

# EL ANALISIS QUIMICO DE MATERIALES. ANALISIS DE MATERIALES PROCEDENTES DE LOS FONDOS PORTUARIOS

SANTIAGO LOPEZ RAMOS (\*)

**RESUMEN.** Este trabajo describe la importancia del análisis químico de los materiales, para conseguir un mejor conocimiento de sus características. Para lograr este objetivo se describe una técnica —la espectroscopía de absorción atómica— y su aplicación al caso de materiales obtenidos mediante dragado de fondos portuarios. Convenio con el Centro de Estudios de Puertos y Costas.

**ABSTRACT.** This paper underlines the importance of the chemical analysis of materials, as a means of obtaining a better understanding of their characteristics. For this purpose, a specific technique is described, the Atomic Spectroscopy as an application for materials obtained from the dredging of sludge of the botton of harbours.

## 1. INTRODUCCION

Actualmente, el conocimiento de los materiales es algo que interesa tanto a técnicos como a investigadores. La determinación de que elementos químicos, y en que cantidad existen en una muestra de un determinado material, constituye el objeto fundamental del Análisis Químico. Los métodos tradicionales de análisis están siendo paulatinamente sustituidos por otros, basados en las modernas técnicas instrumentales, pues estos nuevos métodos son más rápidos, limpios y precisos que los tradicionales.

Mediante estos nuevos métodos, el analista, ya sea técnico o investigador, posee unas formidables herramientas analíticas, dotadas de precisión, rapidez y reproductibilidad, y que le permiten determinar elementos químicos en concentraciones tan mínimas como partes por millón, y hasta de partes por billón, mediante técnicas especiales.

Entre los campos más beneficiados por estas nuevas técnicas figuran el de la construcción, el medio ambiente, la toxicología, etc.; pues se pueden determinar de una forma relativamente fácil, elementos trazas.

Del conjunto de estas técnicas, destacaremos una, por su fiabilidad y economía. La Absorción Atómica.

## 2. GENERALIDADES

Los fenómenos de emisión y absorción de los elementos en estado fundamental, sólo se producen cuando éstos se encuentran en fase gaseosa.

En los casos de emisión, cuando se suministra ener-

gía suficiente para excitar los átomos hasta niveles determinados y éstos vuelven a los de partida, se originan espectros de líneas brillantes, sobre fondo oscuro. El fenómeno de absorción es contrario a éste y las líneas de los espectros de absorción son oscuras sobre un fondo brillante.

Los espectros de absorción atómica contienen menos líneas que los de emisión, puesto que sólo se absorben las líneas de resonancia de estos últimos. Estas líneas de resonancia son las producidas por los saltos cuánticos entre el estado fundamental y los excitados.

Los primeros espectrofotómetros comerciales, aparecieron en 1959, usando llama de acetileno/aire. La llama de acetileno/óxido nítrico se empezó a utilizar en 1965.

Un espectrofotómetro de absorción atómica consta, fundamentalmente, de una fuente de radiación monocromática, que emite la radiación característica del elemento que se desea analizar. Esta radiación atraviesa una llama en la que es inyectado el problema (generalmente en una disolución acuosa) que se desea analizar. Los átomos en estado fundamental del elemento analizado absorben parte de la radiación de la lámpara, que prosigue su camino, a través de un sistema óptico. La longitud de onda, de la radiación característica común al elemento buscado y a la lámpara, se ajusta mediante un monocromador, con una gran precisión. Un detector de radiación recibe la luz, parcialmente atenuada de la lámpara, midiendo la absorción que aquélla ha experimentado.

## 3. TECNICAS

Los actuales quemadores empleados en absorción atómica son capaces, por su construcción, de suministrar llamas de forma plana. Las corrientes de convección que

(\*) Licenciado en Ciencias Químicas. Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (MOPU).

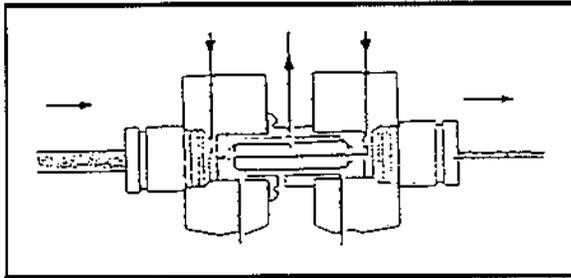


FIGURA 1. Horno de grafito.

se originan de forma natural, contribuyen a dar estabilidad a la llama.

En aquellos casos en que se posee muy poca cantidad de muestra-problema, o es de una concentración elevada, no se puede recurrir al sistema de aspiración y nebulización en llama. Entonces, la muestra, previamente secada, se introduce en una navecilla y a continuación se lleva a una llama aire/acetileno.

Otra técnica es la de la generación de vapor (vapor frío).

Algunos elementos metálicos (como el mercurio) son capaces de formar vapores por vía química. El vapor producido se somete a la acción del haz de la lámpara monocromática.

La sensibilidad así conseguida es mayor que la obtenida en la llama. La reducción se lleva a cabo mediante  $Cl_2Sn$  y los vapores se conducen inmediatamente por una corriente de aire o nitrógeno.

Un método semejante es el de la generación de hidruros. Se destina también a la determinación de concentraciones muy bajas de metales susceptibles de formar hidruros volátiles. El reactivo utilizado para la generación de hidruros es el tetrahidrobورو de sodio.

Los hidruros formados de esta manera se someten a la acción de una llama de hidrógeno-argón, haciendo la lectura por el procedimiento general.

Otra moderna técnica es la cámara de grafito. Constituye un método ideal para el análisis de los «elementos ultra-trazas», caracterizándose tanto por su extrema sensibilidad, como por la ausencia de interferencias, especialmente en los modelos más modernos.

Los hornos o cámaras de grafito constan de un cilin-

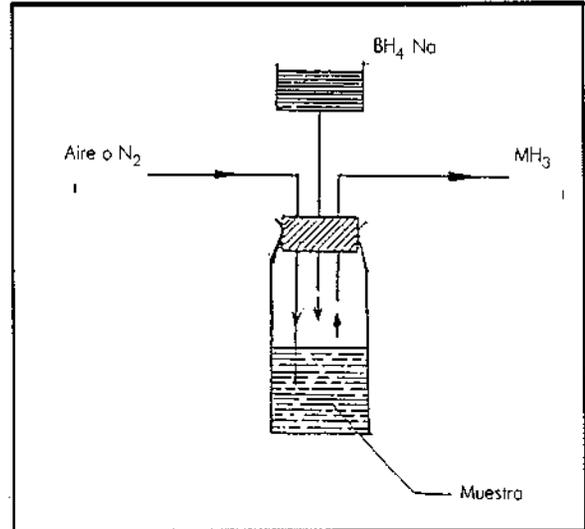


FIGURA 2. Generador de hidruros.

dro hueco de grafito, que actúa como resistencia en un circuito eléctrico. Dos ventanas de cuarzo cierran ambas extremidades del tubo, permitiendo el paso de la luz de la lámpara, cuando el eje de la cámara coincide con el eje óptico del espectrofotómetro. Una corriente de gas inerte envuelve la parte exterior del tubo, mientras que otra circula por el interior del mismo, saliendo por un orificio central. El horno se somete a un proceso de calentamiento rapidísimo, programado de tal forma que el calor se vaya suministrando en forma de rampas.

La velocidad de calentamiento puede llegar hasta los 200 °C por segundo. Debido a estas altas temperaturas el horno ha de construirse de grafito por dentro y de grafito pirolítico por fuera. La circulación de una corriente de gas inerte, tanto por el interior como por el exterior, impide que el tubo se queme.

#### 4. TIPOS DE MUESTRAS

Antes de iniciar el análisis de cualquier tipo de material por absorción atómica, habremos de conocer, aunque sólo sea de forma aproximada, la naturaleza de la muestra, la forma en que se nos van a presentar los

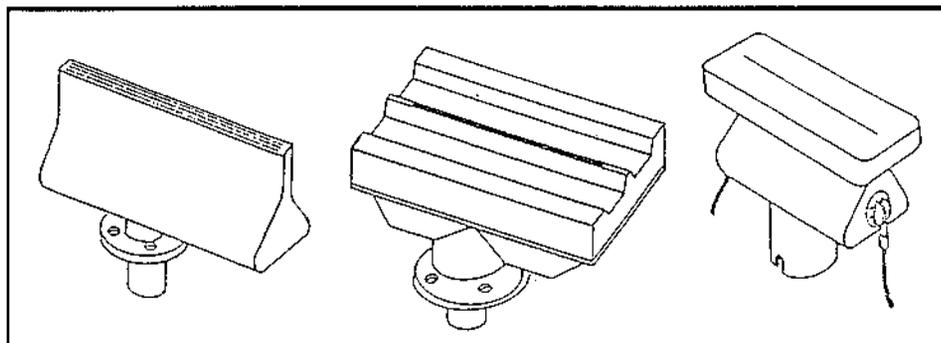


FIGURA 3. Distintos tipos de mecheros para llama.

## OTROS MATERIALES DE CONSTRUCCION

ELEMENTO	LLAMA	CAMARA DE GRAFITO
ALUMINIO	20	0,01
ANTIMONIO	60	0,08
ARSENICO	100	0,08
BARIO	20	0,04
BERILIO	1	0,0003
BISMUTO	40	0,01
BORO	1.000	—
CADMIO	1	0,0002
CINC	0,6	0,001
COBALTO	5	0,008
COBRE	2	0,005
CROMO	3	0,004
ESTAÑO	80	0,03
ESTRONCIO	6	0,01
FOSFORO	30.000	20,0
HIERRO	5	0,01
LITIO	2	0,01
MANGANESO	3	0,0005
MERCURIO	200	0,2
MOLIBDENO	10	0,03
NIQUEL	8	0,05
PALADIO	20	0,05
PLATA	2	0,001
PLATINO	50	0,2
SELENIO	100	0,05
SILICIO	60	0,6
TANTALO	0,8	—
TELURO	70	0,03
TITANIO	50	0,3
URANIO	7.000	30
ORO	10	0,1
VANADIO	20	0,1
WOLFRAMIO	500	—

**TABLA 1.** Límites de detección de distintos elementos, determinados con llama y con horno de grafito; en ppb o g/l.

átomos que se desea determinar o las concentraciones en que éstos se van a encontrar.

Existe una gran diferencia entre los análisis de muestras sólidas y líquidas, por la técnica de absorción atómica. Las primeras requieren su desecación hasta peso constante, en muchos casos, para eliminar la humedad que falsearía los resultados del análisis.

Las muestras sólidas habrán de disolverse para su análisis.

### 5. ELEMENTOS A DETERMINAR

Los elementos buscados serán los que decidirán las lámparas a utilizar.

El número de lámparas será función, por tanto, del tipo de trabajo a realizar. Por una parte será necesario tener aquellas que corresponden a los análisis más usuales, y por otra habrá que tener en cuenta que si el equipo se dedica a investigación, habrá que tener un juego de lámparas tal que aunque sólo en forma ocasional nos permita llevar a cabo un determinado análisis.

Podemos afirmar que la cámara de grafito amplía los límites de detección de gran número de elementos, de 100 a 1.000 veces, frente a la técnica de llama. No obstante el horno da peor precisión y aumenta conside-

rablemente el tiempo requerido para una medida, siendo mayor también el número de interferencias posibles.

### 6. DISOLUCION DE LA MUESTRA

La primera operación que ha de realizarse para llevar a cabo un análisis químico elemental por espectrofotometría de absorción atómica es la de pasar el problema a fase líquida. Habrá que buscar el medio de obtener una disolución completa del mismo, por un método que no introduzca nuevas interferencias en la muestra. Habrá que evitar, siempre que sea posible, que el método de disolución elegido aumente el número de elementos en la matriz del problema. Asimismo será indispensable mantener unos límites de pH, concentración de aniones y cationes, viscosidad y tensión superficial, adecuados para la nebulización y atomización del líquido obtenido.

La disolución de las muestras en agua resulta generalmente difícil, ya que sólo las sales solubles o sus mezclas pueden disolverse en agua, quedando así listas para su análisis por espectrofotometría de absorción atómica.

La disolución en ácidos es, por el contrario, muy usual, y son muchos los materiales que pueden disolverse en este medio.

Recientemente se obtuvieron los resultados de la tabla 2, en el análisis de materiales procedentes del dragado de los fondos portuarios, realizados con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 3030 en la División de Materiales Inorgánicos del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX.

Las muestras se filtraron a vacío para eliminar el agua, desecando posteriormente en estufa. Posteriormente se trataron las muestras en un reactor de presión con mezcla de  $\text{ClH}$  y  $\text{NO}_3\text{H}$ , calentando para facilitar el proceso. La muestra disuelta se diluyó para una concentración adecuada, analizando por absorción atómica.

MUESTRA N.º	COBRE	CROMO	ZINC	PLOMO	MERCURIO
1	0,05	0,004	0,02	0,03	0,0003
2	0,04	0,002	0,01	0,008	0,0004
3	0,06	0,004	0,01	0,01	0,0001
4	0,03	0,005	0,02	0,01	0,0005
5	0,04	0,007	0,02	0,02	0,0003
6	0,47	0,020	0,82	0,30	0,0005
7	0,05	0,003	0,06	0,02	0,0003
8	0,06	0,002	0,07	0,02	0,0002
9	0,04	0,003	0,07	0,02	0,0001
10	0,02	0,002	0,02	0,01	0,0001
11	0,08	0,002	0,02	0,02	0,0001
12	0,14	0,001	0,02	0,01	0,0001
13	0,02	0,0004	0,02	0,01	0,0001
14	0,02	0,001	0,02	0,01	0,0001
15	0,11	0,001	0,01	0,004	0,0001
16	0,15	0,002	0,02	0,006	0,0001
17	0,12	0,007	0,29	0,43	0,001
18	0,11	0,004	0,02	0,05	0,0002
19	0,05	0,003	0,02	0,24	0,0001
20	0,05	0,005	0,05	0,07	0,0002

**TABLA 2.** Concentración en % de metales en materiales procedentes de fondos portuarios.

Se utilizó llama de aire/acetileno o bien de óxido nitroso-acetileno según el elemento objeto de análisis.

Se determinó Cu, Cr, Zn, Pb y Hg (este último mediante el generador de hidruros).

## 7. CONCLUSION

Por absorción atómica se pueden determinar los siguientes elementos:

En los estudios de sedimentos se determinan como elementos mayoritarios: Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Si y Ti.

Elementos en bajas concentraciones: Li, Sr, Mn, Cu, Zn, V, Cr, Ni, Rb, Ba y Pb.

Elementos que sólo se pueden determinar empleando métodos especiales: Ag, Cd, Hg, Sn, As, Mo, Co y Se.

Elementos que prácticamente no se pueden determinar: Be, Ga, Y, La, Sb y tierras raras.

Elementos que sólo se pueden determinar por métodos indirectos: P, S y Ce.

## BIBLIOGRAFIA

1. XIMENEZ HERRAIZ, Luis (1980): «Espectroscopía de Absorción Atómica». *Publicaciones Analíticas*.
2. BURREL, D. C. (1974): «Atomic Spectrometric Analysis of Heavy Metal Pollutants in Water». *Ann Arbor Science*.
3. ROBERT CLARK, J., y VIETS, John G. (1981): «Multi-element Extraction System for the Determination of 18 Trace Elements in Geochemical Samples». *Anal. Chem.*
4. CHAKRABARTI, C. L. (1981): «Progress in Analytical Atomic Spectroscopy». *Pergamon*.
5. PRICE, W. J. (1979): «Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption». *Heyden and Sons*.
6. ANGINO, E. E., y BILLING, G. K. (1967): «Atomic Absorption Spectrometry in Geology». *Elsevier Company*.
7. HOU, P. K. (1983): «Novel Static Cold Vapor Atomic Absorption Method for Determination of Mercury». *Analyst*.
8. BERROW, M. L. (1983): «Extraction of Metals from Soils and sewage Sludges by Refluxing with agua regia». *Analyst*.
9. ODA, C. E. (1981): «Continuous Flow Cold Vapor Atomic Absorption determination of Mercury». *Anal. Chem.*
10. DESAULNIERS, J. A. H.; STURGEON, R. E., y BERMAN, S. S. (1985): «Atomic Absorption Determination of Trace metals in Marine Sediments and Biological Tissues using a Stabilized Temperature Platform Furnace». *Atomic Spectroscopy*.
11. MAYER, C. S.; TINOCO, C. M., y ARRAES, J. P. (1985): «Determination of Chromium in Geochemical Samples by Atomic Absorption Spectrometry». *Atomic Spectrometry*.
12. DIETRICH ESCHKE, H., y otros (1985): «Determinación de metales pesados en el lodo de clarificación con el espectrofotómetro de absorción atómica AAS3». *JR 4*.
13. ALONSO RAMIREZ, J. L. (1985): «Curso sobre empleo racional del cemento en la obra pública. Técnicas analíticas de absorción atómica en el análisis cuantitativo de cementos». *CEDEX*.
14. SPRINGER-VERLAG (1981): *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Berlín.
15. PEÑALVER CAMARA, L. (1988): «Problemática de los vertidos de material dragado contaminado». *Ingeniería Civil (CEDEX)* n.º 68.
16. PEÑALVER CAMARA, L. (1989): «Contaminación portuaria». *Ingeniería Civil (CEDEX)* n.º 69.