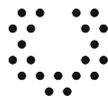


Aplicaciones y generalidades de un espectrofotómetro de absorción atómica AA-700 de Shimadzu



Isabel Cristina Castellanos Cuéllar
Javier Ricardo Velandia Cabra
Miguel Ángel González Curbelo
Diana Angélica Varela Martínez
Eduardo Ramírez Valencia



ean®

Ediciones

Catalogación en la fuente: Biblioteca Universidad EAN

Castellanos Cuéllar, Isabel Cristina
Aplicaciones y generalidades de un espectrofotómetro de absorción atómica AA-700 de Shimadzu / Isabel Cristina Castellanos Cuéllar, Javier Ricardo Velandia Cabra, Miguel Ángel González Curbelo, Diana Angélica Varela Martínez, Eduardo Ramírez Valencia.
Descripción: 1a edición / Bogotá: Universidad EAN, 2018
79 páginas

9789587565959 (Electrónico 2018)

1. Espectrofotometría 2. Espectroscopia de absorción atómica
3. Análisis espectral 4. Instrumentos científicos 4. Química analítica

I. Velandia Cabra, Javier Ricardo II. González Curbelo, Miguel Ángel
III. Varela Martínez, Diana Angélica IV. Ramírez Valencia, Eduardo

543.55 CDD23

Edición

Gerencia de Investigaciones

Gerente de Investigaciones

H. Mauricio Diez Silva

Coordinadora de Publicaciones

Laura Cediél Fresneda

Revisor de estilo

Juan Carlos Velásquez

Diagramación y finalización

María Eugenia Mila

Diseño de carátula

Cesar Augusto Rubiano Moreno

Publicado por Ediciones EAN, 2018.

Todos los derechos reservados.

ISBNe: 9789587565959

©Universidad EAN, El Nogal: Cl. 79 No. 11 - 45. Bogotá D.C., Colombia, Suramérica, 2018
Prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin autorización de la Universidad EAN®

©UNIVERSIDAD EAN: SNIES 2812 | Personería Jurídica Res. n°. 2898 del Minjusticia - 16/05/69| Vigilada Mineducación. CONACREDITACIÓN INSTITUCIONAL DE ALTA CALIDAD, Res. N° 29499 del Mineducación 29/12/17, vigencia 28/12/21

Producido en Colombia.

CONTENIDO

Resumen.....	5
Palabras clave.....	5
Introducción.....	7
1. Radicación al elemento vaporizado.....	11
2. El sistema óptico detector.....	13
3. Operaciones básicas con el instrumento.....	17
3.1 Precauciones antes de realizar el encendido del Equipo.....	17
3.2 Verificación de los gases uy las presiones.....	20
3.3 Encendido secuencial del equipo.....	21
4. Encendido del equipo.....	25
4.1 Conexión con el software wizaard.....	28
4.2 Configuración de parámetros (Edit parameters).....	30
4.3 Verificación de la longitud de onda.....	42
4.4 Lectura curva de calibración.....	43
5. Modo horno de grafito.....	45
5.1 Configuración de parámetros (Edit parameters).....	51
5.2 Verificación de la longitud de onda.....	57
5.3 Ajuste del equipo de inyección de muestra en el tubo de grafito.....	57
5.4 Preparación de estándares y curva de calibración.....	60
6. Consideraciones en los análisis por espectroscopia de absorción atómica.....	65

7. Aplicaciones analíticas del equipo de absorción Atómica.....	73
7.1 Ejemplo aplicado de cuantificación en modo llama. Cuantificación de zinc en agua por espectrometría de absorción.....	74
7.2 Medición de cobre en agua por espectrometría de absorción atómica en modo horno de grafito.....	76
Referencias bibliográficas.....	79

Resumen

La espectroscopia de absorción atómica (AAS) es una técnica analítica eficiente y precisa para el análisis de elementos trazas, siendo capaz de determinar concentraciones en la escala de partes por billón ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) en una muestra. Por lo menos 70 elementos diferentes pueden ser cuantificados con el uso de esta técnica instrumental con excelentes resultados aún en matrices complejas como suelos, agua o alimentos, entre otros.

El Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad EAN cuenta con un espectrofotómetro de absorción atómica AA-7000 de la casa comercial Shimadzu, para estar a la vanguardia de la tecnología y del conocimiento investigativo en lo que a técnicas de análisis instrumental se refiere.

Este documento busca reunir conceptos teóricos y técnicos de la espectrometría de absorción atómica, aplicaciones y generalidades que están detrás del funcionamiento y la operación del instrumento para y brindar herramientas al usuario y garantizar un uso adecuado del mismo.

El equipo AA7000 opera en modo llama y en modo horno de grafito. Las diferencias y ventajas que ofrece cada forma de operación, así como la conexión al software para adquisición de los datos, programación de curvas de calibración y procesamiento de datos son las temáticas desarrolladas en el texto, finalmente, las aplicaciones y consideraciones que se deben tener en cuenta al realizar algún análisis en el instrumento.

Palabras clave

Espectrómetro, espectrometría de absorción atómica, longitud de onda, frecuencia, espectro electromagnético, Ley de Lambert-Beer: digestión ácida de muestras.

Introducción

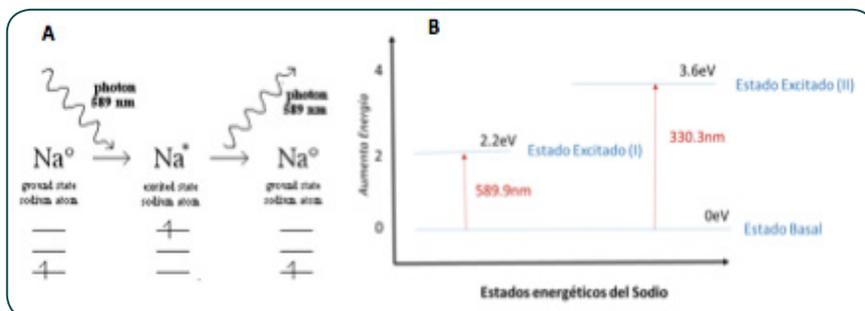
La energía se transforma y se transmite. La transferencia o el movimiento de energía se lleva a cabo por las ondas (en física, una onda (del latín unda) consiste en la propagación de una perturbación de alguna propiedad, implicando un transporte de energía sin transporte de materia.). En el universo existen diferentes tipos de ondas que se diferencian por la cantidad de energía que transportan, los conjuntos de ondas se relacionan en lo que conocemos como Espectro electromagnético. El espectro electromagnético se extiende desde la radiación de menor longitud de onda, como los rayos cósmicos, rayos gamma y los rayos X, pasando por la radiación ultravioleta, la luz visible y la radiación infrarroja, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio (Skoog, 1985).

Por encima de la frecuencia de las radiaciones infrarrojas se encuentra lo que comúnmente es llamado luz, un tipo especial de radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 0,4 a 0,8 micrómetros. Este es el rango en el que el sol y las estrellas similares emiten la mayor parte de su radiación.

En términos generales todos los fenómenos de la naturaleza requieren un consumo o emisión de energía para su ocurrencia, tanto los fenómenos macroscópicos como los microscópicos y los fenómenos a nivel atómico en el cual enfatizaremos en esta introducción.

Todos los átomos pueden ser clasificados entre los que tienen baja energía y los que tienen alta energía. El estado que posee baja energía es llamado estado basal y el que posee mayor energía estado excitado como se esquematiza en la figura 1B para el átomo de sodio (Schrenk, 1963).

Figura 1. A Esquema estado de excitación. (I). B Esquema de los dos posibles estados energéticos del sodio.



Fuente. Adaptado de Photochemistry, 2007.

Un átomo en estado basal absorbe energía desde una fuente externa para pasar a un estado energético de mayor energía; el estado excitado. Por ejemplo; el sodio puede tener dos estados excitados por la absorción de 2.2eV y 3.6eV (El electrónvoltio (símbolo eV) es una unidad de energía. Por definición es la cantidad de energía ganada (o perdida) por la carga de un electrón a través de una diferencia de potencial de 1 voltio. (1 joule por coulomb, 1 J/C multiplicado por la carga del electrón $1.6 \times 10^{-19} \text{C} = 1 \text{eV}$ ($1.6 \times 10^{-19} \text{J}$)) respectivamente desde el estado basal, Figura 1. Cuando 2.2eV de energía son suministrados el átomo de sodio en el estado basal se mueve al primer estado excitado (I) y cuando absorbe 3.6eV se mueve al segundo estado excitado (II).

La energía suministrada (2.2eV y 3.6eV) corresponde a la radiación de 589.9nm y 330.3nm respectivamente. Es importante precisar que, en el estado basal, solamente la luz de estas longitudes de onda (589.9nm y 330,3nm para el caso del sodio) son absorbidas por el elemento no otras (Slavin, 1978).

Para lograr irradiar la muestra con la energía de esta longitud de onda, los espectrómetros de absorción atómica cuentan con lámparas de cátodo hueco que contienen el elemento a analizar. El material de la lámpara es excitado energéticamente para que emita radiación

cuando los átomos vuelven al estado basal; esta radiación emitida por los átomos de la lámpara será la absorbida por los átomos de la muestra a analizar. Si no hay absorción por parte de la muestra significará que no hay átomos del mismo elemento presente en la lámpara.

En este orden de ideas el análisis de absorción atómica se basa en la capacidad de los átomos para absorber radiación en bandas estrechas de longitud de onda específicas (λ_{esp}) para cada elemento. Esta absorción se logra introduciendo una solución del elemento en una llama controlada y pasando la energía específica del elemento a analizar con una fuente de luz radiante a través de esta llama a un sistema de detección y lectura (Van Loon, 1980).

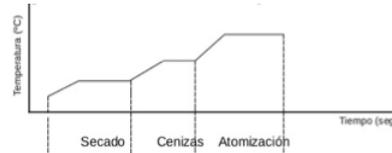
La aplicación práctica de la absorción atómica está en la identificación y en la cuantificación de diferentes elementos metálicos en solución. El análisis cuantitativo implica analizar con el instrumento soluciones estándar de concentración conocida, para posteriormente analizar la muestra de concentración desconocida de modo que su concentración esté ubicada dentro de los límites de la curva de calibración para así interpolar su concentración por medición en el instrumento. Esta medición permite calcular fácilmente la concentración de 77 elementos diferentes desde la solución original. Para el análisis por AA, como su nombre lo indica, las partículas deben ser atomizadas con el fin de realizar el análisis. Después de que el compuesto ha sido atomizado, una fuente de radiación produce ondas que pasan a través de la sustancia y son recibidas por el detector. Este proceso puede ser esquematizado en tres pasos secuenciales que son esenciales en la medición:

- A. Atomización
- B. Radiación al elemento vaporizado
- C. Detección de la absorción

La atomización se puede llevar a cabo en un atomizador de llama o en horno de grafito a continuación una tabla comparativa para exponer las dos técnicas:

Tabla 1. Cuadro comparativo de generalidades de espectrometría de absorción atómica en modo llama y horno de grafito.

Atomización de llama (F-AAS)	Horno de grafito (GF-AAS)
Utiliza llama para la atomización de la muestra.	Utiliza un horno de grafito con calentamiento eléctrico para la atomización.
La solución de la muestra queda nebulizada mediante un flujo de gas oxidante (por ejemplo, mediante fusión con peróxidos o por digestión ácida) posteriormente es mezclado con un gas combustible, el flujo de gas transporta la muestra al contacto con la llama que produce la atomización.	Se utiliza un tubo de grafito como medio de atomización. La muestra es colocada en este tubo y calentada por el paso de una corriente eléctrica por el horno, la temperatura aumenta para realizar el proceso en un tiempo mayor que el de llama.
La cantidad de átomos que se encuentran en la llama es constante una vez alcanzado el equilibrio.	Los átomos formados por una sola vez en corto tiempo.
Los gases producidos en la combustión arrastran los átomos producidos en la misma, por lo que su estancia en el haz de radiación es muy corta.	Es posible suprimir el paso de gas, por lo que los átomos formados permanecen más tiempo en el haz.
Los elementos contenidos en el spray que llegan al quemador no son convertidos eficientemente en átomos libres, pues el tiempo del proceso es muy corto en la llama.	Se dispone de más tiempo y de una forma más eficiente de transferir energía térmica a la muestra, lo que permite la formación de átomos de manera completa.
Los rangos de detección son del orden de los ppm.	Los rangos de detección, en la mayoría de los casos, es de ppb, lo que hace que el equipo sea más sensible
En la desolvatación en el que se evapora el disolvente hasta producir un aerosol molecular sólido finamente dividido. Luego la disociación de la mayoría de estas moléculas produce un gas atómico.	El calentamiento del horno se hace por medio de una fuente de poder eléctrica controlada por un microprocesador. Se sigue siempre un programa de temperatura programada.



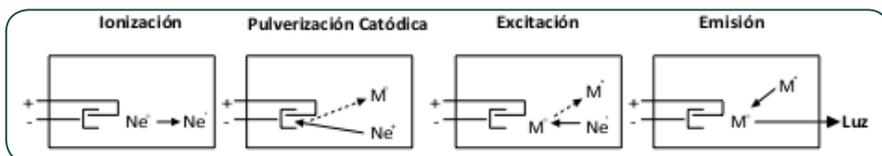
Fuente. Adaptado de Skoog, 1985 y Welz, 1983.

Radicación al elemento vaporizado

1.

La fuente de radiación más comúnmente usada es la lámpara de cátodo hueco. Este contiene un ánodo de tungsteno y un cátodo hueco cilíndrico hecho del elemento a determinar. Ellos se sellan en un tubo de vidrio de un gas inerte, por ejemplo, neón o argón. La ionización de algunos átomos de este gas inerte se produce aplicando una diferencia de potencial de aprox. 300-400V entre el ánodo y el cátodo. Estos iones gaseosos bombardean el cátodo y expulsan átomos metálicos del cátodo en un proceso llamado pulverización catódica. Algunos átomos pulverizados están en estado excitado y emiten radiación característica del metal cuando caen al estado fundamental como se esquematiza en la figura 2. Por ejemplo: una lámpara que contiene plomo emite luz desde átomos excitados de plomo ($Pb^* \rightarrow Pb + h\nu$) en una mezcla de longitudes de onda que pueden ser absorbidos por los átomos de plomo de nuestra muestra.

Figura 2. Esquema del proceso de emisión de una lámpara de cátodo hueco con neón como gas inerte y cátodo metálico M.



Fuente. Adaptada de Light source for atomic absorption, 2010.

El sistema óptico detector

2.

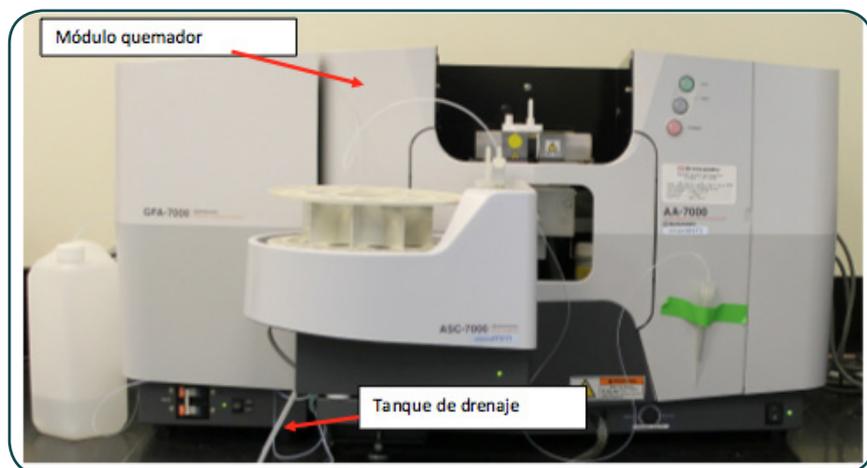
El sistema óptico consiste, básicamente, en un monocromador utilizado para seleccionar la longitud de onda específica de la luz de interés, es decir, la línea espectral, que es absorbida por la muestra, además de encargarse de excluir otras longitudes de onda. La selección de la luz específica permite la determinación del elemento seleccionado en presencia de otros. La luz seleccionada por el monocromador se dirige a un detector que es típicamente un tubo fotomultiplicador. Esto produce una señal eléctrica proporcional a la intensidad de la luz (Ebdon L, 2006).

El espectrómetro AA-7000 incorpora la nueva óptica de doble haz 3D. El sistema óptico ha sido diseñado para producir su máximo rendimiento para cada método de medición a través de un ajuste óptimo del haz de luz y del filtro digital del haz de luz, y mediante el uso de componentes ópticos que restringen las pérdidas de luz.

Este equipo permite la identificación y determinación de niveles traza de una gran variedad de compuestos químicos orgánicos e inorgánicos y elementos para diferentes aplicaciones en el campo de la docencia y la investigación. Las aplicaciones de esta técnica son muy variadas, siendo una técnica bastante versátil para análisis de cualquier tipo de compuesto (detección universal). En la industria es altamente utilizada en el análisis elemental de semiconductores, biosensores, cadenas poliméricas complejas, fármacos, productos de síntesis química, análisis forense, contaminación medioambiental, perfumes, etc. Además, los avances en la instrumentación han permitido que

esta técnica se acople a otras técnicas de separación, como la GC, convirtiéndola en una herramienta bastante poderosa para hacer análisis cualitativos y cuantitativos. Por la ventaja que se tiene con la GC, dado que los analitos son separados en fase gaseosa, los espectrómetros de masas se han acoplado fácilmente a los cromatógrafos de gases, por lo que se pueden analizar todo tipo de analito que sea susceptible de pasar a fase vapor e ionizarse sin descomponerse.

Figura 3. Espectrómetro de absorción atómica AA7000 de Shimadzu.
Precauciones para el uso del equipo.



Fuente. Elaboración propia.

En términos generales la operación del equipo es una actividad segura, sin embargo, es imprescindible que se tengan en cuenta las siguientes precauciones para evitar comprometer la seguridad del equipo:

- Evitar el contacto de rostro y manos con el módulo del quemador.
- No mirar desde arriba el compartimiento del quemador ni manipularlo con la mano.

La llama de óxido nítrico-Acetileno alcanza hasta 40 cm por encima de la tapa del instrumento. Para prevenir accidentes por algún descuido, siempre se debe ajustar la chimenea y cerrar la protección de llama antes de la ignición.

- Chequear que todas las partes estén correctamente equipadas antes de la ignición (ver la sección quemador llama).
- Verifique que el tanque de drenado contenga agua antes de la ignición.
- No remueva el nebulizador, ni el tubo de drenado o la cabeza del quemador durante la combustión.
- No toque la chimenea o la cabeza del quemador durante la ignición. Usted podría quemarse.
- No toque la chimenea o la cabeza del quemador por lo menos hasta 30 minutos después de que la llama se haya extinguido. Usted podría quemarse.
- No toque la lámpara mientras esta esté caliente. Usted podría quemarse.

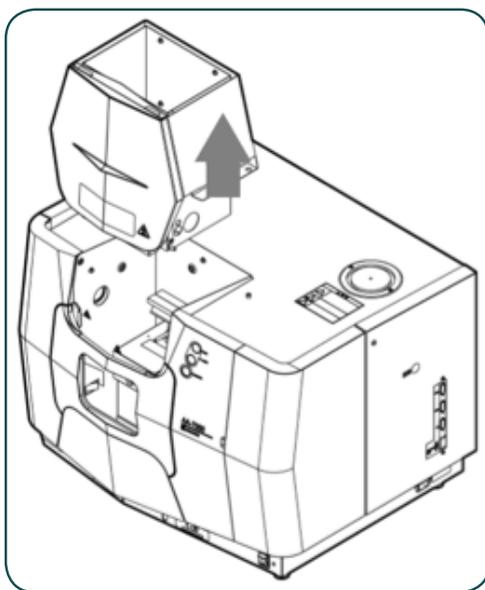
Operaciones básicas con el instrumento

3.

3.1 Precauciones antes de realizar el encendido del equipo

- A. Retirar la campana superior de la chimenea del equipo como lo muestra la imagen. Si el análisis es en modo Horno de Grafito únicamente.

Figura 4. Chimenea del instrumento para analisis en modo llama.

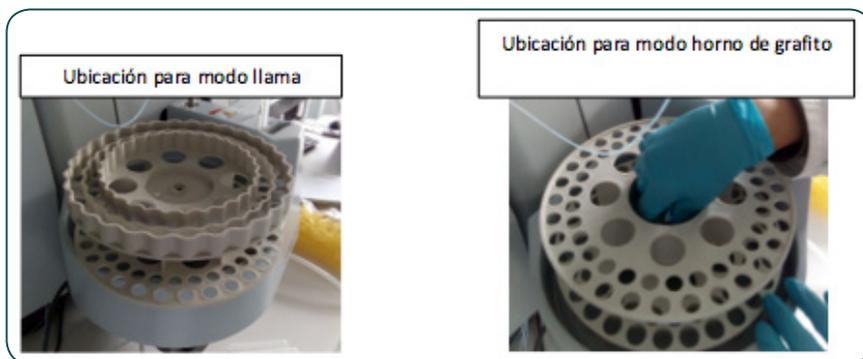


Fuente. Tomado de Shimadzu 2012.

- B. Ubicar el portamuestras del automuestreador con el borde sobresaliente hacia arriba si el análisis a realizar es en modo Horno de grafito e invertido si es en modo llama.

El soporte en la base del automuestreador siguiendo la guía (orificio en la base metálica, protuberancia en la parte central inferior del carrucel). Ajuste el carrucel, con la ayuda del tornillo central que se muestra en la figura, para mayor fijación.

Figura 5. Detalles del automuestreador. Operación en modo llama y en horno de grafito.



Fuente. Elaboración propia.

- C. Encender la campana del extractor, el interruptor se encuentra ubicado detrás del estante (imagen abajo).
- D. Verificar que el sistema de drenaje contenga agua.
Puede retirar la tapa frontal del equipo como lo muestra la figura.
- E. Retirar la tapa del recipiente del drenaje (ver figura 6) para ubicar el sensor por encima del nivel del agua. Con ayuda de un frasco lavador adicione agua hasta el desprendimiento de salida hacia el taque contenedor.

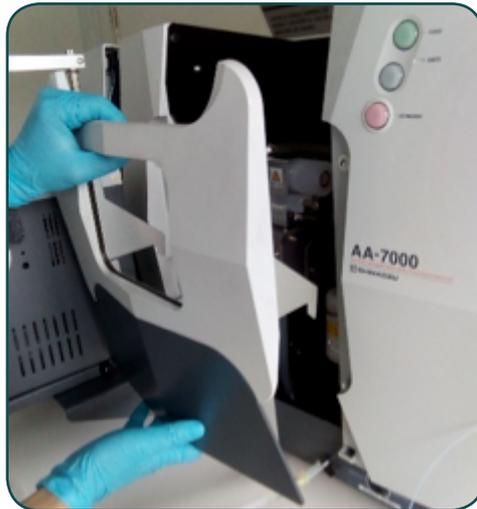
Figura 6. Interruptor del sistema de extracción.



Fuente. Elaboración propia.

F. Tape nuevamente el recipiente de drenaje.

Figura 7. Detalle de la tapa frontal para tener acceso al recipiente de drenaje.



Fuente. Elaboración propia.

Figura 8. Llenado del recipiente de drenaje. Verificar que haya rebose del líquido.



Fuente. Elaboración propia.

G. Verificar que el tanque de lavado (Rinse bottle) se encuentre lleno. Adicionar agua suficiente hasta observar que rebose.

Figura 9. Botella de líquido de lavado.



Fuente. Elaboración propia.

3.2 Verificación de los gases y las presiones

Cuando se realiza la atomización usando horno de grafito solo se emplea Argón como gas de purga.

Abra la salida de gas Argón con la perilla roja ubicada detrás del equipo como lo muestra la figura, el flujo de argón debe estar disponible durante todo el análisis para operar en modo Horno de grafito. La presión querida ya se encuentra ajustada por el regulador del sistema.

Para atomización usando modo llama se emplea Acetileno y Oxido nitroso (N_2O) como combustible. Y siempre, en ambos casos, se emplea aire como gas soporte. Tenga en cuenta abrir las llaves de los gases requeridos según el elemento a analizar.

Figura 10. Reguladores de cada uno de los gases empleados.



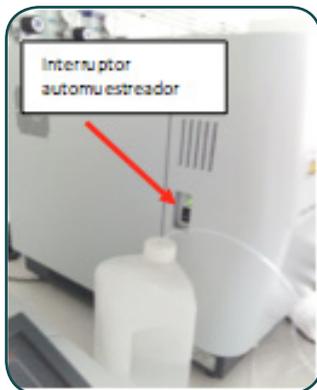
Fuente. Elaboración propia.

El software del equipo tiene una tabla en la que se recomienda la mezcla de gases a emplear dependiendo del elemento que se desea analizar.

3.3 Encendido secuencial del equipo

A. Encender el interruptor del automuestreador ASC-7000 si se va a emplear. Este se encuentra ubicado en la parte izquierda media como lo muestra la figura.

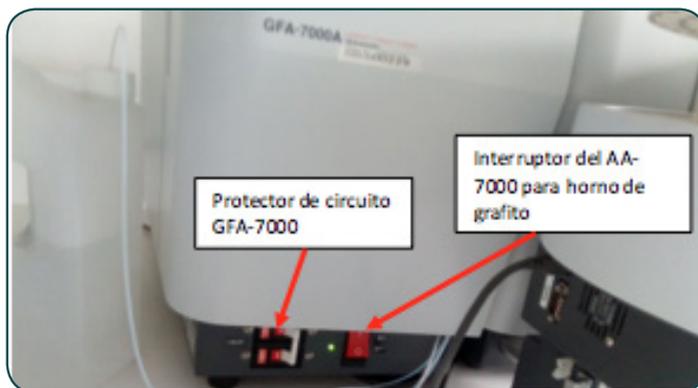
Figura 11. Posición del interruptor del automuestreador ASC-7000.



Fuente. Elaboración propia.

B. Si va a operar con el horno de grafito, encienda el interruptor del módulo y el protector de circuito GFA-7000 en posición ON.

Figura 12. Interruptor del automuestreador ASC-7000.



Fuente. Elaboración propia.

C. Encender el interruptor del espectrómetro ubicado en la parte frontal inferior derecha.

Figura 13. Posición del interruptor del espectrofotómetro.



Fuente. Elaboración propia.

- D. Ubique la lámpara del elemento que se va a analizar en el carrusel de lámparas teniendo siempre la precaución de usar guantes de nitrilo y manipulándola únicamente de la base metálica para evitar daños.
- E. Abra el compartimiento derecho del equipo donde encontrará el carrusel para las lámparas.
- F. Desacople el seguro de rosca blanco de la base de una de las lámparas.
- G. Retire cuidadosamente haciendo fuerza hacia arriba después de desacoplar completamente el seguro.
- H. Para ubicar la nueva lámpara posiciónela en el mismo lugar de la anterior teniendo en cuenta la posición del pin guía en la base de la lámpara para hacerle coincidir con la entrada de los terminales en la base del carrusel.

Modo llama

Los gases combustibles con que opera este equipo son gases explosivos. Se recomienda siempre encender la campana de extracción del instrumento antes de iniciar cualquier labor y contar con todas las normas de seguridad pertinentes.

Ubicar el botón IGNITE, el botón PURGUE y el botón EXTINGUISH se encuentran ubicados en la parte frontal superior derecha del equipo, la llave de selección BURNER SELECT (AIR-C₂H₂----N₂O-C₂H₂) se ubica en la parte frontal inferior derecha.

Encendido del equipo

4.

A. Encender el ASC desde el interruptor del automuestreador.

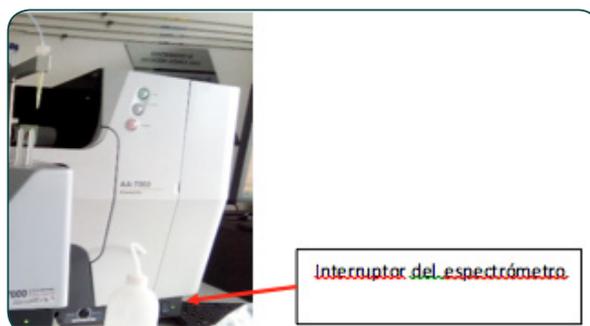
Figura 14. Posición del interruptor del automuestreador para modo llama.



Fuente. Elaboración propia.

B. Encender el interruptor del espectrómetro ubicado en la parte frontal inferior derecha.

Figura 15. Posición del interruptor del espectrofotómetro.



Fuente. Elaboración propia.

C. Ubique el automuestreador en la posición izquierda para operar en modo llama. Para ello gire el seguro metálico ubicado en la parte inferior izquierda del módulo del automuestreador como se observa en la imagen A, luego presione el tope metálico ubicado a la derecha del módulo del automuestreador como se muestra en la imagen B movilice el módulo hasta el máximo tope izquierdo como lo muestra la figura C y gire nuevamente el seguro inferior izquierdo para asegurar el módulo.

Figura 16. Detalles de ajuste de la posición del automuestreador ASC para



Fuente. Elaboración propia.

D. Se requiere cambiar la punta para operar en modo llama. Para ello retire la manguera y punta amarilla del soporte y ubique la punta blanca adecuada para modo llama en el soporte del automuestreador. El extremo de la manguera debe conectarse a la entrada del nebulizador en como se muestra en la figura C. Asegure la manguera ajustando la tapa rosca de la entrada.

Figura 17. Detalles del ajuste de la manguera de succión de muestra en modo llama.



Fuente. Elaboración propia.

E. Ubicar la chimenea en la zona del quemador. El equipo no puede operarse en modo llama si no tiene la chimenea en su lugar.

Figura 18. Posición del interruptor del espectrofotómetro.



Fuente. Elaboración propia.

F. Ubicar la muestra en un tubo plástico de 10mL como lo muestra la figura y ponerla en la bandeja del automuestreador teniendo en cuenta el número de la posición.

Figura 19. Detalle de tubo para Muestra y posición en el automuestreador.



Fuente. Elaboración propia.

4.1 Conexión con el software wizard

A. Iniciar el software WizAAd con el icono.

Figura 20. Icono del software WizAAd para la operación del AA7000 de Shimadzu.



Fuente. Elaboración propia.

B. En el cuadro de diálogo digitar Login ID: Admin, y sin contraseña de ingreso. Seleccionar [OK].

Figura 21. Cuadro de diálogo inicial del software WizAAd.



Fuente. Elaboración propia.

C. Seleccionar la opción [Operation] en la barra de herramientas izquierda de la ventana emergente del WizAAd y clic en el icono principal.

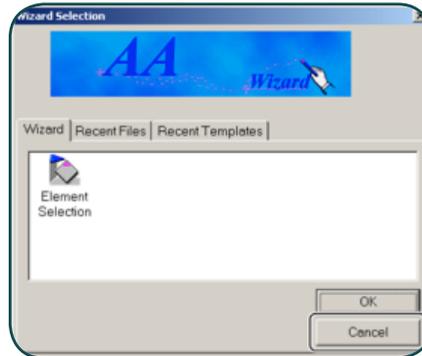
Figura 22. Interfaz de operación inicial del software.



Fuente. Elaboración propia.

D. Aparece un cuadro de diálogo [WizAArd Selection] ubicarlo en la pestaña Wizard de clic sobre el icono Element Selection y de [OK]. (imagen izquierda).

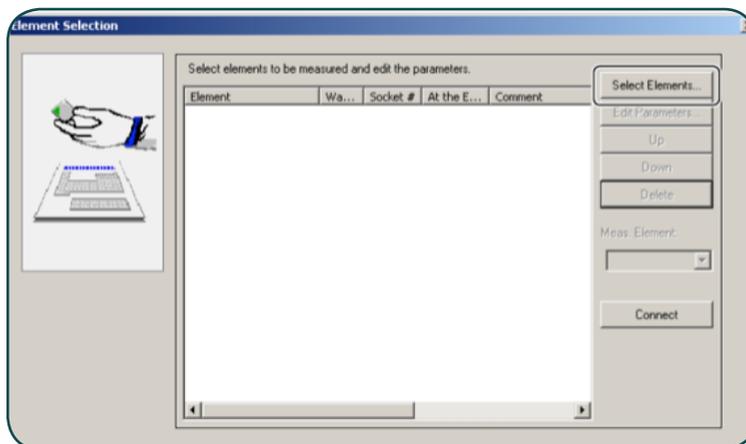
Figura 23. Icono del software WizAArd para la operación del AA7000 de Shimadzu.



Fuente. Elaboración propia.

E. Aparece una ventana emergente de la imagen derecha. Seleccione el icono [Select Element] y el elemento a analizar (ejemplo: Zn).

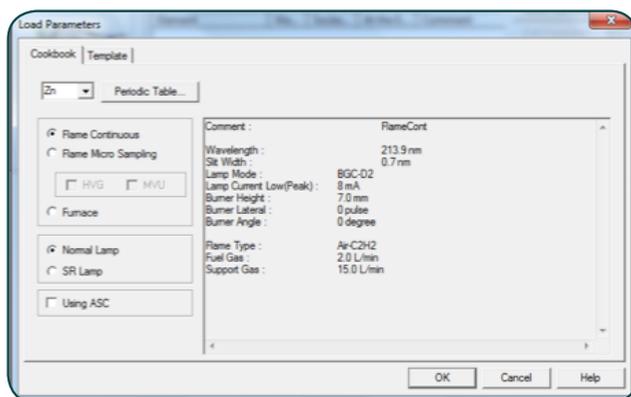
Figura 24. Cuadro de diálogo para la selección del elemento que se va a analizar.



Fuente. Elaboración propia.

F. En la ventana de parámetros (imagen a la derecha), seleccionar el modo de análisis en [Flame Continuous], y la seleccionar el uso del automuestreador [Using ASC].

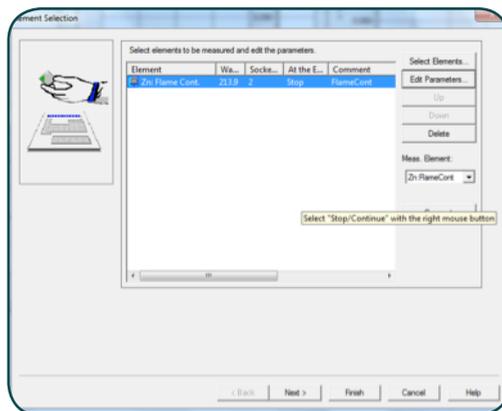
Figura 25. Cuadro de diálogo con las opciones para modificar el método de análisis.



Fuente. Elaboración propia.

4.2 Configuración de parámetros [Edit Parameters]

Figura 26. Cuadro de diálogo con las opciones para modificar el método de análisis.



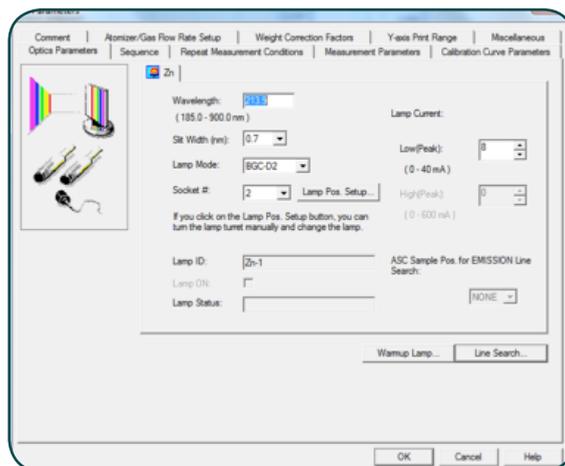
Fuente. Elaboración propia.

En la siguiente ventana: Seleccione la opción en [Edit Parameters] para terminar de ajustar los parámetros de adquisición.

Edición parámetros ópticos

- Seleccionar la pestaña de [Optics Parameters]. En esta ventana se encuentran los parámetros por defecto para realizar el análisis de Zn (elemento seleccionado).
- Para verificar la posición de la lámpara de clic en [Lamp Pos Setup] verifique físicamente la posición de la lámpara en el compartimiento derecho del equipo como lo muestra la imagen abriendo la compuerta.

Figura 27. Cuadro de diálogo con los parámetros ópticos a modificar en los análisis.



Fuente. Elaboración propia.

- El carrusel de lámparas se encuentra a la parte derecha del instrumento. Si la lámpara del metal que desea analizar no se encuentra instalada, retire una de las lámparas e instale la del metal que se va a analizar. Manipule las lámparas desde la parte metálica únicamente. La lámpara tiene una rosca que la asegura a la base y está sujeta a presión.

Figura 28. Detalle del carrusel de lámparas del espectrómetro.



Fuente. Elaboración propia.

D. Tener mucho cuidado con la forma en que se ajusta la lámpara haciendo que coincidan los pines con los de la base.

Figura 29. Detalle del carrusel de lámparas del espectrómetro.



Fuente. Elaboración propia.

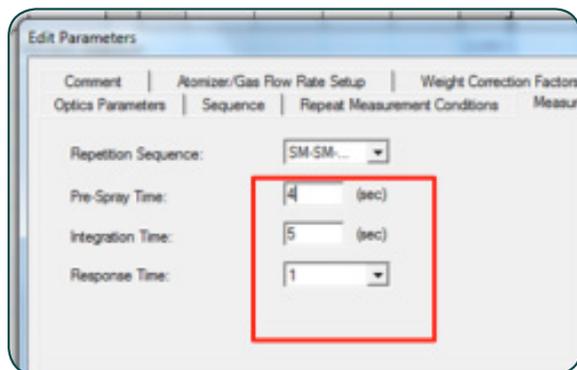
E. Seleccionar la posición de la lámpara en el elemento a analizar. Continuar con la edición de parámetros en la pestaña ASC Parameters, de lo contrario cambie la posición en el campo de la ventana.

Edición de parámetros para tiempos de inicio de lectura

En la pestaña [Measurement Parameters] puede configurar el tiempo de espera de la nebulización para dar paso a la muestra, desde el contenedor hasta la llama e inicio de la lectura de la absorbancia en el campo [Pre-spray time], en el campo [Integration Time] usted puede configurar el tiempo de lectura de absorbancia para la integración, para estos dos campos los valores recomendados de Pre-spray time e Integration Time son 3 y 5 respectivamente.

Es importante que tenga en cuenta que el valor de Pre-spray time puede ser optimizado para la longitud de la manguera, a mayor longitud de la manguera el Pre-spray debe ser mayor para dar paso al analito desde el recipiente hasta la zona de medición óptica.

Figura 30. Cuadro de diálogo para modificar parámetros de adquisición del instrumento.

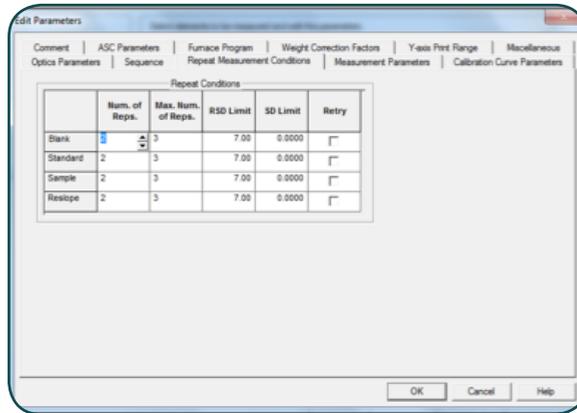


Fuente. Elaboración propia.

Edición de parámetros de medición (réplicas)

En la pestaña [Repeat Measurement Conditions] especifique el número de réplicas de cada tipo de muestra que va a analizar en la tabla, especifique el RSD (Desviación estándar relativa) este parámetro es usado para definir los límites máximos de dispersión de los datos que serán reportados.

Figura 31. Cuadro de diálogo para la modificación de parámetros de repetición de lecturas.



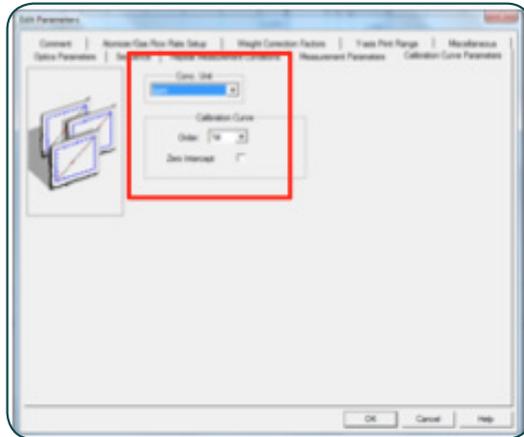
Fuente. Elaboración propia.

Por ejemplo; si se define un número de réplicas en el campo [Num. Of Reps.] de ocho con un máximo de réplicas en el campo [max. Num. Of Reps.] de 15 el RSD y/o el SD (Desviación estándar) son las condiciones máximas de dispersión que deben cumplir 8 réplicas, de no cumplirse este parámetro en las primeras ocho mediciones, el equipo continúa realizando mediciones hasta el cumplimiento de la condición tomando un máximo de 15 medidas, si al realizar las 15 medidas aún no se cumplen los criterios de dispersión el equipo reporta las ocho mediciones con los menores valores de RSD y SD, las demás mediciones son descartadas.

Edición de parámetros para construcción de la curva de calibración

A. Ingrese a la pestaña [Calibration Curve Parameters] y seleccione las unidades de concentración para su análisis, por ejemplo: ppm.

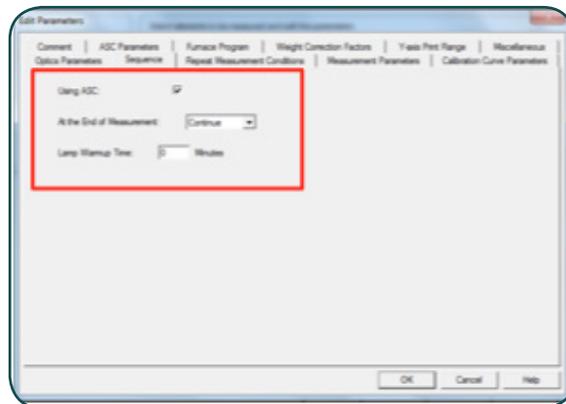
Figura 32. Cuadro de diálogo para la modificación de parámetros de la curva de calibración.



Fuente. Elaboración propia.

B. En la pestaña [Sequence] de la misma ventana verifique que la opción de uso del automuestreador esté seleccionada en el campo [Using ASC]. Después de finalizar las configuraciones anteriores, de clic en [OK] y luego [Next].

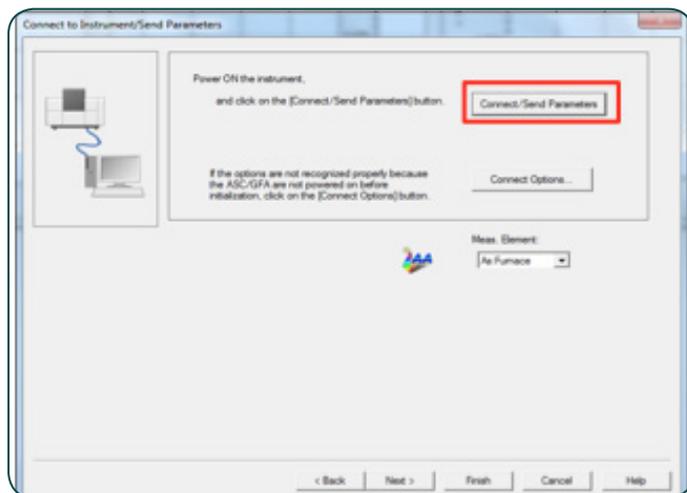
Figura 33. Cuadro de diálogo para habilitar el uso del automuestreador.



Fuente. Elaboración propia.

C. Al terminar la configuración de Clic en OK y en la siguiente ventana NEXT, la configuración de parámetros de la curva de calibración se realiza más adelante.

Figura 34. Cuadro de diálogo para establecer la comunicación del instrumento con el software.

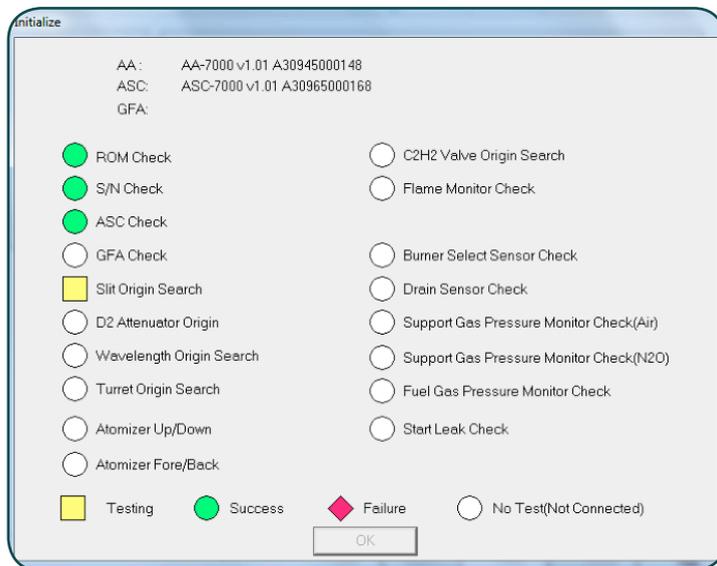


Fuente. Elaboración propia.

D. En la nueva pestaña seleccione [Conect Send Parameters], para conectarse al equipo y enviar los parámetros de configuración.

El equipo iniciará entonces el autochequeo que se visualiza en la ventana de la imagen abajo, este procedimiento toma alrededor de ocho minutos.

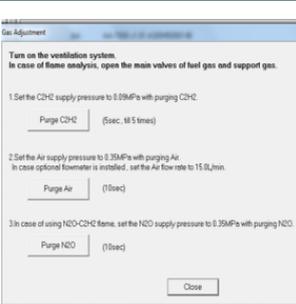
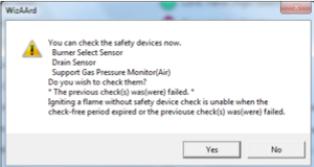
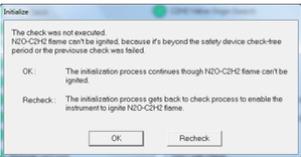
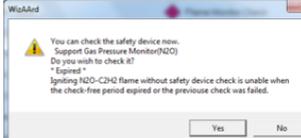
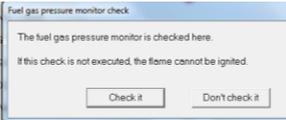
Figura 35. Secuencia de chequeo inicial de condiciones del instrumento.



Fuente. Elaboración propia.

E. Durante el chequeo encontrará la siguiente secuencia de aparición de ventanas emergentes de solicitud de revisión que se muestran a continuación para cada una de ellas la indicación de la tabla:

Tabla 2. Secuencia de verificaciones del instrumento.

Ventana	Acción	Indicación
 <p>Gas Adjustment</p> <p>Turn on the ventilation system. In case of flame analysis, open the main valves of fuel gas and support gas.</p> <p>1. Set the C2H2 supply pressure to 0.09MPa with purging C2H2. Purge C2H2 (5sec. 10.5 times)</p> <p>2. Set the Air supply pressure to 0.35MPa with purging Air. In case optional flowmeter is installed, set the Air flow rate to 15.0L/min. Purge Air (10sec)</p> <p>3. In case of using N2O-C2H2 flame, set the N2O supply pressure to 0.35MPa with purging N2O. Purge N2O (10sec)</p> <p>Close</p>	Dé clic [Purge C2H2] (las presiones ya están configuradas en los reguladores del laboratorio), se sugiere hacer purga 5 veces. Luego dé clic en [Purge Air] por duplicado. Cuando se selecciona un elemento que no requiere N2O no se requiere purga de N2O.***	Revisión purga y chequeo de gases. El equipo calibra el flujo de los gases y purga el sistema. Abra las llaves del gas combustible y del gas soporte para el caso del Zn aire y acetileno. No olvide tener encendida la campana de extracción.
 <p>WokAnd</p> <p>You can check the safety devices now. Burner Select Sensor Drain Sensor Support Gas Pressure Monitor(Air) Do you wish to check them? * The previous check(s) was(were) failed. * Igniting a flame without safety device check is unable when the check-free period expired or the previous check(s) was(were) failed.</p> <p>Yes No</p>	Clic [No]	Verificar el funcionamiento de los dispositivos de seguridad. Sin embargo, periódicamente (máximo 30 días) es necesario realizar la verificación dando clic en Yes para realizar una verificación a cada uno de los dispositivos. El sensor de drenaje requiere que se retire la tapa frontal del equipo y se llene el recipiente del sensor (ver sección 2 Operaciones básicas).
 <p>Initialize</p> <p>The check was not executed. N2O-C2H2 flame can't be ignited, because it's beyond the safety device check-free period or the previous check was failed.</p> <p>OK: The initialization process continues though N2O-C2H2 flame can't be ignited. Rereck: The initialization process gets back to check process to enable the instrument to ignite N2O-C2H2 flame.</p> <p>OK Rereck</p>	Clic [OK]	Esta ventana confirma que el chequeo de los dispositivos de seguridad no fue realizado.
 <p>WokAnd</p> <p>You can check the safety device now. Support Gas Pressure Monitor(N2O) Do you wish to check it? * Expired * Igniting N2O-C2H2 flame without safety device check is unable when the check-free period expired or the previous check was failed.</p> <p>Yes No</p>	Clic [Yes]	Esta ventana solicita verificación de dispositivos de seguridad para N2O y acetileno. A todas las ventanas siguientes [Yes].
 <p>Fuel gas pressure monitor check</p> <p>The fuel gas pressure monitor is checked here. If this check is not executed, the flame cannot be ignited.</p> <p>Check it Don't check it</p>	Clic [Check it]	Monitor de presión del acetileno. La siguiente ventana solicita confirmar la verificación de la presión del acetileno, de clic en [Yes].
 <p>Initialize</p> <p>The check was not executed. The flame can't be ignited.</p> <p>OK: The initialization process is continued though the flame can't be ignited. Rereck: The initialization process gets back to check process to enable the instrument to ignite the flame.</p> <p>OK Rereck</p>	Clic [OK]	Esta ventana confirma que el chequeo de los dispositivos de seguridad no fue realizado.

*** Para operar con llama de Óxido nitroso es necesario cambiar el Quemador.

Fuente. Elaboración propia.

La siguiente tabla explica de manera detallada cada una de las acciones que se deben tener en cuenta para la inicialización correcta del instrumento.

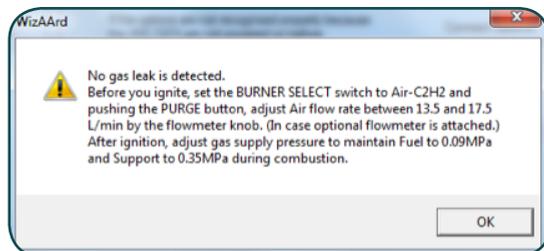
Tabla 3. Secuencia de verificaciones del instrumento.

Ítem	Revisión a realizar
(1)	Verifique las cantidades de gas(es) combustibles y gas soporte, de ser necesario realice el cambio de cilindros, las presiones normales para los cilindros deben ser 0.5 Pa.
(2)	Verifique las presiones de suministro de los gases (Combustible 0.09MPa, Soporte 0.38MPa).
(3) 	Verifique que no haya obstrucciones físicas en la ranura del quemador. Este se visualiza desde la parte superior del equipo en la base de la chimenea.
(4)	Revise el ajuste del quemador. Este está ajustado a presión para el sujetarlo con mayor presión use la barra de la imagen. Si el quemador no está bien ajustado la presión de los gases podrían expulsarlo del equipo.
(5) 	Verifique que el adaptador de rosca de la entrada del nebulizador está en el máximo de cierre, si no está bien ajustado el adaptador y la manguera la presión de los gases los puede expulsar.
(6) 	Verifique que el recipiente de salida del drenaje se encuentre ubicado y con las mangueras de salida en su interior. Este recipiente no debe cerrarse a presión porque ocasionaría que el líquido de drenaje se devuelva al equipo.
(7) 	Conecte la punta de la manguera a la entrada del nebulizador. Esta se asegura a presión. Cerciórese de que el adaptador de rosca de la entrada del nebulizador esté en el máximo de cierre, si no está bien ajustado el adaptador y la manguera la presión de los gases los puede expulsar.
(8) 	Ajuste la tapa delantera del equipo.
(9) 	Verifique la ubicación de la chimenea.

Fuente. Elaboración propia.

- I. Al terminar las revisiones de clic en cada ítem para señalar con un visto bueno y OK.
- J. Al iniciar usted escuchará el movimiento del quemador. Una vez terminado el chequeo de fugas se encontrará con la siguiente ventana que indica que la revisión determinó que no hay fuga de gas; además genera la recomendación: Antes de iniciar, configure el BURNER SELECT con la llave en la parte frontal inferior derecha a AIR-C₂H₂.

Figura 38. Aviso que indica que el proceso de verificación GLC se ha completado. En caso que el resultado sea negativo el equipo no puede operarse.



Fuente. Elaboración propia.

- K. Oprimir el botón PURGE y el botón IGNITE simultáneamente para encender la llama. De clic en [Yes]. Si la llama no enciende es necesario verificar nuevamente todas las condiciones de autochequeo (si no está instalada la chimenea, el equipo no enciende).

Figura 39. Botones al frente del espectrómetro para iniciar o apagar la llama.

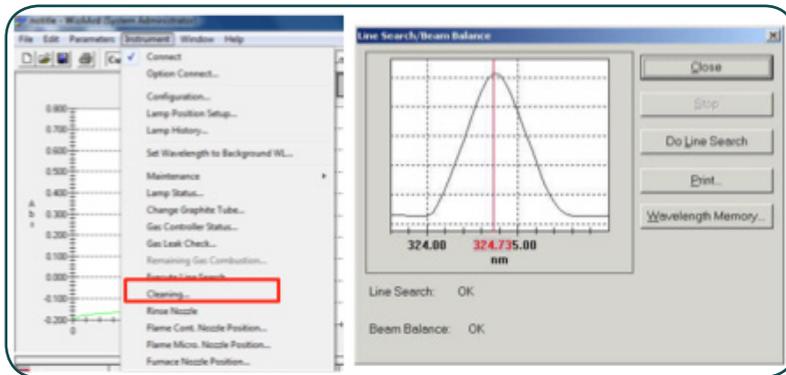


Fuente. Elaboración propia.

4.3 Verificación de la longitud de onda

A. Una vez terminada la configuración de los parámetros de medición (Edit Parameters) es necesario realizar una verificación de la longitud de onda para ello de la barra de herramientas superior (figura 40, izquierda) seleccione [Instrument] y luego del menú desplegable seleccione [Execute Line Search]. Aparecerá inmediatamente la venta de ejecución (Imagen 36 derecha) una vez termine la operación de clic en [Close].

Figura 40. Opción para realizar el ajuste de la longitud de onda de emisión de la lámpara del elemento.



Fuente. Elaboración propia.

B. Al terminar de clic en [Close] y en las siguientes ventanas [Next].

En la barra de herramientas inferior se requiere seleccionar la opción AUTOZERO para ajustar la mínima diferencia entre el haz de la muestra y el haz de referencia antes de iniciar las mediciones.

Figura 41. Opciones del instrumento antes de realizar los análisis.



Fuente. Elaboración propia.

4.4 Lectura curva de calibración

- A. En la tabla de la pantalla inicial (imagen abajo) ingrese cada valor en los campos de la columna [Action] especifique si es una muestra desconocida UNK1, si es un estándar de la curva STD, en la columna [True Value] especifique la concentración del estándar en ppm, y en el campo [Pos] la posición del tubo en el automuestreador.

Figura 42. Detalle del cuadro de la secuencia de análisis.

	Action	Sample ID	Graph	X	M	Q	True Value (ppm)	Conc. (ppm)	Abs.	BG	Pos.
1	STD						0.1000				1
2	STD						0.5000				2
3	STD						1.0000				3
4	UNK1										1

Fuente. Elaboración propia.

- B. Prepare las soluciones de diferentes concentraciones para la construcción de la curva de calibración en balones de 10mLy cárguela una en los tubos de 10mL para la lectura, digite las posiciones de los viales en la tabla.

Figura 43. Detalle de la muestra y del automuestreador.



Fuente. Elaboración propia.

- C. Guarde la Información configurada para el análisis de la Curva de calibración, en la barra de herramientas superior con File > Save As como un archivo de extensión *.aa
- D. Cuando ya estén ubicados todos los tubos en las posiciones configuradas en la tabla así como terminada la configuración de la tabla presione [START] en la barra de herramientas en inferior.

Figura 44. Opciones del instrumento antes de realizar los análisis.



Fuente. Elaboración propia.

- E. Para terminar, apague la llama con el botón EXTINGUISH de la parte frontal superior derecha del equipo. Para almacenar los datos como TXT y procesarlos en Excel posteriormente; diríjase a File > Export Items, en la ventana que aparece (imagen a la derecha), seleccione los campos que desea obtener en el reporte. Una vez los seleccione de clic en OK.

Figura 45. Opciones del instrumento antes de realizar los análisis.



Fuente. Elaboración propia.

- F. Para generar el archivo diríjase a la barra de herramientas superior File> File Report, seleccione Flame Continue y seleccione la ruta para guardar el archivo. Este archivo puede procesarlo con Excel.

Modo horno de grafito

5.

Es otra opción de análisis que puede realizarse en el equipo. Se requiere encender adicionalmente la Unidad de horno de grafito ubicada en la parte izquierda del espectrómetro.

Encendido del instrumento en modo horno de grafito.

Tenga en cuenta que requiere encender el módulo de horno de grafito.

- A. Encender el interruptor del automuestreador ASC-7000 si se va a emplear. Este se encuentra ubicado en la parte izquierda media como lo muestra la figura.

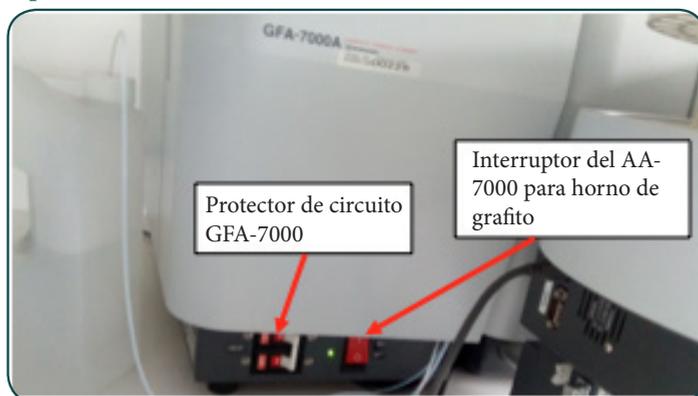
Figura 46. Posición del interruptor del automuestreador.



Fuente. Elaboración propia.

- B. Encender el switch de poder para Horno de Grafito del AA-7000 (ON) ubicado en la parte frente inferior izquierda.
- C. Mantener el protector de circuito GFA-7000 en posición ON.

Figura 47. Posición del interruptor del horno de grafito GFA-7000 y el protector del circuito.



Fuente. Elaboración propia.

D. Encienda el interruptor del espectrómetro ubicado a la derecha del instrumento.

Figura 48. Posición del interruptor del espectrómetro AA-7000.



Fuente. Elaboración propia.

El Software Wizard tienen una secuencia general de pasos para su configuración. El usuario puede avanzar en las ventanas de esta configuración o retornar en cualquier momento usando [Next] o [Back] respectivamente.

La siguiente figura explica los pasos que se deben realizar para operar el instrumento.

Figura 49. Diagrama de flujo del encendido del instrumento.



Fuente. Elaboración propia.

Conexión con el software WizAArd.

A. Iniciar el software WizAArd con el icono.

Figura 50. Icono del software WizAArd para la operación del AA7000 de Shimadzu.



Fuente. Elaboración propia.

B. En el cuadro de diálogo digitar Login ID: Admin, y sin contraseña de ingreso. Seleccionar [OK].

Figura 51. Cuadro de diálogo inicial del software WizAArd.



Fuente. Elaboración propia.

C. Seleccionar la opción [Operation] en la barra de herramientas izquierda de la ventana emergente del WizAArd y clic en el icono principal.

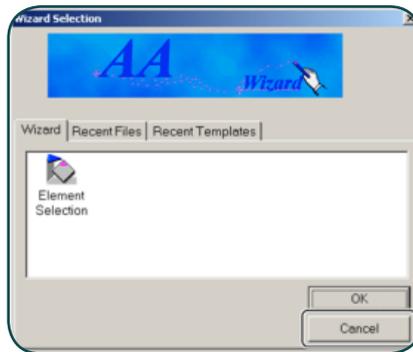
Figura 52. Interfaz de operación inicial del software.



Fuente. Elaboración propia.

D. Aparece un cuadro de diálogo [WizAArd Selection] ubicarlo en la pestaña Wizard de clic sobre el icono Element Selection y de [OK].

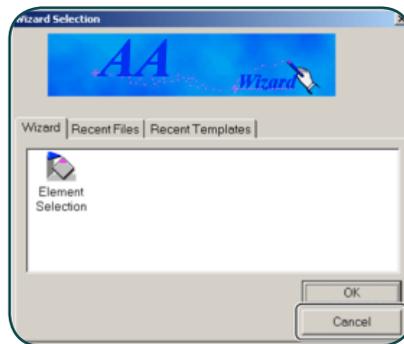
Figura 53. Icono del software WizAArd para la operación del AA7000 de Shimadzu.



Fuente. Elaboración propia.

E. En el cuadro de dialogo [WizAArd Selection] ubíquese en la pestaña Wizard dé clic sobre el icono Element Selection y de [OK].

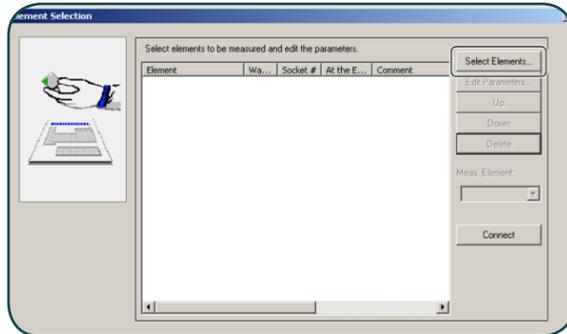
Figura 54. Cuadro de diálogo para la selección del elemento de análisis.



Fuente. Elaboración propia.

F. Aparecerá la ventana emergente de la imagen derecha. De clic en el icono [Select Element] y seleccione el elemento a analizar (ejemplo: Cu).

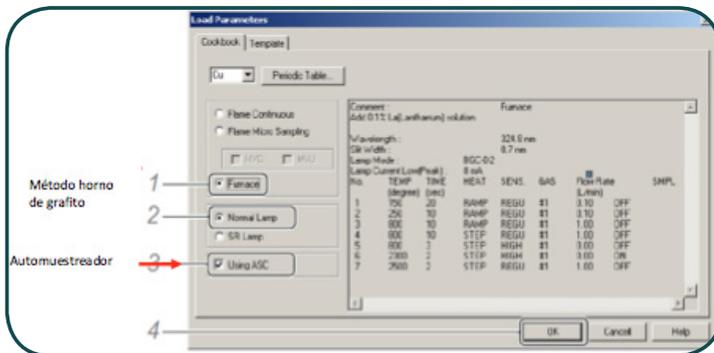
Figura 55. Cuadro de diálogo para la selección del elemento de análisis.



Fuente. Elaboración propia.

G. En la ventana que aparecerá el cuadro de parámetros (imagen abajo), seleccione el método de análisis de horno de grafito [FURNACE], y la selección de muestras desde el automuestreador [Using ASC]. Seleccione [Normal Lamp] cuando usa una lámpara de cátodo. [SR Lamp] solo se selecciona cuando el método SR es usado como método de corrección de background.

Figura 56. Cuadro de diálogo con las opciones de configuración para la lectura en modo horno de grafito.

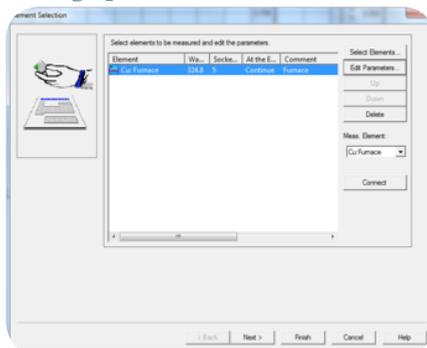


Fuente. Elaboración propia.

5.1 Configuración de Parámetros [Edit Parameters]

A. En la siguiente ventana: De Clic en [Edit Parameters] para terminar de ajustar los parámetros de adquisición.

Figura 57. Cuadro de diálogo para la selección del elemento de análisis.

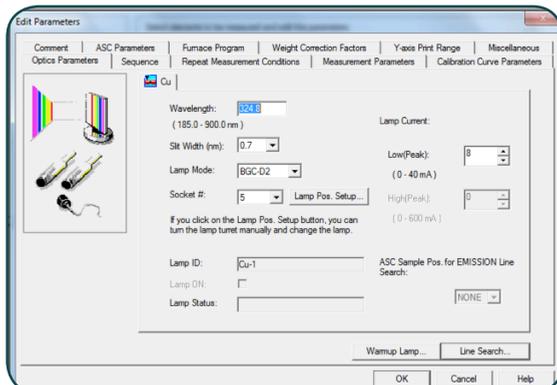


Fuente. Elaboración propia.

Edición parámetros ópticos

B. Para confirmar el elemento del análisis, seleccionar Next. Aparece un cuadro de diálogo en que se pueden modificar los parámetros de análisis.

Figura 58. Cuadro de diálogo para modificar parámetros ópticos en el análisis.



Fuente. Elaboración propia.

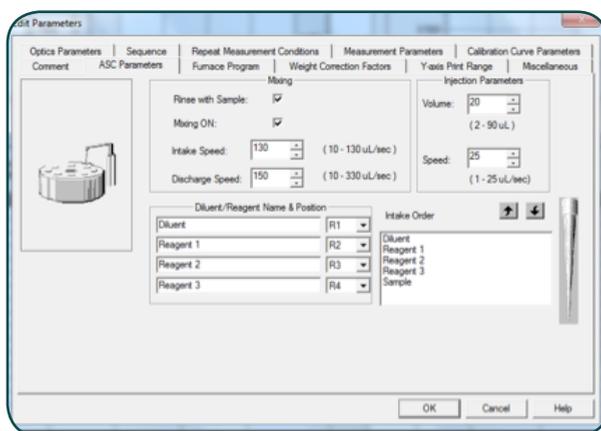
Seleccione la pestaña de [Optics Parameters]

En esta ventana encontrará la longitud de onda por defecto para análisis del Cu (elemento seleccionado). La lámpara para el análisis y la posición de la lámpara. Para verificar la posición de la lámpara de clic en [Lamp Pos Setup] si la posición es la mostrada para el elemento a analizar continúe la edición de parámetros en la pestaña ASC Parameters.

Edición parámetros (ASC) Automuestreador

En la pestaña ASC Parameters (imagen abajo) Seleccionar la opción Mixing ON para habilitar la opción de preparación de estándares por dilución desde el automuestreador. Configurar los parámetros para el orden de adición de las soluciones en el campo [Intake Order], diluyentes, reactivos, posición en el automuestreador para el diluyente y los reactivos (las condiciones por defecto son las recomendadas), volumen de inyección en el campo [Injection Parameters] por defecto es 20uL una vez termine seleccionar la opción OK en la pestaña [Repeat Measurement Conditions].

Figura 59. Cuadro de diálogo para modificar parámetros del automuestreador.

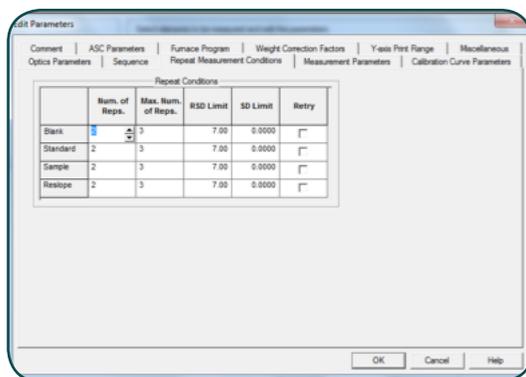


Fuente. Elaboración propia.

Edición de parámetros de medición (réplicas)

En la pestaña [Repeat Measurement Conditions] especificar el número de réplicas de cada tipo de muestra que va analizar en la tabla, especificar también el RSD (Desviación estándar relativa) este parámetro es usado para definir los límites máximos de dispersión de los datos que serán reportados.

Figura 60. Cuadro de diálogo para modificar condiciones de repetición de medidas.



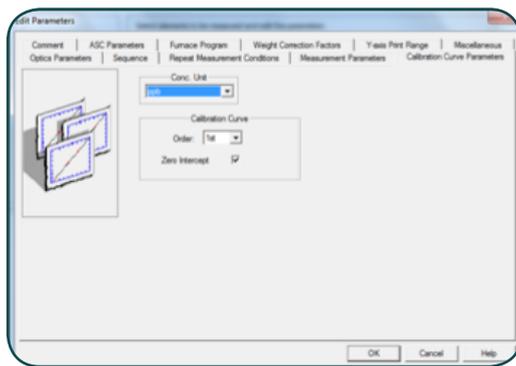
Fuente. Elaboración propia.

Por ejemplo; si se define un número de réplicas en el campo [Num. Of Repls.] de ocho con un máximo de réplicas en el campo [max. Num. Of Repls.] de 15 el RSD y/o el SD (Desviación estándar) son las condiciones máximas de dispersión que deben cumplir ocho réplicas, de no cumplirse este parámetro en las primeras ocho mediciones, el equipo continúa realizando mediciones hasta el cumplimiento de la condición tomando un máximo de 15 medidas, si al realizar las 15 medidas aún no se cumplen los criterios de dispersión el equipo reporta las 8 mediciones con los menores valores de RSD y SD, las demás mediciones son descartadas.

Edición de parámetros para construcción de la curva de calibración

A. Ingresar a la pestaña [Calibration Curve Parameters] y seleccione las unidades de concentración para su análisis, por ejemplo: ppb.

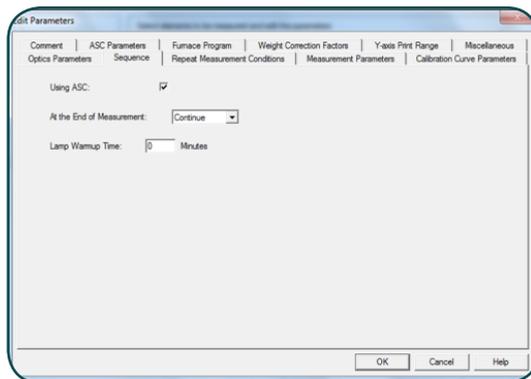
Figura 61. Cuadro de diálogo para modificar parámetros de la curva de calibración.



Fuente. Elaboración propia.

B. En la pestaña [Sequence] verificar que está seleccionada la opción de uso del automuestreador esté seleccionada en el campo [Using ASC]. Después de finalizar las configuraciones anteriores, de clic en [OK] y luego [Next].

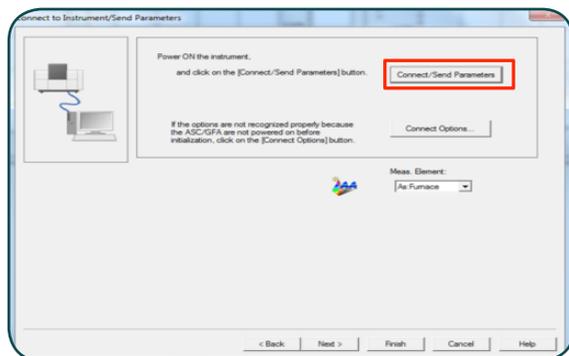
Figura 62. Cuadro de diálogo para habilitar el uso del automuestreador.



Fuente. Elaboración propia.

- C. En la nueva pestaña seleccione [Conect Send Parameters], para conectarse al equipo y enviar los parámetros de configuración.

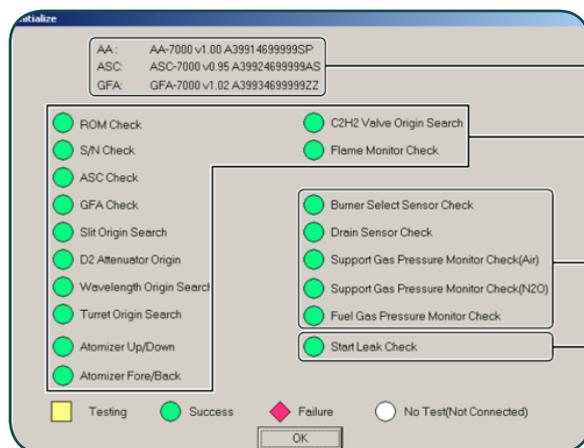
Figura 63. Cuadro de diálogo para establecer la comunicación del software con el instrumento.



Fuente. Elaboración propia.

- D. El equipo iniciará entonces el chequeo que se visualiza en la ventana de la imagen abajo, este procedimiento toma alrededor de ocho minutos.

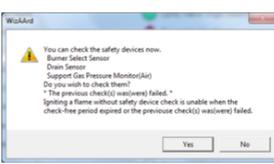
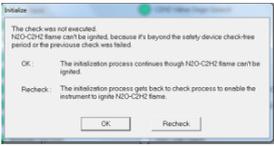
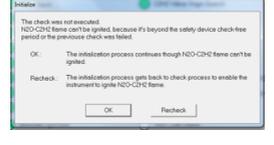
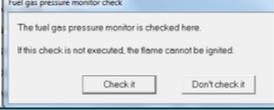
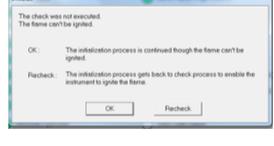
Figura 64. Secuencia de chequeo de condiciones antes de iniciar la operación del instrumento.



Fuente. Elaboración propia.

E. Durante el chequeo encontrará la siguiente secuencia de aparición de ventanas emergentes de solicitud de revisión, para cada una de ellas siga la indicación de la tabla:

Tabla 4. Secuencia de verificaciones del instrumento

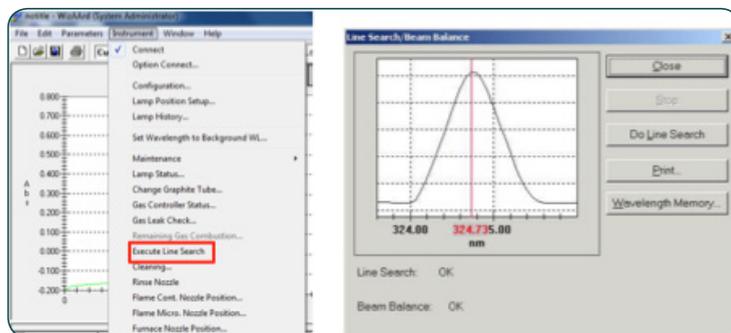
Ventana	Acción	Indicación
	Clic [No]	Verificar el funcionamiento de los dispositivos de seguridad. Sin embargo, periódicamente (máximo 30 días) es necesario realizar la verificación dando clic en Yes para cada uno de los dispositivos. El sensor de drenaje requiere que se retire la tapa frontal del equipo y se llene el recipiente del sensor (ver sección 2 Operaciones básicas).
	Clic [OK]	Esta ventana confirma que el chequeo de los dispositivos de seguridad no fue realizado.
	Clic [No]	Esta venta solicita chequeo de dispositivos de seguridad para N2O y acetileno, para horno de grafito no aplica.
	Clic [OK]	Esta ventana confirma que el chequeo de los dispositivos de seguridad no fue realizado.
	Clic [Don't check it]	Monitor de presión del acetileno, para horno de grafito no aplica.
	Clic [OK]	Esta ventana confirma que el chequeo de los dispositivos de seguridad no fue realizado.
	Clic [No]	Al dar OK en la ventana de autochequeo, solicita la confirmación de trabajo en horno de grafito, no en llama.

Fuente. Elaboración propia.

5.2 Verificación de la longitud de onda

Una vez terminada la configuración de los parámetros de medición (Edit Parameters) es necesario realizar una verificación de la longitud de onda, para ello de la barra de herramientas superior (imagen A abajo) seleccione [Instrument] y luego del menú desplegable seleccione [Execute Line Search]. Aparecerá inmediatamente la venta de ejecución (imagen B) una vez termine la operación de clic en [Close].

Figura 65. Opción para realizar el ajuste de la longitud de onda de la lámpara del elemento del análisis.



Fuente. Elaboración propia.

5.3 Ajuste del equipo de inyección de muestra en el tubo de grafito

Una vez terminado el chequeo del sistema óptico aparece una ventana para configurar la secuencia del análisis. Para garantizar que la muestra se dispensa correctamente en el tubo de grafito, se requiere verificar la posición del inyector.

A. Se debe retirar la manguera con la punta de inyección del soporte metálico.

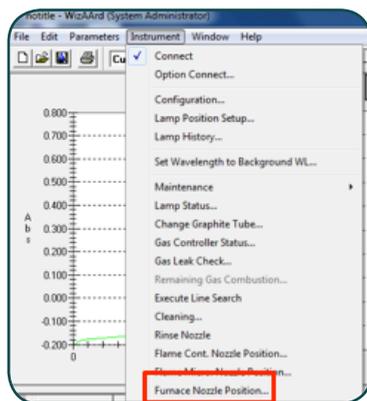
Figura 66. Opción para realizar el ajuste de la longitud de onda de la lámpara del elemento del análisis.



Fuente. Elaboración propia.

- B. Seleccionar en la barra de herramientas superior [Instrument] la opción [Furnace Nozzle Position].

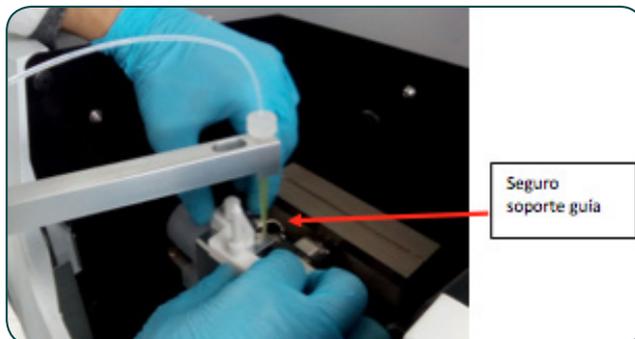
Figura 67. Opción del software para verificar la posición de la punta del automuestreador en el modo horno de grafito.



Fuente. Elaboración propia.

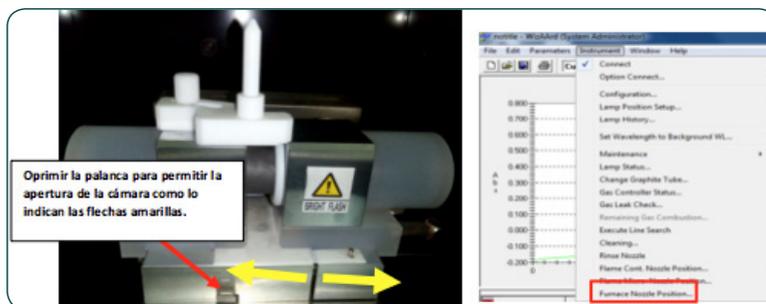
- C. Una vez el equipo retorne a su posición original ubique nuevamente la punta de inyección en el soporte metálico. Seleccionar [OK].
- D. Soltar el soporte guía (con la mano) ubicado en la parte superior al horno de grafito como se muestra en la figura presentada a continuación.

Figura 68. Detalle del seguro que ajusta la guía del brazo del automuestreador.



Fuente. Elaboración propia.

Figura 69. Detalle de la cámara del tubo de grafito. La cámara se abre en el sentido de las flechas.



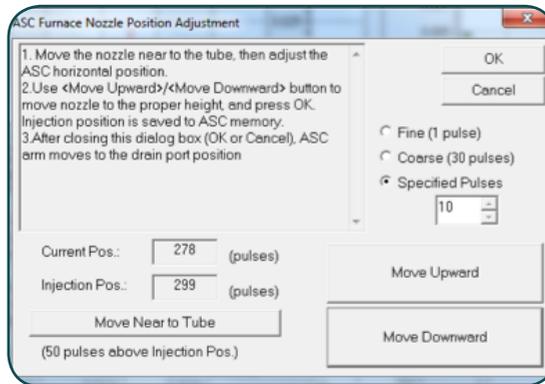
Fuente. Elaboración propia.

E. Abrir la cámara donde se encuentra el tubo de grafito para girar el tubo de manera que el orificio de ingreso permita la entrada de la punta para la inyección. Oprima la perilla del seguro ubicada en la parte frontal y mueva los extremos hacia afuera para permitir su apertura.

F. Con una punta de micropipeta, girar el tubo de grafito hasta ubicar el orificio de la parte central hacia arriba. Cerrar y ajustar nuevamente la cámara del tubo de grafito, desde el software, manualmente, la punta de inyección hasta que esta ingrese a la parte central del horno de grafito para ello en la barra de herramientas superior seleccione [Instrument] < [Furnace Nozzle Position].

- G. Ajustar movimientos finos o gruesos por pasos en la ventana de [Furnace Nozzle Position]. Seleccionar las opciones [Move Upward] para mover hacia arriba y [Move Downward] para mover hacia abajo.
- H. El campo Injection Pos. Muestra la posición inicialmente configurada y el campo Current Pos. Indica la configuración tiene el automuestreador en ese momento. La posición se puede verificar físicamente con la ayuda de un espejo (accesorio del equipo) observándola desde uno de los lados del tubo.

Figura 70. Opción del software para verificar la posición de la punta del automuestreador en el modo horno de grafito y ajustar la posición de la misma.



Fuente. Elaboración propia.

5.4 Preparación de estándares y curva de calibración

Para el ejemplo del presente manual (Manual de operación AA7000 Shimadzu, 2012) se prepararán tres soluciones de 10, 20 y 30ppb en un volumen total de 400uL cada una, desde una solución inicial concentrada de 100ppb. Las cantidades a adicionar de la solución concentrada (100ppb) y de diluyente se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 5. Secuencia de verificaciones del instrumento.

ppb	Volumen de la solución concentrada de 100ppb	Diluyente	Volumen total
10	40	360	400
20	80	320	400
30	120	280	400

Fuente. Elaboración propia.

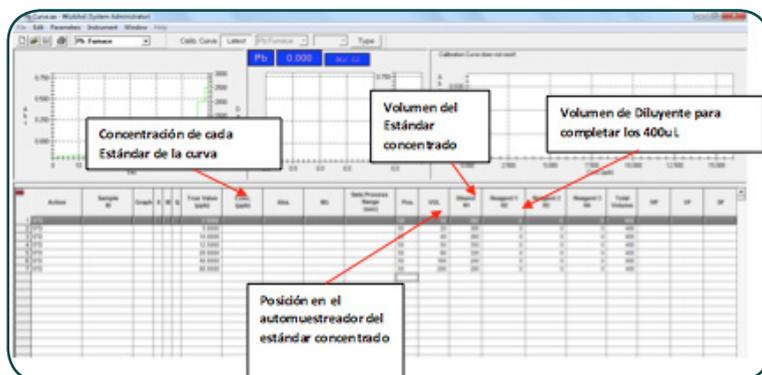
Si la inyección del volumen ingresado en la configuración inicial en [ASC Parameters] (Parameters < Edit Parameters) es 20uL y el número máximo de réplicas (ingresado el cuadro de dialogo [Repeat Measurement Conditions]) fue cinco, y los ciclos de purga no fueron cambiados en el cuadro [Number of Boost Cycles] por defecto uno, y 50uL que corresponde al volumen muerto en el vial (volumen que no puede ser succionado por inyección) de esta forma se realiza el cálculo de verificación del volumen final:

$$20 \mu\text{L} \times 5 \times 1 + 50\mu\text{L} \leq 400\mu\text{L} \leq 600\mu\text{L}$$

Esto significa que el volumen total cumple la condición para iniciar su preparación.

- A. En la tabla de la pantalla inicial (imagen arriba) ingrese cada valor en los campos de la tabla [Vol], [Diluyent], [Reagent 1], [Reagent 2] y [Reagent 3]. Los totales de los campos restantes son calculados automáticamente.

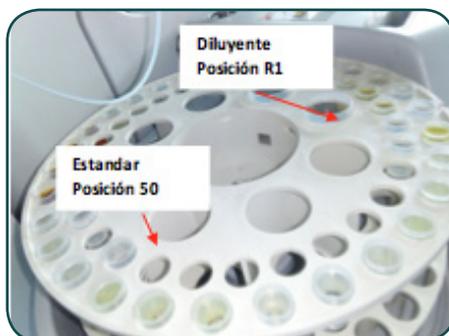
Figura 71. Opción del software para verificar la posición de la punta del automuestreador en el modo horno de grafito y ajustar la posición de la misma.



Fuente. Elaboración propia.

B. Asignar la posición del vial con el Estándar de 100ppb en la columna POS de la tabla y ubique el vial con la solución de 100ppb, luego ubique en un vial de 20mL diluyente en la posición del automuestreador R1 según la numeración del automuestreador.

Figura 72. Opción del software para verificar la posición de la punta del automuestreador en el modo horno de grafito y ajustar la posición de la misma.



Fuente. Elaboración propia.

C. Guardar la Información configurada para el análisis de la Curva de calibración, en la barra de herramientas superior con File > Save As como un archivo de extensión *.aa

D. Una vez está ubicado el vial de estándar de 100ppb y de diluyente en el automuestreador seleccionar [START] en la barra de herramientas en inferior. Para que inicie la secuencia.

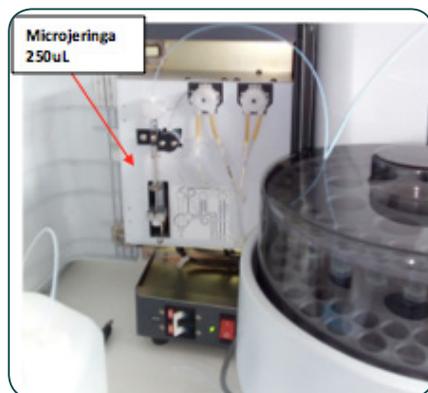
Figura 73. Opciones de análisis del instrumento.



Fuente. Elaboración propia.

E. El equipo cuenta con una micro jeringa de 250uL (figura 74.) con la que inmediatamente inicia la purga inicial para comenzar la preparación de las soluciones comenzando con la toma del diluyente en fracciones máximas de 90uL aunque la jeringa de inyección es de 250uL Las alícuotas son de máximo 90uL para preservar la medición dentro del rango medio de confianza de la micro jeringa.

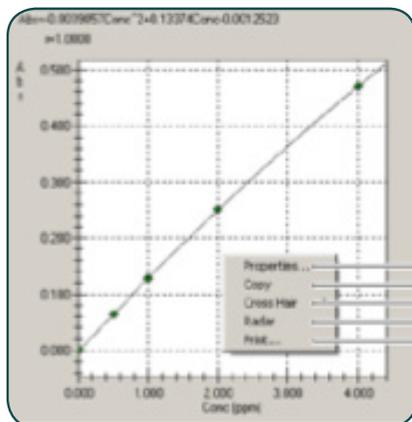
Figura 74. Detalle de la jeringa de toma de muestra y lavado del módulo GFA-7000.



Fuente. Elaboración propia.

F. Una vez realiza la toma total de los volúmenes de estándar y de diluyente, inicia la lectura de la muestra bajo los parámetros de medición configurados inicialmente. En la sección derecha superior se muestra la ubicación gráfica de cada adquisición de los estándares.

Figura 75. Opción del software para verificar la información obtenida de la curva de calibración.



Fuente. Elaboración propia.

G. La ecuación y los parámetros estadísticos se visualizan en la pantalla. La información colectada se puede guardar en la barra de herramientas superior con File > Save As como un archivo de extensión *.aa

H. Para medir una muestra desconocida en la tabla en la columna Action selecciones UNK1, designe en la columna Pos. La posición del vial en el automuestreador y de clic en [START].

Consideraciones en los análisis por espectroscopia de absorción atómica

6.

Téoricamente todos los elementos se pueden analizar por espectroscopia de absorción atómica; sin embargo, el efecto que tiene la matriz específica sobre analito puede hacer esto posible o no. En muchas ocasiones para lograr la cuantificación se hace necesaria la modificación de uno o más pasos en el proceso de formación de átomos en su estado fundamental que garanticen que la totalidad del elemento a analizar fue arrojado por la matriz.

Las interferencias que se pueden producir en espectroscopia de absorción atómica se clasifican en: físicas, químicas, de ionización y espectrales, que se deben tener en cuenta en el momento de realizar las mediciones (Skoog, 1985).

♦ Interferencias físicas

Son interferencias relacionadas con la dificultad que tiene la solución de ser transportada a la llama o succionada (en el caso del horno de grafito). Esta dificultad es causada principalmente por diferencias en las propiedades físicas de las soluciones de calibración y las soluciones de muestra como la viscosidad, tensión superficial o presión de vapor. Un ejemplo de estas interferencias se observa cuando se realiza la determinación de Mg y Cu en presencia de ácido fosfórico. Con el aumento de la concentración de H_3PO_4 la viscosidad de la solución aumenta, lo que lleva a una disminución de la velocidad de aspiración y solo una fracción de la muestra llega a la llama, produciéndose una respuesta de absorbancia menor.

Se ha observado también que la presencia de solventes orgánicos produce este tipo de interferencias debido a un aumento en la velocidad de succión del nebulizador (porque se disminuye la viscosidad y la tensión superficial), lo que produce un aumento de la absorbancia. Para evitar estos inconvenientes, se recomienda preparar las soluciones estándar con los mismos componentes de la matriz de la solución problema y estandarizar la metodología de análisis con diferentes réplicas bajo diferentes condiciones operativas.

♦ Interferencias químicas

Las interferencias químicas son aquellas que alteran el número total de átomos libres formados por unidad de volumen dado que se producen compuestos químicos termoestables. Las causas más comunes que se han encontrado son:

Disociación incompleta de la molécula formada o formación de una sal difícil de fundir.

En el análisis de Calcio hay un efecto del ión fosfato que es un ejemplo de este tipo de interferencia. El calcio con el fosfato forma el fosfato de calcio, el cual se transforma en pirofosfato de calcio, que es relativamente estable en una llama aire/acetileno. Así la cantidad de átomos libres de calcio generados en la llama será menor que la obtenida con una solución de calcio de igual concentración, pero sin presencia de fosfato, provocando una disminución de la señal.

Existen otros componentes refractarios que dan también una disminución de la señal de absorción del elemento de interés. Tal es el caso de silicatos, aluminatos y piro sulfatos de calcio, magnesio, estroncio y bario que conllevan a errores en las mediciones (Skoog, 1985).

Reacción espontánea de los átomos libres con otros átomos o radicales presentes en el medio ambiente.

Esta interferencia es causada generalmente por la formación de óxidos e hidróxidos u ocasionalmente carburos o nitruros, debido a la reacción de los átomos libres con los productos de la combustión de la llama. Esta es la razón principal de porque aproximadamente unos 30 metales no se pueden determinar con llama aire/acetileno, como el aluminio, el silicio, el boro, lantánidos, entre otros. En ellos la magnitud de la interferencia va a depender del tipo de estequiometría de la llama.

Para reducir los efectos de estas interferencias, se pueden tomar las siguientes acciones:

- Aumentar la temperatura de atomización con el uso de una mezcla de gases como acetileno/óxido nitroso, capaz de descomponer totalmente los compuestos refractarios.
- La adición de un elemento “buffer”, el cual forma con el elemento interferente un compuesto más estable que con el elemento a determinar. El ejemplo más conocido es la adición de lantano o estroncio en la determinación de calcio en presencia de fosfato.
- Preparación de soluciones estándar de composición semejante a la solución problema para los casos en que la composición de la matriz de fácil simulación (Skoog, 1985).

♦ Interferencias de ionización

Son interferencias que ocurren cuando parte de los átomos que van a ser analizados se ionizan por efecto de las altas temperaturas.

Dado que los iones generados exhiben propiedades espectroscópicas diferentes a las de un átomo neutro y no pueden ser determinados por espectroscopia de absorción atómica, el número total de átomos

disponibles por unidad de volumen disminuye, lo que produce una pérdida de sensibilidad. Esta interferencia depende tanto de la temperatura de la llama como del potencial de ionización del elemento en estudio.

La ionización de los átomos puede ser detectada notando que la curva de calibración tiene una desviación positiva a concentraciones altas, dado que la fracción de átomos ionizados es menor a concentraciones mayores. Estas interferencias se pueden eliminar agregando a todas las soluciones estándar y a la muestra un exceso del elemento que sea fácilmente ionizable en la llama, por ejemplo: el sodio, potasio, litio o cesio, o mediante el empleo de una llama de menor temperatura (Van Loon, 1980).

♦ Interferencias espectrales

De este tipo de interferencias se pueden distinguir dos tipos:

Las interferencias espectrales de línea que ocurren cuando hay superposición de dos líneas atómicas de absorción o cuando estas no son resueltas por el monocromador.

Un ejemplo para el primer caso se tiene en la determinación de trazas de zinc en una matriz de hierro, debido a que la línea de absorción del hierro (213.86 nm) se superpone a la línea de resonancia del zinc (213.86 nm).

Este problema es típico cuando se emplean lámparas multielementales fabricadas con una combinación inadecuada de elementos que pueden producir estas interferencias si dentro de la banda espectral del monocromador se encuentra una línea de resonancia de otro elemento junto a la del elemento a determinar.

En general este tipo de interferencias no son frecuentes debido a la naturaleza muy específica de la longitud de onda que se usa en espectroscopia de absorción atómica. Si se llegan a presentar se pueden eliminar seleccionando una segunda línea de resonancia del elemento de interés (probablemente se obtenga mayor sensibilidad o empleando una ranura del monocromador más angosta) (Robinson, 1966).

Para el Espectrómetro AA7000, no se presenta este inconveniente dado que este solo emplea lámparas de cátodo hueco HCL específicas para cada elemento.

♦ Las interferencias espectrales de banda

Estas interferencias se producen debido a la absorción de la radiación por moléculas o radicales, y por dispersión de la radiación por sólidos. Para ambos efectos, que en principio son distintos, se emplea el término absorción de fondo. Dado que hay una pérdida de radiación no específica, se obtiene entonces resultados de absorbancias mayores que la absorbancia obtenida por el analito pues la señal estará compuesta por la absorción del elemento a determinar más la absorción no específica (Harris, 2006).

Esta absorción molecular ocurre cuando una especie molecular que se encuentra en el atomizador posee un perfil de absorción que se superpone al del elemento de interés. Un ejemplo es el del espectro molecular del hidróxido de calcio, que muestra un máximo de absorción en la línea de resonancia del bario.

Estos problemas son mucho más evidentes en la región espectral por debajo de los 250 nm, donde concentraciones altas de metales alcalinos y de otras sales muestran una alta absorción molecular. La dispersión de la luz ocurre cuando partículas de sólidos causan una deflexión de parte de la radiación de la fuente fuera del eje del

sistema monocromador-detector y se hacen evidentes con muestras conteniendo altas concentraciones de elementos refractarios.

Para evitar estos inconvenientes, se emplean métodos de corrección de la absorción de fondo (BG). Algunos de ellos son la corrección de doble línea o la corrección continua de fondo (Robinson, 1966).

El Método de corrección de doble línea realiza la medición de una línea de emisión no absorbida por el analito, cuyo valor se resta al valor de la medición obtenida a la longitud de onda de resonancia del analito. El método tiene la desventaja de que a veces no es fácil disponer de una línea de no resonancia cercana a la línea de resonancia del analito. Este método sin embargo ya está en desuso (L. Ebdon, 2006).

El Método de corrección continua de fondo, es un método en que se mide continuamente la absorción de fondo empleando una lámpara de deuterio o de hidrógeno que emite un espectro continuo bajo los 320 nm.

En este instrumento ambas fuentes radiantes (lámpara de cátodo hueco (LCH) y de deuterio (LD) son moduladas a la misma frecuencia, pero desfasadas, recorriendo el mismo camino óptico a través de la muestra en el monocromador para llegar al detector. Este observa alternadamente en el tiempo las dos fuentes radiantes. La absorción de fondo disminuye la intensidad de ambas fuentes. La electrónica del instrumento separa ambas señales y compara la absorción de ambas fuentes entregando una señal corregida con respecto a la absorción de fondo (Skoog, 1985). O una corrección automática a alta velocidad con una lámpara Self-Reversed, corrección que está incluida en el software del AA7000 de Shimadzu (Shimadzu, 2012).

Dependiendo del elemento que se vaya a analizar, hay que definir ciertas condiciones experimentales, como la temperatura a la que se logra que haya absorción de la energía de los átomos en el estado fundamental, esto es variando el tipo de llama que se emplea.

La siguiente tabla muestra el tipo de llama recomendada para realizar la lectura.

Figura 76. Tabla periódica en que se especifica el modo de operación recomendado del AA7000 obtenido del software Wizaard del instrument para realizar el análisis de los metales en modo llama.

H											He						
Li	Be	Air-C ₂ H ₂		N ₂ O-C ₂ H ₂		HVG		MVU		B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Color codes denote flame type or measurement technique.										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Fuente. Elaboración propia.

De acuerdo al elemento que se vaya a analizar, el software sugiere un tipo de llama a emplear o en el caso de elementos especiales como el antimonio (Sb), arsénico (As) o selenio (Se) se recomienda emplear un módulo adicional llamado vaporizador de hidruros en que se hace reaccionar el metal para generar el hidruro y así obtener una mejor señal analítica.

Lo mismo ocurre con el mercurio (Hg), que en este caso se debe analizar con otro módulo llamado MVU o módulo de vapor frío (Shimadzu, 2012).

Aplicaciones analíticas de absorción atómica

7.

La espectrometría de absorción atómica como método instrumental permite realizar una cuantificación de metales de una muestra líquida por comparación de la absorbancia de la solución muestra con la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida.

Es una técnica bastante empleada por su alta especificidad, su sensibilidad y su facilidad en la operación. Sus aplicaciones son muy diversas y son importantes en distintos campos y constituye (junto con otras técnicas como la Espectroscopia de Emisión de Plasma Inductivo ICPE o la espectroscopia de plasma inductivo acoplado a espectrometría de masas ICP-MS) una de las técnicas recomendadas para la medición de contaminantes en distintos tipos de matrices (L. Ebdon, 2006).

La espectrometría de absorción atómica por su versatilidad ocupa un lugar privilegiado dentro de las técnicas analíticas con aplicaciones en las diferentes áreas de la química: Tiene una vital importancia en análisis clínicos (metales presentes en orina, sangre y tejidos), análisis ambientales (Monitoreo de varios elementos en ríos océanos, agua de consume, aire, petróleo y bebidas), farmacia (trazas de metales usados como catalizadores en la manufactura), industria (presencia de impurezas tóxicas en materiales como Pb en concreto), minería (cantidad de metales como oro en rocas).

7.1 Ejemplo aplicado de cuantificación en modo llama. Cuantificación de zinc en agua por espectrometría de absorción

La cuantificación de zinc en agua es un análisis obligado en el control de calidad de aguas potables y residuales de acuerdo a la normativa EPA, por ello mostramos como ejemplo aplicado directo y desarrollado en nuestro laboratorio el protocolo EPA 289.1.

El equipo de Absorción atómica Shimadzu AA7000 cumple con requerimientos exigidos por la norma: Contar con una lámpara de cátodo hueco HCL de Zn con corrección de fondo para eliminar interferencias (EPA, 2007).

La muestra analizada fue agua potable (acueducto de Bogotá) tomada directamente del surtidor del laboratorio, a la cual fue realizada una digestión ácida para posterior centrifugación y filtración.

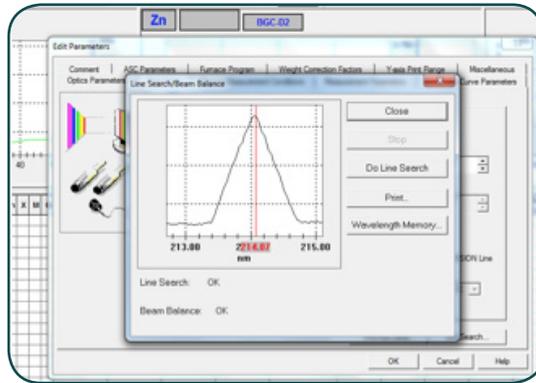
Figura 77. Imagen de la llama de Acetileno-aire para la lectura de zinc en modo llama.



Fuente. Elaboración propia.

Siguiendo la norma fueron realizadas las mediciones a una longitud de onda de 213.9 ± 1 nm. La curva de calibración fue construida con 5 estándares con concentraciones en rango de 0,1 a 2mg/L

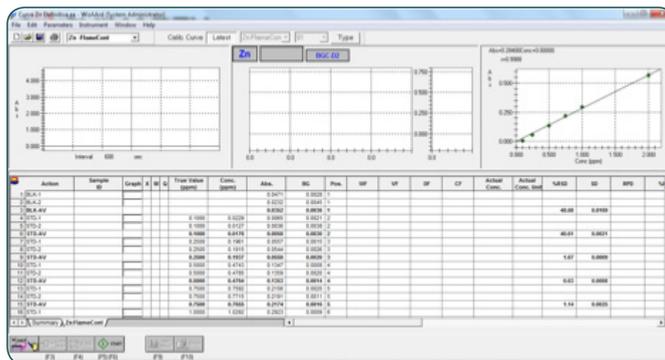
Figura 78. Detalle del espectro de emisión de la lámpara a la longitud de onda de absorción para Zn en el equipo de absorción atómica en modo llama.



Fuente. Elaboración propia.

La muestra desconocida (agua potable) fue analizada usando la curva de calibración con diluciones conocidas de zinc.

Figura 79. Detalle de la curva de calibración obtenida para Zn en el equipo de absorción atómica en modo llama.



Fuente. Elaboración propia.

7.2 Medición de cobre en agua por espectrometría de absorción atómica en modo horno de grafito

El equipo de absorción atómica tiene la opción para realizar los análisis en modo de horno de grafito. Esta opción requiere cantidades más pequeñas de muestra, comparada con las que son succionadas en el modo llama y hace más efectiva la vaporización del metal en la cámara, lo que mejora notablemente la absorción de la luz por parte del metal en el estado fundamental.

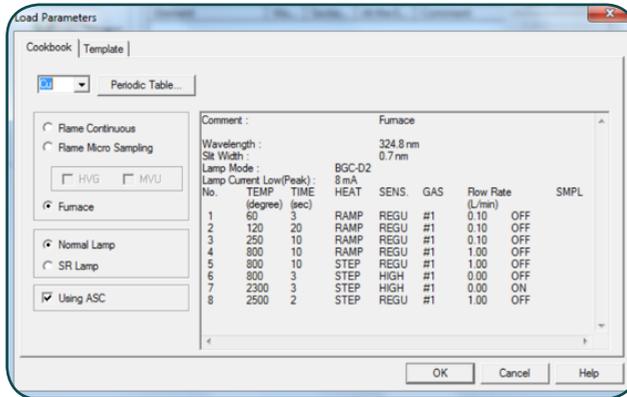
Dado que muchas técnicas requieren una mínima sensibilidad del analito, las normas internacionales recomiendan en algunas ocasiones realizar los análisis por modo horno de grafito sobre el método de llama tradicional.

Este es el caso de la medición de cobre en agua, de acuerdo a la norma EPA 220.1, en la que se establecen ciertos parámetros instrumentales para realizar la medición de este metal (EPA, 2007).

Los parámetros del horno de grafito son los siguientes:

- Tiempo de secado y temperatura (Drying Time and Temp): 20 sec-120 °C.
- Tiempo de quemado y temperatura (Ashing Time and Temp): 10 sec-800 °C.
- Tiempo y temperatura de atomización (Atomizing Time and Temp): 2 sec-2500 °C.
- Gas para la atmósfera de purga (Purge Gas Atmosphere): Argón 4.5

Figura 80. Detalles de los parámetros instrumentales para Cu en el equipo de absorción atómica en modo horno de grafito.



Fuente. Elaboración propia.

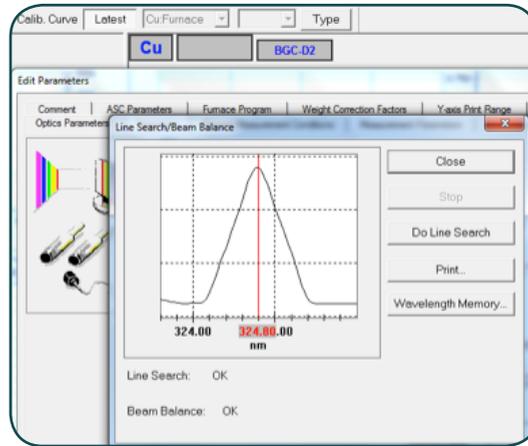
Figura 81. Imagen de la lectura de cobre en el instrumento por modo horno de grafito.



Fuente. Elaboración propia.

La longitud de onda de absorción para el cobre Cu es 324.7 ± 1 nm.

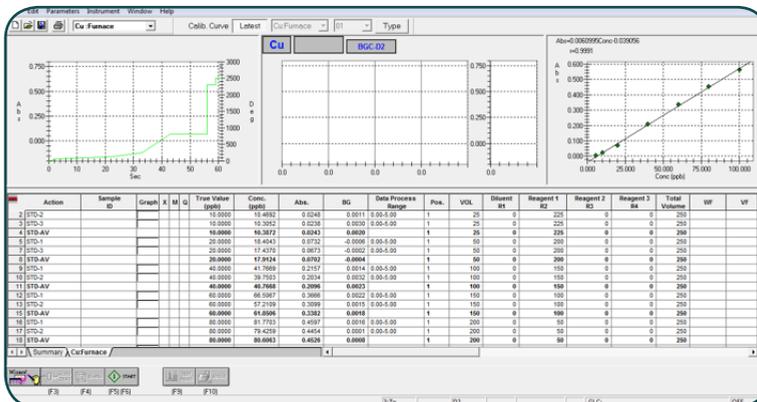
Figura 82. Detalles del espectro de emisión a la longitud de onda de absorción del Cu en el equipo de absorción atómica en modo horno de grafito.



Fuente. Elaboración propia.

La normativa de la EPA recomienda un rango de medición de 5-100 ug/L, esto son de 5 a 100 ppb con un límite de detección por debajo de 1ppb.

Figura 83. Detalle de la curva de calibración obtenida para Cu en el equipo de absorción atómica en modo Horno de grafito.



Fuente. Elaboración propia.

Referencias bibliográficas

- Ebdon, E. H. (2006). *An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry*. New York. EEUU: Jhon Wiley.
- EPA, U. S. (2007). Analytical Method for drinking water. Recuperado de <https://www.epa.gov/dwanalyticalmethods/approved-drinking-water-analytical-methods>
- Harris, D. (2006). *Quantitative Chemical Analysis*. California: China Lake.
- Chem-net.blogspot.com.co (2018). Light sources for atomic absorption. Recuperado de <http://chem-net.blogspot.com.co/2013/09/light-sources-for-atomic-absorption.html>
- Robinson, W. (1966). *Atomic absorption spectroscopy*. New York: Marcel Dekker Inc.
- Schrenk, W. (1963). *Developments in applied spectroscopy*. Chicago, Illinois: Proceedings of the fourteenth annual Mid America Spectroscopy Symposium.
- Shimadzu, S. I. (2012). *Instruction Manual AA7000*. Columbia, Maryland 21046 USA: SSI.
- Skoog, D. (1985). *Principles of instrumental analysis*. In D. Skoog (). Philadelphia: CBS Collegue Publishing.
- Slavin, M. (1978). *Atomic absorption spectroscopy*. New York, USA : Jhon Wiley & Sons.
- Van Loon, J. (1980). *Analytical atomic absorption spectroscopy*. New York: Academic Press.
- Welz, B. (1983). *Atomic absorption spectroscopy*. Weinheim: Verlag Chemie.

Aplicaciones y generalidades de un espectrofotómetro de absorción atómica AA-700 de Shimadzu

Documento que busca reunir conceptos teóricos y técnicos de la espectrometría de absorción atómica —técnica analítica eficiente y precisa para el análisis de elementos trazas—elementos químicos—, capaz de determinar concentraciones en la escala de partes por billón ppb ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) en una muestra, y de cuantificar por lo menos 70 elementos diferentes, obteniendo excelentes resultados aún en matrices complejas como suelos, agua o alimentos, entre otros— Además de lo anterior en esta guía se pretende reunir aplicaciones y generalidades que están detrás del funcionamiento y la operación del instrumento para brindar herramientas al usuario y garantizar un uso adecuado del mismo. Esta investigación es desarrollada por el Departamento de Ciencias Básicas de la Universidad EAN, ya que actualmente cuenta con un espectrofotómetro de absorción atómica AA-7000 de la casa comercial Shimadzu, lo que les permite estar a la vanguardia de la tecnología y del conocimiento investigativo en lo que a técnicas de análisis instrumental se refiere.