200) / 346.6(2-500) / 347.4(4-1000) / 391.0(150-30000)	
Cr	357.9(0.06-15) / 425.4(0.4-40) / 428.9(1-100) / 520.8(20-2600) / 520.4(50-6000)	
Cs	852.1(0.04-5) / 894.5(0.06-24) / 455.5(4-1200) / 459.3(15-4000)	
Cu	324.7(0.03-10) / 327.4(0.1-24) / 217.9(0.2-60) / 218.2(0.3-80) / 222.6(1-280) / 249.2(4-800) / 244.2(10-2000)	
Dy	421.2(0.3-150) / 419.5(1-260) / 419.2(5-2800) / 422.5(10-4000) / 421.8(15-10000)	
Er	400.8(0.5-150) / 389.3(2-560) / 408.8(5-1000) / 402.1(18-4000)	
Eu	459.4(15-60) / 333.4(5000-20000)	
Fe	248.3(0.06-15) / 372.0(1-100) / 386.0(1.5-200) / 392.0(20-3200)	
Ga	294.4(1-200) / 287.4(2-240) / 272.0(30-5200)	
Gd	368.4(20-6000) / 405.8(35-8000) / 419.1(90-16000)	
Ge	265.1(2-300) / 271.0(5-600) / 269.1(10-1400) / 303.9(40-4200)	

A

INTERVALOS DE TRABAJO

a-INTERVALOS DE TRABAJO EN FLAMA

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (RANGO DE TRABAJO) [8].	
	nm	ppm
Hf	307.3(20-3000) / 368.2(140-11000) / 377.8(250-20000)	
Hg	253.7(2-400)	
Ho	410.4(0.4-200) / 412.7(4-2000) / 425.4(30-12000)	
In	303.9(0.4-40) / 271.0(12-1600)	
Ir	208.9(5-200) / 264.0(12-480) / 266.5(15-560) / 254.4(20-720)	
K	766.5(0.03-2) / 769.9(1-6) / 404.4(15-800)	
La	550.1(20-10000) / 403.7(50-24000) / 357.4(120-52000)	
Li	670.8(0.02-5) / 323.3(10-2000) / 610.4(200-32000)	
Lu	336.0(3-2000) / 356.8(5-2400) / 331.2(7-3200) / 337.7(8-3600)	
Mg	285.2(0.003-1) / 202.6(0.15-20)	
Mn	279.5(0.02-5) / 403.1(0.5-60) / 321.7(100-14000)	
Mo	313.3(0.2-100) / 320.9(5-1000)	
Na	589.0(0.002-1) / 589.6(0.01-2.0) / 330.2(2-400)	
Nb	334.9(20-6000) / 358.0(20-6000) / 408.0(22-7000) / 405.9(22-7000)	
Nd	492.5(10-1500) / 486.7(80-10000)	
Ni	232.0(0.1-20) / 341.5(1-100) / 352.4(1-100) / 351.5(3-180) / 362.5 (100-8000)	
Os	290.9(1-300) / 426.1(20-3200)	
P	213.6(400-30000)	
Pb	217.0(0.1-30) / 283.3(0.5-50) / 261.4(5-800) / 202.2(7-1000) / 205.3(50-8000)	
Pd	244.8(0.1-15) / 247.6(0.2-28) / 340.5(1-140)	
Pr	495.1(100-5000) / 513.3 (300-8000)	
Pt	265.9(1-300) / 299.8(10-1200)	
Rb	780.0(0.1-10) / 794.8(0.5-20) / 420.2(10-800) / 421.6(30-2200)	

A

INTERVALOS DE TRABAJO

a-INTERVALOS DE TRABAJO EN FLAMA

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA (RANGO DE TRABAJO) [8]	
	nm	ppm
Re	346.1(10-2000) / 346.5(30-4000) / 345.2(35-5200)	
Rh	343.5(0.05-30)	
Ru	349.9(1-150) / 392.6(15-1600)	
Sb	217.6(0.4-100) / 206.8(0.6-100) / 231.2(1.5-150) / 212.7(5-1000)	
Sc	391.2(0.5-80) / 327.4(2-200) / 326.9(3-320)	
Se	196.0(5-250) / 204.0(90-1200)	
Si	251.6(3-400) / 250.7(10-800) / 251.4(15-1000) / 252.4 (15-1000) / 288.2(60-4000)	
Sm	429.7(10-1500) / 476.0(20-2400)	
Sn	235.5(1-200) / 286.3(10-300) / 224.6(5-400) / 266.1(40-3200)	
Sr	460.7(0.02-10)	
Ta	271.5(20-3000) / 275.8(100-10000)	
Tb	432.7(7-2000) / 431.9(15-4000) / 433.9(20-5200)	
Te	214.3(0.3-60) / 225.9(10-800) / 238.6(100-8000)	
Ti	364.3(1-300) / 365.4(3-400) / 399.0(6-800)	
Tl	276.8(0.2-50) / 258.0(20-4000)	
Tm	371.8(0.2-100) / 420.4(1-160) / 436.0(2-500) / 530.7(5-1000)	
U	358.5(400-30000) / 356.7(800-32000) / 351.5(1000-40000) / 348.9(1500-60000)	
V	318.5(1-200) / 318.4(2-240) / 306.6(4-600) / 439.0(10-1400)	
W	255.1(10-1500) / 400.9(40-4000) / 407.4(80-8000)	
Y	410.2(2-500) / 414.3(3-1200)	
Yb	398.8(0.04-15) / 246.5(2-400) / 267.3(20-4000)	
Zn	213.9(0.01-2) / 307.6(100-14000)	
Zr	360.1(10-2000) / 468.8(100-16000)	

A

INTERVALOS DE TRABAJO

b-INTERVALOS DE TRABAJO EN HORNO DE GRAFITO

ELEMENTO CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g/l}$) (LONGITUD DE ONDA (nanometros)) [9].PARA UNA ABSORBANCIA DE 0.2 Y 20 μL INYECTADOS

Ag	3.5 (328.1 nm) / 7 (338.3 nm)
Al	15 (309.3 nm) / 30 (396.2 nm) / 75 (237.3 nm) / 165 (257.4 nm) / 255 (256.8 nm)
As	50 (193.7 nm) / 100 (197.2 nm) / 250 (189.0 nm)
Au	15 (242.8 nm) / 30 (267.6 nm)
B	3000 (249.8 nm) / 6000 (208.9 nm)
Ba	80 (553.6) / 32000 (350.1 nm)
Be	1.7 (234.9 nm)
Bi	40 (223.1 nm) / 160 (306.8 nm) / 1200 (227.7 nm)
Ca	3 (422.7 nm) / 600 (239.9 nm)
Cd	1 (228.8 nm) / 400 (326.1 nm)
Co	21 (240.7 nm) / 42 (242.5 nm) / 315 (304.4 nm) / 840 (346.6 nm)
Cr	7.5 (357.9 nm) / 50 (429.0 nm) / 150 (520.8 nm) / 375 (520.5 nm)
Cs	30 (852.1 nm) / 150 (455.5 nm)
Cu	12 (324.8 nm) / 25 (327.4 nm) / 100 (217.9 nm) / 120 (218.2 nm) / 120 (222.6 nm)
Er	500 (400.8 nm) / 2000 (389.3 nm) / 3500 (408.8 nm) / 29000 (402.1 nm)
Eu	125 (459.4 nm) / 37500 (333.4 nm)
Fe	6 (248.3 nm) / 60 (372.0 nm) / 90 (386.0 nm)
Ga	17 (294.4 nm) / 17 (287.4 nm) / 510 (272.0 nm)
Ge	45 (265.2 nm) / 225 (269.1 nm) / 900 (303.9 nm)
Hg	520 (253.7 nm)
In	35 (325.6 nm) / 140 (303.9 nm) / 700 (271.0 nm)
Ir	610 (208.9 nm) / 930 (264.0 nm)
K	1.8 (766.5 nm) / 3.6 (769.9 nm) / 720 (404.4 nm)

A

INTERVALOS DE TRABAJO

b-INTERVALOS DE TRABAJO EN HORNO DE GRAFITO

ELEMENTO CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g/l}$) (LONGITUD DE ONDA (nanometros)) [9].
 PARA UNA ABSORBANCIA DE 0.2 Y 20 μL INYECTADOS

Li	10 (670.8 nm) / 4000 (323.3 nm) / 70000 (610.4 nm)
Mg	0.75 (285.2 nm) / 22.5 (202.6 nm)
Mn	3 (279.5 nm) / 36 (403.1 nm) / 9000 (321.7 nm)
Mo	35 (313.3 nm) / 525 (320.9 nm)
Na	0.23 (589.0 nm) / 0.46 (589.6 nm) / 230 (330.3 nm)
Ni	24 (232.0 nm) / 120 (352.5 nm) / 240 (351.5 nm) / 12000 (362.5 nm)
P	7000 (213.6 nm)
Pb	14 (217.0 nm) / 27 (283.3 nm) / 1120 (261.4 nm)
Pd	40 (244.8 nm) / 80 (247.6 nm) / 280 (340.5 nm)
Pt	290 (265.9 nm) / 1740 (299.8 nm)
Rb	4.5 (780.0 nm) / 13.5 (794.8 nm) / 450 (420.2 nm) / 1350 (421.6 nm)
Rh	35 (343.5 nm)
Ru	75 (349.9 nm) / 750 (392.6 nm)
Sb	48 (217.6 nm) / 96 (231.2 nm)
Se	63 (196.0 nm) / 945 (204.0 nm)
Si	75 (251.6 nm) / 225 (250.7 nm) / 300 (252.4 nm) / 1500 (288.2 nm)
Sn	23 (235.5 nm) / 46 (286.3 nm) / 92 (300.9 nm) / 460 (266.1 nm)
Sr	9 (460.7 nm)
Te	42 (214.3 nm) / 630 (225.9 nm) / 6300 (238.6 nm)
Ti	250 (364.3 nm) / 250 (365.4 nm) / 500 (399.0 nm)
Tl	48 (276.8 nm) / 3600 (258.0 nm)
V	88 (318.5 nm) /
Zn	0.71 (213.9 nm) / 5680 (307.6 nm)

A

INTERVALOS DE TRABAJO

c-INTERVALOS DE TRABAJO EN GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

ELEMENTO CONCENTRACIÓN ($\mu\text{g/l}$) (LONGITUD DE ONDA (nanometros)) [11].
PARA UNA ABSORBANCIA DE 0.2

As	6.5 (189.0 nm) / 10 (193.7 nm) / 17 (197.2 nm)
Bi	6 (223.1 nm) / 36 (306.8 nm) / 270 (227.7 nm)
Hg	11.5 (253.7 nm)
Sb	4.5 (217.6 nm) / 11 (206.8 nm) / 14 (231.2 nm) / 84 (212.7 nm)
Se	8.5 (196.0 nm) / 45 (204.0 nm)
Sn	18 (286.3 nm) / 20 (235.5 nm) / 75 (300.9 nm) / 75 (224.6 nm) / 400 (266.1 nm)
Te	5.5 (214.3 nm) / 135 (225.9 nm) / 1350 (238.6 nm)

B INTERFERENCIAS

a-INTERFERENCIAS EN FLAMA

ELEMENTO	INTERFERENCIAS [8].	FORMAS DE ELIMINACIÓN
Al*	Co, Fe, Mn, Ni ó Ti (50 ppm)	Flama reductora
	Si, Ca y fosfatos	Lantano (1000 ppm)
As	Interferencias espectrales por la flama	Corrector de fondo
Au	Fe, Cu y Ca	Removerlos por extracción
	Pt y Pd	Uranio (1%) Flama N ₂ O-acetileno (menor sensibilidad)
B	Na	Flama estequiométrica (menor sensibilidad)
Ba*	Si, Al y fosfato	Flama N ₂ O-acetileno
Be	Na y Si (1000 ppm)	
	Al	Fluoruro (1.5 g/l)
Ca*	Interferencias químicas	Estroncio (5000 ppm) ó Lantano (10000 ppm)
Co	Ni (1500 ppm)	Flama N ₂ O-acetileno
Cr	Co, Fe y Ni (en presencia de HClO)	Flama oxidante
		Flama N ₂ O-acetileno
Cu	Zn	Flama N ₂ O-acetileno
Dy*	Al, Si y HF (aumento de la interferencia por la presencia de Na)	Precipitación, obtención del óxido de Disproso y dilución en HCl diluido
Er	Las mismas del Disproso	Las mismas del Disproso
Eu	Las mismas del Disproso	Las mismas del Disproso

* Parcialmente ionizado en flama N₂O-acetileno, agregar KNO₃ ó KCl (2000-5000 ppm de potasio) para eliminar esta interferencia

B INTERFERENCIAS

a-INTERFERENCIAS EN FLAMA

ELEMENTO	INTERFERENCIAS [8].	FORMAS DE ELIMINACIÓN
Fe	Ácido Cítrico (200 ppm)	H ₃ PO ₄ y optimizar la altura del quemador
	Sulfatos (altas concentraciones)	Flama N ₂ O-acetileno
Ga*		
Gd*	HF, Fe, Al ó Si (500 ppm)	
Hf	H ₂ SO ₄ , HF, metales alcalinos y metales de transición (50 ppm)	Flama N ₂ O-acetileno Igualación de matrices
Ho*	HF, Al y Si	
In*	Al, Si, Fe, Sn y Zn (en flama N ₂ O-acetileno)	Igualación de matrices
Ir	Al, Cu, Pb, Pt, Na y K (aumento de señal)	Cu-Na (700 ppm Cu ; 3000 ppm Na)
	Ti, Sn, Ni, Fe y Pd (disminución de señal)	Cu(NO ₃) ₂ (20000 ppm de Cu)
K	Parcialmente ionizado en flama aire-acetileno	CsNO ₃ ó CsCl (1000 ppm Cs)
La*	Si, Al, Fe, fosfatos y fluoruros	Extracción ó igualación de matrices
Li	Ionización en flama aire-acetileno	KNO ₃ ó KCl (2000 ppm)
Lu*	Si, Al, Fe, fosfatos y fluoruros	Extracción
Mg	Cambio de la señal Al(-24%), Li(+10%), Ti(-16%), Zr(-9%), SiO ₃ (-42%), CO ₃ (-17%) y SeO ₃ (-14%) (200 ppm) Para 0.4 ppm de Mg en la solución	Estroncio(1000-5000 ppm) ó Lantano (1000 ppm)
Mn	Fe, Ni, Si, Co, fosfato y perclorato (en flama reductora)	Flama oxidante
		Flama N ₂ O-acetileno

* Parcialmente ionizado en flama N₂O-acetileno, agregar KNO₃ ó KCl (2000-5000 ppm de potasio) para eliminar esta interferencia

B INTERFERENCIAS

a-INTERFERENCIAS EN FLAMA

ELEMENTO	INTERFERENCIAS [8].	FORMAS DE ELIMINACIÓN
Mo	Todos los metales (depende de las condiciones en la solución)	Al (1000 ppm)
Na ⁺		
Nb	Ionizado en flama N ₂ O-acetileno	KCl (0.1 %)
	HF ó Na	NH ₄ F (0.1 M)
Nd ⁺	Si, Al, Fe, Ti ó fluoruro (500 ppm)	Flama oxidante
Ni	Absorción de especies no atómicas a una longitud de onda de 232.0 nm	Corrector de fondo
	HF y HClO en presencia de Fe, Co y Cr	Flama oxidante ó flama N ₂ O-acetileno
Pb	Absorción de especies no atómicas a una longitud de onda de 217.0 nm	Corrector de fondo
	fosfato, carbonato, yoduro, fluoruro y acetato	EDTA (0.1 M)
Pd	Al, Co, Ni ó HF	Lantano (5000 ppm como cloruro), EDTA (0.01 M) ó flama más oxidante con optimización de la altura del quemador
Pr ⁺	Si (2000 ppm)	
Pt	Metales más nobles ó presencia de ácidos	Cobre (2%) Lantano (1%) Flama más oxidante (interferencia disminuida pero no eliminada)
Rb	Ionización en flama aire-acetileno	KNO ₃ ó KCl (2000 ppm de potasio)
	HCl y otros ácidos (0.1 M)	Optimizar la altura del quemador

Parcialmente ionizado en flama N₂O-acetileno. agregar KNO₃ ó KCl (2000-5000 ppm de potasio) para eliminar esta interferencia

B

INTERFERENCIAS

a-INTERFERENCIAS EN FLAMA

ELEMENTO	INTERFERENCIAS [8]	FORMAS DE ELIMINACIÓN
Re	Ca, Ba, Mg ó metales de transición (100 ppm)	Flama más oxidante
Rh	HSO ₄ y H ₃ PO ₄	Sulfatos de metales alcalinos Flama N ₂ O-acetileno
	Ru e Ir	Zinc (0.5%)
Ru	Interferencias impredecibles por muchos elementos y ácidos	Nitrato de uranilo (4% w/v uranio) excepto para la interferencia por Ti(III) Flama N ₂ O-acetileno (menor sensibilidad)
Sb	Cu y Ni	Flama más oxidante
Sc*	Sulfatos ó fluoruros	Igualación de matrices
Se	Absorción de especies no-atómicas a longitudes de onda de 196.0 y 204.0 nm	Corrector de fondo
Si	K, HF y HBO ₂ (1%)	Flama estequiométrica (menor sensibilidad)
Sm*		
Sr	Si, Al, Ti, Zr, fosfato y sulfato	La(NO ₃) ₃ ó LaCl ₃ (1%) EDTA 0.01 M con 2000 ppm de lantano Flama N ₂ O-acetileno
	Parcialmente ionizado en todas las flamas	KNO ₃ ó KCl (2000 ppm)
Ta	Fluoruro en presencia de metales alcalinos, sulfato ó fosfato	NH ₄ F 0.1 M (mejora la sensibilidad) Extracción Al (2000 ppm) (mejora la linealidad)
Tb*	Fe, Al, Si y HF	Igualación de matrices

* Parcialmente ionizado en flama N₂O-acetileno, agregar KNO₃ ó KCl (2000-5000 ppm de potasio) para eliminar esta interferencia

B INTERFERENCIAS

a-INTERFERENCIAS EN FLAMA

ELEMENTO	INTERFERENCIAS [8]	FORMAS DE ELIMINACIÓN
Te	A bajas concentraciones de telurio, ácidos y CO ₂ absorben radiación	Corrector de fondo
Ti	Na (1000 ppm) (aumento de señal) Fluoruro, cloruro y amonio (disminución de la señal)	1000 ppm de aluminio en HCl 2000 ppm de KCl NH ₄ F 0.1 M
Tl*, Tm* y U*		
V	Las mismas del talio (menos severamente)	Las mismas del talio
Y*	Al, K y H ₃ PO ₄	
Yb*	HF, Fe, Al y Si	
Zn	Absorción no específica a 213.9 nm	Corrector de fondo
Zr	Ionización en la flama N ₂ O-acetileno	KCl (0.1% de potasio)
	Aniones oxigenados (sulfatos, nitratos, etc.)	NH ₄ F (0.1 M) Flama más oxidante (menor sensibilidad) AlCl ₃ (mejora la sensibilidad y linealidad)

* Parcialmente ionizado en flama N₂O-acetileno, agregar KNO₃ ó KCl (2000-5000 ppm de potasio) para eliminar esta interferencia

B**INTERFERENCIAS****b-INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO**

ELEMENTO	MODIFICADOR [9].	EFEECTO
Ag	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1% en solución)	Permite una temperatura más alta de calcinado.
As	Ni (50 ppm), Pd ó Pt (100 - 2000 ppm)	Permiten una temperatura más alta de calcinado y aumento de la señal analítica.
Au	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0.25% en solución)	Permite una temperatura más alta de calcinado.
B	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ (100 ppm) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (1000 ppm)	Aumento de la señal analítica.
Bi	Pd ó Ni (1000 ppm)	Permiten una temperatura mas alta de calcinado y aumento de la señal analítica.
Cd	H_3PO_4 ó $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1000 ppm)	Permiten una temperatura más alta de calcinado.
Ga	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1000 ppm) ó Pd (0.05% en solución)	Permiten una temperatura más alta de calcinado y aumento de la señal analítica.
Ge	Pd (0.05% en solución)	Permite una temperatura más alta de calcinado y aumento de la señal analítica.
Hg	Pd (0.1% en solución)	Permite una temperatura más alta de calcinado y aumento de la señal analítica.
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ en exceso	Estabiliza la señal analítica.
In	Pd (0.1% en solución)	Permite una temperatura más alta de calcinado.
P	La ó Ni (0.2% como nitrato)	Permiten una temperatura más alta de calcinado y mejoran la precisión.
Pb	H_3PO_4 ó $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (5000 ppm)	Permiten una temperatura más alta de calcinado y estabilizan la señal analítica.
	EDTA, citrato u oxalato (0.5%-1% v/v)	Disminuyen la temperatura de atomizado.

B INTERFERENCIAS

b-INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO

ELEMENTO	MODIFICADOR [9]	EFEECTO
Sb	Ni(NO ₃) ₂ (50 - 1000 ppm)	Permiten una temperatura más alta de calcinado y estabilizan la señal analítica.
	Pd(NO ₃) ₂ (100 ppm) con ácido ascórbico al 2.5%	
Se	Ni(NO ₃) ₂ (50 ppm)	Permite una temperatura más alta de calcinado y aumenta la señal analítica.
Sn	Citrato ácido de amonio (0.1% en solución)	Formación de complejos con estaño y aumento de la sensibilidad.
	Pd (500 ppm)	Permite una temperatura más alta de calcinado y aumenta la señal analítica
Te	Ni(NO ₃) ₂ (0.1% en solución)	Permite una temperatura más alta de calcinado y aumenta la señal analítica
Tl	H ₂ SO ₄ (1% en solución)	Estabiliza la señal analítica.

B INTERFERENCIAS

b-INTERFERENCIAS EN HORNO DE GRAFITO

PALADIO COMO MODIFICADOR [5].

ELEMENTO	TEMPERATURA RECOMENDADA DE CALCINADO (°C)	TEMPERATURA DE CALCINADO CON MODIFICADOR (°C)	DIFERENCIA DE TEMPERATURA (°C)
Au	700	1100	+400
Ag	500	950	+450
Co	900	1200	+300
Ni	900	1200	+300
Mn	800	1200	+400
Fe	800	1300	+500
Cr	1100	1300	+200
Cu	900	1100	+200
Zn	400	900	+500
Cd	300	550	+250
Hg	120	450	+330
Tl	400	1000	+600
Sn	800	1300	+500
Pb	400	1000	+600
Sb	800	1400	+600
As	800*	1500	+700
Bi	500	1100	+600
Se	700*	1100	+400
Te	500	1300	+800

* Se uso níquel como modificador.

C

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

ELEMENTO ACIDO(A) Y REDUCTOR(R) PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ESTÁNDARES [11]

Hg <i>Vapor Frío</i>	A: H ₂ O desionizada R: SnCl ₂ (25% p/v) en HCl (20% v/v)	Las soluciones de mercurio son inestables, por lo que es necesario estabilizar todas las muestras, incluyendo los estándares y blanco con HNO ₃ 0.8 M y K ₂ Cr ₂ O ₇ . La presencia de KI disminuye severamente la señal de mercurio.
	A: HCl 5 M R: NaBH ₄ 0.3% en NaOH 0.5%	El método que utiliza NaBH ₄ como reductor, da menor señal analítica que donde se utiliza SnCl ₂ como reductor.
As <i>Hidruros</i>	A: HCl 5 a 10 M R: NaBH ₄ 0.6% en NaOH 0.5%	Las muestras, blanco y estándares se deben preparar en HCl 1 M y KI 1% (p/v). El KI reduce todo el arsénico presente como As ^V a As ^{III} . La reducción requiere cerca de 50 minutos a la temperatura ambiente.
Sb <i>Hidruros</i>	A: HCl 10 M R: NaBH ₄ 0.6% en NaOH 0.5%	Las muestras, blanco y estándares son preparadas en HCl 1 M y KI 1% , este último para asegurar que el analito presente como Sb ^V sea reducido a Sb ^{III} .
Sn <i>Hidruros</i>	A: HCl 0.5 M R: NaBH ₄ 0.6% en NaOH 0.5%	Las muestras, blanco y estándares son preparados en ácido tartárico al 1% controlando el pH entre 2.0 y 3.0. Se obtienen mejores resultados de sensibilidad con este método.
	A: H ₂ O desionizada R: NaBH ₄ 0.5% en NaOH 0.1%	Las muestras, blanco y estándares son preparados en HNO ₃ al 1% y L-cisteína al 1%.

C

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES PARA GENERADOR DE VAPOR FRÍO E HIDRUROS

ELEMENTO	ÁCIDO(A) Y REDUCTOR(R)	PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y ESTÁNDARES
----------	------------------------	--------------------------------------

[11]

Se <i>Hidruros</i>	A: HCl 10 M R: NaBH ₄ 0.6% en NaOH 0.5%	Las muestras, blanco y estándares son preparadas en HCl 6 a 7 M, calentando las soluciones a 70 - 90° C por lo menos 10 minutos. Se deben dejar enfriar las soluciones antes de hacer el análisis.
Te <i>Hidruros</i>	A: HCl 5 M R: NaBH ₄ 0.6% en NaOH 0.5%	Las muestras, blanco y estándares son preparadas en HCl 6 a 7 M, calentando las soluciones a 70 - 90° C por lo menos 10 minutos. Se deben dejar enfriar las soluciones antes de hacer el análisis. La presencia de KJ disminuye la señal de telurio.
Bi <i>Hidruros</i>	A: HCl 5 M R: NaBH ₄ 0.6% en NaOH 0.5%	Preparar las muestras, blanco y estándares en HCl 1 M. La presencia de KI suprime severamente la señal de bismuto.

BIBLIOGRAFÍA

1. *ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO.*

Harris Daniel C.;
Tercera edición;
Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V.;
México D.F. 1991, p.p. 495-601.

2. *ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO.*

Orozco D., Fernando;
Vigésima Edición;
Editorial Porrúa S.A.;
México D.F. 1994, p.p. 45, 46.

3. *MÉTODOS INSTRUMENTALES DE ANÁLISIS.*

Willard, H. H., Merrit, L. L.;
Séptima Edición;
Grupo Editorial Iberoamérica;
México, 1991, p.p. 219-252.

4. *ANÁLISIS INSTRUMENTAL.*

Skoog D. A., Leary J. J.;
Cuarta Edición;
Mc GRAW-HILL;
México, 1994, p.p. 227-268.

5. Folleto del "*Curso de espectrofotometría de absorción atómica*"

Impartido por Cía. Varian S.A. en la F.E.S.-Cuautitlán;

10 al 14 de junio de 1996.

6. *ESTADÍSTICA PARA QUÍMICA ANALÍTICA.*

Miller, J. C;

Segunda Edición;

ADDISON-WESLEY IBEROAMERICANA;

México D.F. 1993, p.p. 87-120.

7. *SpectrAA instruments with OS/2 interface. Operation manual.*

Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Victoria, Australia;

Publication No. 85-101275-00, May 1994.

8. *Flame Atomic Absorption Spectrometry. ANALYTICAL METHODS.*

Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Victoria, Australia;

Publication No. 85-100009-00, Revised March 1989.

9. *Analytical Methods for Graphite Tube Atomizers.*

Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Victoria, Australia;

Publicación No. 85-100848-00, September 1988.

10. *THE SPECTRAA 800 SERIES.*

Varian Australia Pty Ltd, Mulgrave, Victoria, Australia;

Publication No 85-101042-00, July 1993.

11. *An Automated Vapor Generation Accessory for Atomic Absorption Analysis.*

K. Brodie, B. Fray, B. Sturman and L. Voth;

Varian Techtron Pty. Limited, Mulgrave, Victoria, Australia, March 1983.

12. *Graphite Tube Atomizer. Operation manual.*

Varian, written by M. Ward and A. Gray;

Publication No. 85-101185-00, July 1993.

13. *Practical Operation with the GTA-95. Graphite Tube Atomizer.*

Keith G. Brodie, Varian Techtron Pty. Limited;
Mulgrave, Victoria, Australia, March 1983.

14. *Optimization of the Mark VI flame atomization system.*

Jonathan Moffet, Varian Australia Pty. Ltd.;
Mulgrave, Victoria, Australia, March 1992.

15. *Evaluation of high intensity lamp for AAS.*

Jonathan H. Moffet;
Varian, Australia Pty. Ltd.;
Mulgrave, Victoria, Australia and J. Ub. Sullivan Consultant, September 1995.

16. *Evaluation of the Mark-VI Spray Chamber for Flame Atomic Absorption Spectrometry.*

Knowles, Michaels, Varian Techtron Pty. Limited;
679-701 Springvale Road, Mulgrave, Victoria 3170, Australia, April 1988.

17. *Evaluation of a new forked platform design for graphite furnace AAS.*

Beach, Lucinda, Varian Optical Spectroscopy Instruments;
201 Hansen Court, Suite 108, Wood Dale, IL 60191, November 1990.

18. *Guidelines for using non-aqueous solvents in Atomic Absorption Spectrometry.*

Jonathan Moffett, Varian Techtron Pty. Limited;
679 Springvale Road, Mulgrave, Victoria, Australia, March 1991.

19. *Graphite Components for the GTA-95.*

Varian Australia Pty. Ltd. ACN004559540
Publication No. 85 100581 00, April 1992

20. *Improved Electrodeless discharge lamp design for AAS.*
Fernandez, F. J., Morrisroel, P. J. and Vollmer, J. W.;
Pittsburgh Conference Paper, # 454, 1993.
21. *Interferences in hydride atomization studied by atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry.*
D, Ulivo, Alessandro; Dedina, Jiri;
Spectrochimica Acta, Vol. 51, No. 5, April 1996, p.p. 481-498.
22. *Software development for atomic absorption spectrometry - a decade of progress.*
Yan-Zhong, Liang, Zhe-Ming, Peng-Yuan, Yang;
Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Vol. 10, No. 10, October 1995, p.p 699-702.
23. *Minimization of transition metal interferences with hydride generation techniques.*
Ding, W. W., Sturgeon, R. E.;
Analytical Chemistry, Vol. 69, No. 3, February 1997, p.p. 527-531.
24. *Role of oxygen in the determination of oxide forming elements by electrothermal atomic absorption spectrometry.*
Mueller-Vogt, German; Weigend, Florian; Wendl, Wolfgang;
Spectrochimica Acta, Vol. 51B, Nos. 9-10, July 1996, p.p. 1133-1137.
25. *Spatially and temporally resolved detection of analytical signals in graphite furnace atomic absorption spectrometry.*
Gilmudinov, A. Kh.; Radziuk, B.; Sperling, M.; Welz, B.;
Spectrochimica Acta, Vol. 51B Nos. 9-10, July 1996, p.p 1023-1044.