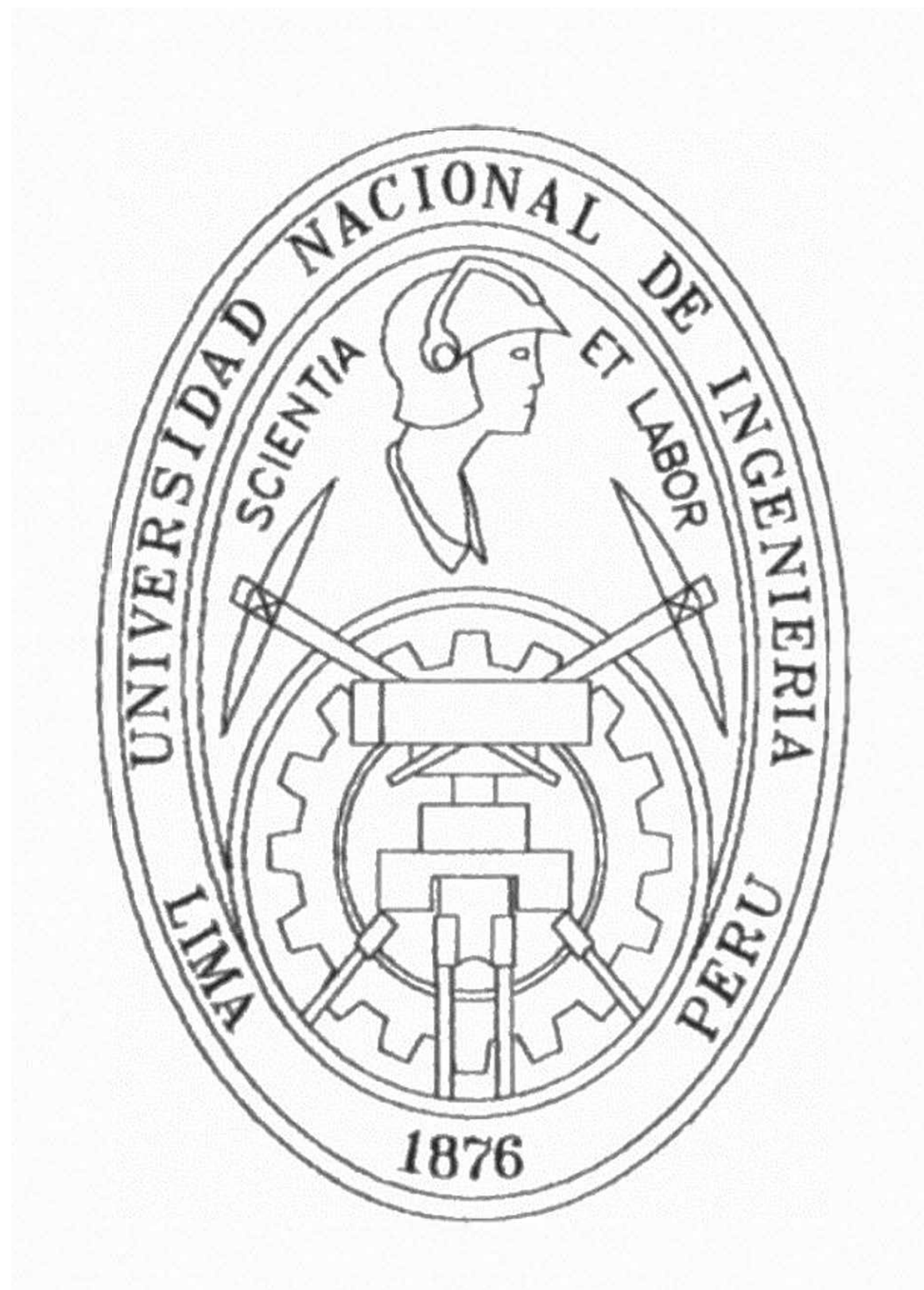


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL
DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**ESTUDIO DE REPRODUCIBILIDAD ENTRE ANALISTAS USANDO
CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA ABSORCIÓN ATÓMICA**

EDILBERTO VERDE ASCA

2003

LIMA - PERU

Dedicatoria: A mis padres Torcuata y Artemio, cuyo apoyo durante mis años de universitario, ha sido fundamental en mi desarrollo profesional.

RESUMEN

El tema elegido se basa en la comparación de curvas de calibración para el elemento plata en concentrados de cinc, por Espectrofotometría de Absorción Atómica y estudiar el grado de optimización con la ayuda de las herramientas de la estadística descriptiva. De esta manera poder evaluar la propia calidad de los resultados finales en el análisis de rutina (estimación de errores, pruebas de significación, técnicas de regresión y correlación, etc.), realizados en un Laboratorio de Servicios de Análisis Químico, al Sector Minero-Metalúrgico, aún no certificados.

La contribución de esta evaluación estadística es decisiva para conseguir resultados de calidad, es decir, la armonía entre resultados y el reconocimiento y concordancia mutuos entre otros laboratorios.

INDICE

DEDICATORIA

RESUMEN

ABSTRACT

OBJETIVO

CAPITULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

A. TRATAMIENTO ESTADÍSTICO DE DATOS ANALÍTICOS

1.	DEFINICIÓN CONCEPTO QUE PERMITA EL CALCULO DE LOS ERRORES	1
1.1	Error	1
1.2	Exactitud	1
1.3	Desviación	2
1.4	Precisión	2
1.5	Sesgo.....	2
2.	TIPOS DE ERRORES	2
2.1	Repetibilidad.....	2
2.2	Reproducibilidad.....	3
2.3	Población y Muestra	3
3.	PARÁMETROS QUE ESTIMAN EL VALOR CENTRAL	3
3.1	Media aritmética	3
3.2	Mediana	4

4.	PARÁMETROS QUE ESTIMAN LA DISPERSIÓN DE RESULTADOS..	4
4.1	Desviación estándar	4
4.2	Desviación estándar relativa	5
4.3	Incertidumbre	5
4.4	Varianza	5
4.5	Rango	5
5.	DISTRIBUCIÓN DE ERRORES	6
6.	LIMITES DE CONFIABILIDAD	9
6.1	Intervalo de confianza.....	12
6.2	Grado de confianza	13
6.3	La distribución de t de student.....	14
6.4	Valor medio verdadero (μ)	14
6.5	Cifras significativas	15
6.6	Resultados discrepantes	16
6.7	Criterios para detectar resultados discrepantes.....	17
6.7.1	Criterio Q de Dixon	17
6.7.2	Criterio R de Grubbs.....	17
B.	GRÁFICA DE CALIBRACIÓN Y PRUEBA DE SIGNIFICACIÓN	19
1.	GRÁFICA DE CALIBRACIÓN EN ANÁLISIS INSTRUMENTAL.....	19
1.1	Coeficiente de correlación	21
1.2	La recta de regresión.....	22
1.3	Errores en la pendiente y Ordenada.....	24
1.4	Cálculo de una concentración	26
1.5	Límite de detección.....	27

1.6	El método de adición estándar	28
2.	PRUEBAS DE SIGNIFICACIÓN.....	31
2.1	Comparación de la media de dos muestras	31
2.2	La prueba F para la comparación de desviaciones estándares.....	33
2.3	Prueba t para evaluar r	34
C.	ESPECTROSCOPIA ATOMICA.....	38
1.	INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA ATÓMICA	38
1.1	Espectroscopía de emisión atómica	38
1.2	Espectroscopía de absorción atómica	39
1.3	Espectroscopía de fluorescencia atómica	41
2.	INSTRUMENTACIÓN	42
2.1	Fuentes de radiación	42
2.1.1	Lámpara de Cátodo Hueco	43
2.1.2	Modulación de la fuente	46
2.2	Espectrofotómetro.....	48
2.2.1	Monocromador	49
2.2.1.1	Resolución	49
2.2.1.2	Salida de un detector de lectura	51
2.3	Interferencias	53
2.3.1	Interferencias espectrales.....	54
2.3.1.1	Corrección de Absorción no Atómica	58
2.3.2	Interferencia química	61
2.3.2.1	Efectos de Matriz.....	61
2.3.2.2	La formación de compuestos estables	62

2.3.2.3	Interferencia de Ionización	63
2.4	Sensibilidad.....	65
2.5	Límite de detección.....	66
3.	PROCEDIMIENTOS ANALITICOS.....	66
3.1	Calibración.....	67
3.1.1	Curva de calibración.....	67

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

1.	PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES PARA LA CALIBRACIÓN.....	69
2.	FUNCIONAMIENTO DE ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	69
2.1	Software del Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Modelo Avanta Σ , Marca GBC – Australia	69
2.1.1	Introducción	69
2.1.2	Las Definiciones del software	70
2.1.2.1	Módulo.....	70
2.1.2.2	Parámetro	70
2.1.2.3	Propiedades	70
2.1.2.4	Enfoque del Puntero	70
2.1.3	Instalación del Software	71
2.1.4	Seleccionando la Configuración del Hardware	72
2.1.5	Los Módulos del Software.....	74

2.1.6.	Guardando el archivo.....	74
2.1.6.1	Método.....	75
2.1.6.2	Muestras	76
2.1.6.3	Análisis	77
2.1.6.4	Resultados.....	79
2.1.6.4.1	Ventana de Lista	80
2.1.6.4.2	Ventana de Detalles.....	80
2.1.6.4.3	Ventana de Gráficos	80
2.1.6.4.4	Ventana de Estado	80
2.1.6.4.5	Panel de Estado.....	81
2.1.6.1.6	Datos de Edición	81
2.1.6.5	Reporte.....	81
2.1.6.6	Instrumento.....	82
2.2	Instalación y Optimización de las Lámparas.....	85
2.2.1	Instalación de las Lámparas.....	85
2.2.1.1	Ajustando y Optimizando las Lámparas de la torreta Automática de ocho Lámparas....	88
2.2.1.2.	Lámpara adicional	88
2.2.2.	Optimización de la Lámpara.....	89
2.2.2.1.	Demora en la estabilización de la Lámpara.....	89
2.2.3.	La Lámpara Deuterio (D ₂).....	90
2.2.3.1.	Instalación.....	90
2.2.3.2.	Optimización de la Lámpara Deuterio.....	91
2.3.	Sistema de Atomización de Llama	94

2.3.1.	Trampa Líquida / Cámara de Rocío.....	95
2.3.1.1.	Preparando la Trampa Líquida	95
2.3.1.2	Llenado de la Trampa Líquida.....	95
2.3.2.	Uso de Solventes Acuosos y Orgánicos	96
2.3.3.	Vaciando la Trampa Líquida	97
2.3.4.	Desmontaje y Reemplazo de la Cámara de Rocío / Trampa Líquida.....	97
2.3.4.1	Desmontaje	98
2.3.4.2	Reemplazo	98
2.3.5	Quemadores	99
2.3.5.1	Desmontaje y Montaje del Quemador	99
2.3.5.2.	Desmontaje del Quemador	100
2.3.5.3.	Montaje del Quemador	100
2.3.6	Procedimiento de Energía del Avanta Σ	101
2.3.6.1	Optimización de la Posición del Quemador	102
2.3.7	Control de la Llama Programable.....	104
2.3.7.1	Seguridad de Interbloqueo.....	105
2.3.7.2	Estado de Caja de Gas	106
2.3.7.3	Estado de Interbloqueo	107
2.3.7.4	Último Corte	109
2.3.7.5	Lista de Verificación de Pre - Encendido	111
2.3.7.5.1	Encendido de la Llama del Quemador .	111
2.3.7.5.2	Extinguiendo la Llama	113

2.3.8. Optimización del Flujo de gas para el Control de Llama	
Programable	113
2.3.9. Optimización de la Velocidad del Flujo de gas	114
2.3.10. Optimización del Nebulizador	115
2.3.10.1 El Procedimiento	116
2.3.11. Bola de impacto	116
2.3.12. Optimización de la Posición Cero para las Muestras	
Normales.....	117
3. Curvas de calibración.....	118
4. Uso de patrones certificados	119
4.1. Origen	119
4.2. Descripción	119
4.3. Utilización.....	119
4.4. Instrucciones para su Uso	119
4.5. Estado de Homogeneidad	120
5. Resultados experimentales.....	121
6. Comparación de resultados entre dos analistas: Tratamiento estadístico ..	137
7. Determinación de la plata en concentrados de minerales por Absorción	
Atómica (AA)	148
7.1 Objetivo	148
7.2. Fundamento del Método	148
7.3 Equipos y Materiales	148
7.4 Reactivos.....	149
7.5 Procedimientos de la Preparación de la Muestra	149

8.	Datos Analíticos del Estándar del Elemento.....	151
9.	Reacciones Químicas.....	152

CAPITULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	153
------------------------------	-----

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

ANEXOS:

Anexo 1

Tabla 1-1 La distribución t

Tabla 1-2 Valores críticos de F para un contraste de una cola (P =0,05)

Tabla 1-3 Valores críticos de F para un contraste de dos colas (P =0,05)

Anexo 2

Características técnicas (especificaciones de la Absorción Atómica)

Anexo 3

Características técnicas (patrón de concentrado de cinc)

BIBLIOGRAFÍA

OBJETIVO

El objetivo de este informe es encontrar un grado de optimización de la curva de calibración, en este caso del elemento Plata, con el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica con la ayuda de herramientas de la estadística descriptiva y parámetros estadísticos más avanzados, como t – student, ANOVA (análisis de varianza), que encamine a conseguir buenos resultados en concordancia mutua entre diferentes analistas.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTO TEÓRICO

A. Tratamiento estadístico de datos analíticos

1. DEFINICIÓN DE CONCEPTOS QUE PERMITEN EL CÁLCULO DE LOS ERRORES

1.1 Error (E)

Es la diferencia entre el valor observado x_i y el valor verdadero μ (aceptado) de la cantidad física

$$E = x_i - \mu$$

1.2 Exactitud

La exactitud de la medición puede definirse como la cercanía de la concordancia entre el resultado de la medición y el valor del mensurando.

Se considera que la "exactitud" es un concepto cualitativo, debido a que no es posible conocer el valor del mensurando.

Es posible entender el concepto de exactitud como un sesgo o corrimiento; es decir, como la diferencia entre el promedio observado de las mediciones y el promedio real de las partes medidas.

1.3 Desviación

Diferencia entre un valor y otro valor medio o típico.

1.4 Precisión

Grado en que un instrumento de medida o estadístico produce los mismos resultados al aplicarse sobre la misma magnitud (instrumentos) o población (estadísticos).

1.5 Sesgo

El Sesgo de una distribución se define como el grado de asimetría o falta de simetría de la distribución.

Tipos de Sesgo

Si la distribución tiene una cola más larga a la derecha que a la izquierda del valor central máximo, entonces se dice que la distribución tiene un **sesgo positivo** o que está sesgada a la derecha.

Caso contrario, se dice que tiene un **sesgo negativo** o que está sesgada negativamente. En distribuciones simétricas, no existe sesgo.

2. TIPOS DE ERRORES

2.1 Repetibilidad

Son resultados de ensayos mutuamente independientes mediante el mismo método aplicado a la muestra a analizar en el mismo

laboratorio con el mismo equipamiento y por el mismo operador en un intervalo corto de tiempo.

2.2 Reproducibilidad

Se obtienen resultados de ensayos independientes mediante el mismo método aplicado a la muestra a analizar en diferentes condiciones tales como diferentes laboratorios, diferente equipamiento o distintos operadores.

2.3 Población y Muestra

Población: Conjunto de objetos, individuos o sucesos cuyas propiedades queremos analizar.

Muestra: Subconjunto de la población objeto de estudio

3. PARÁMETROS QUE ESTIMAN EL VALOR CENTRAL

3.1 Media aritmética

La media aritmética o promedio, es la suma de todas las medidas, dividida por el número de medidas.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

3.2 Mediana

Es la observación que se encuentra en el centro cuando los datos están ordenados, divide a los datos en dos partes iguales.

- Si n es impar:

la mediana es la observación que está en el lugar $\frac{(n+1)}{2}$

- Si n es par:

la mediana es el promedio de las observaciones $\frac{n}{2}$ y $\frac{n}{2}+1$

4. PARÁMETROS QUE ESTIMAN LA DISPERSIÓN DE RESULTADOS

Medidas de Dispersión

Son medidas que nos dicen qué tan dispersos se encuentran los datos con respecto a su media.

4.1 Desviación estándar

$$s = \left[\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}}$$

4.2 Desviación estándar relativa

Coficiente de variación (CV) = desviación estándar relativa

$$(DER) = 100 \frac{S}{x}$$

Es un valor relativo de la desviación estándar con respecto a la media aritmética y nos dice qué porcentaje de la media aritmética representa la desviación estándar.

4.3 Incertidumbre

Es el grado de exactitud, seguridad o confianza con que fue hecha la medición.

4.4 Varianza

La varianza o variancia es el promedio de las desviaciones al cuadrado entre los datos y su media aritmética

$$s^2 = \frac{\sum_i^n (x_i - x)^2}{(n-1)}$$

4.5 Rango

La dispersión o rango se utiliza algunas veces para describir la precisión de una serie de resultados repetidos, y es la diferencia entre los valores más altos y más bajos de la serie.

5. DISTRIBUCIÓN DE ERRORES

Cuando se llevan a cabo un gran número de mediciones repetitivas, los resultados pueden visualizarse fácilmente mediante los histogramas. Estos son gráficos en los que se representa el intervalo de resultados considerado como las bases de rectángulos mientras que las alturas son proporcionales a las frecuencias con las que se obtienen dichos resultados.

Si se llevan a cabo un número mucho mayor de repeticiones y se representaran los intervalos de resultados mucho más reducidos, los histogramas tenderían a acercarse a la curva representada con trazos discontinuos. En el caso de considerar en el eje de ordenadas las frecuencias relativas, la curva, que recibe el nombre de función de densidad de probabilidad, englobaría un área igual a 1 y se cumple:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$$

Numerosos estudios indican que al repetir mediciones de un mismo parámetro, la función de probabilidad obtenida sigue el modelo de distribución Gaussiana o normal. El teorema del límite central proporciona el fundamento estadístico que permite esperar dicha tendencia de los datos experimentales. La ecuación de la curva viene dada por la expresión:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\bar{x} - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

donde μ y σ representan, respectivamente, el valor verdadero y la desviación estándar de esta función de probabilidad. Naturalmente, al trazar la curva para un conjunto limitado de datos se sustituyen μ y σ por sus respectivas estimaciones \bar{x} y s . Es práctica común que los parámetros referidos a poblaciones estadísticas se escriban con letras griegas, mientras que los referidos a muestras reducidas se denoten con letras del alfabeto latino. La notación $N(\mu, \sigma^2)$ se utiliza para indicar una distribución normal de valor verdadero μ y desviación estándar σ .

Las curvas Gaussianas tienen una forma más esbelta o achatada dependiendo del valor de su desviación estándar, mientras que distintos valores medios desplazan el conjunto de las curvas a lo largo del eje de abscisas, tal como muestra la Figura 1-1:

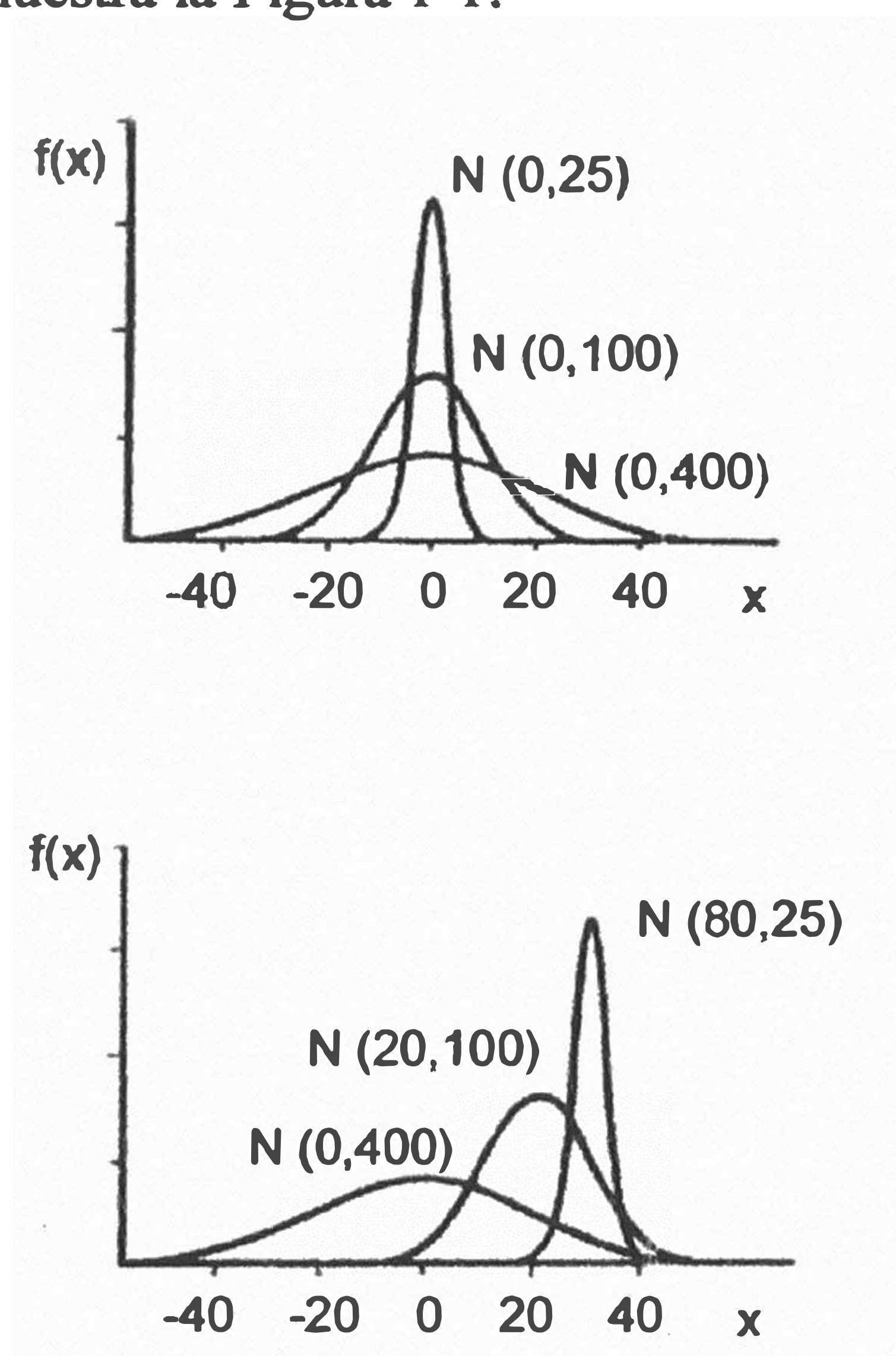


Figura 1.1. Distintas curvas de función de densidad de probabilidad Gaussiana.

La asunción de que el conjunto de datos sigue la distribución normal tiene unas implicaciones muy importantes desde el punto de vista estadístico. Para cualquier distribución Gaussiana, independientemente del valor que posean μ y σ se cumple, por ejemplo, que:

- La desviación estándar σ , mide la distancia desde la media μ , hasta el punto de inflexión de la curva.
- Un 95% de los valores están comprendidos en el intervalo $\mu \pm 1,960\sigma$.
- Un 99% de los valores están comprendidos en el intervalo $\mu \pm 2,576\sigma$.
- Un 99,9% de los valores están comprendidos en el intervalo $\mu \pm 3,290\sigma$.

En muchos tratamientos estadísticos conviene estandarizar las variables de tal forma que la comparación entre ellas pueda llevarse a cabo sin que influyan el recorrido y/o las unidades de medida de las mismas. Una forma muy común de llevar a cabo este proceso consiste en la conversión de la variable x_i en su transformada z_i de tal forma que:

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s_x}$$

Las nuevas variables z_i tienen la propiedad de que su valor medio $z = 0$ y su desviación estándar es $s_z = 1$. Si x_i , seguía una distribución normal $N(x, s^2)$, z_i también está distribuida normalmente con $N(0,1)$ como se muestra en la Figura 1-2, y la ecuación de la curva viene dada por:

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{z^2}{2}\right]$$

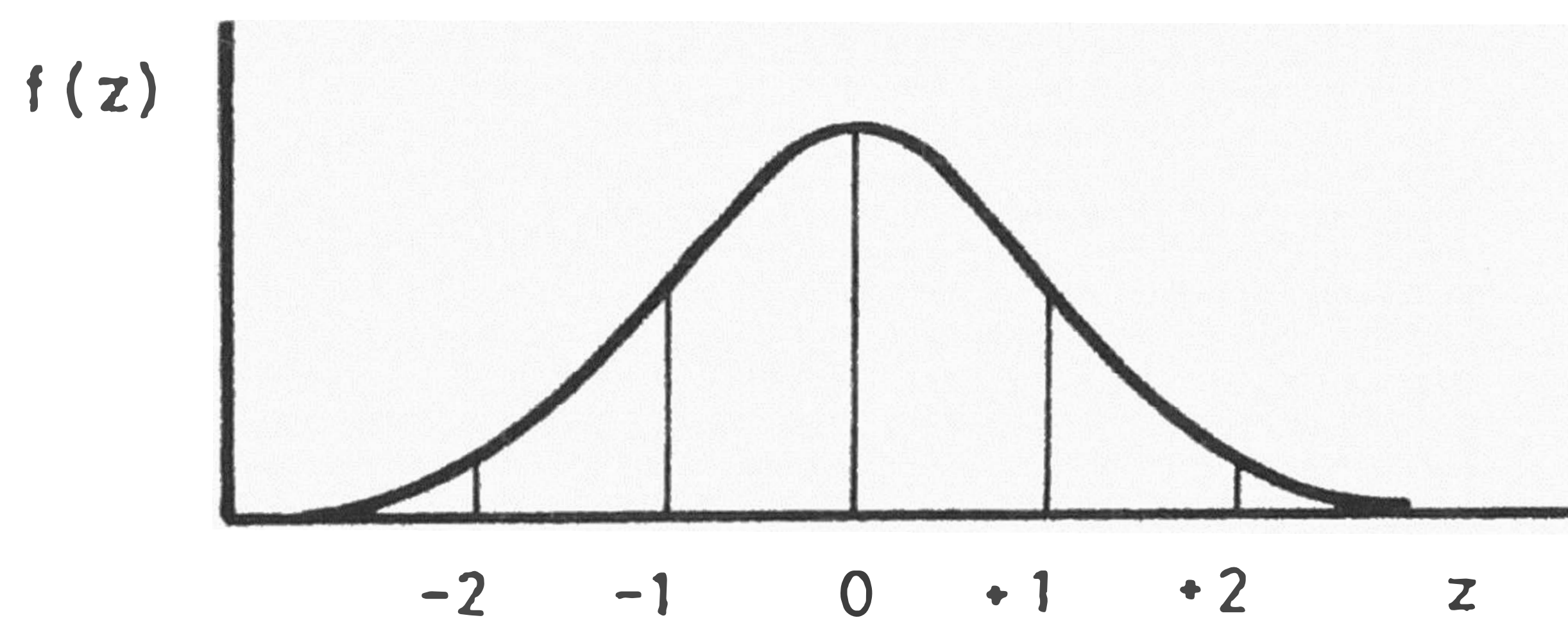


Figura 1-2. Función de densidad de probabilidad Gaussiana $N(0,1)$.

6. LÍMITES DE CONFIANZA (L)

Conocida la forma de la distribución muestral de la media, ahora se puede volver al problema de utilizar una muestra para definir el intervalo dentro del cual se pueda suponer de manera razonable que se encuentra el valor verdadero. (Recuérdese que al hacer esto se supone que no existen errores sistemáticos). Tal intervalo es conocido como un intervalo de confianza y los valores extremos de dicho intervalo se llaman límites de

confianza. El término “confianza” implica que podemos afirmar con un grado de confianza dado, es decir, con una cierta probabilidad, que el intervalo de confianza sí incluye al valor verdadero. El tamaño del intervalo de confianza dependerá obviamente de la certeza que queramos tener de que se incluya el valor verdadero: cuanto más grande sea la certeza, más grande será el intervalo requerido.

La siguiente muestra una distribución muestral de la media para muestras de tamaño n . Si se supone que esta distribución es normal, entonces el 95% de las medias muestrales se encontrarán en el intervalo dado por:

$$\mu - 1,96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) < \bar{x} < \mu + 1,96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right)$$

(En esta ecuación se utiliza el valor exacto 1,96 para comprobar que la proporción de valores entre $z = -1,96$ y $z = 1,96$ es de hecho 0,95).

En la práctica se dispone habitualmente de una muestra, de media conocida, y se busca un intervalo para μ , el verdadero valor. La ecuación puede reordenarse y expresarse de la siguiente forma:

$$\bar{x} - 1,96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right) < \mu < \bar{x} + 1,96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right)$$

Esta nueva ecuación proporciona el intervalo de confianza al 95% de la media. Los límites de confianza al 95% son $\bar{x} \pm 1,96 \left(\frac{\sigma}{\sqrt{n}} \right)$

En la práctica, es poco probable conocer exactamente σ . Sin embargo, siempre que la muestra sea grande, σ puede ser sustituida por su estimación, s .

A veces se utilizan otros límites de confianza, en particular los límites de confianza al 99 y 99.7%

Para muestras grandes, los límites de confianza de la media vienen dados por:

$$\bar{x} \pm \frac{z s}{\sqrt{n}}$$

Para muestras pequeñas, los límites de confianza de la media vienen dados por:

$$\bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

El subíndice $(n-1)$ indica que t depende de esta cantidad, que se conoce como el número de grados de libertad, g.l. $(n-1)$. El término “grados de libertad” se refiere al número de desviaciones independientes $(x_i - \bar{x})$ que

se utilizan al calcular s . En este caso dicho número es $(n-1)$, porque cuando se conocen $(n-1)$ desviaciones, la última se puede deducir ya que $\sum_i (x_i - \bar{x}) = 0$. El valor de t depende también del grado de confianza requerido.

6.1 Intervalo de confianza

Una forma habitual de expresar el resultado final de una serie de medidas es:

$$\bar{x} \pm s(n)$$

esto es, como media muestral acompañada de la desviación estándar, e indicando el tamaño de la muestra, n , que informa sobre la fiabilidad de los estimadores. Otra forma también habitual de comunicar resultados es:

$$\bar{x} \pm L(\alpha)$$

es decir, como media muestral acompañada de un valor L , que se calcula para un “nivel de significación” dado, α . El valor de L se obtiene a partir de s y n utilizando la expresión:

$$L = \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

donde t es un estadístico conocido como “ t de Student”. Cuando se expresa un resultado de esta forma se está afirmando lo siguiente:

$$\mu = x \pm L\alpha$$

Esta expresión indica la proximidad entre \bar{x} y μ . El nivel de significación es la probabilidad de que la igualdad establecida no se cumpla, esto es, α es la probabilidad de que la diferencia entre x y μ sea mayor que L . Dicho de otro modo, es el riesgo de que μ se encuentre fuera del intervalo $x \pm L$. Los valores $x - L$ y $x + L$ se llaman “límites de confianza”, y el intervalo entre ambos “intervalo de confianza”. El valor $NC = (1 - \alpha) \times 100\%$ es el “nivel de confianza”, y representa la probabilidad de encontrar μ dentro del intervalo.

Al aumentar el riesgo asumido de $\alpha = 0,01$ a $0,05$, etc., se reduce L . Por el contrario, si se reduce el riesgo, aumenta L ; en el caso extremo en el que se deseara tener la certeza absoluta ($\alpha = 0$), los límites de confianza serían infinitos ($L = \infty$).

Para cálculos realizados con el nivel de significación más habitual, $\alpha = 0,05$, la media poblacional se encontrará fuera del intervalo de confianza el 5% de las veces.

6.2 Grado de confianza

Grado de confianza requerido:

Para límites de confianza del 95%, $z = 1,96$.

Para límites de confianza del 99%, $z = 2,58$.

Para límites de confianza del 99.7%, $z = 2,97$.

6.3 La distribución de t de student

De modo análogo a como se ha definido la distribución de z , $v = f(z)$, se define una distribución de t para cada valor del número de grados de libertad, $(n-1)$, de que se disponga para calcular s . La distribución de t es más achatada que la normal o distribución de z , tanto más achatada cuanto menor es $(n-1)$. Por el contrario, cuando $(n-1)$ tiende al infinito, la distribución de t tiende a la distribución normal. Salvo para valores muy altos de $(n-1)$, una representación de t no se puede hacer coincidir con la curva normal mediante cambios de escala de los ejes de coordenadas. La distribución de la t de Student se puede calcular con el software adecuado, pero también es frecuente manejarla en forma tabulada para valores crecientes de $(n-1)$ y α .

6.4 Valor medio verdadero (μ)

Cuando se determina un analito de un material de referencia dado, siguiendo la metodología que se desea aplicar con posterioridad en el laboratorio, se obtiene un conjunto de n medidas repetitivas. La media aritmética \bar{x} de estos resultados, en ausencia de errores sistemáticos, debería coincidir con el valor verdadero μ asignado por la organización que proporciona el material de referencia. En realidad, y dado que los errores aleatorios se compensan cuando el número de repeticiones es muy elevado, existe una diferencia entre

μ y x . El problema se reduce a conocer si esta discrepancia es debida a la presencia de algún error sistemático o sólo a errores aleatorios. Para resolverlo se aplica el test estadístico t de Student.

6.5 Cifras significativas

Una manera sencilla de indicar la probable incertidumbre relacionada con una medición experimental es redondear el resultado de modo que sólo contenga cifras significativas. Por definición, las cifras significativas en una cantidad son todos los dígitos ciertos y el primer dígito incierto.

Debe tenerse cuidado al determinar el número apropiado de cifras significativas en el resultado de una combinación aritmética de dos o más números.

Sumas y restas

Para la adición y la sustracción, puede encontrarse el número de cifras significativas por simple inspección.

Productos y cocientes

La regla del pulgar nos dice que para la multiplicación y la división la respuesta debe redondearse de tal manera que contenga el mismo número de cifras significativas que el número original con menos cifras significativas.

6.6 Resultados discrepantes

Si tuviésemos que hallar un término estadístico sobre el que hoy en día existe controversia acerca de su significado, éste sería lo que los ingleses denominan “outliers”. Se ha traducido al castellano con distintos vocablos tales como resultados aberrantes, valores anómalos, etc. En el presente capítulo se utiliza el término “resultado discrepante”, dado que este término no implica necesariamente un matiz peyorativo.

Se ha descrito que cuando se realizan repeticiones de un análisis, los resultados siguen habitualmente una distribución Gaussiana. Existe, por tanto, una cierta probabilidad de obtener resultados alejados del valor medio pero que forman parte del conjunto de observaciones obtenido que, como tales, pueden formar parte del tratamiento estadístico posterior sin que sean tratados como discrepantes y eliminados injustificadamente.

Los resultados discrepantes se han definido como aquellos que no pertenecen a una población o que existe una probabilidad inferior a un determinado valor para que pertenezcan a ella. Normalmente se producen al cometer equivocaciones o fallos en la metodología aplicada. Es por esta razón que han de buscarse concienzudamente las causas que generan un resultado de este tipo antes que pueda ser descartado.

La presencia frecuente de resultados discrepantes indica un programa de control de calidad deficiente y sólo cuando el proceso

de medida está bajo control estadístico es posible distinguir entre valores extremos y valores discrepantes con un grado de confianza elevado.

6.7 Criterios para detectar resultados discrepantes

6.7.1. Criterio Q de Dixon

Se calcula la relación Q colocando los valores en orden de magnitud y dividiendo la diferencia entre el valor sospechoso x_q y su vecino x_{q-1} por la diferencia entre el primer valor x_1 y el último de la serie x_n :

$$Q_{cal} = \frac{x_q - x_{q-1}}{x_n - x_1}$$

Si el valor absoluto de Q_{cal} es mayor que el valor teórico de Q_{tab} , se considera al valor sospechoso x_q como resultado discrepante para el nivel de significancia elegido. Obsérvese que este test no utiliza la desviación estándar, lo que puede ser ventajoso en algunas ocasiones.

6.7.2. Criterio R de Grubbs

Se calcula el valor de R mediante la expresión:

$$R = \left| \frac{x_q - \bar{x}}{s} \right|$$

done x_q es el valor sospechoso y x y s se calculan teniendo en cuenta el conjunto completo de resultados. Si el valor de R es mayor que el valor tabulado para el nivel de significancia y los grados de libertad correspondientes, se confirma la presencia del valor discrepante x_q .

B. GRÁFICA DE CALIBRACIÓN Y PRUEBA DE SIGNIFICACIÓN

1. GRÁFICA DE CALIBRACIÓN EN ANÁLISIS INSTRUMENTAL

El procedimiento habitual es el siguiente. El analista toma una serie de materiales (normalmente al menos tres o cuatro, y posiblemente algunos más) de los que se conoce la concentración de analito. Estos patrones de calibración se miden en el instrumento analítico bajo las mismas condiciones que las utilizadas posteriormente para los materiales de ensayo (es decir, los “desconocidos”). Una vez establecida la gráfica de calibrado, puede obtenerse la concentración de analito por interpolación, en cualquier material de ensayo, tal como se muestra en la Figura 1-3:

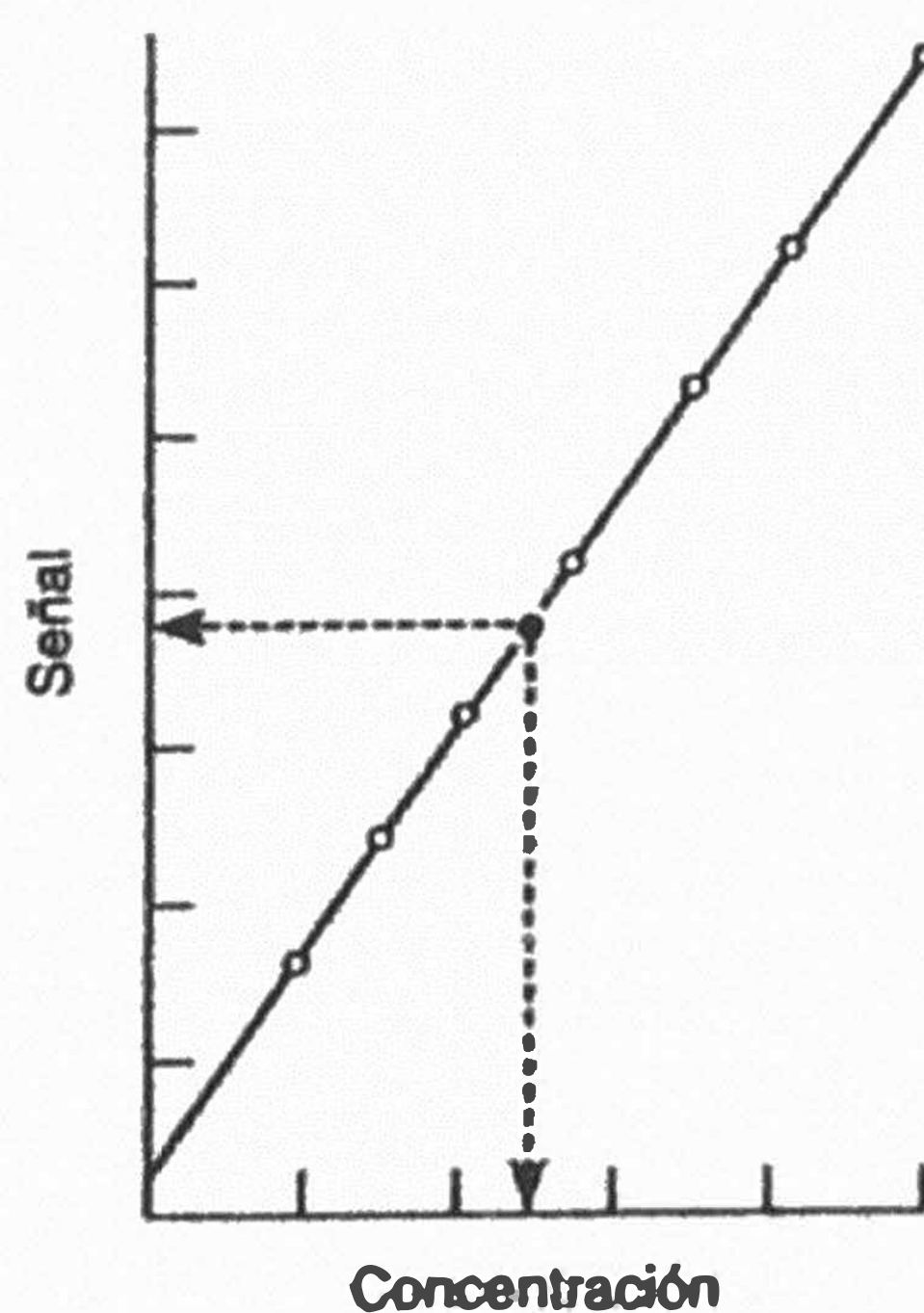


Figura 1-3. Procedimiento de calibración en análisis instrumental:

- Puntos de calibrado.
- Muestra de ensayo.

Este procedimiento general plantea varias cuestiones estadísticas importantes:

- ¿Es recta la línea de calibrado? Si es una curva, ¿qué forma tiene dicha curva?
- Teniendo en cuenta que cada uno de los puntos de la línea de calibrado está sujeto a errores, ¿cuál es la mejor línea recta (o curva) que pasa por esos puntos?
- Suponiendo que el calibrado es realmente lineal, ¿cuáles son los errores y límites de confianza de la pendiente y ordenada en el origen de la recta?
- Cuando el gráfico de calibrado se usa para el análisis de un material de ensayo, ¿cuáles son los errores y límites de confianza de la concentración determinada?
- ¿Cuál es el límite de detección del método? Esto es, ¿cuál es la menor concentración de analito que puede detectarse con un predeterminado nivel de confianza?

Antes de abordar estas cuestiones detalladamente, se deben considerar una serie de aspectos importantes en el trazado de las líneas de calibrado. En primer lugar, resulta habitualmente esencial que los patrones de calibrado cubran el intervalo completo de concentraciones requerido en subsiguientes análisis.

1.1 Coeficiente de correlación

¿Es lineal la representación gráfica del calibrado? Para estimar la bondad con que se ajustan los puntos experimentales a una línea recta, se calcula el coeficiente de correlación momento-producto, r . Para simplificar, a este dato estadístico se le denomina “coeficiente de correlación” debido a que en las ciencias cuantitativas es con mucho el tipo de coeficiente de correlación más usado. El valor de r viene dado por:

El coeficiente de correlación momento-producto,

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\left\{ \left[\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \right] \left[\sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right] \right\}^{1/2}}$$

Puede demostrarse que r puede tomar valores en el intervalo $-1 \leq r \leq +1$. Como se indica en la Figura 1-4, un valor r de -1 describe una correlación negativa perfecta, es decir, todos los puntos experimentales están sobre una recta de pendiente negativa.

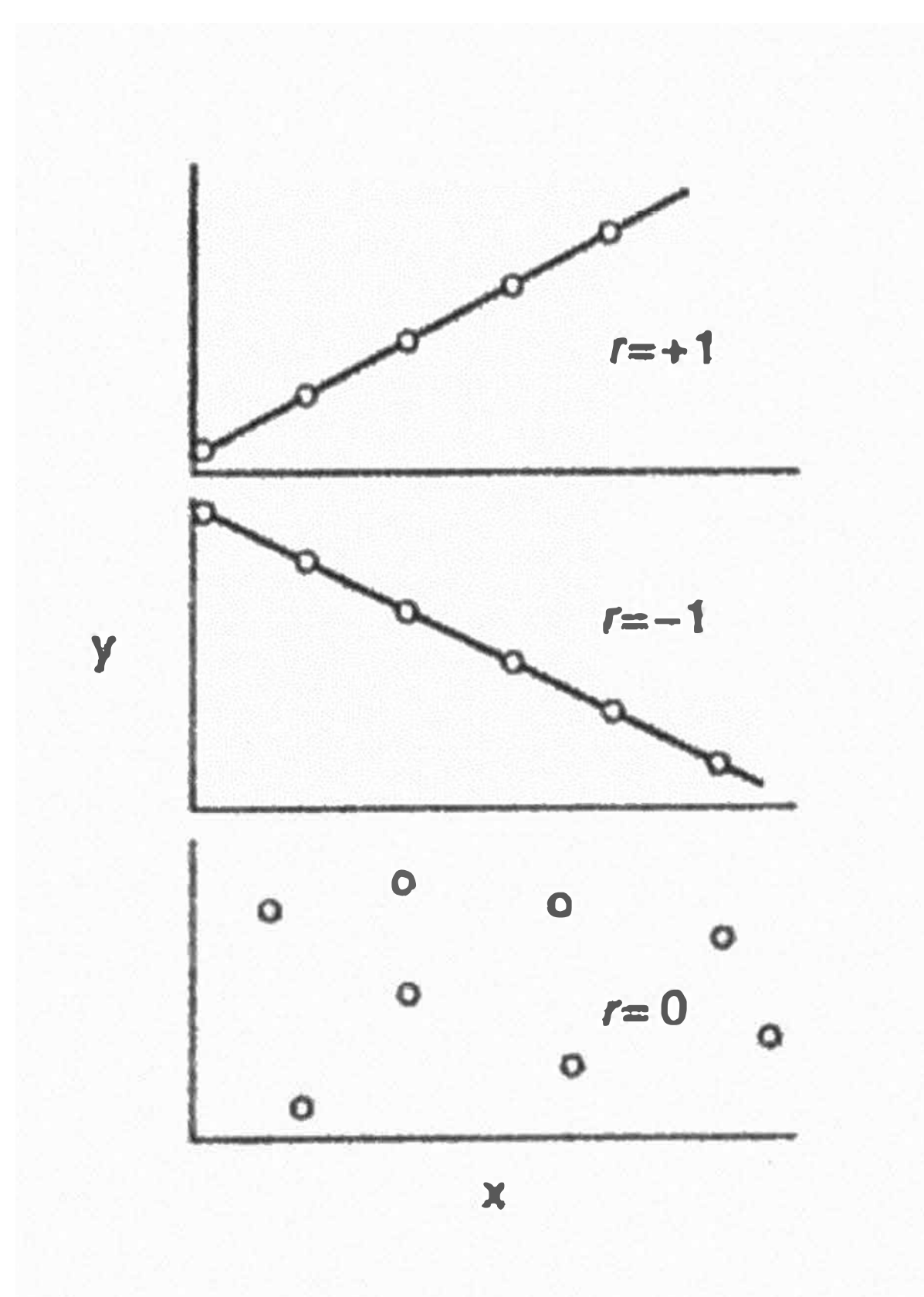


Figura 1-4. El coeficiente de correlación momento-producto, r .

De manera similar, cuando $r = +1$ se tiene una correlación positiva perfecta, es decir, todos los puntos están exactamente sobre una línea de pendiente positiva. Cuando no existe correlación entre x e y el valor de r es cero. En la práctica analítica, las gráficas de calibrado proporcionan valores numéricos de r mayores que 0,99, y valores de r menores que aproximadamente 0,90 son relativamente poco comunes.

1.2 La recta de regresión

Existe una relación lineal entre la señal analítica (y) y la concentración (x), y se muestra cómo calcular la “mejor” línea recta a través de los puntos de la gráfica de calibrado, cada uno de los cuales está sujeto a un error experimental. Ahora se trata de buscar la recta que minimice las desviaciones en la dirección y , entre los puntos experimentales y los calculados por la línea. Ya

que algunas de estas desviaciones serán positivas y algunas negativas (conocidas técnicamente como los residuos de y), es razonable intentar minimizar la suma de los cuadrados de los residuos, debido a que estos cuadrados serán todos positivos. Esto explica el uso frecuente del término “método de los mínimos cuadrados”, para este procedimiento. La línea recta buscada se calcula basándose en este principio: como resultado se encuentra que la línea debe pasar por el “centro de gravedad” de los puntos (x, y) .

Se puede demostrar que la recta de mínimos cuadrados viene dada por:

Pendiente de la recta de mínimos cuadrados:

$$b = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

Ordenada en el origen de la recta de mínimos cuadrados:

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

La línea determinada por las dos ecuaciones anteriores se conoce como recta de regresión de y sobre x , es decir, la recta que indica cómo varía y cuando x se ajusta a los valores elegidos.

Para calcular rectas de regresión pueden usarse también métodos no paramétricos (es decir, métodos que no hacen supuestos acerca de la naturaleza de la distribución de error).

1.3 Errores en la pendiente y Ordenada

Los errores aleatorios en los valores de la pendiente y ordenada en el origen son importantes, considerándose ahora las ecuaciones utilizadas para calcularlos. En primer lugar se debe calcular el estadístico $s_{y/x}$, que estima los errores aleatorios en la dirección y .

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

Se comprueba que esta ecuación utiliza los residuos de y , $y_i - \hat{y}_i$, donde los valores de \hat{y}_i son los puntos sobre la recta de regresión calculada correspondientes a los valores individuales de x , es decir, los valores de y “ajustados”. El valor de \hat{y}_i para un valor de x dado se calcula rápidamente a partir de la ecuación de regresión. La ecuación anterior es claramente similar a la forma de la ecuación de la desviación estándar de una serie de medidas repetidas, pero difiere en que las desviaciones, $(y_i - \bar{y})$, se sustituyen por los residuos, $(y_i - \hat{y}_i)$, conteniendo el denominador el término $(n-2)$ en vez de $(n-1)$. En un cálculo de regresión lineal el número de

grados de libertad es $(n - 2)$. Esto refleja el hecho obvio que de dos puntos sólo puede obtenerse una línea recta.

Una vez obtenido un valor de $s_{y/x}$, se puede calcular s_b y s_a , las desviaciones estándar de la pendiente (b) y ordenada en el origen (a). Estas vienen dadas por:

Desviación estándar de la pendiente:

$$s_b = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Desviación estándar de la ordenada en el origen:

$$s_a = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Nótese que de nuevo el término $\sum_i (x_i - \bar{x})^2$ aparece en ambas ecuaciones.

Los valores de s_b y s_a se pueden utilizar de la manera usual para estimar los límites de confianza de la pendiente y de la ordenada en el origen. Así pues los límites de confianza de la pendiente vienen dados por $b \pm t_{(n-2)} s_b$, donde el valor de t se obtiene para un nivel de

confianza deseado y $(n-2)$ grados de libertad. Similarmente los límites de confianza para la ordenada en el origen vienen dados por $a \pm t_{(n-2)}s_a$

1.4 Cálculo de una concentración (x_0)

$$x_0 = \frac{y_0 - a}{b} \quad y_0 = \text{valor experimental} \quad b = \text{pendiente}$$

$$x_0 = \text{concentración de } y_0 \quad a = \text{ordenada}$$

Una vez que han sido determinadas la pendiente y la ordenada en el origen de la recta de regresión, es fácil calcular la concentración (valor de x) correspondiente a cualquier señal medida en el instrumento (valor de y). Sin embargo, también será necesario estimar el error asociado a la concentración calculada. El cálculo de un valor de x a partir de un valor dado de y conlleva el uso tanto de la pendiente (b) como de la ordenada en el origen (a) y, como se vio en la sección anterior, ambos valores están sujetos a error. Además, la señal del instrumento derivada del material de ensayo también está sujeta a errores aleatorios. Como resultado, la determinación del error global en la concentración correspondiente es extremadamente compleja y muchos profesionales utilizan la siguiente fórmula aproximada:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

En esta ecuación, y_0 es el valor experimental de y a partir del cual se determina el valor de la concentración x_0 , s_{x_0} es la desviación estándar estimada de x_0 , y los otros símbolos tienen su significado habitual. En algunos casos un analista puede realizar varias lecturas para obtener el valor de y_0 ; si se dispone de m lecturas, entonces la ecuación para s_{x_0} se convierte en:

$$s_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Como se esperaba, esta última ecuación se reduce a la ecuación anterior si $m=1$. Los límites de confianza se calculan como $x_0 \pm t_{(n-2)} s_{x_0}$, con $(n-2)$ grados de libertad.

1.5 Límite de detección

Una de las ventajas de utilizar métodos instrumentales de análisis es que son capaces de detectar y determinar cantidades traza y ultratrazas de analito. Estas ventajas han conducido a apreciar la importancia de concentraciones muy bajas de muchos materiales, por ejemplo, en muestras biológicas y medioambientales, contribuyendo de esta manera al desarrollo de otras muchas técnicas en las que el mejor criterio de aplicación con éxito es que posean

límites de detección inferiores. Es pues evidente que los métodos estadísticos resultan importantes para la evaluación y comparación de límites de detección. En términos generales, el límite de detección (LD) de un analito se puede describir como aquella concentración que proporciona una señal en el instrumento (y) significativamente diferente de la señal del “blanco” o “ruido de fondo”. Esta descripción proporciona al analista un buen margen de libertad para decidir la definición exacta del límite de detección, basada en una adecuada interpretación de la frase “significativamente diferente”. Aún no existe un acuerdo total entre investigadores, editores y asociaciones profesionales y estatutarias sobre este punto. Sin embargo, va en aumento la tendencia a definir el límite de detección como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco, y_B , más tres veces la desviación estándar del blanco, s_B :

$$\text{Límite de detección } (LD) = y_B + 3s_B$$

1.6 El método de adición estándar

Cuando se usan disoluciones puras para establecer la línea de calibrado se supone que no hay “efectos de matriz”, es decir, aumento o disminución de la señal de absorbancia debido a la presencia de otros componentes. Frecuentemente, en muchas áreas

del análisis tal suposición no es válida. Los efectos de matriz ocurren incluso con métodos tales como la espectrometría de plasma que tiene la fama de estar relativamente libre de interferencias.

El método de las adiciones estándar es muy utilizado en espectrometría de absorción y emisión atómica y también ha encontrado aplicación en electroquímica y otras muchas áreas. Se toman volúmenes iguales de solución problema, todas salvo una son “adicionadas” separadamente con cantidades conocidas y diferentes del analito, y todas se diluyen al mismo volumen. Se determinan las señales en el instrumento para todas estas soluciones y los resultados se representan como se muestra en la Figura 1-5:

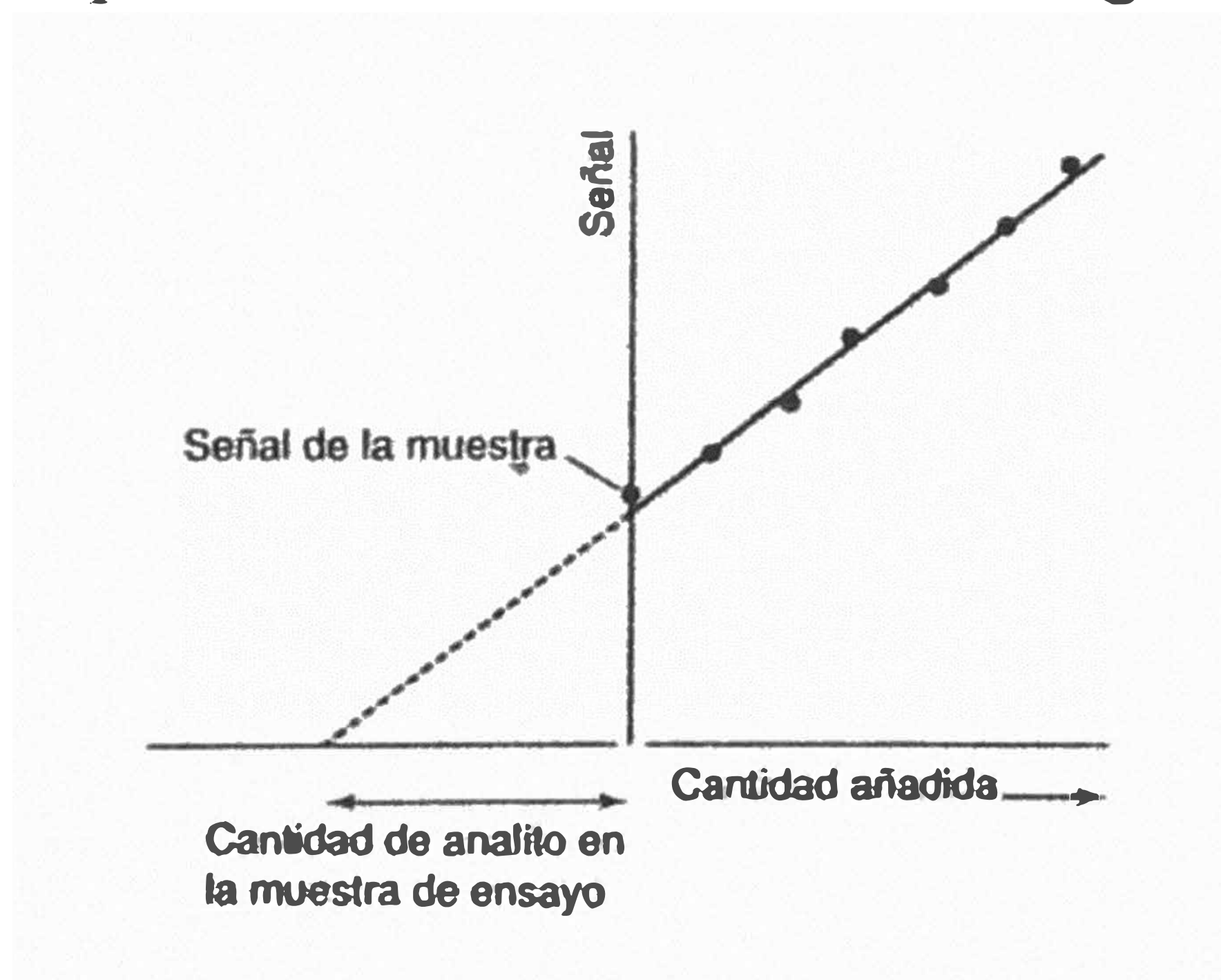


Figura 1-5. El método de las adiciones estándar.

Como de costumbre, la señal se representa en el eje y , mientras que el eje x se expresa en términos de las cantidades de analito añadidas (ya sea como peso absoluto o como concentración). La línea de regresión (no ponderada) se calcula de la manera usual, si bien el espacio ocupado por ella se extrapolará al punto del eje x en

que $y = 0$. Este valor negativo sobre el eje x corresponde a la cantidad de analito en la muestra problema. El análisis de la figura muestra que este valor viene dado por a/b , la razón entre la ordenada en el origen y la pendiente de la recta de regresión. Ya que a y b están sujetos a error, el valor calculado también lo estará. Sin embargo, en este caso, la cantidad no se predice a partir de un único valor medido de y , de manera que la fórmula de la desviación estándar, s_{x_E} , del valor extrapolado de $x(x_E)$.

$$s_{x_E} = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{y^{-2}}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

Aumentando el valor de n , se mejora de nuevo la precisión de la cantidad estimada: en general, en un experimento de adiciones estándar deberían usarse al menos seis puntos. Además se mejora maximizando $\sum_i (x_i - \bar{x})^2$, de manera que las soluciones de calibrado deberían cubrir, si fuera posible, un intervalo considerable. Los límites de confianza para x_E se determinan, como siempre, como $x_E \pm t_{(n-2)} s_{x_E}$.

2. PRUEBAS DE SIGNIFICACIÓN

Una de las propiedades más importantes de un método analítico es que debería estar libre de errores sistemáticos. Esto significa que el valor dado para la cantidad de analito debería ser el valor verdadero. Esta propiedad de un método analítico se puede contrastar al aplicar el método de una muestra de ensayo estándar que contenga una cantidad conocida de analito. Sin embargo, incluso si no existieran errores sistemáticos, los errores aleatorios hacen poco probable que la cantidad medida sea exactamente igual que la cantidad patrón conocida. Para decidir si la diferencia entre la cantidad medida y la cantidad conocida se puede atribuir a estos errores aleatorios, se puede aplicar una prueba estadística denominada contraste de significación. Como su nombre indica, esta aproximación contrasta si son significativas las diferencias entre los dos resultados, o si se pueden justificar sólo por variaciones aleatorias. Los contrastes de significación se utilizan ampliamente en la evaluación de los resultados experimentales. Este capítulo considera varios contrastes que resultan especialmente útiles a los químicos analíticos.

2.1 Comparación de la media de dos muestras

Al hacer un contraste de significación se prueba la veracidad de una hipótesis denominada hipótesis nula, denotada por H_0 . Adoptamos como hipótesis nula aquella mediante el cual un método analítico no está sujeto a errores sistemáticos. El término nulo se emplea para indicar que no hay otra diferencia entre el valor observado y el

conocido, que la atribuye a la variación aleatoria. Suponiendo que esta hipótesis nula es verdadera, la teoría estadística se puede emplear para calcular la probabilidad de que la diferencia observada (o una superior a ella) entre la media muestral, \bar{x} , y el verdadero valor, μ , se deba solamente a errores aleatorios. Cuanto más pequeña sea la probabilidad de que la diferencia observada ocurra por azar, menos probable será que la hipótesis nula sea verdadera. Normalmente la hipótesis nula se rechaza cuando la probabilidad de que dicha diferencia observada ocurra por azar, es menor que 1 en 20 veces (es decir, 0,05 ó 5%). En este caso se dice que la diferencia es significativa al nivel 0,05 (ó 5%). Utilizando este nivel de significación se rechaza, en promedio, la hipótesis nula, aunque sea de hecho verdadera, 1 de cada 20 veces. Para estar más seguros de que se toma la decisión adecuada, se puede manejar un nivel de significación más pequeño, normalmente 0,01 ó 0,001 (1% ó 0,1%). El nivel de significación se indica escribiendo, por ejemplo, P (es decir, la probabilidad)=0,05, y proporciona la probabilidad de rechazar una hipótesis nula cuando ésta es verdadera. Es importante tener en cuenta que si se acepta la hipótesis nula no significa que se haya probado que sea verdadera, sólo que no se ha demostrado que sea falsa.

Para decidir si la diferencia entre \bar{x} y μ es significativa, es decir para contrastar H_0 : la media de la población = μ , se calcula el estadístico t :

$$t = (\bar{x} - \mu) \sqrt{\frac{n}{s}}$$

Donde \bar{x} = media muestral, s = desviación estándar muestral y n = tamaño muestral.

Si $|t|$ (es decir, el valor calculado de t sin tener en cuenta el signo) es mayor que un cierto valor crítico entonces se rechaza la hipótesis nula. El valor crítico de t para un nivel de significación concreto se encuentra en la Tabla 1-1 (Ver Anexo N° 1).

2.2 La prueba F para la comparación de desviaciones estándares

El contraste F considera la razón de las dos varianzas muestrales, es decir la razón de los cuadrados de las desviaciones estándar,

$$s_1^2 / s_2^2 .$$

Para probar si es significativa la diferencia entre dos varianzas muestrales, esto es, para probar $H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$, se calcula el estadístico F :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

donde 1 y 2 se disponen en la ecuación de modo que F sea siempre ≥ 1 .

El número de grados de libertad del numerador y denominador son $n_1 - 1$ y $n_2 - 1$, respectivamente.

El contraste supone que las poblaciones de donde se extraen las muestras son normales.

Si la hipótesis nula es verdadera entonces la relación de varianzas debería ser próxima a 1. Las diferencias respecto de 1 se deben a variaciones aleatorias, pero si la diferencia es demasiado grande no se podrá achacar a esta causa. Si el valor calculado de F supera un cierto valor crítico (obtenido de las tablas) entonces se rechaza la hipótesis nula. Este valor crítico de F depende del tamaño de las dos muestras, del nivel de significación y del tipo de contraste realizado. Los valores para $P = 0,05$ vienen dados en la Tabla 1-2 del Anexo N° 1 para un contraste de una cola y en la Tabla 1-3 (Anexo N° 1) para un contraste de dos colas.

2.3 Prueba t para evaluar r

Aunque los coeficientes de correlación son simples de calcular, son con facilidad mal interpretados. Debe tenerse siempre en cuenta que el uso de la ecuación que hemos visto generará un valor de r aún cuando los datos muestren de manera patente un carácter no

lineal. La Figura 1-6 muestra dos ejemplos en los que un cálculo de r llevaría a conclusiones erróneas. En la Figura 1-6(a), los puntos del gráfico de calibrado pertenecen claramente a una curva; esta curva es suficientemente suave, sin embargo, se obtiene un alto coeficiente de correlación cuando se aplica la ecuación que estamos tratando. La lección que se extrae de este ejemplo es que siempre se debe representar la curva de calibrado (en papel milimetrado o en un monitor de computadora); si no es así, se puede deducir erróneamente del cálculo de r una relación de carácter lineal. La Figura 1-6(b) pone de manifiesto que un coeficiente de correlación cero no significa exactamente que y y x no estén relacionadas; sólo significa que no están linealmente relacionados.

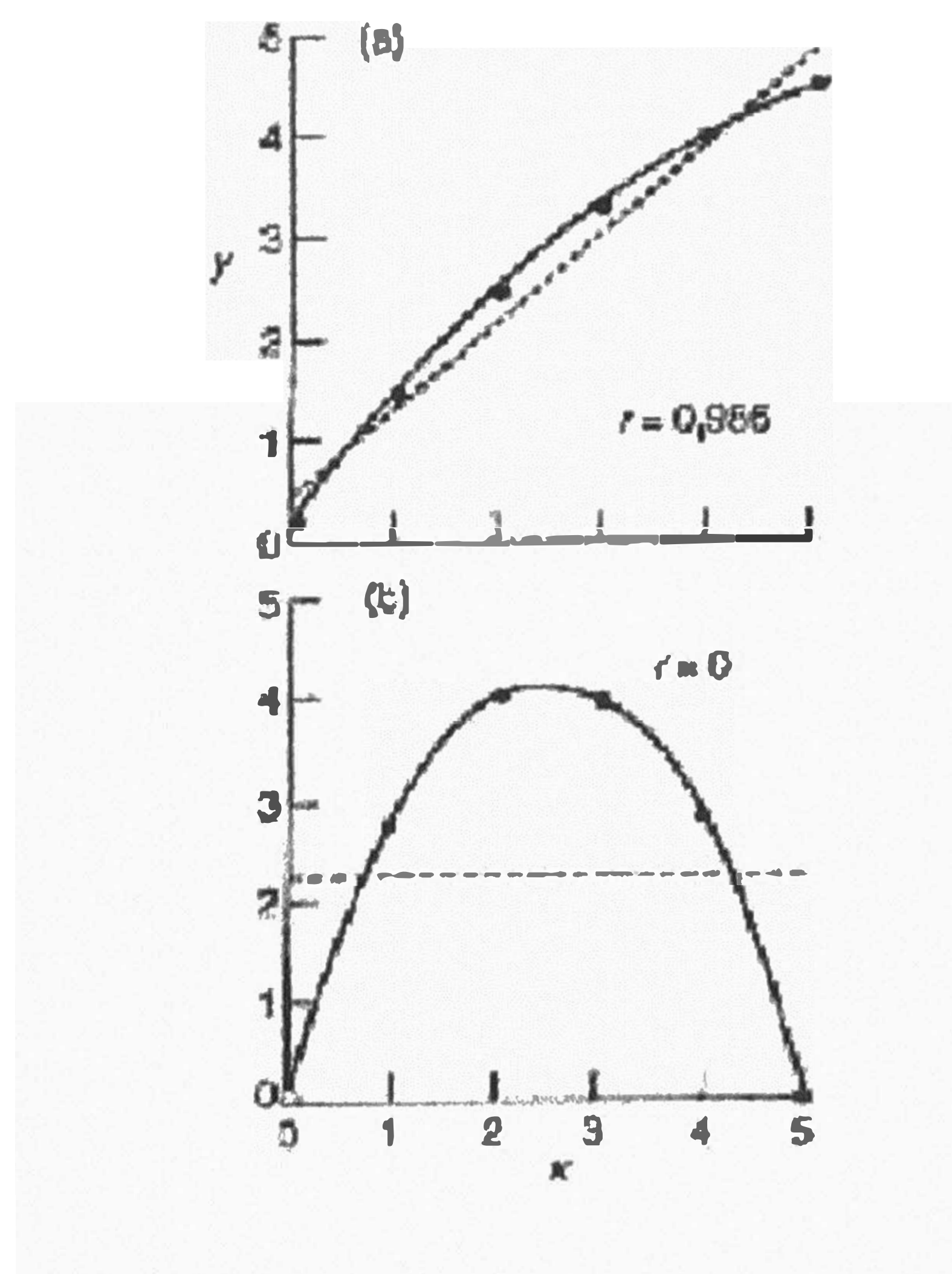


Figura 1-6. Interpretaciones erróneas del coeficiente de correlación, r .

Como se ha visto, los valores de r obtenidos en análisis instrumental son normalmente muy altos, de manera que un valor calculado, junto con la propia gráfica de calibrado, suele ser a menudo suficiente para asegurar al analista que de hecho ha obtenido una relación lineal útil. Sin embargo, en algunas circunstancias, se obtienen valores de r mucho más bajos. En estos casos será necesario emplear un contraste estadístico adecuado para ver si el coeficiente de correlación es realmente significativo, teniendo en cuenta el número de puntos usados en su cálculo. El método más simple de hacer esto es calcular un valor de t usando la siguiente ecuación:

$$t = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}}$$

El valor de t calculado se compara con el valor tabulado al nivel de significación deseado, utilizando un contraste t de dos colas y $(n-2)$ grados de libertad. La hipótesis nula en este caso es que no existe correlación entre x e y . Si el valor calculado de t es mayor que el valor tabulado, se rechaza la hipótesis nula y se concluye en tal caso que existe una correlación significativa. Como se esperaba,

cuanto más próximo esté $|r|$ de 1, es decir, cuanto más acusada se haga la relación lineal, se obtienen valores más grandes de t .

C. ESPECTROSCOPIA ATÓMICA

1. INTRODUCCIÓN A LA ESPECTROSCOPIA A LA LLAMA

La espectroscopía de llama es una técnica analítica usada para la determinación cualitativa y cuantitativa de un elemento en una muestra. En este método la muestra, en forma de un líquido homogéneo, es introducida en la llama donde reacciones térmicas y químicas crean átomos "libres" capaces de absorber o emitir fluorescencia en longitudes de onda características. La espectroscopía de llama puede ser subdividida ocurriendo diferentes procesos, para darnos espectroscopía de emisión de llama, espectroscopía de absorción atómica y espectroscopía de fluorescencia atómica.

1.1 Espectroscopía de Emisión de Llama.

En la espectrometría de emisión la energía térmica (en forma de una llama, chispa o fuente plasma) es usada para excitar átomos libres a los niveles de energía más altos. Los átomos seguidamente emitirán radiación característica que puede ser aislada por el monocromador. La radiación emitida es proporcional a la concentración presente de átomos. Para el análisis de emisión, la temperatura de la fuente de excitación tiene que ser alta para excitar las cantidades grandes de átomos libres. Usando una llama estequiométrica y la posición de la observación que tienen que ser optimizados, para obtener el estado de equilibrio de la población en estado excitado, para así obtener una lectura estable. La espectrometría de emisión sufre de una

desventaja principal en aquellos espectros de emisión que son complejos, debido a la emisión por otras especies en la muestra y por la llama, causando considerable interferencias. La espectrometría de emisión de llama es instrumentalmente la más simple de las técnicas espectrométricas de llama y como tal es el método conocido más antiguo.

1.2 Espectroscopía de Absorción Atómica.

La técnica de absorción atómica desarrollada por Sir Alan Walsh a mediados de la década del 50, se ha vuelto el método preferido de análisis elemental. Walsh descubrió que la mayoría de átomos libres, en las llamas normalmente usadas, estaba en el estado fundamental, pero que las llamas tampoco tenían bastante energía para excitar estos átomos (excepto para los elementos del Grupo I). Una fuente de luz que emite una línea espectral estrecha, de la energía característica es usada para excitar los átomos libres formados en la llama. Luego se mide la disminución en la energía (la absorción).

La absorción es proporcional a la concentración de átomos libres en la llama, dada por la ley de Lambert-Beer.

$$\text{ABSORBANCIA} = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = K.C.L.$$

Donde

I_0 = Intensidad de radiación incidente emitida por la fuente de luz.

I_t = Intensidad de radiación transmitida (la cantidad no absorbida).

C = Concentración de muestra (átomos libres).

K = Constante (puede ser determinada experimentalmente).

L = Longitud de trayectoria.

La absorción atómica es similar a la Espectroscopía ultra-violeta, en longitudes de onda similares y con la misma relación de Lambert-Beer usada, pero difiere en la fuente de la línea espectral y en el compartimiento de la muestra usada (un atomizador en llama o electrotérmico), que se posiciona antes del monocromador y no después de él.

En la práctica del análisis de absorción atómica, la ley de Lambert-Beer puede reducirse a:

$$\text{ABSORBANCIA} = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} \propto C$$

Dado que el instrumento se calibra por los estándares y las concentraciones de las muestras son interpoladas de éstos. El método no es absoluto pero sí es comparativo; como tal, la constante no tiene que ser determinada como se hace con los coeficientes de extinción en la espectroscopía UV.

Así como ocurre la absorción atómica, también se produce emisión de la muestra, la llama, y otras especies en la muestra. Para aislar la absorción atómica de todos los otros efectos, la energía de la fuente

de luz es " codificada " por la modulación (encendiendo y apagando en los intervalos regulares) y la electrónica se sincroniza para " ver " sólo señales de esta fuente. Por este método, la espectroscopía de emisión de llama, la cual es básicamente el estado-continuo, no se ve por la electrónica, sólo es observado por la absorción atómica.

1.3 Espectros de Fluorescencia Atómica

El proceso de fluorescencia es similar a la absorción atómica en que los átomos libres se excitan a la energía superior por la radiación característica, sin embargo el detector se coloca en ángulo recto a la fuente de la radiación para observar la fluorescencia (energía ~~característica~~ dada por los átomos, cuando ellos se caen de un nivel de energía superior a un nivel más bajo). Hay dos tipos de fluorescencia normalmente observados:

- (i) Fluorescencia de Resonancia, la radiación emitida tiene la misma longitud de onda que la radiación de la excitación.
- (ii) Fluorescencia de línea por pasos, la radiación emitida está en una longitud de onda diferente a la radiación de la excitación (la pérdida de energía es por dos o más pasos).

La fluorescencia atómica tiene el potencial de análisis simultáneo de elementos múltiples, con la libertad de las interferencias similar a la espectroscopía de absorción atómica. Los rangos dinámicos de emisión y de fluorescencia atómica son mucho mayores que los de

absorción atómica, por virtud de lo dicho. Es mucho más fácil medir una señal pequeña relativo al cero, en lugar de una reducción pequeña de un nivel de referencia (es decir en la absorción atómica se pone un punto de absorción nula y se mide la pérdida de luz respecto a la luz total disponible).

Hay varios problemas instrumentales sin embargo en la actualidad, para superar y hacer de la fluorescencia atómica una alternativa viable a la absorción atómica.

2. INSTRUMENTACIÓN

Un instrumento de absorción atómica contiene los mismos componentes básicos que un instrumento diseñado para las mediciones de absorción molecular: una fuente, un contenedor de la muestra (o sea un reservorio de flama), un selector de longitud de onda y un detector / sistema para la lectura. Algunos fabricantes ofrecen instrumentos tanto de haz simple y de doble haz. El grado de complejidad y su precio (superior a unos pocos cientos de dólares) son importantes.

2.1 Fuentes de radiación (Fuentes de líneas)

En los instrumentos de absorción atómica se utilizan dos tipos de lámparas: lámparas de cátodo hueco y lámparas de descarga sin electrodos.

2.1.1 Lámpara de Cátodo Hueco

Una lámpara cátodo hueco es usada como la fuente de la radiación para excitar los átomos libres en la llama. La lámpara cátodo hueco produce una línea espectral estrecha característica del material del cátodo y lleno de gas (neón o argón). La Figura 1-7 muestra la construcción de una lámpara cátodo hueco. El cátodo hueco (hecho del elemento o su compuesto) y el aro del ánodo están encerrados dentro de un tubo de vidrio, lleno con argón o neón, a una presión reducida de 7,5 mBar (10 torr). El gas de llenado se escoge para reducir la interferencia espectral. Para los elementos con las longitudes de onda de resonancia en el UV, se usa cuarzo como el material de la ventana, y pirex para los otros. Un potencial de 150-400 voltios se aplica a los electrodos (el positivo anódico y el negativo catódico), el cual causa que el gas de relleno se ionice. Los iones de gas son acelerados por el potencial aplicado, y chocan con el cátodo, saliendo una nube de átomos del cátodo (este proceso es el concepto de “chisporroteo”). Estos átomos están adicionalmente excitados por las colisiones con los iones de gas a un estado de energía alto.

La longitud de onda característica se emite entonces por los átomos cuando ellos se bajan al estado fundamental.

El cátodo y ánodo han sido diseñados para producir una descarga estable que genera una línea de salida muy estrecha (típicamente 0,001 nm).

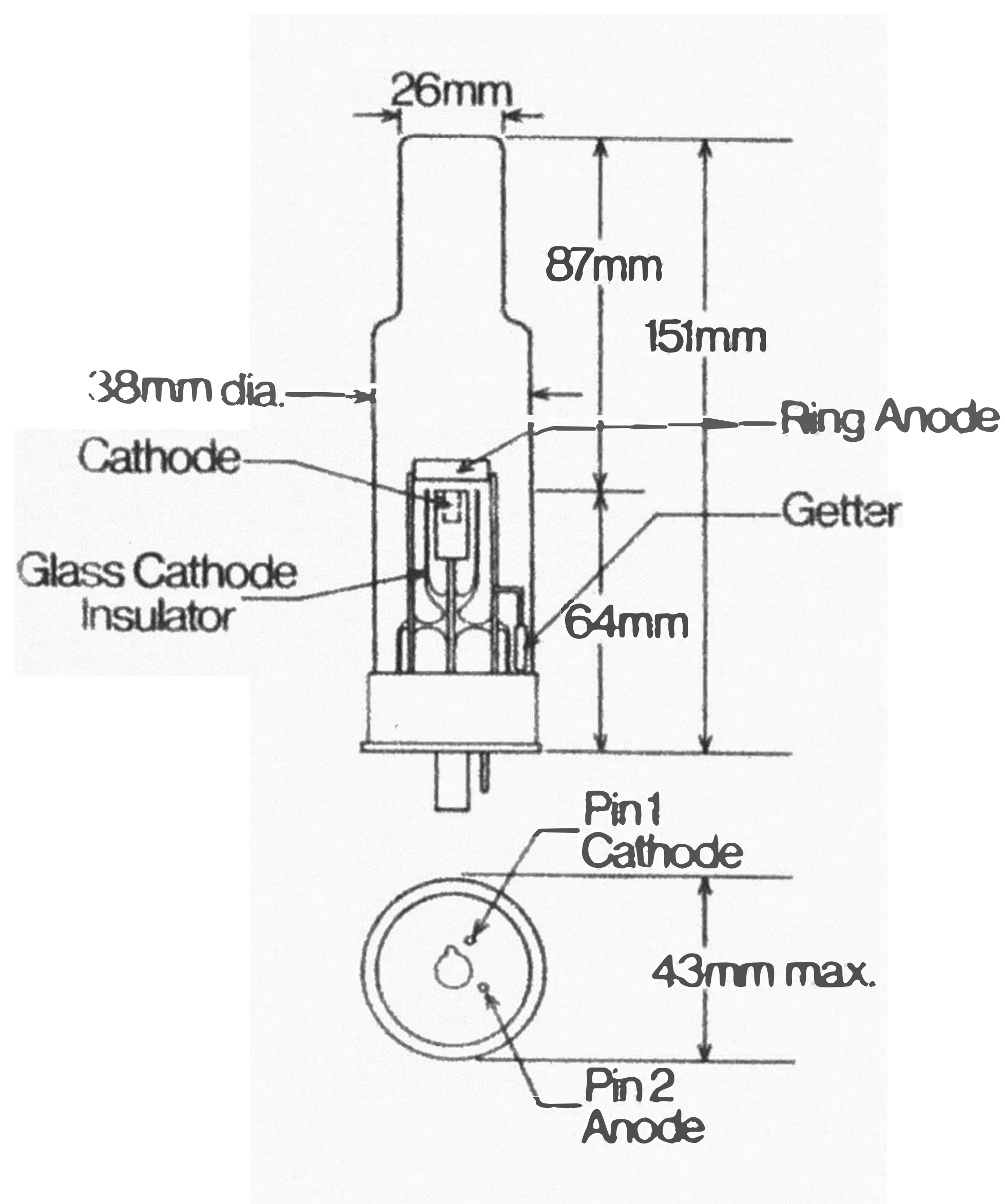


Figura 1-7 Partes de una lámpara cátodo hueco

Siendo la emisión de luz de una lámpara cátodo, proporcional a la corriente de la lámpara, las menores variaciones corrientes, causarán las variaciones en la salida de luz. Por esta razón la corriente de la lámpara se controla con mucha precisión. El aumento de la corriente de la lámpara permite usar el más bajo nivel en la selección de ganancia del amplificador, mientras mejora la proporción señal a ruido (S/R).

Sin embargo hay dos factores limitantes:

- (i) No debe excederse de una corriente máxima (especificada por el fabricante). En caso contrario puede ocurrir un daño permanente, con volumen de chisporroteo del material del cátodo, reducción de vida, evaporación térmica o fusión del cátodo.
- (ii) Operando a una corriente, aumentada con algunos elementos, se provoca una curvatura severa en la curva de calibración, y se reduce la sensibilidad debido a la misma absorción.

La corriente máxima no debe excederse. La corriente de operación sin embargo, en la mayoría de los casos sólo es una guía. La corriente de la lámpara óptima puede determinarse analizando una solución en varias corrientes de la lámpara (manteniendo condiciones de llama, posición del quemador y tomando una proporción constante). La gráfica de Absorbancia contra la corriente de la Lámpara (Figura 1-8) no muestra un cambio mayor en la absorbancia para un cambio menor en la corriente de la lámpara, para una ganancia seleccionada de que no es tan excesiva como crear una señal ruido (es decir minimizar EHT).

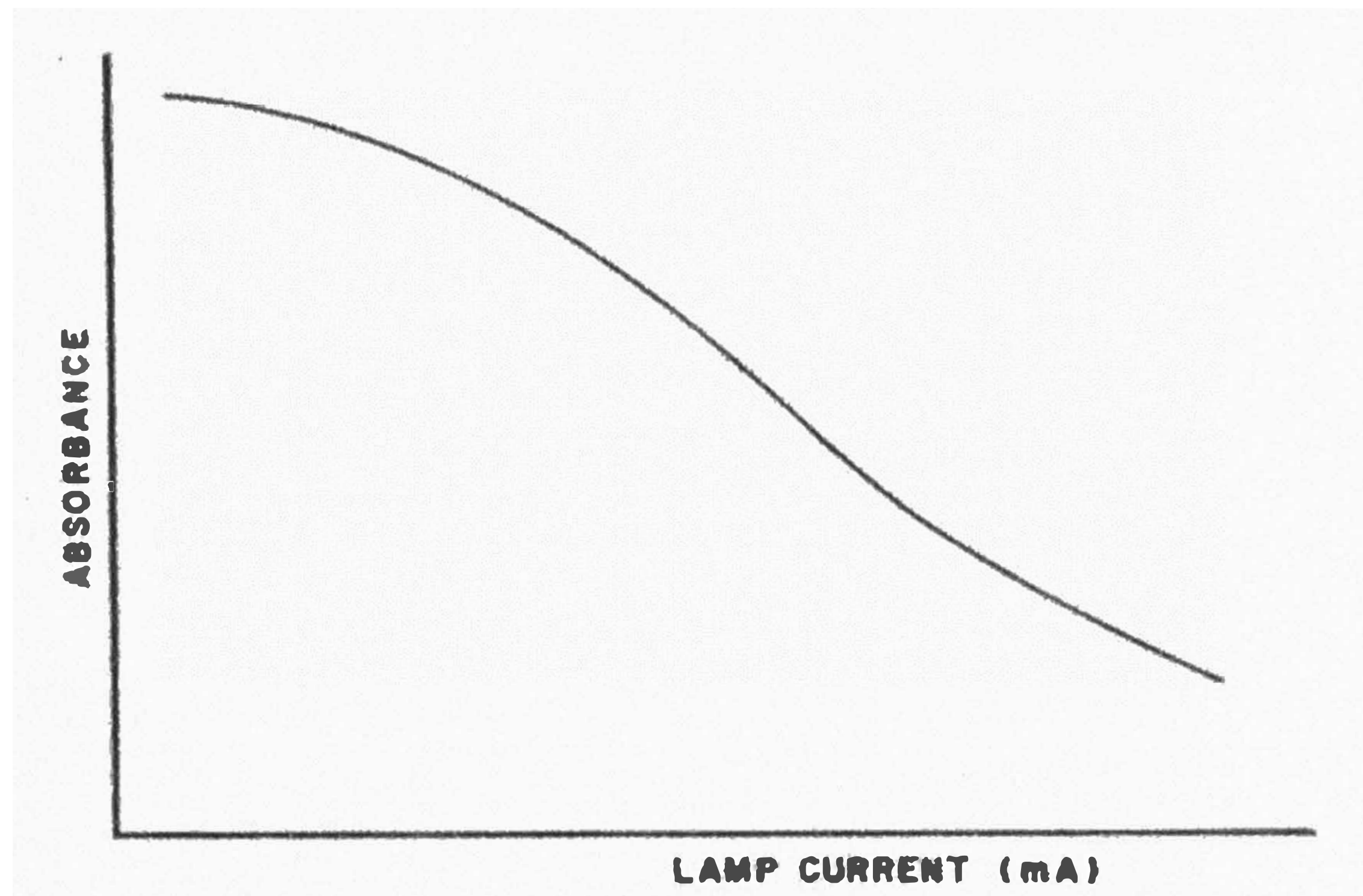


Figura 1-8 Muestra absorbancia contra la corriente de la lámpara

La misma absorción ocurre en los átomos al estado fundamental y la nube en el átomo catódico absorbe la radiación emitida (el proceso que deseamos suceda en la llama). Este fenómeno aumenta con el incremento de la corriente de la lámpara.

2.1.2 Modulación de la Fuente

En las mediciones de absorción atómica es necesario discriminar entre la radiación que proviene de la fuente y la que proviene de la flama. Gran parte de esta última es eliminada por el monocromador, el cual siempre está localizado entre la flama y el detector. Sin embargo, la excitación térmica de una fracción de los átomos del analito en la flama produce radiación de la longitud de onda, a la

cual está ajustado el monocromador. Debido a que esta radiación no se elimina, actúa como una fuente potencial de interferencia.

El efecto de la emisión del analito es superado por la modulación de la salida de la lámpara de cátodo hueco, de modo que su intensidad fluctúe a una frecuencia constante. Así, el detector recibe una señal alterna de la lámpara de cátodo hueco y una señal continua de la flama y convierte estas señales en los tipos correspondientes de corriente eléctrica. Un sistema electrónico relativamente sencillo elimina la señal cd no modulada producida por la flama y pasa la señal de ca, que proviene de la fuente, a un amplificador y, finalmente, al dispositivo de lectura.

Con frecuencia, la modulación se obtiene interponiendo una cuchilla circular eléctrica entre la fuente y la flama (Figura 1-9). Se ha eliminado segmentos de la cuchilla metálica para que la radiación pase a través del dispositivo en la mitad del tiempo y sea reflejada durante la otra mitad. La rotación de la cuchilla a una velocidad constante hace que el rayo que llega a la flama varíe periódicamente desde intensidad cero a algún máximo y de nuevo a cero. Como alternativa, el suministro de energía a la fuente se puede diseñar para operación intermitente (o ca).

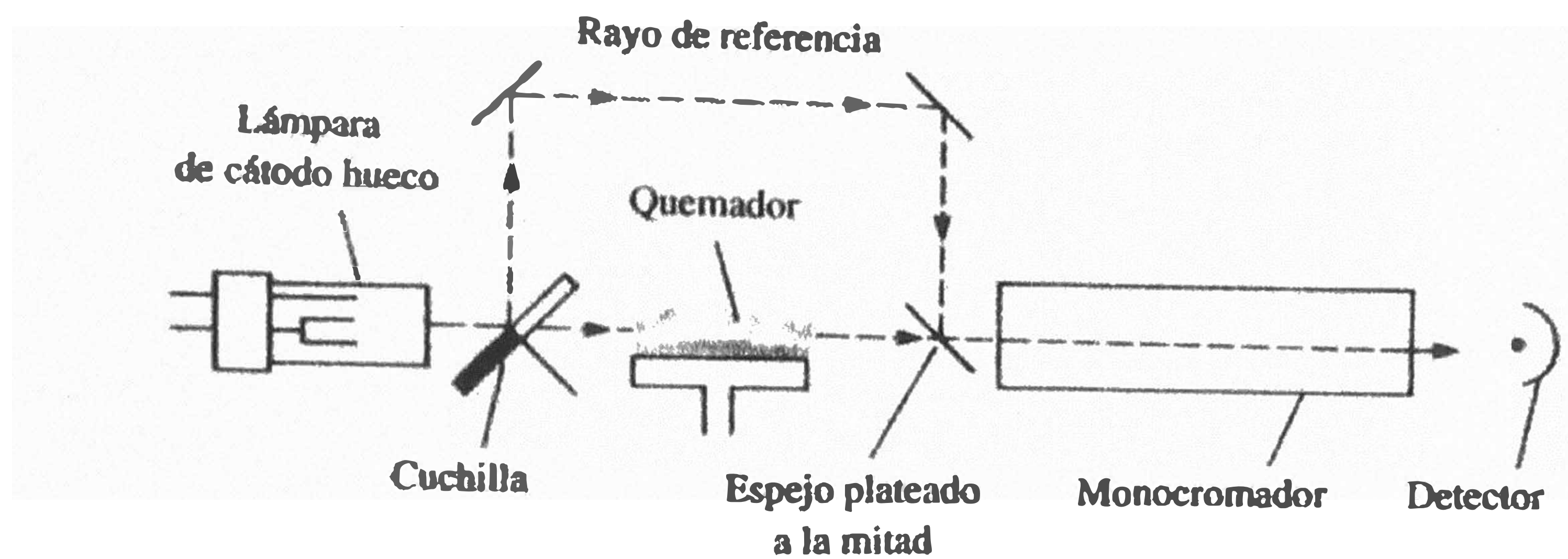


Figura 1-9 Esquema de un instrumento característico de doble rayo.

2.2 Espectrofotómetro

La mayor parte de las mediciones de absorción atómica se hacen con instrumentos equipados con un monocromador de rejilla ultravioleta / visible. La Figura 1-9 es una representación esquemática de un instrumento característico de doble rayo. La radiación de la lámpara de cátodo hueco es dividida mecánicamente en dos rayos, uno de los cuales pasa a través de la flama y el otro alrededor de la flama. Un espejo semiplateado regresa ambos rayos a una sola trayectoria, por la cual pasan alternativamente a través del monocromador y el detector. El procesador de señales separa entonces la señal de ca generada por la fuente luminosa cortada, de la señal de cd producida por la flama. El logaritmo de la relación entre los componentes de referencia y de la muestra de la señal de ca se calcula y se envía al dispositivo de lectura para mostrar la absorbancia.

2.2.1 Monocromador

En la espectroscopía de absorción atómica un monocromador de alta resolución no es esencial. Un monocromador de resolución de media capacidad, de 0,2nm es bastante adecuado. Un parámetro más importante es el alto flujo de luz, desde que esto determina la selección de ganancia requerida (sobre todo para lámparas cátodo huecos que tienen una señal débil).

2.2.1.1. Resolución.

La resolución de un monocromador (la mínima pasa banda ensayada) depende de una variedad de factores como la distancia focal, número de líneas por milímetro en la rejilla y la anchura de la entrada y aberturas de la salida.

Para la espectroscopía de absorción atómica los tamaños de la abertura más comunes usados son 0,2, 0,5 y 1,0nm. Una anchura de la abertura estrecha se usa cuando se intenta aislar dos líneas cerradas como en el caso del vanadio (Figura 1-10).

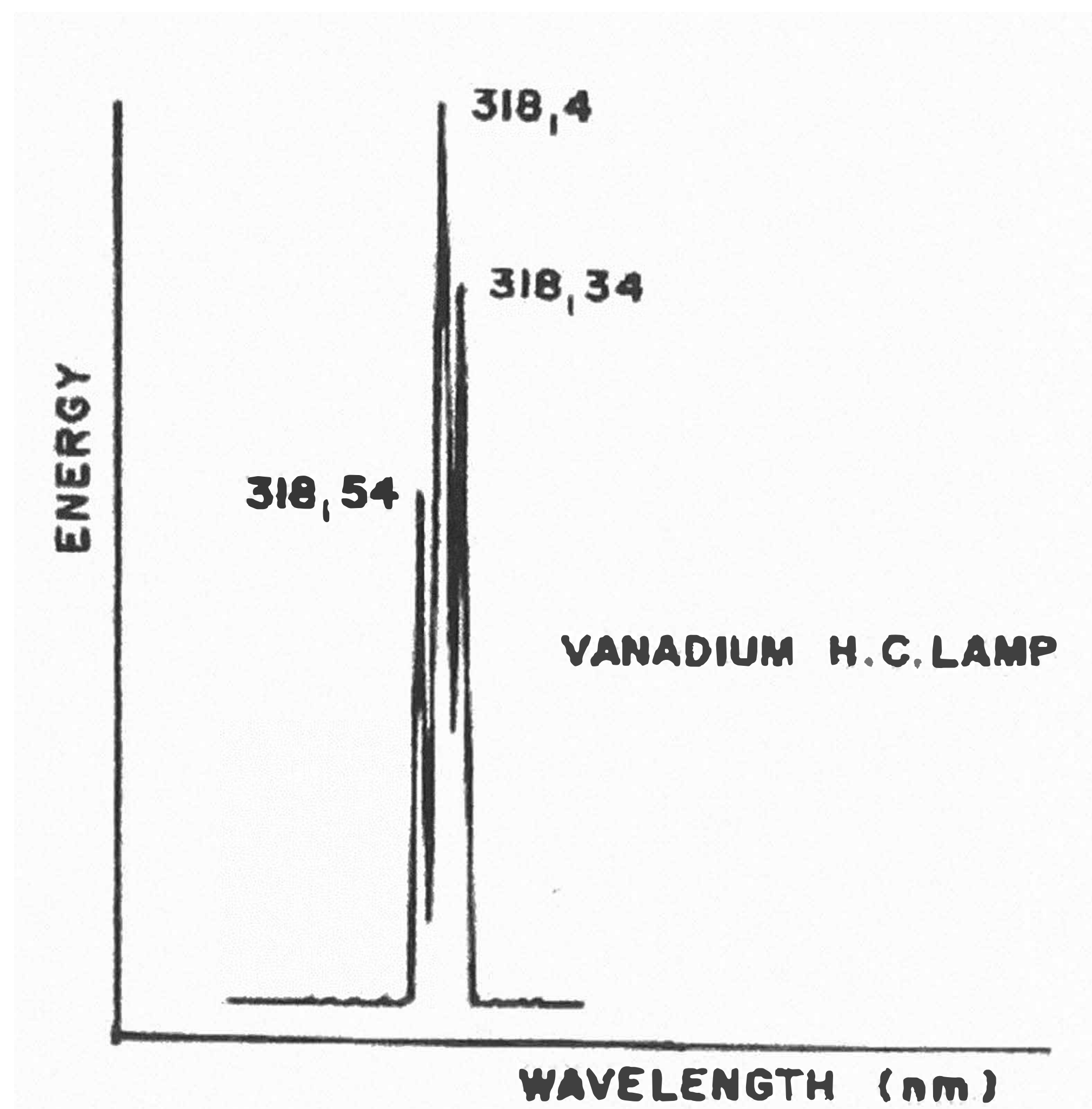


Figura 1-10 Ancho de abertura estrecha usado para aislar dos líneas cerradas como el caso del vanadio.

Es interesante notar que si la anchura de una línea espectral, típicamente menos de 0,001nm, reduce la anchura de la abertura por la mitad, también reduce el flujo luz a la mitad (por ejemplo existe una relación lineal). Sin embargo para la radiación continua, el ancho de banda espectral se gobierna por la anchura de la abertura. Así que, al reducir la anchura de la abertura por la mitad, se logra el efecto de reducir la energía en un factor de 4. La Figura 1-11 muestra el efecto gráficamente.

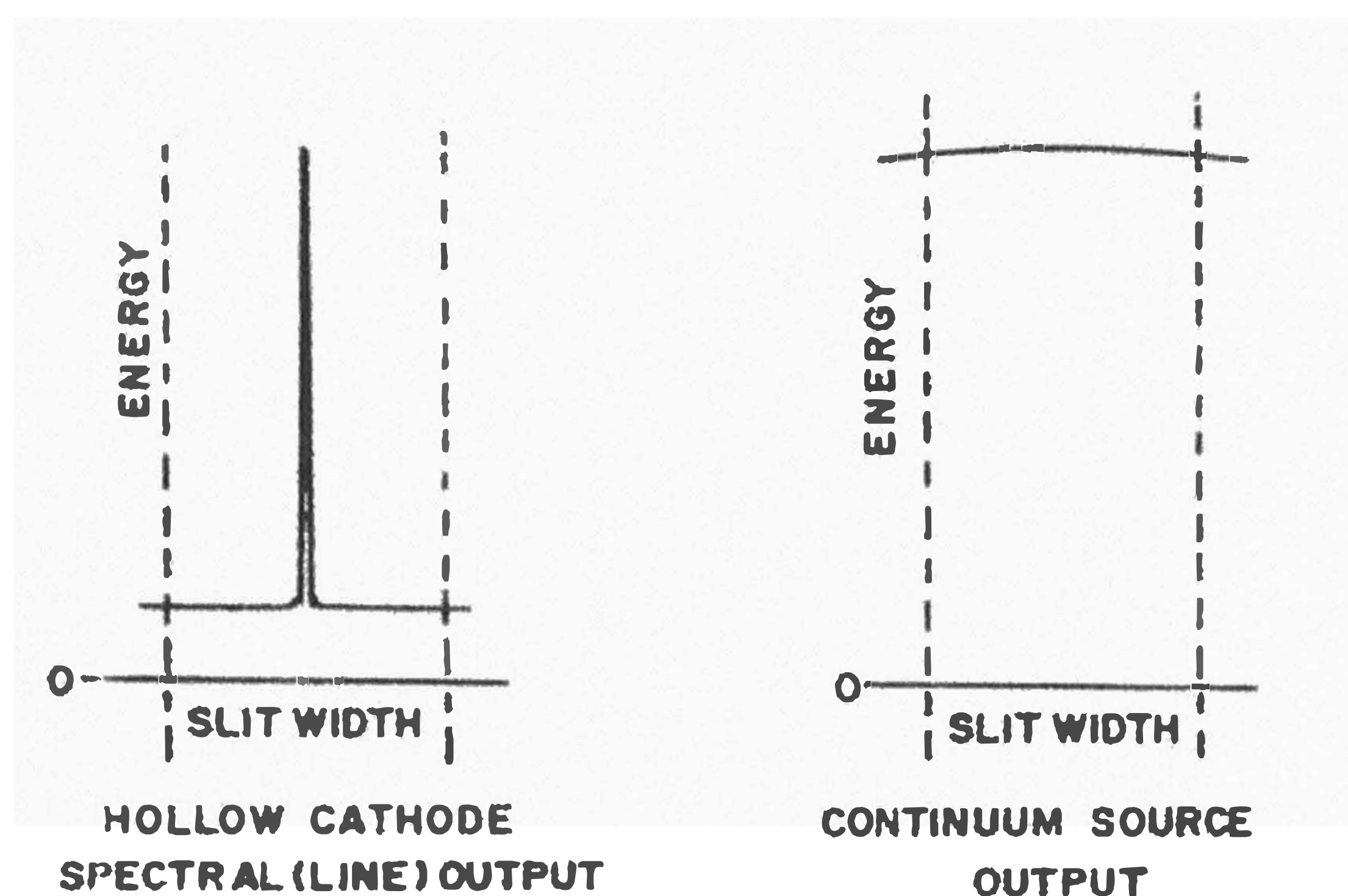


Figura 1-11 Comparación de energía entre línea espectral y fuente continua.

Es muy importante el hecho que la emisión de la banda ancha fuerte, esté alcanzando al fotomultiplicador (por ejemplo en el análisis de llama de bario o la forma de la incandescencia del horno de grafito).

Reduciendo la anchura de la abertura reduce la emisión en un factor de 4 veces, pero sólo reduce a la mitad a la energía espectral.

2.2.1.2. Salida de un detector de lectura

Un tubo fotomultiplicador se usa casi exclusivamente en la absorción atómica, como detector. Éste podría ser de un tipo estrecho de respuesta, como un tubo HAMAMATSU R106 cuyo pico responde en el rango de 185 a 500nm,

aunque puede usarse para las longitudes de onda de hasta los 700nm. Más común, sin embargo, es el uso de tubos fotomultiplicadores de amplio rango, con picos que responden de 185 a 850nm. Así se elimina la necesidad de estar cambiando los tubos de los fotomultiplicadores.

El detector "ve", así como en luz de cátodo hueco, y en la emisión de llama. Como se ha expresado líneas arriba, la salida de la lámpara cátodo hueco es codificada por la modulación. La electrónica se sincroniza a esta velocidad de la modulación para que sólo la luz de esta frecuencia sea detectada. La Figura 1-12 muestra la salida obtenida del fotomultiplicador con respecto al tiempo, por las dos operaciones, la de rayo simple y el doble rayo.

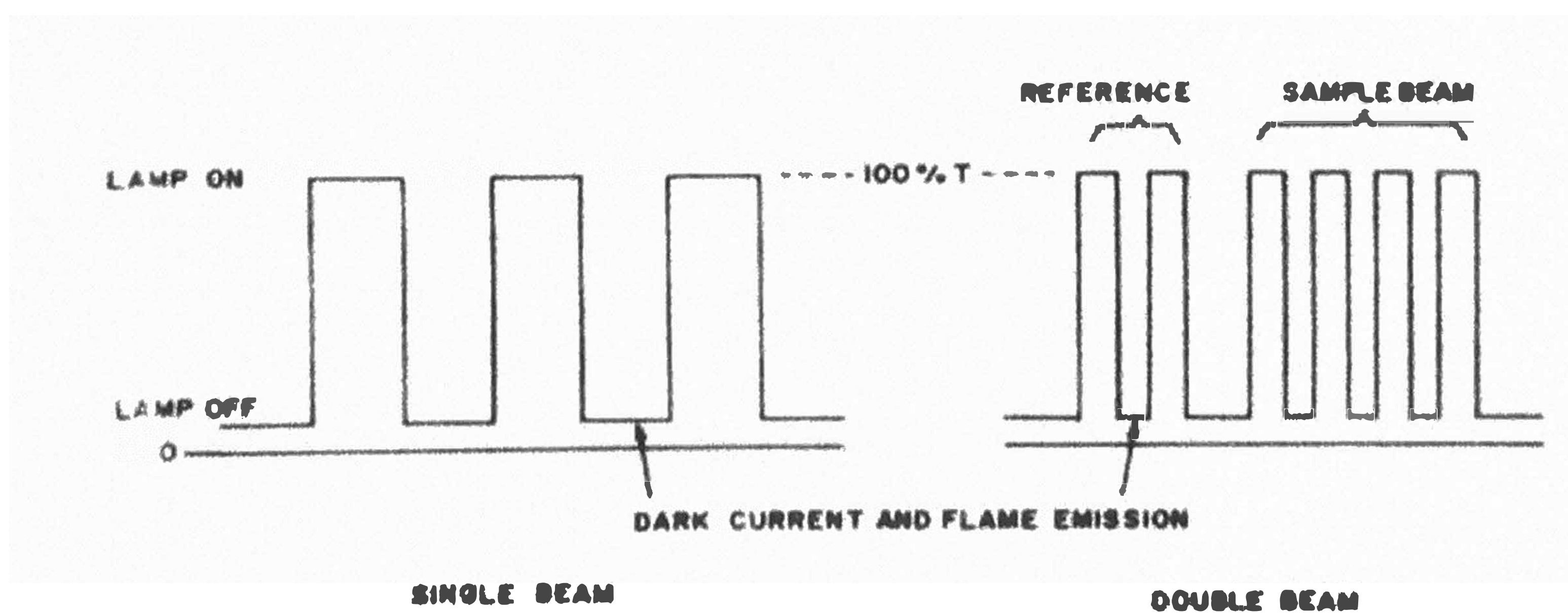


Figura 1-12 Son señales obtenidas del fotomultiplicador con respecto al tiempo, para rayo simple y doble.

Cuando la lámpara cátodo hueco se ENCIENDE, selecciona el 100% del nivel de transmitancia (0 ABS) y durante el tiempo de la lámpara APAGADA, se selecciona la transmitancia (0%), a pesar del hecho que hay alguna salida al detector. Este componente de salida es causado por la emisión de la llama, luz desviada y corriente oscura. La corrección para estos factores se realiza automáticamente durante la lámpara en el tiempo de APAGADO. La visualización en los espectrofotómetros de la G.B.C. es una pantalla digital de absorbancia o la concentración directa. La transmisión se usa en el modo de emisión.

2.3 Interferencias

La interferencia se clasifica como cualquier proceso que pueda causar un resultado erróneo. Existen dos categorías para la clasificación de interferencias: Espectral y Química.

2.3.1 Interferencias Espectrales

Aunque los espectros de absorción atómica son muy simples, hay unos pocos casos donde se superponen las líneas observadas.

TABLA 1-4 Elementos y su interferente espectral.

Elemento	Longitud de Onda	Interferente	Longitud de Onda
Al	308,33	V	308,21
Cu	324,75	Eu	324,76
Fe	271,90	Pt	271.90
Ga	403,30	Mn	403,31
Hg	253,65	Co	253,65
Mn	403,31	Ga	403,30
Si	250,69	V	250,69

El tipo anterior de interferencia es muy raro en la espectroscopía de absorción atómica, sin embargo debe tenerse cuidado y preparar un método para identificar las posibles interferencias. Donde ellos se encuentran, deben usarse las líneas alternativas o deben eliminarse los interferentes químicamente.

Otras formas de interferencia espectral son:

- (i) Una línea de no absorción o una línea absorbida débilmente emitido por la lámpara cátodo hueco, que también pasa por el monocromador.
- (ii) La luz dispersada.
- (iii) La absorbancia no-atómica (ejemplo dispersión de luz o de la absorción molecular),

El efecto de una línea no resuelto o de la dispersión de la luz es la causa de la curvatura de la curva de la calibración.

Según la ley de Lambert-Beer:

$$\text{ABSORBANCIA} = \log_{10} \frac{I_0}{I_t}$$

Donde, I_0 = Intensidad de radiación incidente emitida por la lámpara cátodo hueco.

I_t = Intensidad de radiación transmitida (cantidad no absorbida por la muestra)

En el caso ideal donde hay átomos bastante libres para absorber toda la radiación incidente, la absorbancia resultante será:

$$\text{ABSORBANCIA} = \log_{10} \frac{100}{0} = \infty$$

Esto no es posible en sistemas típicos, puesto que hay siempre una parte de la radiación que no puede ser

absorbida, porque es una línea no absorbente irresuelta adyacente a la línea absorbente, o el camino de luz no va completamente a través de la flama, o debido a luces extraviadas o dispersadas. En la situación típica, la ley Lambert-Beer llega a ser:

$$\text{ABSORBANCIA} = \log_{10} \frac{I_0}{I'_i + K}$$

Donde el I'_i = la radiación absorbible.

K = un componente de non-absorbido.

Si se supone que el valor de K es 1% (por ejemplo $I'_i = 99$ máximo) se tiene los resultados siguientes para el ideal y el sistema típico.

Cero de absorbancia en I'_i y I_i , lo máximo que se puede tener.

Como puede verse, los resultados difieren más, así como los aumentos de la absorbancia. La máxima absorbancia posible para el caso típico es 2,0 Abs. Esto conviene siempre con valores más pequeños que con valores más grandes de luz no absorbible (por ejemplo si K = 5% entonces nosotros tenemos:

$$\text{ABS} = \log_{10} \frac{100}{0+5} = 1,301$$

Así en este caso una absorbancia de 1,3 abs. es máxima).

Si se grafica los resultados anteriores se obtiene la tendencia como se muestra en la Figura 1-13

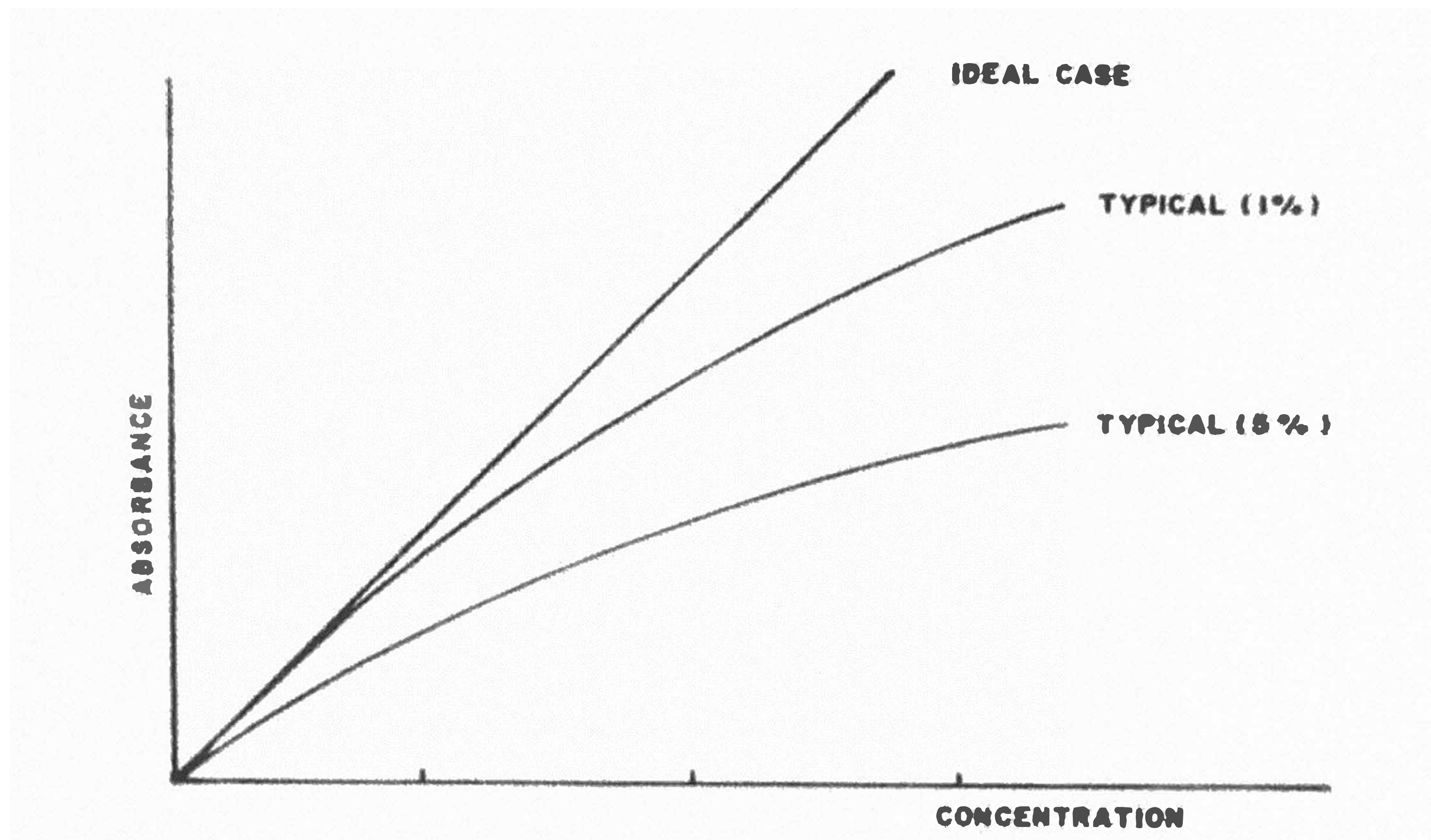


Figura 1-13 Grafica típica de la ley de Lambert – Beer caso ideal, típica al 1%, típica al 5% de luz no absorbible.

En el análisis espectroscópico se obtiene una buena precisión a una absorción de 0,434 (36,8%T). En la absorción atómica el rango óptimo de trabajo es 0,200 – 0,800 Abs., donde se minimizan curvatura gruesa y los posibles errores.

2.3.1.1. Corrección de absorción no atómica.

La absorción no atómica (continua) es el error causado por la absorbancia molecular (tanto de las especies de llama o de la matriz de la muestra) y dispersado por las partículas sólidas en el camino óptico. Ambos efectos están más pronunciados en las más bajas longitudes de onda (debajo de 350nm). La pérdida en la luz se ve como una absorbancia, porque incluso la luz modulada es así afectada, y tan erróneamente se obtienen los resultados altos, a menos que el error sea corregido. El método usado corrigiendo la absorción no-atómica es usando una fuente de luz que emita una salida continua (banda ancha), distinto a lo observado en lámparas espectrales que emiten líneas muy estrechas.

Hay dos fuentes de luz usadas, una lámpara de continuo de hidrógeno y una lámpara de arco de deuterio. La absorción no-atómica puede corregirse de dos maneras:

- (i) Las muestras se analizan con la lámpara cátodo hueco y luego se vuelven a analizar con una fuente continua y este último

resultado se resta del anterior. La limitación con este método es que el análisis tiene que ser realizado dos veces, con la posibilidad de una variación de absorción no-atómica. Esto es particularmente inaceptable en análisis de horno de grafito donde la señal no es ningún régimen estacionario.

Una modificación del método anterior es usar una línea adyacente no-absorbida, no más que una distancia de 2nm, si la lámpara de hidrógeno no tiene bastante energía. Por ejemplo en la línea 553,6 nm de Ba, la línea 553,3 nm de Mo o una lámpara de hidrógeno sino está disponible.

- (ii) La medición de la absorbancia no-atómica puede realizarse simultáneamente usando una fuente continua durante el tiempo APAGADO de la lámpara cátodo hueco. Desde la salida de la lámpara continua el ancho (limitado por la anchura de la abertura) comparado a la línea espectral (por ejemplo 0,001 nm o menos comparado es decir 0,5 nm), la absorbancia con la lámpara continua es casi sólo el fondo (en este caso una

diferencia de unas 500 veces). Si la señal del procesado substraer la absorbancia obtenida con la lámpara cátodo hueco, lo que resulta es la "verdadera" absorción atómica (desestimando el error sumamente pequeño, que es insignificante comparado con otros errores encontrados).

Para la corrección exacta deben sobreponerse los caminos ópticos de la lámpara cátodo hueco y la lámpara continua con precisión a través del compartimiento de la muestra (llama u horno de grafito), para que los dos rayos se absorban a un grado similar.

Una lámpara de hidrógeno continuo normalmente se usa como corrector de fondo sobre el rango de la longitud de onda de 185-350nm. Este rango está ligeramente extendido por el uso de una lámpara de arco de deuterio para el rango 185-430nm. Las dos lámparas continuas tienen los diámetros de la fuente similares a las lámparas cátodos huecos y el rayo de luz puede superponerse fácilmente para la corrección exacta.

Nota: Las lámparas de hidrógeno continuo tienen los cátodos hechos de níquel o molibdeno. Debe tenerse cuidado cuando simultáneamente se corrige el fondo para estos elementos, desde el espectro de los cátodos para que se superpongan a la continuidad.

Las lámparas de hidrógeno continuo de PHOTRON son normalmente hechas de cátodos de molibdeno y níquel.

2.3.2 Interferencia química

2.3.2.1. Efectos de la matriz.

Las interferencias químicas son debidas a la influencia del número de átomos libres que alcanzan el camino óptico a ser absorbido. Los factores como la precipitación de la muestra antes de la entrada al nebulizador es crítico, como también las características físicas de soluciones, como la viscosidad, tensión superficial, densidad, pH y presión de vapor del solvente, dado que todos estos parámetros influyen en la nebulización. Para los resultados exactos, deben asemejarse o igualarse los

estándares y muestras, tan estrechamente como sea posible, con respecto a los parámetros físicos anteriores. Otras formas de interferencia química son la formación de compuestos estables y la ionización.

2.3.2.2. La formación de compuestos estables.

La formación de compuestos estables es responsable de muchos de los efectos depresivos que se observan, tanto en la absorción atómica como en la espectrometría de emisión de llama. Surge porque los elementos forman un compuesto estable con una especie en la matriz, (los ejemplos típicos son la depresión de la absorbancia de metales alcalino-térreos en la presencia de fosfato, el aluminato, el silicato), o con una especie en la llama como aluminio, vanadio, boro, etc. que forma óxidos refractarios estables que no se rompen bajo la llama de aire-acetileno porque es más fría. El uso de la temperatura alta de la llama del óxido nitroso-acetileno disocia estos compuestos refractarios. Alternativamente un agente liberador como el

lantano o estroncio ayudará prevenir la formación de los compuestos refractarios.

El lantano trabaja como un agente liberador formando los compuestos más estables. Se agrega en una cantidad suficientemente grande para acomplejar el interferente. El uso de tales agentes liberadores se da en las condiciones de funcionamiento de los estándares para cada elemento.

2.3.2.3. Interferencia de Ionización.

La temperatura de las llamas de aire-acetileno o las de óxido nitroso-acetileno puede causar ionización apreciable del analito. Para superar este efecto, fácilmente el elemento ionizable como el potasio, sodio o el cesio se agrega en los niveles de 1000ug/ml - 4000ug/ml para producir un exceso de electrones en la llama, así inhibe la ionización del analito. La curva de la calibración obtenida cuando la ionización ocurre se muestra en la Figura 1-14. La curvatura ascendente es debida a una ionización mayor que ocurre a concentraciones más bajas que a concentraciones superiores. En la Tabla N° 1-5 se da una lista de

potenciales de ionización, y el grado de ionización de algunos de los elementos.

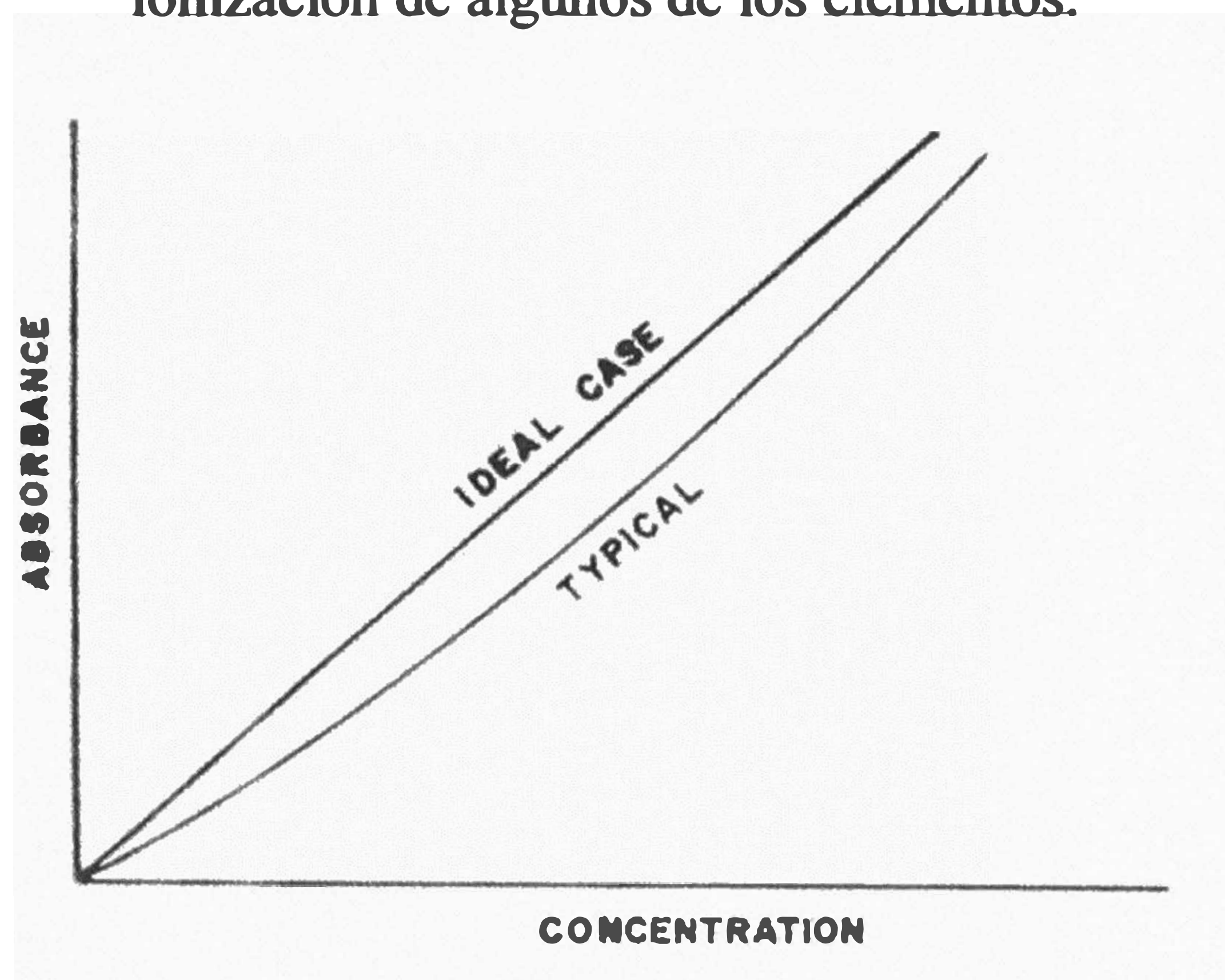


Figura 1-14 La curva de calibración obtenida cuando la ionización ocurre.

TABLA 1-5 Potenciales de ionización y el grado de ionización de algunos elementos.

Elemento	Potencial de Ionización (eV)	Concentración ($\mu\text{g} / \text{ml}$)	GRADO DE IONIZACION (%)	
			Aire - Acetileno	Óxido Nitroso Acetileno
Al	5,98	100	-	14
Ba	5,21	50	-	92
Be	9,32	2	-	0
Ca	6,11	2-5	-	4
Cs	3,89	27	73	-
K	4,34	4	38	-
La	5,61	1000	-	40
Mg	7,64	2	-	6
Na	5,14	2	12	-
Sr	5,69	5	13	84

2.4 Sensibilidad

Se define como la concentración de un elemento que producirá una transmitancia de 99% (la absorbancia es de 0,0044). También es conocida como sensibilidad recíproca o concentración característica.

2.5 Límite de detección

La concentración mínima de un elemento que puede ser detectado con 95% de certeza. Es esa cantidad del elemento que es igual a dos veces la desviación cuadrática media de una serie de por lo menos 10 determinaciones o cerca del nivel blanco.

$$\text{Límite de detección} = \frac{2x\text{Std.Dev.}x\text{Conc.}}{\text{Abs.media}}$$

El rango del funcionamiento óptimo - El rango de la concentración de un elemento que producirá un rango de absorbancia de 0,200 – 0,800.

3. PROCEDIMIENTOS ANALITICOS

Como con otros métodos en la química analítica, debe usarse los reactivos más puros posibles para evitar contaminación de las muestras. Deben aspirarse los solventes y reactivos químicos, usados como un blanco para informar de cualquier posible contaminación.

El método más conveniente de obtener los estándares para la absorción atómica, es la compra de estándares pre-preparados (normalmente a una concentración de 1000 $\mu\text{g/ml}$).

Se recomienda la preparación de estándares de metales puros o de los óxidos, cuando se requiere análisis muy exactos los estándares pre-preparados son generalmente exactos a $\pm 0,5\%$). Los metales puros en forma de alambre, gránulos o lámina se debe evitar usar los polvos debido

a la posible formación del óxido en la superficie de polvo que puede ser considerable y potencialmente la causa de errores grandes. Deben guardarse los estándares en concentraciones de $500 \mu\text{g}/\text{ml}$ o superiores en botellas de plástico hechas de polipropileno, polietileno o teflón. El vidrio debe evitarse, sobre todo para las concentraciones bajas.

3.1 Calibración

3.1.1 La curva de la calibración.

Éste es el método más común en donde se conocen los efectos de la interferencia que están ausentes. Normalmente se usan tres estándares por lo menos y un blanco, para cubrir el rango de 0,100 a 0,800 Abs.

La calibración se realiza usando la solución blanco para poner a cero al instrumento.

Los estándares se analizan entonces primero con la concentración más baja, y el blanco entre los estándares, para asegurar que la línea de base (punto cero) no ha cambiado. Se analizan las muestras entonces y sus absorbancias se graban. Un gráfico de Absorbancia vs. la Concentración se traza y una curva típica se muestra en la Figura 1-15.

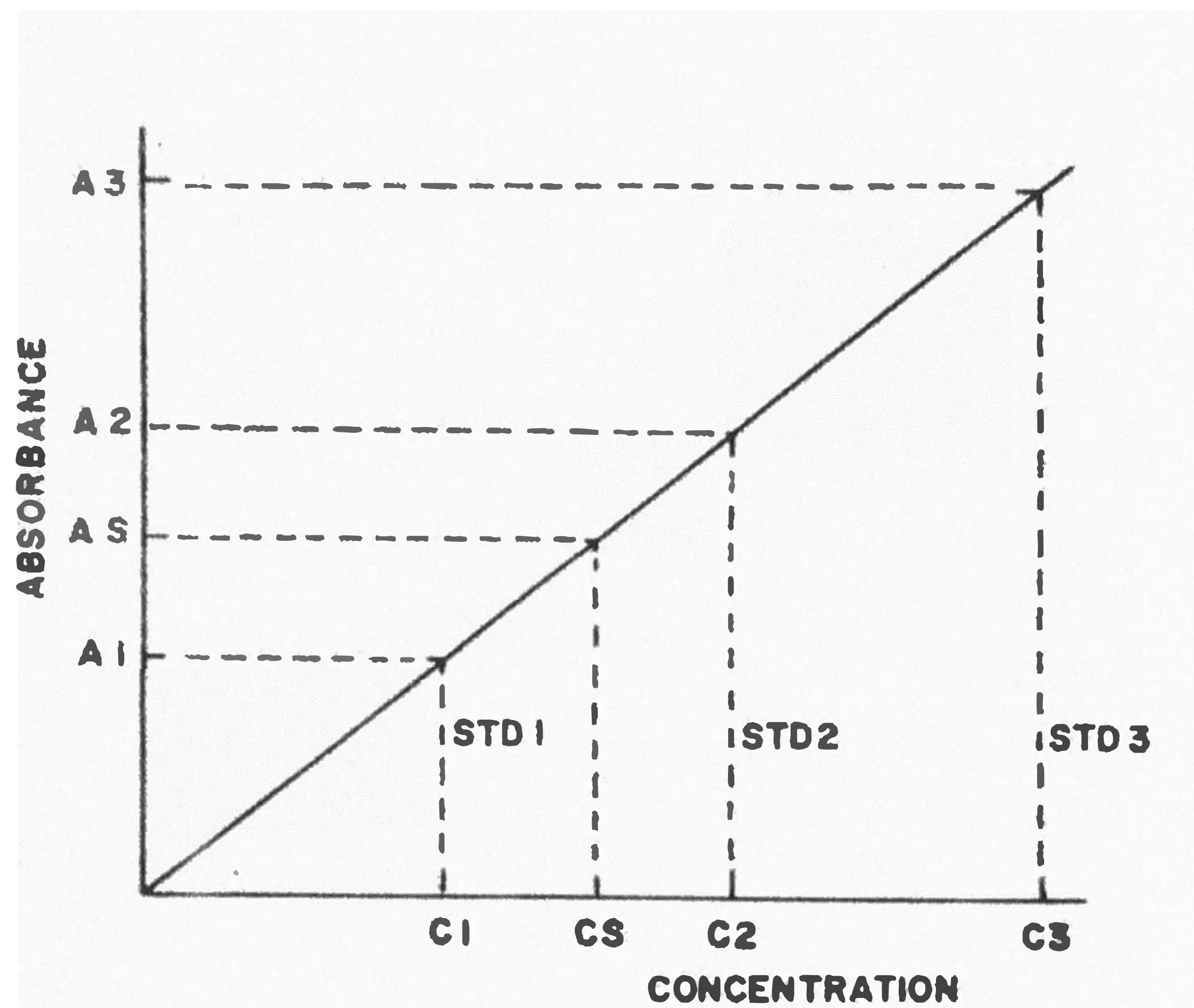


Figura 1-15 Gráfico de Absorbancia vs. la Concentración.

Donde A_1, A_2, A_3 = Absorbancia de los estándares 1, 2 y 3,

C_1, C_2, C_3 = Concentración de los estándares 1, 2 y 3,

A_s = Absorbancia de la muestra.

C_s = Concentración de la muestra.

La calibración anterior puede realizarse en el modo de Concentración, en el caso que la concentración de la muestra se lea directamente.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

1. PREPARACIÓN DE ESTÁNDARES PARA LA CALIBRACIÓN

Se emplean estándares dentro del rango lineal, para el caso de la plata se trabaja con estándares de 0,50, 1,00, 2,00, 3,00, 5,00 ppm preparados según el Manual de Métodos de Llama para Absorción Atómica de GBC.

Partiendo de una solución madre de 1000 ppm se prepara 100 ppm (10 ml de 1000 ppm en una fiola de 100 ml) y luego se prepara los estándares de:

0,50 ppm (1 ml de 100 ppm en fiola 200).

1,00 ppm (2 ml de 100 ppm en fiola 200).

2,00 ppm (4 ml de 100 ppm en fiola 200).

3,00 ppm (3 ml de 100 ppm en fiola 100).

5,00 ppm (5 ml de 100 ppm en fiola 100).

2. FUNCIONAMIENTO DE ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA (AAS)

2.1 Software del Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS), Modelo Avanta Σ , Marca GBC - Australia

2.1.1 Introducción

En la siguiente sección se menciona una introducción breve al software Avanta Σ para Windows 95. Proporciona una guía al

usuario en algunas de las convenciones del software, junto con una explicación de la estructura del programa.

2.1.2 Las Definiciones del software

2.1.2.1 Módulo

El término módulo define las seis secciones mayores del software. Estos módulos son “Métodos”, “Muestras”, “Análisis”, “Resultados”, “Reporte” e “Instrumento.”

2.1.2.2 Parámetro

Es una cantidad o valor que es elegido por el usuario. Se accede a los parámetros presionando el botón izquierdo del mouse.

2.1.2.3 Propiedades

“Propiedades” facilitan el acceso a la información más detallada o selecciona el parámetro de un tema elegido.

2.1.2.4 Enfoque del Puntero

Se refiere al objeto en la pantalla el cual es señalado por el puntero del mouse. El objeto puede ser activado / seleccionado apretando el botón izquierdo del mouse. Recíprocamente, sus propiedades pueden seleccionarse presionando el botón derecho del mouse.

2.1.3 Instalación del Software

El software Espectrofotómetro de Absorción Atómica (AAS) Avanta Σ se proporciona en disquetes de 3,5" y requiere de un espacio en la unidad del disco duro de 5000kB (5 MB). Para instalar el software de Avanta Σ , complete los siguientes pasos:

1. En la pantalla principal de Windows 95, haga clic en el ícono "inicio" (ubicado en la parte inferior izquierda de la pantalla).
2. Del menú , seleccione "configuración".
3. Del menú configuración, seleccione "panel de control".
4. Del menú panel de control, doble clic en el ícono "Agregar / Quitar Programas". Una vez que esta ventana esté abierta, haga clic en "Instalar".
5. Le pedirá entonces que inserte el disco en la unidad A. Se inserta el disquete y luego se hace clic en "Próximo".
6. Haga clic en "Finalizar".
7. La línea de comando para la instalación del programa se mostrará, por ejemplo, A:\setup.exe. Si el destino de la unidad es correcto (es decir, "A"), haga clic en "Finalizar". La configuración comenzará a instalarse.

8. Siga las instrucciones que quedan para completar la instalación del programa. Si fuera necesario, se puede cancelar la instalación en cualquier fase.

2.1.4 Seleccionando la Configuración del Hardware

1. Una vez que el software esté instalado, Windows 95 creará un grupo de programas y un ícono de programa para el software de Avanta Σ . Haga doble clic en el ícono de Avanta Σ para abrir el software.
2. Haga clic en el ícono del módulo “Instrumento”, localizado en el lado izquierdo de la pantalla. Un cuadro de un AAS aparecerá como sigue:

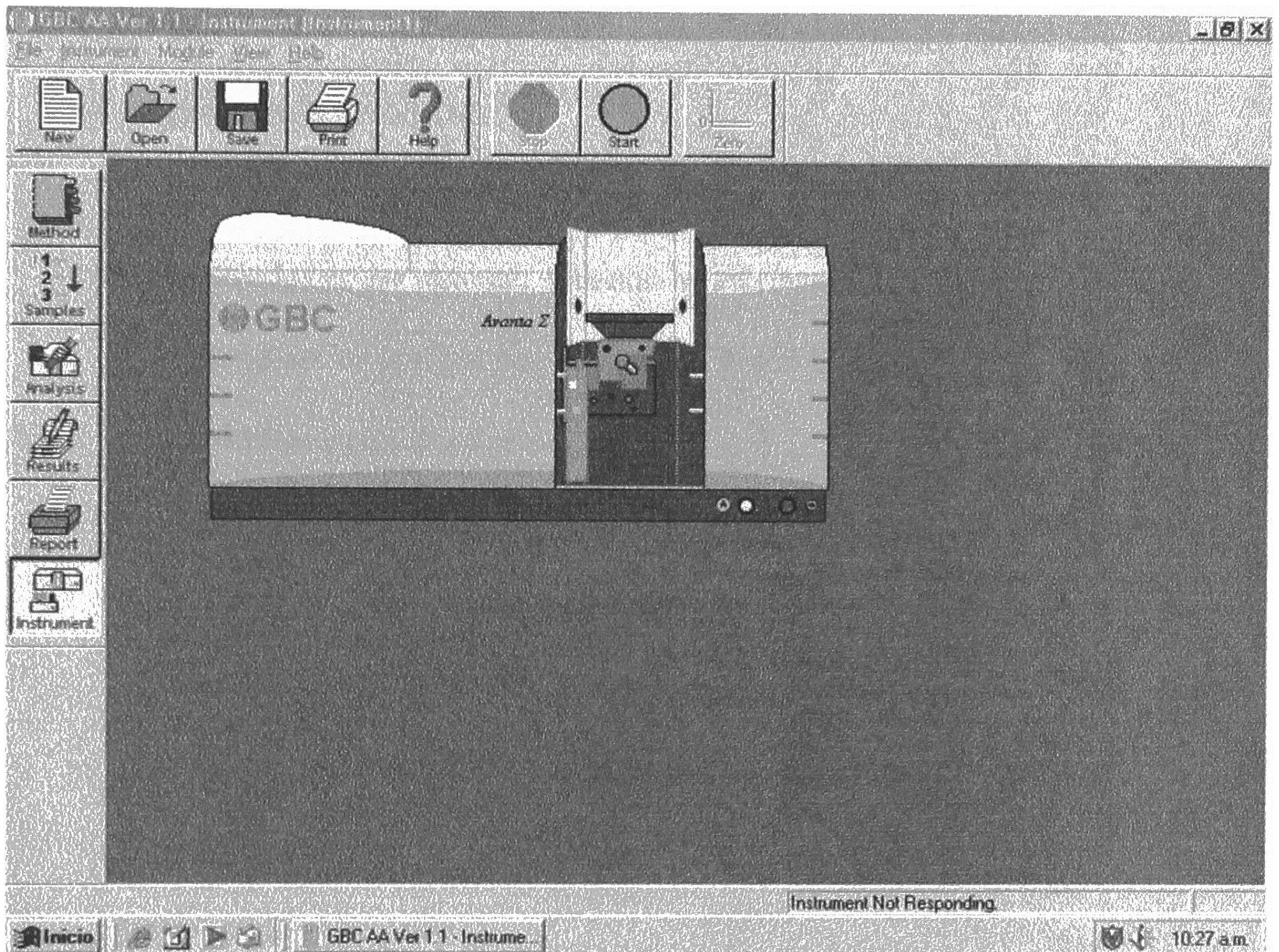


Figura 2-1: Módulo del “Instrumento”.

3. Haga clic derecho en cualquier parte en la pantalla y seleccione “Propiedades” en la opción del menú secundario. Esto abre en la pantalla “las Propiedades del Instrumento”, donde se puede configurar el software para reflejar el hardware que se tiene.
4. En la pantalla de “Propiedades del Instrumento”, haga clic en el botón “Configuración de Hardware” y en el menú “Modelo”, seleccione el instrumento apropiado (es decir, Avanta o Avanta

Σ). Una vez que se ha seleccionado el instrumento apropiado, presione el botón OK.

5. Haga clic en la pestaña “Accesorios” y seleccione los accesorios instalados en su sistema. Cuando se ha terminado de seleccionar los accesorios apropiados, presione el botón OK.

2.1.5 Los Módulos del Software

Cuando se abre por primera vez el software de Avanta Σ, la pantalla, mostrará un menú de temas y una barra de herramientas en la parte superior. En el lado izquierdo de la pantalla hay seis íconos. Éstos representan los íconos de los seis módulos que forman la base del software de Avanta.

2.1.6. Guardando el archivo

Los seis módulos dentro del software -Método, Muestras, Análisis, Resultados, Reporte e Instrumento- y la información generada de cada uno puede guardarse separadamente. Todos los archivos de los métodos tendrán la extensión “.mth”, los archivos de las muestras tendrán la extensión “.sam”, los archivos del análisis serán “.anl”, los archivos de los resultados serán “.res”, el reporte se archiva en “.rep” y el instrumento se archiva en “.ins”. Cuando se está en un módulo particular el nombre de fichero se mostrará en la barra de herramientas ubicada en la parte superior de la pantalla después del nombre del módulo, por ejemplo si se está en el módulo método,

usando el archivo cu.mth, éste se mostrará en la barra de herramientas: Method (Cu).

Las funciones disponibles en cada uno de los seis módulos son delineados abajo.

2.1.6.1 Método

El “Método” es el primer módulo en la pantalla, el cual es ilustrado abajo. La pantalla está delineada como un libro de notas, con las pestañas en el lado derecho, indicando varias opciones dentro del módulo. Estas opciones pueden accederse haciendo clic una vez en la pestaña.

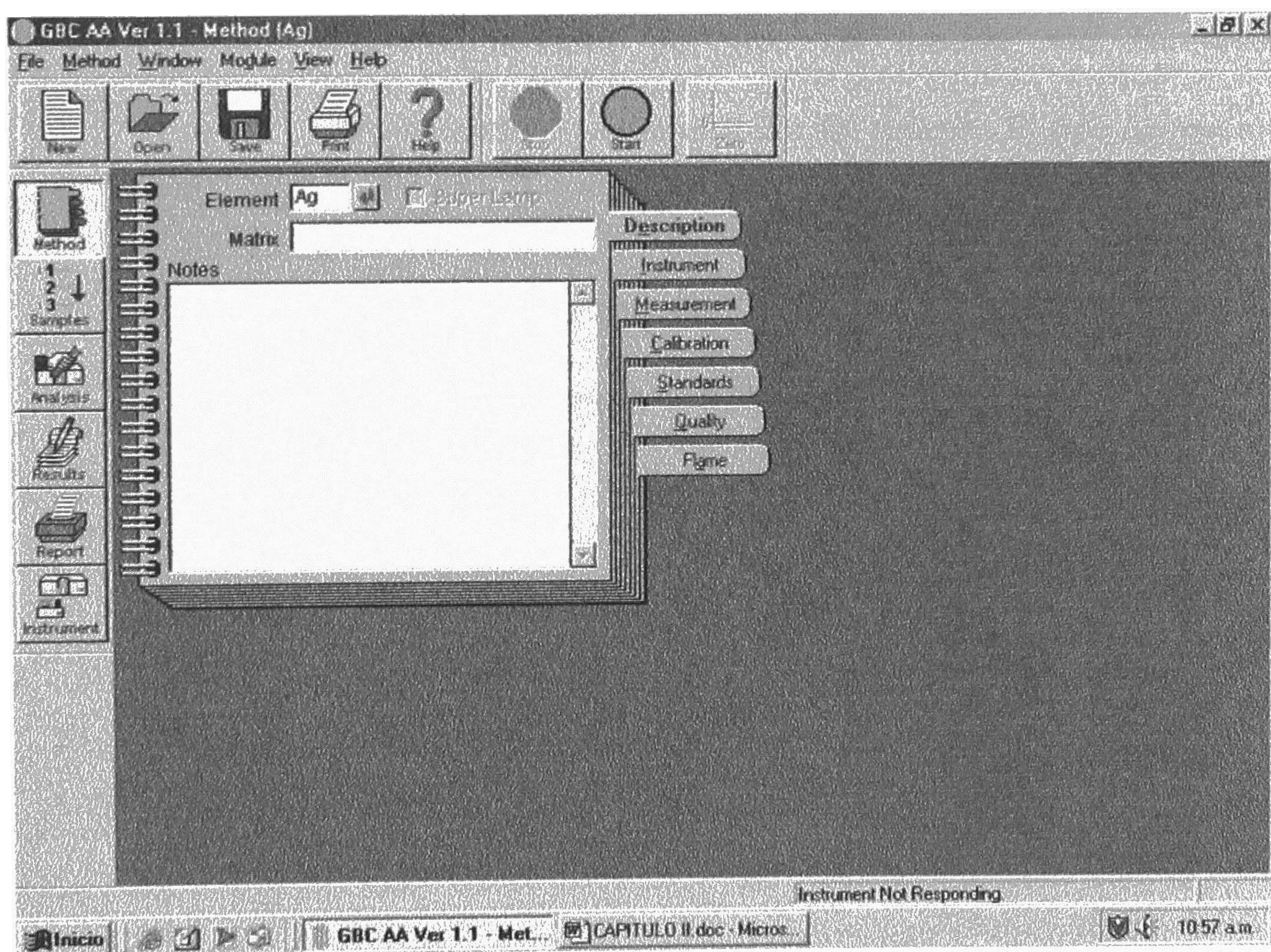


Figura 2-2: Módulo del “Método”.

2.1.6.2 Muestras

En la pantalla del módulo de “Muestras” una tabla permite especificar el tipo de medida y el nombre de la muestra para las muestras que tienen que ser analizadas. La lista de opciones para el tipo de medida incluye “Calibración”, “Reescale”, “Muestra de Control”, “Muestra y Adición” y “Blanco de Muestra”. Se puede acceder a estas opciones haciendo doble clic en una celda dentro de la columna de Tipo de Medida.

Las propiedades del tipo de medida son accedidas presionando el botón derecho del mouse. El tipo de medida puede ser luego seleccionado. Los controles de calidad adicionales pueden ser aplicados o alternativamente, se selecciona en el módulo “Métodos”.

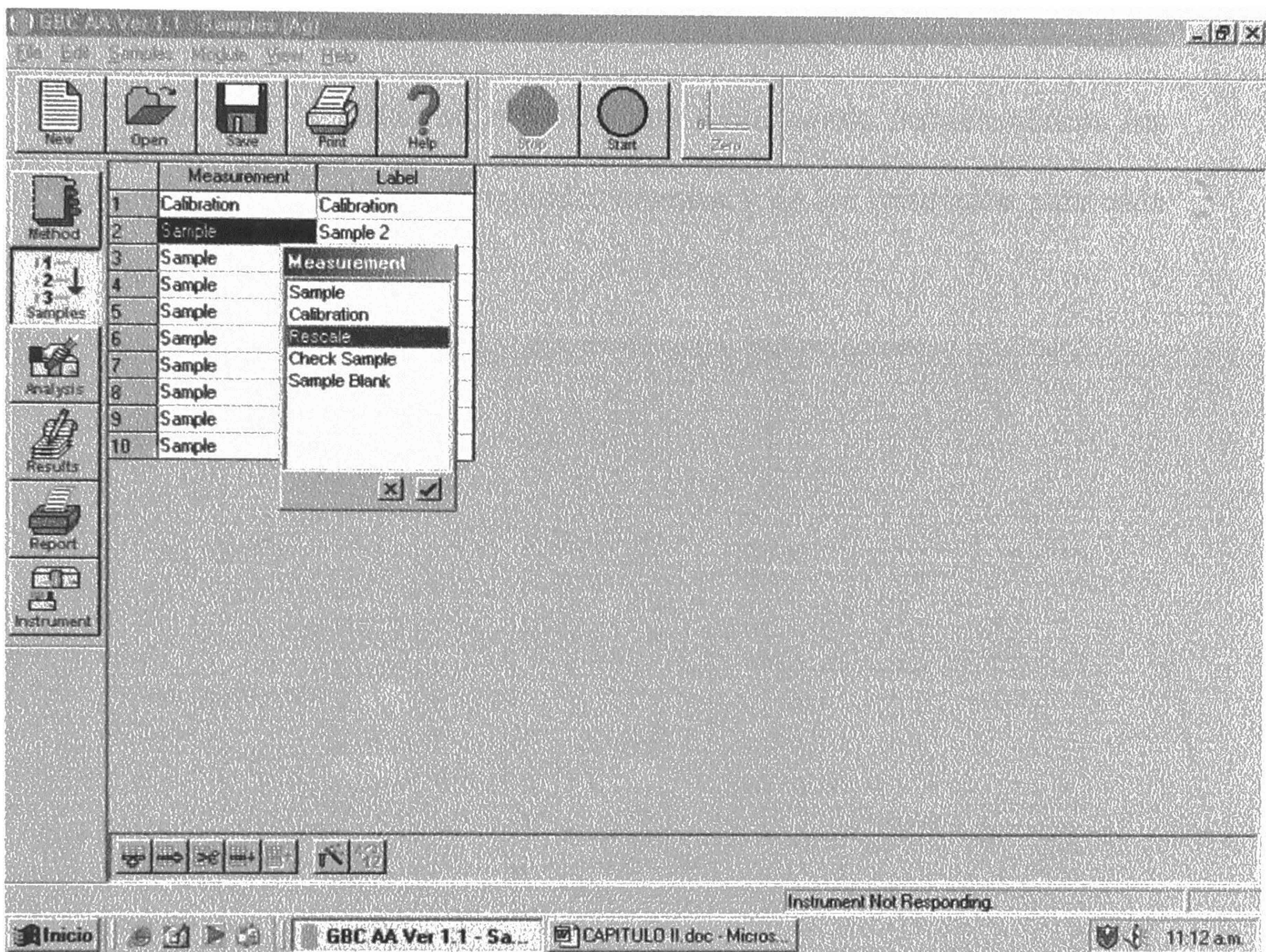


Figura 2-3: Módulo de “Muestras”.

2.1.6.3 Análisis

En el módulo de “Análisis” se debe especificar el nombre de la ruta para los archivos de método y muestras que se incluirá en los análisis respectivos. Si se quiere dirigir un análisis de elementos múltiples o un análisis que use el mismo método, pero con varias muestras diferentes, seleccione en el menú “Multi-análisis” de “Propiedades” (accediendo desde el menú secundario al presionar el botón

derecho del mouse). Si se escoge la opción de multi-análisis, se mostrará una tabla donde pueden abrirse los archivos de método, muestra y de los resultados para cada análisis.

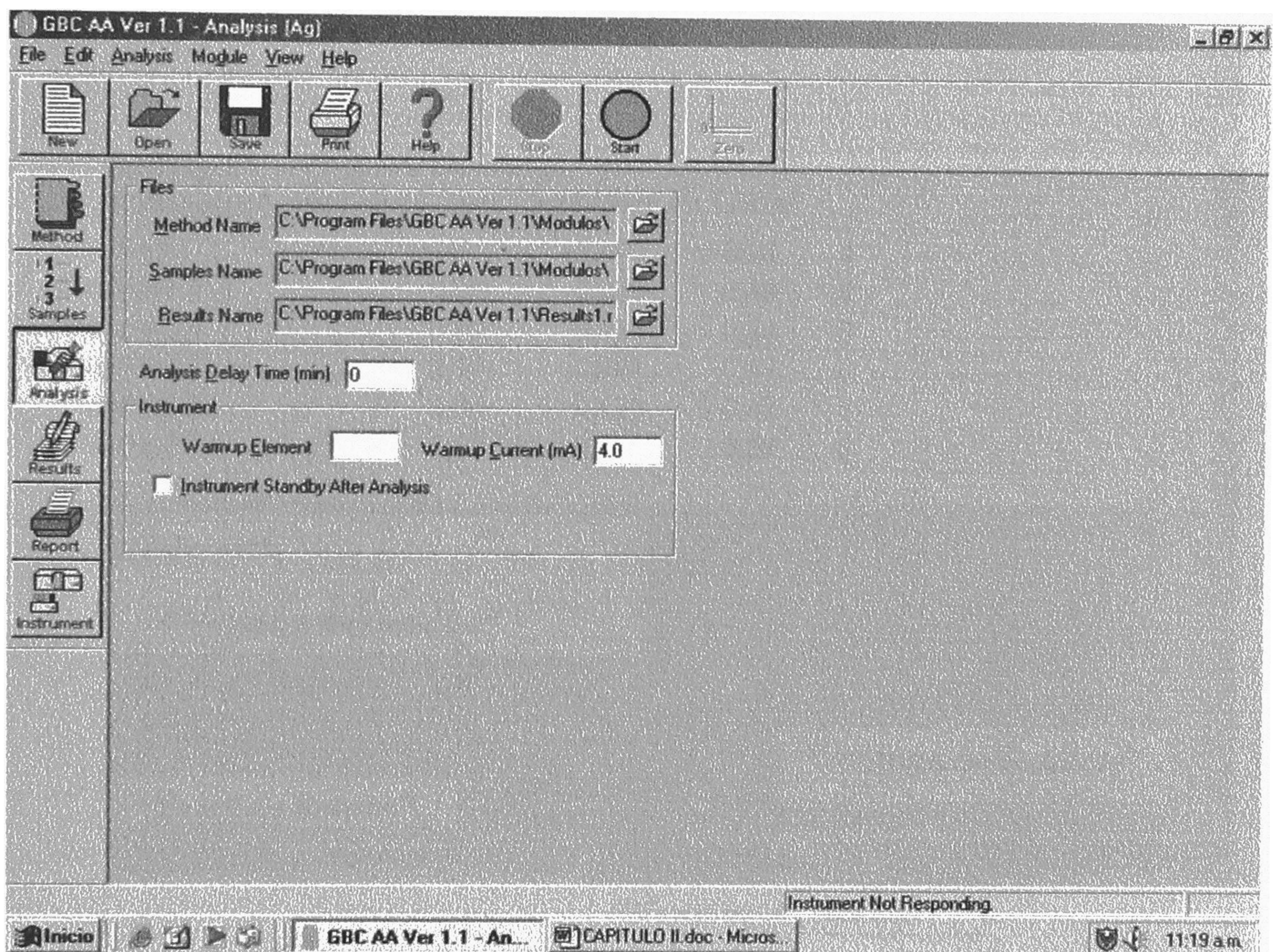


Figura 2-4: Módulo de “Análisis”.

2.1.6.4 Resultados

El módulo de “Resultados” contiene una tabla de resultados junto con un gráfico:

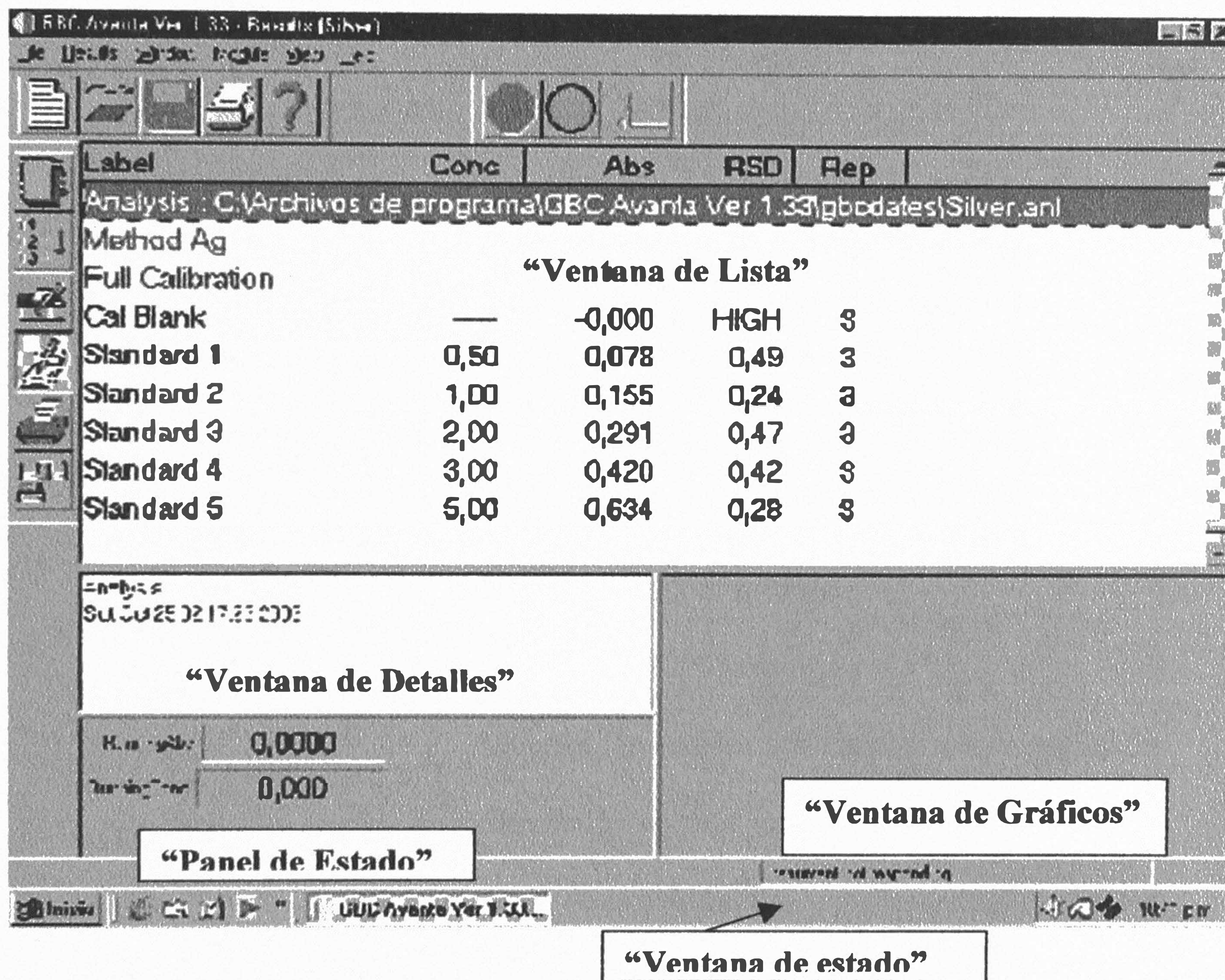


Figura 2-5: Módulo de “Resultados”.

Los datos de análisis y gráficos son mostrados en la pantalla de Resultados, la cual comprende cuatro ventanas -Lista,

Detalles, Gráficos y Estado- y un Panel de Estado. Estas ventanas pueden redimensionarse de acuerdo a su preferencia.

Las cuatro ventanas constituyen lo siguiente:

2.1.6.4.1 Ventana de Lista

Muestra los tipos de datos y los datos de referencia que fueron seleccionados por el usuario.

2.1.6.4.2 Ventana de Detalles

Muestra los datos de cada réplica, junto con la fecha y tiempo de medida.

2.1.6.4.3 Ventana de Gráficos

Muestra las señales trazadas para cada medición durante la corrida. También puede mostrar la curva de la calibración, dependiendo de los datos resaltados en la Ventana de Detalles.

2.1.6.4.4 Ventana de Estado

Muestra el estado del instrumento. Esta ventana se muestra en la esquina inferior derecha de la pantalla principal del software.

También se muestra en la pantalla un Panel de Estado:

2.1.6.4.5 Panel de Estado

Muestra la corrida de la absorbancia y concentración. Los datos para cada medida son añadidos a la lista mostrada en “la Ventana de la Lista”. El Panel de Estado puede reemplazarse con otros paneles de estado o puede modificarse por el usuario.

2.1.6.4.6 Datos de Edición

Pueden revisarse los datos en la Ventana de Detalles por la selección de la réplica y borrando, re-insertando o cambiando su valor.

2.1.6.5 Reporte

El módulo “Reporte” permite especificar la información que se necesita incluir en el reporte, así como permite especificar las opciones de diseño de página como los encabezados, pie de página y numeración de páginas. Los datos de análisis deben ser incluidos en el reporte y es seleccionado desde el módulo “Resultados”.

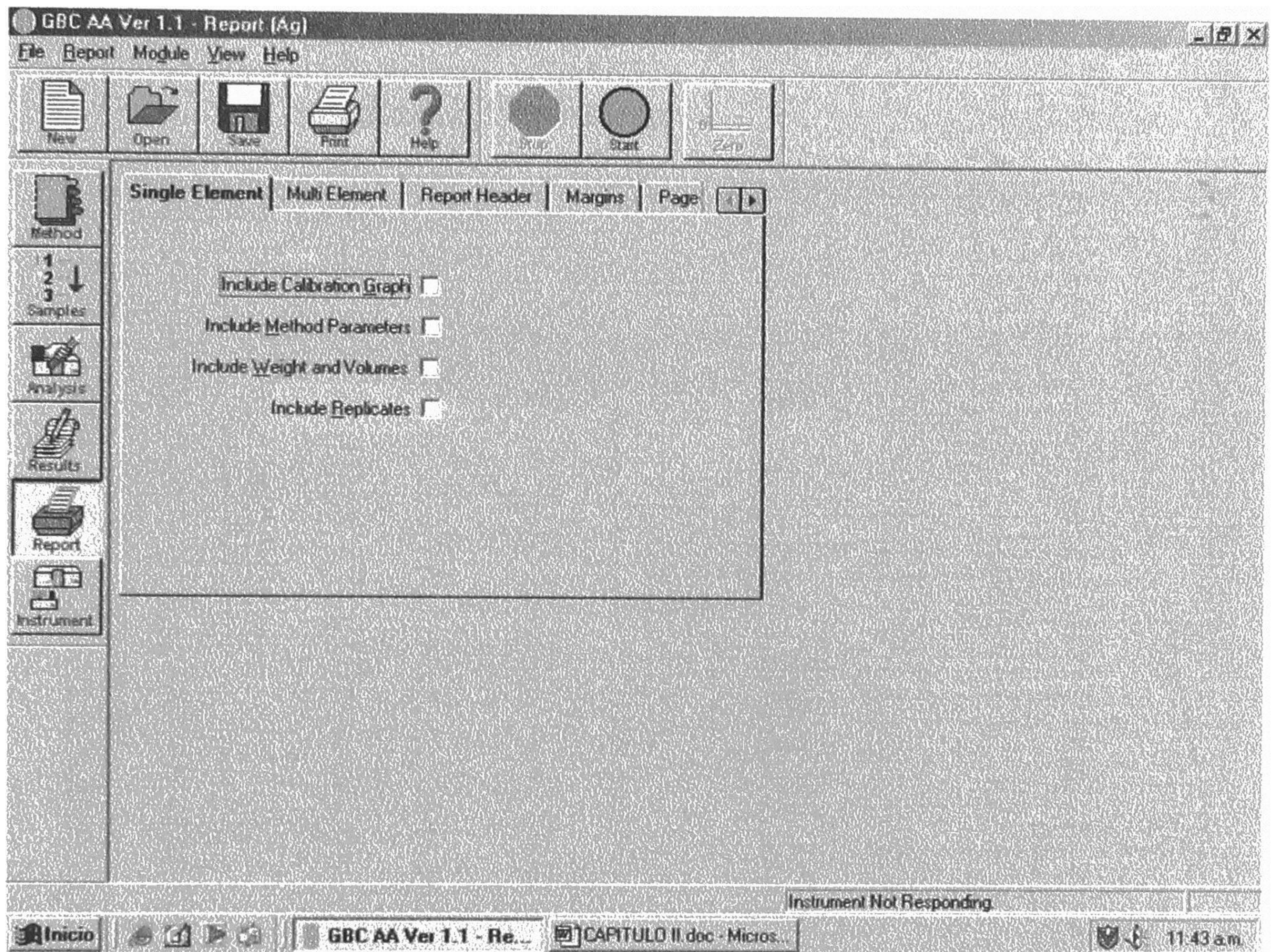


Figura 2-6: Módulo de “Reporte”.

2.1.6.6 Instrumento

Cuando se hace clic en el botón de módulo de instrumento se mostrará un cuadro del instrumento. El cuadro del instrumento variará, dependiendo con que accesorio esté conectado.

La pantalla tiene varios “puntos saltantes” que pueden verse cuando se mueve el cursor sobre las diferentes partes del

panel del instrumento. El siguiente diagrama muestra varias secciones del instrumento.

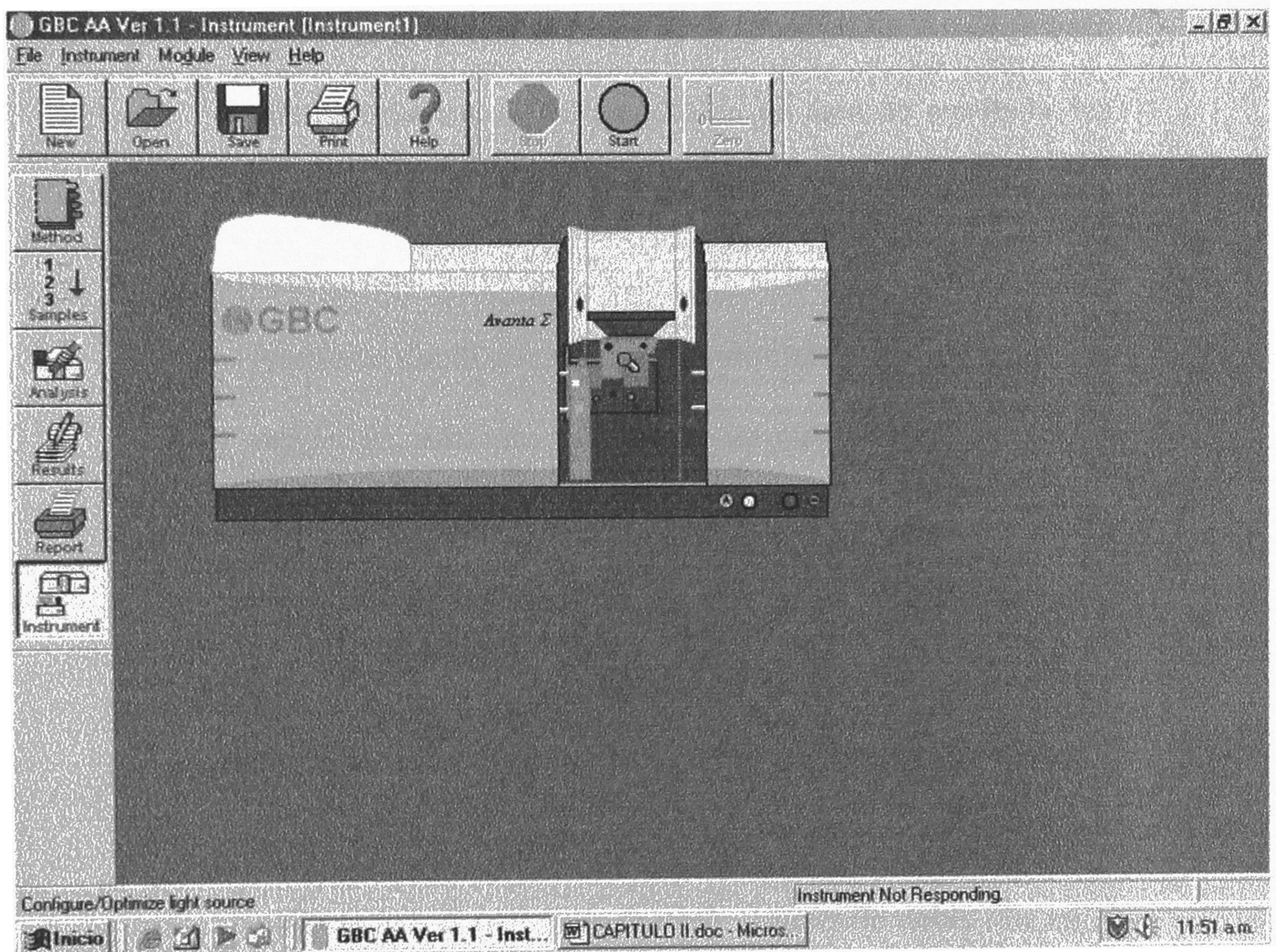


Figura 2-7: Lugares saltantes en el módulo del Instrumento. La configuración variará, dependiendo en qué se instalan los accesorios.

Si se resalta un “punto saltante”, y luego pulsa el botón derecho del mouse, aparecerá un menú secundario conteniendo opciones que son el contexto sensible a la

región en particular. Estas opciones son “Estado” (de la región particular), “Optimizar” (de nuevo para la región en particular), “Panel de Usuario” y “Propiedades”. Si se hace clic derecho en el instrumento en un área no resaltada, las primeras dos opciones (Estado y Optimizar) no estarán disponibles.

Haciendo doble clic en el botón izquierdo del mouse en una región en particular, se tendrá un atajo en la pantalla en “Optimizar” en la región resaltada.

Por ejemplo, haciendo clic derecho en el Compartimiento de Lámpara en el punto saltante, se tiene acceso a un menú que contiene las opciones siguientes: “Estado: fuente de luz”, “Optimizar: Alineación de HC/D2”, “Panel de usuario” y “Propiedades” (del instrumento). Haciendo doble clic en el botón izquierdo del mouse en la tapa de Compartimiento de Lámpara se tiene un atajo a la pantalla de optimización, permitiendo así un acceso directo a la Pantalla de Alineación de “HC/D2.” (HC/D2 = CATODO HUECO / DEUTERIO).

2.2 Instalación y Optimización de las Lámparas

El Avanta Σ emplea un torreta motorizada de ocho lámparas, totalmente automática, como una alternativa a las lámparas de Cátodo Hueco normal y super Lámparas.

2.2.1 Instalación de las Lámparas

2.2.1.1 Ajustando y Optimizando las Lámparas de la Torreta Automática de Ocho Lámparas

El Avanta Σ y Avanta ΣG tiene una torreta de ocho-lámparas que está completamente controlada por la computadora. La selección y optimización (alcanzando el máximo) de la lámpara, y calentamiento (durante el funcionamiento de multi-elementos) está totalmente automatizado.

Las posiciones de la lámpara son claramente enumeradas en la base de la torreta del 1-8. Después se insertan las lámparas, sus posiciones en la torreta deben ingresarse en “Tabla de Lámpara de Elemento”. Cuando se selecciona un elemento particular en la aplicación de la Ventana de Parámetro, el instrumento usará una “Tabla de Lámpara de Elemento” para localizar la lámpara requerida. Las lámparas de cátodo hueco pueden ser colocadas en cualquiera de las posiciones de la torreta.

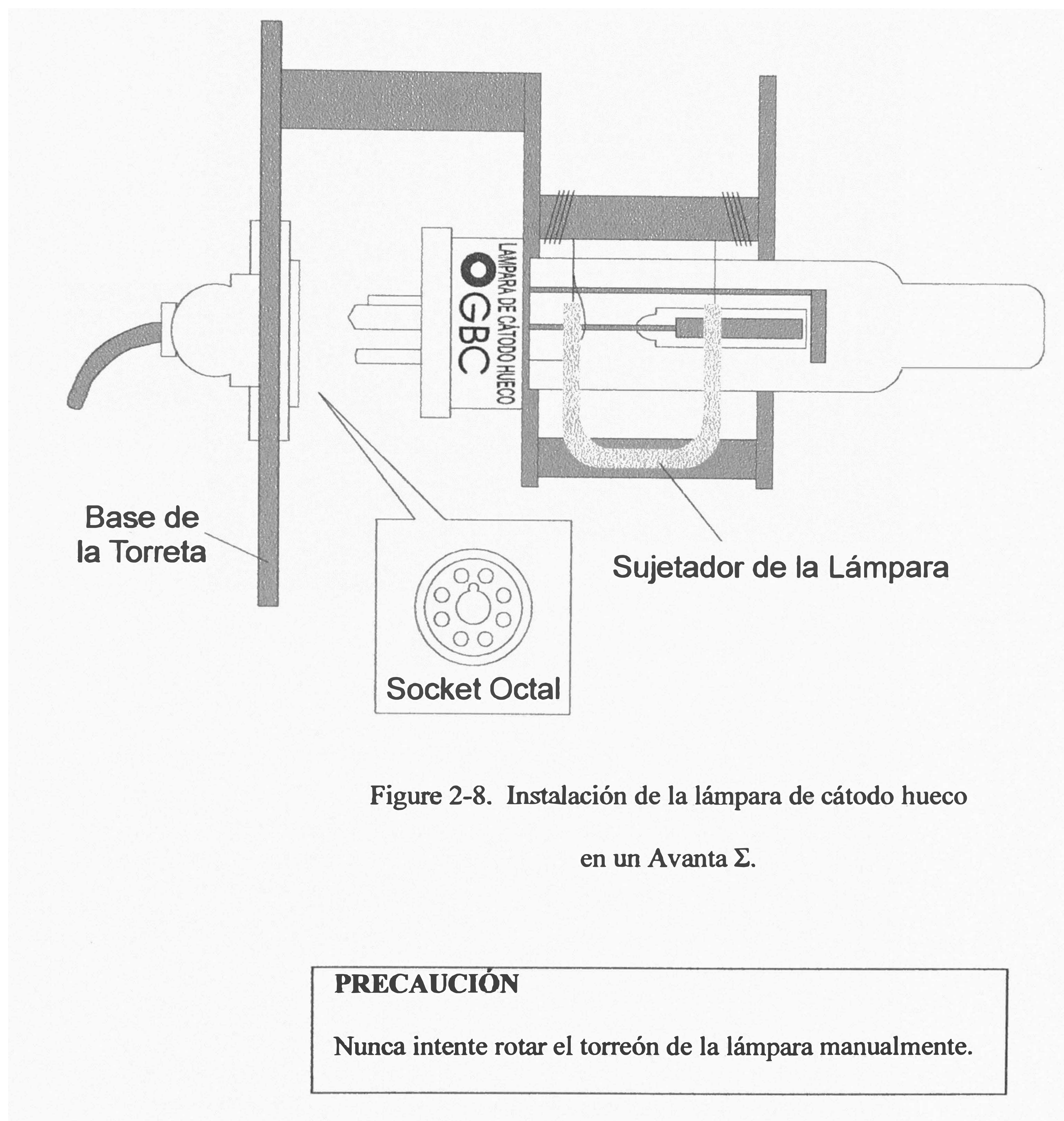


Figure 2-8. Instalación de la lámpara de cátodo hueco en un Avanta Σ .

PRECAUCIÓN

Nunca intente rotar el torreón de la lámpara manualmente.

Para instalar la primera y cualquier de las siguientes lámparas de cátodo hueco en la torreta automática de ocho lámparas se hace lo siguiente:

1. Abra la puerta de la torreta.

2. Inserte la primera lámpara en cualquier posición accesible en la torreta levantando el sujetador que lo retiene, alineando el conector en la base de la lámpara con el enchufe. Empuje suavemente y suelte la grapa para afianzar la lámpara.
3. Encienda la computadora y ejecute el programa del software. Al abrir la pantalla se muestra un cuadro de **AAS(ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA)**.
4. Seleccione el módulo “Método”. Observe que la página “Descripción” se muestra, cuando se inicia la aplicación del software Avanta Σ . Al presionar el botón “↵” para abrir el símbolo del elemento se muestra la tabla periódica de elementos químicos. Haga clic en el elemento escogido para seleccionarlo. En la ventana aparecerá “el elemento añadido de la Tabla de Lámparas”.

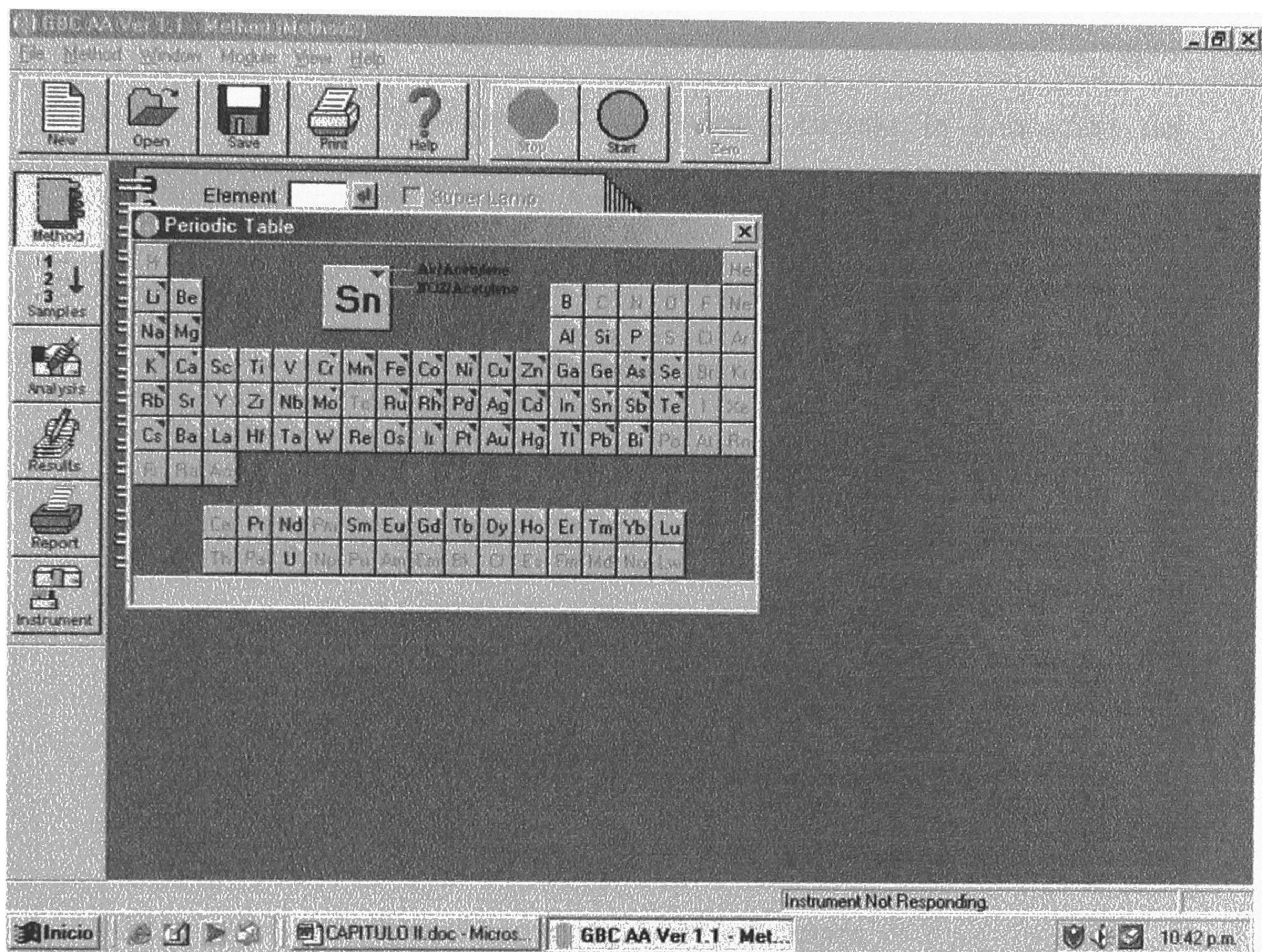


Figure 2-9: Tabla Periódica de los Elementos.

5. Entre en la posición en la cual la lámpara se instala en la tabla de la Torreta de Lámparas y presione OK.

2.2.1.2 Lámpara adicional

1. Encender el Avanta Σ y la computadora.
2. Permítale al Avanta Σ completar su rutina alcanzando el máximo.

3. Seleccione el módulo “Método”. Observe que la página “Descripción” se muestra cuando la aplicación del software de Avanta Σ comienza. Al presionar el botón “↵” para abrir el símbolo del elemento se muestra la tabla periódica de elementos químicos. Haga clic en el elemento escogido para seleccionarlo. En la ventana aparecerá “el elemento añadido de la Tabla de Lámparas”.
4. Entre en la posición en la cual la lámpara será instalada en la Tabla de Torreta de Lámpara y haga clic en OK. Esto hace rotar la torreta de las lámparas, dando acceso a la posición escogida de la lámpara.

2.2.2 Optimización de la Lámpara

Las lámparas de cátodo hueco son automáticamente posicionadas para alcanzar el máximo en la óptica y llegar al máximo de luz. El motor de la torreta provee un alineamiento en la dirección vertical, mientras que un motor auto-regula a los espejos y proporciona la alineación horizontal.

2.2.2.1 Demora en la Estabilización de la Lámpara

La demora en la estabilización de la Lámpara facilita programar un tiempo adicional para calentar la lámpara

entre el inicio de una corrida y la medida actual. Durante este tiempo la lámpara se encenderá pero el instrumento no realizará cero o toma de la primera lectura hasta que el tiempo expire.

El tiempo real de calentamiento a veces dependerá del tipo de lámpara (lámpara de cátodo hueco estándar o super lámpara) y del elemento que se usa, pero los tiempos de demora típicos podrían ir de 60-3000 segundos (1-5 minutos).

1. Abrir la “Tabla de Lámpara de Elemento.”
2. En la ventana de demora en la estabilización tipee el intervalo de tiempo deseado en segundos y presione Entrar o pulse el botón OK. El rango válido es 0-6000 segundos.

2.2.3 La Lámpara Deuterio (D2)

2.2.3.1 Instalación

La lámpara deuterio (D2) está instalada de fábrica.

2.2.3.2 Optimización de la Lámpara Deuterio

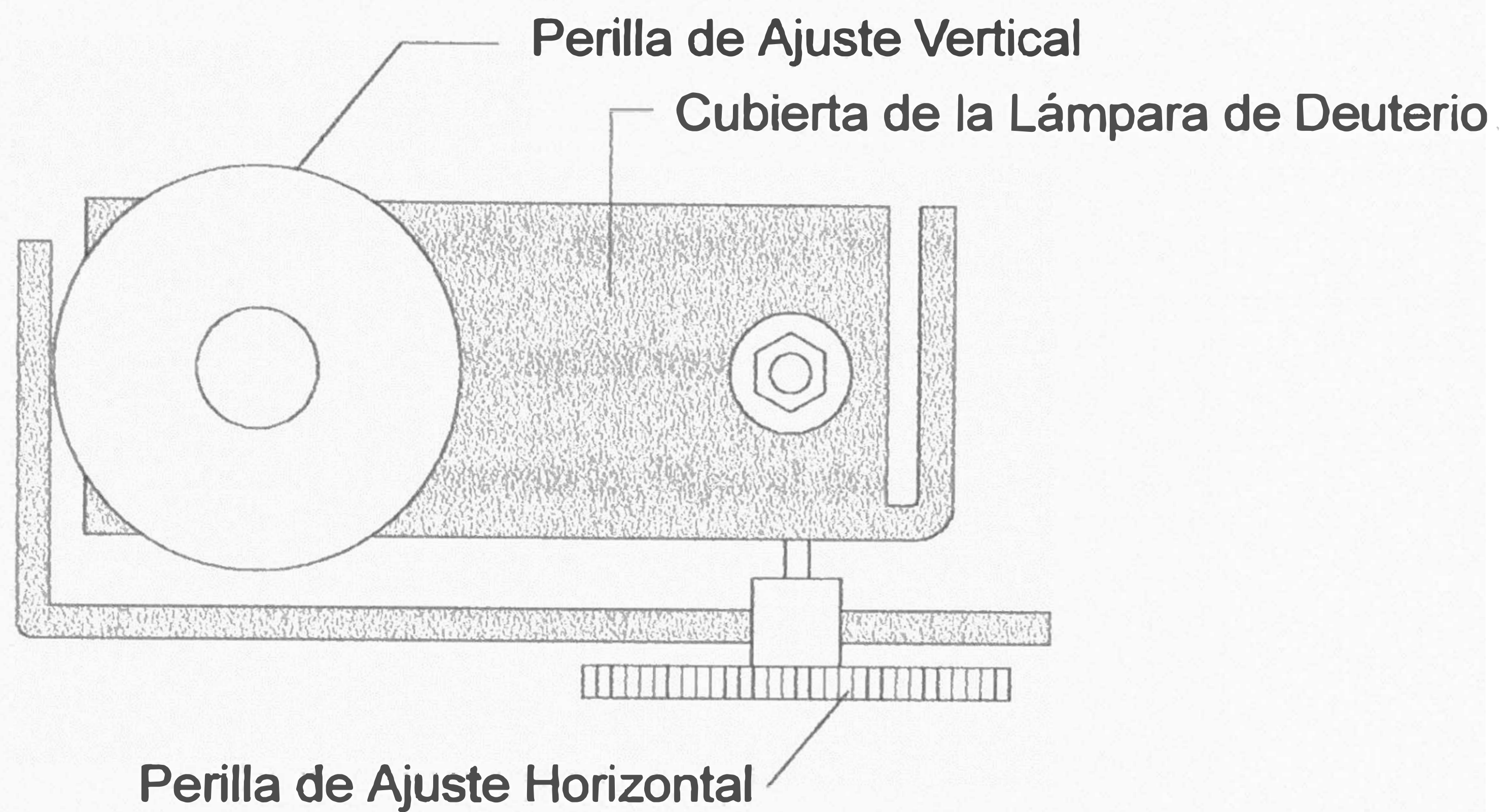


Figura 2-10: Cubierta de la Lámpara Deuterio vista desde arriba.

La posición vertical y horizontal de la lámpara Deuterio puede ajustarse usando las dos perillas para este propósito (encima y al frente de la cubierta de la lámpara Deuterio).

NOTA: Este procedimiento sólo se requiere en la instalación inicial, o cuando se cambia la Lámpara Deuterio (D2), pero se recomienda una verificación periódica.

1. Para instalar al menos una lámpara cátodo hueco, actualizar la “Tabla de Lámpara de Elemento”, y asegurarse que el elemento esté ingresado en la página “Descripción” del módulo “Método”.
2. Encienda el instrumento.
3. Si fuera necesario, bajar el quemador para que esté en la trayectoria del camino luz.
4. Haga doble clic en la tapa del instrumento. Esto activará el “Alineamiento de HCL(Lámpara de cátodo hueco) y de D2(Deuterio)”, el Panel de Estado muestra dos medidas de “alcance máximo” y la lectura digital de EHT(ganancia electrónica del fotomultiplicador) en la pantalla.
5. Presione el botón “Alcance Máximo de EHT” (ganancia electrónica) para la lámpara de D2 “alcance máximo”.
6. Si no hay señal en la medida de D2, ponga una tarjeta blanca en la mitad de la trayectoria de la luz del compartimiento de la muestra, como se observa el haz de la lámpara de cátodo hueco (HCL) y el haz de la lámpara D2 de color violeta. Ambos haces deben ser visibles sobre la tarjeta.

Usando las perillas de ajuste horizontal y vertical en el soporte de la lámpara D2, se mueve el haz de la lámpara D2 hasta que se superponga exactamente en el haz de la lámpara de HCL. La diferencia entre las dos señales puede juzgarse bloqueando la luz periódicamente a la lámpara del HCL, dejando sólo la señal de la lámpara D2. El haz debería incidir en el centro de la ventana de cuarzo. Esto puede ser verificado usando una tarjeta blanca.

7. Optimizando la posición de la lámpara de D2 ajustando los controles horizontales y verticales hasta una deflección máxima de la medida de alcance máximo observada en la “Señal Muestra de D2”. Usar la página “Service Meters” para verificar la señal del alcance máximo para el haz de Muestra D2.

NOTA: Colocar una tarjeta delante de la lámpara de D2 causaría que la señal de D2 se reduciría a cero; poner una tarjeta delante de HCL, causaría que la medida de HCL caería a cero.

8. Presionar Esc para volver al Menú Principal, y cerrar la cubierta de la torreta de la lámpara.

2.3. Sistema de Atomización de la Llama

Estas instrucciones dan los procedimientos correctos para instalar todos los componentes del sistema de control de la llama programable, incluso los procedimientos para la rotación del quemador automático.

El siguiente diagrama muestra las partes principales del sistema de atomización de llama estándar usada en el Avanta Σ , incluyendo el montaje del ajustador del quemador, cámara de rocío, nebulizador, trampa líquida y quemador.



Figura: 2-11: Sistema de Atomización de la Llama del Avanta Σ

2.3.1 Trampa Líquida / Cámara de Rocío

2.3.1.1 Preparando la Trampa Líquida

El sistema de atomización de la llama está totalmente ensamblado dentro del compartimiento de muestra, tal como se muestra en la Figura 2-11. Se completa insertando los conectores del interbloqueadores.

Sin embargo, antes que el sistema pueda usarse, la trampa líquida íntegra debe estar lista para el funcionamiento como se detalla abajo:

2.3.1.2 Llenado de la Trampa Líquida

1. Conectar la manguera de desagüe suministrada al conector (señalado “salida de tubo de desagüe” en Figura 2-11) al frente de la trampa líquida. Colocar un recipiente de colección de desecho abierto, tal como un cubo, debajo de la manguera.

NOTA: Asegurarse que el extremo libre de la manguera del desagüe siempre permanezca CERCA al nivel líquido en el recipiente de la colección. No use un recipiente de vidrio.

2. Llenar la trampa líquida con solvente, destornillando la tapa blanca, llenar hasta el tope de la trampa líquida y añadir el líquido hasta que exceda el flujo del líquido y salga a la manguera de desagüe. Coloque la tapa de llenado.

NOTA: No intentar llenar la trampa líquida vertiendo el solvente en la cámara de rocío a través del montaje del quemador o después de quitar el tapón del nebulizador.

3. Asegurar que el conector de interbloqueo de la cámara de rocío / trampa líquida se inserte dentro de un socket en el lado derecho de la pared trasera del compartimiento de la muestra.

2.3.2 Uso de Solventes Acuosa y Orgánicos

Si se cambia de acuosa a los análisis orgánicos (ejemplo el MIBK) o viceversa, es importante que previamente el solvente usado (ejemplo el agua) primeramente sea drenado completamente de la trampa líquida.

NOTA: La trampa líquida debe llenarse del mismo solvente que se ha usado para el análisis.

2.3.3 Vaciando la Trampa Líquida

1. Quitar la cámara de rocío / la trampa líquida del instrumento. Ver debajo para el procedimiento pertinente para su instrumento.
2. Destornillar la tapa de llenado.
3. Destornillar el tapón base de la trampa líquida y dejar al líquido drenar hacia fuera.
4. Reemplazar el tapón.
5. Re-encajar la cámara de rocío / trampa líquida en el instrumento.
6. Llenar la trampa líquida con solvente actual y reemplazar la tapa de llenado.

PRECAUCIÓN

Ejercitar siempre el debido cuidado al usar los solventes orgánicos alrededor del Avanta Σ.

2.3.4 Desmontaje y Reemplazo Cámara de Rocío / Trampa Líquida

Esta sección describe cómo desmontar (y reemplazar) el armado completo del quemador / la cámara de rocío / el nebulizador / la

trampa líquida del compartimiento de la muestra. Esto se debe hacer antes de preparar al instrumento para el análisis de horno de grafito.

Ver Figura 2-11.

2.3.4.1 Desmontaje

1. Quitar la manguera del desagüe del frente de la trampa líquida.
2. Desconectar los conectores de interbloqueo de la cámara de rocío / trampa líquida y quemador.
3. Usar una unidad de destornillador de bola de hexágono (2,0 mm) para destornillar los dos tornillos Allen que aseguran a la cámara de rocío y al plato ajustador del quemador.
4. Jalar la cámara de rocío / trampa líquido y completar el desarme hacia delante, liberando los conectores de gas rápidamente del plato de montaje que ajusta al quemador.
5. Quitar completamente el montaje de atomización de la llama del instrumento.

2.3.4.2 Reemplazo

1. Tomar completamente el armado de la cámara de rocío / la trampa líquido y cuidadosamente alinear los

conectores de gas del combustible y oxidante que se ajuste encima del plato de montaje del quemador.

2. Firmemente empujar la unidad hasta que la parte de atrás de la cámara de rocío esté encajada contra el plato de la montura, luego ajustar los dos tornillos Allen con el destornillador de bola de hexágono.
3. Re-conectar la manguera de desagüe en la trampa líquida.
4. Reconectar los conectores de interbloqueo de la cámara de rocío / trampa líquida y quemador.

2.3.5 Quemadores

2.3.5.1 Desmontaje y Montaje del Quemador

Un quemador del aire-acetileno es abastecido como estándar con el instrumento. El quemador del óxido nitroso-acetileno se pide separadamente.

Cada quemador tiene tres orejeras encaje-bayoneta que permite rápido montaje y reemplazo del quemador.

La rotación del quemador es una característica íntegra de los quemadores de GBC, ofreciendo una reducción máxima de la sensibilidad.

PRECAUCIÓN

Siempre deje que el quemador se enfríe antes de desmontarlo.

2.3.5.2 Desmontaje del quemador

1. Quite la conexión de interbloqueo de quemador del enchufe que está en el lado derecho detrás del compartimiento de la muestra.
2. Apriete el quemador firmemente hacia abajo, rotar aproximadamente 45° anti-horario hasta que se detenga el movimiento libre, luego quítelo de la cámara de rocío.

2.3.5.3 Montaje del quemador

1. Alinee el quemador de modo que sus tres agarraderas estén directamente a las ranuras correspondientes al quemador montado en la cámara rocío. (Hay sólo una posición posible, cuando las agarraderas no están igualmente espaciados).
2. Apriete el quemador totalmente hacia abajo luego montado el quemador rote aproximadamente 45° en el

sentido de las agujas del reloj hasta que se detenga el movimiento libre. Debería cerrarse en esta posición.

3. Inserte la conexión de interbloqueo del quemador en el enchufe superior el lado a la derecha de la pared trasera del compartimiento de la muestra.
4. **IMPORTANTE:** Si el instrumento todavía está corriendo, apagarlo, y esperar 30 segundos antes de volver a encender el instrumento. Este procedimiento es esencial para reestablecer la posición cero de referencia de quemador.

2.3.6 Procedimiento de Energía del Avanta Σ

Lo siguiente explica la sucesión de eventos para el procedimiento del energía.

NOTA: Lo siguiente asume que se conoce Windows 95. Si se está inseguro sobre cómo dirigir el funcionamiento y ejecutar un programa, se debe ir al Sistema de Ayuda en línea. El sistema puede accederse vía “Ayuda” en el menú “inicio” de Windows 95.

1. Presionar el interruptor del instrumento en ON/OFF(botón verde) que está en el panel frontal.
2. Ejecutar el software de Avanta Σ .
3. Esperar mientras el instrumento lleva a cabo algunos ajustes en respuesta a los datos de los parámetros del instrumento enviados desde el software que se opera.

La longitud de onda requerida y anchura de la abertura para la aplicación y corriente primeramente serán seleccionadas. La lámpara requerida se moverá automáticamente dentro de una posición y optimizada, y la corriente de la lámpara y EHT serán puestos.

2.3.6.1 Optimización de la Posición del Quemador

La ranura del quemador debe alinearse en paralelo y ajustarse bajo la trayectoria de la luz dentro del compartimiento de la muestra. La posición del quemador y el ángulo son controlados vía software.

1. Asegure que una lámpara de cátodo hueco esté ajustada y optimizada.
2. Encender el instrumento y cargar el software de operación.

3. Hacer doble clic en el área de llama en la ventana “Instrumento”. En el panel de estado “Optimización del Flujo de Gas” se muestra:

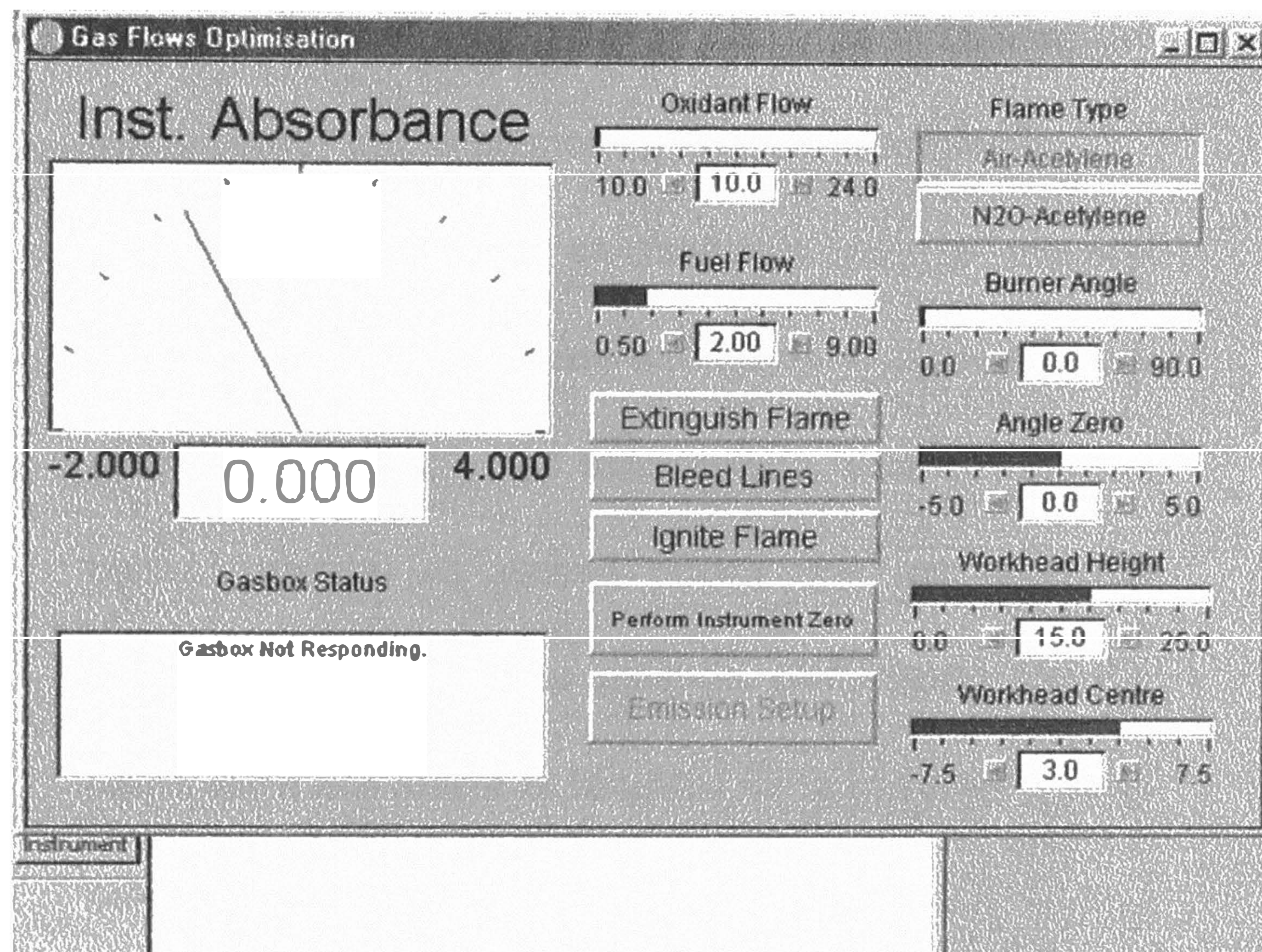


Figura 2-12: El panel de estado “Optimización Flujo de Gas”.

4. Levantar el quemador (aumentando la altura del cabezal) hasta que empiece a bloquear la trayectoria de luz. Esto se indica por un aumento en la señal (de baja transmitancia) en la medida “Absorbancia del Instrumento” cuando la solución no es aspirada.
5. Usando una tarjeta blanca para trazar la trayectoria de la luz a lo largo del quemador, ajustar el control horizontal

“Centra el cabezal” hasta que la ranura del quemador esté alineado con el haz.

6. Bajar el quemador hasta que no interfiera, como se indica viendo la medida de “La Absorbancia del Instrumento” que debe mostrar cero de absorbancia.

La optimización final es realizada por la máxima absorbancia con una llama encendida y aspirando una solución “estándar”. En este caso, la optimización del control vertical es menos crítica que los controles horizontales y rotatorios (usando el “Angulo Cero”), como estos dos afecta la longitud de la trayectoria de la muestra absorbida.

2.3.7 Control de la Llama Programable

El tipo de llama y los valores del flujo de gas son almacenados en el disco junto con los otros parámetros aplicados a la llama. Cuando una aplicación se vuelve a llamar, o cuando un análisis multi-elemento está en marcha, las condiciones apropiadas de la llama son automáticamente seleccionadas por un sistema de control de llama programable.

2.3.7.1 Seguridad de Interbloqueo

El sistema de control de llama programable incluye los siguientes interbloques de seguridad controlados por el microprocesador:

- La llama no puede encenderse si no hay un quemador instalado.
- La llama no cambiará sobre el quemador óxido nitroso-acetileno a menos que el quemador óxido nitroso-acetileno esté instalado.
- Las presiones suministradas por el aire, óxido nitroso y acetileno son continuamente monitoreados y el encendido es previsto o la llama se cierra si la presión cae debajo del nivel de seguridad.
- El flujo real de oxidante también es continuamente monitoreado.
- Un sensor de llama causa que los gases se cierren en la secuencia correcta, si la llama no saliera por alguna razón.
- El sensor del nivel del líquido previene el encendido si la trampa líquida no está llena.

- La llama no puede encenderse si el nebulizador o la presión del tapón de alivio no está instalado o no está ajustado.
- Si la energía principal falla, hay una alimentación eléctrica auxiliar que permite al sistema seguir una secuencia de cierre de llama normal.

2.3.7.2 Estado de Caja de Gas

Un despliegue de la pantalla muestra el estado de todos los interbloqueadores. La razón para el último corte puede verse en cualquier parte haciendo clic derecho en el área de llama de la Ventana del Instrumento, luego con el clic izquierdo en el “Estado de Caja de Gases”, se muestra un Panel de Estado de Caja de Gases.

Este panel está dividido en dos secciones. En la primera sección muestra el actual estado de la caja de Gases. En la segunda muestra la razón del último Corte de la caja de gases.

El primer panel mostrará uno de los siguientes mensajes listado en la siguiente tabla 2-1 en la ventana “estado de la caja de gases”.

Tabla 2-1 Estado de la caja de gases e indicaciones.

Estado de caja de gases	Indicaciones
Listo para Encender	Todos los interbloqueadores son mostrados “OK” y la llama puede ser encendida.
No listo	La llama no puede encenderse debido a la condición de al menos un interbloqueo. Ver la lista debajo.
Esperando el Instrumento	Ocupado el instrumento o no comunicándose.
Caja de gases no responde	La caja de gases no está comunicándose.

2.3.7.3 Estado de Interbloqueo

Para las condiciones “Listo para Encender “ o “No Listo“, la ventana de Estado despliega una lista de todos los interbloqueos pertinentes. Cada interbloqueo mostrará tanto un “OK “o una falta de condición.

Las condiciones del interbloqueo que previenen el encendido de llama son como se indica en la Tabla 2-2:

Tabla 2-2 Las condiciones del interbloqueo e indicación.

Interbloqueo	Condición	Indicación
Presión del acetileno	BAJO	Suministro del acetileno fue interrumpido.
Presión del N ₂ O	BAJO	Suministro del gas nitroso fue interrumpido.
Presión del aire	BAJO	Suministro de aire fue interrumpido.
Quemador aire / acetileno	NO INSTALADO	Quemador de aire / acetileno no está montado.
Quemador N ₂ O/acetileno	NO INSTALADO	Quemador de oxido nitroso / acetileno no está montado completamente.
Voltaje del principal	BAJO	El voltaje de entrada ha caído debajo del 20% del voltaje principal nominal. El interbloqueo restablecerá a los 17% debajo del voltaje

		principal nominal.
El nivel de la trampa Líquida	BAJO	El nivel ha caído debajo nivel seguridad o la conexión de interbloqueo no fue insertado.
Integridad de la cámara de rocío	FALLADO	Cámara de rocío no esta bien ajustada. Verifique la presencia del quemador , el nebulizador y la presión de tapón de alivio. Si todos están instalados, verifique los anillos-O y el sello de los tapones.

2.3.7.4 Último Corte

El encabezado en el panel secundario " Último Corte " del panel del Estado de la caja de gases, indica la causa del cierre en la Tabla 2-3.

Tabla 2-3 Panel de estado de la caja de gases e indicación.

<u>Causa de Cierre</u>	<u>Indicación</u>
Flujo del Oxidante excesivo	El flujo del oxidante era más de 27 L / min. Verifique el nebulizador seleccionado y los anillos-O.

Presión del acetileno Bajo	La presión del Acetileno tiene un tope inferior, no debe ser más baja que 55 kPa. (8PSI).
Operador	El cierre normal después de que la llama se ha apagado.
Flujo del Oxidante insuficiente	El aire (o gas nitroso) de suministro se restringe.
Ninguna llama	La llama se ha ido, cerrándose automáticamente los gases. Verifique el suministro de gas y la proporción del oxidante / combustible.
Voltaje principal Bajo	El voltaje de entrada ha caído debajo del 20% del voltaje principal nominal. El interbloqueo se restablecerá en 17% debajo del voltaje principal nominal.
Integridad de la cámara de rocío fallada	La cámara de rocío no está ajustada. Verifique para la presencia de un quemador, nebulizador y tapón de presión de alivio. Si todos se están instalados, verifique los anillos-O y el sello de los tapones.
Fin de la corrida	El corte de llama automático programado al final de la corrida.

2.3.7.5. Lista de Verificación de Pre - Encendido

1. Asegure que todo los gases requeridos se conectan correctamente y que las presiones son apropiadas.
2. Asegure que la trampa líquida esté llena con el mismo solvente que se usará en el análisis.
3. Verifique que el quemador deseado esté en la posición, y su conector interbloqueo del quemador esté en su sitio.
4. Asegure no hay líquidos inflamables en la vecindad del compartimiento del quemador del instrumento.
5. Asegúrese que la presión del tapón de alivio esté en su sitio.
6. Asegure que la “Llama” esté seleccionada en este Tipo de Sistema (en el menú de Propiedades de Instrumento).

2.3.7.5.1 Encendido de la Llama del Quemador

1. Asegure que la lista de verificación se haya realizado.
2. Para verificar que las condiciones estén listas para llama de encendido, haga clic en el botón del Instrumento. La ventana del Instrumento debe mostrar la llama / cámara de rocío.

3. Si todos los interbloqueos se listan como “OK”, el mensaje “Listo para Encender” aparecerá en primera línea de la ventana (en caso negativo, la condición de la falla aparecerá).
4. Presione el botón “Encienda, la caja de gases” en el panel de estado “Optimización del Flujo de Gases”. Esto causa el encendido del quemador para empezar la llama del quemador, que se establecerá según los flujos de gas para la aplicación actual.
5. Si un quemador de óxido nitroso-acetileno está puesto y una llama óxido nitroso-acetileno se ha seleccionado, una llama aire-acetileno se establece primero, seguida de un refuerzo en el flujo del acetileno antes del cambio en óxido nitroso-acetileno.

2.3.7.5.2. Extinguiendo la llama

- **Manualmente**

Presione el botón “Extinga, la caja de gases”.

Si usted ha estado ejecutando una llama del óxido nitroso-acetileno, la sucesión del cierre involucra un cambio automático del aire-acetileno antes que la llama se apague.

- **Automáticamente**

Para conservar el gas usted puede escoger tener la llama de apagado automáticamente al final de una corrida.

Para usar esta opción, haga clic en "corte la caja de gas al final del análisis", "Apague la llama por completo" localizada en la página "caja de gas" de "Propiedades del Instrumento".

2.3.8. Optimización del Flujo de gas para el Control de Llama Programable

Se guardan las velocidades de flujo de gas, con cada método en el disco. Al crear un nuevo método, por defecto, son valores estándares

de entrada para los flujos de combustible y el oxidante, dependiendo del tipo de llama (depende del elemento).

Durante el desarrollo del método usted debe optimizar los flujos de gas y re-guardar la aplicación para guardar los nuevos flujos de gas. Cuando el método se corre, el encendido de llama ocurrirá según los datos de flujo de gas archivados.

2.3.9. Optimización de la velocidad del flujo de Gas

1. Cargar o crear el método requerido y encender la llama.
2. Seleccionar y activar la “Optimización del Flujo de Gas “ en el panel de estados por doble clic en la llama de la ventana de instrumento. Esta mostrará una medida calibración para leer la absorbancia (o emisión), y seis barras de mediciones (para alterar el flujo del acetileno, flujo del oxidante, la altura del quemador, la horizontal del quemador, ángulo cero del quemador y ángulo del quemador).
3. Aspirar la solución blanco y presionar el botón que “realiza el instrumento en cero” para poner a cero el instrumento.
4. Mientras se aspira un estándar (o muestra) optimice la velocidad de flujo de acetileno y el oxidante (aire o N₂O) haciendo clic en los botones \Leftarrow o \Rightarrow girando para ajustar las condiciones de la

llama para que se logre la absorbancia máxima. El flujo actual se muestra en L/min. en el centro de cada barra de medición.

5. Cuando usted ha completado esta operación, puede bajar esta ventana. Los parámetros del "Control de Llama" en la ventana de "Método" toman los datos automáticamente para incluirlos en los nuevos flujos de gas.
6. Guardar el método para almacenar estos valores.

2.3.10 Optimización del Nebulizador

La aspiración de un nebulizador variable como estándar, se realiza con un capilar del platino e iridio y un venturi de titanio. El ajuste de Nebulizador varía con la aspiración de la muestra, y de la cantidad de muestra que alcanzará la trayectoria de la luz.

La optimización del nebulizador normalmente se lleva a cabo mientras se está aspirando una solución cobre de 5 µg/mL (debido al efecto mínimo de condiciones de llama en la absorbancia de cobre).

2.3.10.1 El Procedimiento

1. Seleccione el panel de estado “Optimización del Flujo de Gases “ haciendo doble clic en la llama en la ventana del Instrumento. Use el medidor proporcionado para obtener la máxima absorbancia mientras se ajusta la posición del capilar en el nebulizador.
2. Destornille el nebulizador cerrando la perilla.
3. El ajuste de Nebulizador se realiza por rotación de la perilla en el sentido de las agujas del reloj (para disminuir el flujo) o antihorario (para aumentar el flujo).
4. Una vez que la posición óptima se haya encontrado, se ajusta el tornillo en el mecanismo de sujeción del nebulizador para retener esta selección.

2.3.11 Bola de impacto

La posición óptima de bola de impacto de vidrio respecto al final del nebulizador ha sido colocada en fábrica. Sin embargo, si se necesitara reemplazar la bola de impacto por alguna razón, su posición necesitará ser restablecida.

2.3.12 Optimización de la Posición Cero para las Muestras Normales

El quemador debe alinearse primero a lo largo de la trayectoria de la luz para aplicaciones que requieren una llama de la longitud trayectoria óptica máxima (ángulo nominal $0,0^\circ$). El ángulo óptimo necesariamente puede no ser $0,0^\circ$.

2.3.12.1 Procedimiento

1. Crear un método apropiado y aspirar un estándar basado en aquel método (por ejemplo 5 ppm Cu), dentro del rango trabajo del instrumento.
2. Seleccionar el panel de estado "Optimización del Flujo de Gases" haciendo doble clic en la llama de la Ventana del Instrumento.
3. Mientras se aspira el estándar cambia el Cero Angular apretando los botones \leftarrow o \rightarrow . El quemador moverá 5° del cero, en pasos de $0,1^\circ$ hasta que una lectura señal máxima se obtenga, preferentemente empezar en un ángulo negativo pequeño. El ángulo actual se muestra en el centro de la medida.
4. Este ángulo cero del quemador desplazado se guardara ahora con el método.

3. CURVAS DE CALIBRACIÓN

Se prepararon estándares de 0,50 ppm, 1,00 ppm, 2,00 ppm, 3,00 ppm, 5,00 ppm, para cubrir el rango 0,100 a 0,800 Absorbancia.

La calibración se ha realizado usando un blanco para poner a cero al instrumento.

Los estándares se analizan entonces primero con la concentración más baja y el blanco entre los estándares, para asegurar que la línea de base (punto cero) no haya cambiado.

Las gráficas de absorbancia versus la concentración se mostrarán en Resultados Experimentales.

USO DE PATRONES CERTIFICADOS

4.1 Origen

La materia prima para CZN-3 es actualmente un concentrado donado por la empresa Kidd Creek División de Falconbridge Limited, Timmins, Ontario.

4.2 Descripción

El producto es una muestra de referencia composicional que tiene principalmente una matriz de sulfuro y una concentración de cinc de 51%

4.3 Utilización

CZN-3 está destinado para el análisis de cinc, otros elementos mayores y menores, incluyendo los penalizables, y elementos de traza en un concentrado de sulfuro de cinc.

4.4 Instrucciones Para su Uso

CZN-3 debe usarse “como está” sin secar, para reproducir las condiciones en el programa de certificación de interlaboratorios. El análisis termogravimétrico en CANMET mostró un contenido en humedad de 0,8%. El contenido de la botella debería homogenizarse completamente antes de tomar las muestras. Después de abrir la bolsa sellada, ésta debe guardarse en un desecador, o preferentemente, resellarlo bajo nitrógeno para prevenir la

oxidación. Las botellas que no han sido selladas están propensas a la oxidación que con el tiempo, causa una disminución en la concentración de los constituyentes. Si CZN-3 se usa para análisis del elemento mayor, deben desecharse los recipientes mal sellados y reemplazarse con otro fresco.

4.5 Estado de Homogeneidad

La homogeneidad de la muestra con respecto a su contenido de cinc, cadmio, y plomo fue probado y confirmada. En CANMET y Kidd Creek usan a las botellas escogidas según un esquema de muestreo al azar, estratificado. 'Kidd Creek' también determinó hierro, plata, cobre y magnesio. 'Kidd Creek' usó las técnicas de volumetría para la determinación de cinc y hierro en muestras 0,3-g y 1,0-g, respectivamente. Para los otros elementos, ellos usaron una digestión multi-ácido de una muestra de 0,3-g seguido por ICP(plasma acoplamiento inductivo) y finalizado (por AAS para la plata con 1,0-g). CANMET ha usado 0,25-g de muestra para la determinación volumétrica del cinc y una digestión multiácida de 1-g de muestra para la determinación por ICP de cadmio y plomo.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

CUADRO 2-1 (Ag 01)

Analysis			
Filename	C:\Archivos de programa\GBC Avante Ver 1.33\Silver.enl		
Element	Ag.		
Date	Mon Jun 30 20:57:33 2003		
Full Calibration			
Calibration Mode	Conc Least Squares Max Error : 0,027 R ² : 1,000		
Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	---	HIGH	0,0005
Standard 1	0,50	0,20	0,0711
Standard 2	1,00	0,46	0,1409
Standard 3	2,00	0,68	0,2681
Standard 4	3,00	0,08	0,3853
Standard 5	5,00	0,01	0,5860
Sample Blank	---	HIGH	0,0016
0,5 PPM	0,49	0,53	0,0697
1 PPM	0,99	0,32	0,1390
2 PPM	1,99	0,70	0,2657
3 PPM	2,99	0,84	0,3827
5 PPM	5,00	0,54	0,5885

1. El software del equipo chequea la reproducibilidad de los resultados (concentración en $\mu\text{g/ml}$) en el Modo Calibración de Concentración de Mínimos Cuadrados (CMC). Observar los resultados de la Columna 2 (Conc. $\mu\text{g/ml}$) y comparar con los estándares (Columna 1, ppm).
2. Los cuadros siguientes (2-1 al 2-10) presentan el mismo Modo de Calibración.

CUADRO 2-2 (Ag 02)

Analysis

Filename C:\Archivos de programas\GBC Avanta Ver 1.33\Silver.anl
 Element Ag.
 Date Wed Jul 23 15:58:47 2003

Full Calibration

Calibration Mode Conc Least Squares Max Error : 0,016 R² : 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	---	17,48	0,0001
Standard 1	0,50	0,68	0,0893
Standard 2	1,00	0,26	0,1765
Standard 3	2,00	0,46	0,3455
Standard 4	3,00	1,56	0,5008
Standard 5	5,00	0,69	0,7881
Sample Blank	---	HIGH	0,0003
STDI 0,5/100	0,23	1,37	0,0411
STDI 1,0/100	0,44	0,23	0,0796
0,5 PPM	0,51	0,85	0,0908
1 PPM	1,01	1,47	0,1782
2 PPM	1,99	1,43	0,3421
3 PPM	3,00	0,95	0,4999
5 PPM	4,99	1,06	0,7895

CUADRO 2-3 (Ag 03)

Analysis
Filename

C:\Archivos de programa\GBC Aventa Ver 1.33\Silver.ent

Element

Ag

Date

Tue Sep 09 04:38:08 2003

Full Calibration
Calibration Mode

 Conc Least Squares Max Error : 0,009 R² : 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	—	HIGH	0,0009
Standard 1	0,50	0,70	0,0841
Standard 2	1,00	0,64	0,1618
Standard 3	2,00	0,92	0,3107
Standard 4	3,00	0,90	0,4418
Standard 5	5,00	0,51	0,6725
Sample Blank	—	HIGH	0,0009
0,5 PPM	0,51	0,26	0,0847
1,0 PPM	1,01	1,24	0,1640
2,0 PPM	2,01	0,04	0,3116
3,0 PPM	3,01	0,48	0,4434
5,0 PPM	5,00	0,20	0,6727

CUADRO 2-4 (Ag 04)

Analysis
Filename

C:\Archivos de programa\GBC Avanta Ver 1.33\Silver.afl

Element

Ag.

Date

Wed Sep 17 14:48:45 2003

Full Calibration
Calibration Mode

 Conc Least Squares Max Error 0,007 R² : 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	-----	HIGH	-0,0002
Standard 1	0,50	0,51	0,0919
Standard 2	1,00	0,23	0,1798
Standard 3	2,00	0,81	0,3349
Standard 4	3,00	0,91	0,4723
Standard 5	5,00	0,42	0,7064
Sample Blank	-----	HIGH	-0,0002
STDI 0,50020 25-8	0,21	1,37	0,0398
STDI 1,00043 25-8	0,41	0,69	0,0761
2 PPM	1,98	0,66	0,3324
3 PPM	2,98	0,54	0,4701
5 PPM	4,98	0,51	0,7036

Reyna: 3:02 p.m

CUADRO 2-5 (Ag 05)

Analysis

Filename

C:\Program Files\GBC Avanta Ver 1.33\ghc\data\Silver.a1

Element

Ag

Date

Sat Oct 11 00:33:18 2003

Full Calibration

Calibration Mode

Conc Least Squares Max Error : 0,032 R² 1,000

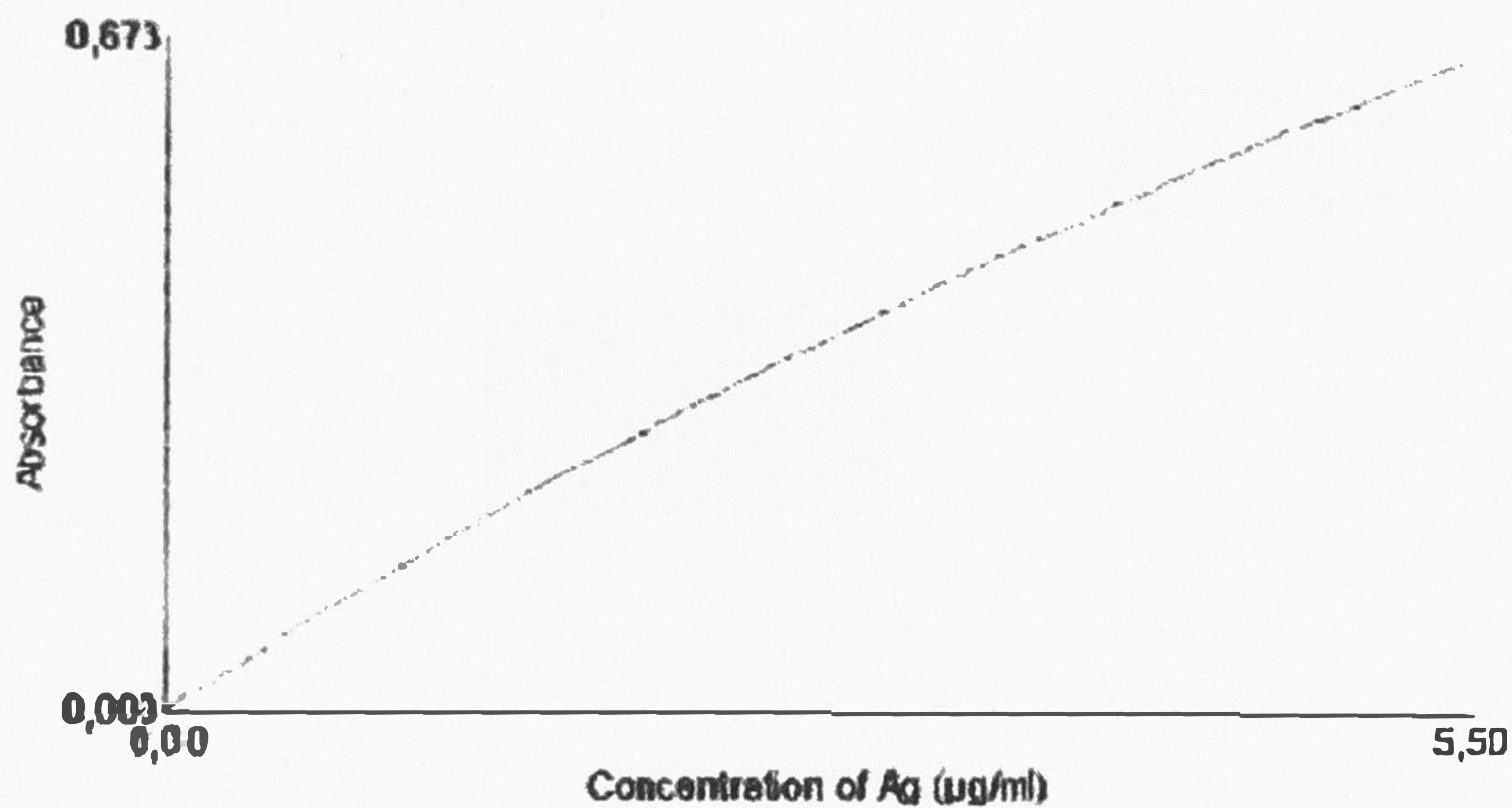
Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs
Cal Blank	-----	HIGH	0,0007
Standard 1	0,50	0,29	0,0829
Standard 2	1,00	0,31	0,1556
Standard 3	2,00	0,02	0,3052
Standard 4	3,00	0,14	0,4375
Standard 5	5,00	0,11	0,6538
Sample Blank		HIGH	0,0010
BK	0,01	HIGH	0,0012
5372 0,50024	1,04	0,77	0,1672
12209 0,50077	1,44	0,32	0,2264
4499 0,50015	2,12	0,27	0,3203
9196 0,50008	1,81	0,28	0,2762
STD1 0,50019 26-9	0,23	0,59	0,0353
STD1 1,00080 29-9	0,43	0,51	0,0716
2 PPM	2,00	0,23	0,3043
0,6 PPM	0,50	0,13	0,0910

CUADRO 2-6 (Ag 06)

Full Calibration
Calibration Mode

Conc Least Squares Max Error : 0,022 R² : 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	---	HIGH	-0,0001
Standard 1	0,50	0,32	0,0760
Standard 2	1,00	0,57	0,1479
Standard 3	2,00	0,71	0,2798
Standard 4	3,00	0,89	0,4047
Standard 5	5,00	0,20	0,6117



Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Sample Blank	---	HIGH	0,0007
12209 13-6	1,41	0,26	0,2042
1 PPM	0,99	0,73	0,1467
5372 13-6	0,99	0,19	0,1464
4499 13-6	2,06	0,90	0,2894
STD 0,50045 10-6	0,20	2,23	0,0312
STD 1,00070 10-6	0,40	0,58	0,0616
6341 0,50047 10-100	0,90	0,65	0,1338
6342 0,50048 10-100	0,88	0,42	0,1315
6343 0,50064 10-100	0,87	1,11	0,1294
6344 0,50074 10-100	0,55	0,20	0,0837
6345 0,50067 10-100	0,55	0,56	0,0835
6346 0,50032 10-100	0,52	0,35	0,0795
6347 0,50065 10-100	0,53	0,16	0,0800
6348 0,50095 10-100	0,55	0,40	0,0820
0,5 PPM	0,49	1,03	0,0748
1 PPM	0,98	0,59	0,1456

Nota: En el presente reporte, se ha programado al equipo para incluir el gráfico.

CUADRO 2-7 (Ag 07)

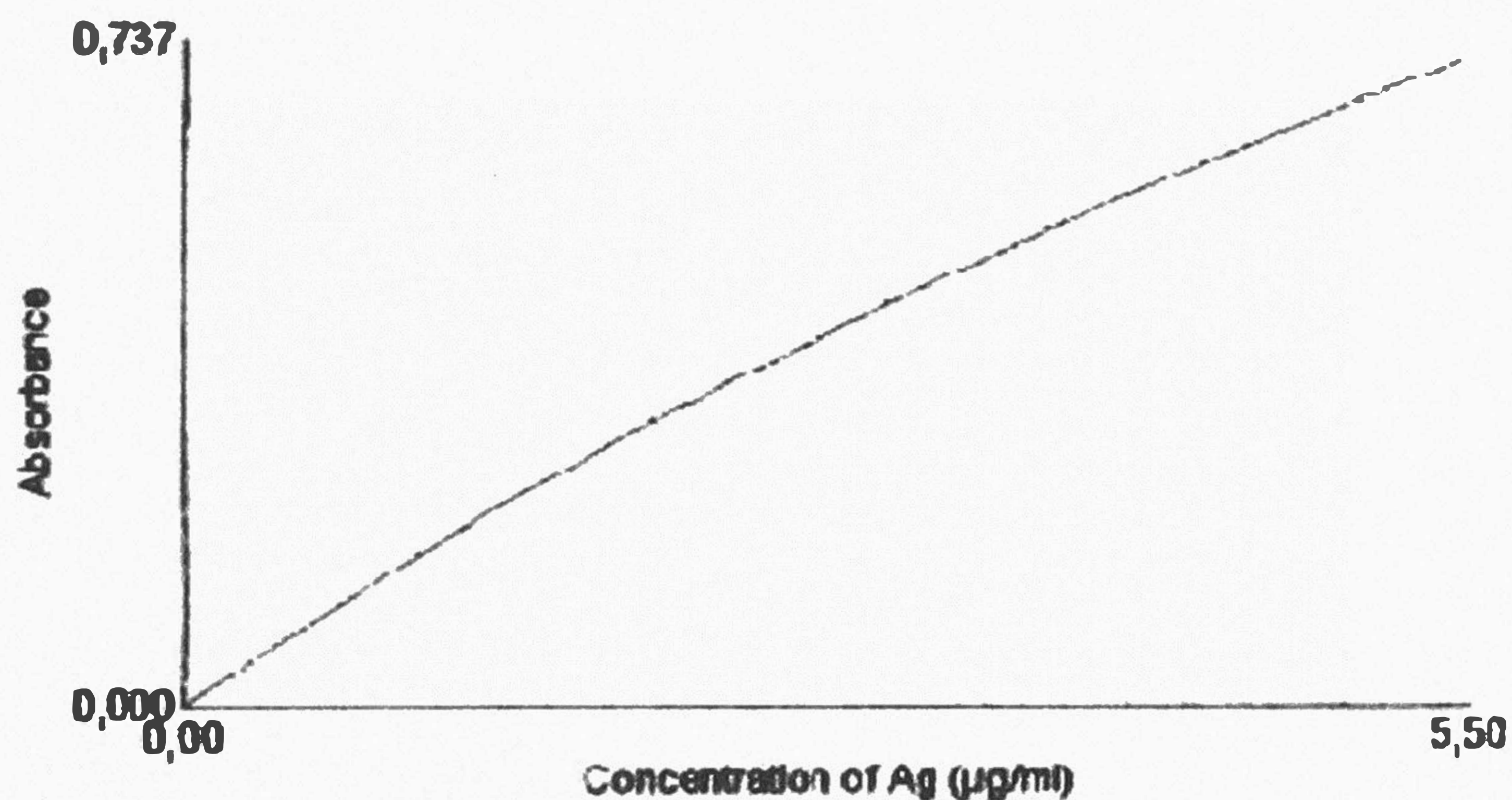
Flame Control Parameters

Workhead Height 8,9 mm

Full Calibration

Calibration Mode Conc Least Squares Max Error : 0,031 R² : 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.	Replicales		
Cal Blank	—	HIGH	0,0002	0,0004	0,0002	0,0001
Standard 1	0,50	0,27	0,0834	0,0837	0,0832	0,0835
Standard 2	1,00	1,16	0,1666	0,1654	0,1655	0,1688
Standard 3	2,00	0,09	0,3132	0,3130	0,3133	0,3134
Standard 4	3,00	0,14	0,4453	0,4446	0,4458	0,4454
Standard 5	5,00	0,09	0,6701	0,6699	0,6707	0,6696



Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.	Replicales		
Sample Blank	—	HIGH	0,0004	0,0009	0,0006	-0,0002
1ppm	1,00	1,06	0,1652	0,1632	0,1663	0,1662
BK	0,00	HIGH	0,0000	-0,0002	0,0001	0,0002
5372 0,50023 26-9	1,01	0,42	0,1657	0,1650	0,1664	0,1657
STDI 0,50019 26-9	0,22	0,97	0,0385	0,0385	0,0388	0,0381
STDI 1,00013 26-9	0,42	0,60	0,0717	0,0721	0,0716	0,0713
0,5ppm	0,50	0,50	0,0840	0,0836	0,0844	0,0839

Nota: En el presente reporte se ha programado al equipo para incluir algunos parámetros de control, el gráfico y la corrida de 3 réplicas.

CUADRO 2-8 (Ag 08)

Analysis
Filename

C:\Archivos de programa\GBC Avanta Ver 1.33\gbc\data\Silver.mn

Element

Ag

Date

Thu Oct 02 17:47:58 2003

Full Calibration
Calibration Mode

 Conc Least Squares Max Error: 0,017 R²: 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Ads.
Cal Blank	—	HIGH	0,0005
Standard 1	0,50	0,69	0,0777
Standard 2	1,00	0,55	0,1539
Standard 3	2,00	0,39	0,2899
Standard 4	3,00	0,64	0,4155
Standard 5	5,00	0,43	0,6294
Sample Blank	—	HIGH	0,0005
1PPM	1,00	0,60	0,1626
BK	0,00	6,08	-0,0010
2PPM	1,99	0,20	0,2006
STD1 0,50019 26-9	0,22	1,51	0,0353
STD1 1,00013 26-9	0,43	0,50	0,0671
2PPM	2,00	0,89	0,2897

EDI 14:33

CUADRO 2-9 (Ag 09)

Analysis

Filename C:\Program Files\GBC Avanta Ver 1.33\gbcdataes\Silver.anl
Element Ag.
Date Fri Oct 10 06:54:21 2003

Full Calibration

Calibration Mode Conc Least Squares Max Error : 0,031 R² : 1,000

Sample Label	Conc (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	----	HIGH	0,0005
Standard 1	0,50	0,57	0,0740
Standard 2	1,00	0,55	0,1451
Standard 3	2,00	0,49	0,2760
Standard 4	3,00	0,30	0,3983
Standard 5	5,00	0,05	0,6009
Sample Blank	----	10,48	0,0013
BK	0,00	HIGH	0,0001
5372 0,50020	1,04	0,86	0,1504
12209 0,60047	1,40	0,35	0,1984
4499 0,50035	2,12	0,22	0,2907
9196 0,50030	1,73	0,12	0,2423
STDI 0,50019 21-9	0,23	0,81	0,0349
STDI 1,00013 26-9	0,44	0,47	0,0662
STDI 1,00080 29 9	0,42	0,60	0,0622
0,5 PPM	0,49	0,57	0,0730
1 PPM	1,00	0,65	0,1443
2 PPM	2,00	0,59	0,2761

CUADRO 2-10 (Ag 10)

Analysis
Filename

C:\Program Files\GBC Avanta Ver 1.33\gbcdataes\Silver anl

Element

Ag

Date

Tue Oct 21 00:38:09 2003

Full Calibration

Calibration Mode

 Conc Least Squares Max Error : 0,019 R² : 1,000

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs.
Cal Blank	—	HIGH	0,0002
Standard 1	0,50	0,49	0,0808
Standard 2	1,00	0,98	0,1582
Standard 3	2,00	0,53	0,2996
Standard 4	3,00	0,08	0,4305
Standard 5	5,00	0,28	0,6497
Sample Blank	—	HIGH	0,0006
1ppm	1,01	0,11	0,1587
BK	0,00	HIGH	0,0007
5372 17-10	1,02	0,38	0,1614
12209 17-10	1,43	0,22	0,2203
9196 17-10	1,74	0,27	0,2641
4499 17-10	2,09	0,39	0,3123
STD 1 26-9 0,5	0,26	1,73	0,0427
STD 1 29-9 1,0	0,45	0,32	0,0726
12181A	2,09	0,34	0,3124
12181B	2,04	0,46	0,3054
12182A	1,88	0,22	0,2843
12182B	1,92	0,56	0,2897
12183A	1,66	0,41	0,2526
12183B	1,68	0,44	0,2554
0,5PPM	0,49	0,46	0,0799
1PPM	1,00	0,33	0,1578
2PPM	1,98	0,50	0,2971

CUADRO 2-11

Analysis
Filename C:\Program Files\GBC Avanta Ver 1.33\gbcdataes\Silver.art
Element Ag
Date Tue Oct 21 00:27:54 2003
Full Calibration
Calibration Mode Linear Least Squares Max Error : 0,129 R² : 0,998

Sample Label	Conc. (µg/ml)	%RSD	Mean Abs
Cal Blank	---	HIGH	0,0000
Standard 1	0,50	1,10	0,0810
Standard 2	1,00	0,25	0,1584
Standard 3	2,00	0,20	0,2974
Standard 4	3,00	0,14	0,4271
Standard 5	5,00	0,21	0,6495
Sample Blank	---	HIGH	0,0004
1ppm	0,99	0,22	0,1575
BK	ND	HIGH	-0,0004
5372 17-10	1,01	0,28	0,1603
12209 17-10	1,46	0,38	0,2173
9196 17-10	1,33	0,44	0,2634
4499 17-10	2,18	0,52	0,3079
STD 126-9 0,5	0,03	1,38	0,0371
STD 129-9 1,0	0,28	1,67	0,0679
12181A	2,19	1,16	0,3091
12181B	2,13	0,39	0,3015
12182A	1,99	0,87	0,2833
12182B	2,00	0,60	0,2845
12183A	1,70	0,17	0,2475
12183B	1,76	0,31	0,2545
0,5PPM	0,38	1,08	0,0803
1PPM	1,00	0,38	0,1591
2PPM	2,12	0,33	0,2994
3PPM	3,16	0,33	0,4315
5PPM	4,89	0,30	0,6484

En este cuadro, el Modo de Calibración es Lineal Mínimos Cuadrados (LMC). La reproducibilidad de resultados de Concentración que se obtienen son valores más alejados a los correspondientes a estándares y al Material de Referencia (STDI) al comparar con el cuadro anterior (2-10).

GRÁFICO 2-1
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-1 (Reyna Alarcón)

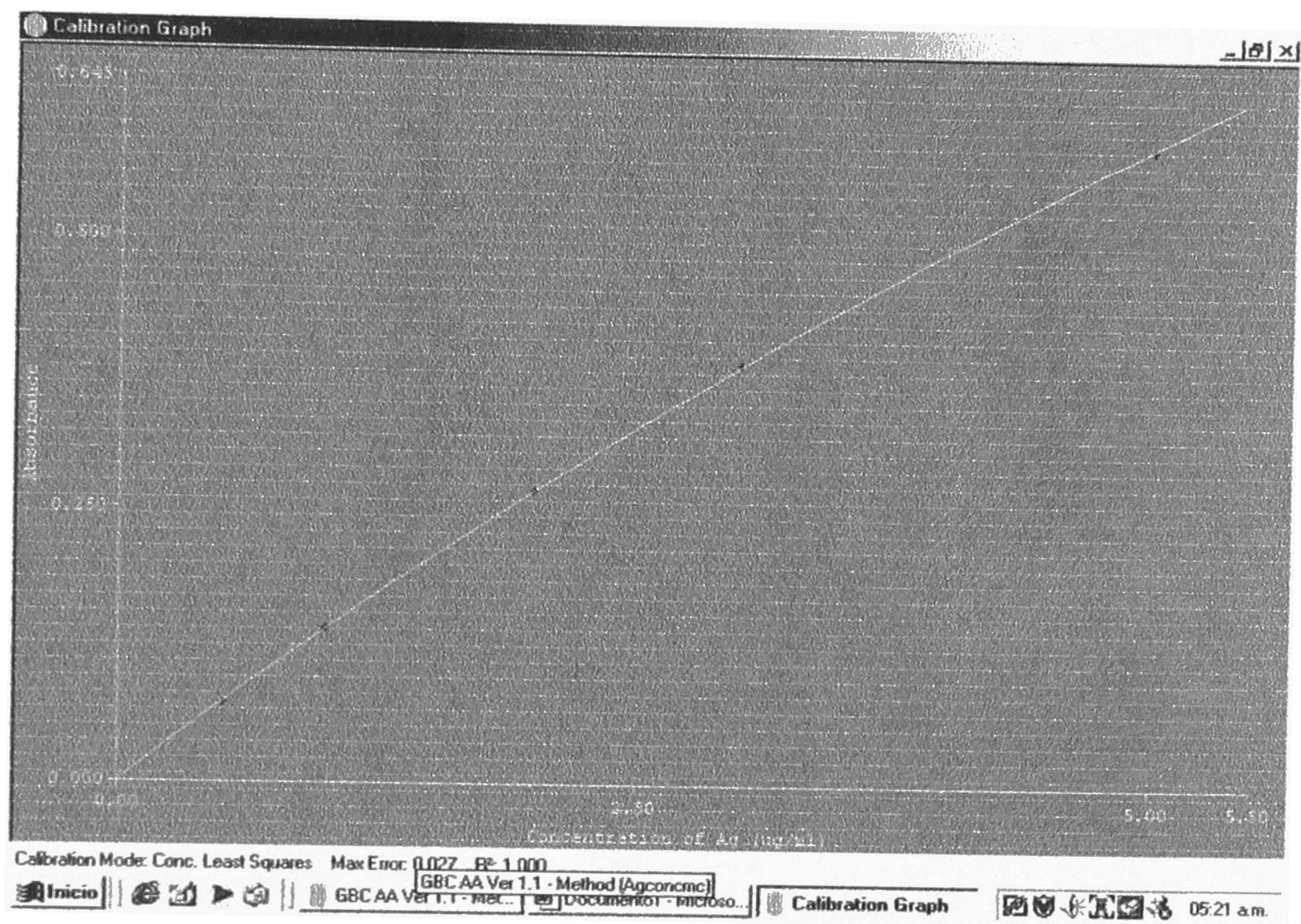


GRÁFICO 2-2
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-2 (Reyna Alarcón)

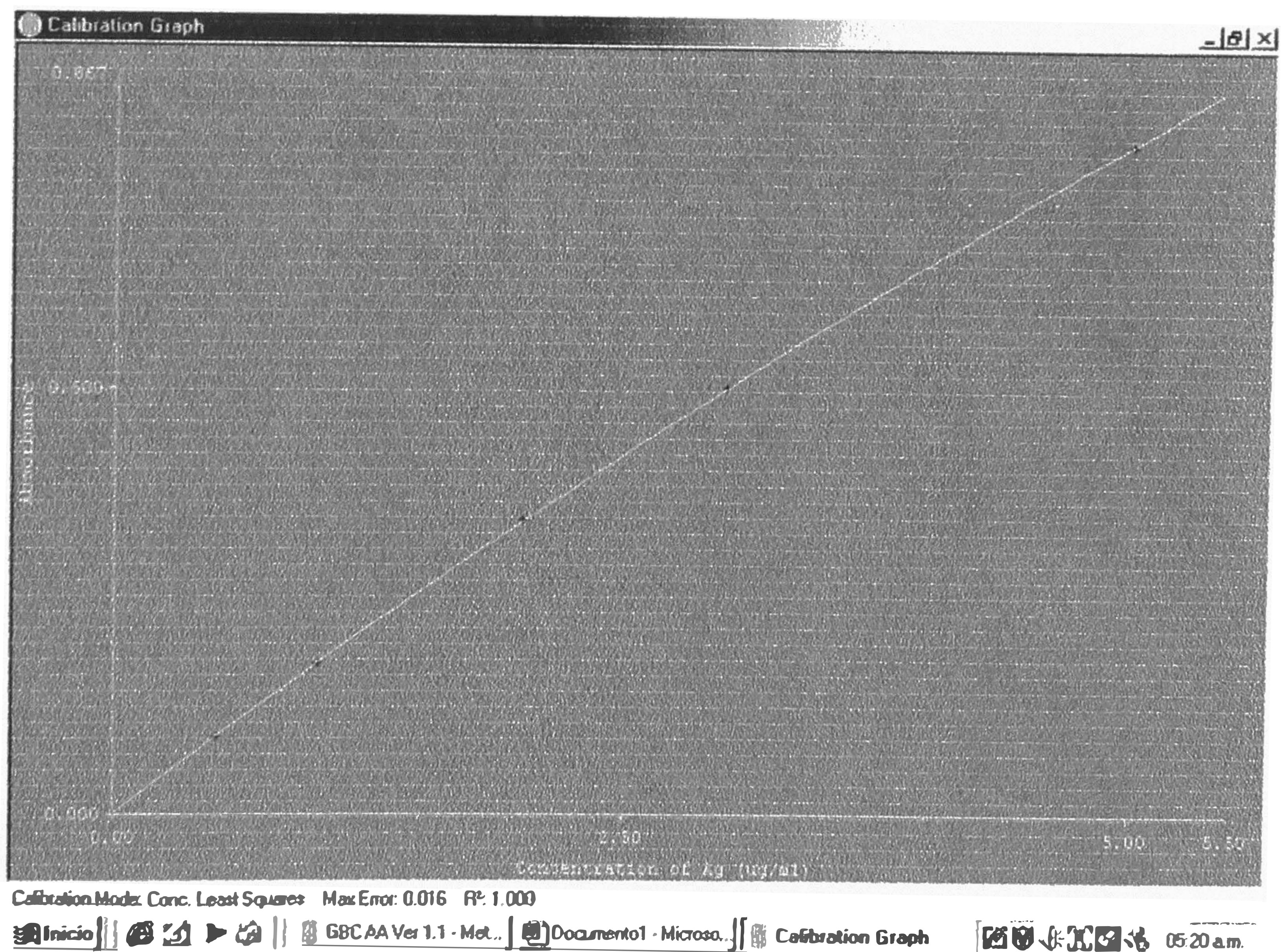


GRÁFICO 2-3
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-3 (Reyna Alarcón)

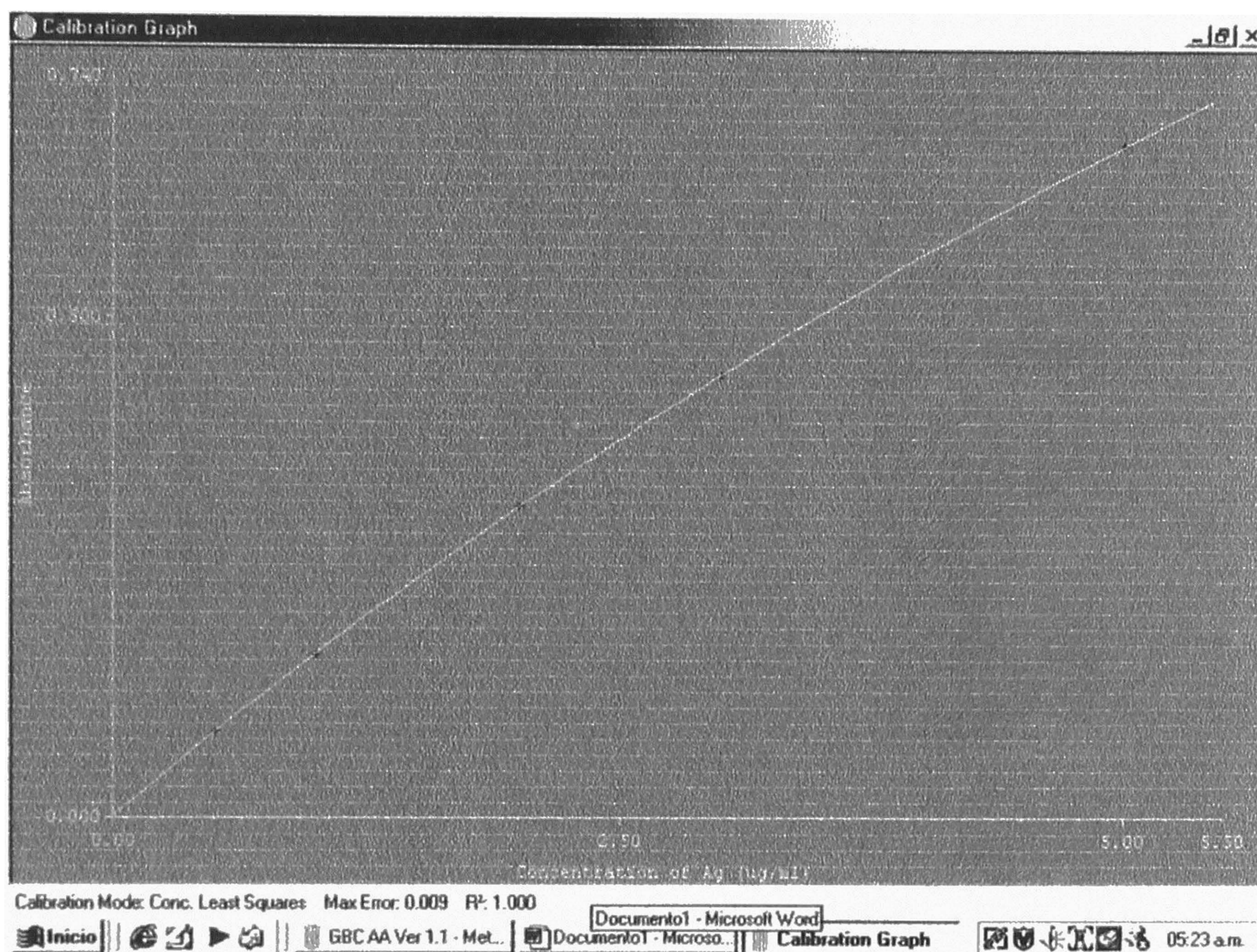


GRÁFICO 2-4
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-4 (Reyna Alarcón)

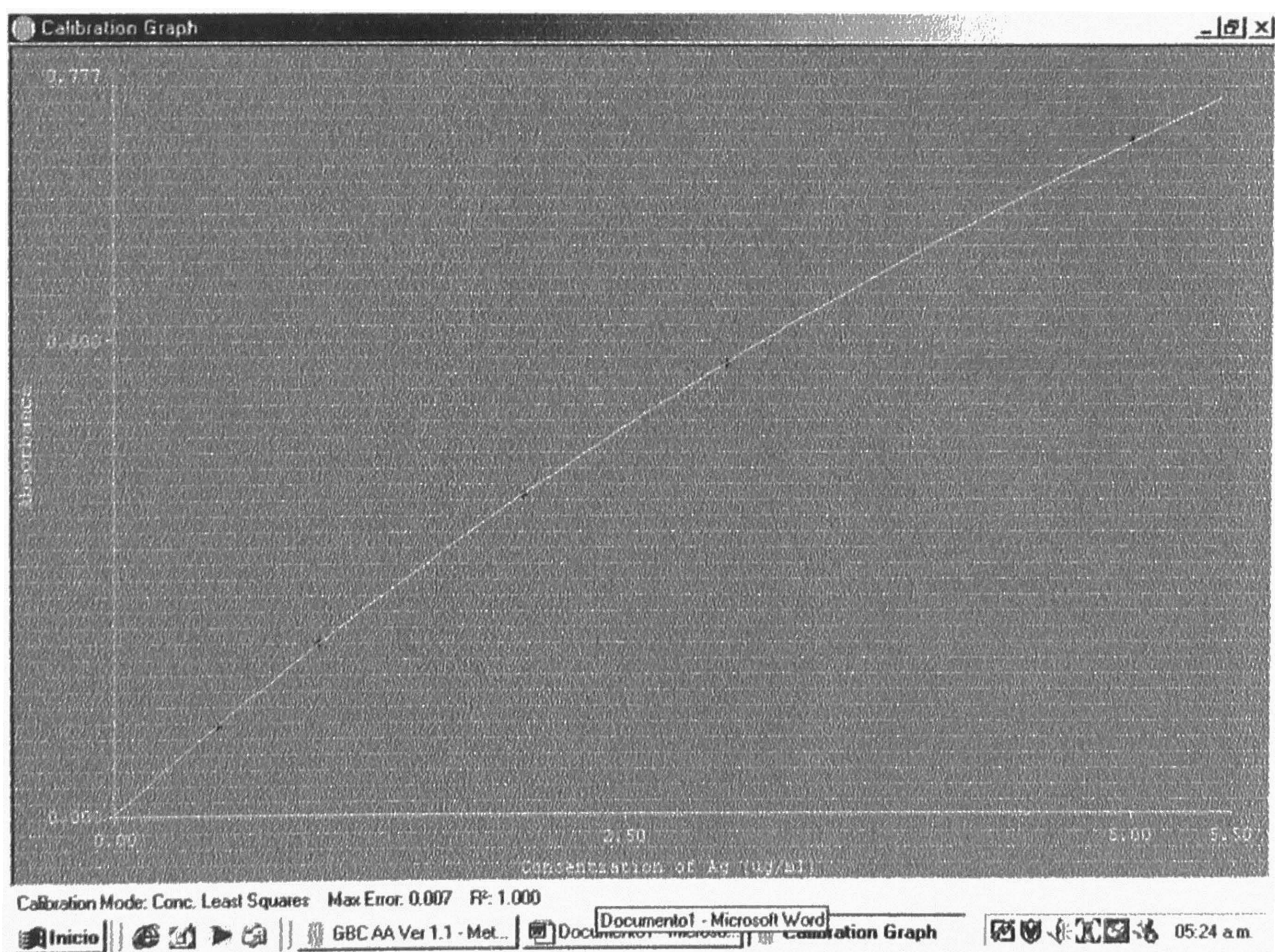


GRÁFICO 2-5
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-5 (Reyna Alarcón)

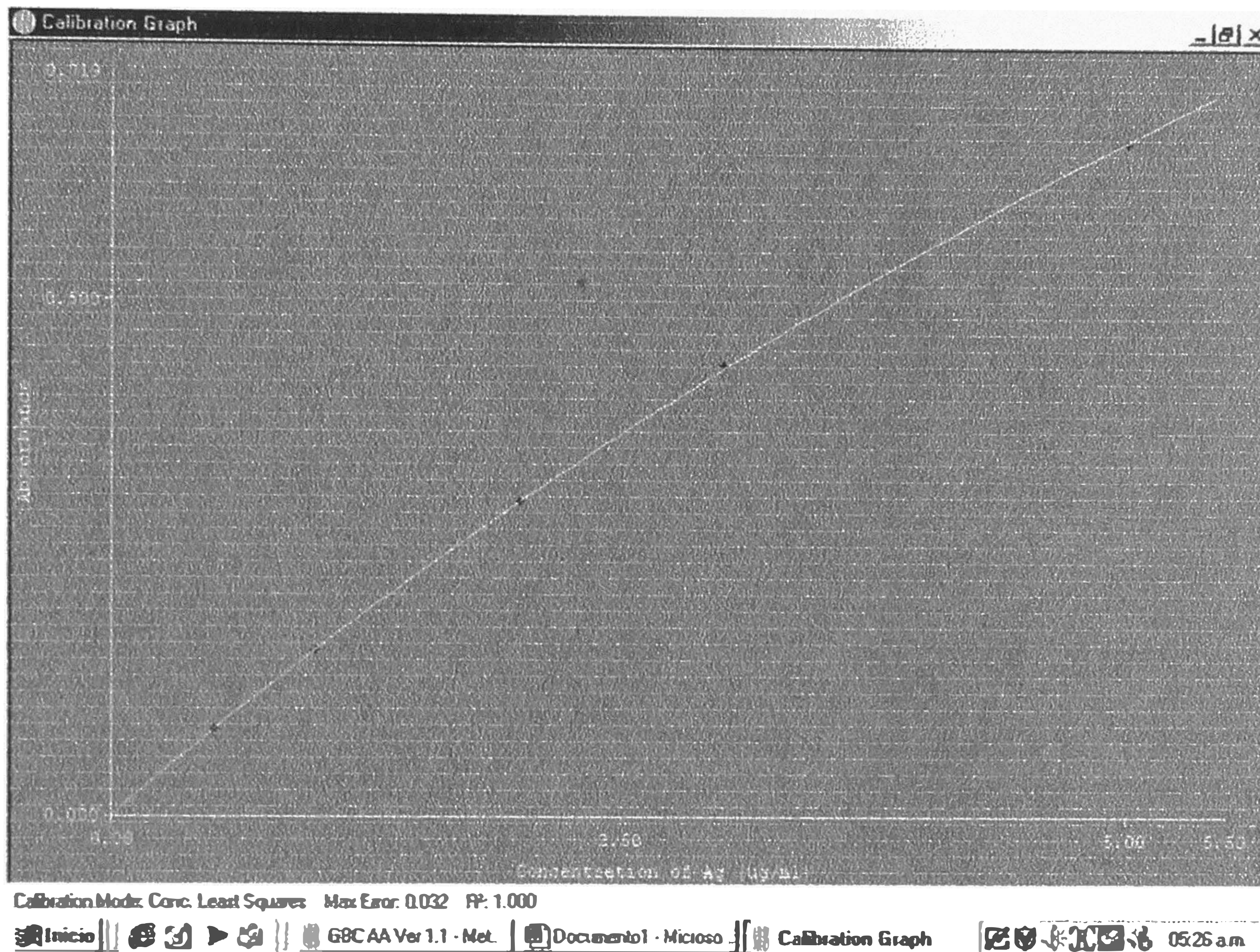


GRÁFICO 2-6
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-6 (Edilberto Verde)

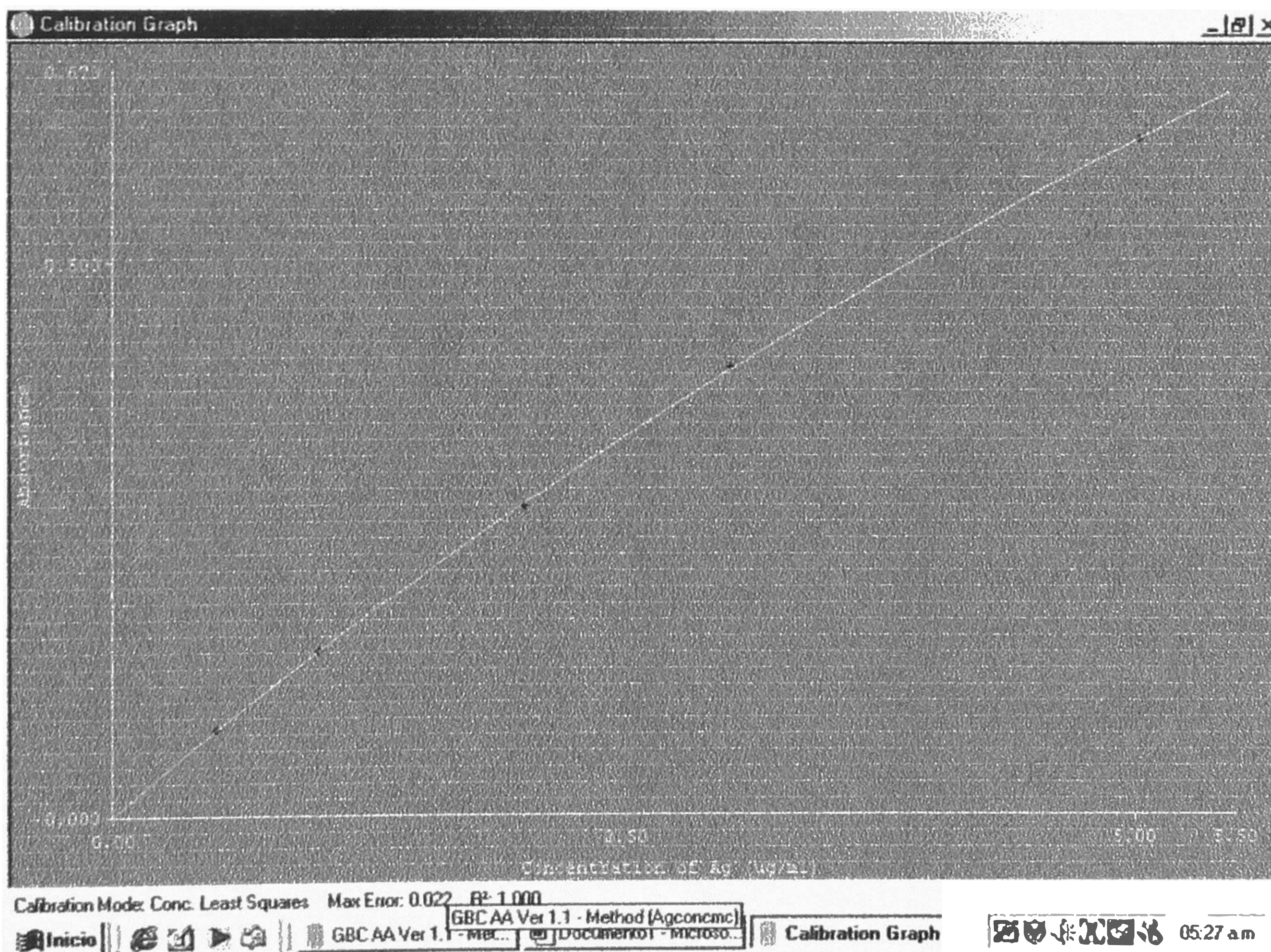


GRÁFICO 2-7
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-7 (Edilberto Verde)

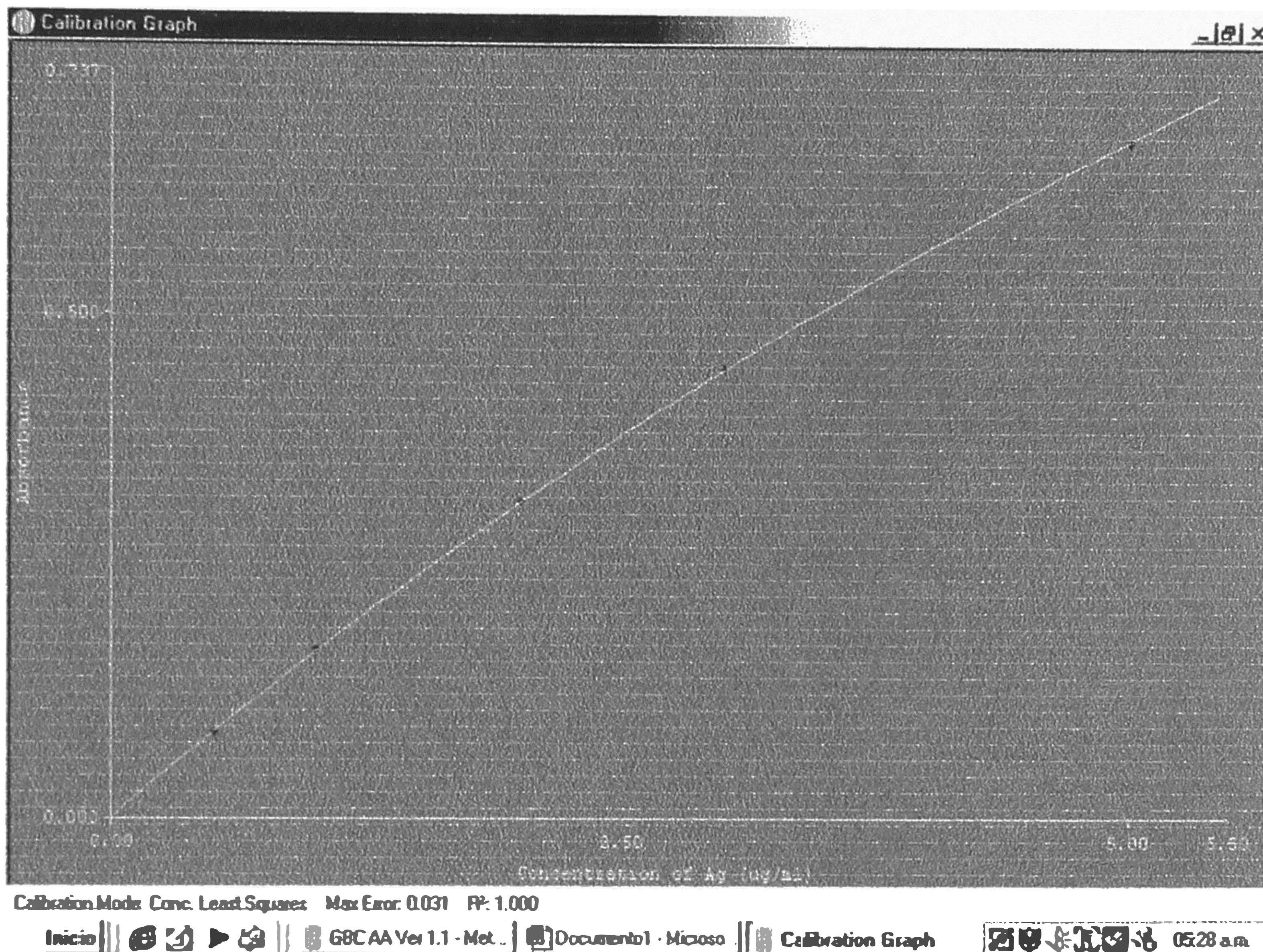


GRÁFICO 2-8
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-8 (Edilberto Verde)

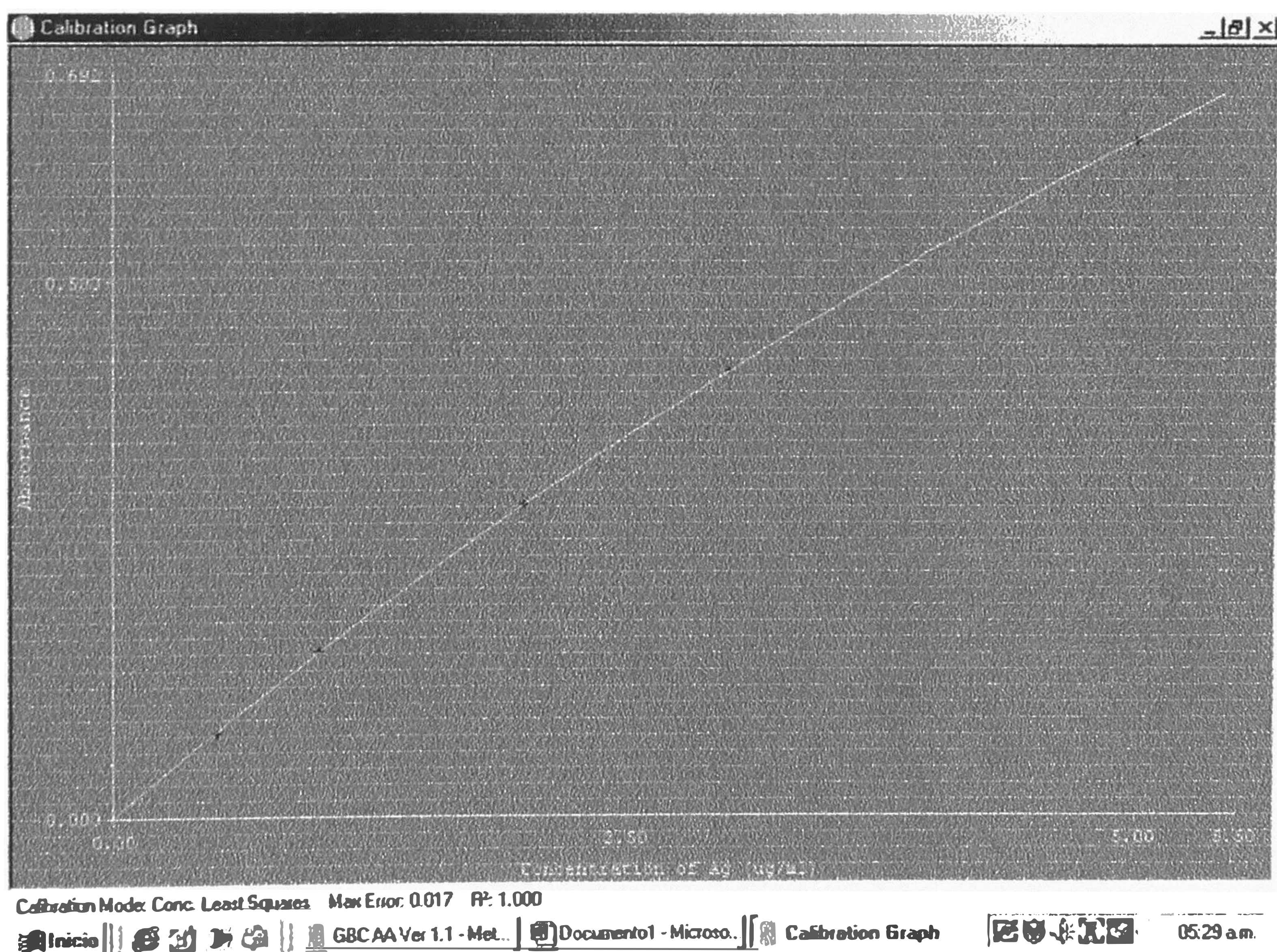


GRÁFICO 2-9
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-9 (Edilberto Verde)

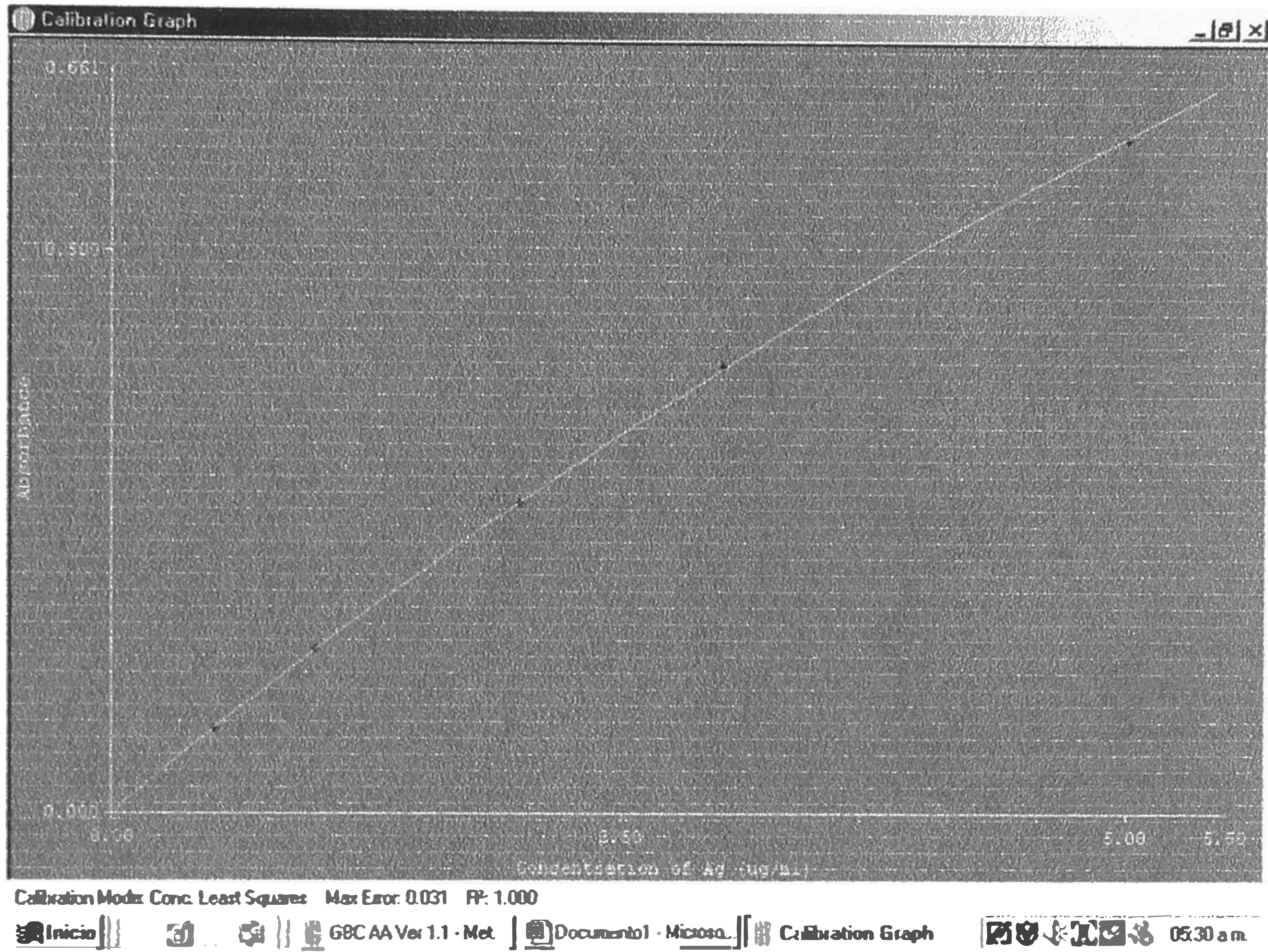
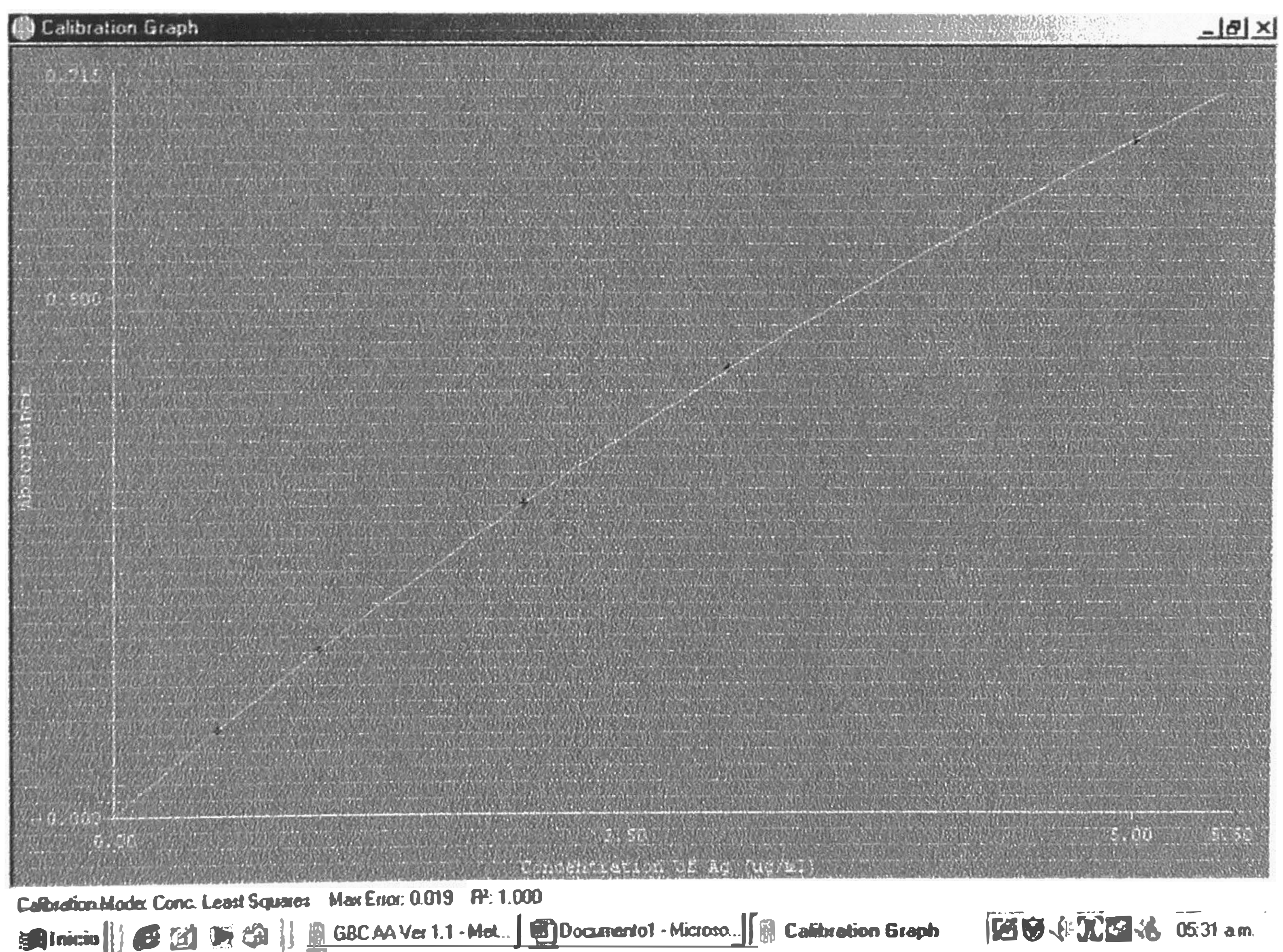


GRÁFICO 2-10
Correspondiente al Reporte del Cuadro 2-10 (Edilberto Verde)



6. COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE DOS ANALISTAS:

TRATAMIENTO ESTADÍSTICO
(Ag 01)

CUADRO 2-12

Reyna Alarcon		conc	Abs	SC _{totales}					calculado	residual	SC _{sobre regresion}	SC _{debido regresion}		
	n	x_i	y_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	x_i^2	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$
	1	0,00	0,0005	-1,92	3,6736	-0,2415	0,0583	0,4828	0,0174	-0,0169	0,0003	0,00	-0,2245	0,0504
	2	0,50	0,0711	-1,42	2,0069	-0,1709	0,0292	0,2421	0,0760	-0,0049	0,0000	0,25	-0,1660	0,0275
	3	1,00	0,1408	-0,92	0,8403	-0,1012	0,0102	0,0927	0,1346	0,0062	0,0000	1,00	-0,1074	0,0115
	4	2,00	0,2681	0,08	0,0069	0,0261	0,0007	0,0022	0,2517	0,0164	0,0003	4,00	0,0098	0,0001
	5	3,00	0,3853	1,08	1,1736	0,1433	0,0205	0,1553	0,3689	0,0164	0,0003	9,00	0,1289	0,0161
	6	5,00	0,5860	3,08	9,5069	0,3440	0,1184	1,0608	0,6032	-0,0172	0,0003	25,00	0,3612	0,1305
conteo n	6	sumatoria	11,50	1,45	0,00	17,2083	0,0000	0,2373	2,0158	1,4518	0,0000	0,0012	39,25	0,0000
		promedio	1,92	0,24						0,2420		0,2361		
								señal	conc	error conc				0,2373
coeficiente de correlación	r =	0,9975						y ₀	x ₀	Sx ₀	$t_{(n-2)} Sx_0 / \sqrt{m}$		t(95%)	m
cuadrado del coeficiente de correlación	r ² =	0,9950				0,5ppm	0,0697	0,45	0,12	±	0,19		t(tabla) = 2,78	3
prueba de t para evaluar r	t =	28,267				1ppm	0,1390	1,04	0,11	±	0,17		t(tabla) = 2,78	3
pendiente	b =	0,12				2ppm	0,2657	2,12	0,10	±	0,17		t(tabla) = 2,78	3
ordenada	a =	0,02				LDD	0,0690	0,44	0,12	±	0,19		t(tabla) = 2,78	3
error aleatorio en la dirección de y	S _{y/x} =	0,0172												
desviación estándar de la pendiente	S _b =	0,0041												
desviación estándar de la ordenada	S _a =	0,0106												
estimación de Limite de Confianza de la pendiente	L.C.b	0,12	±	0,01	t(tabla) =	2,78								
estimación de Limite de Confianza de la ordenada	L.C.a	0,02	±	0,03	t(tabla) =	2,78								
limite de deteccion	LDD =	0,07												
<p>Los parámetros indicados en la primera columna se calculan según:</p> <p>a) Coeficiente correlación (página 21)</p> <p>b) Prueba t para evaluar coeficiente de correlación sección 2.3- capítulo I (página 34-37)</p> <p>c) Pendiente b (página 23)</p> <p>d) Ordenada a (página 23)</p> <p>e) S_{x/y} y error de la señal, en absorbancia (página 24)</p> <p>f) S_b y S_a son las desviaciones estándar de la pendiente y ordenada (página 25)</p> <p>g) L.C.b y L.C.a estimación de limite de confianza de la pendiente y ordenada (página 25-26)</p> <p>h) Limite de Detección (teórico) (página 27)</p> <p>i) \hat{y}_i: puntos sobre la recta de regresión (y_i estados)</p> <p>j) y₀: valor experimental absorbancia (página 28)</p> <p>k) x₀: concentración de y₀ (página 28)</p> <p>l) S_x: error global en la concentración (página 28)</p> <p>m) m es el número de réplicas.</p>														

(Ag 02)

CUADRO 2-13

Reyna Alarcon			conc	Abs			SC _{totales}		calculado	residual	SC _{sobre regresion}			SC _{débajo regresion}
n		x _i	y _i	(x _i - \bar{x})	(x _i - \bar{x}) ²	(y _i - \bar{y})	(y _i - \bar{y}) ²	(x _i - \bar{x})(y _i - \bar{y})	y _i	(y _i - y _i)	(y _i - y _i) ²	x _i ²	(y _i - \bar{y})	(y _i - \bar{y}) ²
1		0,00	0,0001	-1,92	3,6736	-0,3166	0,1002	0,6068	0,0146	-0,0145	0,0002	0,00	-0,3022	0,0913
2		0,50	0,0893	-1,42	2,0064	-0,2274	0,0517	0,3222	0,0934	-0,0041	0,0000	0,25	-0,2233	0,0499
3		1,00	0,1765	-0,92	0,8404	-0,1402	0,0197	0,1285	0,1722	0,0043	0,0000	1,00	-0,1445	0,0209
4		2,00	0,3455	0,08	0,0064	0,0288	0,0003	0,0024	0,3299	0,0156	0,0002	4,00	0,0131	0,0002
5		3,00	0,5008	1,08	1,1736	0,1841	0,0339	0,1994	0,4875	0,0133	0,0002	9,00	0,1738	0,0292
6		5,00	0,7881	3,08	9,5064	0,4714	0,2222	1,4534	0,8028	-0,0147	0,0002	25,00	0,4831	0,2363
conteo n	6	sumatoria	11,50	1,90	0,00	17,2085	0,0000	2,7128	1,9003	0,0000	0,0009	39,25	0,0000	0,4277
		promedio	1,92	0,32					0,3167		0,4277			
							señal	conc	error conc		0,4285			
coeficiente de correlacion	r =	0,9990					y ₀	x ₀	Sx ₀		$t_{(n-2)} Sx_0 / \sqrt{m}$		t(95%)	m
cuadrado del coeficiente de correlacion	r ² =	0,9979					STD I	0,0796	0,41	0,07	±	0,12	t(tabla) = 2,78	3
prueba de t para evaluar r	t =	44,045					0,5PPM	0,0903	0,48	0,07	±	0,12	t(tabla) = 2,78	3
pendiente	b =	0,16					1PPM	0,1782	1,04	0,07	±	0,11	t(tabla) = 2,78	3
ordenada	a =	0,01					LDD	0,0591	0,28	0,08	±	0,12	t(tabla) = 2,78	3
error aleatorio en la dirección de y	S _{y,x} =	0,0148												
desviación estándar de la pendiente	S _b =	0,0036												
desviación estándar de la ordenada	S _a =	0,0092												
estimación de Límite de Confianza de la pendiente	L.C.b	0,16	±	0,01	t(tabla) =	2,78								
estimación de Límite de Confianza de la ordenada	L.C.a	0,01	±	0,03	t(tabla) =	2,78								
límite de detección	LDD =	0,06												
							Coeficiente de determinación			R ² =	SC _{débajo regresion}	0,9979		
											SC _{total}			

(Ag 10)

CUADRO 2-21

Edilberto Verde			conc	Abs			SC _{totales}		calculado	residual	SC _{sobre regresion}			SC _{debiro regresion}	
	n		x_i	y_i	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(y_i - \bar{y})$	$(y_i - \bar{y})^2$	$(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	\hat{y}_i	$(y_i - \hat{y}_i)$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$	x_i^2	$(\hat{y}_i - \bar{y})$	$(\hat{y}_i - \bar{y})^2$
	1		0,00	0,0002	-1,92	3,6736	-0,2696	0,0727	0,5168	0,0209	-0,0207	0,0004	0,00	-0,2489	0,0620
	2		0,50	0,0808	-1,42	2,0064	-0,1890	0,0357	0,2678	0,0859	-0,0051	0,0000	0,25	-0,1840	0,0338
	3		1,00	0,1582	-0,92	0,8464	-0,1116	0,0125	0,1023	0,1509	0,0074	0,0001	1,00	-0,1190	0,0142
	4		2,00	0,2996	0,08	0,0064	0,0298	0,0009	0,0025	0,2807	0,0189	0,0004	4,00	0,0108	0,0001
	5		3,00	0,4305	1,08	1,1764	0,1607	0,0258	0,1741	0,4105	0,0200	0,0004	9,00	0,1407	0,0198
	6		5,00	0,6497	3,08	9,5064	0,3799	0,1443	1,1713	0,6702	-0,0205	0,0004	25,00	0,4004	0,1603
conteo n	6	sumatoria	11,50	1,62	0,00	17,2084	0,0000	0,2919	2,2347	1,6193	0,0000	0,0017	39,25	0,0000	0,2902
		promedio	1,92	0,27						0,2699		0,29			
									señal	conc		error conc			
												0,2919			
coeficiente de correlacion	r =		0,9971						y_o	x_o	Sx_o	$t_{(n-2)} Sx_o / \sqrt{m}$		t(95%)	m
cuadrado del coeficiente de correlación	r ² =		0,9942						0,0726	0,40	0,13	± 0,20		t(tabla) = 2,78	3
prueba de t para evaluar r	t =		26,205						0,5PPM	0,0799	0,45	± 0,13		t(tabla) = 2,78	3
pendiente	b =		0,1299						1PPM	0,1578	1,05	± 0,19		t(tabla) = 2,78	3
ordenada	a =		0,0209						LDD	0,0826	0,47	± 0,12		t(tabla) = 2,78	3
error aleatorio en la dirección de y	S_{yx} =		0,0206												
desviación estándar de la pendiente	S_b =		0,005												
desviación estándar de la ordenada	S_a =		0,0127												
estimación de Limite de Confianza de la pendiente	L.C.b		0,13	±	0,01	t(tabla) =	2,78								
estimación de Limite de Confianza de la ordenada	L.C.a		0,02	±	0,04	t(tabla) =	2,78								
limite de detección	LDD =		0,08												
									Coefficiente de determinación		R ² =	SC _{debiro regresion}	0,9942		
												SC _{totales}			

RESUMEN

CUADRO 2-22

Modo Calibración: Lineal Mínimos Cuadrados (LMC)											
		Jun-30	Jul-23	Sep-09	Sep-17	Oct-11	Jun	Sep	Oct-02	Oct-10	Oct-21
		Ag 01	Ag 02	Ag 03	Ag 04	Ag 05	Ag 06	Ag 07	Ag 08	Ag 09	Ag 10
Coeficiente de Determinación	R ²	0,9950	0,9979	0,9948	0,9921	0,9936	0,9946	0,9933	0,9944	0,9944	0,9942
0,50 ppm		0,45 ppm	0,48 ppm	0,47 ppm		0,46 ppm	0,46 ppm	0,45 ppm		0,45 ppm	0,45 ppm
1,00 ppm		1,04 ppm	1,04 ppm	1,06 ppm			1,04 ppm	1,06 ppm	1,05 ppm	1,04 ppm	1,05 ppm
2,00 ppm		2,12 ppm		2,16 ppm	2,16 ppm	2,16 ppm			2,14 ppm	2,14 ppm	
3,00 ppm					3,14 ppm						
STDI (material de referencia)			0,41 ppm		0,34 ppm	0,38 ppm	0,35 ppm	0,36 ppm	0,37 ppm	0,39 ppm	0,40 ppm
LDD(limite de detección teórica)		0.44 ppm	0,28 ppm	0,45 ppm	0,56 ppm	0,50 ppm	0,46 ppm	0,51 ppm	0,47 ppm	0,47 ppm	0,47 ppm
STDI Calculado ug/g			41,00		33,99	37,97	34,99	36,00	37,00	38,97	40,00
Modo Calibración: Concentración Mínimos Cuadrados (CMC)											
Coeficiente de Determinación	R ²	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
0,50 ppm		0,49 ppm	0,51 ppm	0,51 ppm		0,50 ppm	0,49 ppm	0,50 ppm		0,49 ppm	0,49 ppm
1,00 ppm		0,99 ppm	1,01 ppm	1,01 ppm			0,99 ppm	1,00 ppm	1,00 ppm	1,00 ppm	1,00 ppm
2,00 ppm		1,99 ppm		2,01 ppm	1,98 ppm	2,00 ppm			1,99 ppm	2,00 ppm	
3,00 ppm					2,98 ppm						
STDI (material de referencia)			0,44 ppm		0,41 ppm	0,43 ppm	0,40 ppm	0,42 ppm	0,43 ppm	0,42 ppm	0,45 ppm
STDI Calculado ug/g			44,00		40,98	42,97	39,99	41,99	42,99	41,97	45,00
Las columnas (con diferentes fechas) representan las lecturas de concentración de Ag en estándares y Material Certificado (STDI) realizadas											

7. DETERMINACIÓN DE LA PLATA EN CONCENTRADOS DE MINERALES POR ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

7.1 Objetivo

Este método es empleado para la determinación de plata en muestras de minerales y concentrados.

7.2 Fundamento del Método

El método se basa en la espectrofotometría de absorción atómica empleando como fuente de energía una lámpara de cátodo hueco de plata.

7.3 Equipos y Materiales

- Espectrofotómetro de absorción atómica.
- Lámpara de cátodo hueco de plata.
- Balanza analítica.
- Plancha de calentamiento.
- Pipetas volumétricas de 5, 4, 3, 2, y 1 ml.
- Vasos de precipitados de 250 ml.
- Fiolas de 100 ml y 200 ml
- Luna de reloj.

7.4 Reactivos

Todos los reactivos empleados deberán ser del grado para análisis (p.a). El agua empleada deberá ser destilada o desmineralizada (desionizada).

- Estándar de plata de 1000 ppm.
- Acido nítrico concentrado.
- Acido clorhídrico concentrado.
- Peróxido de hidrógeno al 10%

7.5 Procedimiento de la Preparación de la Muestra

1. Pesar 0,50, 1,00 g de muestra preparada a malla 100 en vasos de 250 ml, dependiendo del tipo de muestra analizada.
2. Agregar 15 ml de HCl p.a., 10 ml de HNO₃ y 2 ml de peróxido de hidrógeno al 10%. Tapar el vaso con luna de reloj.
3. Llevar a la plancha, atacar hasta consistencia pastosa y retirar de la plancha.
4. Enfriar, agregar 25 ml de HCl y lavar la tapa y el vaso con H₂O desionizada hasta un volumen de 50 ml.
5. Llevar a la plancha hasta ebullición, por un minuto. Retirar.
6. Enfriar por completo la solución en una bandeja de refrigeración. Filtrar si es necesario empleando papel Whatman N° 40.
7. Enrasar en fiola de 100 ml y agitar la solución.
8. Llevar a lectura en el equipo de Absorción Atómica.

9. Antes de proceder a la lectura en el equipo de absorción atómica se procede a la calibración de éste siguiendo el Manual de Procedimientos del equipo en cuanto al encendido y calibración (según lo indicado en 2.2 que trata sobre el **Funcionamiento de Espectrofotómetro de Absorción Atómica**).
10. Para la calibración se emplea estándares dentro del rango lineal de cada elemento.
11. Para el caso de la plata se trabaja se trabaja con estándares de 0,50, 1,00, 2,00, 3,00 y 5,00 ppm. De plata, preparados según el Manual de Método de Llama para Espectrofotometría de Absorción Atómica GBC partiendo de una solución madre de 1000 ppm de plata.
12. Para la lectura propiamente dicha se emplea un patrón de concentración conocida y un blanco de reactivos.
13. El patrón de concentración conocida es generalmente una muestra que ha sido analizada y chequeada en la empresa y en otros laboratorios.

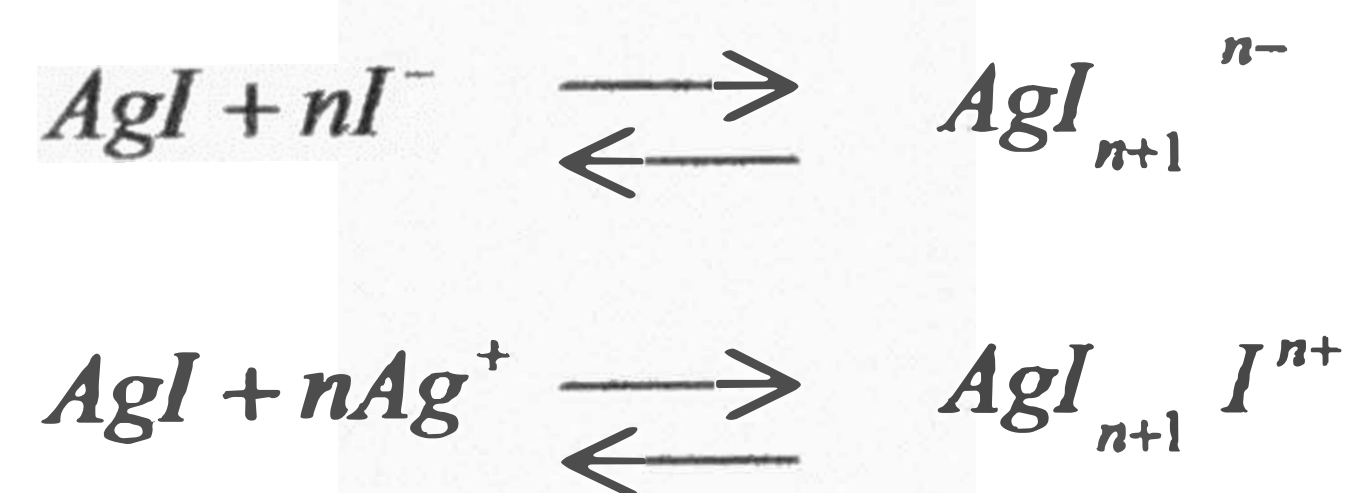
8. DATOS ANALÍTICOS DEL ESTÁNDAR DEL ELEMENTO PLATA

CUADRO 2-23

SILVER		Ag	
		Atomic Wt 107,868	
REAGENTS FOR STANDARDS PREPARATION			
Aqueous: - Silver metal wire 99,99%			
Silver nitrate AR			
Non-aqueous: - Silver 4-cyclohexylbutyrate			
Silver 2-ethylhexanoate			
Preparation of 1000 μ g/ml standard: -			
Dissolve 1,5748g of			
AgNO ₃ in distilled water and dilute to 1 litre to obtain			
1000 μ g/ml Ag			
ATOMIC ABSORPTION			
Lamp current: - 4,0 mA.			
Flame type: - Air-acetylene (oxidizing)			
OPTIMUM			
WAVELENGTH	SLIT WIDTH	WORKING RANGE	SENSITIVITY
nm.	nm.	μ g/ml.	μ g/ml.
328,1	0,5	1,4 - 5,5	0,03
338,3	0,5	2,8 - 11	0,06
INTERFERENCES			
Few interferences reported on air acetylene flame			
FLAME EMISSION			
Wavelength: - 328,1 nm.			
Slit Width: - 0,2 nm.			
Flame type: - Nitrous oxide-acetylene			

9. REACCIONES QUÍMICAS

Los haluros se precipitan por adición de X^- a las soluciones de Ag^+ ; el color e insolubilidad en agua aumentan en el sentido $Cl < Br < I$. El cloruro de plata puede obtenerse en forma de laminillas bastante resistentes que son transparentes a la mayoría de las radiaciones de la región infrarroja y se han empleado como material para celdas. El cloruro y el bromuro de plata son sensibles a la luz y se han estudiado mucho debido a su importancia en la fotografía. En el caso de ligandos monodentados, existen los iones complejos AgL^+ , AgL^{2+} , AgL_3^+ y AgL_4^+ . Las constantes K_1 y K_2 en general son más grandes mientras que K_3 y K_4 son relativamente pequeñas. Como consecuencia, los agentes quelatantes no forman iones simples sino complejos polinucleares. Los complejos más comunes son los que se forman disolviendo $AgCl$ en NH_3 , como por ejemplo, $[Ag(NH_3)_3]^+$, y los $[Ag(CN)_2]^-$ y $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Los haluros de Ag también se disuelven en soluciones con exceso de los iones haluro y de Ag^+ , por ejemplo,



En soluciones que contienen elevadas concentraciones de Cloruro, el Cloruro de Plata forma cloro complejos tales como $AgCl_2^-$ y $AgCl_3^{2-}$.

CAPITULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1.- Contraste estadístico adecuado para ver si el coeficiente de correlación (r) es significativo.

$$\text{Grado libertad (g.l.)} = n - 2 = 6 - 2 = 4$$

Nivel de confianza del 95%.

Se calcula t en base al Cuadro 2-12 (Ag 01):

$$t \text{ calculado} = 28,27 > t \text{ tabulado}_{(4)} = 2,78$$

Referencia (Anexos: Anexo 1, Tabla 1-1).

Si el valor calculado de t es mayor que el valor tabulado, se rechaza la hipótesis nula y se concluye en tal caso que existe una correlación significativa.

2.- Cuánto más próximo esté (r) de 1, es decir, cuanto más acusada se haga la relación lineal, se obtienen valores más grandes de t .

3.- Para todas las tablas el t calculado es mayor que el valor tabulado. La distribución t de student se encuentra en la Tabla 1-1 del Anexo 1. Significa que el coeficiente correlación y la relación lineal es aceptable.

4.- Cuadro N° 2-22 (Cuadro resumen de resultados). En la comparación de la reproducibilidad de resultados entre dos modos de calibración se obtienen mejores resultados con concentraciones mínimos cuadrados (CMC). Con coeficiente de determinación $R^2 = 1,000$ y valores de concentración muy cercanos a los estándares y material de referencia.

5.- Se utiliza el método de ANOVA (análisis de la varianza). Los programas de ANOVA generan valores de R^2 , el coeficiente de determinación:

$$R^2 = \frac{SC_{\text{debida a la regresión}}}{SC_{\text{total}}}$$

SC debida a la regresión = Suma de cuadrados debida a la regresión.

SC total = Suma de cuadrados total.

Muestra que, cuando se mejora el ajuste de mínimos cuadrados de una curva (o línea recta) a los puntos de los datos, el valor de R^2 se aproximará a 1 (o al 100%).

En el caso de la regresión lineal se observará que R^2 es igual a r^2 .

CAPITULO IV

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Conclusiones

- 1.1 Los dos analistas que trabajan con un mismo equipo y siguen un mismo procedimiento obtienen resultados similares:

Ver Cuadro 2-24, es un cuadro comparativo de los parámetros estadísticos de los analistas.

Los valores de t (nos indican si el coeficiente de correlación es realmente significativo) son muy próximos en la mayoría.

El valor de t (cuanto mayor sea) corresponde a una línea con mejores resultados.

- 1.2 La prueba F para la comparación de desviaciones estándares para el analista 1 y analista 2 el F calculado:

Prueba F

F calculado:

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} \geq 1$$
$$F = \frac{0,000402}{0,000401} = 1,004$$

De la Tabla 1-3: $F_{(4,4)} = 9,605$

Numerador: $n_2 - 1 = 5 - 1 = 4$ grados de libertad

Denominador: $n_1 - 1 = 5 - 1 = 4$ grados de libertad

Como $F_{\text{calculado}} = 1,0040$ es $< F_{\text{tabla}} (F_{(4,4)}) = 9,605$

Significa que no hay diferencia entre las dos varianzas muestrales, es decir, las desviaciones estándares son prácticamente iguales entre los dos analistas, indicándome la reproducibilidad de los resultados es significativa

- 1.3 Las fuentes de errores son independientes, si en un laboratorio fluctúa la temperatura puede causar pérdidas de muestra a través de la volatilidad, afectando a la sensibilidad de detectores ópticos, etc.

En una de esas aproximaciones los principios básicos son:

- (1) Los errores sistemáticos no se incluyen en las estimaciones de la incertidumbre, pero se establecen empleando materiales de referencia como es habitual y así se corrigen o eliminan.
- (2) Se toman al menos 10 medidas replicadas sobre muestras auténticas estables y bien caracterizadas o sobre materiales de referencia. (Esto implica nuevamente que las incertidumbres del muestreo no se incluyen en las estimaciones).
- (3) Las incertidumbres se calculan de las desviaciones estándar de las medidas realizadas en condiciones de reproducibilidad internas, es decir, con analistas diferentes, utilizando concentraciones diferentes y en todas las matrices relevantes.

- 1.4 El método ANOVA ayuda a evaluar el grado de acoplamiento de los puntos experimentales, indica que se puede usar otro modo de calibración. En este caso particular se prefiere la concentración de mínimos cuadrados.

Los errores aleatorios ocurren en la dirección y en la señal del instrumento, esto ocurre en el caso de espectrofotómetro de absorción atómica en 1 ó 2%, en cambio los errores que se obtienen con la atomización electrotérmica son de 5 a 6 veces mayores que los de la atomización con llama, porque se tienen valores en el orden de 0,002 a 0,01 ng/ml (2×10^{-6} a 1×10^{-5} ppm), en cambio la AAS se encuentra en el intervalo de 1 a 20 $\frac{ng}{l}$ ó 0,001 a 0,020 ppm.

2. Recomendaciones

- 2.1 La frecuencia de revisión del desempeño de los analistas mediante el tratamiento estadístico desarrollado, debe llevarse a cabo periódicamente (mensualmente). Pero siempre se estará evaluando en cada corrida con su estándar y la muestra de referencia, que este en su rango de valor.
- 2.2 Se recomienda un aire acondicionado para evitar el polvo y vapores de ácido que puedan dañar al equipo de Espectrofotómetro de Absorción Atómica, hacer un blanco de reactivos para verificar si existe contaminación en los reactivos; además, tener un pozo a tierra, para evitar descargas que dañen al equipo, y un estabilizador para regular el voltaje.

El operador debe usar gafas contra los rayos ultravioleta, y máscara antigas en caso de soluciones cianuradas.

CUADRO COMPARATIVO DE LOS PARÁMETROS ESTADÍSTICOS DE LOS ANALISTAS

CUADRO 2-24

		Analista 1					Analista 2					
		Ag 01	Ag 02	Ag 03	Ag 04	Ag 05	Ag 06	Ag 07	Ag 08	Ag 09	Ag 10	
Coeficiente de Correlación	r	0,9975	0,9990	0,9974	0,9960	0,9968	0,9973	0,9966	0,9972	0,9972	0,9971	
Cuadrado del Coeficiente de Correlación	r ²	0,9950	0,9979	0,9948	0,9921	0,9936	0,9946	0,9933	0,9944	0,9944	0,9942	
Prueba de t para evaluar r	t	28,27	44,05	27,61	22,35	24,86	27,17	24,32	26,75	26,72	26,21	
Pendiente	b	0,12	0,16	0,13	0,14	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12	0,13	
Ordenada	a	0,02	0,01	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	
Error aleatorio en la dirección de y	S _{y/x}	0,0172	0,0148	0,0202	0,0261	0,0218	0,0187	0,0228	0,0195	0,0187	0,0206	
Desviación estándar de la pendiente	S _b	0,0041	0,0036	0,0049	0,0063	0,0053	0,0045	0,0055	0,0047	0,0045	0,005	
Desviación estándar de la ordenada	S _a	0,0106	0,0092	0,0124	0,0161	0,0135	0,0115	0,0141	0,0120	0,0115	0,0127	
		S1					S2					
promedio error en la señal (desviación estándar)	S _{y/x}	0,0200	de Analista 1				0,0201	de Analista 2				
varianza	S _{y/x} ²	0,000401	de Analista 1				0,000402	de Analista 2				
prueba F calculado		1,0040										
F de tabla al nivel de significación 0,05	F _(4,4) =	9,605										
F calculado = 1,0040 es < Ftabla = 9,605 significa que no hay diferencia entre las dos varianzas muestrales.												

BIBLIOGRAFÍA

1. <http://cu-www.upr.clu.edu/~inieves/tratest.htm>
2. <http://depa.pquim.unam.mx/~sotamendi/Exactitud/Exactitud%20de%20la%20medicion/Exactitud%20de%20la%20medicion1.html>
3. <http://www.cortland.edu/flteach/stats/glos-sp.html#Desviación>
4. http://www.webdelaespalda.org/asp_kovacs/glosariocie.asp#p
5. <http://www.gro.itesm.mx/~hguerrer/medest01.htm#Sesgo>
6. http://www.uoc.edu/in3/emath/docs/Estad_Descriptiva.pdf
7. <http://www.gro.itesm.mx/~hguerrer/medest01.htm#Medianadna>
8. <http://depa.pquim.unam.mx/~sotamendi/Precision/Precision%20de%20la%20medicion/Incertidumbre%20de%20la%20medicion.html>
9. <http://www.gro.itesm.mx/~hguerrer/medest01.htm#Varianzadna>
10. M. Valcárcel A Ríos. LA CALIDAD EN LOS LABORATORIOS ANALÍTICOS. EDITORIAL REVERTÉ, S.A. , 1992.
11. SKOOG, HOLLER, NIEMAN. PRINCIPIOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL. MC GRAW-HILL / INTERAMERICANA DE ESPAÑA S.A. 2001. Quinta edición en español.
12. SKOOG, WEST Y HOLLER. QUÍMICA ANALÍTICA. MC GRAW- HILL/ INTERAMERICANA DE MÉXICO, S.A. de C.V. 1995. Segunda edición en español.

13. Guillermo Ramis Ramos y M^o Celia García Álvarez-Coque. Quimiometría. EDITORIAL SÍNTESIS. S.A. Valle Hermoso, 34-28015 Madrid.
14. FLAME METHODS MANUAL FOR ATOMIC ABSORPTION, GBC. Published in Australia by GBC Scientific Equipment. Pty Ltd, 1996.
15. GBC AVANTA Σ. ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETER OPERATION MANUAL. Published in Australia by GBC Scientific Equipment. Pty Ltd, 1996.
16. CCRMP (Canadian Certified Reference Materials Project) CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratories. Certificate of Analysis. First Issued: November 1996, Last Revision: August 1997, CZN-3, Zinc Concentrate Reference Material. Canadá.
17. J. RAMÓN DEL PERÚ S.A.C.
18. F.A. Cotton y G. Wilkinson. Química Inorgánica Básica. EDITORIAL LIMUSA SA. De C.V. Tercera reimpresión: 1986.