

TÍTULO: APLICACIONES DOCENTES DE LA ABSORCIÓN ATÓMICA (PROYECTO DE INVESTIGACIÓN)

CPR: MURCIA II

DIRECCIÓN ELECTRÓNICA: evasancheze@gmail.com

CENTRO EDUCATIVO DEL AUTOR O COORDINADOR: IES JUAN CARLOS I DE MURCIA. C/ REINA SOFÍA S/N. TELÉFONO 968201694, FAX: 968231308, e-mail: fp@iesjuancarlos.com

1. BREVE DESCRIPCIÓN DEL PROYECTO REALIZADO

El Departamento de la Familia Ciclos Formativos de Química disponía desde hace varios años de un equipo de Absorción Atómica y por diversos motivos (carencia de instalaciones auxiliares de gases, falta de lámparas adecuadas, presupuesto insuficiente para adquirir los reactivos necesarios y fundamentalmente desconocimiento de su manejo) se había estado demorando su puesta en marcha.

La concesión de este proyecto ha supuesto una fuente de financiación suplementaria a la del propio Departamento, que ha permitido impulsar la puesta a punto de esta técnica instrumental, que era imprescindible para la implantación del nuevo módulo denominado "Análisis Instrumental".

El proyecto se ha centrado fundamentalmente en dos aspectos, por un lado la revisión por parte de los solicitantes del proyecto de los conceptos teóricos y procedimentales necesarios para poder trabajar con esta técnica analítica y, por otro, dotar al Departamento de los accesorios y reactivos necesarios para poder desarrollarla.

2. OBJETIVOS

2.1. DESCRIPCIÓN: El objetivo fundamental es la puesta a punto de un método analítico. La consecución de este objetivo permitirá realizar prácticas con los alumnos del Ciclo Formativo que hasta la fecha no se habían podido hacer.

2.2. GRADO DE CONSECUCIÓN: Se han logrado alcanzar tres de los cinco objetivos concretos planteados: a) realizar prácticas de laboratorio con el equipo de

absorción atómica, b) optimizar el uso de los gases necesarios y c) elaborar un manual de prácticas adaptado a un IES.

Sin embargo, se programó una toma de muestras de suelo de la Bahía de Portman, pero debido a que la asignación económica concedida fue inferior a la solicitada, se replantearon los objetivos priorizando los mismos de modo que nos ajustásemos al nuevo presupuesto. Por otro lado nos ha sido imposible conseguir contratos trianuales o quinquenales con las empresas suministradoras de gases.

3. CONTENIDOS

3.1. DESCRIPCIÓN: Durante el curso 2008/09, se ha empezado a impartir el nuevo currículo de los Ciclos Formativos (CF) de la Familia Química (R.D.1395/2007, de 29 de octubre). Como ya se ha comentado, este currículo lleva consigo la aparición de un nuevo modulo denominado "Análisis Instrumental" que debe impartirse durante el segundo curso del nuevo CF, de modo que disponíamos de un curso escolar para actualizar y optimizar los recursos disponibles en el Departamento. Por este motivo la solicitud de este proyecto se vio incentivada por el interés de los profesores del Departamento CF de Química en poder realizar prácticas de Absorción Atómica ya que hasta la fecha solamente se impartían conocimientos teóricos de esta técnica por carecer de presupuesto ordinario para acometer las medidas necesarias para llevar a cabo la puesta a punto de la técnica.

3.2. DESARROLLO DE LOS CONTENIDOS PREVISTOS EN EL PROYECTO: Los contenidos del proyecto se han desarrollado de acuerdo a la programación previa elaborada para la solicitud del mismo. Tan sólo se ha realizado un pequeño ajuste de objetivos en cuanto a las tareas de toma de muestra en la Bahía de Portman para abaratar costes. Sin embargo, debido a la escasa experiencia de los profesores participantes en el proyecto, esta modificación ha sido positiva ya que al trabajar con muestras menos complejas, el procedimiento analítico se simplificó bastante lo que nos permitió centrarnos en establecer rutinas de trabajo sencillas a partir de muestras de concentración conocida a priori y poder así valorar el grado de reproducibilidad de la técnica.

4. METODOLOGÍA

4.1. DESCRIPCIÓN: Puesto que este proyecto persigue la puesta a punto de un método analítico, se utilizará una metodología basada en el método científico, es decir:

1. Documentación y revisión bibliográfica fundamentalmente de la técnica analítica.

2. Preparación de muestras de concentración conocida a partir de reactivos del almacén para utilizarlas como muestras problema.
3. Realización de los ensayos experimentales de la muestra y de los patrones.
4. Análisis y discusión de los resultados obtenidos.
5. Conclusiones y elaboración de procedimientos normalizados de trabajo.

4.2. CUMPLIMIENTO DE LA METODOLOGÍA Y DIFICULTADES ENCONTRADAS:

Fase1. Documentación y revisión bibliográfica (4 semanas).

Durante esta fase el proyecto se centró en la búsqueda de procedimientos para la realización de prácticas de absorción atómica a y a continuación en la selección de aquellos más adecuados, de acuerdo a criterios económicos y seguridad, a nuestro laboratorio. Durante esta etapa la mayor dificultad fue que hubo que dedicar parte del tiempo a la traducción de los protocolos experimentales ya que como ocurre casi siempre en el ámbito científico esta documentación la encontrábamos fundamentalmente en inglés. Esta revisión nos sirvió para constatar que los elementos más sencillos de medir eran el cobre (en absorción) y el potasio (en emisión).

A partir de esta información se elaboró un procedimiento normalizado de trabajo (PNT) para cada uno de los dos analitos mencionados que nos sirvió como guión de prácticas para la etapa de puesta a punto de la técnica analítica. Y que posteriormente se ha ido revisando, hasta la obtención del documento que definitivamente servirá como manual de prácticas del alumno.

Fase2. Puesta a punto y calibración del equipo (4 semanas).

Debido a que el equipo llevaba algún tiempo sin ser utilizado se procedió a la puesta a punto del mismo:

- 1) Gestión de los contratos de alquiler de las botellas de gases.
- 2) Verificar la posibilidad de rentabilizar un compresor de aire existente en el departamento, adaptándolo convenientemente, para sustituir la botella de aire.
- 3) Conexión de los gases y comprobación de inexistencia de fugas.
- 4) Limpieza del atomizador hasta la obtención de una llama uniforme.
- 5) Conexión de las nuevas lámparas, alineación y calibración de las mismas.

Durante esta fase nos encontramos con la negativa por parte de las empresas suministradoras de aire y de acetileno a firmar un contrato más económico, hasta hace unos años estas empresas ofrecían ofertas más económicas si el contrato era de duración mayor de un año, había un paquete de tres años y otro de cinco, pero actualmente han suspendido esta modalidad. Sin embargo, documentarnos sobre los aspectos prácticos de la técnica, nos sirvió para plantearnos la posibilidad de sustituir la botella de aire comprimido por un compresor de aire del que ya disponíamos y que estaba en desuso. Para ello tuvimos que realizar algunas gestiones con el Secretario del IES para lograr una conexión eléctrica en la zona de conducción de gases, para poder así conectar el compresor a la línea de servicio al laboratorio.

Fase3. Realización de los primeros análisis (8 semanas)

En esta fase seguimos el siguiente esquema de trabajo:

- 1) Preparación de la muestra: preparación de muestras de cobre y de potasio a partir de reactivos del almacén que simulaban ser nuestras muestras problemas. De este modo simplificamos bastante la matriz de la muestra, lo que evitó interferencias difíciles de resolver por experimentalistas novatos como era nuestro caso.
- 2) Preparación de los patrones de medida. Medida de los patrones y elaboración de la recta de calibración. En este apartado se incluye el aprendizaje del software de adquisición de datos que viene con el equipo.
- 3) Medida de la muestra y cálculo de la concentración de la misma a partir de los datos de calibración.
- 4) Repetición de los tres primeros puntos de esta fase hasta lograr optimizar la técnica de trabajo que se desarrollará en el futuro con los alumnos.

El principal problema que surgió en esta fase era el temor a trabajar cuando el técnico que nos hizo la puesta a punto no estaba delante, ya que temíamos estropear el equipo. Finalmente, superado el "miedo escénico" realizamos algunos intentos en solitario en los que nos dimos cuenta que íbamos a necesitar alguna sesión extra de entrenamiento con el técnico presente. Por otro lado, decidimos que debíamos intentar usar el equipo de forma individual, para constatar nuestro grado de aprendizaje y también porque era realmente complicado encontrar disponibilidad simultánea de todos los componentes del proyecto, ya que para hacer un ensayo se debía disponer de al menos tres o cuatro horas libres.

Fase 4. Conclusiones finales (4 semanas)

Para finalizar, el trabajo se centró en la recopilación de toda la información obtenida a partir de las fases anteriores con objeto de elaborar un manual de procedimientos normalizados de trabajo (PNTs) que se emplearan en el desarrollo de las clases prácticas del modulo "Análisis Instrumental" del nuevo currículo.

5. RESULTADOS OBTENIDOS

5.1. RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN: Se ha logrado el objetivo principal, que era poner en marcha un equipo que por diversas razones llevaba varios años en el Departamento sin usar.

5.2. PROPUESTAS DE CONTINUIDAD: Debido a que el objetivo que nos llevó a solicitar el proyecto se ha alcanzado favorablemente, no creemos necesario dar continuidad a este proyecto.

6. CONCLUSIONES: La principal conclusión que extraemos los participantes de este proyecto es que debido a que la financiación del Departamento es escasa y a que las características de los Ciclos Formativos que se imparten en él son enseñanzas bastante caras, el apoyo de los Centros de Profesores y Recursos es una ayuda inestimable para poder reciclar nuestra formación en áreas que como la que nos ocupa, Química Analítica, evolucionan tan rápidamente que dejan obsoletos nuestros conocimientos más rápidamente de lo que desearíamos.

7. RESUMEN DETALLADO DE GASTOS REALIZADOS

Vale1: Importe 735,92 euros

Lámpara de cátodo hueco de Pb por un importe de 735 euros

Vale 2: Importe 1000,08 euros

Puesta a punto del equipo de AA Thermo Modelo 969 *Así lo hicimos*

Disolución acondicionadora TisabIII

Hydranal-liposolver

Hydranal composite 5

Hydranal wáter estándar 10

Disolución de acetato de litio

CONTROL LOCAL. GUÍA PARA REALIZAR UN ANÁLISIS

Esta sección describe como se usa el software del control local para realizar un análisis. Las instrucciones que se dan parten de la base de que las conexiones del equipo y de los gases han sido establecidas previamente.

En la primera sección (análisis de elementos individuales) se describe como se establece y realiza un método de análisis para un elemento y también como se graba el método en la memoria del software para ser usado en el futuro o bien en una secuencia multielemento.

En la segunda sección detalla las diferencias entre el establecimiento y el procesado de un análisis utilizando el accesorio ID90 de dilución en línea.

En la tercera sección se explica el manejo del software para crear secuencias de análisis multielemento a partir de métodos creados y grabados previamente.

SECCIÓN 1: DETERMINACIÓN DE UN ELEMENTO INDIVIDUAL

(FAAS determinación de Cu utilizando los parámetros por defecto, introducción manual de muestras). Espectrometro SOLAAR adaptado a la torreta de cuatro lámparas manual.

1. **ENCENDER EL ESPECTRÓMETRO:** Esperar unos segundos para permitir que el equipo lleve a cabo el test de inicio. Pulsar la tecla **HOME** hasta que la página **HOME** aparezca en la pantalla LCD. Pulsar **ENTER** para acceder a la página **SYSTEM SET-UP**.

2. PÁGINA SYSTEM SET-UP

Introducir la fecha y la hora

Introducir el nombre del operador

Seleccionar el modo de muestra ID Manual

Seleccionar estado de impresión off

Seleccionar estado de automuestreador off

Introducir el número de muestras

Seleccionar modo elemento Elemento
individual

Seleccionar estado ID90 off

Pulsar la tecla de función **NEXT**

3. PÁGINA LÁMPARAS SET-UP (torreta de lámparas manual)

Situar la lámpara de cátodo hueco de Cu en la posición 1

Mover la torreta de lámparas a la posición 1

Introducir la corriente de la lámpara de cátodo hueco (mirar la referencia en la lámpara)

Encender la lámpara de cátodo hueco (ON/OFF de función) teclas

Encender la lámpara de deuterio (ON/OFF de función) teclas

Pulsar la tecla de función **NEXT**

4. PÁGINA ANALYSIS SET-UP

Seleccionar como elemento el Cu

Seleccionar ANALYSIS MODE FLAME
ABSORPCION

Introducir tiempo de medición

Introducir Uptake time

Introducir número de replicas

5. PÁGINA OPTICAL SEP-UP

Pulsar la tecla de función **SET-UP** (alinearse la lámpara de cátodo hueco y la lámpara de deuterio de modo adecuado)

Pulsar la tecla de función **NEXT**

6. PAGINA FLAME SEP-UP

Control manual de gas-box

Pulsar el botón **Flame off** y mantenerlo pulsado

Ajustar el flujo de combustible (acetileno) en el comando indicador de flujo de fuel empleando el tornillo de ajuste.

Soltar el botón **Flame off**

Pulsar el botón **Flame ignite** para encender la llama

Pulsar la tecla de función **SET-UP**

Pulsar la tecla de función **NEXT**

Control automático del gas-box

Pulsar el botón **Flame Ignite** para encender la llama

Pulsar **SET-UP** para seleccionar el rango de flujo de combustible por defecto

Pulsar **NEXT**

7. PÁGINA CALIBRACIÓN SET-UP

Introducir el número de patrones de calibración que se van a usar (1-5)

Seleccionar CALIB MODE (modo calibración)

(curved)

Introducir las unidades adecuadas de concentración

(ej $\mu\text{g/mL}$)

Introducir la concentración de los patrones

Pulsar la tecla de función **ANALYSE**

8. PÁGINA DE RESULTADOS

Seguir las instrucciones que aparecen en la pantalla (pe. Aspirar el blanco/aspirar patrones y presionar la tecla RUN)

Pulsar **NEXT** para cambiar entre la pantalla de las páginas de CALIBRACIÓN Y RESULTADOS

Durante el análisis de muestras introducir el código de identificación de cada una utilizando la ENTRY PAGE antes de empezar el análisis pulsando RUN

Pulsar **STOP** para detener el análisis en cualquier momento

Pulsar **PRINT** para obtener la gráfica de la calibración

Pulsar **METHODS**

9. PÁGINA MÉTODOS

Acceder a un método vacío y pulsar SAVE para grabar los parámetros del análisis, así como el método empleado.

Pulsar **NEXT** para regresar a la página HOME

Si se ha terminado de trabajar, pulsar el botón **FLAME OFF** y mantener encendido 15 segundos (purga del sistema) y apagar el equipo.

SECCIÓN 3: DETERMINACIÓN MULTIELEMENTO

(FAAS determinación de cuatro elementos utilizando métodos archivados para Cu, Ni, Fe y Zn). Espectrómetro SOLAAR 969 adaptado a la torreta automática de cuatro lámparas y al gas-box automático.

Las siguientes instrucciones asumen que los métodos individuales de análisis han sido previamente optimizados, incluyendo la inserción y alineamiento de la lámpara multielemento y que estos están grabados en la página METHODS. Bebe preinstalarse una Gllson 222XL.

1. **ENCENDER EL ESPECTRÓMETRO:** Esperar 20 segundos para permitir que el equipo lleve a cabo el test de inicio. Pulsar la tecla **HOME** hasta que la página **HOME** aparezca en la pantalla LCD. Pulsar **1** para acceder a la página **SYSTEM SET-UP**.

2. PÁGINA SYSTEM SET-UP

Introducir la fecha y la hora

Introducir el nombre del operador

Seleccionar el modo de muestra ID default

Seleccionar estado de impresión off

Seleccionar estado de automuestreador 222

Seleccionar código rack 21

Introducir el número de muestras

Seleccionar modo elemento multielemento

Pulsar la tecla de función **NEXT**

3. PÁGINA MULTIELEMENTO

Introducir los métodos de análisis necesarios (seleccionarlos dentro de la página métodos dentro de los grabados en ella)

ANALISIS INSTRUMENTAL

ESPECTROSCOPIA DE EMISION Y ABSORCION ATOMICA

I. INTRODUCCIÓN

Espectroscopía es la medición e interpretación de la radiación electromagnética absorbida, dispersada o emitida por átomos, moléculas u otras especies químicas. Estos fenómenos están asociados con cambios en los estados de energía de las diferentes especies. Por consiguiente, dado que cada especie posee estados energéticos característicos, la espectroscopía puede utilizarse para identificarlas y cuantificarlas.

La espectroscopía constituye la base del análisis espectroquímico, en el que la interacción de la radiación electromagnética con la materia se utiliza para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la composición de una muestra. Dentro del análisis espectroquímico, la espectroscopía atómica estudia la absorción y emisión de la radiación por especies atómicas, iónicas y moleculares libres. Estas especies son generadas y examinadas en un medio gaseoso de alta energía, que constituye una fuente de vaporización-atomización-ionización-excitación.

1. Técnicas de espectroscopía atómica con llama.

Cuando una solución es introducida por aspiración en una llama, la mayor parte de los componentes inorgánicos son vaporizados y convertidos en su forma elemental, y los átomos son excitados térmicamente por la energía generada mediante reacciones químicas.

En un átomo en su estado de menor energía (estado fundamental), uno de los electrones de valencia correspondiente a un orbital externo es transferido a un estado electrónico de mayor energía. Al retornar al estado fundamental o a uno de menor energía, los átomos pierden su energía de excitación en forma de calor o como radiación electromagnética de longitud de onda característica.

Explique el origen y las características de los espectros atómicos, moleculares y continuos.

La absorción de energía térmica generada en una llama seguida por la emisión de toda o parte de esa energía en forma de una línea espectral discreta se denomina emisión atómica. La longitud de onda y la intensidad de las líneas de emisión constituyen la base del análisis cualitativo y cuantitativo por espectrometría de emisión atómica (EEA).

Los átomos neutros gaseosos en su estado fundamental pueden también absorber radiación a longitudes de onda específicas, correspondientes a las energías de las transiciones electrónicas en sus orbitales externos. Este fenómeno se denomina absorción atómica. La medición de la magnitud de esa absorción atómica y su aplicación al análisis cuantitativo constituyen la espectrometría de absorción atómica (EAA).

La fuente primaria de radiación luminosa es generalmente una lámpara de cátodo hueco del elemento de interés.

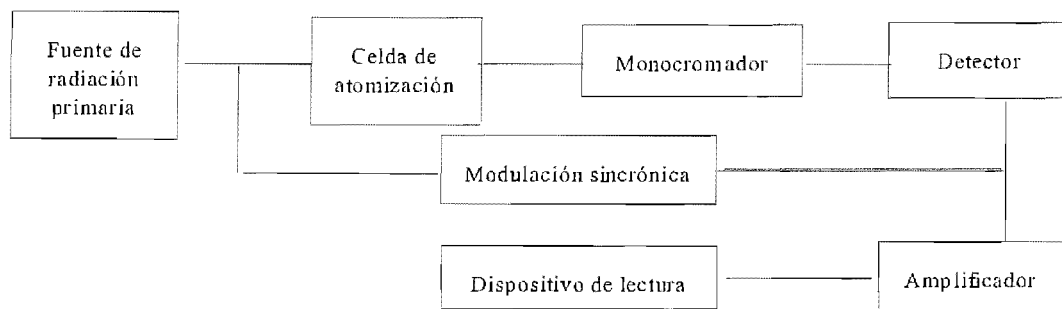
Los factores principales que determinan la magnitud de la emisión y absorción son:

- la distribución energética de niveles excitados.
- las probabilidades de transición para emisión y absorción.
- el coeficiente de absorción atómica.
- las características de la celda de atomización

Indique las expresiones fundamentales que relacionan las señales medidas en emisión y absorción atómica con la concentración de átomos emisores o absorbentes.

2. Instrumentación

Los componentes básicos de un sistema espectrométrico para la medición de emisión y absorción atómicas son los siguientes:



Explique el funcionamiento de cada uno de los componentes, e indique cuáles se utilizan para cada técnica. Identifique las características específicas del instrumento que utilizará en la práctica.

3. Calibración

Como todas las técnicas instrumentales, la espectrometría de llama es una técnica relativa. Por consiguiente, es necesario establecer experimentalmente una curva (o función matemática) que relacione la señal analítica obtenida con la concentración del elemento analito en las soluciones a analizar. En el caso más directo, la concentración de una solución incógnita se obtiene por interpolación gráfica a partir de una curva de señal (A o IE) vs. c , obtenida con varios estándares (patrones) adecuadamente espaciados, que cubren el ámbito de concentraciones requerido.

Discuta las características de las curvas de calibración obtenidas en emisión y absorción. Defina sensibilidad y límite de detección.

En la mayoría de los casos es necesario que la composición de las soluciones patrón sea similar a la de la muestra a analizar. En el caso de soluciones muestras muy complejas, en las que la presencia de elementos concomitantes puede afectar la respuesta obtenida para el analito, existen otros procedimientos de calibración, tales como el método de agregado patrón de analito (simple o múltiple).

Describa otros procedimientos para calibración y discuta las posibles fuentes de error.

4. Selección de las condiciones de operación

Los procesos que sufre el analito en la celda de atomización son esencialmente comunes a ambas metodologías, con lo cual en ambos casos es necesario optimizar:

- la selección del tipo y condiciones de la llama (relación oxidante/combustible)
- la región de observación en la llama

como así también

- el paso de banda espectral del monocromador empleado para la selección de la longitud de onda
- la velocidad de aspiración de la solución
- los parámetros del sistema de detección y lectura

y en el caso de absorción atómica

- la intensidad de corriente de la lámpara de cátodo hueco

Discuta para cada una de las técnicas, la influencia de las variables indicadas sobre la sensibilidad, la relación señal - ruido, la presencia de interferencias espectrales y el límite de detección.

5. Interferencias

Interferencia es el efecto de un concomitante presente en la muestra sobre la señal generada por el analito. La presencia de un interferente conduce en todos los casos a un error sistemático. Existe una interferencia cuando el resultado de la medición sobre una dada solución de muestra difiere del obtenido con la misma concentración de analito en la misma combinación química y solvente, pero en ausencia del interferente.

En EEA y EAA con llama se producen esencialmente las mismas interferencias, aunque con magnitudes diferentes. Pueden clasificarse en cuatro grupos:

1. Espectrales, incluyendo efectos de emisión o absorción de fondo.
2. Físicas, asociadas con el transporte y dispersión de la muestra en la llama.
3. Químicas, relacionadas con la vaporización del soluto.
4. De ionización, relacionadas con la variación de la concentración de átomos neutros emisores o absorbentes en la llama provocada por el fenómeno de ionización térmica.

Explique de qué manera son afectadas por las interferencias espectrales las mediciones en EEA y EAA con llama.

Discuta procedimientos para corrección por fondo espectral. Indique cuáles son aplicables al instrumento que utilizará en la práctica.

II. ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA CON LLAMA

PARTE EXPERIMENTAL

1. Objetivos

Comparar dos métodos de calibración para la determinación de calcio en muestras de agua mineral comercial. Evaluar la influencia del agregado de agentes liberadores y buffers de ionización en el mecanismo de atomización de calcio en una llama de aire-acetileno.

2. Instrumental

Se utilizará un espectrómetro de absorción / emisión atómica Metrolab 4200, provisto de un quemador de flujo laminar para llama de aire-acetileno.

3. Calibración

Se compararán dos métodos de calibración: curva de calibración estándar con patrones acuosos y método de agregado patrón de analito.

- A. Preparar cinco soluciones patrón de calcio comprendidas entre 2 y 25 mg/l a partir de una solución de 1000 mg Ca/l.
- B. Preparar tres soluciones de concentración constante de Ca (10 mg/l) y concentración creciente de fosfato (5, 10 y 100 mg/l).
- C. Preparar una solución diluyendo adecuadamente la muestra de agua mineral comercial de tal manera que caiga en el ámbito lineal de la curva de calibrado.
- D. Repita la preparación de esta solución (dilución de la muestra), con el agregado de cloruro de potasio (2000 mg/l) y nitrato de lantano (2000 mg/l), respectivamente. No olvide preparar los blancos de reactivo para cada caso.

Teniendo en cuenta el ámbito de linealidad y la concentración de calcio en la muestra diseñar una curva de agregado patrón con un mínimo de cuatro puntos.

4. Procedimiento

- A. Con la ayuda del personal docente y el manual de instrucciones del espectrómetro, utilizar una de las soluciones patrón (10 mg Ca/l) para seleccionar las condiciones generales de trabajo para la determinación de calcio (longitud de onda, ancho de ranura, ganancia del sistema detector). Asimismo optimizar la relación combustible-comburente de la llama y la altura de observación.
- B. Una vez seleccionados los parámetros óptimos medir la intensidad de emisión para todas las soluciones.
- C. Desplazar el monocromador a una longitud de onda situada 1 nm por encima y por debajo de la longitud de onda de trabajo y repetir las mediciones de intensidad. El valor promedio de estos valores se considerará como la intensidad del fondo espectral.

5. Tratamiento de resultados

Calcular la concentración de calcio en la muestra por ambas metodologías (curva de calibración y método de agregado patrón). Comparar críticamente. Expresar los resultados con sus correspondientes límites de confianza.

Comparar los resultados obtenidos en ausencia y presencia de cloruro de potasio y nitrato de lantano. Justificar las diferencias si las hubiera.

Calcular el límite de detección y la sensibilidad (para el cálculo del LD utilizar la medición de la desviación estándar para 10 lecturas sucesivas del blanco de reactivos).

CUESTIONARIO

1) Discuta la influencia de la temperatura de la llama sobre las señales obtenidas en EEA y en EAA.

2) Analice ventajas y desventajas de la utilización de una llama de óxido nitroso-acetileno frente a una llama de aire-acetileno en el trabajo práctico. Podría utilizar una llama de aire-butano?

3) Analice la influencia de cantidades sub-, sobre- y estequiométricas de fosfato, con respecto a Ca, en la muestra a analizar.

4) ¿Utilizaría el procedimiento del trabajo práctico para determinar Ca en agua de mar? Discuta.

* Ver: B.E.Mc Clellan, "Water", Capítulo 23, en "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry", Vol 3. Elements and Matrices. J. Dean and T.C. Rains, eds. , Marcel Dekker, Inc. N.Y., 1975, p. 548.

5) Discuta la conveniencia de utilizar el método del agregado patrón frente al método de la curva de calibración en determinaciones por espectrometría de emisión por llama.

6) Discuta brevemente cómo espera que varíe la sensibilidad en la determinación de Ca en agua mineral cuando se aumenta la ranura del monocromador.

7) Sugiera posibles explicaciones para las siguientes observaciones efectuadas cuando se determina Ba en solución acuosa por espectrometría de emisión en llama:

i) La emisión a la longitud de onda analítica, para bajas concentraciones, es despreciable si la llama es de aire-acetileno, pero apreciable cuando la llama es de óxido nitroso-acetileno.

ii) El Ba presenta líneas de emisión a 553.55 nm y 455.40 nm. La intensidad observada en una llama laminar de óxido nitroso-acetileno para una solución de 10 mg/ml es apreciable a ambas longitudes de onda. Pero si se agregan a la solución cantidades crecientes de cesio, la emisión de la primera línea se incrementa hasta alcanzar un valor constante, en tanto que la emisión de la segunda disminuye.

iii) Con la llama de óxido nitroso-acetileno, al variar la altura de observación sobre el quemador de 4 mm a 20 mm, la intensidad de emisión disminuye abruptamente, pero vuelve a aumentar al incrementar ligeramente el flujo de acetileno.

8) Para determinar Ca por emisión atómica, 5 g. de una muestra de origen geológico se disuelven en un volumen dado de una mezcla ácida, se filtra y se disuelve a 100 ml. Para estimar la concentración residual de Ca se prepara un blanco de reactivos con un volumen de mezcla ácida igual al doble del anterior, diluido a 100 ml. Muestra y blanco se

analizan por el método del agregado patrón, con los siguientes resultados (las concentraciones indicadas corresponden a mg/ml de Ca agregado en cada caso, a alícuotas de 20 ml, despreciando la variación de volumen).

Calcular el % de Ca en la muestra original.

MUESTRA

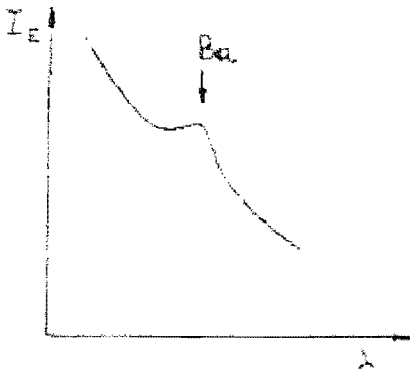
Agregado	A promedio
0	0.100
0.1	0.160
0.2	0.220
0.3	0.290

BLANCO

agregado	A promedio
0	0.100
0.02	0.170
0.04	0.290
0.06	0.380

9) En la llama de $N_2O - C_2H_2$ el Ba(l) presenta una línea de emisión a 553.55 nm que se superpone a una banda molecular correspondiente a CaOH. El espectro observado para 0.5 mg Ba/mL en presencia de concentraciones elevadas de Ca es el siguiente:

Cómo determinaría en este caso la relación de intensidades línea - fondo? Indique qué parámetros instrumentales podrían variarse para mejorar ese valor. Justifique su respuesta.



III. ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

PARTE EXPERIMENTAL

1. Objetivos

Evaluar la importancia de la selección del ancho de ranura y la longitud de onda en espectroscopia de absorción atómica. Aplicar esta técnica a la determinación de níquel en una aleación metálica.

2. Instrumental

Se utilizará un espectrómetro de absorción/emisión atómica Metrolab 4200, provisto de un quemador de flujo laminar para llama de aire-acetileno y una lámpara de cátodo hueco de níquel como fuente de radiación.

3. Preparación de la muestra.

Pesar exactamente alrededor de 0,1g de muestra (realizar el tratamiento por duplicado), añadir 5 ml de HCl (c) y 2,5 ml de HNO₃ (c) y calentar suavemente sobre tela metálica hasta disolución completa.. Dejar enfriar y trasvasar a un matraz aforado de 100,0 ml. completando hasta el enrase con agua destilada. Pipetear 10,00 ml de esta solución y diluir a 100,0 ml en un matraz aforado. Realizar en paralelo un blanco de reactivos.

4. Calibración

Preparar estándares para calibración conteniendo respectivamente 0, 5, 10, 15, 20 y 50 mg Ni/l en una solución base que contenga 0,5 % (v/v) de HCl y 0,25 % (v/v) de HNO₃.

5. Procedimiento

- A. Con la ayuda del personal docente y el manual de instrucciones del espectrómetro seleccionar las condiciones generales de trabajo para la determinación de níquel (longitud de onda, ancho de ranura, ganancia del sistema detector).
- B. Utilizando las soluciones patrones obtener curvas de calibración analítica (absorbancia vs concentración) a dos longitudes de onda (232 nm y 341,5 nm) y a dos anchos de banda espectral (0,2 nm y 0,5 nm), respectivamente.
- C. Medir la absorbancia para la solución de la muestra y calcular el valor de concentración por interpolación a partir de la curva analítica.

6. Tratamiento de resultados

- A. Calcular la concentración de níquel en la aleación metálica utilizando todos los gráficos de calibración obtenidos (cuatro en total). Comparar críticamente. Expresar los resultados con sus correspondientes límites de confianza.
- B. Calcular el límite de detección y la sensibilidad (para el cálculo del LD utilizar la medición de la desviación estándar para 10 lecturas sucesivas del blanco de reactivos).

CUESTIONARIO

- 1) Discuta las ventajas y desventajas que reporta trabajar con intensidades de lámpara más altas que las recomendadas por el fabricante.
- 2) ¿Por qué si la lámpara de cátodo hueco es una fuente de líneas es necesario utilizar un monocromador?
- 3) ¿Es posible utilizar la instrumentación de espectrofotometría molecular para realizar medidas en absorción atómica?
- 4) En la determinación de níquel el ancho de banda espectral juega un rol fundamental cuando se trabaja a una longitud de onda de 232 nm, ya que si se pasa de un ancho de banda de 0,1 nm a 0,5 nm la sensibilidad y el ámbito dinámico lineal disminuyen. Sin embargo, cuando se determina Cu a una longitud de onda de 324,7 nm, el mismo cambio de ancho de banda no produce prácticamente variación de sensibilidad ni de los ámbitos de linealidad. Discuta las causas de este comportamiento diferente.
- 5) Discuta la conveniencia de corregir el fondo espectral en las mediciones realizadas en el trabajo práctico.
- 6) Discuta críticamente las siguientes afirmaciones:
 - a) La absorción atómica es más sensible que la emisión atómica.
 - b) Modular electrónicamente la lámpara de cátodo hueco permite corregir la absorción inespecífica de los componentes de la llama.
 - c) En absorción atómica el ámbito de linealidad depende del tipo de llama utilizada.
- 7) Una muestra de NaCl contiene Cu (II) en una concentración de aproximadamente 0,003 %. Diseñe un protocolo de análisis que permita la cuantificación del cobre indicando: masas, volúmenes, reactivos a utilizar, preparación de la muestra y patrones, procedimiento general y cálculos.

ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA SOLAAR 969 AA SPECTROMETER



MANUAL DE USO

1. LOS GASES NECESARIOS PARA EL EQUIPO

El funcionamiento del equipo requiere dos líneas de gas:

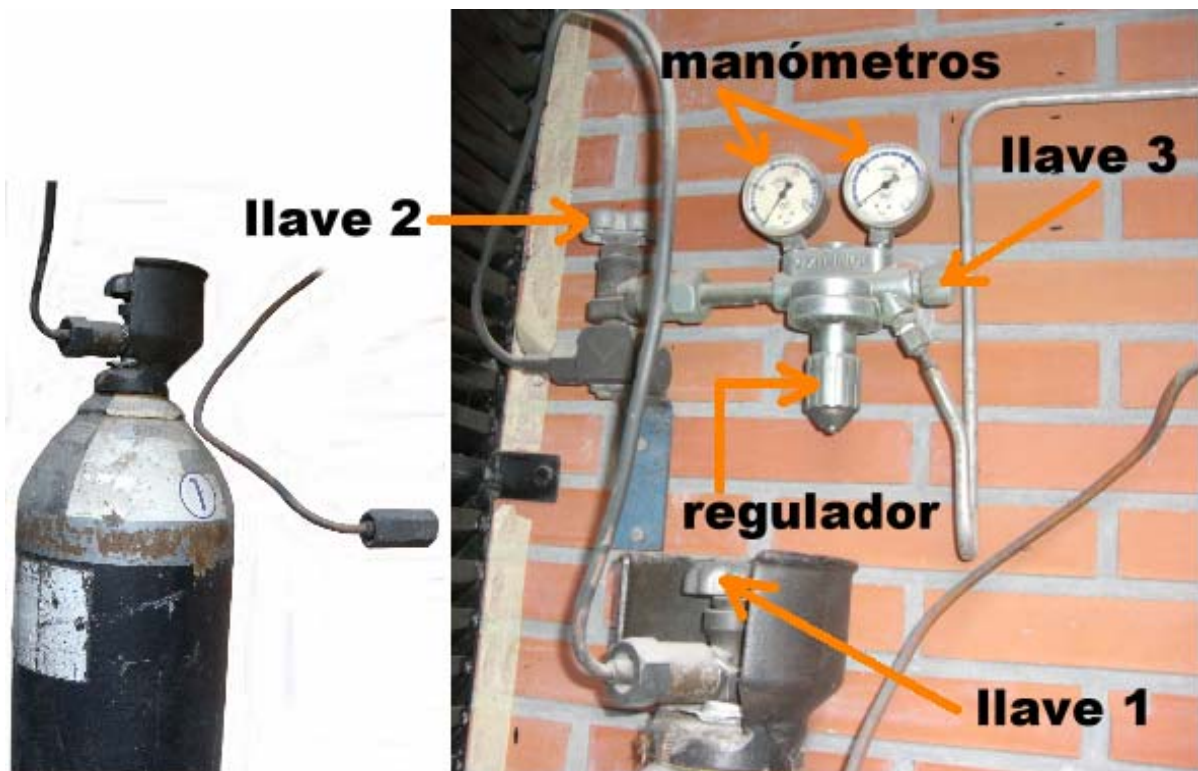
- Una de **gas oxidante**: el gas utilizado es aire que, además, se emplea como gas portador de la muestra.
- Una de **gas combustible**: el gas utilizado es el acetileno.

La reacción exotérmica que tiene lugar entre ambos gases origina una llama que alcanza una temperatura de unos 2275 °C, por lo que sólo es útil para la determinación de metales fácilmente ionizables. De modo que nuestro objetivo será encender la llama del mechero, para ello procederemos a abrir las llaves de paso de los gases anteriormente mencionados.

1.1. Instalación de los gases en la caseta

1.1.1. Botella de aire

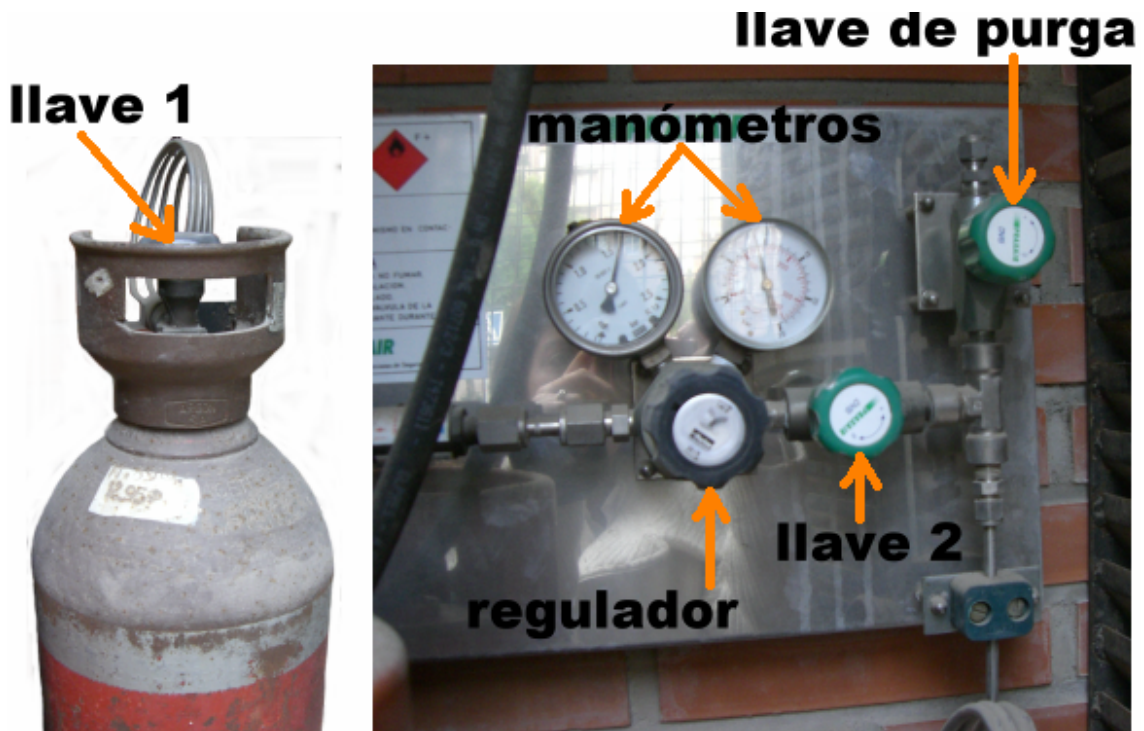
A la hora de poner en marcha el equipo, en primer lugar se debe abrir la llave de paso del aire (llave 1) y regular su caudal (el manómetro de la derecha debe marcar una presión superior a 2 bares; por ejemplo, entre 5 y 6). Sólo se puede ajustar si la llave del laboratorio está abierta, por otra parte si la presión sube mucho el aire escapa por la purga y se oye un silbido que no es peligroso, pero se desperdicia aire.



NOTA: las llaves 2 y 3 pueden estar siempre abiertas, pero la llave 1 debe abrirse y cerrarse tras cada sesión práctica. El caudal se ha de volver a regular, bien cuando se pierda presión en el laboratorio (al ir vaciándose la botella), o bien cuando se cambie la botella.

1.1.2. Botella de acetileno:

En segundo lugar, se debe abrir la llave de paso del acetileno (llave 1) y regular su caudal (el manómetro de la derecha debe marcar una presión superior a 0'75 bares; por ejemplo, 1'5).



NOTA: la llave 2 puede estar abierta, pero la 4 debe permanecer siempre cerrada, a menos que se quiera realizar una purga.

ADVERTENCIA: Cuando la presión del acetileno esté cerca de 5 bares hay que cambiar la botella, pues, lo que queda es acetona.

1.2. Instalación de los gases en el laboratorio

Al igual que con los gases de la caseta, en primer lugar se debe abrir (la llave indica el sentido de apertura y cierre, hay que abrir bien la llave, girándola lo que haga falta) y regular el aire (el manómetro debe indicar entre 2 y 3 bares) y, a continuación, debe abrirse y regularse el acetileno (el manómetro debe indicar una presión ligeramente superior a 0'75, para compensar la caída que ocasiona la llama). Es conveniente, abrir la llave del aire del laboratorio y luego ir a la caseta y abrir allí los gases, porque si no, no se puede regular la subida de aire hasta el laboratorio.

A diferencia del acetileno, cuando se abre la llave de paso del aire se oye un zumbido que indica que el aire está saliendo por el mechero apagado, observándose como la bola del caudalímetro sube. Una vez hecho esto, se enciende el equipo pulsando POWER. Transcurridos unos segundos, el botón IGNITE comenzará a parpadear, momento en el cual lo mantendremos pulsado, pudiendo ocurrir tres cosas:

- a) Que tras oírse un clic, observemos que asciende la bola del caudalímetro del acetileno, y se encienda la llama del mechero. No ocurre de forma inmediata, hay que esperar un poco.

- b) Que tras oírse un clic, no se encienda la llama pero ascienda la bola del caudalímetro del acetileno. En este caso, dejaremos de sostener pulsado el IGNITE y, cuando observemos que vuelve a parpadear, lo volvemos a mantener pulsado y comprobamos que se ha encendido la llama.
- c) Que tras oírse un clic, ni ascienda la bola del acetileno, ni se enciende la llama. Ello indicará que la presión del acetileno es demasiado baja, por lo que deberemos girar más el regulador del acetileno para que pase suficiente gas a presión.

Ahora, si todo ha ido bien la llama ya está encendida y podemos proceder al encendido del equipo. Debemos poner un vaso con agua destilada e introducir en el capilar de absorción e muestra, a partir de este momento el líquido que no llega a la llama será desechado por el equipo y saldrá por el tubo de drenaje.

NOTA: Una vez que la llama esté encendida, el capilar debe permanecer sumergido en agua destilada hasta que empecemos a medir las muestras y los patrones. No conviene que el capilar esté mucho tiempo aspirando aire.

NOTA: El tubo de drenaje nunca debe quedar sumergido en el líquido residual, pues, de lo contrario, la llama se apagaría, escuchándose previamente una especie de ronroneo.



Las presiones indicas en rojo son las que teóricamente deberían alcanzarse tras encenderse la llama.

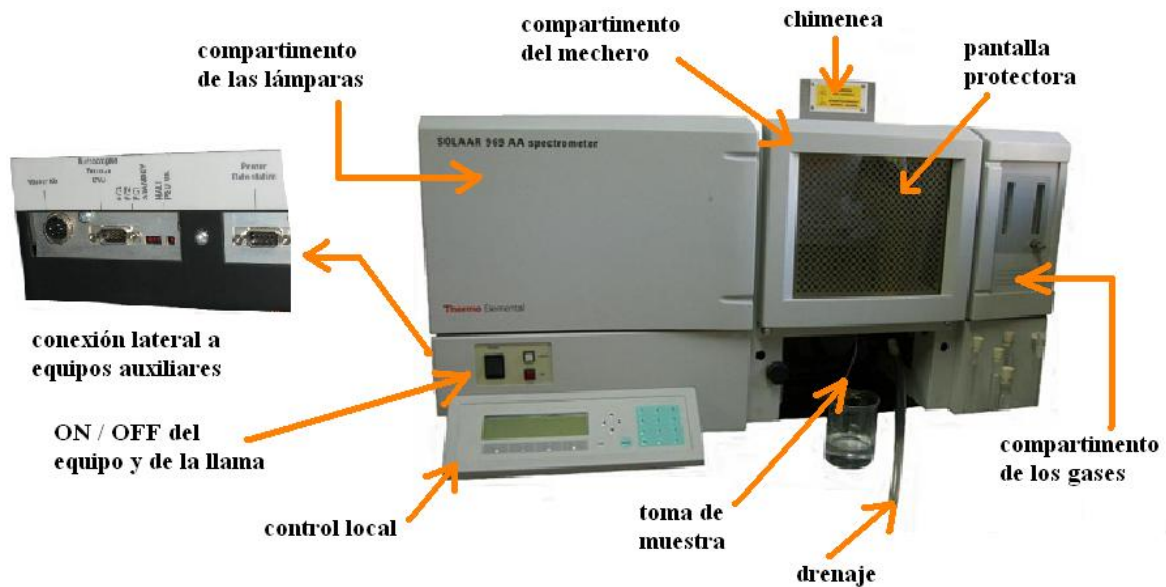


NOTA: las llaves de paso deben cerrarse al acabar la sesión práctica. En primer lugar debe cerrarse el acetileno y, después, el aire. Para cerrar el acetileno, o bien cerramos la llave de paso y dejamos que

se apague la llama por sí sola, o bien apagamos la llama pulsando el botón OFF (se oirá un clic) y, a continuación, volvemos a pulsarlo para que se purgue el acetileno que ha quedado en el interior del equipo (el indicador del manómetro debe bajar a cero).

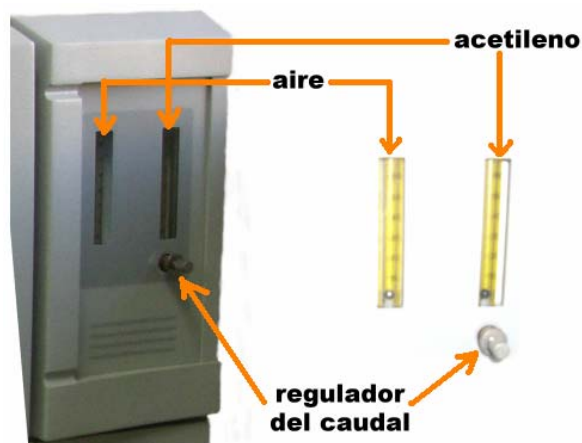
2. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El espectrofotómetro de absorción atómica consta de los siguientes dispositivos:



2.1. Compartimento de los gases

En él se encuentran los caudalímetros de bola del aire y del acetileno, y un regulador del caudal del acetileno. Éste consta de dos partes: un tornillo para regular el caudal, y una rosca para fijar la posición e impedir que, por accidente, se cambie el caudal.



NOTA: la altura que debe alcanzar el centro de la bola en el caudalímetro del acetileno depende del elemento que se esté analizando, tal y como se aprecia en la tabla siguiente.

ELEMENTO	FLUJO C ₂ H ₂ (L/min)	NIVEL (mm)
Ca	1'4 – 1'5	23
Mg	1'2	20
Na		

K		
Fe	0'9 – 1'1	16
Mn		
Zn		
Cu		

NOTA: Al cambiar el caudal, ha de tenerse en cuenta que puede variar la presión de 0'8 bares del manómetro del acetileno, por lo que deberemos abrir o cerrar el regulador según se necesite más o menos presión. Con ello se logra no malgastar el combustible.

2.2. Conexiones auxiliares

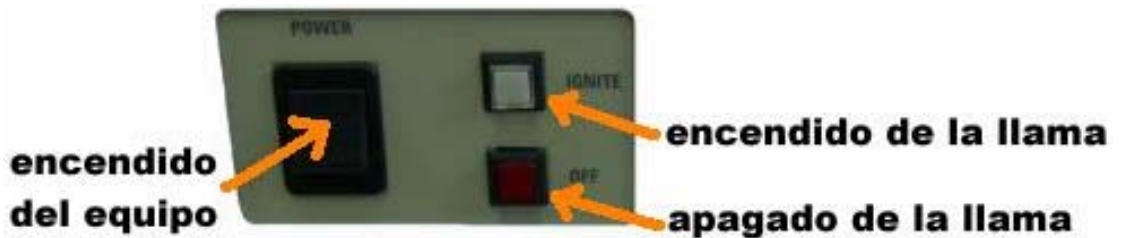
El equipo se puede conectar a los siguientes distintos:

- a) Impresora (a través de un cable RS232)..
- b) Ordenador (a través de un cable RS232).
- c) Automuestreador (a través de un cable RS232).



2.3. ON / OFF del equipo y de la llama

- El interruptor POWER (para encender/apagar el equipo), el botón IGNITE (para que salte la chispa y se encienda la llama. Se ha de mantener pulsado. Ver apartado 1.2.) y el botón OFF (para apagar la llama. Se ha de mantener pulsado).



NOTA: la llama también se puede apagar de forma más segura según se indica en la nota del apartado 1.2.

2.4. Control local

En caso de no usarse el ordenador, los ajustes se han de realizar mediante el uso del siguiente teclado (ver anexo I).



2.3. Compartimento de las lámparas

En él se ubican dos dispositivos:

- Una torreta (o revolver) que dispone de 4 posiciones numeradas del 1 al 4 para insertar las lámparas de cátodo hueco. Las lámparas pueden ser monoelemento o multielemento. En concreto, este equipo cuenta con una lámpara multielemento de Cu, Fe, Mn y Zn.
- Un compartimento metálico que oculta una lámpara de deuterio, la cual sólo debe ser manipulada por el servicio técnico.

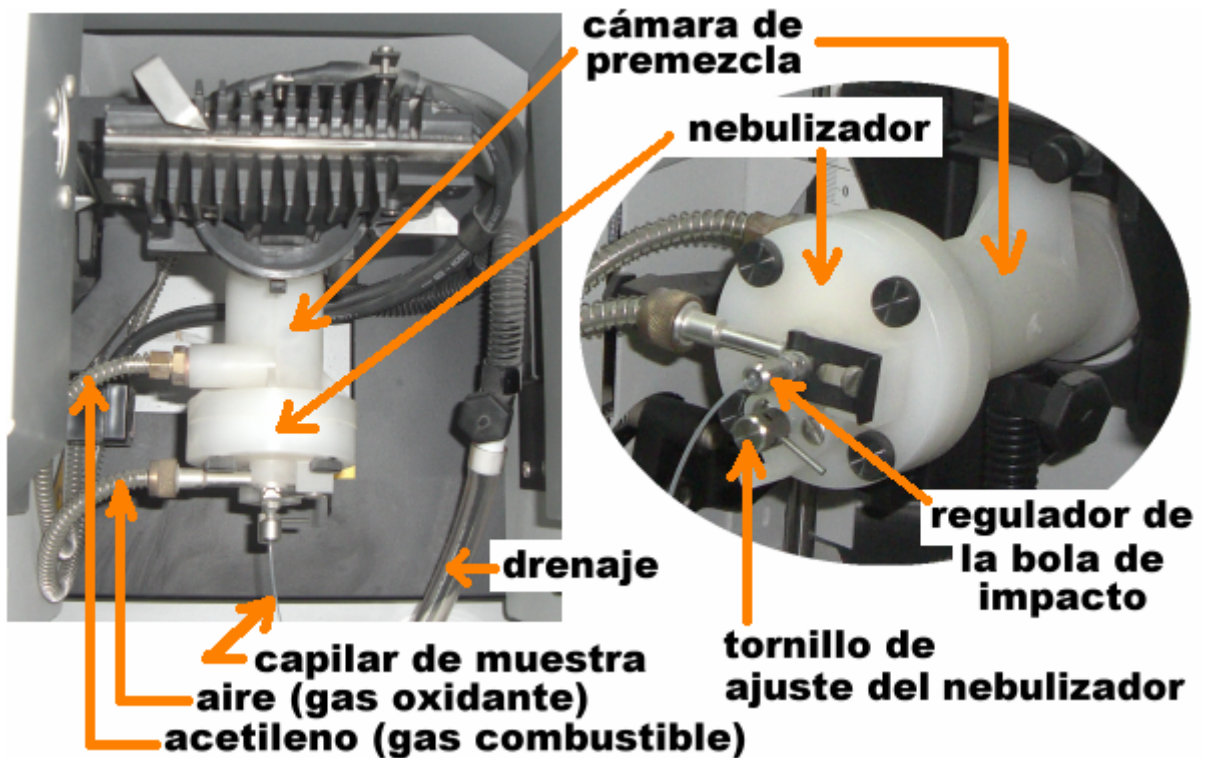


Para introducir la lámpara el portalámparas debe estar en posición abierto, una vez encajada la lámpara girarlo hasta la posición cerrado (indicado en el equipo con un icono de un candado). Girar el revólver hasta que la posición en la que se encuentre la lámpara que vayamos a usar esté en el camino óptico. Las lámparas hay que manipularlas lo menos posible, procurando no tocarlas demasiado y en cualquier caso sujetarlas con un trapito o bien por la zona de la etiqueta.

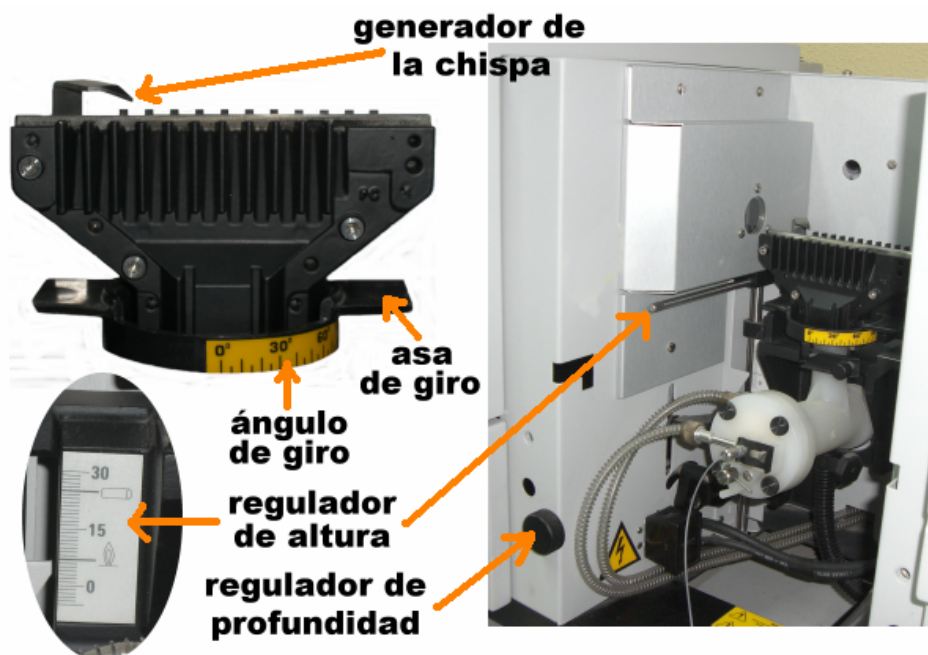
2.4. Compartimento del mechero

En él se encuentra un quemador de flujo horizontal (o quemador de premezcla), que consta de:

- *Nebulizador neumático de tipo concéntrico.* Transforma la muestra líquida aspirada a través del capilar en un aerosol.
- *Cámara de premezcla.* Consta de un impactador de bola que, por un lado, reduce el tamaño de las gotículas, y por otro lado, aumenta la dispersión. Además, dispone de un tubo de drenaje para las gotículas que no logran alcanzar la llama.



- *Mechero.* Se compone de un generador de chispa (es el que hace clic al pulsar el ignite), un quemador giratorio y un par de tornillos para ajustar la altura y la profundidad del mechero.



NOTA: La lámpara utilizada, la posición del quemador (horizontal o transversal), así como la altura y profundidad del mechero depende del analito en estudio.

ELEMENTO	ALTURA (mm)	TIPO DE LLAMA	COLOR DE LLAMA
Ca	15	Reductora	Amarilla
Mg	7	estequiométrica	Azul turquesa en la base
Na			
K			
Fe		oxidante	Azul
Mn			
Zn			
Cu	7'5		

NOTA: Con algunos elementos (p.e. el potasio) el quemador (mechero) se gira para que quede perpendicular al camino óptico.



El mechero también se puede disponer en el mismo sentido que el camino óptico.



3. MANTENIMIENTO PREVENTIVO

3.1. Mantenimiento de la instalación de gases

- ☞ Las botellas de gases no se deben apurar.
- ☞ La purga de acetileno debe realizarse:
 - Cuando no se vaya a utilizar el equipo durante mucho tiempo.
 - Antes de estrenar una botella nueva.

Para hacer la purga hay que cerrar la llave 1 (de lo contrario perderíamos el gas, que es bastante caro) y abrir la llave 4 (durante unos 30 segundos, si se estrena una botella nueva, o hasta que se vacíe la línea, si vamos a dejar de trabajar con el equipo durante un tiempo largo).

3.2. Mantenimiento de las lámparas

- ☞ Nunca se debe tocar la lámpara de cátodo hueco por el frontal; únicamente por la parte protegida por la etiqueta.
- ☞ Se debe trabajar a un 75 % de su capacidad.
- ☞ Su vida útil depende del uso que se le dé (en general, unos 2 años). Existe un valor que indica que la lámpara está agotándose ¿Cuál y dónde?.
- ☞ Una vez alineada una lámpara, esta no debe tocarse ni moverse hasta que sea necesaria otra alineación.

3.3. Mantenimiento del mechero

- ☞ Para limpiarlo, se ha de soltar del equipo y sumergirlo en un vaso, bien con agua y jabón, o bien con alcohol isopropílico. A continuación, debe pasarse a un vaso con agua destilada e introducirse en un baño de ultrasonidos.

3.4. Mantenimiento de la bola de impacto:

☞

4. CONTROL LOCAL

5. PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO

Únicamente debe realizarse cuando se reemplacen las botellas de gases por otros diferentes (para incrementar el poder calorífico de la llama) o cuando se sustituyan las lámparas por otras iguales o diferentes.

El procedimiento para llevar a cabo la puesta a punto consiste en alinear primero la lámpara de cátodo hueco, y sólo después, la lámpara de deuterio.

5.1. Alineación de la lámpara de cátodo hueco:

5.1.1. Desde el control local:

5.1.2. Desde el ordenador:

- 1º Asegurarse de que la llama está apagada.
- 2º Encender el ordenador, poner en marcha el programa VISION y abrir las pantallas de estado del espectrofotómetro, calibración y resultados.
- 3º En la pantalla de estado del espectrofotómetro:
 - Pulsar el icono de la lámpara y seleccionar la opción de apagar.
 - Pulsar la pestaña de Acción, seleccionar configuración óptica" y, luego, OK, OK.
- 4º.

5.2. Alineación de la lámpara de deuterio

El procedimiento a seguir es el siguiente:

