

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE  
DIGESTIÓN DE ESTAÑO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA  
SOLUCIÓN ESPECTROMÉTRICA

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO EN ALIMENTOS

PRESENTA

PEDRO RAMÍREZ CRUZ

DIRIGIDA POR

Dr. JUAN ANTONIO GUARDADO PÉREZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2005.

**BIBLIOTECA CENTRAL**  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

No. Adq. H70185

No. Título \_\_\_\_\_

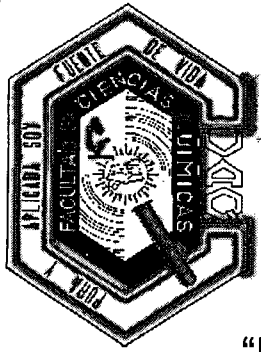
Clas. TS

661-0686

R173d

Ejo. 1

SECRET  
SECRET



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE  
DIGESTIÓN DE ESTAÑO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA  
SOLUCIÓN ESPECTROMÉTRICA”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICO EN ALIMENTOS  
PRESENTA**

**PEDRO RAMÍREZ CRUZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JUAN ANTONIO GUARDADO PÉREZ**

**SINODALES**

Dr. JUAN ANTONIO GUARDADO PÉREZ  
DIRECTOR

\_\_\_\_\_

Dra. MARICELA GONZÁLEZ LEAL  
SINODAL

\_\_\_\_\_

M. en C. GUSTAVO PEDRAZA ABOYTES  
SINODAL

\_\_\_\_\_

M en C. Ma. GENOVEVA MORENO RAMIREZ  
SINODAL

\_\_\_\_\_

## INDICE GENERAL

Contenido	Página
INDICE GENERAL	i
INDICE DE CUADROS	iv
INDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	
I INTRODUCCIÓN	1
II ANTECEDENTES	2
II.1 Conceptos generales de metrología en química	2
II.2 Desarrollo de materiales de referencia	8
II.2.1 Selección del material candidato a material de referencia	9
II.2.2 Preparación del material candidato	10
II.2.3 Pruebas de homogeneidad del material candidato	11
II.2.4 Medición y certificación de un material candidato	11
II.2.5 Pruebas de estabilidad de un material de referencia	13
II.2.6 Monitoreo del material de referencia certificado	14
II.3 Propiedades químicas del estaño y disolución en matrices ácidas	14
II.3.1 Disolución con HCl	15
II.3.2 Disolución con ácido nítrico – ácido fluorhídrico	15
III HIPOTESIS	17

Contenido	Página
IV OBJETIVOS	18
IV.1 General	18
IV.2 Específicos	18
V METODOLOGÍA	19
V.1 Materiales	19
V.2 Métodos	20
V.3 Diseño experimental	21
VI RESULTADOS	22
VI.1 Pruebas preliminares para la disolución del metal	22
VI.1.1 Digestión con ácido clorhídrico en matriz de HCl al 20%.	23
VI.1.2 Digestión con cristalización en HCl al 20%	26
VI.1.3 Digestión de Sn en matriz de HCl al 2%.	29
VI.1.4 Digestión con ácido nítrico-ácido fluorhídrico	30
VI.2 Estudio del estaño en matriz de HCl	33
VI.2.1 Limpieza del metal	33
VI.2.2 Preparación de disoluciones de estaño en HCl	34
VI.2.3 Medición de estaño en HCl sin corrección por el estándar de control	36
VI.2.4 Medición de estaño en HCl con corrección por el estándar de control	38
VI.2.5 Discusión de resultados de la medición de estaño en matriz de HCl	42
VI.3 Estudio del estaño en matriz de HNO <sub>3</sub> -HF	43
VI.3.1 Preparación de disoluciones de estaño en HNO <sub>3</sub> -HF	43
VI.3.2 Medición de estaño en HNO <sub>3</sub> -HF sin corrección por el estándar de control	45
VI.3.3 Medición de estaño en HNO <sub>3</sub> -HF con corrección por el estándar de control	48

Contenido	Página
VI.3.4 Discusión de resultados de la medición de estaño en HNO <sub>3</sub> -HF	50
VI.4 Comparación entre métodos	52
VI.5 Preparación gravimétrica de un material de referencia de estaño en matriz de HCl	55
VI.5.1 Limpieza del metal de alta pureza de Sn.	55
VI.5.2 Procedimiento de preparación gravimétrica de la disolución espectrométrica de estaño	55
VI.5.3 Medición de densidad	57
VI.5.4 Medición del contenido de nitrógeno y de oxígeno en el metal por fusión en horno de inducción en atmósfera de gas inerte.	58
VI.5.5 Medición de la pureza de estaño por DSC.	60
VI.5.6 Medición de la concentración de estaño en el material de referencia utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica	62
VI.5.7 Medición de impurezas en el material de referencia utilizando la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente	63
VII. DISCUSIÓN	65
VIII CONCLUSIONES	67
IX BIBLIOGRAFÍA	69
ANEXOS	71

## INDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Condiciones de operación del EAAF	23
2	Preparación de muestras de Sn en HCl al 20%	24
3	Preparación gravimétrica del calibrante	24
4	Estándares de la Curva de calibración en HCl al 20%	25
5	Resultados preliminares de la medición de Sn en HCl por EAAF	25
6	Preparación de muestras con cristalización en HCl al 20%	26
7	Resultados preliminares de la medición de Sn con cristalización	27
8	Estándares de la Curva de calibración en HCl al 2%	28
9	Resultados de las muestras 1 a 14 en HCl al 2%	28
10	Preparación de muestras de Sn en HCl al 2%	29
11	Resultados preliminares de la medición de Sn en HCl al 2%	29
12	Preparación 1 de muestras de Sn en 2% HNO <sub>3</sub> – 0,5% HF	30
13	Preparación 2 de muestras de Sn en 2% HNO <sub>3</sub> – 0,5% HF	31
14	Preparación del calibrante en HNO <sub>3</sub> - HF	32
15	Estándares de la Curva de calibración en 2% HNO <sub>3</sub> – 0,5% HF	32
16	Resultados preliminares de Sn en 2% HNO <sub>3</sub> – 0,5% HF	32
17	Preparación de las muestras de Sn en HCl al 10%	34
18	Preparación del calibrante de Sn en HCl al 20%	35
19	Estándares de la Curva de calibración en HCl al 10%	35
20	Secuencia de medición para muestras en HCl al 10%	36
21	Resultados de la medición de Sn por EAAF sin corrección por EC	37
22	Resultados de Sn por EAAF por día sin corrección por EC	37
23	Análisis de varianza entre días sin corrección por EC	38

## INDICE DE CUADROS (Continuación)

Cuadro		Página
24	Prueba F para muestras de Sn en HCl al 10% sin corrección por EC	38
25	Resultados de la medición de Sn por EAAF con corrección por EC	40
26	Análisis de las muestras por día con corrección por EC	40
27	Análisis de varianza entre días con corrección por EC	41
28	Prueba F para muestras en HCl al 10% con corrección por EC	41
29	Preparación de muestras de Sn en 2% HNO <sub>3</sub> – 0,5 % HF	43
30	Preparación de la disolución calibrante 2% HNO <sub>3</sub> - 0,5 % HF	44
31	Estándares de la Curva de calibración 2% HNO <sub>3</sub> - 0,5 % HF	44
32	Secuencia de medición para muestras 2% HNO <sub>3</sub> - 0,5 % HF	45
33	Medición de muestras de Sn en HNO <sub>3</sub> -HF sin corrección por EC	46
34	Resultados por día y por muestra sin corrección por EC	46
35	Análisis de varianza entre días sin corrección por EC	47
36	Prueba F para muestras de Sn en 2% HNO <sub>3</sub> - 0,5 % HF sin corrección por EC	47
37	Resultados de las muestras con corrección por EC	49
38	Resultados por día y por muestra con corrección por EC	49
39	Análisis de varianza entre días con corrección por EC	50
40	Prueba F para muestras en 2% HNO <sub>3</sub> - 0,5 % HF con corrección por EC	50
41	Análisis de Varianza entre métodos	53
42	Prueba F para varianza de dos muestras	53
43	Medición de la densidad del MR de Sn	58
44	Medición de N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> del MR (control-Leco) en Sn	59
45	Medición de N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> del MR (Alfa Aesar ) en Sn	59
46	Medición de pureza del estaño por DSC	62



## INDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Formas prácticas de establecer trazabilidad en las mediciones químicas	4
2	Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de materiales de referencia	7
3	Medición de muestras sin corrección por EC. En HCl	36
4	Medición de muestras con corrección por EC. En HCl	39
5	Medición de muestras sin corrección por EC. En HNO <sub>3</sub> -HF	45
6	Medición de muestras con corrección por EC. En HNO <sub>3</sub> -HF	48
7	Comparación entre métodos	52

## RESUMEN

El presente trabajo está encaminado a la preparación de un material de referencia de estaño, el cual consiste de una disolución espectrométrica preparada gravimétricamente a partir de estaño de alta pureza. Dicho metal después de ser obtenido comercialmente es caracterizado por medio del análisis IR-LECO (espectrofotometría infrarroja de productos de combustión), ICP-MS (espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente) y por DSC (calorimetría diferencial de barrido) para determinar su valor de pureza.

Después de la caracterización de la pureza del estaño se requiere desarrollar y optimizar las técnicas de digestión del estaño en dos tipos de matrices: disolución de ácido clorhídrico y disolución de ácido nítrico - ácido fluorhídrico. Un estudio comparativo de los resultados de la medición por EAAF Espectrometría de Absorción Atómica con Flama de las soluciones de estaño en ambas matrices permite definir cual de las matrices le confiere al material de referencia las mejores características de homogeneidad, estabilidad y menor incertidumbre en la medición de la concentración de las soluciones. Estas características definen las mejores condiciones de preparación y posterior certificación del material de referencia.

El desarrollo del procedimiento y la preparación misma son los pasos previos a la certificación de un material de referencia, lo cual significa el establecimiento de un patrón de referencia, en este caso para las mediciones químicas de estaño.

El uso de materiales de referencia certificados en los laboratorios de medición química permite mediciones altamente confiables, a bajo costo y referidas (trazables) al Sistema Internacional de Unidades. Estas mediciones repercuten a su vez, en tomas de decisión acertadas ya sea para el control de un proceso de producción, para la compra de un determinado producto, para verificar el cumplimiento de alguna norma o bien, para lograr la aceptación de un producto o servicio, etc.

El proyecto concluye con la preparación de un lote del material de referencia de estaño aplicando el procedimiento desarrollado.

## I INTRODUCCIÓN

En Metrología en Química, así como en las otras áreas de la metrología, la equivalencia y como consecuencia, la aceptación tanto a nivel nacional como internacional de los resultados de medición es asegurada mediante una trazabilidad demostrada hacia los patrones de medición reconocidos que funcionan como puntos de referencia. En general, estos patrones de medición son la realización de las unidades del SI (Sistema Internacional de Unidades) las cuales son mantenidas o realizadas en cada país por su respectivo Instituto Nacional de Metrología.

Para lograr la trazabilidad al SI en la amplia gama de mediciones químicas, los materiales de referencia certificados trazables al SI son los mejores puntos de referencia disponibles hasta ahora. Estos materiales de referencia son hoy por hoy el mejor medio de lograr mediciones confiables a costos razonables disponibles para una gran población de usuarios.

La preparación y la certificación de un material de referencia es demandante de un minucioso trabajo técnico y científico. Su preparación requiere de las mejores técnicas de tratamiento, purificación u homogeneización, mediante equipos especializados y bajo condiciones bien controladas. La certificación requiere del conocimiento y del dominio de métodos e instrumentos de análisis muy específicos y de alta confiabilidad. Además, cada material de referencia requiere del desarrollo y de la aplicación de un procedimiento de preparación y de certificación particular.

El estaño es un metal con una gran variedad de usos industriales, por ejemplo la producción de aleaciones para la industria metal-mecánica, soldadura y elaboración de componentes en la industria de la electrónica y particularmente importante es su aplicación para la elaboración de envases en la industria de los alimentos. Todas estas aplicaciones requieren la determinación analítica del estaño en diferentes matrices y una determinación analítica confiable requiere a su vez de un material de referencia con valor trazable al SI.

## II ANTECEDENTES

### II.1 Conceptos generales de metrología en química

A grandes rasgos la metrología se puede definir como la ciencia de la medición y se construye sobre tres pilares fundamentales que son, los patrones de medición, la trazabilidad y la incertidumbre, todos ellos sobre la base de un Sistema Internacional de Unidades (SI). Uno de los primeros objetivos de la metrología y del SI es el de lograr que todas las mediciones realizadas en cualquier parte del mundo sean equivalentes entre sí dentro de sus niveles de incertidumbre correspondientes. Estos simples principios tienen repercusiones muy importantes a nivel del desarrollo y aplicación de la ciencia y la tecnología, en el comercio, en la educación y finalmente en el desarrollo de la sociedad.

La incertidumbre de medición se puede definir como el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que resultan de la medición de una magnitud dada bajo condiciones establecidas.

Un patrón de medición es una medida materializada, un instrumento de medición, un material de referencia o un sistema de medición, destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o varios valores de una magnitud para servir de referencia.

La trazabilidad es una propiedad asociada al resultado de una medición o a un patrón de medición, por medio del cual estos pueden relacionarse a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas (VIM, 1993).

El CCQM (Comité Consultivo para la Cantidad de Materia) establecido en 1993 por el CIPM (Comité Internacional de Pesas y Medidas) ha conducido el desarrollo de la

metrología en química como nuevo campo de trabajo. Los términos de referencia del CCQM y sus primeros pasos hacia el establecimiento de la trazabilidad de las mediciones químicas al SI se describen en el reporte del primer encuentro del CCQM (BIPM, 1995).

En Metrología Química, así como en las otras áreas de la metrología, la equivalencia, y como consecuencia, la aceptación de los resultados de medición es asegurada mediante una trazabilidad demostrada hacia los patrones de medición reconocidos que funcionan como puntos de referencia. En general, estos patrones de medición son la realización de las unidades del SI, las cuales son mantenidas o realizadas en cada país por su respectivo instituto nacional de metrología.

La materialización o la realización de las unidades del SI se logra generalmente por medio de métodos primarios de medición los cuales crean un vínculo o relación directa entre las unidades del SI y los patrones materializados. La trazabilidad y la uniformidad internacional en las mediciones se establece a través de un mecanismo de comparación de alto nivel entre los institutos nacionales de metrología. Las mediciones químicas abarcan un campo extremadamente amplio que va desde la determinación de las sustancias simples hasta los materiales de matriz compleja, por lo cual la disponibilidad de patrones de medición para todas las clases de determinaciones es por el momento insuficiente. Para atender estas carencias se hacen necesarios los materiales de referencia como patrones de medición para composición química cuyos valores deben estar firmemente ligados al SI a través de métodos primarios de medición (De Bièvre, 1997).

Para lograr la trazabilidad al SI en la amplia gama de mediciones químicas, se están aplicando varias rutas las cuales están esquematizadas en la Figura 1. Este esquema de trazabilidad se basa en la propuesta de Richter y Dube, 1997.

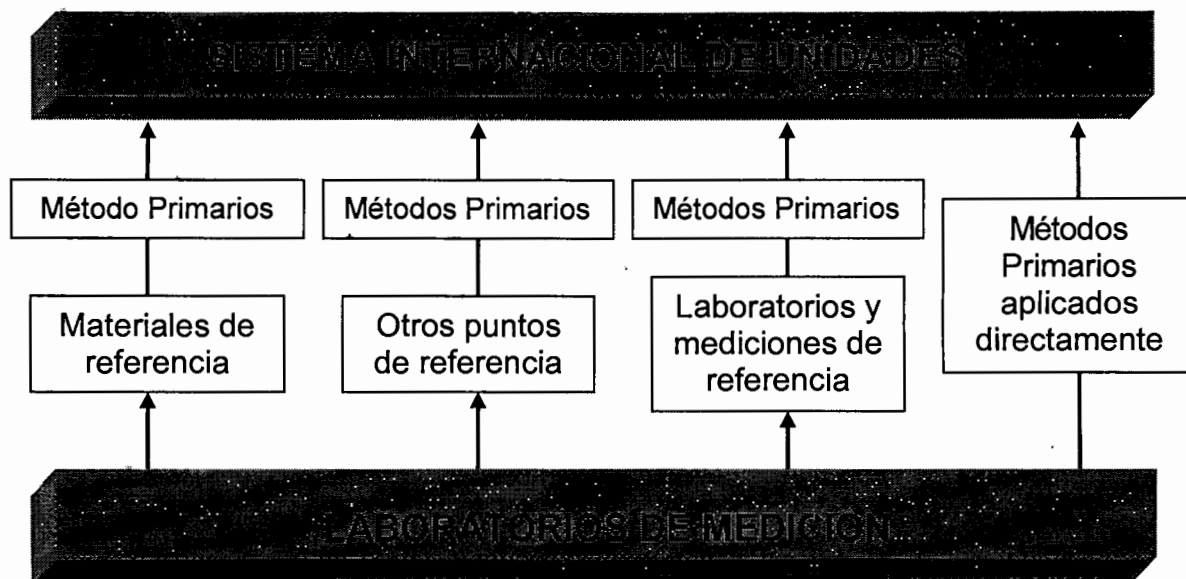


Figura 1. Formas prácticas de establecer trazabilidad en las mediciones químicas

En la Figura 1, estas rutas están indicadas en forma vertical y se explicarán de izquierda a derecha, de tal forma que existen 4 rutas de trazabilidad de acuerdo al esquema mostrado.

De entre éstas, la ruta de trazabilidad más frecuentemente usada es la de los materiales de referencia. Éstos con valores trazables al SI abren la posibilidad de establecer una cadena de trazabilidad completa desde el laboratorio de campo hasta las unidades del SI. En la mayoría de las mediciones químicas, los materiales de referencia certificados trazables al SI son los mejores puntos de referencia disponibles hasta ahora, estos materiales han sido el medio de lograr mediciones confiables a costos razonables disponibles para una gran población de usuarios. En el campo de los materiales de referencia de matriz compleja, el establecimiento de la trazabilidad al SI y su incertidumbre, son ciertamente más complejos, sin embargo, esto puede lograrse en principio por medio de la aplicación de un método primario apropiado.

La segunda ruta de trazabilidad hace uso de nuevos desarrollos para crear puntos de referencia confiables para las mediciones químicas. El sistema de medición patrón que sirve de referencia para la determinación de ozono en aire por UV es un ejemplo de esta ruta, esta medición es un caso típico de un problema que no puede ser resuelto con materiales de referencia.

La tercera ruta de trazabilidad es necesaria en todos los casos donde las dos primeras no son aplicables. Los laboratorios de referencia, los cuales poseen competencia y trazabilidad demostrada al SI jugarán un importante papel para el establecimiento de la trazabilidad en las mediciones químicas.

La cuarta ruta ejemplifica los casos en los cuales un laboratorio químico es capaz de establecer un vínculo directo entre un problema de medición química y el SI por medio de un método primario.

Resumiendo lo expuesto hasta ahora se puede decir que la metrología en química, en la mayor parte de sus aplicaciones, requiere de dos elementos fundamentales: los métodos primarios de medición química y los materiales de referencia.

Por método primario se entiende un método de medición de la más alta calidad metrológica, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida y para el cual, sus fuentes de incertidumbre han sido rigurosamente analizadas y valoradas; los resultados del método deben poder ser expresados en términos del SI sin necesidad de hacerse referencia a algún patrón de medida de la misma propiedad. (Quin, 1997).

Un material de referencia en metrología significa un material estable, homogéneo, elaborado bajo normas de calidad específicas, para el cual una o más de sus propiedades físicas o químicas han sido determinadas experimentalmente dentro de un intervalo de incertidumbre establecido. El valor o los valores de sus propiedades pueden ser usados como referencia para la calibración de un

instrumento de medición, para verificar los resultados de un método de análisis o para asignar el valor de alguna propiedad en otro material. (NIST, 1992).

Un material de referencia certificado denota un material de referencia para el cual el valor de su o sus propiedades han sido determinados por medio de un procedimiento técnicamente válido y con trazabilidad a un sistema de medición aceptado. El valor de cada propiedad, con su incertidumbre e intervalo de confianza respectivo, debe hacerse constar por medio de un certificado amparado por un organismo competente y reconocido. (VIM, 1993).

Los materiales de referencia certificados, MRC, representan así un papel fundamental en metrología química, es a través de ellos que se realiza la diseminación de la trazabilidad de una medición química, se hace la calibración analítica o se verifica el funcionamiento de los instrumentos de medición química, se validan los resultados de un método de análisis, y se determinan las propiedades de otro material (NIST, 1992). Es pues, por medio de los materiales de referencia que el CENAM puede atender las demandas de servicios de metrología en química que requieren los diferentes sectores económicos del país.



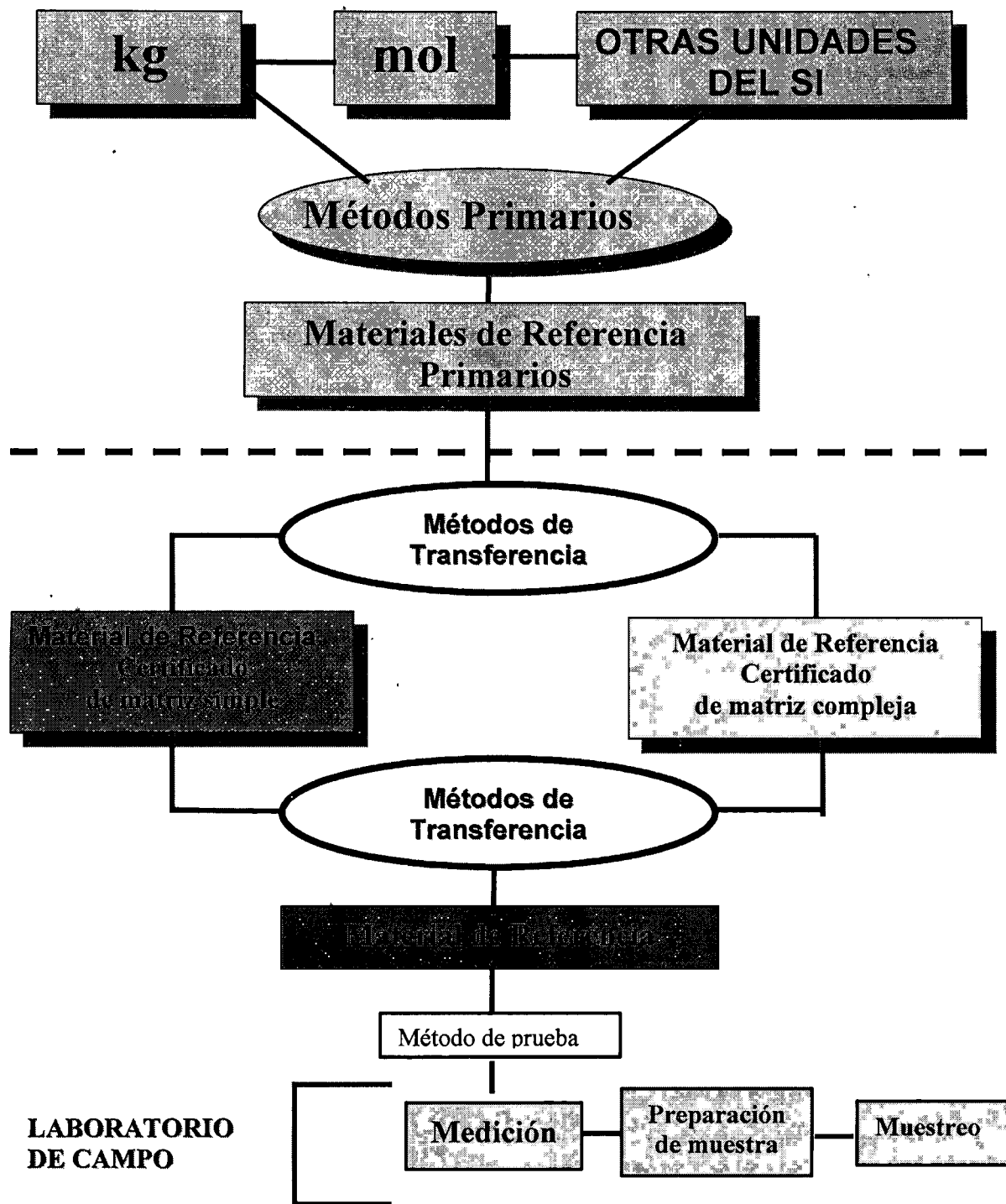


Figura 2. Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de materiales de referencia

La Figura 2 muestra el mecanismo de trazabilidad en las mediciones químicas por medio de métodos primarios y de materiales de referencia certificados.

## II.2 Desarrollo de materiales de referencia

La preparación y la certificación de un material de referencia son demandantes de un minucioso trabajo técnico y científico. Su preparación requiere de las mejores técnicas de tratamiento, purificación u homogeneización, mediante equipos especializados y bajo condiciones bien controladas. La certificación requiere del conocimiento y del dominio de métodos e instrumentos de análisis muy específicos. Además, cada material de referencia requiere del desarrollo y de la aplicación de un procedimiento de preparación y de certificación particular.

El proceso de preparación y certificación de materiales de referencia incluye de manera general las siguientes etapas (Sánchez, Mitani, 1998).

- i) Selección del material candidato a material de referencia
- ii) Preparación del material candidato
- iii) Pruebas de homogeneidad
- iv) Proceso de medición y certificación
- v) Pruebas de estabilidad
- vi) Monitoreo del Material de Referencia

La aplicación de cada una de estas etapas es específica para cada tipo de material de referencia que se pretende preparar y certificar, dígame un material de alta pureza, un material de matriz simple o un material de matriz compleja. El desarrollo de un nuevo material de referencia implica necesariamente el desarrollo de un procedimiento para cada una de las etapas de preparación y certificación, cada procedimiento debe quedar perfectamente descrito y documentado. (ISO Guide 30; 31; 33; 35).

## II.2.1 Selección del material candidato a material de referencia

El proceso de selección de un material candidato a MR inicia con la identificación de una fuente o proveedor para la obtención de un material lo mas adecuado posible con base a las aplicaciones a que estará destinado. Algunos parámetros a considerarse durante la selección de una fuente de material son, la concentración del o de los analitos de interés, la posible presencia de componentes indeseados, la cantidad de material disponible, el costo, la forma de presentación, la homogeneidad y la representatividad del material candidato.

En función de la aplicación a que están destinados los materiales candidatos requeridos por el CENAM se distinguen las siguientes fuentes de abastecimiento:

- Materiales de alta pureza.- Proveedores comerciales nacionales e internacionales de productos químicos
- Materiales de matriz simple (sintéticos).- Se preparan en el CENAM a partir de compuestos puros
- Materiales de matriz compleja (naturales).- Industria nacional por ramo de aplicación mediante donaciones y convenios de colaboración
- Materiales de alta tecnología.- Industria del ramo mediante convenios de colaboración, o bien se preparan en el CENAM a partir de sus componentes.

Una vez identificado el material y la fuente de abastecimiento se realiza la adquisición, o donación, y se transporta al CENAM siguiendo las normas y todos los cuidados que corresponden al material en cuestión a fin de preservar sus características (evitar su contaminación). Ahí se almacena bajo las condiciones ambientales más propicias para la conservación del material y al abrigo de toda posible contaminación o daño.

Todo el proceso seguido por el material candidato, desde la selección de la fuente hasta su recepción en el CENAM debe quedar bien documentado.

## II.2.2 Preparación del material candidato

Cada material candidato se procesa para darle las características más adecuadas para su uso. El proceso de preparación debe seleccionarse y llevarse a cabo de forma adecuada para lograr las características deseables del material pero evitando la alteración o degradación de las propiedades de interés. Diversos procesos físicos y químicos pueden efectuarse sobre el material candidato con el fin de llevarlo a la forma final para su uso como material de referencia, algunos de los procesos que se siguen más comúnmente en el CENAM para la preparación de materiales de referencia son:

- Molienda y homogeneización.- Generalmente en materiales minerales de matriz natural
- Lavado y secado.- En materiales metálicos, aleaciones y cerámicos
- Disolución o digestión.- Preparación gravimétrica o volumétrica de disoluciones de sales, metales o compuestos orgánicos.
- Envasado y etiquetado.- Todos los materiales deben ser envasados y etiquetados apropiadamente para garantizar que el material que llaga a las manos del usuario es el mismo que ha sido preparado y certificado en el CENAM.

Las anteriores se señalan sólo a manera de ejemplo, en realidad las operaciones que se realizan para la preparación de un material candidato son muy variadas y pueden ser tan sencillas como un simple envasado hasta otras muy complejas como la preparación de materiales de matriz compleja de tejido animal o vegetal o de suelo, etc.

Cada MRC del CENAM es respaldado por un Informe de Preparación donde se detalla y se documenta la preparación del material de referencia correspondiente.

### II.2.3 Pruebas de homogeneidad del material candidato

Por definición, un material de referencia debe ser homogéneo, es así que puede garantizarse que el valor de cualquiera de sus propiedades es invariante en todo el lote del material y es solo así que puede ser usado como valor de referencia. De este modo, las pruebas de homogeneidad en un material de referencia es una etapa muy importante en el proceso de certificación al punto de que un lote de un material candidato que ya ha sido preparado y envasado puede ser aprobado o rechazado dependiendo de los resultados de la prueba de homogeneidad.

Para establecer el criterio de homogeneidad de un material se aplica un análisis de varianza sobre diferentes muestras del material seleccionadas estadísticamente de acuerdo con los lineamientos de la Guía ISO-35, del Accred Qual Assur y del ASTM. (ISO Guide 35; Accred Qual Assur, 2001; ASTM E826-85).

El procedimiento que se aplica para la realización de las pruebas de homogeneidad de un material es específico para cada tipo de material y se debe detallar y documentar en el informe de análisis que se elabora para cada uno.

### II.2.4 Medición y certificación de un material candidato

La medición de las propiedades de un material es la última etapa crítica para la certificación de un material de referencia, es a partir de esta medición que se establecen los valores de referencia, con sus respectivas incertidumbres, de las propiedades de interés del mismo.

Para la certificación de un material de referencia pueden seguirse varios procedimientos (NIST Special Publication, 1998).

- El primero y más importante modo de certificación de un material es a través de la determinación de la o de las propiedades del material por medio de un método

primario apropiado. El número de métodos primarios propuestos hasta ahora a nivel del CCQM y establecidos en el CENAM es limitado y no se puede cubrir toda la demanda de MRC requeridos

- Un segundo procedimiento de certificación consiste en la determinación de la propiedad a certificar utilizando al menos dos métodos apropiados e independientes cuyas fuentes de incertidumbre estimadas son pequeñas con respecto a la exactitud requerida por el usuario final. La coincidencia en el valor de la propiedad determinado por medio de al menos dos métodos independientes es la garantía necesaria para la certificación del material. Este segundo procedimiento es por el momento el más utilizado en el CENAM para la certificación de materiales de referencia. Para establecer el valor de referencia a partir de los valores obtenidos por dos o más métodos independientes se utiliza el procedimiento de combinación de resultados.
- El tercer procedimiento de certificación consiste en la medición de la propiedad de interés a través de un conjunto de laboratorios calificados de acuerdo a los criterios del CENAM. El valor de la propiedad del material se asigna a partir de los valores obtenidos por el CENAM y esos laboratorios aplicando el procedimiento de combinación de resultados. (Procedimiento 600-AC-P014, 2001).
- Un último procedimiento es la combinación de varios de los procesos indicados anteriormente.

#### 1. Estimación de la Incertidumbre de Medición:

El valor certificado de una cantidad química conlleva necesariamente una incertidumbre, siendo esta última, una medida del grado de confianza que se le puede otorgar al valor certificado. De esta forma, en el proceso de certificación de cualquier magnitud o propiedad, el análisis y la evaluación de la incertidumbre es tan importante como lo es la determinación misma del valor de la propiedad.

Para evaluar la incertidumbre asociada a cada valor certificado se requiere un estudio minucioso de todas las fuentes de incertidumbre relacionadas con cada uno de los métodos de análisis e instrumentos utilizados. Para la evaluación y la expresión de la incertidumbre asociada a todo proceso de medida se siguen los procedimientos recomendados por el BIPM (Oficina Internacional de Pesas y Medidas) y la CITAC (Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry). (BIPM-ISO, 1995; Guide Eurachem, 2000).

El procedimiento y los resultados de las mediciones de las propiedades de un material de referencia, así como la evaluación de la incertidumbre, se detallan y documentan en el Informe de Análisis que acompaña a cada MRC del CENAM. (Procedimiento 630-AC-P071, 1999).

## 2. Elaboración del Certificado del Material de Referencia:

La elaboración del certificado de los MRC del CENAM se realiza según el procedimiento correspondiente y siguiendo las indicaciones de la Guía ISO 31. (ISO-Guide 31)

### II.2.5 Pruebas de estabilidad de un material de referencia

La estabilidad con respecto de los valores certificados es otra condición absoluta de un material de referencia. En ese sentido, las pruebas de estabilidad permiten asegurar, principalmente, la constancia con respecto al tiempo de los valores certificados en el material de referencia.

Existen dos tipos de estabilidad:

- Estudio de estabilidad clásico (estabilidad a largo tiempo)
- Estudio de estabilidad en corto tiempo (referido la mayoría de las veces como estabilidad en el transporte).

Se debe evaluar el efecto de las condiciones atmosféricas sobre el MRC tales como la luz, la humedad, la temperatura y se deben reportar las condiciones óptimas de almacenaje.

#### II.2.6 Monitoreo del material de referencia certificado

El CENAM guarda un número de muestras seleccionadas estadísticamente con el fin de monitorear la evolución a largo plazo de las propiedades de cada material certificado.

### II.3 Propiedades químicas del estaño y disolución en matrices ácidas

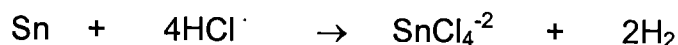
El estaño pertenece al grupo IVa del sistema periódico, su número atómico es 50 y su masa atómica es de 118,69 g/mol. Este metal tiene tres formas alotrópicas, la forma  $\alpha$  o blanca es la más común y estable a temperatura ambiente, su peso específico es 7,31, su punto de fusión es de 231,8 °C y de ebullición es de 2260 °C. A temperaturas bajas, la forma  $\alpha$  se convierte reversiblemente en la forma  $\beta$ , o estaño gris. La forma gris es quebradiza y puede pulverizarse fácilmente, mientras que la forma blanca es dúctil y maleable a menos que se caliente a temperaturas superiores a 161 °C, porque se convierte en estaño  $\gamma$ , otra forma alotrópica y quebradiza. El estaño se emplea para recubrir botes de lámina electrolíticamente y también para hacer algunas aleaciones como el bronce, la soldadura, el peltre, metal para tipos de imprenta y metal para artículos de cocina.

El estaño tiene tres estados de oxidación (II), (III) y (IV) y siendo anfotérico, forma cuatro tipos principales de compuestos: estanosos ( $\text{Sn}^{\text{II}}$ ), estánicos ( $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ), estanitos ( $\text{SnO}_2^{-2}$  o  $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ ) y estanatos ( $\text{SnO}_3^{-2}$  o  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{-2}$ ). (Nordman, 1983).



### II.3.1 Disolución con HCl.

El estaño se disuelve en  $\text{HCl}_{(ac)}$  produciendo  $\text{H}_2$  y el tetraclorocomplejo  $\text{SnCl}_4^{-2}$ . Las sales de estaño (II) y (IV) son considerablemente covalentes, se ionizan poco y poseen tendencia a hidrolizarse, por eso sus disoluciones deben ser ácidas para evitar la precipitación de óxidos hidratados. (Bock, 1979).



El ácido clorhídrico forma clorocomplejos con numerosos iones metálicos en disolución acuosa, los de Au (III), Tl (III) y Hg (II) son particularmente estables, mientras que los de Fe (III), Ga(III), In (III), Sn (IV) y otros metales se forman solamente a altas concentraciones de ácido.

### II.3.2 Disolución con ácido nítrico – ácido fluorhídrico

El Sn se disuelve en  $\text{HNO}_3$ , el resultado es el ácido metaestánico  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  o  $\text{SnO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$  (óxido estánico hidratado).

Oxidación de materiales inorgánicos en ácido nítrico + ácido fluorhídrico: El proceso depende de la formación de fluorocomplejos, el cual previene la precipitación por hidrólisis de Sn (IV), Sb (V), Ti (IV), Nb (V) y Ta (V). Debido a que la reacción procede de manera violenta se recomienda que el metal sea colocado en el HF y que el  $\text{HNO}_3$  sea añadido gota a gota, todo en un cuarto a temperatura controlada. En caso de ser necesario, la disolución puede calentarse solamente después de que el ácido se ha añadido. (Bond, 1970).

La mezcla de ácidos HF- $\text{HNO}_3$  es usada para disolver silicio, titanio, niobio, tantalio, circonio, hafnio y tungsteno y sus aleaciones, y puede también ser usado para renio, estaño y aleaciones de estaño. Se ha reportado que cuando la mezcla

HNO<sub>3</sub>/HF se usa para la determinación del estaño se obtienen resultados insatisfactorios. (Bond, 1970).

El HF no es un reductor como lo son los demás ácidos halogenados, porque no existe un oxidante suficientemente fuerte para oxidar 2F<sup>-</sup> a F<sub>2</sub>. En el estado de vapor forma polímeros (HF)<sub>n</sub> donde n tiene el valor de 6 a temperatura ambiente. El ion fluoruro forma complejos muy estables como AlF<sub>6</sub><sup>-3</sup>, BeF<sub>6</sub><sup>-2</sup>, SnF<sub>6</sub><sup>-2</sup>, FeF<sub>6</sub><sup>-2</sup> y ZrF<sub>6</sub><sup>-3</sup>. (Nordman, 1983).

Debido a las características del metal y a los métodos de digestión es importante evaluar la digestión del metal en matrices de ácido clorhídrico y en la mezcla de ácido nítrico con ácido fluorhídrico cuantificándolo con la técnica de espectrometría de absorción atómica.

### III HIPOTESIS

Las hipótesis para este trabajo de desarrollo e investigación para conocer el mejor método de digestión del metal estaño, se menciona a continuación:

Ho: No existe diferencia significativa entre los métodos de digestión de Sn al emplear ácido clorhídrico y la combinación de ácidos nítrico con fluorhídrico.

Ha: Existe diferencia significativa entre los métodos de digestión de Sn al emplear ácido clorhídrico y la combinación de ácidos nítrico con fluorhídrico.

## IV OBJETIVOS

### IV.1 General

Investigación, desarrollo y aplicación de un procedimiento para la preparación gravimétrica de un material de referencia de estaño en forma de una disolución espectrométrica en matriz ácida.

### IV.2 Específicos

- Caracterizar un metal de alta pureza de estaño para su utilización en la preparación de un material de referencia.
- Desarrollar y optimizar un método de digestión de estaño en una matriz de ácido clorhídrico para preparar una disolución del metal de alta pureza.
- Desarrollar y optimizar un método de digestión de estaño en una matriz de ácido nítrico - ácido fluorhídrico para preparar una disolución del metal de alta pureza.
- Estudio comparativo por Espectrometría de Absorción Atómica de las disoluciones preparadas con el fin de definir la matriz que le confiere mejores características metroológicas al material de referencia de estaño.
- Preparación gravimétrica del material de referencia de estaño en la matriz seleccionada.

## V METODOLOGÍA

### V.1 Materiales

#### Material:

Vasos de precipitados de teflón PFA de 125 mL de capacidad

Vasos de precipitados de 250 mL

Gendarmes de teflón PFA

Vidrios de reloj PFA

Botellas de polietileno de baja densidad de 30, 60, 125 y 500 mL

Botellas de polietileno de alta densidad de 125 mL

Plato caliente

Termómetro de superficie

Charolas de aluminio de 5 cm de diámetro

Papel absorbente libre de pelusa

Antiestático

Pinzas para pesar

#### Equipos:

Campana de extracción

Módulo de flujo laminar

Balanza electrónica modelo AT261, dos intervalos de medición, alcance máximo de medición 205g, resoluciones 0.01 mg y 0.1 mg

Balanza electrónica modelo AT 400, un intervalo de medición, alcance máximo de 405g, resolución 0.0001 g

Balanza electrónica modelo SR 32001, un intervalo de medición, alcance máximo de 32100 g, resolución de 0.1 g

Balanza electrónica modelo PM1200, un intervalo de medición, alcance máximo de medición 1200 g, resolución 0.001 g

Cronómetro digital

## Instrumentos:

Espectrómetro de absorción atómica marca Perkin Elmer modelo 5100 PC.

Densímetro modelo DMA 5000 de Anton Paar

Horno de inducción en atmósfera de gas inerte para medir nitrógeno y oxígeno  
calorímetro diferencial de barrido

Espectrómetro de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

## V.2 Métodos

Digestión con ácido clorhídrico en matriz de HCl al 20%

Digestión con cristalización en HCl al 20%

Digestión de Sn en matriz de HCl al 2%.

Digestión con ácido nítrico-ácido fluorhídrico

### V.3 Diseño experimental

El presente trabajo está encaminado a la preparación de un material de referencia de estaño en forma de una disolución espectrométrica en matriz ácida preparada gravimétricamente a partir de estaño de alta pureza. Siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.2 se elaboró un diseño de experimentos para el desarrollo de este material de referencia, el cual se describe brevemente a continuación:

- Estudios preliminares para la preparación de un material de referencia de estaño. Ensayos de digestión de estaño en diferentes matrices ácidas, dentro de una campana de extracción. (Procedimiento 600-AC-P.049, 1998)
- Selección y caracterización de un lote de estaño metálico de alta pureza para la preparación del material de referencia. El estaño de alta pureza obtenido comercialmente se caracteriza por medio de análisis IR-LECO, ICP-MS y DSC para determinar su valor de pureza.
- Después de la caracterización de la pureza del estaño, se lleva a cabo la disolución de éste en dos tipos de matrices ácidas, una de HCl y la otra una disolución de HNO<sub>3</sub>-HF (estas matrices fueron definidas durante los estudios preliminares). Se realiza un estudio comparativo para definir en cual de estas matrices se logran las mejores cualidades del material de referencia, tales como solubilidad en la matriz, estabilidad y reproducibilidad en los análisis por EAAF, como condiciones previas a su certificación. (Procedimiento 620-AC-P.430, 1998).
- Una vez seleccionada la matriz ácida más adecuada para la disolución del estaño y habiendo determinado su valor de pureza, este trabajo concluye con la preparación gravimétrica de la disolución espectrométrica de estaño.

## VI RESULTADOS

### VI.1 Pruebas preliminares para la disolución del metal

Los reactivos utilizados en estas pruebas preliminares son: un metal de estaño de baja pureza, porque son pruebas preliminares y no es necesario cuantificar la pureza del metal, así mismo el ácido clorhídrico, el ácido nítrico y el ácido fluorhídrico son grado reactivo. El agua destilada es tipo I con una resistividad mínima de  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . El estaño fue digerido en matrices ácidas preparando diferentes disoluciones según se describe enseguida:

- i) digestión del metal en HCl al 20%,
- ii) digestión del metal en ácido clorhídrico concentrado, llevado casi a sequedad formando cristales y posteriormente disuelto en HCl al 20 %.
- iii) digestión del metal en HCl al 2%.
- iv) digestión del metal en ácido nítrico – ácido fluorhídrico y aforado en una matriz de 2% de ácido nítrico – 0,5 % de ácido fluorhídrico

La técnica de espectrometría de absorción atómica permite analizar cada elemento de una muestra por medio de la luz monocromática y de frecuencia característica que se absorbe al atravesar un vapor de átomos de la muestra. La cantidad de luz absorbida es una medida de la cantidad de ese elemento presente en la muestra. El vapor de átomos de la muestra se produce por medio de una flama de alta temperatura. Las condiciones de operación para la medición de estaño se muestran en el Cuadro 1 y son las siguientes:



Cuadro 1. Condiciones de Operación del EAAF

Longitud de onda (nm)	286,3	270,7	303,4	300,9	284,0
Slit (nm)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,2
Ruido relativo	1,0	1,5	0,9	0,98	-
Concentración característica (mg/L)	3,2	4,1	5,0	9,2	-
Sensitividad (mg/L)	150,0	200,0	200,0	400,0	-
Intervalo Lineal (mg/L)	400,0	-	-	-	-
Gases (L/min)	AA:		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 7,0		N <sub>2</sub> O: 6,0
	EMISION		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : 7,0		N <sub>2</sub> O: 6,0

La longitud de onda seleccionada para la medición de estaño es la de 286, 3 nm. Las disoluciones de prueba fueron preparadas a una concentración de 200 mg/kg y los estándares de la curva de calibración a 160, 180, 200, 220 y 240 mg/kg.

#### VI.1.1 Digestión con ácido clorhídrico en matriz de HCl al 20%.

Primeramente el metal se corta en pequeños trozos con unas tijeras o en su defecto con una navaja, no es crucial que el metal esté limpio. Los cortes deben de pesar aproximadamente 0,02 gramos cada uno. Enseguida se pesan 0,04 gramos del metal en una charola, para esta pesada se usa la balanza con capacidad máxima de 205 g y resolución de 0,1 mg. Una vez que el metal está perfectamente pesado, se coloca en un vaso de teflón de 125 mL previamente lavado. Se adicionan 10 mL de agua tipo I y enseguida 10 mL de ácido clorhídrico, en la boca del vaso se coloca un vidrio de reloj de teflón para evitar pérdidas por proyección. El metal entonces comienza a reaccionar con el ácido diluido y a digerirse. Una vez que el metal está disuelto, se lleva gravimétricamente a una masa total de 200 gramos en una disolución de ácido clorhídrico al 20% para obtener de esta manera una concentración de 200 mg/kg. Para esta medición de masa se usa la balanza con capacidad máxima de 410 g.

Este procedimiento se repite cinco veces más para obtener una serie de 6 muestras independientes para posteriormente ser analizadas por EAAF. Los resultados de la preparación gravimétrica de estas disoluciones de estaño se muestran a en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Preparación de muestras de Sn en HCl al 20%.

<i>Muestra</i>	<i>Masa de Sn (g)</i>	<i>masa de HCl al 20% (g)</i>	<i>Concentración de Sn (mg/kg)</i>
1	Blanco	200,0000	Blanco
2	0,0398	199,9719	199,9719
3	0,0402	199,9682	199,9682
4	0,0400	199,9680	199,9680
5	0,0402	199,9632	199,9632
6	0,0402	199,9453	199,9453
7	0,0402	199,9334	199,9334

Así mismo, se preparó un calibrante de estaño a una concentración de 1000 mg/kg y se detalla en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Preparación gravimétrica del calibrante

<i>Masa de Sn (g)</i>	<i>Peso del aforo con HCl al 20% (g)</i>	<i>Concentración de Sn (mg/kg)</i>
1,0106	1010,608	999, 992

De esta disolución se preparan los estándares que se van a utilizar para hacer la curva de calibración del espectrofotómetro de Absorción Atómica. La preparación de los estándares se realiza de acuerdo a la ecuación (1) y los resultados se presentan en el Cuadro 4.

$$c_1m_1=c_2m_2$$

Ec. (1)

Donde:  $c_1$  = concentración del calibrante (mg/kg)

$m_1$  = Masa a pesar del calibrante

$c_2$  = Concentración de la disolución diluida

$m_2$  = Masa de la disolución a preparar

$$(999,992 \text{ mg/kg}) \cdot (m_1) = (160,0 \text{ mg/kg}) \cdot (100\text{g})$$

$m_1 = 40,0001 \text{ g}$ , y se afora en peso a 100 gramos.

Cuadro 4. Estándares de la curva de calibración en HCl al 20%

<i>Estándar</i>	<i>Concentración en matriz de HCl al 20 % (mg/kg)</i>
blanco	Ácido clorhídrico al 20 %
1	160,1144
2	180,1729
2	199,8874
4	219,9036
5	239,9475

Cuadro 5. Resultados preliminares de la medición de Sn en HCl por EAAF.

<i>Muestra</i>	<i>Unidades de Absorbancia</i>	<i>Concentración de Sn en mg/kg</i>
1	0,001	-0,1333
2	0,286	189,8667
3	0,285	189,2000
4	0,290	192,5333
5	0,294	195,2000
6	0,290	192,5333
7	0,290	192,5333

Los resultados preliminares de la medición de las disoluciones de estaño en HCl al 20% por EAAF se dan en el Cuadro 5.

### VI.1.2 Digestión con cristalización en HCl al 20%

Pesar 0,04 gramos del metal en una charola. Una vez que el metal esté perfectamente pesado, se coloca en un vaso de teflón de 125 mL previamente lavado. Se adicionan 10 mL de agua tipo I y enseguida 10 mL de ácido clorhídrico, en la boca del vaso se coloca un vidrio de reloj de teflón para evitar pérdidas por proyección. El metal entonces comienza a reaccionar con el ácido diluido y a digerirse. Una vez que el metal está disuelto, se evapora el exceso de ácido y agua lentamente hasta que se vea la formación de cristales, posteriormente se disuelve con una disolución de ácido clorhídrico al 20 % y se procede a preparar por peso una cantidad total de 200 gramos en la misma disolución del ácido con que se disolvió. De esta forma se obtiene una concentración de 200 mg/kg. Este procedimiento se repite cinco veces más para obtener una serie de 6 muestras independientes para posteriormente medir por EAAF. En el Cuadro 6 se presentan los resultados de preparación de estas disoluciones de estaño.

Cuadro 6. Preparación de muestras con cristalización en HCl al 20%.

<i>Muestra</i>	<i>masa de Sn (g)</i>	<i>masa de HCl al 20% (g)</i>	<i>Concentración en mg/kg</i>
8	Blanco	200,0000	Blanco
9	0,0401	200,5350	199,9651
10	0,0413	206,5520	199,9496
11	0,0403	201,5550	199,9454
12	0,0404	202,0320	199,9683
13	0,0398	199,0590	199,9407
14	0,0400	200,0340	199,9660

Para la medición de estas soluciones por EAAF se utilizó la misma curva de calibración que para las muestras con disolución de estaño sin cristalizar. Los resultados se muestran en el Cuadro 7.

Cuadro 7. Resultados preliminares de la medición de Sn con cristalización

<i>Muestra</i>	<i>Unidades de Absorbancia</i>	<i>Concentración en mg/kg</i>
8	0,002	0,5333
9	0,286	189,8667
10	0,114	75,2000
11	0,293	194,5333
12	0,122	80,5333
13	0,202	133,8667
14	0,160	105,8667

Debido a los resultados poco consistentes posiblemente debidos a la alta concentración de HCl, las muestras 2 a 7 (sin cristalizar) y 9 a 14 (con cristalización) se midieron nuevamente utilizando una curva de calibración preparada con estándares de estaño en matriz de HCl al 2%.

De la disolución de trabajo preparada en la sección VI.1.1, preparación gravimétrica del calibrante, se prepara una serie de estándares en matriz de HCl al 2% que se van a utilizar para la nueva curva de calibración. Los estándares se preparan como se señaló en la Ec. (1) y los resultados se presentan en el Cuadro 8.

Los resultados de la medición de las soluciones de estaño por EAAF a partir de la curva de calibración con HCl al 2% se muestran en el Cuadro 9.

Se observa que los resultados obtenidos son aún poco consistentes, se optó entonces por preparar las muestras de estaño en matriz de HCl al 2% y se descartó la recristalización, ya que presenta severas pérdidas durante el proceso de la digestión y cristalización.

Cuadro 8. Estándares de la curva de calibración en HCl al 2%

<i>Estándar</i>	<i>Concentración de Sn en HCl al 2 % (mg/kg)</i>
Blanco	Ácido clorhídrico al 2 %
1	160,0765
2	180,0314
3	200,2587
4	220,0720
5	243,4260

Cuadro 9. Resultados de las muestras 1 a 14 en HCl al 2%

<i>Muestra</i>	<i>Unidades de Absorbancia</i>	<i>Concentración de Sn en (mg/kg)</i>
1 blanco	0,004	1,3077
2 (sin cristalización)	0,269	205,1538
3 (sin cristalización)	0,268	204,3846
4 (sin cristalización)	0,269	205,1538
5 (sin cristalización)	0,271	206,6923
6 (sin cristalización)	0,273	208,2308
7 (sin cristalización)	0,272	207,4615
8 blanco	0,003	0,5385
9 (con cristalización)	0,260	198,2308
10 (con cristalización)	0,111	83,6154
11 (con cristalización)	0,267	203,6154
12 (con cristalización)	0,119	89,7692
13 (con cristalización)	0,189	143,6154
14 (con cristalización)	0,152	115,1538

### VI.1.3 Digestión de Sn en matriz de HCl al 2%.

Se procede de manera idéntica como se hizo con la matriz de HCl al 20%, solo que ahora se utiliza una matriz de HCl al 2%. Se prepararon seis muestras independientes como se muestra en el Cuadro 10. Los resultados de la medición de estas muestras por EAAF se muestran en el Cuadro 11. Para ello se utilizó la curva de calibración descrita en el Cuadro 8.

Cuadro 10. Preparación de muestras de Sn en HCl al 2%.

<i>Muestra</i>	<i>gramos de estaño</i>	<i>gramos de HCl al 2%</i>	<i>Concentración en mg/kg</i>
15	Blanco	200,0000	Blanco
16	0,0403	201,5068	199,9933
17	0,0391	195,5020	199,9880
18	0,0410	205,0423	199,9587
19	0,0406	202,9815	200,0182
20	0,0407	203,4873	200,0125
21	0,0405	202,4993	200,0007

Cuadro 11. Resultados preliminares de la medición de Sn en HCl al 2%

<i>Muestra</i>	<i>Unidades de Absorbancia</i>	<i>Concentración de Sn en mg/kg</i>
15	0,000	0,0000
16	0,204	196,5556
17	0,207	199,8889
18	0,207	199,8889
19	0,205	197,6667
20	0,202	194,3333
21	0,208	201,0000

Los resultados obtenidos muestran una mayor consistencia con respecto a los valores de preparación de las muestras.

#### V1.1.4 Digestión con ácido nítrico-ácido fluorhídrico

Se pesan 0,04 gramos del metal en una charola de acuerdo al procedimiento de pesado elaborado en el Área de Materiales del CENAM. Una vez que el metal esté perfectamente pesado, se coloca en un vaso de teflón de 125 mL previamente lavado. Se adicionan 5 mL de agua tipo I, después 2 mL de ácido nítrico concentrado y enseguida gota a gota ácido fluorhídrico concentrado. En la boca del vaso se coloca un vidrio de reloj de teflón para evitar pérdidas por proyección. El metal entonces comienza a reaccionar con esta mezcla de ácidos y a digerirse. Una vez que el metal está disuelto, se procede a preparar por peso una cantidad total de 200 gramos en una disolución de ácido nítrico al 2% con ácido fluorhídrico al 0,5 % para obtener de esta manera una concentración de 200 mg/kg. Este procedimiento se hace cinco veces más para obtener una serie de 6 muestras independientes para posteriormente medir por EAAF. Ver Cuadro 12.

Cuadro 12. Preparación 1 de muestras de Sn en 2% HNO<sub>3</sub> – 0,5% HF

<i>Muestra</i>	<i>masa de estaño (g)</i>	<i>masa de HNO<sub>3</sub>-HF (g)</i>	<i>Concentración en mg/kg</i>
22	Blanco	200,0000	Blanco
23	0,0399	200,0120	200,0010
24	0,0399	199,4990	199,9849
25	0,0399	199,5090	199,9909
26	0,0399	199,4970	200,0030
27	0,0399	199,5220	199,9779
28	0,0401	200,501	199,9990

Se observó que después de la preparación de estas muestras se forma un precipitado de un color blanco lo que indica una inestabilidad de las soluciones por



lo que se decidió cambiar el proceso de digestión. Con estas muestras no se logró hacer la medición.

El nuevo proceso de digestión de estaño se llevó a cabo de la siguiente forma:

Se pesan 0,04 gramos del metal en una charola siguiendo el procedimiento de pesado respectivo. Una vez que el metal está perfectamente pesado, se coloca en un vaso de teflón de 125 mL previamente lavado. Se adicionan 5 mL de agua tipo I, después 2 mL de ácido fluorhídrico y enseguida gota a gota y lentamente ácido nítrico concentrado. Se coloca en la boca del vaso un vidrio de reloj de teflón para evitar pérdidas por proyección. El metal entonces comienza a reaccionar con esta mezcla de ácidos y a digerirse. Una vez que el metal está disuelto, se procede a preparar por peso una cantidad total de 200 gramos en una disolución de ácido nítrico al 2% con ácido fluorhídrico al 0,5 % para obtener de esta manera una concentración de 200 mg/kg. Este procedimiento se hace cinco veces más para obtener una serie de 6 muestras independientes, los datos se muestran en el Cuadro 13, que serán medidas posteriormente por EAAF.

Cuadro 13. Preparación 2 de muestras de Sn en 2% HNO<sub>3</sub> – 0,5% HF

<i>Muestra</i>	<i>masa de estaño (g)</i>	<i>masa de HNO<sub>3</sub>-HF (g)</i>	<i>Concentración en mg/kg</i>
29	Blanco	200,0070	Blanco
30	81,2420	200,0196	199,9804
31	80,3499	200,0127	199,9873
32	79,7428	200,0563	199,9437
33	80,0439	200,0272	199,9728
34	80,0624	200,0123	199,9877
35	80,0743	200,0188	199,9812

Así mismo, se preparó un calibrante de estaño a una concentración de 1000 mg/kg en matriz de HNO<sub>3</sub> – HF y los datos se muestran en el Cuadro 14. De esta disolución se preparó una serie de estándares para la preparación de la curva de

calibración. La preparación se realiza según la Ec. (1), los valores de concentración de estos estándares se presentan en el Cuadro 15.

Cuadro 14. Preparación del calibrante en HNO<sub>3</sub> - HF

<i>Masa del metal (g)</i>	<i>Masa del aforo (g)</i>	<i>Concentración de Sn del Calibrante en mg/kg</i>
0,5108	510,819	999,9628

Cuadro 15. Estándares de la curva de calibración en 2% HNO<sub>3</sub> – 0,5% HF

<i>Estándar</i>	<i>Concentración de Sn en HNO<sub>3</sub> al 2% con HF al 0,5% (mg/kg)</i>
blanco	HNO <sub>3</sub> al 2% con HF al 0,5%
1	160,3159
2	180,0835
3	200,2598
4	219,7601
5	239,9000

Las muestras preparadas fueron analizadas por medio de EAAF y los resultados se muestran en el Cuadro 16.

Cuadro 16. Resultados preliminares de Sn en 2% HNO<sub>3</sub>- 0,5% HF

<i>Muestra</i>	<i>Unidades de Absorbancia</i>	<i>Concentración de Sn en mg/kg</i>
29	0,002	-2,3077
30	0,270	203,8462
31	0,269	203,0769
32	0,270	203,8462
33	0,271	204,6154
34	0,265	200,0000
35	0,267	201,5385

## VI.2 Estudio del estaño en matriz de HCl

Mediante las pruebas preliminares se desarrolló el método de digestión de estaño en matriz de ácido clorhídrico y en matriz de ácido nítrico – ácido fluorhídrico, se realizaron también estudios preliminares de la medición de estaño en esas matrices por medio de EAAF. Ahora bien, para definir la matriz más apropiada del material de referencia se requiere de un estudio comparativo de estas dos matrices partiendo de muestras preparadas con materiales de alta pureza. A continuación se da la descripción detallada de este estudio incluyendo la preparación de las muestras.

### VI.2.1 Limpieza del metal

El estaño empleado es un metal en forma de barra de 13 mm de diámetro y 25 gramos, marca Alfa Aesar Puratronic con 99,999+%, del lote E31K52. De este metal, se cortan con pinzas unos 5 gramos en pequeños trozos de aproximadamente 0,05 gramos. Una vez cortados, se colocan en un vaso de precipitados de 250 mL al cual se le adicionan 20 mL de agua tipo I hasta cubrir el estaño. Se Adicionan lentamente gotas de ácido clorhídrico grado instra hasta que comience la reacción, se agita vigorosamente con un gendarme de teflón PTFA, hasta que disminuya la reacción. Se Adiciona nuevamente gotas de ácido clorhídrico grado instra para proseguir con la reacción, se agita vigorosamente con un gendarme de teflón PTFA, hasta que el estaño se observe limpio, si esto no ocurre, es decir si se observan manchas opacas en la superficie del estaño, repetir la operación hasta obtener un estaño de color brillante característico, libre de manchas opacas que son producidas por la oxidación de la superficie.

Una vez limpio el estaño se enjuaga varias veces con agua Tipo I hasta eliminar los restos de ácido, luego se transfiere a un papel filtro (Whatman No. 4) de 15 cm de diámetro, para que escurra el agua remanente. Se transfiere a otro filtro, y se coloca en flujo laminar clase 100 (Es la clase de aire limpio en el cual el número de

partículas no excede a 100 partículas de 0,5  $\mu\text{m}$ , 300 partículas de 0,3  $\mu\text{m}$  y 750 partículas de 0,2  $\mu\text{m}$  por pie cúbico de aire) hasta sequedad total. Al final, las muestras de estaño limpio se transfieren a una botella de polietileno previamente preparada. Los residuos de la disolución ácida de lavado se llevan al recipiente de desechos para su posterior neutralización y desecho.

#### VI.2.2 Preparación de disoluciones de estaño en HCl

Con el fin de asegurar la estabilidad a largo plazo del material de referencia de estaño de 1000 mg/kg en matriz de HCl, es conveniente que el material se prepare en matriz de HCl al 10% y los valores se muestran en el Cuadro 17.

Cuadro 17. Preparación de las muestras de Sn en HCl al 10%.

<i>Muestra</i>	<i>masa de estaño (g)</i>	<i>Masa de HCl al 10% (g)</i>	<i>Concentración de Sn en mg/kg</i>
0	Blanco	200,0000	Blanco
a	0,0508	254,0149	199,9883
b	0,0491	245,4926	200,0060
c	0,0492	246,6260	199,4923
d	0,0510	254,9840	200,0125
e	0,0508	254,0158	199,9876
f	0,0502	250,9969	200,0025

Para la preparación se pesan 0,05 gramos del metal en una charola de acuerdo al procedimiento de pesada elaborado en el Área de Materiales del CENAM. Una vez que el metal está perfectamente pesado, se coloca en un vaso de teflón de 125 mL previamente lavado. Se adicionan 10 mL de agua tipo I y enseguida 10 mL de ácido clorhídrico, en la boca del vaso se coloca un vidrio de reloj de teflón para evitar pérdidas por proyección. El metal entonces comienza a reaccionar con el ácido diluido y a digerirse. Una vez que el metal está disuelto, se procede a preparar por peso una cantidad total de 250 gramos en una disolución de ácido clorhídrico al

10% para obtener de esta manera una concentración de 200 mg/kg. Este procedimiento se realiza cinco veces más para obtener una serie de 6 muestras independientes para medir posteriormente por EAAF.

Así mismo, se preparó un calibrante de estaño a una concentración de 1000 mg/kg, las características del metal utilizado son: Estaño shot 99,99%, lote 014723 de High Purity. Este metal, dada su presentación, se le dio el mismo proceso de limpieza y digestión que para las muestras (Secc. VI.2.1). A partir de esta disolución calibrante se prepararon cinco estándares para la curva de calibración, ver Cuadros 18 y 19.

Cuadro 18. Preparación del calibrante de Sn en HCl al 20%

<i>Peso del metal (g)</i>	<i>Peso del aforo con HCl al 20% (g)</i>	<i>Concentración de Sn en el Calibrante (mg/kg)</i>
0,9286	928,601	999,9989

Cuadro 19. Estándares de la curva de calibración en HCl al 10%

<i>Estándar</i>	<i>Concentración de Sn en HCl al 10 % (mg/kg)</i>
Blanco	Ácido clorhídrico al 10 %
1	159,9922
2	179,9972
3	199,9686
4	219,9813
5	239,9988

Una vez preparados los estándares y las muestras en ácido clorhídrico, se procede a medirlas por EAAF. Las lecturas se hacen por tres días consecutivos para de esta forma ver la repetibilidad en el mismo día y la reproducibilidad entre diferentes días. La secuencia de medición se puede observar en el Cuadro 20, donde las muestra a, b c, d, e y f son las seis muestras que se han preparado gravimétricamente y su orden en la secuencia es en forma aleatoria. El EC es el estándar de control y es exactamente el mismo que el estándar 3 de la curva de calibración.

Cuadro 20. Secuencia de medición para muestras en HCl al 10%

1. blanco	8. SC	15. muestra d	22. muestra b	29. muestra e
2. std 1	9. blanco	16. EC	23. blanco	30. muestra f
3. std 2	10. muestra a	17. muestra e	24. EC	31. blanco
4. std 3	11. muestra b	18. muestra f	25. muestra c	32. EC
5. std 4	12. EC	19. blanco	26 muestra d	33. blanco
6. std 5	13. blanco	20. EC	27. blanco	
7. blanco	14. muestra c	21. muestra a	28. EC	

### VI.2.3 Medición de estaño en HCl sin corrección por el estándar de control

Los resultados de la medición de estaño por EAAF en matriz de HCl al 10% se analizaron sin corregir por estándar de control y con corrección por estándar de control para poder apreciar los efectos de matriz. Primeramente se presentan los resultados sin corrección por el estándar de control. Las muestras fueron medidas de manera aleatoria por duplicado con tres mediciones cada una, los resultados se muestran en la Figura 3 y en el Cuadro 21. En el Cuadro 22 se ordenan los resultados obtenidos por cada una de las muestras.

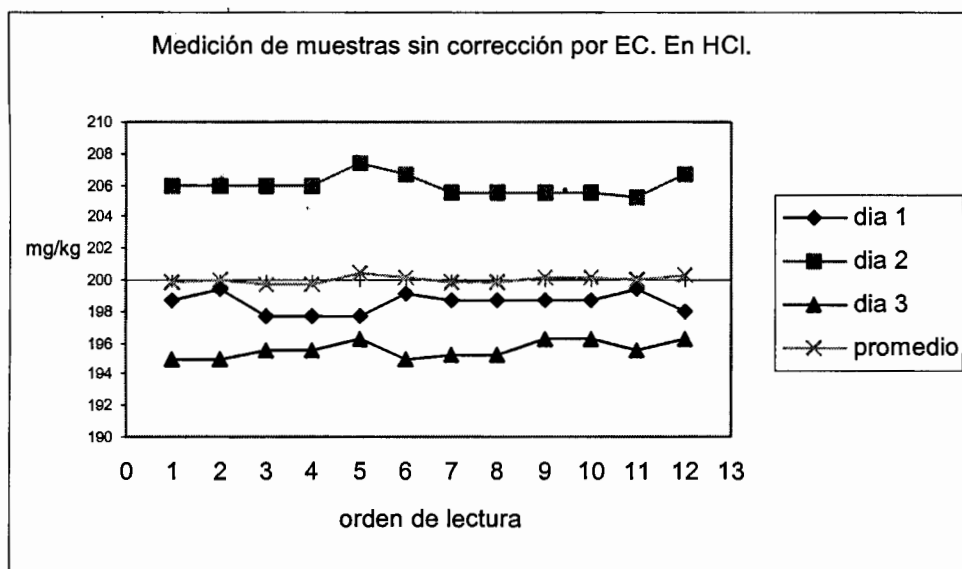


Figura 3. Medición de muestras sin corrección por EC. En HCl

Cuadro 21. Resultados de la medición de Sn por EAAF sin corrección por EC

<i>Secuencia</i>	<i>Concentración de Sn en HCl al 10% en mg/kg</i>		
	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
10	198,7143	205,9231	194,8571
11	199,4286	205,9231	194,8571
14	197,6429	205,9231	195,5714
15	197,6429	205,9231	195,5714
17	197,6429	207,4615	196,2857
18	199,0714	206,6923	194,8571
21	198,7143	205,5385	195,2143
22	198,7143	205,5385	195,2143
25	198,7143	205,5385	196,2857
26	198,7143	205,5385	196,2857
29	199,4286	205,1538	195,5714
30	198,0000	206,6923	196,2857
Promedio	198,5357	205,9872	195,5714
	0,6550	0,6526	0,5898
Sd			
N	12	12	12
sd/raíz (n)	0,1891	0,1884	0,1703
% rsd	0,3299	0,3168	0,3016

Cuadro 22. Resultados de Sn por EAAF por día sin corrección por EC

<i>Muestras</i>	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
A	198,7143	205,7308	195,0357
B	198,1786	207,0769	195,5714
C	197,8214	205,5385	195,0357
D	198,8929	205,7308	195,9286
E	198,1786	205,7308	196,2857
F	199,4286	206,1154	195,5714

### Análisis de varianza

Se realiza una ANOVA de los resultados de la medición las muestras de estaño en matriz de HCl al 10% de tres días consecutivos para identificar si existe diferencia significativa entre ellos. Las hipótesis se mencionan a continuación:

Ho: No existe diferencia significativa entre días

Ha: existe diferencia significativa en al menos un día

En el Cuadro 23, se puede observar el análisis de varianza entre días sin corrección por el estándar de control y en el Cuadro 24, los resultados de la Prueba F.

Cuadro 23. Análisis de varianza entre días sin corrección por EC

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Día 1	6	1191,2142	198,5357	0,3444
Día 2	6	1235,9231	205,9872	0,3205
Día 3	6	1173,4285	195,5714	0,2423

Cuadro 24. Prueba F para muestras de Sn en HCl al 10% sin corrección por EC

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	probabilidad	Valor crítico para F
Entre días	345,5984	2	172,7992	571,3959	$6.97 \times 10^{-15}$	3,6823
Dentro de los días	4,5362	15	0,3024			
Total	350,1346	17				

Se observa que el valor F calculado es mucho mayor que el de F crítico y por lo tanto se rechaza Ho, es decir existe una diferencia significativa en al menos un día.

#### VI.2.4 Medición de estaño en HCl con corrección por el estándar de control

Los resultados de la medición de estaño por EAAF en matriz de HCl al 10% se analizaron ahora con corrección por estándar de control y se muestran en la Figura



4 y en el Cuadro 25. En el Cuadro 26 se ordenan los resultados obtenidos por cada una de las muestras.

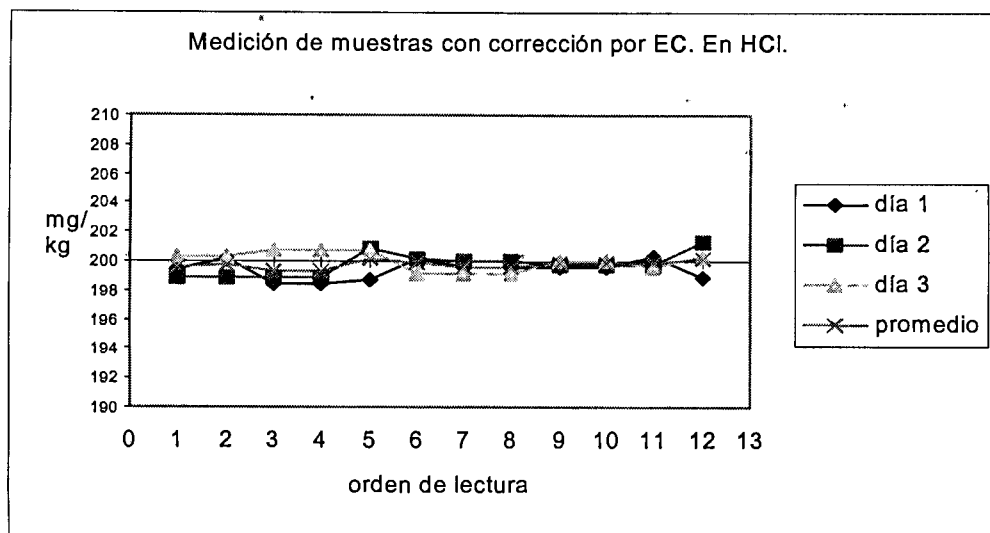


Figura 4. Medición de muestras con corrección por EC. En HCl

En el Cuadro 25, se observan los resultados de la medición de Sn aplicando la corrección por EC y en el Cuadro 26 se ordenan por cada una de las muestras.

Cuadro 25. Resultados de la medición de Sn por EAAF con corrección por EC

<i>Secuencia</i>	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
10	199,4290	198,8524	200,3338
11	200,1458	198,8524	200,3338
14	198,3537	198,8524	200,6996
15	198,3537	198,8524	200,6996
17	198,7099	200,8977	200,6603
18	200,1461	200,1528	199,1999
21	199,6079	199,9666	199,2013
22	199,6079	199,9666	199,2013
25	199,6079	199,7797	199,9666
26	199,6079	199,7797	199,9666
29	200,3253	199,7793	199,6021
30	198,8904	201,2775	200,3311
promedio	199,3988	199,7508	200,0163
sd	0,6788	0,8052	0,5894
n	12	12	12
sd/raíz (n)	0,1960	0,2324	0,1701
% rsd	0,3404	0,4031	0,2947

Cuadro 26. Análisis de las muestras por día con corrección por EC

<i>Muestras</i>	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
a	198,9808	199,3160	199,7675
b	198,9808	201,0876	200,1502
c	198,8001	199,3159	199,2006
d	199,8770	199,4095	200,3331
e	198,9808	199,3160	200,4957
f	200,2356	200,0597	200,1509

### Análisis de varianza

Se realiza un ANOVA entre días para conocer si existe diferencia significativa entre los resultados de las mediciones. En el Cuadro 27, se puede observar el análisis de varianza entre días con corrección por el estándar de control y en el Cuadro 28, los resultados de la Prueba F. Las hipótesis se mencionan a continuación:

Ho: No existe diferencia significativa entre días

Ha: existe diferencia significativa en al menos un día

Cuadro 27. Análisis de varianza entre días con corrección por EC

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Día 1	6	1195,8550	199,3092	0,3527
Día 2	6	1198,5047	199,7508	0,5132
Día 3	6	1200,0980	200,0163	0,2187

Cuadro 28. Prueba F para muestras en HCl al 10% con corrección por EC

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre días	1,5312	2	0,7656	2,1177	0,1548	3,6823
Dentro de los días	4,4230	15	0,3615			
Total	6,9543	17				

Por lo que se puede ver que el valor F calculado es menor que el F crítico y por lo tanto, se acepta Ho, es decir no existe diferencia significativa entre días.

#### VI.2.5 Discusión de resultados de la medición de estaño en matriz de HCl

Como se puede apreciar en las Figuras 3 y 4, cuando no se realiza corrección por el estándar de control, las líneas del orden de lectura nunca se llegan a cruzar, y el análisis de varianza muestra que puede existir diferencia significativa entre días. En cambio, cuando se aplica la corrección por estándar de control, los resultados gráficos son más satisfactorios, se eliminan los cambios aleatorios debidos al instrumento y el análisis de varianza muestra que no existe diferencia significativa entre diferentes días.

### VI.3 Estudio del estaño en matriz de HNO<sub>3</sub>-HF

#### VI.3.1 Preparación de disoluciones de estaño en HNO<sub>3</sub>-HF

Se pesan 0,0500 gramos del estaño recientemente preparado en una charola de acuerdo al procedimiento de pesada elaborado en el Área de Materiales del CENAM. Una vez que el metal está perfectamente pesado, se coloca en un vaso de teflón de 125 mL previamente lavado. Se adicionan 10 mL de agua tipo I y enseguida 3 mL de ácido fluorhídrico, y gota a gota, ácido nítrico concentrado (aproximadamente 1 mL), en la boca del vaso se coloca un vidrio de reloj de teflón para evitar pérdidas por proyección. El metal entonces comienza a reaccionar con los ácidos diluidos y a digerirse. Una vez que el metal está disuelto, se procede a preparar por peso una cantidad total de 250 gramos en una disolución de ácido nítrico al 2% con ácido fluorhídrico al 0,5 % para obtener de esta manera una concentración de 200 mg/kg. Este procedimiento se hace cinco veces más para obtener una serie de 6 muestras independientes para posteriormente medir por EAAF. Los resultados de la preparación gravimétrica se muestran en el Cuadro 29.

Cuadro 29. Preparación de muestras de Sn en 2% HNO<sub>3</sub>- 0,5 % HF

<i>Muestra</i>	<i>masa de Sn (g)</i>	<i>masa de HNO<sub>3</sub>-HF</i>	<i>Concentración en mg/kg</i>
0	Blanco	200,0000	Blanco
a	0,0501	250,5306	199,9756
b	0,0498	249,0038	199,9969
c	0,0493	246,5021	199,9983
d	0,0504	251,9976	200,0019
e	0,0492	245,9939	200,0050
f	0,0509	254,4807	200,0152

Así mismo, se preparó una disolución calibrante de estaño a una concentración de 1000 mg/kg, en matriz de ácido nítrico al 2% con ácido fluorhídrico al 0,5%. Las

características del metal utilizado son: Estaño shot 99,99%, lote 014723 de High Purity, este metal, dada su presentación, se le dio el mismo proceso de limpieza y digestión que para las muestras. De la disolución calibrante se prepararon cinco estándares para la curva de calibración según la Ec. (1), y los datos se muestran en los Cuadros 30 y 31.

Cuadro 30. Preparación de la disolución calibrante 2% HNO<sub>3</sub> - 0,5 % HF

<i>Peso del metal (g)</i>	<i>Peso del aforo con HNO<sub>3</sub>-HF (g)</i>	<i>Concentración del Calibrante en mg/kg</i>
0,8638	863,800	1000,000

Cuadro 31. Estándares de la curva de calibración 2% HNO<sub>3</sub> - 0,5 % HF

<i>Estándar</i>	<i>Concentración en matriz de HNO<sub>3</sub> al 2% con HF al 0,5% (mg/kg)</i>
blanco	HNO <sub>3</sub> al 2% con HF al 0,5%
1	159,9810
2	179,9705
3	200,0068
4	220,0192
5	240,0367

Una vez preparados los estándares y las muestras en HNO<sub>3</sub>-HF, se procede a medirlas por EAAF. Las lecturas se hacen por tres días consecutivos para de esta forma ver la repetibilidad en el mismo día y la reproducibilidad entre días. La secuencia de medición se puede observar en el Cuadro 32, donde las muestra a, b, c, d, e y f son las seis muestras que se han preparado gravimétricamente y su orden en la secuencia es aleatorio. SC es el estándar de control y corresponde al estándar 3 de la curva de calibración.

Cuadro 32. Secuencia de medición para muestras 2% HNO<sub>3</sub> - 0,5 % HF

1. blanco	8. EC	15. muestra d	22. muestra b	29. muestra e
2. std 1	9. blanco	16. EC	23. blanco	30. muestra f
3. std 2	10. muestra a	17. muestra e	24. EC	31. blanco
4. std 3	11. muestra b	18. muestra f	25. muestra c	32. EC
5. std 4	12. EC	19. blanco	26 muestra d	33. blanco
6. std 5	13. blanco	20. EC	27. blanco	
7. blanco	14. muestra c	21. muestra a	28. EC	

### VI.3.2 Medición de estaño en HNO<sub>3</sub>-HF sin corrección por el estándar de control

Primeramente se presentan los resultados de las mediciones realizadas por espectrofotometría de absorción atómica sin corrección por el estándar de control y posteriormente con corrección por estándar de control. Las muestras fueron medidas de manera aleatoria por duplicado con tres mediciones cada una, los resultados se muestran en la Figura 5 y en el Cuadro 33. En el Cuadro 34, se ordenan los resultados obtenidos por cada una de las muestras.

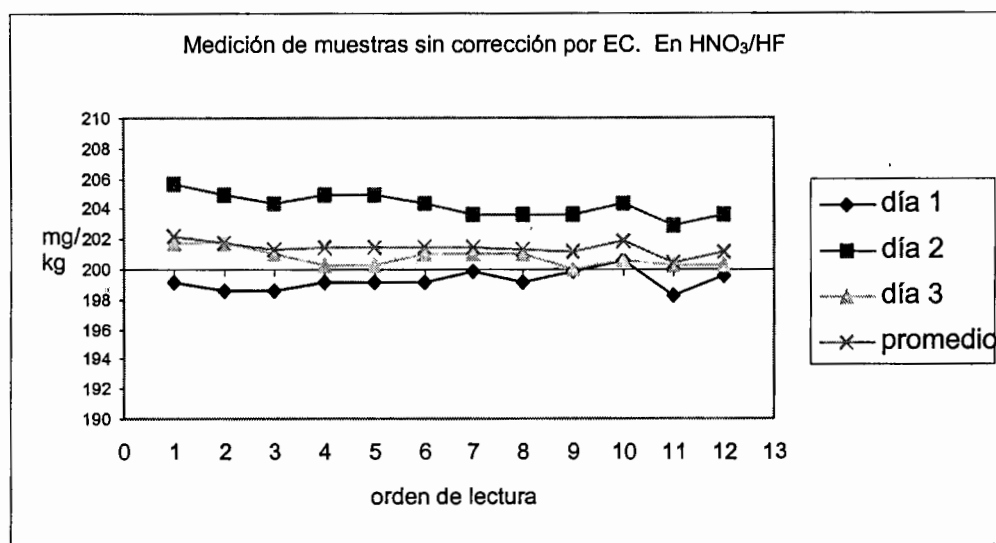


Figura 5. Medición de muestras sin corrección por EC. En HNO<sub>3</sub>-HF

Cuadro 33. Medición de muestras de Sn en HNO<sub>3</sub>-HF sin corrección por EC

Secuencia	Día 1	Día 2	Día 3
10	199,2000	205,7143	201,7143
11	198,5333	205,0000	201,7143
14	198,5333	204,2857	201,0000
15	199,2000	205,0000	200,2857
17	199,2000	205,0000	200,2857
18	199,2000	204,2857	201,0000
21	199,8667	203,5714	201,0000
22	199,2000	203,5714	201,0000
25	199,8667	203,5714	199,9286
26	200,5333	204,2857	200,6429
29	198,2000	202,8571	200,2857
30	199,5333	203,5714	200,2857
promedio	199,2556	204,2262	200,7619
sd	0,6487	0,8318	0,5765
n	12	12	12
sd/raíz (n)	0,1873	0,2401	0,1664
% rsd	0,3256	0,4073	0,2872

Cuadro 34. Resultados por día y por muestra sin corrección por EC

Muestras	Día 1	Día 2	Día 3
a	199,8667	203,9286	201,3571
b	199,0333	205,0000	200,4643
c	199,2000	204,2857	201,0000
d	199,5333	204,2857	200,2857
e	199,5333	204,6429	201,3571
f	198,3667	203,2143	201,1071

**Análisis de varianza entre días.**



Se realiza una ANOVA entre días para conocer si existe diferencia significativa entre los resultados de las mediciones. En el Cuadro 35, se puede observar el análisis de varianza entre días sin corrección por el estándar de control y en el Cuadro 36, los resultados de la prueba F. Las hipótesis se mencionan a continuación:

Ho: No existe diferencia significativa entre días

Ha: existe diferencia significativa en al menos un día

Cuadro 35. Análisis de varianza entre días sin corrección por EC

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Día 1	6	1195,5333	199,2555	0,2741
Día 2	6	1225,3571	204,2262	0,3784
Día 3	6	1204,5714	200,7619	0,3018

Cuadro 36. Prueba F para muestras de Sn en 2% HNO<sub>3</sub> – 0,5 % HF sin corrección por EC

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre días	77,9551	2	38,9775	122,5	5.10 X 10 <sup>-10</sup>	3,6823
Dentro de los días total	4,7717	15	0,3181			
	82,7269	17				

Se puede observar que el valor de F calculado es mucho mayor que el de F crítico y por lo tanto, se rechaza Ho, es decir existe una diferencia significativa en al menos un día.

### VI.3.3 Medición de estaño en HNO<sub>3</sub>-HF con corrección por el estándar de control

Los resultados de la medición de las disoluciones de estaño en matriz de 2% HNO<sub>3</sub> + 0,5 % HF por EAAF con corrección por estándar de control se muestran en la Figura 6 y en el Cuadro 37. En el Cuadro 38, se ordenan los resultados obtenidos por cada una de las muestras.

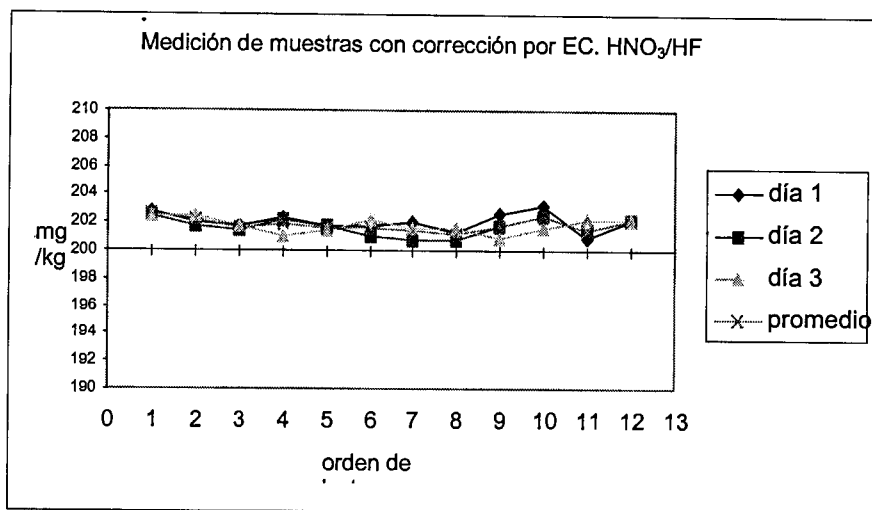


Figura 6. Medición de muestras con corrección por EC. En HNO<sub>3</sub>-HF

Cuadro 37. Resultados de las muestras con corrección por EC

<i>Secuencia</i>	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
10	202,7206	202,4673	202,5167
11	202,0421	201,7643	202,5167
14	201,7001	201,4153	201,7996
15	202,3774	202,1195	201,0825
17	201,6943	201,7643	201,4436
18	201,6943	201,0613	202,1620
21	202,0284	200,7110	201,6189
22	201,3546	200,7110	201,6189
25	202,5409	201,7768	200,9040
26	203,2158	202,4848	201,6218
29	200,8513	201,4253	202,1698
30	202,2024	202,1345	202,1698
promedio	202,0351	201,6530	201,8020
sd	0,6377	0,6088	0,5200
n	12	12	12
sd/raíz (n)	0,1841	0,1758	0,1501
% rsd	0,3156	0,3019	0,2577

Cuadro 38. Resultados por día y por muestras con corrección por EC

<i>Muestras</i>	<i>Día 1</i>	<i>Día 2</i>	<i>Día 3</i>
a	202,9682	201,4190	202,0678
b	201,9513	201,9419	201,8958
c	201,5244	201,9500	201,7093
d	202,1173	201,2377	201,8067
e	202,2029	202,3009	202,3394
f	201,4467	201,0682	200,9933

### Análisis de varianza entre días.

Se realiza una ANOVA entre días para conocer si existe diferencia significativa entre los resultados de las mediciones. En el Cuadro 39, se puede observar el análisis de varianza entre días con corrección por estándar de control y en el cuadro 40, los resultados de la Prueba F. Las hipótesis se mencionan a continuación:

Ho: No existe diferencia significativa entre días

Ha: existe diferencia significativa en al menos un día

Cuadro 39. Análisis de varianza entre días con corrección por EC

<i>Grupos</i>	<i>Cuenta</i>	<i>Suma</i>	<i>Promedio</i>	<i>Varianza</i>
Día 1	6	1212,2108	202,0351	0,3039
Día 2	6	1209,9178	201,6530	0,2321
Día 3	6	1210,8122	201,8020	0,2062

Cuadro 40. Prueba F para muestras en 2% HNO<sub>3</sub> – 0,5 % HF con corrección por EC

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre días	0,4452	2	0,2226	0,8997	0,4275	3,6823
Dentro de los días	3,7113	15	0,2474			
Total	4,1565	17				

Se concluye que el valor F calculado es menor que el F crítico y por lo tanto, se acepta Ho, es decir no existe diferencia significativa en al menos un día.

#### VI.3.4 Discusión de resultados de la medición de estaño en HNO<sub>3</sub>-HF

De los análisis de los resultados en ambas matrices, se puede decir que efectivamente se debe hacer corrección por estándar de control para de este modo corregir la deriva del instrumento y además, según los análisis de datos, asegurar que las mediciones son repetibles y reproducibles.

#### VI.4 Comparación entre métodos

Con el fin de comparar los resultados obtenidos de las mediciones de las disoluciones de estaño en las matrices de HCl al 10% y HNO<sub>3</sub> al 2%+ HF al 0,5% se hace un nuevo análisis de varianza pero ahora entre las dos metodologías de digestión del metal.

Las hipótesis se mencionan a continuación:

H<sub>0</sub>: No existe diferencia significativa entre métodos

H<sub>a</sub>: existe diferencia significativa entre métodos

En la Figura 7, se comparan los métodos de digestión del metal. En el Cuadro 41 se dan los resultados del análisis de varianza y en el Cuadro 42 el resultado de la Prueba F entre ambas metodologías.

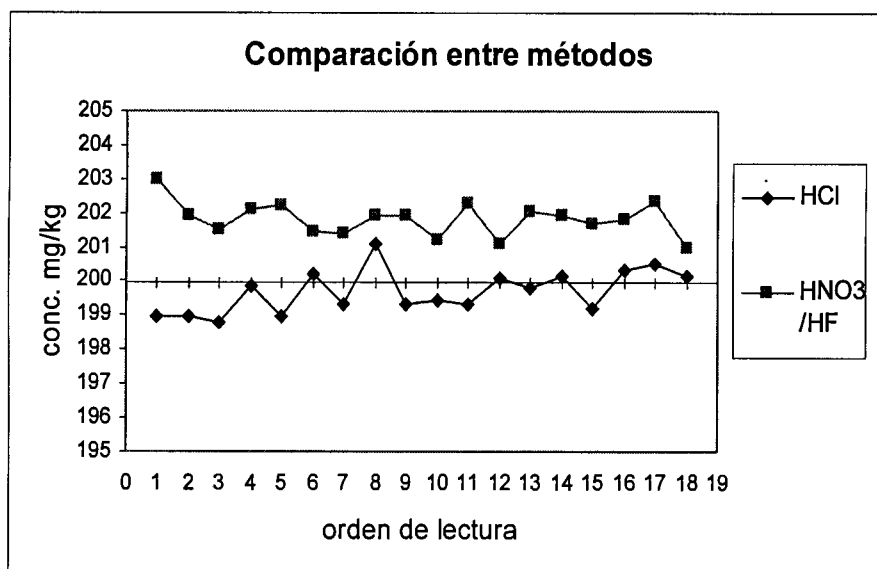


Figura 7. Comparación entre métodos

Cuadro 41. Análisis de Varianza entre métodos

<i>Conc. De Sn en HCl (mg/kg)</i>	<i>Conc. de Sn en HNO<sub>3</sub> - HF (mg/kg)</i>
198,9808	202,9682
198,9808	201,9513
198,8001	201,5244
198,8770	202,1173
198,9808	202,2029
200,2356	201,4467
199,3160	201,4190
201,0876	201,9419
199,3159	201,9500
199,4095	201,2377
199,3160	202,3009
200,0597	201,0682
199,7675	202,0678
200,1502	201,8958
199,2006	201,7093
200,3331	201,8067
200,4957	202,3394
200,1509	200,9933

Cuadro 42. Prueba F para varianza de dos muestras:

	<i>HCl</i>	<i>HNO<sub>3</sub> - HF</i>
MEDIA	199,6920	201,8300
VARIANZA	0,4090	0,2445
OBSERVACIÓN	18	18
GRADOS DE LIBERTAD	17	17
F	1,6731	
P(F≤f)	0,1491	
VALOR CRÍTICO	2,2718	

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta prueba estadística, se puede concluir que se acepta la hipótesis nula, es decir, no existe diferencia significativa entre métodos. Sin embargo, los valores de concentración obtenidos de las disoluciones en matriz de HCl son más cercanos a los valores de preparación (200 mg/kg) y en cambio, en las mediciones de las disoluciones de estaño en matriz de  $\text{HNO}_3$  – HF se puede observar un sesgo sistemático con respecto al valor de preparación lo que hace pensar en un posible efecto de matriz en la medición por EAAF. Con estos resultados se concluye que la disolución de estaño en matriz de HCl al 10% es más apropiada para la preparación y certificación de un material de referencia de este metal.



## VI.5 Preparación gravimétrica de un material de referencia de estaño en matriz de HCl

### VI.5.1 Limpieza del metal de alta pureza de Sn.

Pesar aproximadamente diez gramos de estaño de alta pureza en fracciones no mayores a 0,5 gramos cada uno, transferirlos a un vaso de vidrio. Adicionar agua tipo I hasta cubrir el metal, agregar lentamente gotas de ácido clorhídrico grado instra de tal manera que comience la reacción, agitar vigorosamente con un gendarme de teflón PTFE. Adicionar nuevamente gotas de ácido clorhídrico para proseguir con la reacción, agitar vigorosamente con el gendarme de teflón hasta que el estaño se observe limpio, si esto no ocurre, es decir si se observan manchas opacas en la superficie del estaño, repetir la operación nuevamente y llegar finalmente a un metal de color brillante característico del estaño; libre de manchas opacas que son producidas por la oxidación en la superficie. El líquido es decantado y el metal en pedazos es lavado varias veces con agua tipo I, posteriormente el metal es depositado en papel filtro para secarlo, se vuelve a transferir a otro papel filtro y se coloca en campana de flujo laminar con filtro HEPA clase 100 hasta sequedad total. Se transfiere el metal limpio a una botella de polietileno previamente limpia.

### VI.5.2 Procedimiento de preparación gravimétrica de la disolución espectrométrica de estaño

#### a) Pesado de charola:

Peso de charola para contener el metal. Antes de pesar la charola se recomienda atemperarla en el laboratorio al menos 0,5 h. Se pesa la masa patrón de 1 g al inicio y al final de la corrida entre la cual se pesa la charola considerando tiempo de estabilidad de la balanza y las derivas, usando una balanza con una resolución de 0,01 mg y 210 g de capacidad, se pesa seis veces la misma charola que contendrán el metal. Verificar las condiciones ambientales del laboratorio.

b) Pesado del estaño de alta pureza:

Antes de pesar el metal se recomienda atemperarlo en el laboratorio al menos 0,5 h, posteriormente se pesa la masa patrón de 3 g al inicio y al final de la corrida entre la cual se pesan 3 muestras de 2 gramos de metal de alta pureza limpio en su respectiva charola; usando una balanza con una resolución de 0,1 mg y capacidad de 210 g, se pesa seis veces para cada una de las muestras. Se verifican las condiciones del laboratorio. Transferir cada una de las muestras a los vasos de teflón PFA de 1 L y cubrirlos con vidrios de reloj de teflón PTFA.

c) Peso del residual en charola:

Pesar la charola una vez que el metal fue transferido al vaso de teflón.

Del peso de charola más residual restar el peso de la charola para calcular el peso del residual del metal y éste restarlo al total del metal transferido para conocer la cantidad de metal transferido.

d) Digestión:

Una vez que se tiene pesado el metal, se transfiere a vasos de teflón PFA, a cada vaso se le agregan 40 mL de agua tipo I y 20 mL de HCl concentrado de alta pureza. Cada vaso es cubierto con una tapa de teflón PFA. Los vasos son puestos en un plato caliente a temperatura de (60-70) °C controlada con un termómetro de superficie, hasta que el metal se disuelva totalmente, se deja evaporar la disolución hasta tener aproximadamente 10 mL de disolución. Una vez evaporada se retira del plato caliente y se espera a que se enfríe a temperatura del laboratorio. Una vez que se han atemperado las muestras, cada una de las soluciones contenidas en los vasos son transferidas a un porrón con capacidad de 20 litros para preparar un total de 6 kilogramos de disolución. La digestión se realiza en un tiempo de 3 a 4 días.

e) Pesada del porrón que contendrá la disolución espectrométrica:

Atemperar el porrón al menos por 0,5 h en el laboratorio antes de pesar. Pesar la masa patrón de 3 kg al inicio de la corrida de medición y al final de la misma, entre estas mediciones, pesar el porrón considerando tiempo de estabilidad de la balanza

y las derivas, usando una balanza con capacidad de 32 kg con una resolución de 0,1 g, pesar seis veces; transferir cerca de 3 litros de disolución de ácido clorhídrico al 20% al porrón y el metal digerido en cada uno de los vasos de teflón PFA de 1 L, se enjuaga cuidadosamente cada vaso de precipitados varias veces con disolución al 20 % de ácido clorhídrico. Pesar juntas las masas patrón de 2 y 5 kg al inicio de la corrida de medición y al final de la misma, entre estas mediciones pesar el porrón con disolución considerando tiempo de estabilidad de la balanza y las derivas. Adicionar la cantidad calculada de ácido clorhídrico al 20 % hasta obtener la concentración de 1000 mg/kg.

Cerrar el porrón y agitarlo vigorosamente en forma vertical y horizontal y dejar reposar la disolución al menos 15 minutos, posteriormente retirar del porrón aproximadamente 125 mL en una botella por tres veces para homogeneizar el residuo de ácido clorhídrico al 20 % que pudiera permanecer en la válvula del porrón, transferir cada vez al porrón y agitar nuevamente horizontal y verticalmente, reposar por 15 minutos. Proceder a envasar la disolución en botellas de polietileno de alta densidad de 125 mL previamente lavadas. Acto seguido, colocar sello termoplástico en cada botella, etiquetar cada botella y numerar en el orden de llenado. Finalmente, cada unidad del lote preparado se empaqueta en dos bolsas de polietileno.

### VI.5.3 Medición de densidad

La medida de la densidad es necesaria para hacer la conversión de concentración en mg/kg a mg/L. El método para determinar la densidad es la masa inercial de un volumen conocido de la muestra, en particular de un tubo-U Oscilatorio, el cual consiste en lo siguiente: el tubo U se mantiene oscilando continuamente a una frecuencia característica por medio de un sistema de excitación magneto-eléctrico, la frecuencia característica depende de la densidad de la muestra con la que se llena, y finalmente el periodo de oscilación es medido y convertido a densidad.

El densímetro utilizado es un modelo DMA 5000 de Anton Paar. Media hora antes de la medición se enciende el instrumento y se atempera la muestra por el mismo tiempo. Se mide la densidad del aire y enseguida se agregan con una jeringa 3 mL de agua tipo I, con el objeto de verificar el densímetro.

Se realizaron seis mediciones independientes de densidad del material de referencia de estaño preparado. Entre cada medición se enjuaga y seca con agua y con etanol. Los valores de la densidad del material de referencia se muestran en el Cuadro 43.

Cuadro 43. Medición de la densidad del MR de Sn

Número de medición	Densidad en g/cm <sup>3</sup>
1	1,041549
2	1,041614
3	1,041626
4	1,041636
5	1,041588
6	1,041602
Promedio	1,041602

VI.5.4 Medición del contenido de nitrógeno y de oxígeno en el metal por fusión en horno de inducción en atmósfera de gas inerte.

La fusión por gas inerte es usada para determinar el contenido cuantitativo de gases en materiales metálicos y no metálicos y este estudio es una de las etapas de caracterización del material de referencia.

La presentación de la muestra es en piezas irregulares de estaño con una pureza de 99.999 % del lote E31K52 de la Marca Alfa -Aesar.

a) Secuencia de análisis.

1. Preparación del blanco. Se analiza el crisol de grafito como blanco.

2. Preparación de la muestra. Se analiza estaño con un peso de 0,51 g

Una vez pesada la muestra de estaño se introduce en la cámara de análisis.

El procedimiento de operación del equipo se realiza de forma Automática.

3. Material de Calibración y Estándar de control:

Se emplearon como materiales de referencia (MR) y control MR-502-106 y MR-501-644 respectivamente. En los Cuadros 44 y 45, están los resultados obtenidos del contenido de O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> para el Material de Referencia de control y de la muestra respectivamente.

Cuadro 44. Medición de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del MR (control-Leco) en Sn

Material de Referencia Leco.	% O <sub>2</sub>		% N <sub>2</sub>	
	Valor	S	Valor	s
MR-502-106	0,0105	0,0006	0,0602	0,0010
MR-501-644	0,0171	0,0012	0,0086	0,0005

Cuadro 45. Medición de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del MR (Alfa Aesar) en Sn

Estaño Alfa Aesar	% O <sub>2</sub>		% N <sub>2</sub>	
	Valor	S	Valor	s
Lote # E31K52	0,0188	0,0076	0,0003	0,0004

Las condiciones ambientales del laboratorio: 22 °C y 820 ± 20 kPa de presión barométrica.

## VI.5.5 Medición de la pureza de estaño por DSC.

Fundamentos de la técnica:

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se emplea para determinar diversas propiedades termodinámicas en materiales; por ejemplo, temperaturas de transiciones de fase, entalpías de algunos procesos químicos, capacidades caloríficas, etc. Sin embargo, en metrología química esta técnica se utiliza principalmente para la certificación de pureza química de las sustancias candidatas a materiales de referencia. (Brown, 1988).

El análisis por DSC se realiza aplicando un programa de calentamiento sobre una muestra de la sustancia de interés y sobre una de referencia. Cualquier transformación fisicoquímica en la muestra asociada con un efecto térmico se registra por el calorímetro como una desviación en la señal de flujo de calor de la muestra con respecto a la de referencia. El estudio de esta señal de flujo de calor permite el análisis del proceso que se está llevando a cabo en la muestra.

Para determinar la pureza química de una sustancia por DSC se aplica el método de Van't Hoff que consiste en ajustar los datos de temperatura de fusión,  $T$ , y de fracción de producto fundido,  $F$  (ésta se determina a partir de la integración de la curva de flujo de calor), a una línea recta según la ecuación

$$T = T_o - \frac{x_B RT_o^2}{\Delta H} \cdot \frac{1}{F} \quad \text{Ec. (2)}$$

cuya ordenada al origen  $T_o$  es el punto de fusión de la sustancia pura. Del valor de la pendiente

$$p = -\frac{x_B RT_o^2}{\Delta H} \quad \text{Ec. (3)}$$

se calcula el contenido total de impurezas,  $X_B$ , en la muestra.  $R$  es la constante universal de los gases y  $\Delta H$  es la entalpía de fusión de la sustancia pura. La pureza química de la sustancia A se calcula entonces con la ecuación

$$\text{Pureza(\%mol)} = 100 \cdot \left( 1 + \frac{\Delta H}{RT_o^2} \cdot p \right)$$

Equipo utilizado:

Se utilizó un Calorímetro Diferencial de Barrido de la marca TA Instruments, modelo 2920.

Las muestras se prepararon utilizando una balanza Sartorius, modelo M5P.

Calibración del Instrumento:

Se realizaron varios experimentos preliminares para establecer las condiciones de medición. Así, se decidió trabajar en cápsulas de aluminio abiertas manteniendo la celda del calorímetro en atmósfera inerte mediante un flujo de nitrógeno de 80 mL/min, las cuales son las condiciones recomendadas por el manual del equipo.

Resultados del Análisis de Estaño por DSC:

Se tomaron tres muestras del metal limpio de estaño para la preparación de la disolución de estaño. Cada muestra fue analizada por DSC aplicando diferentes velocidades de barrido de temperatura, de cada velocidad de barrido se obtuvieron tres réplicas. De estos experimentos se ha evaluado la repetibilidad y reproducibilidad. Los resultados se presentan en el Cuadro 46.

Cuadro 46. Medición de pureza del estaño por DSC

Experimento	Masa mg	Velocidad de barrido °C/min	Entalpía de fusión kJ/mol	Temperatura de fusión °C	Pureza % mol/mol
Sn01.a03	2,115	1,0	6,83	232,87	99,95
Sn01.b01	2,115	0,5	6,79	232,62	99,96
Sn01.b02	2,115	0,5	6,80	232,65	99,96
Sn01.b03	2,115	0,5	6,81	232,69	99,97
Sn01.c01	2,115	0,1	6,76	232,21	99,98
Sn01.c02	2,115	0,1	6,77	232,18	99,99
Sn01.c03	2,115	0,1	6,74	232,17	99,99
Sn02.b01	2,163	0,5	6,60	232,86	99,97
Sn02.b02	2,163	0,5	6,62	232,86	99,96
Sn02.b03	2,163	0,5	6,63	232,86	99,96
Sn03.b01	1,855	0,5	6,73	232,67	99,97
Sn03.b02	1,855	0,5	6,78	232,75	99,96
Sn03.b03	1,855	0,5	6,77	232,68	99,97
Promedio			6,74	232,62	99,97
SD			0,076	0,263	0,012

VI.5.6 Medición de la concentración de estaño en el material de referencia utilizando la técnica de espectrometría de absorción atómica

La certificación de un material de referencia primario requiere la identificación y la cuantificación de todos los elementos constituyentes del material los cuales pueden ser muy variados y encontrarse a diferentes niveles de concentración. La Técnica de espectrometría de absorción atómica permite analizar cada elemento de una muestra por medio de la luz monocromática y de frecuencia característica que se absorbe al atravesar un vapor de átomos de la muestra. La cantidad de luz absorbida es una medida de la cantidad de ese elemento presente en la muestra.



El vapor de átomos de la muestra se produce por medio de una flama de alta temperatura, o bien por medio de un horno de grafito.

La medición de la concentración de estaño en la disolución espectrométrica por medio de EAAF con la finalidad de certificar el material de referencia queda fuera de los objetivos del presente trabajo, aquí se menciona solamente con propósito de ilustrar sobre las etapas de desarrollo de este material de referencia de estaño como fue señalado en el Capítulo II de este trabajo.

#### VI.5.7 Medición de impurezas en el material de referencia utilizando la técnica de espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

La Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) es una moderna técnica de análisis instrumental, utilizada básicamente para la identificación de los componentes minoritarios, hasta el nivel de trazas, presentes en un material. Para la certificación de un material de referencia, esta técnica es de gran importancia ya que permite determinar la cantidad y la naturaleza de las impurezas presentes en el material puro, operación indispensable para la certificación de este material de referencia de estaño.

Sin embargo la medición de impurezas en la disolución espectrométrica de estaño por medio de ICP MS con fines de certificar el material de referencia queda fuera de los objetivos del presente trabajo, aquí se menciona solamente con propósito de ilustrar sobre las etapas de desarrollo de este material de referencia de estaño como fue señalado en el Capítulo II de este trabajo.

A grandes rasgos, la técnica de ICP-MS consta de tres etapas:

1. Ionización de la muestra.- La muestra a analizar se prepara en forma de una disolución líquida, luego se inyecta a una cámara donde un plasma de argón ioniza la muestra. El plasma de argón se inicia por medio de una chispa eléctrica y se

propaga mediante un campo electromagnético de alta energía el cual acelera los iones ya formados para que estos a su vez ionicen más átomos de argón en un proceso de ionización en cadena. A este proceso se le llama Plasma Acoplado Inductivamente.

2. Separación de los iones de la muestra.- Los iones de la muestra generados mediante el plasma de argón son canalizados a través de un campo magnético que desvía los iones de su trayectoria recta. La deflexión de los iones por la acción del campo magnético es una función de la masa y de la carga del ion, de esta forma se realiza una separación de los iones en función de su masa, cosa que permite su identificación. Este es el principio de la espectrometría de masas.

3. Detección de los iones de la muestra.- La detección y el conteo de los iones se realiza, primero seleccionando los iones correspondientes a un valor de masa único que siguen la misma trayectoria, luego inciden sobre un blanco metálico donde se genera una señal eléctrica por cada ion incidente.

## VII. DISCUSIÓN

La digestión del metal en ácido clorhídrico presenta resultados satisfactorios, los parámetros que se controlaron son la temperatura y la concentración de la matriz.

La digestión del metal en ácido nítrico con ácido fluorhídrico es más compleja ya que el metal precipita o se insolubiliza si no es digerido de la forma correcta.

Con ambas matrices, se prepararon seis muestras independientes a concentración de 200 mg/kg de estaño para evaluar ambos tipos de matriz. Las muestras fueron preparadas por un método gravimétrico y las mediciones de estas muestras se realizaron por medio de espectrofotometría de absorción atómica por flama.

Las pruebas preliminares fueron de gran utilidad para desarrollar y conocer la digestión del metal empleando diferentes métodos de digestión en los cuales se cuantificó la concentración de estaño por la técnica de medición. Se llegaron a observar pérdidas del metal cuando se pretende recristalizar y precipitación del metal cuando no se adiciona de manera ordenada los ácidos nítrico y fluorhídrico.

Una vez optimizado el método de digestión, se prepararon con metal y ácidos de alta pureza otras seis muestras independientes por cada matriz. Se compararon ambos métodos de digestión realizando un análisis de varianza y no existió diferencia significativa entre los dos métodos de digestión. Ambos presentan una repetibilidad y una reproducibilidad en las mediciones realizadas por espectrometría de absorción atómica.

Se preparó una disolución espectrométrica de 1000 mg/kg en una matriz de ácido clorhídrico al 20%. La elección de dicha matriz se debe precisamente a la estabilidad conocida de los metales en ácido clorhídrico y porque los resultados de la medición son coincidentes con los valores de preparación, en cambio la medición de las muestras de estaño en matriz de ácido nítrico - ácido fluorhídrico presentan

un sesgo con respecto al valor de preparación lo que hace suponer una deficiente digestión del metal cuantificada en la medición por espectrofotometría de absorción atómica.

## VIII CONCLUSIONES

Se realizaron una serie de estudios de la digestión de estaño en diferentes matrices ácidas con el fin de determinar el medio más adecuado para que se lleve a cabo.

Apoyado en la medición por Espectrofotometría de Absorción Atómica por Flama se optimizó el método de preparación de las disoluciones de estaño en matrices de HCl a diferentes concentraciones.

También se optimizó el método de preparación de disoluciones de estaño en matrices de HNO<sub>3</sub>-HF con la ayuda de la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica por Flama.

Se prepararon disoluciones de estaño en matrices de HCl al 10% y de HNO<sub>3</sub> (2%)-HF (0,5%), las cuales fueron medidas por medio de Espectrofotometría de Absorción Atómica por Flama con y sin la utilización de un estándar de control. Se efectuó un Análisis de Varianza para determinar el mejor método de preparación de las disoluciones de estaño en estas matrices.

Los resultados obtenidos del análisis de varianza aplicado a dichos métodos, indican que no existen diferencias significativas entre ambos métodos con la debida corrección por estándar de control. Debido a la optimización de espectrómetro de absorción atómica y a la preparación gravimétrica de los puntos de la curva de calibración, se obtuvo una regresión lineal aceptable. Los resultados que arrojan las mediciones de las soluciones en matriz de HCl no muestran sesgo significativo entre los valores medidos y los valores de preparación. En cambio en los resultados de las mediciones de las muestras en matriz de HNO<sub>3</sub>-HF muestran un sesgo con respecto al valor de preparación.

Con base en estos estudios se preparó gravimétricamente un lote de un material de referencia de estaño en forma de disolución espectrométrica con una concentración de 1000 mg/kg en matriz de HCl con lo cual concluye este trabajo.

## IX BIBLIOGRAFÍA

**Accred. Qual. Assur**, 2001. 6:20-25.

**ASTM E826-85**. American Society for testing and materials

**BIPM-ISO, 1995**. Guide pour l'Expression de l'Incertitude de Mesure.

**BIPM-ISO. 2000**. Guide Eurachem 1995.

**Bock, R. 1979**. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. Jhon Wiley and Sons, New York. 68-71,194-201.

**Bond, A.M. 1970**. Analytical Chemistry. 42, 1970, 1168.

**Brown M E. 1988**. Introduction to Thermal Analysis, Techniques and applications. Chapman and Hall, New York.

**De Bièvre P., Taylor P. D. P. 1997**. Traceability to the SI of amount-of- substance measurements: from ignoring to realizing, a chemist's view. *Metrologia* 34: 67-75.

**ISO Guide 30**: Terms and definitions used in connection with reference materials.

**ISO Guide 31**: Contents of certificates of reference materials.

**ISO Guide 33**: Use of certified reference materials.

**ISO Guide 35**: Certification of reference materials.

**NIST, 1992**. Standard reference materials for decisions on performance of analytical chemical methods and laboratories. *NIST Special Publication 829*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

**NIST, 1998**. Special Publication.

**NIST, 1998**. Definitions of terms and modes used at NIST for value-assignment of reference materials for chemical measurements, NIST Special Publication 260-136. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg.

**Nordmann J. 1983**. Análisis cualitativo y química inorgánica, Continental México. 3: 303, 455.

**Procedimiento 600-AC-P014, 2001**. Combinación de resultados de medición obtenidos por la utilización de varios métodos, CENAM.

**Procedimiento 620-AC-P.430, 1998**. Encendido del Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Flama), Modelo 5100 ZL.

**Procedimiento 630-AC-P.071, 1999.** Para la escritura del informe de análisis interno.

**Procedimiento 600-AC-P.049, 1998.** Operación, mantenimiento y verificación de las campanas de flujo laminar.

**Quin T J.1997.** Primary methods of measurement and primary standads, Metrologia 34: 61-65.

**Richter W, Dube G, 1997.** Measurement standards and general problem of reference points in chemical analysis, Metrologia 34:12-18.

**Sánchez M, Mitani Y, Quintana D., 1988.** Certificación de los materiales de Referencia principios generales y estadísticos (ISO GUIA 35).

**VIM, 1993.** Vocabulario Internacional de Metrología ISO VIM.



## ANEXOS

### LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

---

<b>Símbolo</b>	
ICP-MS	Espectrometría de Masa con Plasma Acoplado Inductivamente
IR-LECO	Espectrofotometría Infrarroja de Productos de la Combustión
EAAF	Espectrometría de Absorción Atómica por Flama
SI	Sistema Internacional de Unidades
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
CCQM	Comité Consultivo para la Cantidad de Materia
BIPM	Oficina Internacional de Pesas y Medidas
CIPM	Comité Internacional de Pesas y Medidas
MR	Material de Referencia
MRC	Material de Referencia Certificado
CENAM	Centro Nacional de Metrología
NIST	National Institute of Standard Technology
ASTM	American Society for Testing and Materials
CITAC	Co-operation on International Traceability in Analytical Chemistry
PFA	Perfluoroalcoxi
LDPE	Polietileno de baja densidad
ANOVA	Análisis de Varianza
HEPA	High Efficiency Particule Air
EC	Estándar de Control

---