

# PROYECTO INNOVA BIO BIO / INFOR: TRATAMIENTO DE PRESERVACIÓN POR DOBLE VACÍO, UNA ALTERNATIVA PARA LA MADERA DE PINO RADIATA UTILIZADA EN LA CONSTRUCCIÓN

## ACTA DE ACTIVIDADES N° 2

### CURSO DE CAPACITACIÓN EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

**LUGAR:** Instituto Forestal, Sede Bío Bío  
Kilómetro 7,5 Camino Concepción Coronel

**FECHA:** 22 de agosto de 2005

**PARTICIPANTES:** Sr. Rodrigo Briones V. INFOR  
Sr. Raúl Campos, INFOR  
Sr. Ricardo Oyarzún O. INFOR  
Sr. Oscar Inostroza O. INFOR  
Sr. Luis Solís, Provinco Ltda.

#### ACTIVIDADES DESARROLLADAS:

- Sesión teórica en Espectroscopía de absorción atómica (EAA).
- Sesión práctica en Espectroscopía de absorción atómica (EAA).
  - Preparación de estándares para la calibración del equipo.
  - Procedimientos y manejo de un EAA.
  - Calibración del EAA y medición de soluciones

#### I. SESIÓN TEÓRICA EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

##### 1. Alcances y aplicación

1.1 A través de la espectroscopía de absorción atómica se pueden determinar fácilmente metales en solución. El método es simple, rápido y aplicable a un gran número de metales en aguas potables o para beber, superficiales y salinas, como también en desechos domésticos e industriales. Como el agua potable o para beber está libre de material particulado puede ser analizada directamente, en cambio el agua subterránea, otras muestras acuosas, desechos industriales, suelos, borras, sedimentos y otros desechos sólidos requieren digestión química previa al análisis para metales totales y metales ácidos lixiviables. Análisis para elementos disueltos no requieren digestión si la muestra ha sido filtrada y acidificada.

1.2. Los límites de detección, sensibilidad y rangos óptimos de los metales variarán con las matrices y modelos de los espectrofotómetros de absorción atómica. La información mostrada en la Tabla 1 proporciona indicación de los límites de detección por aspiración directa. Para muestras acuosas limpias, los límites de detección mostrados en la tabla por aspiración directa pueden ser extendidos hacia valores menores con la expansión de la escala que se usa y hacia valores mayores usando una longitud de onda menos sensible, o por la rotación de la cabeza del quemador. En algunas muestras, las menores concentraciones pueden también ser determinadas por las técnicas de hornos (grafito). Los límites de detección mostrados en la Tabla 1 dependen del equipo (tipo de equipo, accesorios del horno, la fuente de energía, el grado de expansión de la señal eléctrica de salida) y de manera significativa de la matriz de la muestra. Los límites de detección deben ser establecidos empíricamente para cada tipo de matriz analizada.

Tabla 1: Rangos de concentración en absorción atómica

Metal	Aspiración Directa		Con Horno
	Limite de detección (mg/lt)	Sensibilidad (mg/lt)	Limite de detección (ug/lt)
Aluminio	0,1	1	--
Antimonio	0,2	0,5	3
Arsénico	0,002	--	1
Bario	0,1	0,4	2
Berilio	0,005	0,025	0,2
Cadmio	0,005	0,025	0,1
Calcio	0,01	0,08	--
Cromo	0,05	0,25	1
Cobalto	0,05	0,2	1
Cobre	0,02	0,1	1
Hierro	0,03	0,12	1
Plomo	0,1	0,5	1
Litio	0,002	0,04	--
Magnesio	0,001	0,007	--
Manganeso	0,01	0,05	0,2
Mercurio	0,0002	--	--
Molibdeno	0,1	0,4	1
Niquel	0,04	0,15	--
Osmio	0,03	1	--
Potasio	0,01	0,04	--
Selenio	0,002	--	2
Plata	0,01	0,06	0,2
Sodio	0,002	0,015	--
Estroncio	0,03	0,15	--
Talio	0,1	0,5	1
Estaño	0,8	4	--
Vanadio	0,2	0,8	4
Zinc	0,005	0,02	0,05

## 2. Resumen del método

2.1 Si bien han sido informado métodos para los análisis de sólidos por EAA, la técnica generalmente está limitada a metales en solución o a través de alguna forma de solubilización de la muestra.

2.2 Para análisis en aguas de desechos, aguas subterráneas y aguas industriales, siempre se deben hacer tratamientos preliminares debido a la complejidad y variabilidad de la matriz de la muestra. Sólidos, borras y material en suspensión deben ser sometidos a un proceso de solubilización antes del análisis. Este proceso puede variar por los distintos metales a ser determinados y la naturaleza de la muestra a ser analizada. Procesos de solubilización y digestión química son presentados en la literatura. Para el estaño en particular se utiliza la norma AS/NZS 1605.

2.3 En EAA por aspiración directa, la muestra es aspirada y atomizada en una llama. Un haz de luz proveniente de una lámpara de cátodo hueco o una lámpara de descarga sin electrodos es dirigida hacia la llama en un monocromador y un detector mide la cantidad de luz absorbida. La absorción depende de la presencia de átomos libres no excitados en la llama, considerando que la longitud de onda del haz de luz es característica de un solo elemento que está siendo determinado. La energía luminosa absorbida por la llama es una medida de la concentración del metal en la muestra. Este es el principio básico de la espectroscopia de absorción atómica.

### **3. Interferencias**

#### **3.1 Aspiración directa**

3.1.1 El problema principal de interferencias en EAA es normalmente llamado del tipo "químico" y es causada por la falta de absorción de átomos unidos en combinación molecular en la llama. Este fenómeno puede ocurrir cuando la llama no está suficientemente caliente para disociar la molécula, como ocurre por ejemplo en el caso del fosfato con el magnesio cuando el átomo disociado es inmediatamente oxidado a un compuesto que no se disociará a la temperatura de la llama.

3.1.2 Interferencias químicas también pueden ser eliminadas separando el metal del material de interferencia. Si bien se usan complejos agentes para aumentar la sensibilidad del análisis, ellos también pueden ser usados para eliminar o reducir interferencias.

3.1.3 La presencia de sólidos altamente disueltos en la muestra pueden ocasionar una interferencia de absorbancia no atómica, tal como una dispersión de la luz. Si una corrección por ruidos de fondo no es posible, se deberá probar una longitud de onda no absorbente. De preferencia se deberá hacer extracción en muestras con altos contenidos de sólidos.

3.1.4 Interferencias de ionización ocurren cuando la temperatura de la llama es lo suficientemente alta como para generar la remoción de un electrón de un átomo neutro, dando un ión cargado positivamente. Este tipo de interferencias pueden ser controladas vía la adición, tanto a la muestra como al estándar de un gran exceso (1000 mg/litro) de un elemento fácilmente ionizable como el K, Na, Li o Cs.

3.1.5 Interferencias espectrales pueden ocurrir cuando una longitud de onda absorbente de un elemento presente en la muestra, que no es el elemento objetivo cae dentro del ancho de la línea absorción del elemento de interés. Los resultados de la determinación serán erróneamente altos, debido a la contribución del elemento interferencia en la señal de absorción atómica. También pueden ocurrir interferencias cuando se usa una lámpara multielemento y se genera energía resonante o una impureza metálica en la lámpara de cátodo hueco, produce la caída en el ancho de la ranura óptica (slit), cuando ese metal extraño está presente en la muestra. Este tipo de interferencias puede a veces ser reducida por el estrechamiento del ancho de slit.

3.1.6 Las muestras y estándares deberán ser monitoreados por diferencias de viscosidad que pueden alterar la tasa de aspiración.

3.1.7 Todos los metales no son igualmente estables en el líquido que pasa por digestión o extracción, especialmente si contiene ácido nítrico, otro ácido no nítrico y clorhídrico. Este líquido debe ser analizado tan pronto como sea posible, con preferencia los elementos Sn, Sb, Mo, Ba y Ag.

### **4. Aparatos y materiales**

#### Espectrofotómetro de absorción atómica

Existen de haces únicos o dobles, tienen una gradilla monocromador, detector fotomultiplicador, con anchos de abertura ajustables (slits), ajustes de longitudes de onda variable en el rango 190 a 800 nm y se puede acoplar a ellos una interfase para generar gráficos de resultados.

### Quemador

El quemador recomendado por el fabricante del instrumento debe ser el utilizado. Para ciertos elementos se requiere de un quemador distinto, como por ejemplo mezclas con óxido nitroso.

### Lámpara de cátodo hueco

Las lámparas para la detección de un elemento son las de mayor preferencia, pero las lámparas multielementos también pueden ser usadas.

### Elementos de vidrio

Todos los contenedores o frascos de vidrio, polipropileno o teflón, incluyendo botellas para muestras, matraces y pipetas deben ser lavadas con el siguiente procedimiento: detergente, agua purificada (tap water), ácido nítrico - agua purificada (tap water) 1:1, ácido clorhídrico – agua purificada (tap water) 1:1 y agua (ácido crómico no debiera usarse como un agente de limpieza si está incluido dentro del esquema analítico).

## **5. Reactivos**

5.1 En todas las pruebas se usarán reactivos con grado analítico. A menos que se indique otra cosa, se entiende que todos los reactivos estarán conformes a las especificaciones del Comité de Reactivos Analíticos de la American Chemical Society. Se pueden usar otros grados, teniendo la certeza que los niveles de pureza son lo suficientemente altos para no dañar la precisión de la determinación. Todos los reactivos debieran ser analizados para proporcionar pruebas de que todos los constituyentes están por debajo del MDL (Límite de Detección del Método).

5.2 Agua para análisis. Todas las determinaciones con AA usarán agua destilada deionizada a menos que se especifique otra cosa. Esta agua de análisis tendrá que ser al menos de calidad 16 mega ohm.

5.3 Ácido nítrico concentrado, HNO<sub>3</sub>. Para AA se usa un ácido certificado de grado espectroscopia. Prepare una dilución 1:1 con agua agregando el ácido concentrado a un igual volumen de agua. Si el reactivo blanco es menor que el IDL (Límite de Detección del Instrumento) el ácido puede ser usado.

5.4 Acido clorhídrico (1:1). HCl. Para AA se usa un ácido certificado de grado espectroscopia. Prepare una dilución 1:1 con agua agregando el ácido concentrado a un igual volumen de agua. Si el reactivo blanco es menor que el IDL el ácido puede ser usado.

5.5 Combustible y oxidante. Generalmente se acepta acetileno de alta pureza. Con respecto al aire, este puede ser proporcionado desde una línea de aire comprimido o de un cilindro de aire comprimido el cual debe estar limpio y seco. Para ciertas aplicaciones también puede ser requerido óxido nitroso.

5.6 Soluciones de estándares de metales. Soluciones estándar de los metales son preparadas a partir de metales de alta pureza, óxidos o sales no higroscópicas usando agua y ácidos nítrico o clorhídrico redestilados. Se deberán ver los métodos individuales para instrucciones específicas. Se evitarán los ácidos sulfúrico y fosfórico ya que ellos producen efectos adversos sobre muchos elementos. Las soluciones stock o madres, deben ser preparadas en concentraciones de 1.000 mg del metal por litro. Soluciones estándares disponibles comercialmente (titrisoles) también podrían ser usadas. En el caso que, la viscosidad, tensión superficial y componentes de la muestra no puedan ser precisamente correlacionados con estándares se usarán los métodos de adición estándar (MSA).

5.7 Estándares para calibración. Para equipos que no leen directamente en concentración, se prepararán curvas de calibración para cubrir el rango de concentración objetivo. Normalmente esto significa preparar estándares que produzcan una absorbancia de 0,0 a 0,7. Los estándares de calibración son preparados diluyendo la solución stock o madre en el momento del análisis (para mejores resultados, los estándares de calibración deben ser preparados en el momento que un grupo de muestras son analizadas). Prepare un blanco y al menos tres estándares para calibración en valores que estén en el rango de la parte lineal de la curva. Los estándares de calibración debieran ser preparados usando el mismo tipo de ácido o combinación de ácido y en las mismas concentraciones que se usarán en las muestras procesadas. Se comenzará con el blanco (matriz sin el elemento de interés) y se avanzará hacia las mayores concentraciones. Proceda a la aspiración de las soluciones y registre las lecturas. Repita la operación tanto con los estándares de calibración y las muestras, una cantidad de veces suficiente para asegurar un valor promedio confiable para cada solución.

## **6. Procedimientos**

6.1 Tratamientos preliminares se deberán hacer a aguas de desecho, aguas subterráneas y de desechos industriales, debido a la complejidad y la variabilidad de la matriz de la muestra. Sólidos, borras y material en suspensión deben ser sometidos a un proceso de solubilización antes del análisis. Este proceso puede variar por los metales a ser determinados y la naturaleza de la muestra que es analizada. Procedimientos de solubilización y digestión son presentados para estaño en la norma AS/NZS 1605. En muestras que van a ser analizadas en busca de constituyentes disueltos no necesitarán digestión cuando ellos han sido filtrados y acidificados.

### 6.2 Procedimiento de aspiración directa (llama)

6.2.1 Cada fabricante y modelo de EAA entrega instrucciones detalladas para el uso adecuado de cada instrumento. El analista debiera seguir las instrucciones de operación dadas por el fabricante para un instrumento particular. En general, después de elegir la lámpara adecuada para cada uso, permita que ella se caliente por un mínimo de 15 minutos, a menos que se opere en el modo doble haz. Durante este período se debe alinear el instrumento, posicionar el monocromador en la longitud de onda correcta, ajustar el ancho del slit y ajustar la intensidad de corriente basado en las recomendaciones del fabricante. Seguidamente, encienda la llama y regule el flujo de combustible y oxidante. Ajuste las tasas de flujo del quemador y nebulizador para el máximo porcentaje de absorción y estabilidad. Regule el fotómetro. Realice análisis a una serie de estándares del elemento bajo análisis. Construya una curva de calibración graficando concentraciones de los estándares versus absorbancias. Haga los ajustes de curvas correspondientes para leer la correcta concentración. Aspire las muestras y determine las concentraciones, ya sea en forma directa o a partir de la curva de calibración. Los estándares deben ser analizados cada vez que una serie de muestra es analizada.

### 6.3 Cálculos

6.3.1 Para la determinación de la concentración del metal por aspiración directa: lea el metal desde la curva de calibración o directamente desde el sistema de lectura del instrumento.

6.3.2 Si la dilución de la muestra fue requerida :

$$\text{ug/litro del metal en la muestra} = \frac{A (C + B)}{C}$$

donde:

A = ug/litro del metal en la muestra en una alícuota diluída desde la curva de calibración

B = Blanco de la matriz ácido usado para la dilución, ml.

C = muestra de la alícuota, ml

6.3.3 Para muestras sólidas, informe todas las concentraciones en unidades consistentes basadas en peso húmedo. Por lo tanto

$$\text{ug/litro del metal / kg de muestra} = \frac{A \times V}{W}$$

donde:

A = ug/litro del metal en la muestra procesada desde la curva de calibración

V = Volumen final de la muestra procesada, ml

W = Peso de la muestra, gramos

6.3.4 No se deben introducir diferentes volúmenes en muestras y estándares. En lugar de eso, la muestra debiera ser diluida y el tamaño del volumen inyectado debe ser usado para muestras y estándares. Si la dilución de la muestra fuera requerida:

$$\text{ug/litro del metal en la muestra} = \frac{Z (C + B)}{C}$$

donde:

Z = ug/litro del metal leído desde la curva de calibración o sistema de lectura del equipo

B = Blanco de la matriz ácido usado para la dilución, ml.

C = muestra de la alícuota, ml

## 7. Control de Calidad

7.1 Toda la información acerca del control de calidad debe ser archivada y estar disponible para una consulta expedita o una inspección

7.2 Se debe preparar una curva de calibración diariamente con un mínimo de un blanco de calibración y tres estándares. Después de la calibración, la curva será verificada usando al menos un blanco de calibración y un estándar de prueba (hecho de un material de referencia u otro material estándar independiente) en una zona cercana o en la mitad del rango de estudio. El estándar de referencia de la calibración debe ser medido dentro del 10% de su valor real para que la curva sea considerada válida.

7.3 Si se analizan más de 10 muestras por día, la curva estándar de trabajo debe ser verificada midiendo satisfactoriamente el estándar de rango medio o el estándar de referencia después de cada 10 muestras. El valor de esta muestra debe estar dentro del 20% del valor real o las 10 muestras previas deben ser reanalizadas.

## 8. Bibliografía

- Methods for chemical analysis of water and wastes; U.S. EPA. Office of research and development. Environmental monitoring and support laboratory. ORD publication offices of center for environmental research information: Cincinnati, OH, 1983; EPA-600/4-79-020.
- Rohrbough, W.G.; et al. Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications, 7th ed. ; American Chemical Society: Washington, DC, 1986.
- 1985 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.01; "Standard Specification for Reagent Water"; ASTM: Philadelphia, PA, 1985; D1193-77

## II. SESIÓN PRÁCTICA EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La sesión de capacitación se inició con el reconocimiento de las partes constituyentes del espectrofotómetro de absorción atómica (EAA), marca GBC, modelo 902.

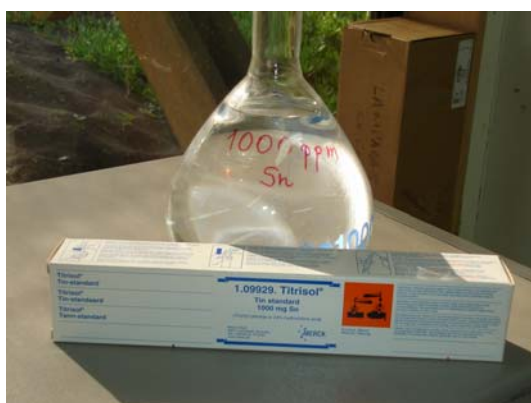
Se analizaron los aspectos de seguridad en el uso de un EAA. Los principales son:

- La manipulación de todos los reactivos con guantes.
- Los cuidados en el manejo de los gases, en especial el acetileno que es un gas inflamable y tóxico.
- Cada vez que se ponga en funcionamiento el quemador del equipo, se deberá poner en funcionamiento el sistema de extracción de gases.

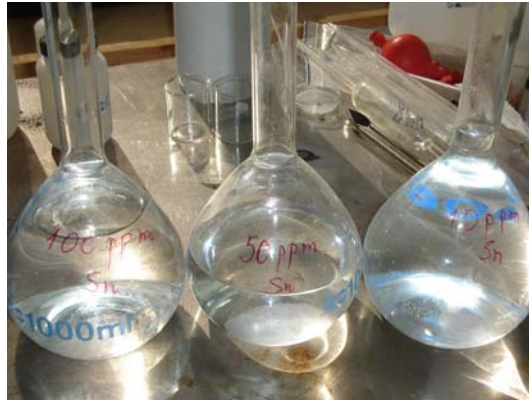
Previo a la capacitación propiamente tal se prepararon muestras patrones para la calibración del equipo.

Se utilizó un Titrisol de Estaño (Sn) en concentración 1.000 mg por litro. El titrisol es una forma alternativa para generar estándares internacionalmente aceptados. Con el titrisol se pueden hacer diluciones para la obtención de distintas muestras estándares o patrones que servirán para la calibración del equipo.

El titrisol de estaño se diluyó con agua destilada hasta completar 1.000 ml quedando una solución stock o madre de 1.000 ppm Sn.



De esta solución se extrajeron volúmenes de 100, 50 y 10 ml y se depositaron en tres matraces aforados distintos de 1000 ml. Posteriormente se agregó agua destilada hasta completar el aforo (1000 ml). De esta forma se generaron las muestras patrones de 100, 50 y 10 ppm respectivamente.



### Funcionamiento del equipo

La siguiente etapa consideró los aspectos operativos de un EAA.

### Gases



Los gases requeridos para este propósito son el acetileno y el aire. Dependiendo de la matriz que posea el elemento de interés se podría requerir de óxido nítrico. El acetileno posee manómetros que indican la presión interna (reloj lado derecho) y un manómetro que regula la presión de salida (reloj lado izquierdo)

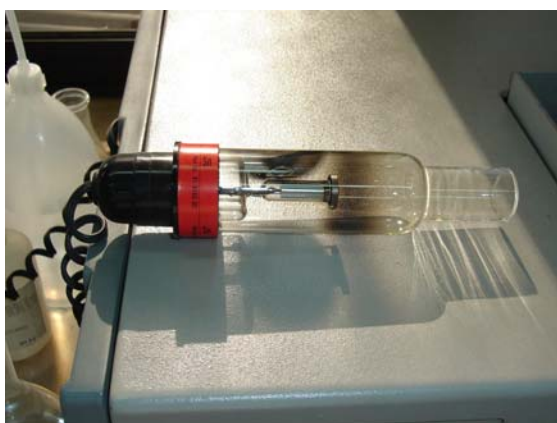


Existen indicadores dentro de la sala de EAA donde se regula finamente la llegada de acetileno y aire al equipo. La foto de la izquierda indica la presión de acetileno que debe ser en este caso particular de 12 psi y en el aire 45 psi.

## Encendido y ajustes del EAA



El encendido del equipo se realiza con el botón rojo que se visualiza en la fotografía. Seguidamente se procede a la instalación de la lámpara necesaria para la determinación de estaño.



A la izquierda se aprecia la lámpara de cátodo hueco para estaño. A la derecha la instalación de la lámpara en el EAA GBC 902.

En el teclado del equipo se selecciona la lámpara (uno o dos) que se va a encender y se le asigna el nivel de corriente designada por el fabricante del equipo, en este caso 8 mA para estaño.

Se procede al ajuste de longitud de onda asociado al elemento 224,6 nm y ancho de abertura (slit) 0,2 nm.



El ajuste de la longitud de onda se efectúa (fotografía izquierda) con la manilla negra del lado derecho y el ajuste fino se realiza con el botón FINE (fino) registrando este valor haciendo EHT ZERO en el teclado. Luego se ajusta la abertura slit (fotografía derecha) con el sintonizador negro.

Si la matriz es muy compleja se deberán utilizar las dos perillas laterales ubicadas en la zona de inserción de la lámpara y luego de cada ajuste se busca la mayor ganancia energética que pueda dar el equipo, ejecutando nuevamente EHT ZERO para el registro de este ajuste en el equipo. En estas condiciones el EAA está preparado para proceder con la calibración.

Se ajusta el tiempo de integración o de lecturas de soluciones líquidas y se asignan 3 segundos.

Se verifica la alineación del haz de luz proveniente de la lámpara y la distancia de 5 mm sobre el quemador en todo punto. En caso contrario, se hace ajuste con las 3 perillas negras ubicadas bajo el quemador (ajustes verticales, horizontales o rotación del quemador).



### Encendido del quemador

Los pasos son los siguientes:

1. Se verifica, y si es necesario, se ajustan los niveles de presión de aire y acetileno.
2. Se enciende el sistema de extracción de gases.
3. Se da el paso al aire.
4. Se da el paso al combustible (acetileno) y se presiona la ignición o llama piloto para generar la combustión en el quemador.
5. Se ajusta la llama a un tipo reductora suavemente luminosa como lo indica el fabricante del equipo para el elemento de interés (Estaño).

### Calibración del EAA

La calibración comienza con la aspiración de un blanco (agua destilada).

Se aspira agua tal como se muestra en la fotografía siguiente y en el modo CAL de calibración se hace la lectura READ y se asigna valor cero a esta muestra ZERO.



Se inicia la calibración del equipo con la muestra menor. Los resultados arrojados en la práctica de calibración fueron los siguientes.

Tabla 2: Resultados de la calibración

<b>Muestra (ppm)</b>	<b>Lecturas (ppm)</b>				<b>Promedio (ppm)</b>
0	0,003	0,001	0,005	0,002	0,003
10	11	12	6	13	11
50	43	42	40	39	41
100	103	84	92	81	90
1000	989	960	982	998	982

Estos resultados generan los primeros datos para los ajustes de la curva de calibración del equipo GBC 902.

El equipo está en condiciones de ser operado siguiendo las recomendaciones dadas tanto en la sesión teórica como en la práctica.