

## Tesis de Posgrado

# Espectrofotometría de llama : Determinación de sodio y potasio en cementos, materiales refractarios, silicatos y vidrios

Zuzel, Adolfo

1959

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Zuzel, Adolfo. (1959). Espectrofotometría de llama : Determinación de sodio y potasio en cementos, materiales refractarios, silicatos y vidrios. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0997\\_Zuzel.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0997_Zuzel.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Zuzel, Adolfo. "Espectrofotometría de llama : Determinación de sodio y potasio en cementos, materiales refractarios, silicatos y vidrios". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1959.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0997\\_Zuzel.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0997_Zuzel.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ESPECTROFOTOMETRIA DE LLAMA  
DETERMINACION DE SODIO Y POTASIO EN CEMENTOS,  
MATERIALES REFRACTARIOS, SILICATOS Y VIDRIOS.

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS,  
PRESENTADA POR ADOLFO ZUZEL.

PADRINO DE TESIS: PROFESOR DR. JOSÉ MARÍA BACH.

BUENOS AIRES, JULIO DE 1959.-

997

FOTOMETRÍA DE LLAMA. DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO EN CEMENTOS PORTLAND, REFRACTARIOS, SILICATOS, VIDRIOS, ETC.-

R E S U M E N

EL PRESENTE TRABAJO QUE TRATA SOBRE LA DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO, SE HA DESARROLLADO EN BASE A NECESIDADES DE DURACIÓN Y PRECISIÓN EN EL ANÁLISIS; FACTORES ÉSTOS DE INDUDABLE IMPORTANCIA EN TODO LABORATORIO DE CONTROL. LA NECESIDAD DEL CONOCIMIENTO DE LOS PORCENTAJES DE SODIO Y POTASIO, PRESENTES EN DIVERSOS MATERIALES COMPLEJOS, VERBIGRACIA: LADRILLOS Y CEMENTOS REFRACTARIOS, CEMENTOS PORTLAND, ROCAS MINERALES, VIDRIOS, ETC. JUSTIFICA LA BÚSQUEDA DE UN MÉTODO, QUE PERMITA DETERMINAR EN UN LAPSO DE TIEMPO MUY INFERIOR AL QUE SE EMPLEA EN LOS MÉTODOS TRADICIONALES, LOS ELEMENTOS ALCALINOS.

LA FOTOMETRÍA DE LLAMA APLICADA A LOS METALES ALCALINOS, PERMITE DETERMINARLOS RÁPIDAMENTE EN UN AMPLIO NÚMERO DE MATERIALES Y EN UN VARIADO RANGO DE CONCENTRACIÓN.

UNA DE LAS CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DEL CRITERIO CON QUE SE ELABORÓ ESTA TESIS, CONSISTE EN EL TRATAMIENTO DE LAS INTERFERENCIAS QUE GENERALMENTE SUELEN PRESENTARSE.

ALGUNOS DE LOS TIPOS DE INTERFERENCIAS ENCONTRADAS EN LAS DETERMINACIONES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE LLAMA SON REVISTADAS.- ES HECHA UNA COMPARACIÓN ENTRE LAS TÉCNICAS DE "BUFFER DE RADIACIÓN INTERNA" Y "ABSOLUTO". SE ESTUDIA LA ACCIÓN DE CIERTOS TIPOS DE INTERFERENTES, INYECTÁNDOLOS DIRECTAMENTE EN EL QUEMADOR Y REGISTRANDO GRÁFICAMENTE SUS INFLUENCIAS, EN LA DETERMINACIÓN DE LOS ALCALINOS.

CUANDO SE EVALÚAN LOS ELEMENTOS POR ESA TÉCNICA, ES NECESARIO TENER CONOCIMIENTO ACERCA DE LA NATURALEZA DE LA MUESTRA, Y EL MÁS PRECISO ANÁLISIS REQUIERE ESTANDARDS QUE SON MUY SIMILARES EN SU COMPOSICIÓN A LA MUESTRA PROBLEMA.

SE ESTUDIÓ EN PARTICULAR LA INTERFERENCIA DEL CALCIO, ESTE ELEMENTO ES CAUSA DE ERRORES EN LA DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE LLAMA. ESOS ERRORES SON FUNCIÓN DE LAS CANTIDADES DE ALCALINOS Y CALCIO. PARA EVITAR LA INFLUEN

CIA DE DICHO ELEMENTO Y OTROS INTERFERENTES, ESTOS DEBEN SER QUÍMICAMENTE ELIMINADOS DEL MEDIO. POR ESTARAZÓN SE ACONSEJA UNA MODIFICACIÓN AL MÉTODO ASTM PARA DETERMINACIÓN DE ALCALINOS EN CEMENTOS, POR CUANTO ESA INSTITUCIÓN PROPONE UNA TÉCNICA PARA OBIAR LAS INTERFERENCIAS, CONSIDERANDO LOS PORCENTAJES DE ALGUNAS DE ELLAS CONSTANTES E IGNORANDO LA PRESENCIA DE OTRAS.

EN EL PRESENTE TRABAJO SE ELIMINAN TODOS ELLOS POR VÍA QUÍMICA Y SE AGREGAN A LAS MUESTRAS CANTIDADES DE CALCIO IGUALES A LAS DE LAS SOLUCIONES DE CALIBRACIÓN DE MANERA DE OBTENER UNA INTERRELACIÓN ENTRE LOS PORCENTAJES DE ALCALINOS PRESENTES Y EL OTRO ELEMENTO AGREGADO.

OTRA DE LAS CONSIDERACIONES DE ESTE TRABAJO ES SABER ADAPTADO, LA CURVA DE CALIBRACIÓN PROPUESTA POR ASTM PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ALCALINOS EN CEMENTOS, A LA DETERMINACIÓN DE ALCALINOS EN SILICATOS, MATERIALES INSOLUBLES EN ÁCIDOS (QUE NECESITAN DISGREGACIÓN PREVIA) VIDRIO, ETC., PROPONIENDO UN MÉTODO DE DISGREGACIÓN CON ÁCIDO FLUORHÍDRICO Y ÁCIDO PERCLÓRICO, CONTINUANDO LA MARCHA ANALÍTICA PARA LA SEPARACIÓN DE INTERFERENCIAS Y TRANSFORMAR LUEGO LA MUESTRA EN UN CEMENTO DE LABORATORIO POR AGREGADO DE CANTIDADES DE CALCIO IGUALES A LAS DE LAS SOLUCIONES ESTANDARDS.

EL MÉTODO PROPUESTO Y LOS RESULTADOS OBTENIDOS SON DISCUTIDOS, ASÍ COMO TAMBIÉN LAS CURVAS CONSTRUÍDAS CONFORME A AQUELLOS.

DE LOS VALORES HALLADOS SE DEDUCE QUE EL MÉTODO PROPUESTO, COMPARADO CON EL DE ASTM Y GRAVIMÉTRICO, ES MÁS CONVENIENTE. CON RESPECTO AL DE ASTM, PORQUE AL ELIMINAR TOTALMENTE LAS INTERFERENCIAS SE EVITAN ERRORES IMPREVISTOS; Y CON RESPECTO AL GRAVIMÉTRICO, PORQUE ADEMÁS DEL AHORRO DE TIEMPO DE ANÁLISIS, TAMBIÉN PERMITE DOSAR POR SEPARADO AMBOS ELEMENTOS. EN EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO GENERALMENTE UNA VEZ SEPARADOS EL SODIO Y EL POTASIO COMO CLORUROS Y SULFATOS, SE DOSA UNO DE ELLOS Y EL OTRO SE OBTIENE POR DIFERENCIA.

LAS LECTURAS DE LAS EMISIONES DE LLAMA PARA SODIO Y POTASIO SE EFECTUARON CON UN ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN DU CON DISPOSITIVO DE LLAMA, A 589 Y 767  $\mu\text{m}$ , Y CON UNA ABERTURA DE RANURA DE 0,2 Y 0,3MM. RESPECTIVAMENTE.

AL FINAL DEL PRESENTE TRABAJO SE TRANSCRIBE LA BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA.

CONSTE MI AGRADECIMIENTO A QUIENES DEBO  
LA REALIZACIÓN DEL PRESENTE TRABAJO:

A TO  
DOS LOS QUE FUERON MIS MAESTROS, AL SR.  
DIRECTOR DE LOS LABORATORIOS DE ENSAYOS  
DE MATERIALES DEL FERROGARRIL GRAL. BEL-  
GRANO, ING. LEONIDAS GRATTAROLLA, QUIEN  
POSIBILITÓ EL DESARROLLO DE LA PRIMERA  
PARTE PRÁCTICA DE ESTA LABOR, Y AL SR.  
DIRECTOR DE LOS LABORATORIOS DE SANIDAD  
VEGETAL DEL MINISTERIO DE AGRICULTURA Y  
GANADERÍA DE LA NACIÓN, DR. ERNESTO P.  
VALENTINI, QUE HIZO POSIBLE LA CONCRE--  
CIÓN DE LA SEGUNDA PARTE PRÁCTICA, Y FIZ  
NAL DEL TRABAJO.

DE UN MODO ESPECIAL, HAGO PRE-  
SENTE MI RECONOCIMIENTO AL DR. JOSÉ MA-  
RÍA BACH, QUE ME ORIENTÓ Y GUIÓ EN ESTA  
TESIS.

ESPERO QUE ÉSTA PUEDA SER UNA  
GUÍA EFICAZ PARA QUIENES SE INICIAN EN  
LAS PRÁCTICAS DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA  
DE LLAMA, AYUDÁNDOLOS A EJECUTAR MAS TAB  
DE TRABAJOS DE MAYOR PRECISIÓN Y TRASCEN-  
DENCIA CIENTÍFICA.

A MIS PADRES

A FLORA MARGARITA

A LORAL MARISA

## I N T R O D U C C I O N

LA DETERMINACIÓN DE METALES ALCALINOS ES DIFICULTOSA POR LOS PROBLEMAS QUE SE PRESENTAN EN LOS MÉTODOS GENERALES DE QUÍMICA ANALÍTICA. EN GENERAL, ES NECESARIO ELIMINAR TODOS LOS OTROS METALES DE LA MUESTRA ANTES QUE AQUELLOS PUEDAN SER DETERMINADOS. EXISTEN EXCELENTE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN, PERO NINGUNO DE ELLOS PUEDEN CONSIDERARSE RÁPIDOS.

LUNDEGARDH DEMOSTRÓ LA UTILIDAD DE LA EXCITACIÓN DE LA LLAMA, PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROGRÁFICA CUANTITATIVA DE LOS METALES ALCALINOS Y UN NÚMERO APRECIABLE DE OTROS ELEMENTOS

EL USO DE ESTA TÉCNICA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ALCALINOS RECIBIÓ UN IMPULSO CON LA APARICIÓN DE LOS FOTÓMETROS DE LLAMA. EN LOS RECIENTES AÑOS LA FOTOMETRÍA DE LLAMA HA PROVISTO DE VALIOSOS INSTRUMENTOS PARA EL ANÁLISIS DE ELEMENTOS ALCALINOS Y ALCALINOTERREOS EN RANGOS DE CONCENTRACIÓN DE HASTA 20%. LA NATURAL RAPIDEZ CON QUE LOS ALCALIS PUEDEN SER DETERMINADOS CON EL FOTÓMETRO DE LLAMA HA HECHO QUE SE PROPUSIERA UN MÉTODO DE ANÁLISIS PARA APLICARLO A UN AMPLIO NÚMERO DE MATERIALES: CEMENTOS, CEMENTOS REFRACTARIOS, TIERRAS, SILICATOS, VIDRIOS, ETC. EL INSTRUMENTO USADO EN ESTE TRABAJO FUÉ EL ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN MODELO D.U. CON DISPOSITIVO DE LLAMA.

LA DETERMINACIÓN DE SODIO Y POTASIO SE HA DESARROLLADO EN BASE A LAS NECESIDADES DE DURACIÓN Y PRECISIÓN EN EL ANÁLISIS DE DICHS ELEMENTOS; FACTORES ÉSTOS DE INDUDABLE IMPORTANCIA EN TODO LABORATORIO DE CONTROL.

EL CONOCIMIENTO DE LOS PORCENTAJES DE NA Y K PRESENTES EN DIVERSOS MATERIALES COMPLEJOS, JUSTIFICA LA BÚSQUEDA DE UN MÉTODO QUE PERMITA DETERMINAR EN UN CORTO LAPSO DE TIEMPO, MUY INFERIOR AL QUE SE EMPLEA CON LOS MÉTODOS TRADICIONALES, LOS ELEMENTOS ANTES INDICADOS.

EL CRITERIO CON QUE SE ELABORÓ ESTA TESIS, APARTE DE LA TÉCNICA PROPUESTA ES, TAL COMO SE MUESTRA EN LOS RESPECTIVOS CAPÍTULOS, PRESENTAR UN ESTUDIO DE LOS ANTECEDENTES EXISTENTES SOBRE LA FOTOMETRÍA DE LLAMA Y SU APLICACIÓN A LAS DETERMINACIONES DE LOS ELEMENTOS NA Y K, INCLUYENDO SUS POSIBLES INTERFERENCIAS, TIPOS DE APARATOS UTILIZADOS, MÉTODOS DE STANDARDIZACIÓN, ETC., ORDENADOS DE LA SIGUIENTE FORMA:

**CAPÍTULO I: SINTESIS HISTORICA**

**CAPÍTULO II: TEORIA. FUENTES DE EMISIÓN. LLAMAS  
CARACTERÍSTICAS. EFECTOS DE LA TEM  
PERATURA DE LLAMA.**

**CAPÍTULO III: APARATOS. ATOMIZADORES. FACTORES  
QUE INFLUENCIAN LA REPRODUCIBILI--  
DAD DEL INSTRUMENTO.**

**CAPÍTULO IV: DETERMINACIONES, STANDARIZACIÓN.  
INTERFERENCIAS. TÉCNICAS.**

**CAPÍTULO V: PARTE EXPERIMENTAL.**

**CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.**



CAPITULO I

SINTESIS HISTORICA

AÚN CUANDO EL ESPECTRO DE LLAMA HA SIDO USADO CERCA DE 100 AÑOS PARA LA IDENTIFICACIÓN CUALITATIVA DE ELEMENTOS, MUY POCOS TRABAJOS SE EXPUSIERON CON ANTERIORIDAD AL AÑO 1929, EN QUE LUNDEGARDH PUBLICÓ EL MÉTODO EN SU PRIMER TRATADO. LUNDEGARDH Y LOS QUE LE SIGUIERON EMPLEARON UNA TÉCNICA ESPECTROGRÁFICA: LA SOLUCIÓN PARA SER ANALIZADA DEBÍA PULVERIZARSE DENTRO DE UNA LLAMA COLOCADA FRENTE A UN ESPECTRÓGRAFO. LUEGO DE EXPUESTA, LA PLACA FOTOGRÁFICA ERA REVELADA Y LAS DENSIDADES ÓPTICAS DE LAS VARIAS LÍNEAS ESPECTRALES MARGADAS, SE MEDÍAN CON LA AYUDA DE UNA CALIBRACIÓN CONVENIENTE DE LOS DATOS QUE SE RELACIONABAN CON LAS CONCENTRACIONES QUÍMICAS, CON UN ERROR RELATIVO BAJO.

EL PASO FOTOGRÁFICO INTRODUCÍA TARDANZA E INCONVENIENTES Y TAMBIÉN LIMITABA LA PRECISIÓN DEL MÉTODO A LA REPRODUCIBILIDAD DE LAS EMULSIONES FOTOGRÁFICAS. LA LLAMA UTILIZADA POR LUNDEGARDH FUÉ DE AIRE-ACETILENO. SOME USÓ FILTROS Y MÉTODOS ELECTRÓNICOS DE DETECCIÓN Y TAMBIÉN OTRAS LLAMAS DISTINTAS.

AUNQUE LUNDEGARDH MENCIONÓ LA DETECCIÓN DE LA PRIMERA MITAD DE LOS ELEMENTOS DE LA TABLA PERIÓDICA, SE DEDICÓ CON INTERÉS ESPECIAL AL ESTUDIO DE LAS DETERMINACIONES DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS Y ALCALINO-TERREOS. SUS TRABAJOS FUERON REESTRENADOS POR MITCHELL, BLACK Y SMITH QUE ESTUDIARON LOS ELEMENTOS CAMBIABLES DENTRO DE LAS SOLUCIONES.

EL DESARROLLO DE LA EMISIÓN ESPECTROGRÁFICA EN LOS ANÁLISIS DE METALES Y ALEACIONES DATA DE LOS ÚLTIMOS 35 AÑOS EN QUE FUERON ESTUDIADOS MÉTODOS PARA ANALIZAR RESIDUOS SÓLIDOS, TIERRAS, MINERALES Y MUESTRAS BIOLÓGICAS.

CONSECUENCIA DE QUE LAS EXCITACIONES DE LOS SÓLIDOS, FRECUENTEMENTE POLVOS NO CONDUCTORES, REQUIEREN UNA PREPARACIÓN ESPECIAL ANTES DEL ANÁLISIS; EL MÁS ATRACTIVO USO DE ESTOS MÉTODOS, SON LOS ELECTRODOS POROSOS Y HUECOS DE FELDMAN, DE COBRE DE NOECHTRIET Y LOS ELECTRODOS CIRCULARES DE PAGLIASSOTTI Y PORSCHE.

EN ÉSTO LAS MUESTRAS SON TRANSFORMADAS EN ELECTRODOS COMO UNA SOLUCIÓN UTILIZÁNDOSE UNA CHISPA COMO EXCITANTE Y UN ESPECTRÓGRAFO PARA DISPERSAR Y DETECTAR LA RADIACIÓN BUSCADA. LA MUES

TRA SE VOLATILIZA EN EL HUEGO ANTES DE QUE TENGAN LUGAR LA EXCITACIÓN Y DISOCIACIÓN.

TAMBIÉN SE DESCRIBIÓ EL USO DE LAS FOTOCÉLULAS PARA DETECTAR RADIACIONES Y FUÉ ASÍ COMO EN 1937 SCHUHKNECHT EMPLEÓ UN FOTÓMETRO SIMPLE DE FILTRO PARA LA DETERMINACIÓN DE K, ESE MISMO AÑO HEYES USÓ UN FOTÓMETRO DE FILTRO PARA LAS DETERMINACIONES DE  $Ca^{++}$  Y  $Mg^{++}$ , MOSTRANDO QUE LA SELECCIÓN DE LOS FILTROS ERA MUY IMPORTANTE.

ALGUNOS FILTROS SON PREFERIDOS PARA DAR PASO A UNA DETERMINADA LONGITUD DE ONDA. EN 1941, GRIGGS, JOHNSTIN Y ELLEDGE DE E. U. U. USARON EL PRIMITIVO MÉTODO DE LUNDEGARDH PARA EL ANÁLISIS DE TIERRA Y MATERIAL BIOLÓGICO.

EN ESTE MISMO AÑO CASSEN DETERMINÓ  $Mg^{++}$  EN FLUIDOS HUMANOS Y MATERIALES CLÍNICOS. SIN EMBARGO, LOS TRABAJOS QUE MÁS ESTIMULARON EL INTERÉS DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE LLAMA FUERON LOS REALIZADOS POR BARNES, BERRY Y CHAPPELL EN LOS AÑOS 1945 Y 1946, PROBABLEMENTE PORQUE UTILIZARON UN SIMPLE INSTRUMENTO DE FILTRO.

EL PROGRESO DE LA ESPECTROFOTOMETRÍA FOTOCÉLULAR CONTRIBUYÓ AL DESARROLLO DE SUS APLICACIONES, PUDIENDO CITARSE LOS TRABAJOS DE FIELDS, KING Y RICHARDSON; SWINDALE Y FIELDS; MEGHLICH Y MONROE; DEMORTIES Y VAN HOECH Y LOS DE GAMMON SOBRE COMPOSICIÓN DE SOLUCIONES.

SHIRLEY Y BENNE; SERVANT Y BESSUAND HAN EXPUESTO SUS MÉTODOS EN MUCHOS TRABAJOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS EN LOS VEGETALES MEDIANTE LA FOTOMETRÍA DE LLAMA. EN GEOLOGÍA, HOLSTED Y CHAITKEN REALIZARON TRABAJOS SOBRE LAS SALES Y MATERIAS SILICEAS Y LUNDEGARDH SOBRE ANÁLISIS DE ROCAS.

LOS MINERALES FUERON ESTUDIADOS POR WOSNER, BIRD Y BOYLE, LOS PRODUCTOS REFRACTARIOS POR BIFFERI, LAS MICAS POR BUSANOV, LOS VIDRIOS POR BOODERYCK Y ZACK.

CONRAD Y JOHNSON PROPUBIERON LOS MÉTODOS DE DOSAJE DE ALCALINOS EN ACEITES LUBRICANTES MIENTRAS QUE BIEROSTES Y CLAUSEN ESTUDIARON A LOS METALES ALCALINOS EN ALEACIONES DE Al.

EL ANÁLISIS DE AGUAS PUEDE CONSTITUIR UNA DE LAS APLICACIONES INMEDIATAS DE LA FOTOMETRÍA DE LLAMA, SEGÚN LO HICIERON NOTAR WEST, FOLSE Y MONTGOMERY; Y SCOTT, RAICY Y HROMAS EN SUS TRABAJOS.-

LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINO-TERREOS FUERON DETERMINADOS EN LOS PRODUCTOS FARMACÉUTICOS POR BREALEY, GARRAT Y PROCTOR; DENTRO DE LOS PRODUCTOS ALIMENTICIOS POR BILLS, McDONALD, NIEDERMEYER Y SCHWARTZ Y EN LOS ABONES POR GALLI.

EN MEDICINA Y EN BIOLOGÍA, LA FOTOMETRÍA DE LLAMA CONSTITUYE UN MÉTODO CASI INSTANTÁNEO DE DOSAJE; EL ESTUDIO DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS Y ALCALINO-TÉRREOS HÍZOSE DESPUÉS DE VARIOS AÑOS, MEDIANTE IMPORTANTES TRABAJOS TALES COMO LOS DE SEVERINGHAWS Y FERREBUJ Y DE WARREN SOBRE LOS LÍQUIDOS Y TEJIDOS BIOLÓGICOS; NARIGER SOBRE LA SANGRE Y EL SUERO; BERSTEIN SOBRE LA ORINA, PLASMA, LAS SECRESIONES INTESTINALES Y LOS TEJIDOS.

LOS CLÁSICOS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE  $K^+$  Y  $Na^+$  SON LARGOS Y TEDIOSOS, EN CAMBIO EL MÉTODO FOTOMÉTRICO DE LLAMA ES CORTO, SIMPLE Y PRECISO, PUDIENDO AÚN EXTENDERSE SU APLICACIÓN A LA DETERMINACIÓN DE OTROS ELEMENTOS.

NO HAY DUDA QUE LOS ENSAYOS QUE REQUERÍAN MUCHAS DETERMINACIONES DE  $Na^+$  Y  $K^+$  FUERON POSIBLES CON ESTOS NUEVOS Y CORTOS MÉTODOS ANALÍTICOS.-

T E O R I A

LA FOTOMETRÍA DE LLAMA CONSISTE ESENCIALMENTE DE UNA SOLUCIÓN ATOMIZADA SOBRE UNA LLAMA Y UN SISTEMA COLIMADOR-LUZ, ENTRE LA LLAMA Y ÉL O LOS PRISMAS DISPERSORES DE LUZ; SIGUIENDO UNALENTE DE CONDENSACIÓN Y UNA RANURA DE LUZ GRADUABLE.

LA LUZ ES REFRACTADA A UNA CÉLULA FOTOELÉCTRICA. LA CORRIENTE GENERADA POR LA CÉLULA ES AMPLIFICADA Y SU INTENSIDAD ES MEDIDA POR UN GALVANÓMETRO, COMPARÁNDOLA CON CORRIENTES SIMILARES REGISTRADAS A PARTIR DE SOLUCIONES DE ELEMENTOS EN CONCENTRACIONES CONOCIDAS. ESTOS PATRONES DEBEN SER HECHOS PARA CADA SERIE DE DOSAJE. ES PREFERIBLE NO TENER JUNTO A LOS ELEMENTOS A DOSAR GRANDES CANTIDADES DE INTERFERENTES. ES POSIBLE EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS, COMPENSAR TODA INTERACCIÓN QUE PODRÍA RESULTAR, AGRREGANDO A LAS SOLUCIONES, CIERTOS ELEMENTOS EN CONCENTRACIONES DETERMINADAS.

EN CUANTO A LOS FACTORES SUSCEPTIBLES DE PERTURBAR LOS ANÁLISIS, PUEDEN SER DE TRES ORÍGENES POSIBLES:

1) LA PRESENCIA DE PRODUCTOS EXTRAÑOS PUEDEN CONTRIBUIR A MODIFICAR LA EMISIÓN DE LA PULVERIZACIÓN Y POR ENDE LA ALIMENTACIÓN DE LA LLAMA; ESTO ES, POR LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SOLUCIONES: TENSIÓN SUPERFICIAL, VISCOSIDAD, ETC.-LA PRESENCIA DE MATERIAS ORGÁNICAS, POR EJEMPLO; TAL VEZ EN EL PROCESO HAYA QUE TENER BIEN PRESENTE DE MANTENER IDÉNTICAS LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS SOLUCIONES Y DE LOS PATRONES O BIEN UTILIZAR UN COEFICIENTE DE CORRECCIÓN DETERMINADO EXPERIMENTALMENTE.

2) LA SELECCIÓN DE LAS RADIACIONES NO ES ABSOLUTA; UNA FUERTE CONCENTRACIÓN DE  $Ca^{++}$  PUEDE ENTORPECER LA MEDICIÓN DEL  $Na^{+}$ .- ESTA INTERACCIÓN DE FONDO ESPECTRAL PUEDE ESTAR DETERMINADA EXPERIMENTALMENTE SIEMPRE QUE SE TRADUZCA POR UNA CURVA DE CORRECCIÓN, PERMITIENDO REMEDIAR ASÍ UNA CAUSA DE ERROR EN MEZCLAS QUE RARAMENTE DÁ EL DOMINIO CORRIENTE DE DOSAJE.

3) LAS INTERACCIONES MOLECULARES SE HALLAN A VECES DENTRO DE LA EXCITACIÓN MISMA DE LOS ELEMENTOS O PUEDE SUPONERSE LA EXISTENCIA O LA FORMACIÓN DE MOLÉCULAS NO DISOCIADAS EN EL SENO DE LA FUENTE DE EXCITACIÓN.-

ESA ACCIÓN ES TÍPICA DEL  $Ca^{++}$  Y  $Sr^{++}$  DONDE LAS INTENSIDADES DE EMISIÓN DE RAYAS O DE BANDAS SON ATENUADAS POR LA PRESENCIA EVENTUAL, DENTRO DE LA LLAMA, DE  $Al^{+++}$  O  $P^{-5}$ . EL ERROR RESULTANTE, SOBRE EL DOSAJE, ES DIFÍCIL DE CORREGIR SI NO SE CONOCE LA CONCENTRACIÓN DE  $Al^{+++}$  O  $P^{-5}$  EN LA SOLUCIÓN; UNA SEPARACIÓN PREVIA PODRÍA CONTRIBUIR A LA SOLUCIÓN DE ESTE PROBLEMA.

DENTRO DE LAS APLICACIONES ANALÍTICAS CORRIENTES, LAS INTERACCIONES SON, EN GENERAL, DESPRECIABLES.

LA DETERMINACIÓN DE LOS METALES ALCALINOS POR LOS MÉTODOS GENERALES DE QUÍMICA ANALÍTICA, ES DIFICULTOSA POR LOS PROBLEMAS QUE SE PRESENTAN.

EN GENERAL ES NECESARIO ELIMINAR TODOS LOS OTROS ELEMENTOS DE LA MUESTRA ANTES QUE LOS ELEMENTOS ALCALINOS PUEDAN SER DETERMINADOS.

EXISTEN EXCELENTE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA LA DETERMINACIÓN PERO NINGUNO DE ELLOS PUEDE SER CONSIDERADO RÁPIDO.

LUNDEGARDH DEMOSTRÓ LA UTILIDAD DE LA EXCITACIÓN DE LA LLAMA PARA LA DETERMINACIÓN ESPECTROGRÁFICA DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS Y UN NÚMERO APRECIABLE DE OTROS ELEMENTOS. POSTERIORMENTE SE MEJORÓ LA OPERACIÓN POR UN QUEMADOR CAPAZ DE LOGRAR ESTABILIDAD, CONSTANCIA Y REPRODUCIBILIDAD EN LA EMISIÓN DE LA LLAMA, QUE PERMITIÓ LA MEDICIÓN DIRECTA DE LA INTENSIDAD DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES CON CÉLULA FOTOELÉCTRICA.

CON ESTOS INSTRUMENTOS UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE LA MUESTRA ERA PULVERIZADA EN EL AIRE QUE ABASTECÍA LA LLAMA DE UN MECHERO MECKER. LA DISPERSIÓN ERA LLEVADA A LA LLAMA POR MEDIO DE UN SOPORTE U ONDA DE TRANSMISIÓN. LA LUZ EMITIDA POR LA LLAMA PASABA CONTINUAMENTE POR UN FILTRO AISLADO QUE ABARCABA UNA PEQUEÑA PORCIÓN DEL ESPECTRO, EN LA LONGITUD DE ONDA QUE INTERESABA Y PASANDO A TRAVÉS DE UNA SOLUCIÓN, SOBRECARGABA A UNA FOTOCÉLULA. LA RESPUESTA DE ESA FOTOCÉLULA SE MEDÍA POR UN GALVANÓMETRO. ESE INSTRUMENTO ERA PARTICULARMENTE SENSIBLE A LAS INTERFERENCIAS DE ÁCIDOS Y SALES.

BERRY, CHAPPELL Y BARNES, DESARROLLARON Y MEJORARON LA SENSIBILIDAD DE LOS INSTRUMENTOS CON EL USO DE LI COMO STANDARD INTERNO. ACTUALMENTE EXISTEN INSTRUMENTOS MÁS SENSIBLES Y SENCILLOS.-

## FUENTES DE EMISION

ENTRE LAS FUENTES DE EMISIÓN UTILIZABLES EN ESPECTROGRAFÍA LAS LLAMAS SON LAS QUE AL MÍNIMO DE PRESIÓN PRESENTAN EL MÁXIMO DE ESTABILIDAD; SU ALIMENTACIÓN REGULADA EN UN ELEMENTO EXCITABLE PERMITE, POR FOTOMETRÍA DE UNA EMISIÓN CARACTERÍSTICA, UN DOSAJE PRECISO Y SENSIBLE.

ESTE MÉTODO FÍSICO DE ANÁLISIS ABARCA SEGÚN LUNDEGARDH UNA VASTA EXTENSIÓN.

SI LA EXCITACIÓN TÉRMICA DEBIDA A LA LLAMA CLÁSICA AIRE - ACETILENO ES DÉBIL, COMPARABLE AL ARCO ELÉCTRICO, LA ESTABILIDAD POSIBLE LE CONFIERE UNA CALIDAD ESENCIAL, INEXISTENTE DENTRO DEL ARCO Y CONFORME A LAS EXIGENCIAS ANALÍTICAS. POR ENCIMA DE LA SENSIBILIDAD EXTREMADAMENTE VARIABLE DE LAS EMISIONES DE LLAMA, CONTRIBUYE A LIMITAR LOS CATIONES DOSABLES. LOS METALES MÁS SENSIBLES SON LOS ALCALINOS ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) Y LOS ALCALINO - TÉRREOS ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ); ENTRE LOS QUE PRESENTAN UN ESPECTRO DE LLAMA SUCEPTIBLE DE APLICACIÓN SE PUEDEN CITAR:  $\text{Cr}^{+++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$ ,  $\text{Ga}^+$ ,  $\text{Se}^{++}$ ,  $\text{La}^+$ , TIERRAS RARAS,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Mo}^{++}$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Ru}^+$ .-

LA UTILIZACIÓN DE LA LLAMA COMO FUENTE DE EXCITACIÓN EN ESPECTROGRAFÍA REMONTA A GOUY; EL PRINCIPIO DEL MÉTODO CONSISTÍA EN VAPORIZAR UNA SOLUCIÓN COMPLEJA DE LOS ELEMENTOS A ESTUDIAR DENTRO DE UNA LLAMA DE GAS DE ALUMBRADO DONDE EL ESPECTRO PODÍA SER FOTOGRAFIADO.

## LLAMAS CARACTERÍSTICAS

LA LLAMA DE GAS-OXÍGENO FUÉ SELECCIONADA POR SU CONVENIENCIA Y ALTA TEMPERATURA. UNA LLAMA DE AIRE-GAS ES CONVENIENTE SOLAMENTE PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS QUE SON FÁCILMENTE EXCITABLES, TALES COMO LOS METALES ALCALINOS ESTA LLAMA POSEE BAJA TEMPERATURA.- LAS LLAMAS OXI-ACETILÉNICOS Y OXÍGENO-GAS PRODUCEN MUCHO CALOR Y CORRESPONDEN A GRANDES EXCITACIONES. LA FORMA ES ALGO SUPERIOR EN LOS OXIACETILÉNICOS CON RESPECTO A LA ÚLTIMA PERO SUS VENTAJAS SON RESTRINGIDAS POR EL ALTO NIVEL DE ILUMINACIÓN Y EL REQUERIMIENTO MÁS ESTRICTO PARA LA DESIGNACIÓN DE UN QUEMADOR QUE PRODUZCA UNA LLAMA QUIETA Y CONSTANTE CON UNA MEZCLA DE OXÍGENO-ACETILENO; LIBRE DEL PELIGRO DE EXPLOSIÓN.

TAMBIÉN POSEEN PELIGRO DE EXPLOSIÓN MEZCLAS DE OXÍGENO Y

GAS ARTIFICIAL QUE CONTENGAN MUCHO HIDRÓGENO Y MONÓXIDO DE CARBONO, ÉSTOS EXPLOTAN FÁCILMENTE POR LA ALTA VELOCIDAD DE PROPAGACIÓN.

EXISTEN COMBUSTIBLES SATISFACTORIOS DE VELOCIDAD DE INFLAMACIÓN RELATIVAMENTE BAJA, COMO SON: GAS NATURAL-PROPANO Y GAS NATURAL-BUTANO.

LA DILUCIÓN DE LA LLAMA POR EL AIRE USADO PARA LA PULVERIZACIÓN DE LA MUESTRA, REDUCE EL PODER DE ILUMINACIÓN Y LA INTENSIDAD DE LA EXCITACIÓN METÁLICA DEBIENDO TOMARSE EN CUENTA LA RELACIÓN PULVERIZACIÓN-LLAMA EN LA PROYECCIÓN DE UN FOTOMÉTRICO DE LLAMA.

PUEDE TAMBIÉN UTILIZARSE EL NITRÓGENO EN LUGAR DE AIRE PARA LA ATOMIZACIÓN; TAMBIÉN SU USO ESTÁ VINCULADO A NO DESPRECIABLES PÉRDIDAS DE SENSIBILIDAD Y AL AUMENTO DEL OXÍGENO REQUERIDO PARA LA LLAMA. EN CAMBIO, EL OXÍGENO PUEDE SER MUY BIEN USADO PARA ATOMIZAR LA MUESTRA.

CUANDO LA MUESTRA ES PULVERIZADA CON OXÍGENO, LA LLAMA PUEDE SER DE GAS NATURAL CON ADICIÓN DE MUY PEQUEÑA PROPORCIÓN DE OXÍGENO; AIRE-ACETILENO; GAS ARTIFICIAL CON POCO AIRE E HIDRÓGENO.

LA LLAMA DE HIDRÓGENO ES PARTICULARMENTE DESEABLE PORQUE ELIMINA UNO DE LOS GASES REQUERIDOS (GAS NATURAL O ARTIFICIAL) ADEMÁS NO POSEE LLAMARADA, NO DETERIORA EL QUEMADOR, NO PRODUCE ABLANDAMIENTOS, ES PERFECTAMENTE QUIETA Y CONSTANTE, Y POSEE LA MAYOR EMISIÓN METÁLICA A LA BASE DE LLAMA SOBRE GRANDES REGIONES DEL ESPECTRO.

LO ESENCIAL ES QUE LA LLAMA SEA UNIFORME SI NO LAS PRECAUCIONES EN AJUSTAR LOS CONTROLES SON INDEBIDAS.

LA CORRIENTE DE GAS ES AJUSTADA CON UNA VÁLVULA Y SU PRESIÓN ES LEÍDA EN UN MANÓMETRO, SIENDO ESTE CONTROL IMPORTANTE.

LA FIGURA 1 PRESENTA LA VARIACIÓN DE LA FOTOCORRIENTE PARA LA EMISIÓN DE LI A 671  $\mu$ m. EN FUNCIÓN DE LA PRESIÓN DE OXÍGENO. LA AMPLITUD MÁXIMA SE EVIDENCIA CLARAMENTE. EL AJUSTE DE LA PRESIÓN NO ES CRÍTICO Y SUS FLUCTUACIONES NO SON MOLESTAS.



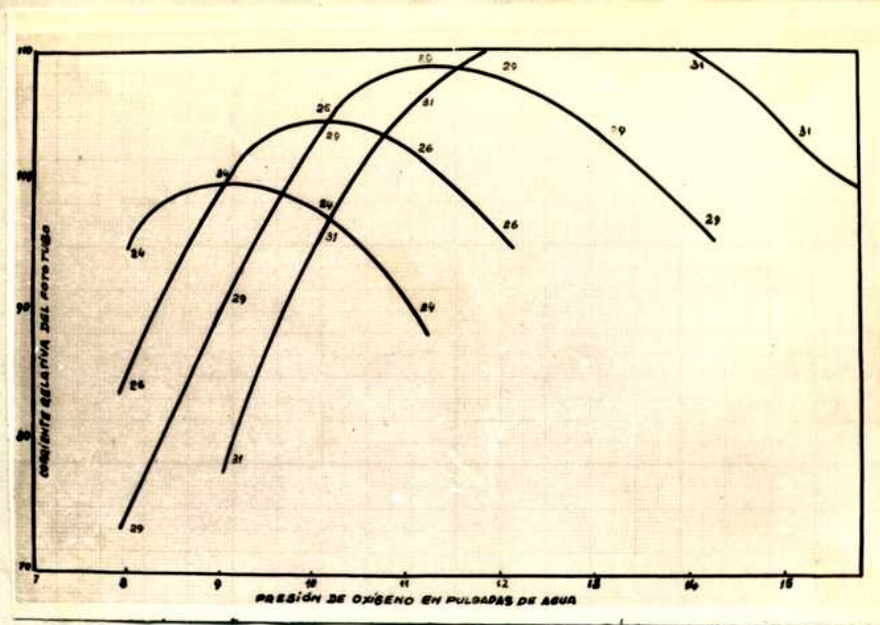


FIG. 1.- EMISIÓN DE LI A 671  $\mu$ m. LOS PARÁMETROS SON PRESIÓN DEL GAS, MM. DE ALCOHOL ISOPROPÍLICO EN MANÓMETRO FLUÍDO.

LAS PRESIONES CONVENIENTES SON ENCONTRADAS EXPERIMENTALMENTE COLOCANDO LA ESCALA DE LONGITUD DE ONDA PARA UN ELEMENTO PARTICULAR Y AJUSTANDO LAS PRESIONES DEL GAS HASTA OBTENER EL MÁXIMO DE BRILLO.

CON LA LLAMA DE HIDRÓGENO PREVALECE CONDICIONES SIMILARES.

CERCA DEL AJUSTAMIENTO ÓPTIMO, UNA VARIACIÓN DE 1% EN LA PRESIÓN DEL OXÍGENO, AFECTA A LA INTENSIDAD LUMINOSA DEL  $Na^+$  EN 0,05 A 0,1% Y UNA VARIACIÓN DE 1% EN LA PRESIÓN DEL HIDRÓGENO LA AFECTA EN 0,1% APROXIMADAMENTE. CON UN BUEN REGULADOR DE PRESIÓN SON IMPROBABLES LAS VARIACIONES DE PRESIÓN DE 1%.-

LAS PRESIONES QUE PRODUCEN LUMINOSIDAD MÁXIMA, VARÍAN ALGO EN LA LLAMA, DEPENDIENDO DEL ELEMENTO, SU CONCENTRACIÓN Y LA LONGITUD DE ONDA USADA PARA LA MEDICIÓN, PERO LA VARIACIÓN USUAL DE LUZ ES INSIGNIFICANTE, POR ELLO ES ENCONTRADO EN LA PRÁCTICA QUE LA MISMA PUESTA PUEDE SER USADA PARA TODAS LAS DETERMINACIONES.-

LA PERTURBACIÓN PARA OPERAR AL BRILLO MÁXIMO NO AFECTA DIRECTAMENTE LA PRECISIÓN DEL ANÁLISIS, ÉSTE ES NECESARIO PARA OPERAR EN O CERCA AL MÁXIMO LUMINOSO PARA UTILIZAR EL MÍNIMO DE ABERTURA DE BANDA ESPECTRAL Y PORQUE AL MÁXIMO LUMINOSO LA LLAMA ES ESTABLE CON VARIACIONES MÍNIMAS Y MENOR TRASTORNO POR LAS FLUCTUACIONES DE LAS PRESIONES DEL GAS Y OXÍGENO.



EL PROBLEMA MÁS EXACTO EN LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE LLAMA ES EL PRESENTADO POR EL ATOMIZADOR. ESTE APARATO ES EL ENCARGADO DE INTRODUCIR LA MUESTRA EN LA LLAMA; DEBE SER INALTERABLE AL MÁXIMO Y REPRODUCIBLE. EL APARATO DEBE SER INATACABLE POR SOLUCIONES CORROSIVAS Y NO DEBE PRESENTAR DIFICULTADES EN LAVARLO.-

LAS DESVIACIONES RESULTAN DE LAS TEMPERATURAS Y CAMBIOS DE CONCENTRACIÓN POR EVAPORACIÓN PROGRESIVA.

ES DIFÍCIL IMPEDIR EL FILM DE MUESTRAS EN LAS PAREDES PARA EVITAR LA CONTAMINACIÓN DE LAS MUESTRAS SUBSIGUIENTES.

CAMBIOS EN LA VISCOSIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL DE MUESTRAS, PUEDEN SER FRECUENTEMENTE REDUCIDAS OPERANDO A ALTAS DILUCIONES, LLEVANDO ESAS PROPIEDADES DE LA SOLUCIÓN, CERCANAS A LAS DEL SOLVENTE, DENTRO DE LOS LÍMITES PROPUESTOS PARA LA SENSIBILIDAD DEL INSTRUMENTO.

#### EFFECTOS DE LA TEMPERATURA DE LA LLAMA

LA TEMPERATURA OBTENIDA EN UNA LLAMA ESTÁ EN RELACIÓN CON LA INTENSIDAD DE RADIACIÓN EN UN CASO DETERMINADO.

COMPARANDO LAS TEMPERATURAS DE LAS LLAMAS DE OXIAETILENO Y OXIHIDRÓGENO Y TAMBIÉN LAS DE AIRE-ACETILENO Y AIRE-HIDRÓGENO, SE NOTÓ QUE EN PRESENCIA DE NITRÓGENO TIENDEN A DISMINUIR LA TEMPERATURA.

ALKEMADE, ROTHERMEL Y OTROS NOTARON QUE LA ALTA TEMPERATURA DE LA LLAMA DE ACETILENO PUEDE SER UNA DESVENTAJA EN LA DETERMINACIÓN DE  $K^+$  EN PRESENCIA DE  $Na^+$ . EL AUMENTO DE LA INTENSIDAD DEL  $K^+$  CAUSADA POR LA ADICIÓN DE  $Na^+$  ES DEBIDO PRINCIPALMENTE A LA REPRESIÓN DE LA IONIZACIÓN DEL  $K^+$  POR LOS ELECTRONES PRODUCIDOS POR EL SODIO IONIZADO; LA PROPORCIÓN DE LOS ÁTOMOS DE  $K^+$  Y LA INTENSIDAD ATÓMICA AUMENTA. ALKEMADE SEÑALÓ QUE ESOS EFECTOS DECRECIÁN CON LA TEMPERATURA. CUANDO SE EMPLEA UNA LLAMA DE PROPANO-AIRE, LOS EFECTOS DE LA ADICIÓN DEL  $Na^+$  SON MENORES. TAMBIÉN SE NOTÓ QUE PARA LA DETERMINACIÓN DE  $Ca^{++}$ , UNA LLAMA DE ACETILENO APARECE COMO LA MÁS CONVENIENTE. EN CAMBIO MARSHOSES Y VALLEE FAVORECEN EL USO DE LAS LLAMAS DE ALTA TEMPERATURAS, PUNTUALIZANDO QUE: "LA INCAPACIDAD DE LAS LLAMAS ACTUALMENTE APROVECHABLES, PARA LA EXCITACIÓN EFECTIVA, DE POCOS ELEMENTOS, PARA SU DETERMINACIÓN CUANTITATIVA, EN EL RANGO DE

CONCENTRACIÓN POR PARTES DE MILLÓN, ES UNA DE LAS SEVERAS LIMITACIONES DE LA FOTOMETRÍA DE LLAMA", Y QUE " LAS LLAMAS DE TEMPERATURAS ALTAS HACEN POSIBLE LA DETERMINACIÓN DE MAYOR CANTIDAD DE ELEMENTO A CONCENTRACIONES BAJAS". SUS ESTUDIOS CON UNA LLAMA DE CIANÓGENO-OXÍGENO A 4850° K (4577°C) PRESENTARON QUE, MUCHOS ELEMENTOS NO EXCITABLES POR LAS LLAMAS OXIACETILÉNICAS Y OXIHIDROGENADAS, DABAN INTENSAS LÍNEAS DE EMISIÓN EN LA LLAMA DE CIANÓGENO.

POSTERIORMENTE, ANTICIPARON LA DISMINUCIÓN DE LAS INTERFERENCIAS DE VARIOS ANIONES CON LAS LLAMAS DE ALTAS TEMPERATURAS.

ESTOS ESTUDIOS TAMBIÉN FUERON HECHOS POR MAVRODINEANÚ Y ALKEMADE SOBRE LAS TEMPERATURAS EN LAS DISTINTAS ZONAS DE LAS LLAMAS, DESDE EL CONO; DEMOSTRANDO QUE LA MÁS ALTA CORRESPONDE A LA ZONA DONDE TERMINA EL CONO, SIENDO TAMBIÉN IMPORTANTE LA VELOCIDAD DE SALIDA.

ADEMÁS ALKEMADE ESTABLEGIÓ LAS TEMPERATURAS OBTENIDAS CON VARIAS MEZCLAS DE GASES:

OXÍGENO-ACETILENO ..... 3100°C.

AIRE-ACETILENO ..... 2200°C.

OXÍGENO-HIDRÓGENO ..... 2700°C.

Y AIRE CON GAS ILUMINANTE, PROPANO Ó BUTANO ..... APROX. 1900°C.

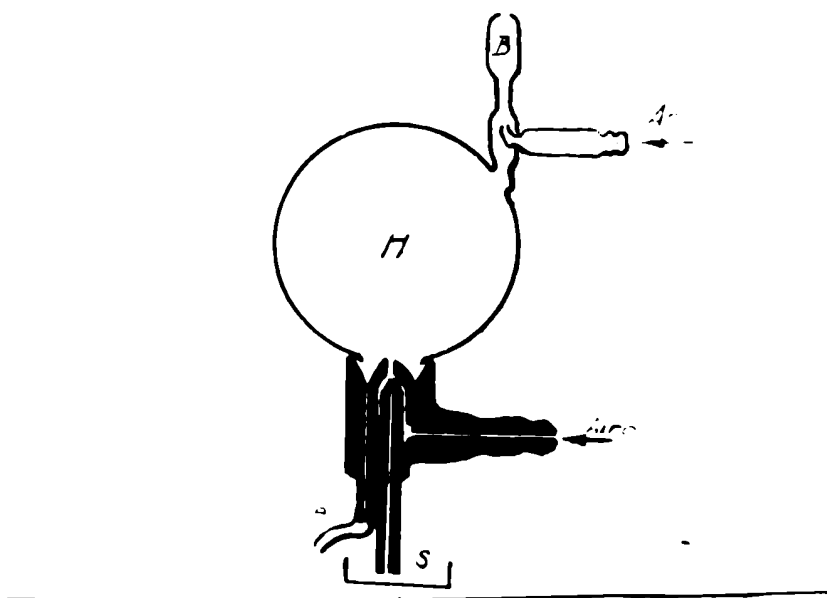
ESTOS VALORES NO SON ABSOLUTOS, PUES DIFIEREN CON LAS CONDICIONES OPERATIVAS.

A P A R A T O S

EL USO DE LAS TÉCNICAS FOTOMÉTRICAS PARA LAS DETERMINACIONES DE LOS METALES ALCALINOS, RECIBIÓ UN IMPULSO CON LA APARICIÓN DE LOS FOTÓMETROS DE LLAMA. EN ESTOS INSTRUMENTOS UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE LAS MUESTRAS ES PULVERIZADA EN EL AIRE QUE ABASTECE A LA LLAMA POR MEDIO DE UN MECHERO. LA DISPERSIÓN ES LLEVADA A LA LLAMA POR MEDIO DE UN SOPORTE U ONDA DE TRANSMISIÓN. LA LUZ EMITIDA POR LA LLAMA PASA A CONTINUACIÓN POR UN FILTRO AISLADO Y QUE ABARCA UNA PEQUEÑA ZONA DEL ESPECTRO, EN LA LONGITUD DE ONDA QUE INTERESA, SOBRECARGANDO A LA FOTOCÉLULA. LA RESPUESTA DE ESA FOTOCÉLULA ES MEDIDA POR UN GALVANÓMETRO.

EL APARATAJE LLEVA CONSIGO DOS PARTES DISTINTAS; LA FUENTE DE EXCITACIÓN Y SUS ACCESORIOS Y EL DISPOSITIVO ESPECTROGRÁFICO Ó ESPECTROFOTOMÉTRICO DE ANÁLISIS.

LAS FUENTES MÁS CÓMODAS DE EMPLEAR SON LAS LLAMAS DE AIRE - ACETILENO Ó AIRE - BUTANO; LA SOLUCIÓN A ANALIZAR ES INTRODUCIDA ATOMIZADA POR EL AIRE COMBURENTE, CONFORMANDO EL SIGUIENTE ESQUEMA:

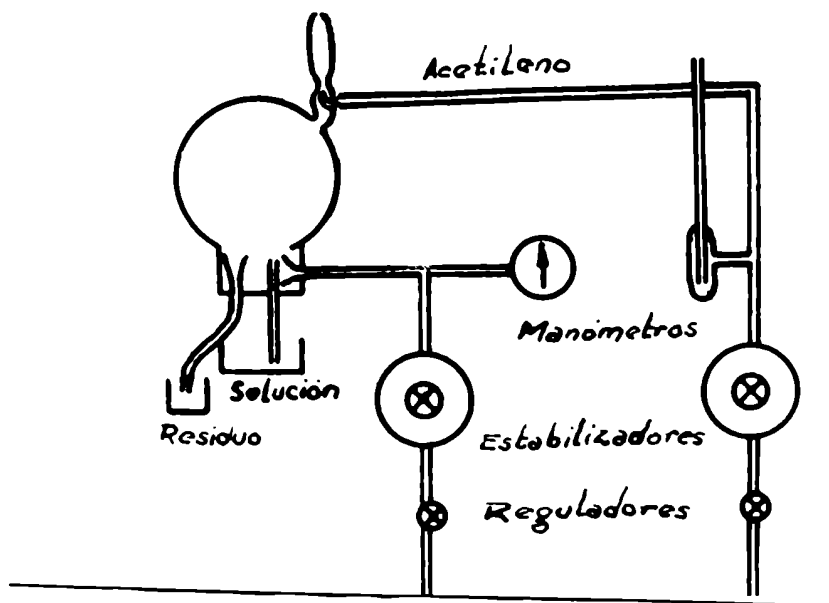


LA SOLUCIÓN S, EN LA QUE ESTÁ SUMERGIDA LA TUBULADURA CENTRAL DEL PULVERIZADOR, ESTÁ VAPORIZADA DENTRO DE LA CÁMARA H DESTINADA A HOMOGENIZAR LA MEZCLA AIRE - SOLUCIÓN, PARA LA SELECCIÓN DE LAS GOTAS MÁS FINAS; SOLAMENTE ÉSTAS SON INTRODUCIDAS

DENTRO DEL QUEMADOR B, MONTADO SOBRE LA CÁMARA H. LAS GOTAS MÁS GRUESAS CONDENSAN SOBRE LA PARED INTERNA DE H Y SE ELIMINAN POR LA TUBULADURA DE EVACUACIÓN E. LOS ORIFICIOS DE SALIDA SON SUFICIENTEMENTE REDUCIDOS PARA FAVORECER LA PRODUCCIÓN DE UNA NIEBLA TAN FINA Y TAN RICA COMO SEA POSIBLE.

LOS APORTES DE GAS SON ESTABILIZADOS POR REGULACIÓN. EL CONSUMO DE SOLUCIÓN ES DENTRO DE ESAS CONDICIONES, DE UNOS POCOS CENTÍMETROS CÚBICOS POR MINUTO.

EL MONTAJE COMPLETO DEL APARATO QUEMADOR PODRÍA REPRESENTARSE POR EL SIGUIENTE ESQUEMA:



EL ANÁLISIS ESPECTRAL SE EFECTÚA NORMALMENTE EN UN APARATO DISPERSIVO, APROPIADO PARA LOS ELEMENTOS ALCALINOS, ALCALINO-TÉRREOS,  $Cr^{+++}$ ,  $Mn^{++}$ , TIERRAS RARAS, COMO EL ESPECTRÓGRAFO VISIBLE HUET, TIPO A Y LOS ESPECTRÓGRAFOS ULTRAVIOLETA TIPO HILGER "MEDIUM QUARTZ" PARA LOS ELEMENTOS:  $Mo^{++}$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Ni^{++}$ ,  $Co^{++}$ .

EL REGISTRO FOTOGRAFÍCO DE ESTE PROCESO DE ENSAYO CUALITATIVO ES MUY EFICAZ; EL DOSAJE DEBE SER HECHO COMPARATIVAMENTE A UN PATRÓN CONVENIENTE, SOBRE PLACA FOTOGRAFÍCA A PARTIR DE SOLUCIONES STANDARDS.

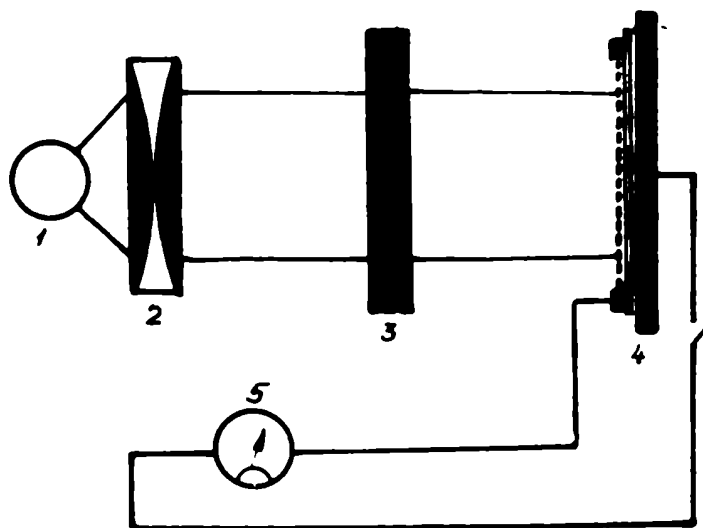
UN MÉTODO DE DOSAJE RÁPIDO EXIGE EL EMPLEO DE UN RECEPTOR FOTOELÉCTRICO SENSIBLE DENTRO DE LA REGIÓN ESPECTRAL UTILIZADA; UN RECEPTOR A CÉLULA FOTOEMISIVA A VACÍO CUYA CORRIENTE CÁTÓDICA ES AMPLIFICADA POR UN TUBO ELECTROMÉTRICO DOBLE, ACASO PARA

PODERLO UTILIZAR DENTRO DE LA REGIÓN VISIBLE Y VECINO AL INFRA-ROJO DEL ESPECTRO.

UN MONTAJE MÁS SIMPLE, CONVENIENTE PARA ALCUNOS ELEMENTOS:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  Y  $\text{Ca}^{++}$  ES AQUEL CUYAS EMISIONES PRINCIPALES PUEDEN SER SELECCIONADAS POR FILTROS ÓPTICOS COMO SER, FILTROS DE WRATTEN O FILTROS INTERFERENCIALES. KNISKMAN HA HECHO UN ESTUDIO DE ALCUNOS FILTROS HACIENDO POSIBLE EL AISLAMIENTO DE UNA MANERA SUFICIENTEMENTE SELECTIVA LAS SIGUIENTES RADIACIONES:

NA ----- RAYAS EN 5892 Å - 5896 Å  
CA(OCA)--- BANDAS EN 6230 Å  
K----- RAYAS EN 7664-7694 Å

EL RECEPTOR ESTÁ CONSTITUÍDO POR UNA CÉLULA FOTOVOLTAICA CONECTADA A LOS BORNES DE UN GALVANÓMETRO SENSIBLE.



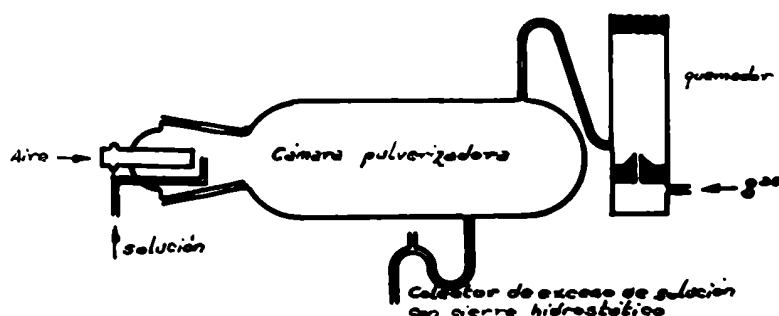
- 1: FUENTE DE LLAMA
- 2: CONDENSADOR DE LUZ
- 3: FILTRO ÓPTICO
- 4: CÉLULA FOTOELÉCTRICA
- 5: GALVANÓMETRO SENSIBLE

LA LLAMA ESTÁ NORMALMENTE ALIMENTADA POR UNA SOLUCIÓN; LOS DOSAJES SON EFECTUADOS SUCESIVAMENTE POR LA PUESTA EN CIRCUITO DE CADA CÉLULA CON UN INTERRUPTOR PROPIO. ESTA SIMPLIFICACIÓN DE MANIPULEO DÁ AL MÉTODO FOTOMÉTRICO UN CARÁCTER EXPEDITIVO CONFORME A LAS EXÍGENCIAS, LOS TRES DOSAJES DE  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  Y  $\text{Ca}^{++}$  PUE

DEN EFECTUARSE A PARTIR DE UNA MISMA SOLUCIÓN EN MENOS DE UN ML NUTO. ESTO ES POSIBLE DETECTAR EN CONCENTRACIONES DE  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  Y  $\text{K}^+$  DESDE  $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . LA SELECCIÓN ESPECTRAL POR FILTRO ÓPTICO PUEDE TODAVÍA SERVIR BIEN PARA OTROS CASOS.

MUCHAS MODIFICACIONES HAN APARECIDO EN LOS AÑOS RECIENTES; HA AUMENTADO LA COMPLEJIDAD DE LOS APARATOS PARA EL USO DE FOTO TUBOS MÁS SENSIBLES Y TUBOS FOTOMULTIPLICADORES.

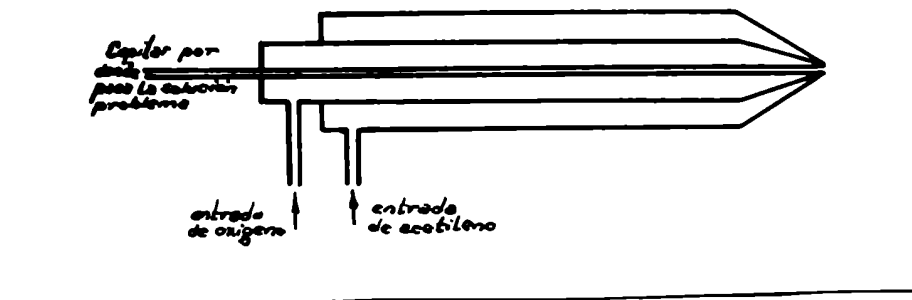
UNA VARIEDAD DE CÁMARAS PULVERIZADORAS HAN SIDO USADAS PARA INTRODUCIR LA SOLUCIÓN PROBLEMA DENTRO DE LOS QUEMADORES DE GASES. EL SIGUIENTE ESQUEMA ES DE UN TÍPICO PULVERIZADOR CON SUS CÁMARAS



EL AIRE BURTE AL QUEMADOR POR MEDIO DE UNA LLAVE Y AL TUBO ATOMIZADOR TAMBIÉN, FORMANDO UNA FINA PULVERIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN PROBLEMA DENTRO DE LA CÁMARA PULVERIZADORA.

LAS GOTAS QUE SEDIMENTAN SON GOLADAS Y EN ALGUNOS CASOS SON REICLADAS AL ATOMIZADOR, LAS PEQUEÑAS SUSPENDIDAS EN LA CORRIENTE DE AIRE SON ARRASTRADAS AL QUEMADOR DONDE SE MEZCLAN CON EL GAS COMBUSTIBLE QUE ALIMENTA A LA LLAMA.

EL ÚLTIMO PERFECCIONAMIENTO EN ESTE CAMPO, ES UN QUEMADOR QUE PULVERIZA DIRECTAMENTE LA SOLUCIÓN PROBLEMA EN LA LLAMA. ESTA ÚLTIMA MODIFICACIÓN HA SIDO INTRODUCIDA POR WEISCHELBAUM Y VARNEY.



ESTE MISMO PRINCIPIO DEL QUEMADOR UNIDO ES USADO EN LOS APARATOS BECKMAN MODELOS B Y DU. EL OXÍGENO ALIMENTA LA LLAMA PASANDO POR UN FINO CAPILAR CUYA EXTREMIDAD ESTÁ MUNDIDA EN LA SOLUCIÓN PROBLEMA CAUSANDO UN EFECTO DE PULVERIZACIÓN DEL LÍQUIDO EN LA LLAMA. EL ACETILENO Ó HIDRÓGENO PASAN A TRAVÉS DEL ANILLO EXTERNO PROPORCIONANDO EL COMBUSTIBLE PARA LA COMBUSTIÓN.

LOS INSTRUMENTOS DE FILTRO SON MENOS COSTOSOS Y SON ADECUADOS DONDE LAS DETERMINACIONES DE RUTINA DE  $Na^+$  Y  $K^+$  SON DE ESPECIAL INTERÉS.

LA EXTENSIÓN DE APLICACIÓN PARA LOS INSTRUMENTOS DE FILTROS ES LIMITADA POR LAS BANDAS EFECTIVAS QUE PASAN EL FILTRO, BIEN LIBRE Ó POR LAS PÉRDIDAS A LA LONGITUD DE ONDA QUE SE ABSORBE.

UN SATISFACTORIO ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA DEBE TENER UN PODER DE RESOLUCIÓN ADECUADO PARA DIFERENCIAS ENTRE LA EMISIÓN ESPECTRAL DEL ELEMENTO BUSCADO Y LA EMISIÓN DE LAS SUSTANCIAS INTERFERENTES PRESENTES.

PARA UTILIDAD GENERAL Y MEDICIONES PRECISAS, UNA PARTE ESENCIAL DEL ESPECTRO-FOTÓMETRO DE LLAMA ES EL MONOCROMADOR; EL QUE PROVEE DE UNA SELECCIÓN CONTINUA DE LONGITUDES DE ONDA CON PODER DE RESOLUCIÓN SUFICIENTE PARA SEPARAR POR COMPLETO LAS FÁCILMENTE EXCITABLES LÍNEAS DE EMISIÓN Y LIBERAR POR DISPERSIÓN LA RADIACIÓN, PARA ELIMINAR AL MÍNIMO LAS INTERFERENCIAS.

ESTOS REQUERIMIENTOS SON PROVISTOS POR EL MONOCROMADOR, CON

EL CUAL SE INCLUYEN LOS SIGUIENTES ACCESORIOS:

A) SUMINISTRO DE AIRE: ESTE ES SUMINISTRADO AL APARATO A TRAVÉS DE UN FILTRO, UNA TRAMPA DE LÍQUIDO Y A UNA PRESIÓN REGULADA POR UNA VÁLVULA CAPAZ DE ENTREGARLO AL APARATO A UN VALOR FIJO DE 2 PIÉ CÚBICOS POR MINUTO Y A UNA PRESIÓN CONSTANTE DENTRO DEL RANGO DE 8 A 15 LIBRAS POR PULGADA CUADRADA CON UNA DESVIACIÓN DE MÁS O MENOS 0,1 LIBRAS POR PULGADA CUADRADA DE LA PRESIÓN SELECCIONADA.

B) SUMINISTRO DE GAS: EL PROPANO COMPRIMIDO O COMERCIALMENTE "GAS ENVASADO" ES SUMINISTRADO A TRAVÉS DE UNA VÁLVULA REDUCTORA A UNA PRESIÓN CUYO RANGO VARÍA ENTRE 2 Y 10 LIBRAS POR PULGADA CUADRADA, CON UNA DESVIACIÓN MÁXIMA DE MÁS O MENOS 0,1 LIBRA POR PULGADA CUADRADA DE LA PRESIÓN SELECCIONADA.

C) JUEGO DE ATOMIZADOR DE SOLUCIONES: EL ATOMIZADOR DE SOLUCIONES PUEDE SER CONSTRUÍDO DE VIDRIO ÁCIDO-RESISTENTE Y CAPAZ DE ATOMIZAR SOLUCIONES A UNA VELOCIDAD QUE VARÍA ENTRE 10 Y 25 ML. POR MINUTO CON UNA PRECISIÓN DE MÁS O MENOS 1 ML., CUANDO EL AIRE ES SUMINISTRADO A UNA PRESIÓN DE 10 LIBRAS POR PULGADA CUADRADA. EL ATOMIZADOR ES FÁCILMENTE LAVABLE; TAMBIÉN EL RECIPIENTE DONDE SE COLOCA LA SOLUCIÓN A ATOMIZAR ES DE VIDRIO Y CONSTRUÍDO DE TAL MANERA QUE LAS GOTAS GRANDES DE SOLUCIÓN SON DESAGOTADAS. LAS GOTAS FINAS SUSPENDIDAS EN EL AIRE SON LLEVADAS POR EL AIRE AL QUEMADOR POR UN TUBO QUE TIENE UN DIÁMETRO INTERNO APROXIMADO DE  $3/8$  DE PULGADAS.

D) SISTEMA ÓPTICO: EL MONOCROMADOR CONSISTE DE UNA ENTRADA DE LUZ, DE DIMENSIONES ADECUADAS; PARA AJUSTAR, DISPERSAR Y ENFOGAR LA LUZ HAY UN SISTEMA DE PRISMAS Y LENTES, ADEMÁS DE UN EXCITADOR DE LUZ, UN SELECTOR DE LONGITUD DE ONDA Y UNA FOTOCÉLULA. EN UN PUNTO DE LA TRAYECTORIA DE LUZ ENTRE LA FUENTE DE LUZ Y EL PRIMERLENTE, EXISTE UN MEDIO MECÁNICO PARA INTERRUMPIR LA RADIACIÓN A UNA FRECUENCIA CONSTANTE.

E) SUMINISTRO DE CORRIENTE ELÉCTRICA: LA CORRIENTE ELÉCTRICA SUMINISTRADA DEBE SER OBTENIDA DE UN REGULADOR ADECUADO, CAPAZ DE MANTENER EL VOLTAJE CON UNA PRECISIÓN DE MÁS O MENOS 1 VOLT.

F) CIRCUITO ELÉCTRICO: EL CIRCUITO ELÉCTRICO ES DE CORRIENTE ALTERNADA CON UN AMPLIFICADOR A LA MODULACIÓN DE FRECUENCIA



DE LA RADIACIÓN.

LA AMPLIFICACIÓN TIENE LA VENTAJA DE, LA ESTABILIDAD DEL AMPLIFICADOR SOBRE LA SINCRONIZACIÓN Y FILTRACIÓN, QUE ES LEÍDA EN UNA ESCALA PATRÓN. EL CONTROL DE AMPLIFICACIÓN PUEDE SER REGULADO POR DOS AJUSTES, UNO MACRO Y EL SEGUNDO MICRO.

g) INDICADOR DE MEDIDAS: LA ESCALA DE MEDIDAS ES UN PANEL STANDARD DE ESCALA, DIVIDIDA EN 100 Y CON UNA REPRODUCIBILIDAD DE 1/2 DIVISIÓN.

#### PROYECTO DEL ATOMIZADOR

EL PROBLEMA MÁS EXACTO EN LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE LLAMA ES EL PRESENTADO EN PROYECTAR EL ATOMIZADOR. ÉSTE SIMPLE Y PEQUEÑO APARATO DEBE INTRODUCIR LA MUESTRA EN LA LLAMA, INALTERABLE AL MÁXIMO Y REPRODUCIBLE DE TODOS MODOS.

EL APARATO DEBE SER INATACABLE POR SOLUCIONES CORROSIVAS Y NO DEBE PRESENTAR DIFICULTAD PARA LAVARLO, DEBE SER FÁCILMENTE INTERCAMBIABLE PARA ACOMODAR LAS MUESTRAS DE VARIADAS VISCOSIDADES Y TENSIONES SUPERFICIALES.

EXPERIENCIAS CON ATOMIZADORES QUE PERMITEN LA PULVERIZACIÓN POR CHOQUE SOBRE LAS PAREDES DE LA CÁMARA Y RETORNO A LA MUESTRA, HAN DEMOSTRADO QUE LOS RUMBOS SON INEVITABLES Y SU MAGNITUD ES TÁL, QUE PERMITE LOGRAR UN LÍMITE DE PRECISIÓN EN EL INSTRUMENTO COMO SE CREA CONVENIENTE.

LAS DESVIACIONES RESULTAN DE LAS TEMPERATURAS Y CAMBIOS DE CONCENTRACIÓN CAUSADOS POR EVAPORACIÓN PROGRESIVA, SEA DE LA MUESTRA O DEL AGUA DE LAVADO PREVIO, DEL APARATO. ES TAMBIÉN DIFÍCIL IMPEDIR EL FILM DE MUESTRAS EN LAS PAREDES, POR ALCANCE DE LA LLAMA, PARA EVITAR LA CONTAMINACIÓN DE LAS MUESTRAS SUBSIGUIENTES.

EXISTEN PULVERIZADORES DISEÑADOS DE TAL FORMA QUE PERMITEN LA PULVERIZACIÓN, EVITANDO LA ADHESIÓN SOBRE LAS PAREDES DE LA CÁMARA.

LA SOLUCIÓN DE ESTOS PROBLEMAS FUÉ ENCONTRADA EN UN ATOMIZADOR EN QUE LA PULVERIZACIÓN REALIZADA COMPLETAMENTE FRENTE A UNA CORRIENTE DE AIRE, ES DEFLECTADA POR UN SENDERO RECTO. DE ESTA FORMA NO HAY PRECIPITACIÓN Ó CONDENSACIÓN SOBRE LAS PAREDES Y NO ES REQUERIDO EL LAVADO DEL PULVERIZADOR AL CAMBIAR DE MUESTRA.-

LA CÁMARA DE PULVERIZACIÓN ES BARRIDA POR DENTRO A LOS POCOS SEGUNDOS DE QUITARLE LA MUESTRA.

LAS LECTURAS DE DIFERENTES MUESTRAS PUEDEN SER HECHAS RÁPIDAMENTE ( 5 A 6 MUESTRAS POR MINUTO). EL VOLUMEN, CONSUMIDO PARA LA LECTURA PUEDE SER PEQUEÑO COMO UNA GOTTA (DE 0,05 ML) EN TANTO QUE EL VOLUMEN TOTAL PUEDE SER TAN PEQUEÑO COMO 0,2 ML. UNA MUESTRA DE 2 A 5 ML, ES USUALMENTE SUFICIENTE PARA DETERMINACIONES PRECISAS DE VARIOS COMPONENTES, ES DIFÍCIL CONSTRUIR UN APARATO ATOMIZADOR SECO QUE ENTREGUE TAN SOLO UNA ADECUADA CONCENTRACIÓN PARA LA LLAMA. ESTOS REQUERIMIENTOS PUEDEN SER SATISFECHOS, DISMINUYENDO LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS POR ADICIÓN ESMERADAMENTE CONTROLADA DE APROXIMADAMENTE 20% DE PROPANOL U OTROS SOLVENTES ORGÁNICOS, PERO SOBRE EXTENSAS TENTATIVAS FUERON DECIDIDAS HACER LA EVAPORACIÓN COMPLETA DE LA CÁMARA PULVERIZADORA.

LAS SOLUCIONES EN SOLVENTES ORGÁNICAS DE BAJA VISCOSIDAD PUEDEN FRECUENTEMENTE SER USADOS DIRECTAMENTE EN ATOMIZACIÓN.

ATOMIZADORES TÍPICOS EXHIBEN UNA REPRODUCIBILIDAD (ERROR STANDARD) DE 0,4% PARA LECTURAS INDIVIDUALES Y DE 0,1% PARA EL PROMEDIO DE VARIAS LECTURAS. LA PRECISIÓN DEL ESPECTROFOTÓMETRO ES DE 0,1% ASÍ QUE UNA PRECISIÓN ANALÍTICA DE 0,2% DE LA CANTIDAD PRESENTE ES ENTERAMENTE FACTIBLE PARA MUCHOS ELEMENTOS.

#### FACTORES QUE INFLUENCIAN LA REPRODUCIBILIDAD DEL INSTRUMENTO

SON TALES COMO EL SISTEMA ATOMIZADOR, SUMINISTRO DE AIRE, SUMINISTRO DE GAS Y LA ESTABILIDAD DEL CIRCUITO AMPLIFICADOR ELECTRÓNICO INCLUYENDO LA FOTOCÉLULA.

ATOMIZADORES DE APARENTEMENTE IDÉNTICA CONSTRUCCIÓN REQUEREN CALIBRACIÓN SEPARADA Y POR ESO NO SON ENTERAMENTE INTERCAMBIABLES.

VARIOS SON LOS OPERADORES QUE MENCIONAN LA NECESIDAD DE EXTREMAR LA LIMPIEZA EN EL MANEJO DEL ATOMIZADOR, AGONSEJANDO SU LAVADO CON AGUA DESTILADA Y ALCOHOL, LUEGO DE CADA DETERMINACIÓN.

EL SUMINISTRO DE AIRE TAMBIÉN NECESITA SER CONTROLADO. SI EL AIRE SUMINISTRADO EN EL LABORATORIO NO ES LAVADO, DEBE SER FILTRADO. LAS PARTÍCULAS EN POLVO PUEDEN SER CAUSA DE DOS EFECTOS: 1º) PUEDEN TAPAR EL ORIFICIO DEL ATOMIZADOR, Y 2º) PUEDEN SER RESPONSABLES DE LUMINOSIDADES QUE APAREGEN EN LA LLAMA. AM-

BOS EFECTOS SON INDESEABLES.

LOS VAPORES DE UN LABORATORIO QUÍMICO PUEDEN SER CAUSA DE DIFICULTADES. ES NECESARIO SU CONTROL ADECUADO DE LAS PRESIONES DE AIRE, GAS Y OXÍGENO, ESTOS FACTORES INFLUYEN EN LA SENSIBILIDAD DEL PROCEDIMIENTO ANALÍTICO Y POR LO TANTO, NO SOLAMENTE ES NECESARIO UN CONTROL ADECUADO SINO TAMBIÉN DEBEN SER FÁCILMENTE REGULABLES PARA DETERMINAR VALORES.

TAMBIÉN LA AMPLIFICACIÓN DE LOS TUBOS ELECTRÓNICOS, PUEDE SER CAUSA DE ERRORES EN LOS ANÁLISIS. ESOS ERRORES SON DEBIDOS EN PARTE A LA ESCASA ESTABILIDAD Y UNIFORMIDAD DE LOS TUBOS.

OTROS ERRORES TAMBIÉN PUEDEN DEBERSE A LA VARIACIÓN DE LA LÍNEA DE VOLTAJE CUANDO LOS INSTRUMENTOS SON ALTERADOS EN LA CORRIENTE DE OPERACIÓN. LA VARIACIÓN DE LA LÍNEA DE VOLTAJE PUEDE SER ESTABILIZADA EN PARTE POR EL USO DE TRANSFORMADORES DE VOLTAJE CONSTANTE.

EXISTEN VARIOS OTROS FACTORES, COMO SER LA TENSIÓN SUPERFICIAL, QUE ESTÁN RELACIONADOS CON LA ESTABILIZACIÓN DEL INSTRUMENTO.

EL USO DE ALCOHOL ISOPROPÍLICO EN LA SOLUCIÓN TESTIGO AUMENTA LA SENSIBILIDAD POR AUMENTO DE VOLATIBILIDAD DE LA MUESTRA.

EN RESUMEN, ESTOS EFECTOS PUEDEN DISMINUIRSE POR EL USO DE LAS SOLUCIONES TESTIGOS DILUIDOS Y ADICIONADOS DE ALCOHOL Y TAMBIÉN ELIMINÁNDOLE AL MÁXIMO LAS GRANDES CANTIDADES DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS QUE PUEDEN ESTAR PRESENTES EN ALGUNOS CASOS.-

CAPITULO IV

DETERMINACIONES

I - STANDARIZACION

METODOS "DEL BUFFER DE RADIACION INTERNA" - "ABSOLUTO"

EL INSTRUMENTO PUEDE STANDARIZARSE POR LOS MÉTODOS: "BUFFER DE RADIACIÓN INTERNO" O "ABSOLUTO". COMO BUFFER INTERNO SE EMPLEA UN ELEMENTO ADECUADO, NORMALMENTE AUSENTE EN LA MUESTRA TAL COMO LI, ESTE ES AGREGADO EN CANTIDADES DEFINIDAS A LA SOLUCIÓN DE LA MUESTRA. COMPARANDO LAS EMISIONES DEL BUFFER INTERNO A LA DEL ELEMENTO DE DETERMINAR, DAN UNA MEDIDA DE LA CONCENTRACIÓN DE ÉSTE ÚLTIMO.

EN FAVOR DEL MÉTODO DEL BUFFER DE RADIACIÓN, JOHN BERRY, DAVID G. CHAPPELL Y R. BOWLING BARNES EN SU TRABAJO "IMPROVED METHOD OF FLAME PHOTOMETRY" DICEN:

"LA PRESENCIA DE CANTIDADES DE CIERTOS IONES EN LAS SOLUCIONES QUE CONTIENEN Na O K PRODUCEN ALTERACIONES EN LA LUZ EMITIDA POR LA LLAMA, GENERALMENTE LA REDUCEN. LA MANERA MÁS OBVIA DE CORREGIR ESTOS TIPOS DE ERRORES ES COMPONER LAS SOLUCIONES STANDARD USADOS EN LA CALIBRACIÓN DEL INSTRUMENTO, DE TAL FORMA QUE ESOS STANDARDS CONTENGAN CANTIDADES DE LAS MOLÉCULAS INTERFERENTES EN PROPORCIONES SIMILARES A LAS CANTIDADES EXISTENTES EN LA SOLUCIÓN A ANALIZAR. ESTE PROCEDIMIENTO HA SIDO ADOPTADO SATISFACTORIAMENTE EN APLICACIONES DONDE UNO PUEDE PRECISAR LA COMPOSICIÓN DE LAS SOLUCIONES SOMETIDAS A ANÁLISIS."

"TAL PROCEDIMIENTO REQUIERE COMPONER UNA SERIE DE SOLUCIONES STANDARDS PARA CADA TIPO DE MUESTRA DESCONOCIDA QUE SE DEBE ANALIZAR."

"EN OTROS CASOS, DONDE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL DESCONOCIDO PUEDE VARIAR CONSIDERABLEMENTE, EL PROCEDIMIENTO NO ES FACTIBLE. POR ESAS RAZONES SE ESTUDIÓ UN MÉTODO QUE ELIMINA CASI TOTALMENTE LOS EFECTOS DE MOLÉCULAS EXTRAÑAS SOBRE LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS."

"EL MÉTODO CONSISTE EN ADICIONAR A CADA MUESTRA A ANALIZAR UNA CANTIDAD FIJA DE ALGÚN ELEMENTO QUE NORMALMENTE NO SE HALLA EN LA MUESTRA."

"DURANTE LA EXCITACIÓN, LA LUZ ES EMITIDA POR AMBOS ELE-

"MENTOS, EL QUE SE DESEA DETERMINAR Y EL BUFFER INTERNO, Y LA " "RELACIÓN DE INTENSIDADES DE ESAS DOS LUCES CARACTERÍSTICAS EMITIDAS, ES DETERMINADA POR FOTOGRAFÍA Y DENSITOMETRÍA".

"EL PRINCIPIO DEL MÉTODO ES SENCILLAMENTE QUE ALGÚN CAMBIO EN LA FUENTE DE LUZ U OTRO FACTOR INFLUENCIANTE DE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE UN ELEMENTO, AFECTA ANÁLOGAMENTE AL ELEMENTO "BUFFER INTERNO DE RADIACIÓN", POR LO QUE LA RELACIÓN DE INTENSIDADES ES CON TODO CONSTANTE EN LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES."

"NATURALMENTE, ES VENTAJOSO ESCOGER COMO BUFFER UN ELEMENTO QUE SOPORTE LAS EXCITACIONES CARACTERÍSTICAS, SIMILARMENTE EN LO POSIBLE AL ELEMENTO A DETERMINAR".

"EN EL INTENTO DE APLICAR EL MÉTODO DEL BUFFER DE RADIACIÓN A LA FOTOMETRÍA DE LLAMA, LA ELECCIÓN DE UN ELEMENTO ADECUADO COMO STANDARD FUE BASTANTE LIMITADA, PORQUE SON POCOS LOS ELEMENTOS EXCITABLES A LA TEMPERATURA DE LAS LLAMAS USADAS EN EL INSTRUMENTO".

"FUERON INVESTIGADOS LOS ESPECTROS DE  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Li^+$  E  $IN^+$ ; POR VARIAS RAZONES TALES COMO, LA INTENSIDAD DE LUZ EMITIDA POR EL ELEMENTO, FILTRACIÓN DE LA LUZ EMITIDA Y LA SENSIBILIDAD A LA LONGITUD DE ONDA EMPLEADA, FUERON RECHAZADOS A EXCEPCIÓN DEL  $Li^+$ , LOS DEMÁS".

"LA ÚNICA OBJECCIÓN SERIA PARA EL USO DEL  $Li$  ES EL HECHO QUE EL ELEMENTO ES RELATIVAMENTE ABUNDANTE Y POR CONSIGUIENTE APARECE COMO IMPUREZA EN CIERTO TIPO DE MUESTRAS, ESPECIALMENTE LAS DE ORIGEN MINERAL".

"LA LUZ EMITIDA POR  $Li$  ES SUFICIENTEMENTE INTENSA, Y LA ÚNICA LÍNEA EMITIDA (6708 Å) ESTÁ FAVORABLEMENTE UBICADA, EQUIDISTANTE EN EL ESPECTRO ENTRE LAS LÍNEAS DEL  $Na^+$  Y  $K^+$ ."

"EL PROCEDIMIENTO ES SIMILAR EN PRINCIPIO AL MÉTODO ABSOLUTO EN EL CUAL EL INSTRUMENTO ES PRIMERAMENTE CALIBRADO CON SOLUCIONES DE CONCENTRACIÓN CONOCIDA. TODOS LOS STANDARDS SON PREPARADOS CONTENIENDO UNA CANTIDAD FIJA DE UNA SAL SOLUBLE DE  $Li^+$ ."

"EN LA PRÁCTICA LA SOLUCIÓN STANDARD DE  $Na$  ES HECHA CON TENIENDO 1000 PPM. DE  $Li^+$ , PARA CANTIDADES DE  $Na^+$  QUE VARÍAN DE 0 A 90 PPM.- LOS STANDARDS PREPARADOS SON INTRODUCIDOS SUCE"



"SIVAMENTE EN EL APARATO TOMÁNDOSE UNA LECTURA POR CADA STAN-  
"DARD Y PREPARANDO UNA CURVA DE CALIBRACIÓN. LA CURVA OBTENIDA"  
"ES UNIFORME Y BASTANTE PAREJA, COMO LO DEMUESTRA LA FIGURA 2."

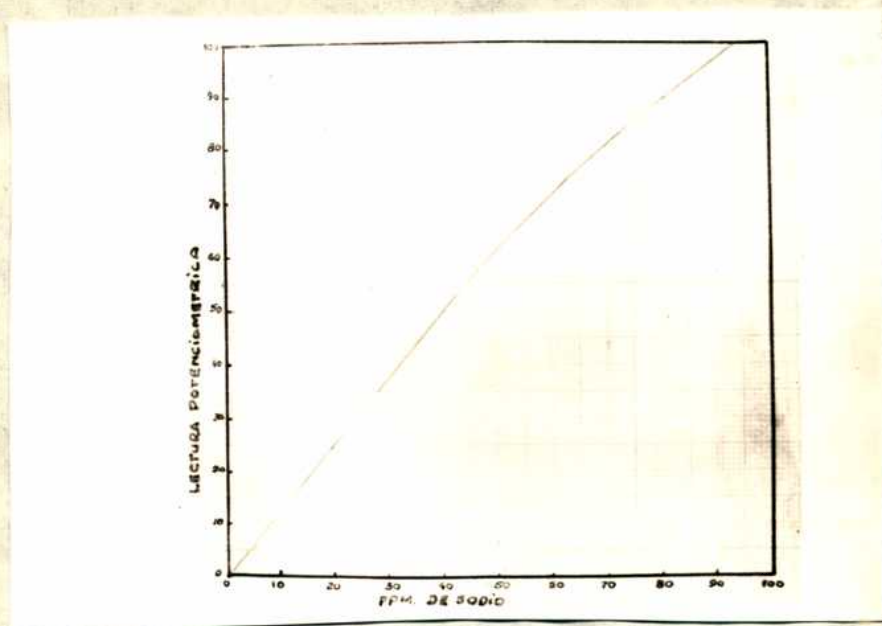


FIG. 2.- CALIBRACIÓN DE LA CURVA PARA  $\text{Na}^+$ , OBTENIDA POR EL MÉTODO DEL "BUFFER DE RADIACIÓN INTERNO".

"UN PROCEDIMIENTO SIMILAR ES USADO EN LA DETERMINACIÓN DEL "  
" $\text{K}^+$ , CON LA EXCEPCIÓN QUE LAS SOLUCIONES SON PREPARADAS CONTE-  
"NIENDO 200 PPM. DE  $\text{Li}^+$ ."

"LAS CONCENTRACIONES DE LISE ESCOGEN TALES COMO PARA PODER"  
"BALANCEAR CONVENIENTEMENTE LAS CONCENTRACIONES DE TRABAJO DE "  
" $\text{Na}^+$  Y  $\text{K}^+$ ."

"1000 PPM. DE  $\text{Li}^+$  BALANCEAN 95PPM. DE  $\text{Na}^+$  Y 200PPM. DE  $\text{Li}^+$ "  
"BALANCEAN 95 PPM. DE  $\text{K}^+$ ."

"AUNQUE SE PREFIERE TRABAJAR EN RANGOS DE CONCENTRACIÓN DE"  
"1 A 100PPM. DE  $\text{Na}^+$  Y  $\text{K}^+$ , TAMBIÉN PUEDEN DETERMINARSE CONCENTRA"  
"CIONES MENORES COMO 0,1PPM. DE  $\text{Na}^+$  Y 0,5PPM. DE  $\text{K}^+$ . EN TRABA--"  
"JOS A CONCENTRACIONES DE  $\text{Na}^+$  Y  $\text{K}^+$  DEBAJO DE 5PPM. DEBE USARSE "  
"UNA SERIE DE STANDARDS CONTENIENDO MENOS  $\text{Li}^+$  PARA LA CALIBRACIÓN"  
"DEL INSTRUMENTO".

"EL PROMEDIO DE ERROR PARA UNA SOLA DETERMINACIÓN DE NA "  
"FUÉ DE  $\pm 1,24\%$  MIENTRAS QUE PARA EL  $\text{K}^+$  FUÉ DE  $\pm 1,01\%$  REFERENTE"  
"AL MÉTODO DEL "BUFFER DE RADIACIÓN INTERNO", MIENTRAS QUE PARA"  
"EL MÉTODO"ABSOLUTO", EL ERROR PROMEDIO PARA UNA SOLA DETERMI--"



"NACIÓN FUÉ DE  $\pm 3\%$ ."

A CONTINUACIÓN SE PRESENTA LA COMPARACIÓN GRÁFICA DE LOS MÉTODOS: ABSOLUTO Y DEL BUFFER DE RADIACIÓN, CON RESPECTO A ALGUNAS INTERFERENCIAS QUE SON COMUNES EN LAS DETERMINACIONES DE NA.

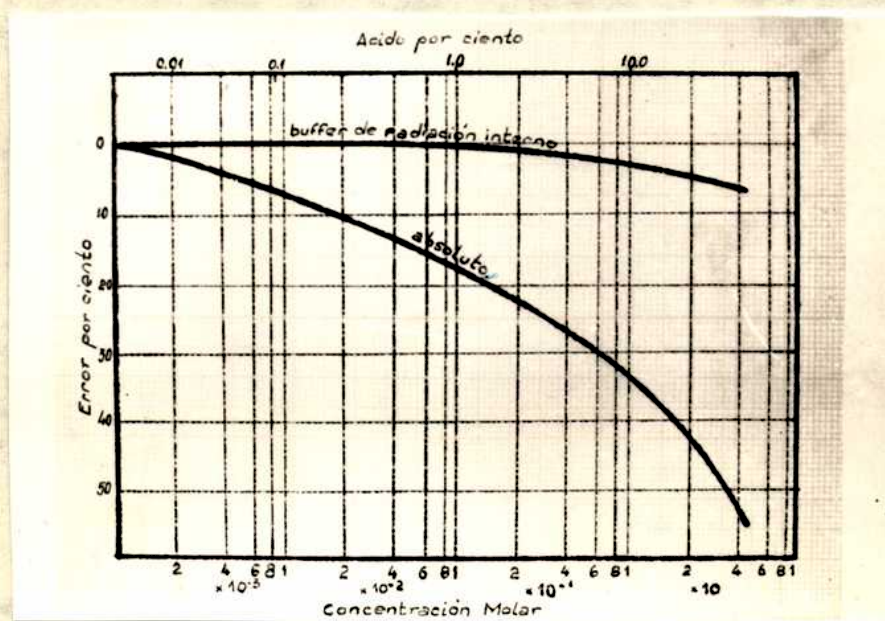


FIG. 3.- ACIDO SULFURICO

EN EL CASO DEL  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , POR EJEMPLO, LA PRESENCIA DE 0,2 MOL./LT. (2% APROX.) PRODUCE UNA LECTURA PARA  $\text{Na}^+$  21% MÁS BAJO QUE EL VALOR VERDADERO, CON EL USO DEL MÉTODO DEL BUFFER DE RADIACIÓN INTERNO, LOS VALORES OBTENIDOS SON SOLO 1,5% MÁS BAJOS.

LOS ÁCIDOS HCl Y  $\text{NO}_3\text{H}$  PROCEDEN SIMILARMENTE, DANDO SEVERAS DEPRESIONES CON EL MÉTODO ABSOLUTO Y ERRORES MUCHO MENORES CON EL MÉTODO DEL BUFFER DE RADIACIÓN INTERNO. ADEMÁS EN LOS GRÁFICOS SE NOTA QUE, ENTRE 50 Y 200PPM LAS CANTIDADES DE ÁCIDOS PUE DEN SER TOLERADAS POR AMBOS MÉTODOS.



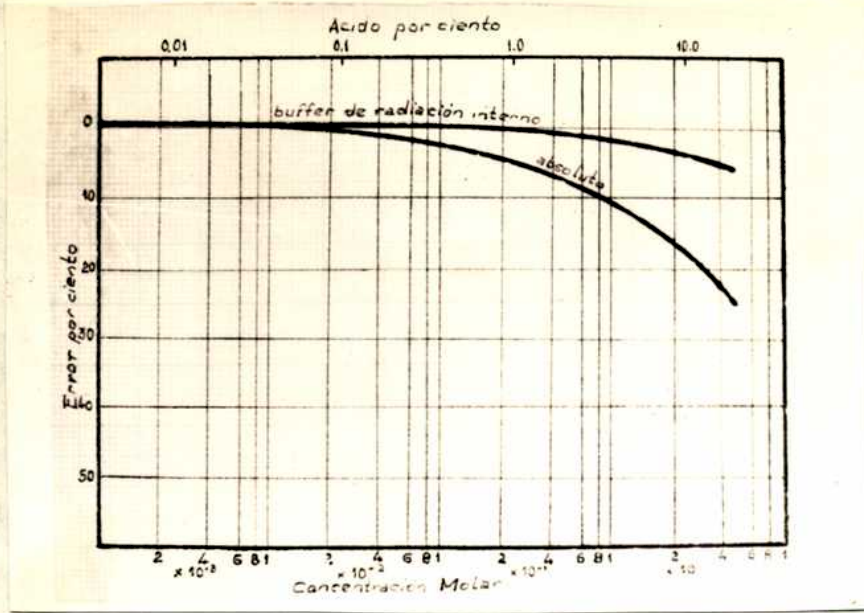


FIG. 4.- ACIDO CLORHIDRICO

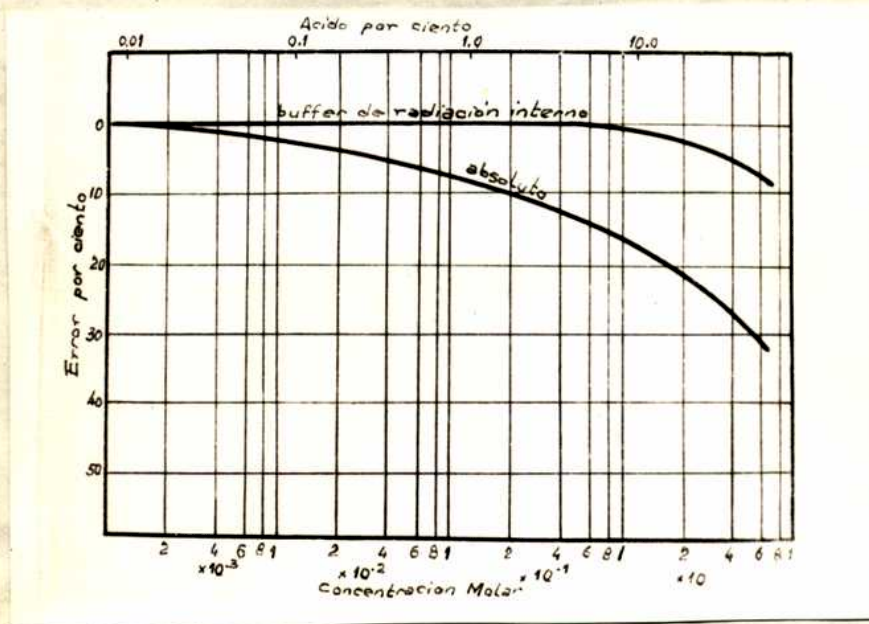


FIG. 5.- ACIDO NITRICO



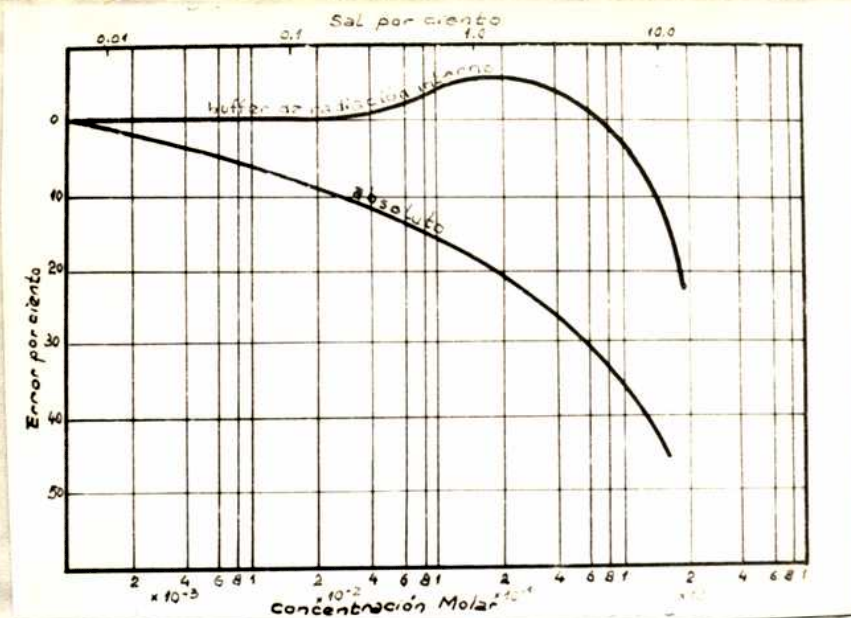


FIG. 6.- CLORURO DE SODIO

LAS SALES COMIENZAN A DISMINUIR LAS LECTURAS ABSOLUTAS CUANDO ESTÁN PRESENTES EN EL MISMO RANGO DE CONCENTRACIÓN QUE LOS ÁCIDOS.

EL CLORURO DE POTASIO AFECTA LA DETERMINACIÓN DEL  $Na^+$ , SIMILARMENTE EL CLORURO DE SODIO AFECTA LA DETERMINACIÓN DEL  $K^+$ , CUANDO SE ENCUENTRAN EN CANTIDADES SUECIENTES.

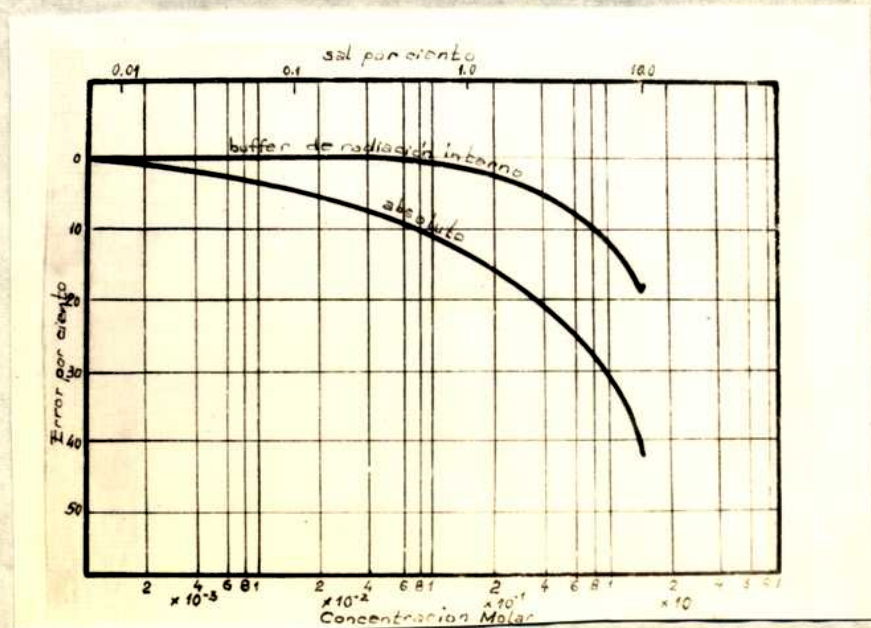


FIG. 7.- CLORURO DE POTASIO



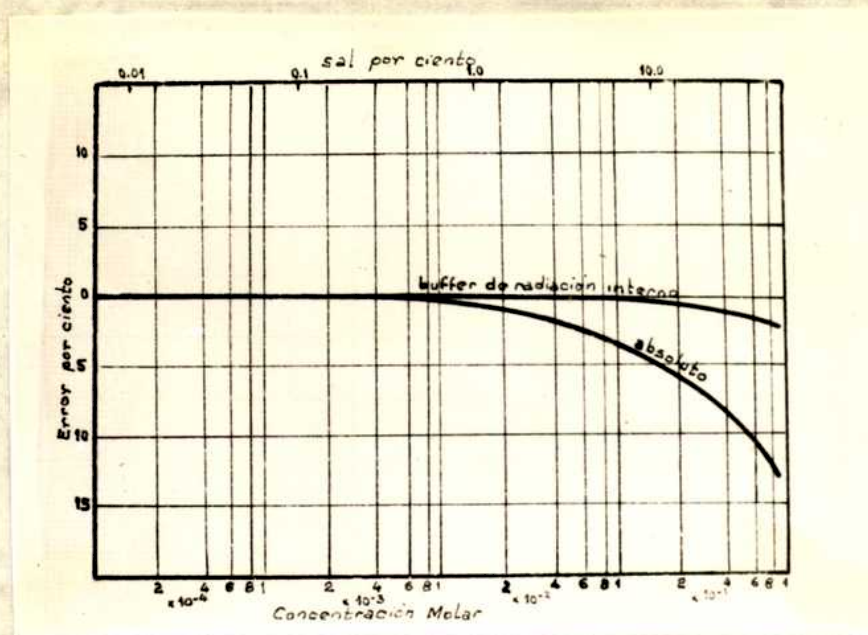


FIG. 8.- CLORURO DE AMONIO

APESAR DE LO EXPRESADO POR BERRY, CHAPPELL Y BARNES ACERCA DEL MÉTODO DE LOS "BUFFERS DE RADIACIÓN INTERNOS", ELLOS TIENEN LA DESVENTAJA, QUE INSOSPECHADOS ERRORES PUEDEN AUMENTAR POR SU USO. SI LA MUESTRA TESTIGO CONTIENE ALGUNOS DE LOS ELEMENTOS BUFFERS INTERNOS REFERIDOS, RESULTA EL CORRESPONDIENTE ERROR. MÁS SERIO ES EL FACTOR QUE, CONTRARIAMENTE A LOS INFORMES DE ALGUNOS INVESTIGADORES, LAS EMISIONES DE LOS ELEMENTOS BUFFER DE RADIACIÓN A MEDIR SON USUALMENTE INFLUENCIADOS DE DIFERENTE MANERA POR LAS VARIACIONES DE LA TEMPERATURA DE LA LLAMA Y FRECUENTEMENTE POR LA PRESENCIA DE OTROS COMPONENTES EN LA MUESTRA.

EN UN INSTRUMENTO VERSÁTIL, EL CAMBIO DE LONGITUD DE ONDA PARA IR DE LOS ELEMENTOS A DETERMINAR A LOS BUFFERS ES UNA DESVENTAJA IMPORTANTE DE LA TÉCNICA DEL MÉTODO DEL "BUFFER DE RADIACIÓN INTERNO". EL CAMINO PREFERIBLE PARA STANDARIZACIÓN DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA ORDINARIO ES LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES STANDARD QUE SE APROXIMEN A LA MUESTRA EN SU COMPOSICIÓN GENERAL, MENOS EL ELEMENTO A INVESTIGAR Y LUEGO STANDARIZAR EL INSTRUMENTO PARA EL ELEMENTO QUE SE DESEA DETERMINAR.

EN MUCHOS CASOS UNA SOLUCIÓN STANDARD CONTENIENDO ÚNICAMENTE EL ELEMENTO A INVESTIGAR BASTA. EN OTROS CASOS, PARTICULARMENTE DONDE LAS INTERFERENCIAS ESTÁN PRESENTES, PUEDE SER CONVIENTE EL USO DE LOS CONSTITUYENTES IMPORTANTES DEL DESCONOCIDO

EN UNA CONCENTRACIÓN APROXIMADAMENTE CORRECTA.

LOS EFECTOS PERTURBADORES PUEDEN SER FRECUENTEMENTE ELIMINADOS TRABAJANDO A DILUCIONES SUFICIENTEMENTE ALTAS. DONDE ESTA OPERACIÓN ES INSUFICIENTE, SE PREPARAN LAS SOLUCIONES STANDARD-COMPARATIVAS.

ES FRECUENTE, HACER UN ANÁLISIS DE LLAMA PRELIMINAR DE LA MUESTRA Y LUEGO ADICIONAR A LAS SOLUCIONES STANDARD, CONCENTRACIONES APROPIADAS DE OTROS ELEMENTOS PRESENTES EN EL ANÁLISIS PRELIMINAR.

ESTOS ESFUERZOS POCO COMPLICADOS EN PREPARAR UN STANDARD, PARTICULARMENTE EN DETERMINACIONES DE RUTINA, TIENEN LA VENTAJA QUE LOS EFECTOS DE COMPENSACIÓN POR LA PRESENCIA DE FACTORES PERTURBADORES SON MUCHO MÁS COMPLETOS QUE CON UN BUFFER DE RADIACIÓN.

#### FONDO DE LLAMA

LA LLAMA DEBE SER EXTRAÍDA DE TODAS LAS LECTURAS. CON MUCHOS ELEMENTOS, TALES COMO LOS ALCALINOS, EL VALOR DEL FONDO DE LLAMA PUEDE SER ENTERAMENTE DESPRECIABLE. EN OTROS CASOS PUEDE SER SUFICIENTEMENTE PEQUEÑO PARA PERMITIR EL USO DE UN VALOR PROMEDIO DE UNA SERIE DE MEDICIONES.

SIEMPRE QUE EL FONDO DE LLAMA REPRESENTA UNA APRECIABLE FRACCIÓN DE LA LECTURA, COMO LA DÉBIL LUMINOSIDAD DE LOS ELEMENTOS COMO  $\text{SN}^{++}$  Y  $\text{PB}^{++}$ , EL VALOR DEL FONDO SE OBTIENE POR MEDICIONES DE UNA SOLUCIÓN BLANCO CON SOLVENTE PURO, PREPARADA DE LA MISMA MANERA COMO LA MUESTRA.

UN EJEMPLO DE APLICACIÓN DEL FONDO DE LLAMA ESTÁ EN LA SIGUIENTE TABLA 1:

TABLA 1.- DETERMINACION DE TRAZAS DE NA EN AGUA DESTILADA

MUESTRA DE H2O	LECTURAS			LECTURA NETA CORREGIDA	NA ENCONTR. PPM.
	LLAMA	MUESTRA	LLAMA		
A	5,9	30,4	6,1	24,4	0,163
B	6,4	18,6	6,3	12,2	0,083
B	6,8	19,3	6,8	12,5	0,085
A	7,7	31,8	7,8	24,1	0,162



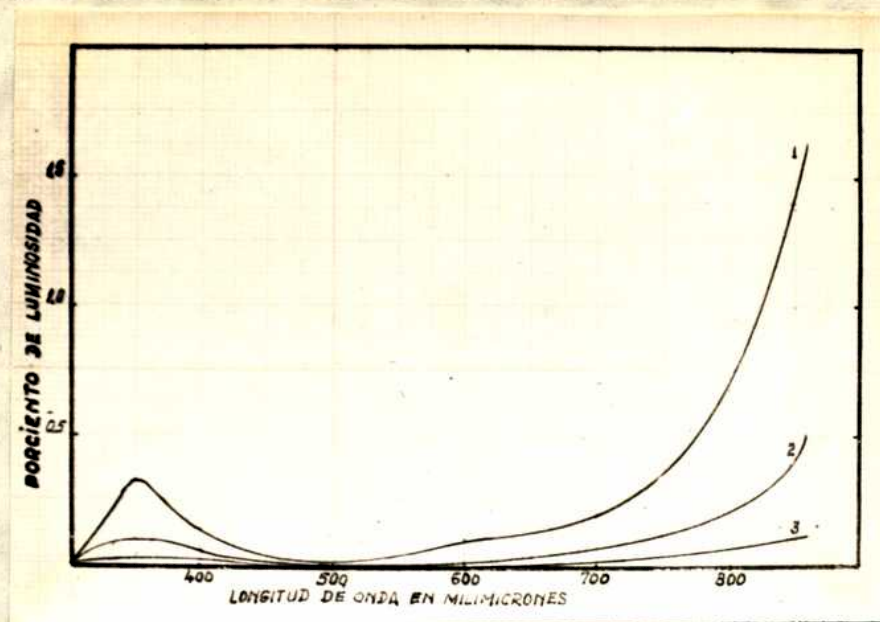


FIG. 9.- INTENSIDAD DE LLAMA  
1.-1,0MM. DE ABERTURA  
2.-0,5MM. DE ABERTURA  
3.-0,2MM. DE ABERTURA

EN LA FIGURA 9 PUEDE OBSERVARSE QUE, SOBRE LA EXTENSIÓN DE 400UM A 700UM, DEL VALOR DE LA LLAMA ES MENOR QUE 0,25% PARA UNA ABERTURA DE 1,0MM Y MUCHO MENOR CON ABERTURAS MENORES. POR LO TANTO ESTO DEMUESTRA QUE EN ANÁLISIS, LA RELACIÓN DEL VALOR DE LLAMA CON LA INTENSIDAD DE LA MUESTRA DEBE SER MANTENIDA LO MÁS BAJO POSIBLE.

### LINEAMIENTO

ES CARACTERÍSTICA DEL ESPECTRO DE LLAMA QUE EL GRÁFICO, LUMINOSIDAD-CONCENTRACIÓN SEA DE ORDINARIO LINEAL PARA BAJAS CONCENTRACIONES, CON DESVIACIONES EN LA LINEALIDAD A CONCENTRACIONES ALTAS.

LAS FIGURAS 10 Y 11 PRESENTAN CURVAS TÍPICAS DE CALIBRACIÓN. LA FIGURA 10 PRESENTA LA LUMINOSIDAD RELATIVA PARA DISTINTOS RANGOS DE CONCENTRACIÓN DE  $Na^+$ .

EN LA PRÁCTICA SE USA UNA FAMILIA DE CURVAS, QUE CUBREN MÁS BIEN UN PEQUEÑO RANGO DE FLUCTUACIONES, QUE SE PUEDEN APLICAR BIEN A TODOS LOS CASOS.

PARA PROPÓSITOS DE INTERPOLACIÓN MATEMÁTICA PUEDE USARSE CON FRECUENCIA UNA ECUACIÓN PARA EL TRAZADO DE LA CURVA EN FORMA PRECISA.



PARA NA, EN LA REGIÓN DE 50PPM. A 250PPM. UNA ECUACIÓN QUE DÁ LA PRECISIÓN CONVENIENTE ES:

$$C: A + B R^2$$

DONDE: C ES LA CONCENTRACIÓN DEL  $Na^+$  Y R LA LECTURA FOTOMÉTRICA. A Y B SON CONSTANTES DE ESTADO CUYA RELACIÓN ES APROXIMADAMENTE FIJA PARA UN ATOMIZADOR DADO Y AJUSTE DE LLAMA, PERO DONDE LAS MAGNITUDES DEPENDEN DEL ANCHO DE RANURA, ETC.

ENTRE 0PPM. Y 100PPM. FUÉ ENCONTRADA CONVENIENTE UNA ECUACIÓN DE LA FORMA:

$$R: A C + B C^2$$

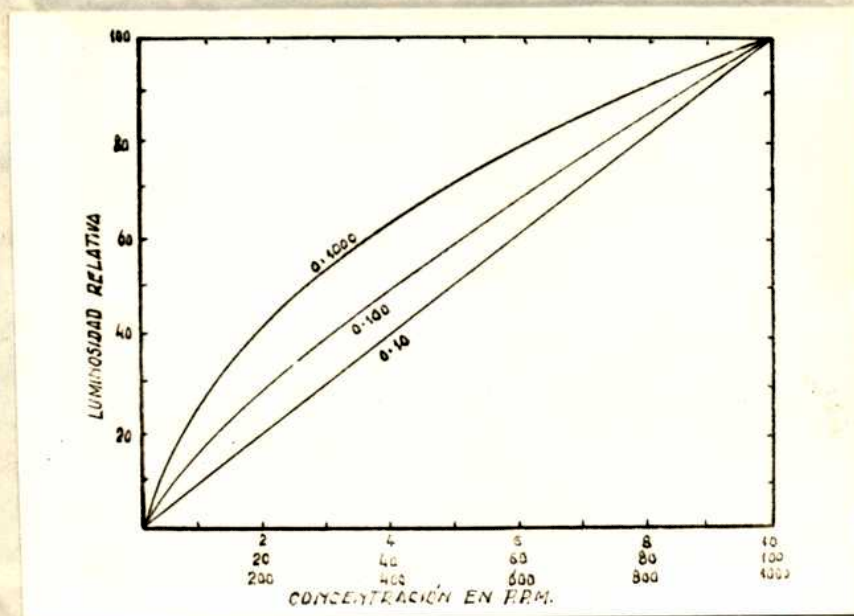


FIG.- 10.- CURVAS DE CALIBRACION PARA EL  $Na^+$  A 589µm. CURVAS PARA VARIACIONES 0-1000; 0-100 Y 0-10 PPM, DEBUJADAS ENTRE LOS MISMOS INICIAL Y FINAL, PRESENTANDO LA VENTAJA LINEAL A BAJAS CONCENTRACIONES.



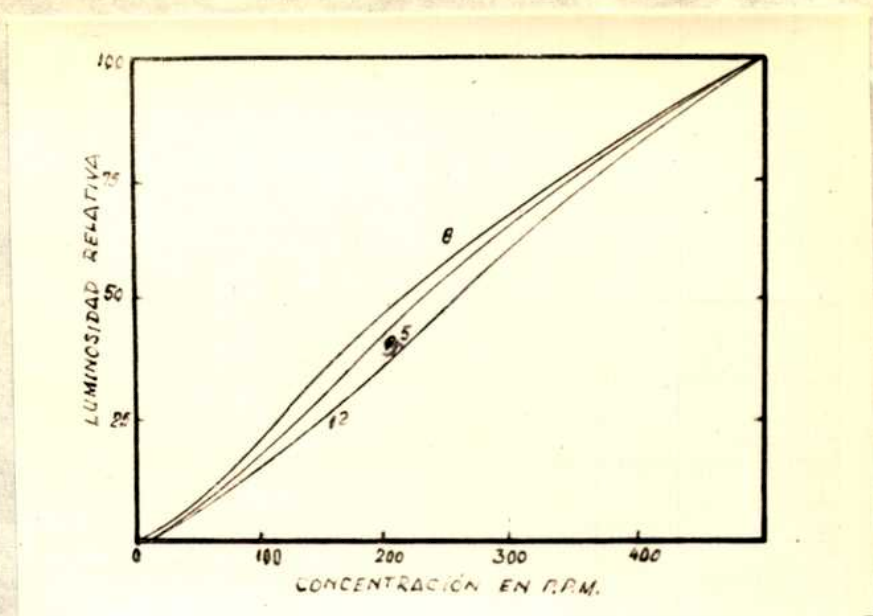


FIG. 11.- CURVAS DE CALIBRACION PARA EL  $K^+$  A  $769 \mu m$ . PRESENTACIÓN ENTRE LOS PUNTOS INICIAL Y FINAL REVELANDO LAS DIFERENCIAS DE SENSIBILIDAD. LA PRESIÓN DE GAS ES CONSTANTE; LA PRESIÓN DE OXÍGENO ESTÁ PRESENTADA EN PULGADAS DE  $H_2O$  Y DADA COMO PARÁMETRO.

LA FIGURA 11 PRESENTA LAS CURVAS PARA POTASIO, INCLUYENDO LOS EFECTOS DE COMPOSICIÓN DE LLAMA, SOBRE LA CURVATURA DEL GRÁFICO.

ESTOS EFECTOS SON ESPECIALMENTE PRONUNCIADOS EN EL CASO DEL  $K^+$ ; CON EL  $Na^+$  ES OBSERVABLE, PERO CONSIDERABLEMENTE MENOR (EN LA FORMACIÓN DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL  $Na^+$ , ENTRE LOS PUNTOS INICIAL Y FINAL, PARA VARIAS COMPOSICIONES VEMOS QUE APROXIMADAMENTE COINCIDEN).

LA FORMA INUSUAL DE LA CURVA DE  $K^+$ , ES DEBIDA A QUE EL MÁXIMO DE LUMINOSIDAD DE LA EMISIÓN DE ÉSTE, ES ENCONTRADA A BAJAS PRESIONES DE OXÍGENO PARA PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DE  $K^+$ .

ASÍ, CON UN QUEMADOR ESPECIAL, PARA 100 PPM. DE  $K^+$ , EL MÁXIMO DE INTENSIDAD SE OBTUVO A UNAS 506 PULGADAS DE OXÍGENO; PARA 200 PPM A 7 PULGADAS; PARA 300 PPM A 9 PULGADAS; 500 PPM A APROXIMADAMENTE 10 PULGADAS. EN OTRAS PALABRAS, A MENOR CONTENIDO DE  $K^+$  EN LA LLAMA SE PRODUCE EL MÁXIMO DE EXCITACIÓN. CON EL  $Na^+$  SUCEDEN LOS MISMOS EFECTOS, PERO MUCHOS MÁS DISMINUIDOS; LA PRESIÓN ÓPTIMA DEL OXÍGENO VARÍA ENTRE 9,5 PULGADAS PARA 5 PPM. Y 12 PULGADAS PARA 100 PPM.-

ES INTERESANTE NOTAR QUE SOBRE EL RANGO 1000, EL GRÁFICO DE

PRESIÓN ÓPTIMA DE OXÍGENO - LOG. CONCENTRACIÓN  $Na^+$  ES APROXIMADAMENTE LINEAL.

ESTE FENÓMENO PUEDE ENTENDERSE DE TAL MANERA QUE POR CADA CONCENTRACIÓN DE  $K^+$ , LE CORRESPONDE UNA PRESIÓN ÓPTIMA DE OXÍGENO.

SENSIBILIDAD PARA VARIOS ELEMENTOS

EN LA TABLA II SE PRESENTA UNA LISTA DE ELEMENTOS QUE PUEDEN SER EVALUADOS; CON EL NOMBRE DE CADA ELEMENTO, SE DA LA SENSIBILIDAD DE DETECCIÓN, QUE ES LA MENOR CONCENTRACIÓN REQUERIDA PARA DAR UNA LECTURA DE 0,5% DE ESCALA COMPLETA.

EN AUSENCIA DE SERIAS INTERFERENCIAS, UNA PEQUEÑA CONCENTRACIÓN TAL QUE LA BANDA PUEDE USUALMENTE SER DETECTADA Y UNIDO A LA PRESENCIA DE INTERFERENTES, TÉCNICAS CUIDADOSAS PUEDEN RENDIR MEDICIONES PRECISAS PARA UNA FRACCIÓN SENSIBLE DE DETECCIÓN.

EL LÍMITE ACCESIBLE DEPENDE, NO OBSTANTE DE LA VARIACIÓN DE SENSIBILIDAD DE LOS ATOMIZADORES Y ESPECTROFOTÓMETROS.

LAS LONGITUDES DE ONDA DE LA EMISIÓN DE LLAMA ESTÁN DADAS EN MILIMIGRONES. A CADA LONGITUD DE ONDA CORRESPONDE SU INTENSIDAD EN UNIDADES OBTENIDAS DE DIVIDIR POR 100 LA SENSIBILIDAD DETECTADA EN PPM. DE UNA LONGITUD DE ONDA DETERMINADA.

TODOS LOS VALORES DE INTENSIDADES SON APROXIMADOS, PORQUE DEPENDEN DE LA VARIACIÓN DE LAS CONDICIONES EXTERNAS, PROPIEDADES DE LA SOLUCIÓN Y AJUSTE DEL INSTRUMENTAL. ESTOS DATOS FUERON TOMADOS DE TRABAJOS DE LUNDEGARDH Y OTROS CON DISTINTAS CLASES DE LLAMA.

TABLA II ESPECTRO DE LLAMA DE ALGUNOS ELEMENTOS

ALUMINIO

NO EMITE

<u>ANTOMONIO</u>	<u>BORO. 5 PPM</u>	<u>CALCIO. 0.3 PPM</u>	<u>CRONO. 3 PPM.</u>
NO EMITE	454 2	603 100	425,4 20
	473 5	624 300	427,5 20
<u>BARIO. 1 PPM.</u>	495 10	648 100	429 20
490 - 570 INCLUYENDO	521 15	<u>CESIO. 0.1 PPM.</u>	520,6 10
520 20	548 20	456,5 1	527 10
550 20	<u>CADMIO. 500 PPM</u>	459,3 0,5	539 10
745 100	326,1 0,2	852,1 1000	544 10
830 50			559 10
873 50	<u>CALCIO. 0.3 PPM</u>	<u>CRONO. 3 PPM.</u>	564 10
<u>BORO. 5 PPM</u>	422,7 100	357,9 30	582 10
345 0,3	554 200	360,5 30	609 20
			645 30



<u>CROMO. 3 PPM.</u>	<u>MERCURIO. 50PPM.</u>	<u>NÍQUEL. 3 PPM.</u>	<u>SODIO. 0.01PPM</u>
658 20	253,6 2	380,7 3	330,2 7
850 3	<u>MANGANESO. 1PPM.</u>	385,8 6	589,0 10000
<u>COBALTO. 5 PPM.</u>	279,8 1	515 3	589,6 10000
304,4 1	403,4 100	<u>PALADIO. 50PPM.</u>	<u>ESTRONCIO. 0.5PPM</u>
350,2 20	510 10	340,5 2	407,8 10
352,7 20	541 30	363,5 2	421,6 10
412,1 1	561 70	<u>FÓSFORO</u>	460,7 200
<u>COBRE. 1PPM.</u>	<u>NÍQUEL. 3 PPM.</u>	NO EMITE	<u>TALIO. 1PPM.</u>
324,8 100	299,4 1	<u>PLATINO</u>	276,3 0,1
327,4 90	300,3 5	NO EMITE	351,9 2
512 5	303,8 2	<u>POTASIO. 0.05PPM</u>	337,6 80
<u>ORO. 50PPM.</u>	324,3 1	344,6 0,5	535,0 10
207,6 2	331,6 2	404,4 7	<u>ESTAÑO. 500PPM.</u>
397,5 0,1	337,0 7	404,7 7	320-370 INCLUYENDO
<u>hierro. 10PPM.</u>	338,1 5	766,5 3000	326,2 0,2
344,1 2	339,3 10	769,9 3000	332,0 0,2
372,0 7	341,5 15	<u>RUBIDIO. 0.1PPM</u>	452,5 0,5
373,6 10	342,4 4	420,2 3	<u>GIS.</u>
386,0 7	343,7 10	421,6 1	NO EMITE
<u>PLOMO. 300PPM.</u>	344,6 10	780 1000	
283,3 0,1	346,2 20	<u>RUTENIO. 30PPM</u>	
364,0 0,1	347,3 5	372,7 3	
368,3 0,2	348,4 2	378,6 3	
405,8 0,3	349,3 15	<u>SELENIO. 5000PPM</u>	
<u>LITIO. 0.05PPM.</u>	350,1 3	359 0,02	
460,3 0,1	351,5 20	<u>PLATA. 2PPM.</u>	
670,8 2000	352,4 30	328,1 7	
<u>MAGNESIO. 50PPM.</u>	354,9 1	338,3 50	
285,2 10	357,2 10		
370,8 10	359,8 4		
382,9 8	361,0 8		
	361,9 15		
	367,4 1		
	373,7 1		
	377,6 3		
	378,4 3		

## 2 - INTERFERENCIAS

### EFFECTOS DE INTERFERENCIAS

INTERFERENCIAS FRECUENTES SON LA MAYOR FALLA EN LA FOTOMETRÍA DE LLAMA, Y SON LO MÁS ARRIESGADO PARA LA PRECISIÓN ANALÍTICA, PORQUE ELAS PUEDEN EXISTIR IMPREVISTAMENTE.

UNOS POCOS ESTUDIOS CON EL ESPECTROFOTÓMETRO HAN SIDO REALIZADOS:



1) MECANISMOS COMO, EXTINCIÓN, SENSIBILIZACIÓN, REABSORCIÓN, E INTERFERENCIAS CON PROCESOS DE COMBUSTIÓN, RESULTAN ALTERANTES EN LA TEMPERATURA DE LA LLAMA.

PUEDEN CAUSAR ALTERACIÓN DE LA ENERGÍA EN UNA LÍNEA O BANDA, EMITIDAS POR OTRAS SUSTANCIAS EN LA LLAMA.

FUERON REALIZADAS OBSERVACIONES CONCERNIENTES CON LOS EFECTOS RESULTANTES DE DISPARIDADES ENTRE LA COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA Y STANDARDS COMPARATIVOS, ENCONTRÁNDOSE QUE LAS CONDICIONES DEL INSTRUMENTAL PUEDEN SER SUFICIENTEMENTE UNIFORMES DURANTE EL CORTO TIEMPO REQUERIDO PARA UNA SERIE DE OBSERVACIONES NECESARIAS, SIENDO LAS FLUCTUACIONES PRÁCTICAMENTE DESPRECIABLES.

MUCHOS EFECTOS SON ATRIBUIBLES A INTERFERENCIAS DIRECTAS DE UNA SUSTANCIA EN EMISIÓN DE INTENSIDADES DE OTRA.

EL  $Ca^{+}$  TIENE UNA BANDA DE EMISIÓN MUY CERCA A LA MEJOR LÍNEA DEL  $Na^{+}$  (589m). CON UNA GRAN CANTIDAD DE  $Ca^{+}$  PRESENTE, EL  $Na^{+}$  RESULTA ALTO, PORQUE UNA CANTIDAD EQUIVALENTE A LA BANDA DE  $Ca^{+}$  CONTRIBUYE EN LA RADIACIÓN TOTAL QUE PASA ATRAVÉS DE LA RANURA CUANDO EL MONOCROMADOR ES PUESTO EN 589m.

ESTE TIPO DE INTERFERENCIA PUEDE SER REDUCIDO USANDO UNA ABERTURA MÍNIMA EN EL ESPECTROFOTÓMETRO, PERO NO PUEDE ELIMINARSE POR COMPLETO.

MUCHAS VECES CUANDO LAS MAGNITUDES DE LAS INTERFERENCIAS SON POCO IMPORTANTES, SUS EFECTOS PUEDEN SER REDUCIDOS POR MERA DILUCIÓN DE LA SOLUCIÓN A UN PUNTO TALDONDE OTROS MOTIVOS DE ERRORES, TALES COMO LA INTENSIDAD DE LLAMA LLEGAN A SER DE IGUAL IMPORTANCIA.

DONDE ES PRUDENCIAL DETERMINARLOS, POR NO SER DESPRECIABLES, SON REDUCIDOS O FÁCILMENTE COMPENSADOS POR DETERMINACIONES DE LA CONCENTRACIÓN DE LAS SUSTANCIAS INTERFERENTES, LO QUE PERMITE COMPUTARLOS POR PREPARACIÓN DE UN STANDARD DE COMPARACIÓN REPRESENTATIVO.

CUANDO SE TRABAJA EN MUESTRAS QUE NO SON DE RUTINA Y SE SOSPECHA LA EXISTENCIA DE EFECTOS DE INTERFERENCIA, SE PROCEDE A REALIZAR UNA INVESTIGACIÓN POR COMPARACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL ELEMENTO EN CUESTIÓN, EN LA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE LA MUESTRA Y EN UNA PORCIÓN DILUIDA IGUAL A LA MITAD DE LA CONCENTRACIÓN ORIGINAL, USANDO UN PAR ADECUADO DE STANDARDS CUYA

RELACION DE CONCENTRACIONES SEA 2:1.-

EN AUSENCIA DE INTERFERENTES, EL SEGUNDO VALOR DEBE SER IGUAL EXACTAMENTE, A LA MITAD DEL PRIMERO. SI ESTE NO ES EL CASO, EN PRIMERA APROXIMACION, PARA LA LECTURA CORRECTA EN LA SEGUNDA MUESTRA, DEBE SER DOS VECES LA SEGUNDA LECTURA MENOS LA MITAD DE LA PRIMERA. ULTERIORES DILUCIONES, PUEDEN MEJORAR LA SEGURIDAD DE LAS INTERFERENCIAS ESTIMADAS.

UN EJEMPLO HIPOTETICO DEL PROCEDIMIENTO SEGUIDO ES EL SIGUIENTE:

LA SOLUCION I CONTIENE 100 PPM. DE METAL A Y 100 PPM. DE METAL B, EL CUAL A ESA CONCENTRACION AUMENTA LA INTENSIDAD DE EMISION DE A EN UN 10%. IMAGINANDO QUE LA INTENSIDAD DE EMISION DE A ES DIRECTAMENTE PROPORCIONAL A SU CONCENTRACION EN ESA EXTENSION, Y QUE EL INCREMENTO DE EMISION DE A DEBIDO A LA PRESENCIA DE B ES PROPORCIONAL AL PRODUCTO DE SUS CONCENTRACIONES, EL CUAL AGUSA APROXIMADAMENTE UN VALOR VERDADERO.

LA SOLUCION II, ES LA STANDARD, CONTIENE 100PPM. DE A SOLAMENTE. COMPARANDO I Y II EN EL FOTOMETRO DE LLAMA, I APARECE CONTENIENDO 110PPM. DE A. LUEGO CON PROPÓSITO DE DETECTAR INTERFERENCIAS SE DILUYEN I Y II CON IGUAL VOLUMEN DE SOLVENTE, FORMANDO LA SOLUCION III (50PPM. DE A Y 50PPM. DE B) Y LA SOLUCION IV (50PPM. DE A).-

A 50PPM. B REALZA LA EMISION DE A EN SOLO 5%; POR LO TANTO, LA SOLUCION III COMPARADA CON LA SOLUCION IV APARECE CONTENIENDO 5% MÁS QUE 50PPM. ES DECIR 52,5PPM.. EL HECHO QUE 52,5 PPM. ES MENOR QUE LA MITAD DE 110PPM., INDICA QUE HAY INTERFERENTES PRESENTES.

PARA ARRIBAR A UN VALOR CORRECTO DE LA CONCENTRACION DE A EN LA SOLUCION III SE TOMA:

$$2 \times 52,5 - \left(\frac{1}{2} \times 110\right)$$

CUYO VALOR ES 50.

PORQUE LA SUPOSICION DIRIGIDA A LOS INTERFERENTES FUE VERDADERA EN ESTE CASO TÍPICO, EL RESULTADO ES EXACTAMENTE CORRECTO.

EL SIGUIENTE CASO COMPRENDE UNA INTERFERENCIA COMUN DE  $Na^+$  CON  $Ca^{++}$ .-

SOLUCIÓN	NA <sup>+</sup> PPM.	CA <sup>++</sup> PPM.	CA <sup>++</sup> LEÍDO	CA <sup>++</sup> APARENTE
I	100	10	48,2	9,64
II	0	10	50,0	STANDARD
III	50	5	24,6	4,92
IV	0	5	25,0	STANDARD

AFORTUNADAMENTE, LA LUZ DEL CA<sup>++</sup> ES PROPORCIONAL EXACTAMENTE A SU CONCENTRACIÓN, PERO EL NA<sup>+</sup> EJERCE UN TIPO COMPLEJO DE INTERFERENCIA SOBRE EL CA<sup>++</sup>. SIN EMBARGO, EL HECHO QUE LA MUESTRA DILUIDA APAREZCA CONTENIENDO MÁS QUE LA MITAD DEL CA<sup>++</sup> DE LA MUESTRA SIN DILUIR INDUCE A ERROR; POR CONSIGUIENTE DEBEMOS APLICAR LA RELACIÓN CON EL FIN DE ENCONTRAR UNA PRIMERA APROXIMACIÓN:

$$2 \times 4,92 - (\frac{1}{2} \times 9,64) ; 5,02$$

Y EN LA MUESTRA ORIGINAL, EN AUSENCIA DE OTRA INFORMACIÓN SE PRESUME QUE CONTIENE 10,04PPM. DE CA<sup>++</sup>.-

EL VALOR CORRECTO, SI ES REQUERIDO CON GRAN PRECISIÓN PUEDE SER OBTENIDO EN TAL CASO POR MEDICIÓN DEL NA Y LUEGO EMPLEANDO UN STANDARD CONTENIENDO LA CANTIDAD DE NA HALLADO EN LA MUESTRA.

EN LAS SOLUCIONES COMPARATIVAS DEBEN EMPLEARSE LOS MISMOS ANIONES, EN VIRTUD DE LAS DIFERENCIAS EN SUS EMISIONES.

SI UNA CANTIDAD APRECIABLE DE ÁCIDOS O SALES ESTÁN PRESENTES EN LA DETERMINACIÓN DE NA CON LECTURA DIRECTA, E INSTRUMENTO DE PULVERIZACIÓN, LA RADIACIÓN DEBIDA AL NA<sup>+</sup> ES GRANDEMENTE REDUCIDA. FUÉ DEMOSTRADO POR EGGERTSEN, WYLD Y LYKKE, QUE LA INTERFERENCIA DE ANIONES EN ESTE TIPO DE INSTRUMENTO ES DEBIDO AL EFECTO DE ÁCIDOS O SALES EN LA EVAPORACIÓN DE LAS GOTAS DE SOLVENTE EN LA CÁMARA DE PULVERIZACIÓN. ESTO AFECTA LA CANTIDAD DE MUESTRA QUE LLEGA A LA LLAMA.

LA FIGURA 12 PRESENTA EL EFECTO DE VARIOS ÁCIDOS EN LA DETERMINACIÓN DE NA<sup>+</sup>, CON EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA, EMPLEANDO UNA SOLUCIÓN DE 5PPM. DE NA<sup>+</sup>.-



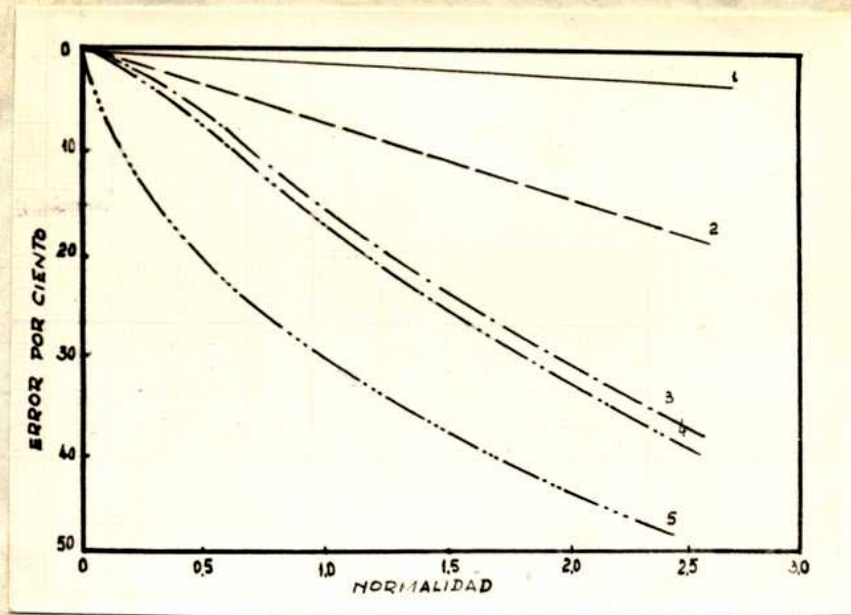


FIG. 12.- ERRORES EN LA DETERMINACIÓN DE  $\text{Na}^+$  QUE RESULTAN POR LA PRESENCIA DE SALES Y ÁCIDOS.

1.-  $\text{NO}_3\text{H}$  ; 2.-  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ; 3.-  $\text{HCl}$  ; 4.-  $\text{ClO}_4\text{H}$  ; 5.-  $\text{PO}_4\text{H}_2^+$

Los  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  VARIAN LA EMISIÓN DEL  $\text{Ca}^{++}$ . EN EL CASO DE LOS  $\text{PO}_4^{3-}$  Y  $\text{SO}_4^{2-}$  SE FORMAN PIRONONES QUE EN GRAN CANTIDAD SON LOS RESPONSABLES DE LAS ANOMALÍAS EN LA EMISIÓN DE  $\text{Ca}^{++}$ .-

Los  $\text{PO}_4^{3-}$  SOLOS Y LOS  $\text{SO}_4^{2-}$  DISMINUYEN LA EMISIÓN DEL  $\text{Ca}^{++}$ , EN CAMBIO LOS  $\text{ClO}_4^-$  SOLOS AUMENTAN LA EMISIÓN DEL  $\text{Ca}^{++}$ .-

MEZCLAS DE  $\text{ClO}_4^-$  Y  $\text{PO}_4^{3-}$  Ó  $\text{ClO}_4^-$  Y  $\text{SO}_4^{2-}$  DISMINUYEN LA EMISIÓN DEL  $\text{Ca}^{++}$  EN UN VALOR INFERIOR AL OBTENIDO CON  $\text{ClO}_4^-$  SOLAMENTE.

CUANDO LOS  $\text{PO}_4^{3-}$  Ó  $\text{SO}_4^{2-}$  SON EQUIVALENTES O MAYORES QUE LOS  $\text{ClO}_4^-$ , LA EMISIÓN DEL  $\text{Ca}^{++}$  ES LA MISMA QUE SI SE TUVIERA  $\text{Ca}^{++}$  Y  $\text{PO}_4^{3-}$  Ó  $\text{Ca}^{++}$  Y  $\text{SO}_4^{2-}$  SOLOS.

CATIONES EXTRAÑOS LOS HAY QUE PRODUCEN RADIACIONES HETEROCROMÁTICAS Y NO TIENEN EFECTOS EN LA RADIACIÓN MONOCROMÁTICA MEDIDA.

LAS INTERFERENCIAS DE CIERTOS ANIONES ESTÁN ATRIBUÍDAS A LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS QUE POSEEN ALTOS PUNTOS DE EBULLUCIÓN Y FUSIÓN.

2) ENERGÍAS A OTRAS LONGITUDES DE ONDA A QUE INTENTAN SER MEDIDAS, PUEDEN ALCANZAR EL FOTODETECTOR.

EL MONOCROMADOR DEBE SER CAPAZ DE EXCLUIR LA EMISIÓN A LONGITUDES DE ONDA ADYACENTES O DEJANAS, A LA BANDA SELECCIONADA, POR SUSTANCIAS INCONTROLADAS EN LA COMPARACIÓN STANDARD.



ESTE PROBLEMA ES SIMPLIFICADO SI EL EQUIPO DE FOTOMEDICIÓN ES SUFICIENTEMENTE SENSIBLE PARA PERMITIR USAR EL MONOCROMADOR CON UNA ABERTURA DE RANURA PRÓXIMA A LA CUAL LA RESOLUCIÓN ES LIMITADA SOLAMENTE POR EL PATRÓN ÓPTICO (DEL MONOCROMADOR).

EN UN MONOCROMADOR IDEAL, ESTE LÍMITE ES PROPORCIONAL A LA DISPERSIÓN DEL ELEMENTO DISPERSO Y ESTÁ FIJADO POR LOS EFECTOS DE DIFRACCIÓN DE LA RANURA.

EN LA FOTOMETRÍA DE LLAMA DEBE OBTENERSE UNA ALTA SENSIBILIDAD FOTODETECTIVA, PARA COMPARARLA CON LA ABSORCIÓN FOTOMÉTRICA, PORQUE LA LÍNEA DE EMISIÓN ES CONFIADA PRÁCTICAMENTE A UNA SOLA LONGITUD DE ONDA.

LOS TRABAJOS A ALTAS DILUCIONES Y ALTAS TEMPERATURAS DE LLAMA QUE SE ENCUENTRAN ASOCIADOS A INTENSAS RADIACIONES SON CONVENIENTES EN PROBLEMAS DE INTERFERENCIAS.

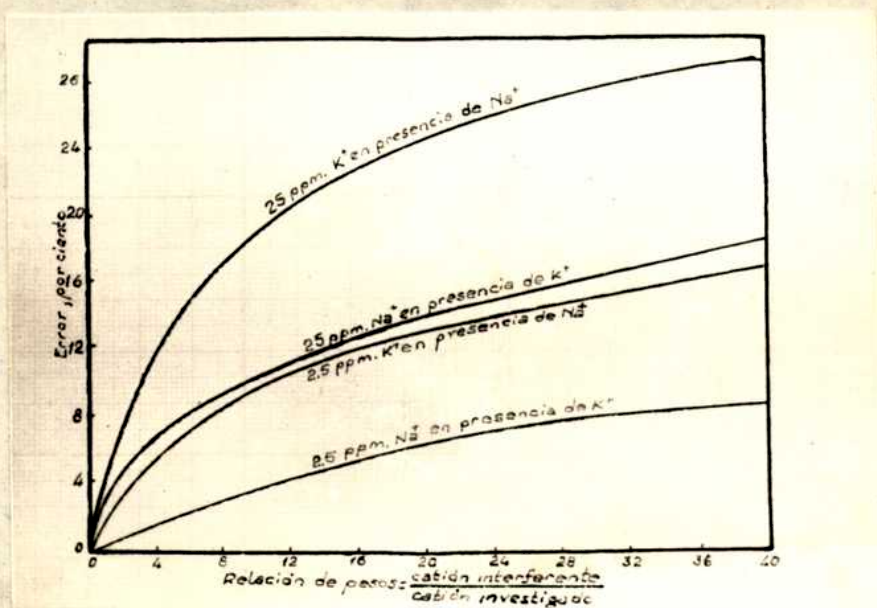


FIG. 13.-INTERFERENCIA DE UN ELEMENTO ALCALINO EN LA DETERMINACIÓN DEL OTRO, CON ESPECTROFOMETRO DE LLAMA BECKMAN.



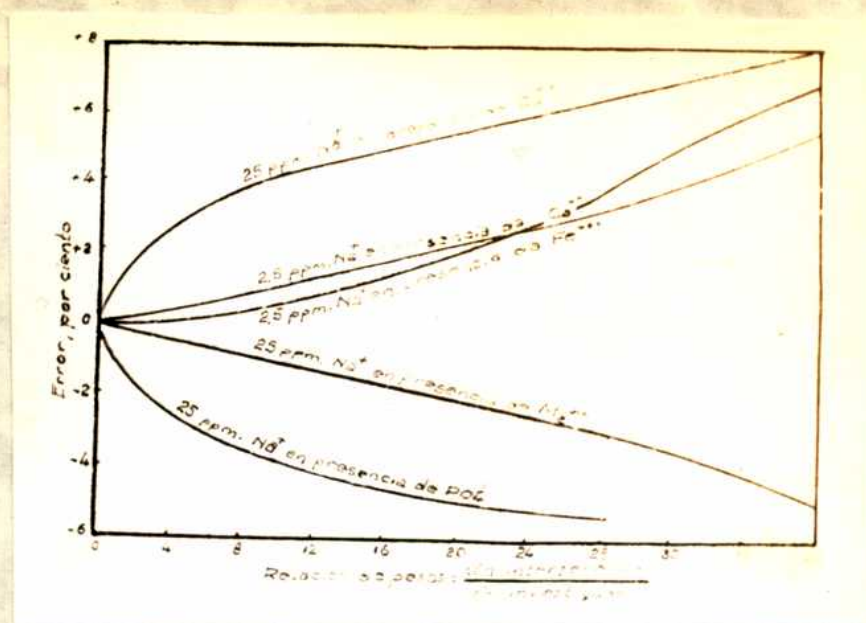


FIG. 14.- INTERFERENCIAS DE CIERTOS ELEMENTOS EN LA DETERMINACIÓN DE  $\text{Na}^+$ , CON EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA BECKMAN.

3) INTERFERENCIAS DIRECTAS POR RADIACIÓN, PUEDEN OCURRIR CUANDO UNA DESEADA LÍNEA DESCENDE DE NIVEL DENTRO DE UNA BANDA MOLECULAR DE EMISIÓN.

CUANDO LA EMISIÓN DE BANDA ES REALMENTE SUPERIOR, LA INTERFERENCIA NO PUEDE OBSERVARSE POR AUMENTO DEL PODER DE RESOLUCIÓN. SIN EMBARGO, LA VERSATILIDAD DEL INSTRUMENTO PROPORCIONA A MENUDO UNA SOLUCIÓN FÁCIL.

LA PRESENCIA DE  $\text{Li}^+$  Ó  $\text{K}^+$  CUANDO EL  $\text{Na}^+$  ES DETERMINADO AUMENTA LA RADIACIÓN DEL  $\text{Na}^+$ , AUNQUE EL  $\text{K}^+$  Y EL  $\text{Li}^+$  POR SI MISMOS NO CONTRIBUYEN EN LA RADIACIÓN A ESA LONGITUD DE ONDA. EL  $\text{Na}^+$  Y EL  $\text{Li}^+$  PRODUCEN EFECTOS SIMILARES EN LA DETERMINACIÓN DEL  $\text{K}^+$ .--

ESTE TIPO DE INTERFERENCIA SE CREE DEBIDO A LA IONIZACIÓN DE UN ELEMENTO SOBRE OTRO, EN LA LLAMA.

CON EL  $\text{Na}^+$  SE CREE QUE LA RADIACIÓN DE LA LLAMA ES A 589  $\mu\text{m}$ . CUANDO SOLO Y NO IONIZADO; Y EL  $\text{K}^+$  SE CREE QUE REPRIME LA IONIZACIÓN DEL  $\text{Na}^+$ , ESTO PRODUCE UN AGRECENTAMIENTO DE SU RADIACIÓN. LA MAGNITUD DE ESTE EFECTO, SIN EMBARGO, NO ES PROPORCIONAL A LA CONCENTRACIÓN DEL ELEMENTO INTERFERENTE. POR EJEMPLO, EN LA DETERMINACIÓN DE  $\text{Na}^+$ , SI HAY ALGO DE  $\text{K}^+$  PRESENTE, LA ADICIÓN DE MÁS  $\text{K}^+$  TIENE MENOS EFECTO QUE SI LA MISMA CANTIDAD DE  $\text{K}^+$  ES AGRREGADA A UNA SOLUCIÓN DE  $\text{Na}$  PURA.

DE ESTE MODO SI SE DESEA DETERMINAR  $\text{Na}^+$  Y NO SE CONOCE LA



CONCENTRACIÓN DE  $K^+$ , DEBE AGREGARSE UNA GRAN CANTIDAD DE  $K^+$  A LA MUESTRA Y AL STANDARD Y EN ESTA FORMA SE DISMINUYEN LOS EFECTOS DEL  $K^+$  ORIGINARIAMENTE PRESENTE EN LA MUESTRA. ESTO ES LO QUE SE CONOCE COMO ACCIÓN BUFFER, POR SU ANALOGÍA CON LOS BUFFER ÁCIDO-BASE. HA SIDO BIEN DEMOSTRADO QUE EL  $Li^+$  HACE BUFFER EL EFECTO DE  $Na^+$  EN EL  $K^+$  Ó EL DEL  $K^+$  EN EL  $Na^+$ .-

LA FIGURA 15 MUESTRA EL USO DEL CILI COMO BUFFER PARA LA INTERFERENCIA DE  $K^+$  EN LA DETERMINACIÓN DE  $Na^+$ , CON EL ESPECTROFOTÓMETRO BECKMAN.

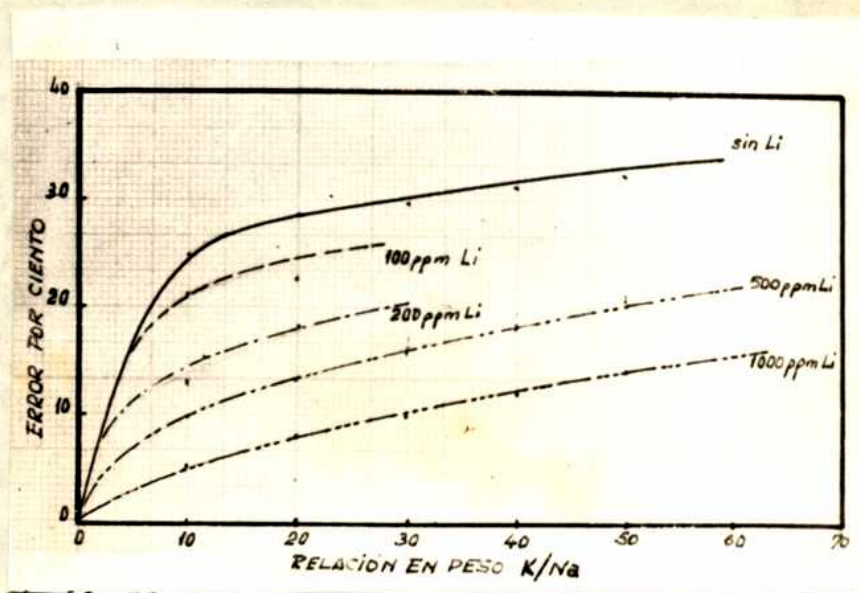


FIG. 15.- EFECTO BUFFER DEL CILI EN LA INTERFERENCIA DE  $K^+$  EN LA DETERMINACIÓN DE  $Na^+$ . SOBRE UNA SOLUCIÓN DE 8PPM. DE  $Na^+$ .-

LA FIGURA 16 MUESTRA EL EFECTO DEL MISMO BUFFER SOBRE LA INTERFERENCIA DE  $Na^+$  EN LA DETERMINACIÓN DE  $K^+$ .-

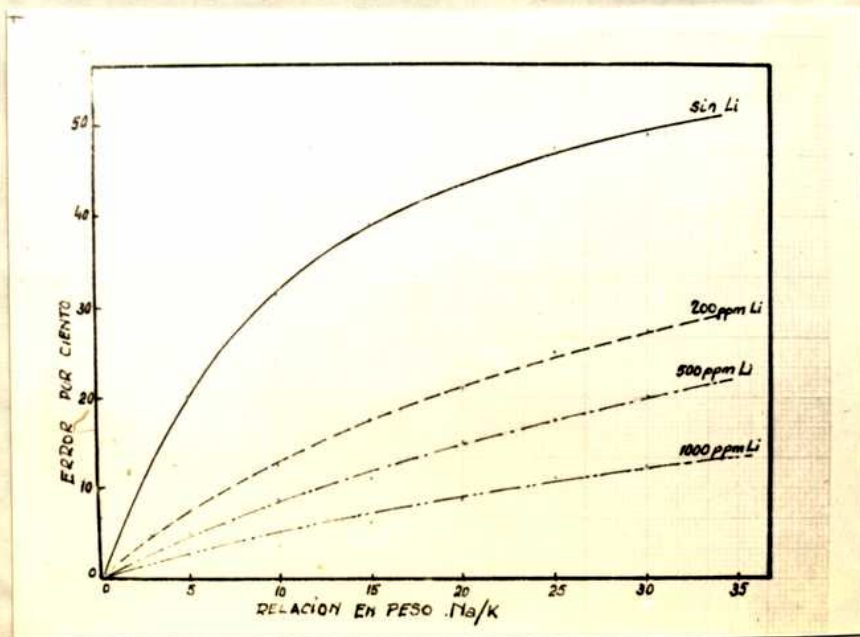


FIG. 16.- EFECTO DEL CILI COMO BUFFER EN LA INTERFERENCIA DEL  $Na^+$  EN LA DETERMINACIÓN DE  $K^+$ . SOBRE UNA SOLUCIÓN DE 15PPM. DE  $K^+$ .-

OTRO EJEMPLO; UNA MUESTRA CONTENIENDO  $\text{Ba}^{++}$  Y  $\text{La}^+$ . EL  $\text{Ba}^{++}$  EMITE DESDE  $515\mu\text{m}$  A  $550\mu\text{m}$  QUE SON CONVENIENTES PARA SU DETERMINACIÓN PERO NO EN PRESENCIA DE  $\text{La}^+$  (ÓXIDO) CUYAS BANDAS INTERFIEREN. RECÍPROCAMENTE, LAS BANDAS DEL  $\text{Ba}^{++}$  INTERFIEREN CON LAS DEL  $\text{La}^+$  A  $563\mu\text{m}$ . AQUÍ LA SOLUCIÓN ESTÁ EN SELECCIONAR OTRA REGIÓN ESPECTRAL DONDE NO OCURRAN LAS INTERFERENCIAS MUTUAS. EL  $\text{La}^+$  TIENE UN MÁXIMO A  $798\mu\text{m}$ . Y LAS EMISIONES DEL  $\text{Ba}^{++}$  A  $830\mu\text{m}$ . Ó  $873\mu\text{m}$ . ESTÁN MENOS SUJETAS A INTERFERENCIAS MUTUAS Y ADEMÁS SON MÁS SENSIBLES. IGUALMENTE SI NO PUEDEN SER EVITADAS, ES USUAL ENCONTRAR LOS MULTICOMPONENTES POR MÉTODOS SIMILARES AL USADO, POR ABSORCIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA EN EL INFRARROJO, DONDE LA INTERFERENCIA ES MEJOR DOMINADA.

4) LA INTENSIDAD DE LA LÍNEA DE EMISIÓN PUEDE SER CAUSA DIRECTA DE INTERFERENCIAS. ALGUNAS VECES UNA MUY BRILLANTE EMISIÓN ATÓMICA PUEDE INTERFERIR EN LA MEDICIÓN DE UNA LÍNEA APROXIMA, EN TODO CASO A TRAVÉS DE LA AMPLIACIÓN DOPPLER O POR CAUSAS DE RADIACIONES DISPERSAS, TIENDE A CONCENTRARSE PRÓXIMA A LA IMAGEN LINEAL.

UN EJEMPLO ES ENCONTRADO EN LA DETERMINACIÓN DE  $\text{Bo}^{+++}$  EN BÓRAX; LA BANDA DEL  $\text{Bo}^{+++}$  A  $548\mu\text{m}$ . NO PUEDE SER USADA DEBIDO AL GRAN BRILLO DE LA LÍNEA D DEL  $\text{Na}^+$ , EN SOLUCIONES SUFICIENTEMENTE CONCENTRADAS. LAS BANDAS DEL  $\text{Bo}^{+++}$  A  $521\mu\text{m}$ . Y  $495\mu\text{m}$ . POR ESTAR UBICADAS LEJOS DE LA LUMINOSIDAD DEL  $\text{Na}^+$  Y AUNQUE MÁS DÉBILES QUE LA BANDA A  $548\mu\text{m}$ . SON SUFICIENTEMENTE BRILLANTES PARA LA DETERMINACIÓN PRECISA DEL  $\text{Bo}^{+++}$ :-

ESTOS PROCEDIMIENTOS PARA EVITAR ERRORES DE INTERFERENCIA POR SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA, LIBRE DE INTERFERENCIA, ACENTÚA LA INADECUABILIDAD DE LOS FOTÓMETROS DE FILTROS QUE SON LIMITADOS A POCOS, FIJOS Y AMPLIOS PASOS ENTRE BANDAS.

LA HABILIDAD PARA SELECCIONAR UNA DESEADA Y ESTRECHA BANDA DE LONGITUD DE ONDA SOBRE UNA AMPLIA EXTENSIÓN ES SUMAMENTE IMPORTANTE.

UNA GRAN PROPORCIÓN DE LONGITUDES DE PROVECHO SON CORTAS, COMO SER  $400\mu\text{m}$ . LAS CERCANAS AL INFRARROJO SON PARTICULARMENTE USADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES TALES COMO  $\text{Rb}^+$ ;  $\text{Cs}^+$ ;  $\text{Ba}^{++}$ ;  $\text{La}^+$ ; Y  $\text{Sr}^{++}$ .

5) UN AUMENTO GENERAL DEL ESPECTRO DE LLAMA A CUALQUIER LONGITUD



GITUD DE ONDA PUEDE OCURRIR Y ES COMÚN EN LOS MATERIALES QUE CONTIENEN  $\text{Na}^+$  Y  $\text{K}^+$ .

ESOS EFECTOS PUEDEN SER DE TAL MAGNITUD QUE REQUIERE UN ESTUDIO PRELIMINAR CUIDADOSO, EN EL CASO QUE PEQUEÑAS CANTIDADES DE UN ELEMENTO DEBEN SER DETERMINADAS EN PRESENCIA DE CANTIDADES CONSIDERABLES DE METALES ALCALINOS Y SU DILUCIÓN LLEVADA A LÍMITES PRÁCTICOS. HASTA EL  $\text{Mg}^{++}$  A  $285\text{m}\mu$ , ESTÁ SUJETO A ESAS INFLUENCIAS POR EL  $\text{Na}^+$ ; UNA CONCENTRACIÓN DE  $\text{Na}^+$  DE 0,1% AUMENTA LA LUZ A  $285\text{m}\mu$ , EN UNA CANTIDAD EQUIVALENTE A 10 O 20 PPM. BAJO CONDICIONES QUE EN AUSENCIA DE  $\text{Na}$  PERMITEN HABER LECTURAS DE 1 PPM. O MENOS.

SIMILARMENTE, LA DETERMINACIÓN DEL  $\text{Ca}^{++}$  EN PRESENCIA DE 100PPM. Ó MÁS DE  $\text{Na}^+$  NECESITA MEJORAS POR LAS GRANDES CORRECCIONES EN LA VARIACIÓN Y DISPERSIÓN DE LA LUZ PROPIA DEL  $\text{Ca}^{++}$ .

MUCHO  $\text{K}^+$  EN UNA MUESTRA TAMBIÉN PRODUCE DIFICULTADES EN LA VECINDAD DE LAS LÍNEAS DE EMISIÓN DEL  $\text{Li}^+$  Ó  $\text{Rb}^+$ , SE REVELA EN LA PRESENCIA DE UNA EMISIÓN ACTUAL JUNTO AL METAL INVESTIGADO.

6) ALTERACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE PULVERIZACIÓN POR CONSTITUYENTES INCONTROLADOS O POR CONDICIONES (ESPECIALMENTE LA TEMPERATURA) QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES HIDRODINÁMICAS DEL ATOMIZADOR, ES UNA INTERPRETACIÓN COMÚN Y FRECUENTEMENTE LA CAUSA DE LA INTERFERENCIA ESTÁ MAL INTERPRETADA, SON DE PRIMORDIAL IMPORTANCIA LA VISCOSIDAD Y LA TENSIÓN SUPERFICIAL PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PROPORCIÓN DE MUESTRA A INTRODUCIR EN LA LLAMA POR UN DETERMINADO PULVERIZADOR.

LAS MUESTRAS QUE CONTIENEN  $\text{Na}^+$  Ó  $\text{K}^+$  Y ALGÚN AGENTE ADICIONAL QUE AUMENTA CONSIDERABLEMENTE LA VISCOSIDAD DE LA MUESTRA, TIENDEN A DAR LECTURAS MÁS BAJAS QUE LAS OBTENIDAS DE LAS SOLUCIONES DE  $\text{Na}^+$  Y  $\text{K}^+$  DE VISCOSIDAD NORMAL.

ALTAS VISCOSIDADES DISMINUYEN EL VALOR DE ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA.

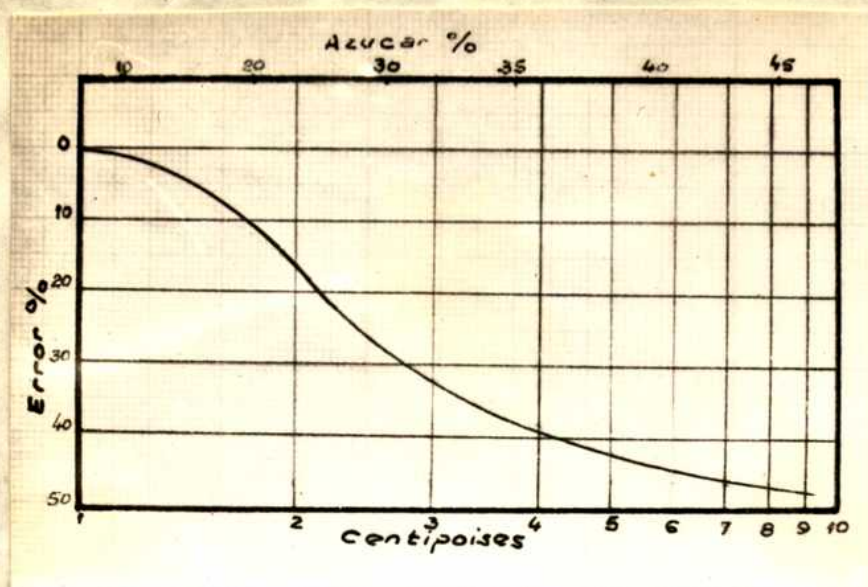


Fig. 17.- EFECTOS DE LA VISCOSIDAD.

LA FIGURA 17 PRESENTA LOS EFECTOS DE LA VISCOSIDAD. AGREGANDO AZÚCAR A LA MUESTRA, LA VISCOSIDAD AUMENTA Y POR ENDE TAMBIÉN EL ERROR.

ES PROBABLE QUE LAS VARIACIONES EN LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE SOLUCIONES PUEDE DAR UN AUMENTO PARA ALGUNOS CAMBIOS EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS SOLUCIONES ATOMIZADAS EN EL FOTÓMETRO DE LLAMA Y DE ENTRADA DAR UN AUMENTO O DISMINUCIÓN EN LA LUZ EMITIDA.

UNA EXPLICACIÓN NO MUY SATISFACTORIA ES EL CONOCIDO HECHO QUE UN FACTOR TIEMPO ES INCLUIDO EN LA DISMINUCIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL, DE LAS SUPERFICIES RECIENTE FORMADAS CUANDO SE EMPLEA UN AGENTE ACTIVO PARA DISMINUIR LA TENSIÓN.

SOBRE LOS FACTORES QUE EXPLICAN EL FRACASO DE LOS AGENTES TENSO-ACTIVOS PARA ALTERAR LAS CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN ATOMIZADA, QUEDAN EN CUESTIÓN, SI LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE UNA SOLUCIÓN INTRODUCE UN EFECTO SOBRE LA EMISIÓN DE LUZ. POR EJEMPLO, EL AUMENTO EN LA CANTIDAD DE LUZ EMITIDA POR UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE ALCOHOL PUEDE SER EN PARTE DEBIDA A LA ALTERACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA SOLUCIÓN.

7) LA PRESENCIA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS, PRODUCE EFECTOS SIMILARES A LAS SALES Y ÁCIDOS; LOS EFECTOS CUANTITATIVOS SON DEL MISMO ORDEN DE MAGNITUD.

LAS FIGURAS 18 Y 19 PRESENTAN LOS EFECTOS PRODUCIDOS POR



DOS MOLÉCULAS ORGÁNICAS. LA UREA PROCEDE DE UNA MANERA SIMILAR A LOS ÁCIDOS Y SALES. EL METANOL SIN EMBARGO OBRA DE UNA MANERA DISTINTA QUE LA SUSTANCIA ANTERIOR, PUES AUMENTA LA LUZ EMITIDA POR LA LLAMA.

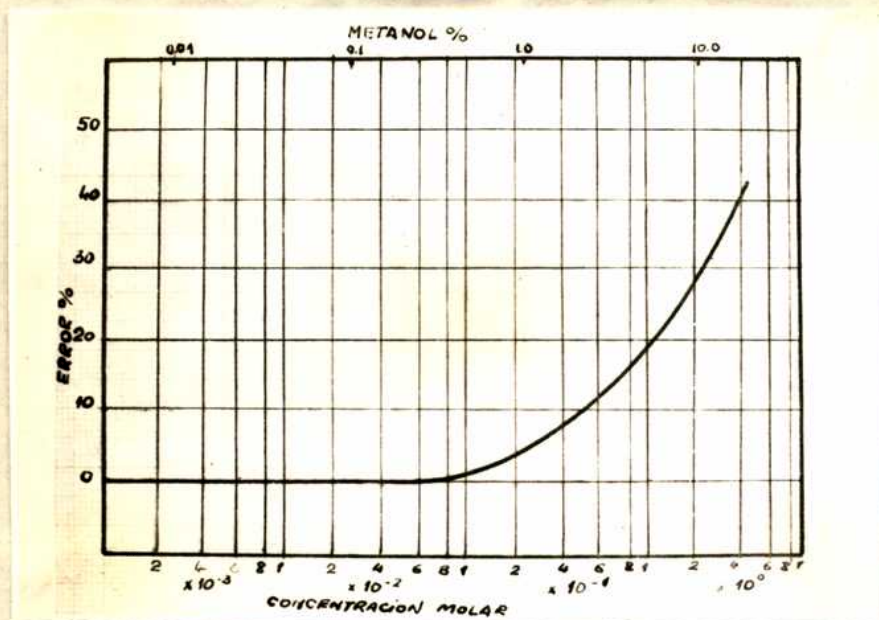
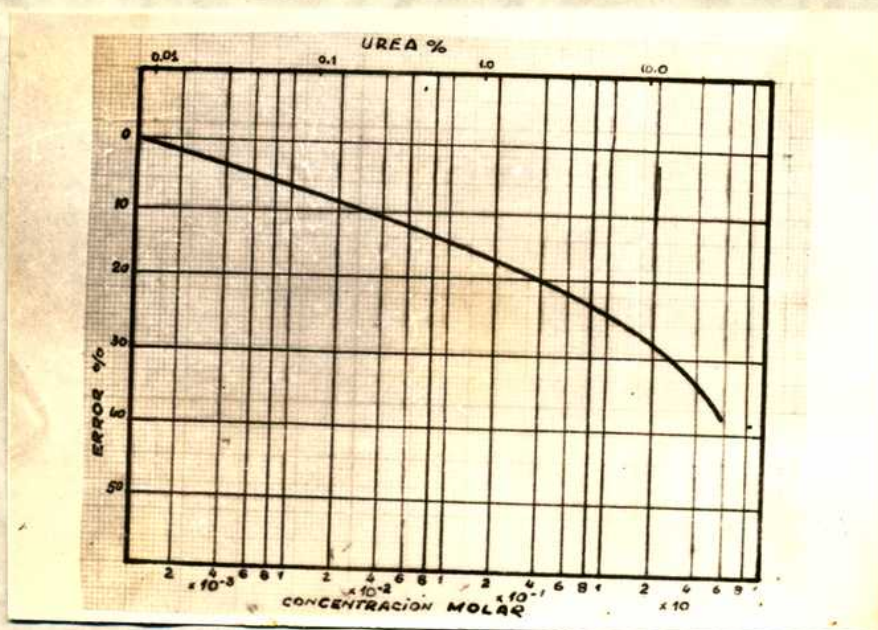


FIG. 18 Y 19.- EFECTOS PRODUCIDOS POR MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

8) EL EFECTO DE DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DEL GAS QUE NORMALMENTE SE USA EN LA OPERACIÓN ES INMEDIATAMENTE NOTADO EN LA FIGURA 20. SE OBSERVA QUE ESTA PUEDE BAJAR LA CANTIDAD DE ELEMENTO DETERMINADO EN UNA MUESTRA.



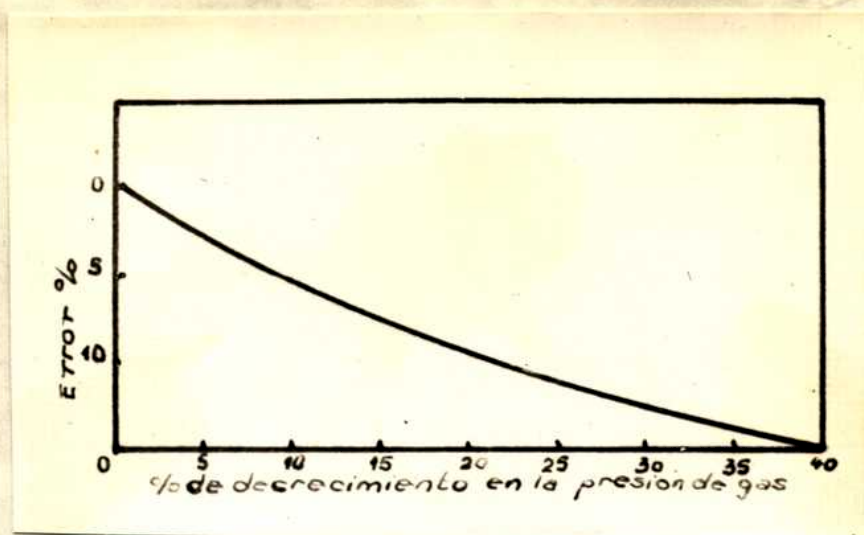


FIG. 20.- EFECTOS PRODUCIDOS POR LA DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN.

9) LAS VARIACIONES DE LAS LECTURAS DE UN FOTÓMETRO DE LLAMA SON MUCHO MÁS DEPENDIENTES DE LAS FLUCTUACIONES DE LA PRESIÓN DEL AIRE QUE DE LOS CAMBIOS DE LA PRESIÓN DEL GAS. LA FIGURA 21 ASÍ LO DEMUESTRA.

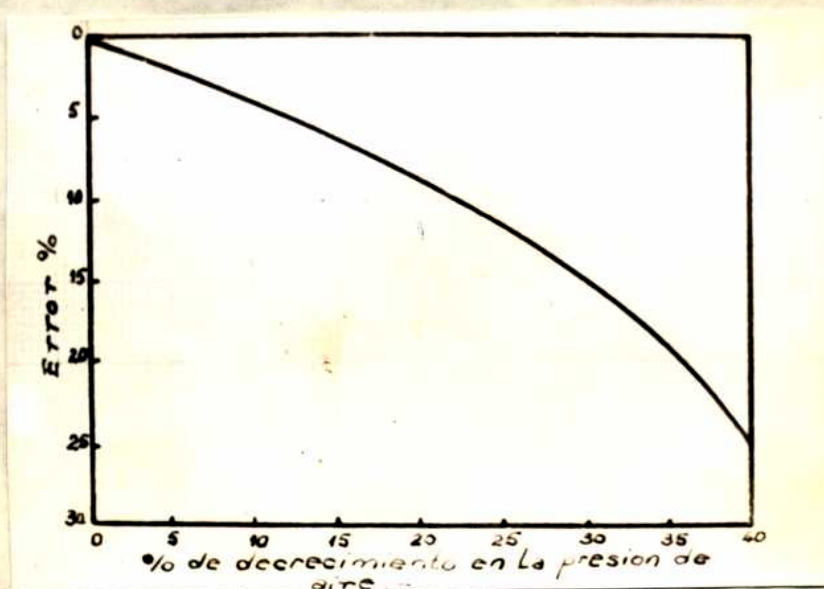


FIG. 21.- EFECTOS DE VARIACIÓN DE LA PRESIÓN DEL AIRE.

### 3 - TECNICAS

FRENTE A UN MATERIAL QUE PUEDE ANALIZARSE,  $Na^+$  Y  $K^+$  POR EL FOTÓMETRO DE LLAMA, SUS CONSTITUYENTES DEBEN ESTAR EN SOLUCIÓN. LA PARCIAL INSOLUBILIDAD, REQUIERE MÉTODOS DE DISGREGACIÓN. LA

MAYORÍA DE LOS INVESTIGADORES DE PROCESOS FOTOMÉTRICOS TIENEN USADOS VARIAS MODIFICACIONES DEL CONOCIDO MÉTODO DE DISREGACIÓN DE J. LAWRENCE SMITH, QUE PROCEDE A DESCOMPONER LA MUESTRA Y LUEGO EXTRAER EL MATERIAL FUNDIDO CON  $H_2O$ . EL EXTRACTO AGUOSO CONTIENE A LOS ALCALINOS Y VARIADA CANTIDAD DE CA, PROVENIENTE EN SU MAYOR PARTE DEL  $CO_3CA$ . UTILIZADO EN LA FUSIÓN. LAS CANTIDADES VARIAN CON EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN DEL MATERIAL FUNDIDO.-

OTROS INVESTIGADORES HAY, QUE UTILIZAN, PARA MUCHAS GLASES DE MINERALES, SILICATOS Y VIDRIOS, LA DISREGACIÓN POR EL MÉTODO DE BERZELIUS ( $HF + SO_4 H_2$ ) O ALGUNAS DE SUS MODIFICACIONES ( $HF + CL O_4H$ ).

ALGUNAS TÉCNICAS DE FOTOMETRÍA DE LLAMA NECESITAN O INVOLUCRAN GRAN SEPARACIONES PRELIMINARES DE LOS ELEMENTOS INTERFERENTES, OTRAS TÉCNICAS SON LAS LLAMADAS "POR COMPARACIÓN" DONDE LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA SE COMPARA CON UNA STANDARD A LA QUE SE INCORPORÓ ALGUNA O TODAS LAS INTERFERENTES PRESENTES EN LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA.

ALGUNOS AGREGAN CANTIDADES CONOCIDAS O EXCESOS DE LOS CATIONES INTERFERENTES A AMBAS SOLUCIONES CON O SIN REMOCIÓN DE LOS INTERFERENTES DE LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA POR OPSIÓN O POR MEDIO DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO.

AUNQUE LA DETERMINACIÓN FOTOMÉTRICA DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS, ALCALINO-TERREOS Y OTROS ELEMENTOS, TIENE UN CORTO TIEMPO DE ANÁLISIS, LA SEPARACIÓN O/Y ADICIÓN SON TÉCNICAS DE PROBADA EFICACIA PORQUE FACILITAN Y SIMPLIFICAN LA ACCESIBILIDAD AL MEDIO EN ESENCIA BUSCADO- POR ESTA RAZÓN Y AUNQUE ES FILTRADO PARA OBTENER UNA MAYOR PRECISIÓN, SE HACE EL STANDARD DE UNA SIMILITUD QUE LA ACERQUE MÁS A LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA, TAL COMO FUE PROPUESTO POR GILBERT Y OTROS.

MUCHOS DE LOS MÉTODOS, DE FOTOMETRÍA DE LLAMA, DESCRITOS EMPLEAN UNA SOLUCIÓN AGUOSA O ÁCIDA O HACEN UNA EXTRACCIÓN ÁCIDA DE LA MUESTRA PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS METALES ALCALINOS Y ALCALINO-TERREOS.

CUANDO LA MUESTRA ES SOLUBLE EN AGUA O ÁCIDO, LAS TÉCNICAS SON PERFECTAMENTE POSIBLES. LA EXTRACCIÓN ÁCIDA TIENE LA DESVENTAJA QUE EL RESIDUO INSOLUBLE DE LA MUESTRA ES FUNCIÓN DEL TIEMPO EMPLEADO EN EL ATAQUE.

EL DESARROLLO DEL TUBO FOTOMULTIPLICADOR PARA USO EN CONEXIÓN CON EL ESPECTOFOTÓMETRO HA TENIDA UNA INQUESTIONABLE UTILIDAD PARA EL ANÁLISIS DE LLAMA. HOY ES POSIBLE DEBIDO A LA SELECCIÓN DE SENSIBILIDAD DEL FOTODETECTOR SOBRE EL ESPECTROFOTÓMETRO, ANALIZAR EN UNA SOLA SOLUCIÓN UN NÚMERO DE COMPONENTES CON UNA VARIADA AMPLITUD DE EMISIÓN.

EN TODOS LOS ANÁLISIS CUANTITATIVOS AL REALIZAR PRIMERAMENTE EL ANÁLISIS CUALITATIVO DÁ UNA IDEA APROXIMADAMENTE CUANTITATIVA DE LOS COMPONENTES DE UNA DADA SUSTANCIA, POR LO TANTO DEBE SER TENIDO EN CUENTA PARA LA PREPARACIÓN DE LOS STANDARDS.

LA PRESENCIA DE OTROS ELEMENTOS, AUNQUE NO PRESENTES ESPECTRO DE LLAMA DEBE SER TENIDA EN CUENTA PARA QUE SU INCLUSIÓN EN LAS SOLUCIONES STANDARDS SEA DECIDIDA EN BASE A SUS EFECTOS SOBRE LA EMISIÓN DE LA MUESTRA.

EL TIEMPO DE ANÁLISIS PARA CONCENTRACIONES DE  $\text{Na}^+$  Y  $\text{K}^+$  CONOCIDOS, SE REGULA POR LAS PRESIONES DE GAS Y TAMBIÉN POR EL AJUSTE DE RANURA, DEPENDIENDO ESTE ÚLTIMO DE LA CONCENTRACIÓN DEL ALCALI A DETERMINAR.

LAS LONGITUDES DE ONDA Y LOS ANCHOS DE RANURA USADOS HABITUALMENTE ESTÁN REGISTRADOS EN LA TABLA III.

TABLA III.- RANGOS DE CONCENTRACION Y RECOMENDACIONES PARA LA PUESTA DEL INSTRUMENTO.

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN	LONGITUD DE ONDA	ABERTURA DE RANURA
	PPM.	$\mu\text{m}$ .	MM.
NA	0 - 15	589	0,2 - 0,1
K	0 - 15	767	0,3 - 0,1

EL ORDEN DE ATOMIZACIÓN DEL DESCONOCIDO Y STANDARD ES ALTERNADO EN LECTURAS SUCESIVAS, DE ESTE MODO; PRIMERO SE LEE LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA Y LUEGO LA CONOCIDA, SEGUIDA NUEVAMENTE POR LA DESCONOCIDA.

ASÍ SE REALIZAN LAS SUCESIVAS LECTURAS DANDO RELACIONES DE DESCONOCIDO A CONOCIDO CUYAS DIFERENCIAS DEBEN SER MENORES QUE EL 2%.-

DE ESTA MANERA SON DETERMINADOS LOS ELEMENTOS ALCALINOS QUE PRESENTAN ESPECTRO DE LLAMA. CON RESPECTO A LOS STANDARDS; UN STANDARD IDEAL SERÍA EL SIMILAR EN COMPOSICIÓN A LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA.



CIERTAS CONSIDERACIONES SIMPLIFICAN LA PREPARACIÓN DEL STANDARD. POR DEFINICIÓN, SON EXCLUIDOS DE LA CONSIDERACIÓN LOS ELEMENTOS QUE ESTÁN PRESENTES EN CONCENTRACIONES DEMASIADO BAJAS PARA PRESENTAR ESPECTRO DE LLAMA; NO SON EXCITADOS POR LA LLAMA, NO TIENEN REALCE O EFECTOS DEPRESIVOS Y NO CONTRIBUYEN NOTABLEMENTE A LOS ANTECEDENTES DE LLAMA.

POR TAL RAZÓN, EN MUCHOS CASOS LA RELACIÓN ENTRE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS Y LA EMISIÓN DE ESTOS MISMOS, LINEALMENTE REGULAR SOBRE UN RANGO APRECIABLE DE LA CONCENTRACIÓN, ESPECIALMENTE EN LAS SOLUCIONES MÁS DILUIDAS. ESTO HA SIDO BIEN DEMOSTRADO POR NUMEROSOS INVESTIGADORES, COMO SER GILBERT, HAWES Y BECKMAN; CLOSE, SMITH Y WATSON, ETC.

### CALCULOS

EN EL CÁLCULO DE LOS RESULTADOS SE TOMARON EN CONSIDERACIÓN DOS FACTORES: 1) LA RESPUESTA DE LA LLAMA NO ES LINEAL EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS Y 2) LA RESPUESTA DEL APARATO PARA UNA CONCENTRACIÓN DE ÁLCALI ES INUSUAL, A MENOS QUE SE PREPARE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN, AJUSTANDO EL INSTRUMENTO Y HACIENDO CONSTANTE EL REGISTRO. LA COMPENSACIÓN DE ESOS FACTORES SE EFECTUÓ ADOPTANDO EL SIGUIENTE MÉTODO EMPÍRICO:

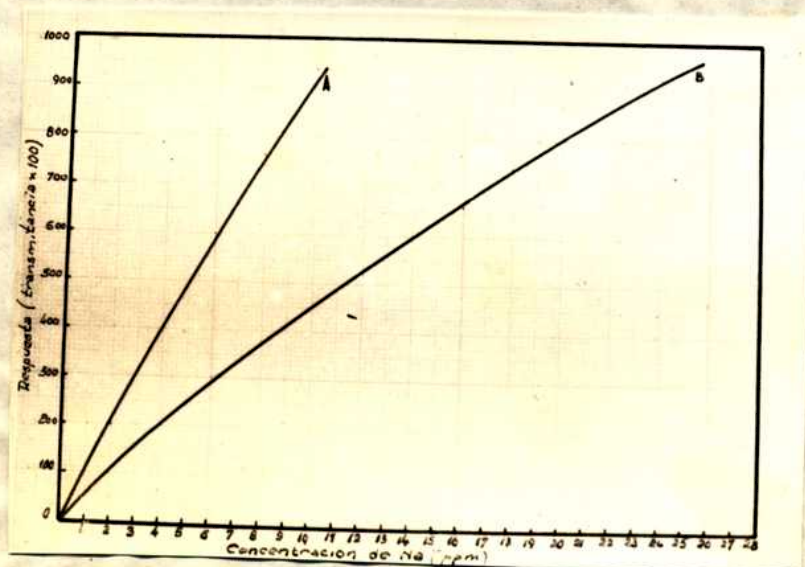


FIG. 22.- CONCENTRACIÓN DE NA - RESPUESTA A 589 $\mu$ m. CON (A) ABERTURA DE RANURA DE 0,2mm. Y (B) CON ABERTURA DE RANURA DE 0,1mm.



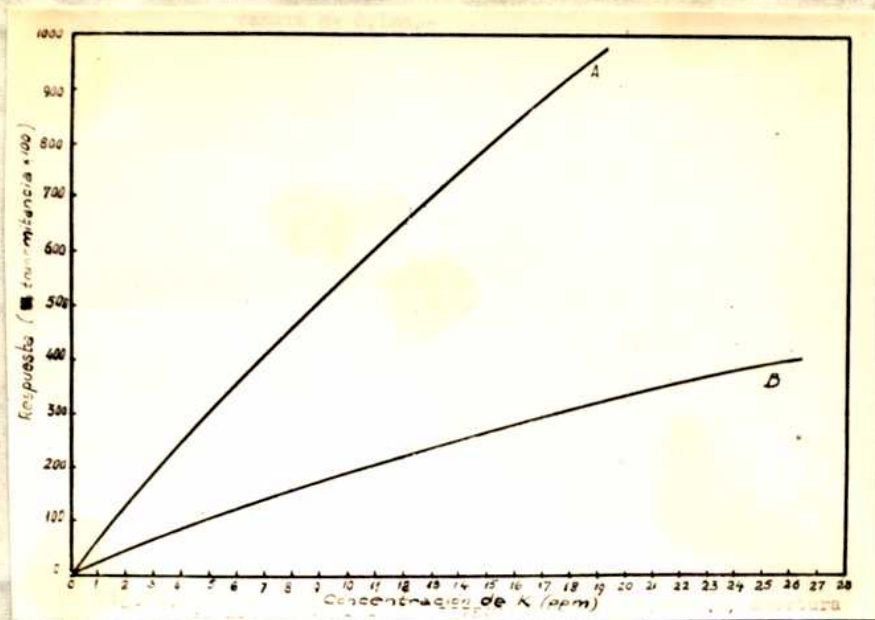


FIG. 23.- CONCENTRACIÓN DE K - RESPUESTA A 767  $\mu$ m. CON (A) ABERTURA DE RANURA DE 0,3 mm. Y (B) CON ABERTURA DE RANURA DE 0,1mm.

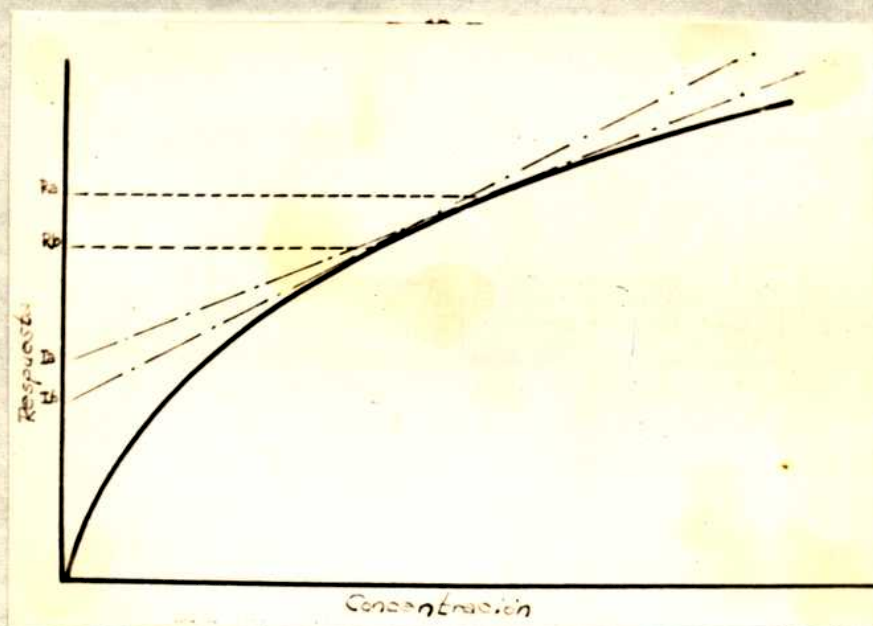


FIG. 24.- CURVA DE CALIBRACIÓN STANDARD.

SOBRE LA CURVA DE CALIBRACIÓN STANDARD ILUSTRADA EN LA FIGURA 24 FUERON TRAZADAS TANGENTES (RA Y RB).-



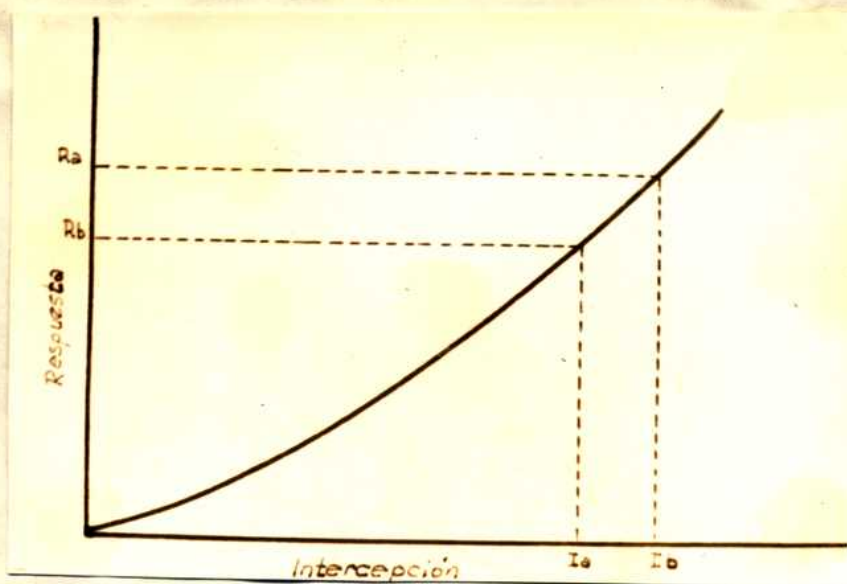


FIG. 25.- RESPUESTAS DEL INSTRUMENTO - INTERSECCIÓN DE LA CURVA.

LA INTERSECCIÓN DE LAS TANGENTES CON EL EJE DE COORDENADAS, DONDE SE INSCRIBEN LAS RESPUESTAS (IA E IB) SERÁ EL DIBUJO DE LA FIGURA 25, DONDE ESTÁN RELACIONADAS LAS RESPUESTAS DEL APARATO CON LOS VALORES DE LOS PUNTOS DE INTERSECCIÓN DEL DIBUJO 24.

EN LA DETERMINACIÓN DE UN DESCONOCIDO, EL INSTRUMENTO RESPONDE CON LOS VALORES  $\underline{x}$  E  $\underline{y}$  X POR UN STANDARD CONOCIDO (S) E  $\underline{y}$  POR UNA SOLUCIÓN DESCONOCIDA (D). POR MEDIO DE LA CURVA "RESPUESTA - INTERSECCIÓN" (FIG. 25) SE PUEDE OBTENER UN PROMEDIO DE INTERSECCIÓN, I, DETERMINADO POR EL PUNTO MEDIO ENTRE  $\underline{x}$  E  $\underline{y}$ . ES POSIBLE ENTONCES ESTABLECER LA SIGUIENTE RELACIÓN:

$$\frac{x - I}{y - I} = \frac{s}{D}$$

SIENDO:

X: RESPUESTA PARA LA SOLUCIÓN CONOCIDA.

Y: RESPUESTA PARA LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA.

I: INTERSECCIÓN EN EL EJE DE RESPUESTA, DE LA LÍNEA TANGENTE A LA CURVA "RESPUESTA-CONCENTRACIÓN", EN EL PUNTO MEDIO DE  $\underline{x}$  E  $\underline{y}$ .

S: CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN STANDARD.

D: CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA.

LA REPRESENTACIÓN GEOMÉTRICA DE ESA RELACIÓN ES LA FIGURA 24.-



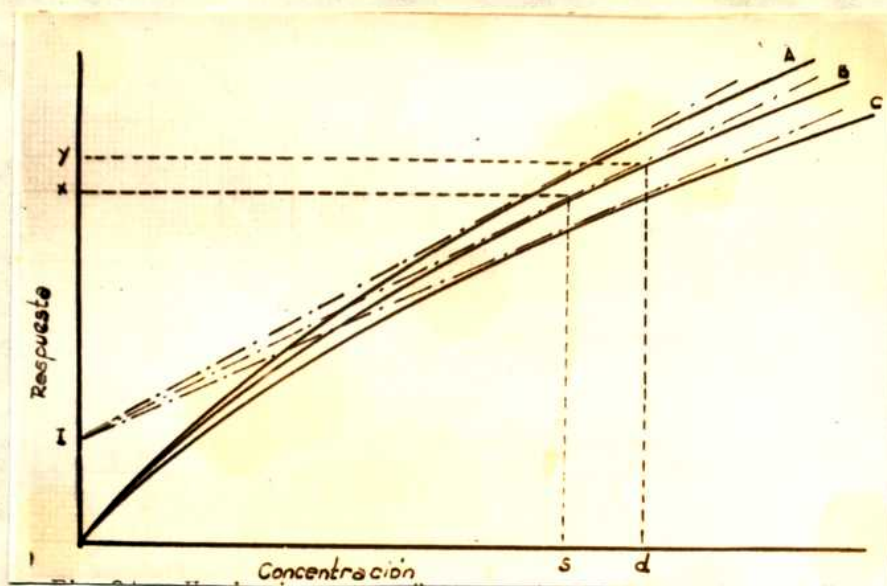


FIG. 26.- VARIACIONES EN "RESPUESTAS - CONCENTRACIÓN". CURVAS DEBIDAS A DIFERENCIAS EN LA LLAMA DEL INSTRUMENTO.

LAS CURVAS A, B Y C, SE REGISTRARON LUEGO DE UN NÚMERO DE DETERMINACIONES A DIFERENTES TIEMPOS Y CON ESCASA DIFERENCIA DE UNA A OTRA DETERMINACIÓN.

LAS VARIACIONES FUERON DEBIDAS A LAS CONDICIONES DEL INSTRUMENTO Y A LAS DIFERENCIAS EN LAS LLAMAS.

DE LA RELACIÓN ANTERIOR Y DE LA FIGURA 25 SE PUEDE HACER DOS SUPOSICIONES:

- 1) QUE LA CURVA "RESPUESTA - CONCENTRACIÓN" ES LINEAL ENTRE  $\underline{x}$  E  $\underline{y}$ , Y 2) QUE LAS CURVAS A, B Y C SON UNIDAS EN UN MISMO PUNTO QUE PUEDE SER EL MISMO I, SEAN  $\underline{x}$  E  $\underline{y}$  EN LAS CURVAS A, B Y C.

ESAS CONDICIONES USUALMENTE PREVALECEAN CUANDO SON TOMADAS PRECAUCIONES CON LA APUESTA DEL INSTRUMENTO Y CUANDO  $\underline{x}$  E  $\underline{y}$  DIFIEREN ENTRE SÍ NO MÁS DE 10%.--

## CAPITULO V

### TRABAJO EXPERIMENTAL

APLICACION A LA DETERMINACION DE  $Na^+$  Y  $K^+$  EN CEMENTOS PORTLAND Y REFRACTARIOS; MEZCLAS Y SILICATOS SIMILARES.

#### CONSIDERACIONES SOBRE EL METODO GRAVIMETRICO

SALVO TRABAJOS PARA MATERIALES ESPECÍFICOS, EL MÉTODO COMPLETO DE J. LAWRENCE SMITH PARA ESTIMACIÓN DE NA Y K ES TEDIOSO Y EL TIEMPO EMPLEADO Y LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA EL ANÁLISIS NO PUEDEN SER OBTENIDAS DE UNA SOLA VEZ.

VARIAS MODIFICACIONES DEL MÉTODO SON DADAS POR HILLEBRAND Y LUNDELL. DIVERSOS POSIBLES ERRORES SON INHERENTES EN ESE PROCEDIMIENTO:

1) EL ANÁLISIS NO ESTÁ ABSOLUTAMENTE SEGURO QUE LA MEZCLA DE CLORUROS OBTENIDOS SEA LIBRE DE OTROS ELEMENTOS QUE NO SEAN K Y NA (PODRÍA HABER LI)

2) LA CANTIDAD DE CLORUROS ALCALINOS OBTENIDOS DE LA PEQUEÑA MUESTRA NORMALMENTE USADA, ES FRECUENTEMENTE MUY PESA, ASÍ QUE PEQUEÑOS ERRORES EN LA PESADA DAN APRECIABLES ERRORES EN LOS RESULTADOS.

3) EL NA ES USUALMENTE OBTENIDO POR DIFERENCIA Y EL K ES DETERMINADO COMO CLOROPLATINATO, EN LA MEZCLA DE CLORUROS. CON SECUENTEMENTE UN ERROR EN LA DETERMINACIÓN DEL K ES REFLEJADO EN EL NA OBTENIDO POR DIFERENCIA.

#### CONSIDERACIONES DEL METODO FOTOMETRICO DE LLAMA

EL AUMENTO DEL INTERÉS EN EL CONTENIDO DE ÁLCALIS EN CEMENTOS HA QUIDADO A AUMENTAR LA DEMANDA PARA DETERMINAR,  $Na_2O$  Y  $K_2O$  CONTENIDOS EN EL MATERIAL CITADO Y EN LAS MATERIAS PRIMAS MEDIANTE LAS CUALES SE FABRICA Y HA AUMENTADO LA NECESIDAD DE MEJORAR LOS MÉTODOS EXISTENTES.

ESTAS NECESIDADES HAN SIDO LLENADAS EN ESTE CASO POR UN MÉTODO QUE UTILIZA EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA.

FRENTE A UN MATERIAL QUE PUEDE ANALIZARSE POR EL ESPECTROFOTÓMETRO DE LLAMA, SUS CONSTITUYENTES DEBEN ESTAR EN SOLUCIÓN. LA CASI COMPLETA SOLUBILIDAD DE UN CEMENTO EN HCl DILUIDO HACE POSIBLE EL RELATIVAMENTE SIMPLE MÉTODO DE LA FOTOMETRÍA DE LLAMA.

LA INSOLUBILIDAD PARCIAL DE CASI TODAS LAS MATERIAS PRIMAS PARA CEMENTOS REQUIERE OTROS MÉTODOS DE DISOLUCIÓN DE ALKALIS.

UNA MAYORÍA DE INVESTIGADORES DE PROCESOS FOTOMÉTRICOS TIENEN USADAS VARIAS MODIFICACIONES DEL BIEN CONOCIDO MÉTODO DE J. LAWRENCE SMITH, DE FUSIÓN, QUE PROCEDE A DESCOMPONER LA MUESTRA LUEGO SE EXTRAE EL MATERIAL FUNDIDO CON H<sub>2</sub>O. EL EXTRACTO ACUOSO CONTIENE ELEMENTOS ALKALINOS Y VARIADA CANTIDAD DE CA DERIVADO MAYORMENTE DE CO<sub>3</sub>CA UTILIZADO EN EL MÉTODO DE FUSIÓN.

EL PRESENTE TRABAJO FUE ENCAMINADO A DESARROLLAR UN MÉTODO EXACTO QUE PERMITE EL USO DE UN CEMENTO QUÍMICO EN LAS SOLUCIONES STANDARDS EMPLEADAS COMO CEMENTO TESTIGO EN FOTOMETRÍA DE LLAMA.

LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES STANDARDS Y EL MÉTODO DE LECTURA FOTOMÉTRICA ADOPTADOS PARA LAS DETERMINACIONES FUE SIMILAR AL A.S.T.M.

CON RESPECTO AL ATAQUE Y DESCOMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS INSOLUBLES EN ÁCIDOS, ÉSTE SE REALIZÓ POR EL MÉTODO DE BERZELIUS MODIFICADO (Cl O<sub>4</sub> + HF), NOTÁNDOSE QUE PARA ESTE CASO FUE MÁS EFECTIVO Y RÁPIDO QUE EL MÉTODO DE FUSIÓN DE J. LAWRENCE SMITH.

PARA HACER MÁS EXACTA LA SIMILITUD DE LAS SOLUCIONES DE LAS MUESTRAS A LAS SOLUCIONES STANDARDS, SE REMOVIERON COMPLETAMENTE LOS COMPONENTES DE ELLAS A EXCEPCIÓN DE LOS ELEMENTOS ALKALINOS, ADICIONÁNDOSE LUEGO CA EN CONCENTRACIONES SIMILAR A LA DE LOS STANDARDS. DE ESTA MANERA SE FORMÓ UN NUEVO CEMENTO QUÍMICO EN IDÉNTICAS CONDICIONES DEL STANDARD, CON RESPECTO A LAS INTERFERENCIAS, PERO VARIANDO LA CONCENTRACIÓN DE LOS ELEMENTOS ALKALINOS.

#### REACTIVOS

A) SOLUCIÓN DE Cl<sub>2</sub>CA: SE AGREGARON 300 ML. DE H<sub>2</sub>O DESTILADA A 112,5 GR. DE CO<sub>3</sub>CA EN UN VASO DE 1500 ML. AGITANDO CONTINUAMENTE SE ADICIONÓ EN FORMA LENTA 500ML. DE HCl (D<sub>11,18</sub>). ENFRÍESE LA SOLUCIÓN A LA TEMPERATURA AMBIENTE, SE FILTRÓ RECOGIÉNDOSE EN UN MATRÁZ DE 1 LT. ENRRABANDO Y HOMOGENIZANDO. DE ESTA MANERA SE PREPARÓ UNA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 63.000PPM. DE CA (6,3%).

B) SOLUCIÓN DE Cl<sub>2</sub>NA Y Cl<sub>2</sub>K: SE DISOLVIERON 1,8858 GR. DE Cl<sub>2</sub>NA Y 1,5830 GR. DE Cl<sub>2</sub>K (PREVIAMENTE SECADOS A 105-110°C DURAN

TE 2 HS.) EN H<sub>2</sub>O Y SE DILUYERON A UN LITRO EN MATRÁZ. ÉSTA SOLUCIÓN CONTENÍA 1000PPM. (0,10%) DE GABA UMO DE LOS COMPONENTES COMO ONA2 Y OK2.

e) SOLUCIÓN STANDARD: SE PREPARÓ SEGÚN LA SIGUIENTE DIAGRAMACIÓN:

DESIGNACIÓN DE LOS STANDARDS		COMPOSICIÓN DE LOS STANDARDS		VOLUMEN FINAL	
SOLUCIÓN EN ONA2 Y OK2	CONCENTRACIÓN	SOLUCIÓN CIZCA	SOLUCIÓN CINA, CIK		
Nº	PPM.	%	ML.	ML.	ML.
1	100	0,0100	200	200	2000
2	75	0,0075	100	75	1000
3	50	0,0050	100	50	1000
4	25	0,0025	100	25	1000
5	10	0,0010	100	10	1000
6	0	0	100	0	100
7	100	0,0100	0	100	100

LOS VOLUMENES REQUERIDOS DE LAS SOLUCIONES DE CINA, CIK Y CIZCA SE MIDIERON CON PIPETAS CALIBRADAS.

CADA UNA DE LAS SOLUCIONES STANDARD SE CONSERVARON LUEGO DE PREPARADAS EN FRASCOS DE MATERIAL PLÁSTICO, PARA EVITAR EL POSIBLE INTERCAMBIO DE IONES DE LOS COMPONENTES DE LOS FRASCOS DE VIDRIO A LA SOLUCIÓN.

#### CALIBRACION DEL APARATO

SE REALIZARON LAS SIGUIENTES OPERACIONES:

1º) CALENTAMIENTO DEL APARATO Y AJUSTO DE LLAMA: SE CONECTÓ A LA CORRIENTE, AJUSTÁNDOSE LA PRESIÓN DEL AIRE A APROXIMADAMENTE 10 LIBRAS POR PULGADA CUADRADA Y LA DEL GAS A APROXIMADAMENTE 5 LIBRAS POR PULGADA CUADRADA, Y SE ENGENDIÓ EL QUEMADOR. LUEGO DE POCOS MINUTOS CON EL TUBO EN POSICIÓN VERTICAL, Y CON EL BOTÓN CORRESPONDIENTE, SE AJUSTÓ ÉSTE (EL TUBO) A APROXIMADAMENTE 1/8 A 1/4 PULGADAS DEBAJO DE LA PARTE MÁS ALTA DEL QUEMADOR.

UNA VEZ AJUSTADA LA RELACIÓN AIRE-GAS, LA LLAMA ES BIEN VISIBLE Y SU ALTURA ES DE 5 A 6 PULGADAS CON UN CONO DE 1/8 PULGADAS SOBRE LA REJILLA DEL QUEMADOR. LOS CONOS DEBEN SER UNIFORMES QUIETOS Y DE UN COLOR AZUL O AZUL-VERDOSO. EL SISTEMA SE DEJÓ

ESTABILIZAR DURANTE 30 MINUTOS.

2º) PROCESO DE CALIBRACIÓN: A) SE ENCONTRÓ LA POSICIÓN CORRECTA, CON EL DIAL DE LONGITUDES DE ONDA, CORRESPONDIENTE AL ELEMENTO A DETERMINAR, POR PULVERIZACIÓN DE ALGUNOS DE LOS STANDARDS; SOLUCIÓN Nº 7 (LIBRE DE CA) Y MOVIENDO EL SELECTOR DE ONDAS, LENTAMENTE ATRÁS Y ADELANTE A CADA LADO DE LA LONGITUD DE ONDA INDICADA PARA EL ELEMENTO HASTA ENCONTRAR LA MÁXIMA DEFLEXIÓN EN LA ESCALA. FIJÓSE EL SELECTOR EN ESE PUNTO. LOS CONTROLES, GRUESO Y FINO, FUERON USADOS PARA AJUSTAR LAS DESVIACIONES EN EL RANGO DE 90 A 100.-

B) PREVIO LAVADO CON LA SOLUCIÓN A LEER SE VERTIÓ EN EL ATOMIZADOR LA SOLUCIÓN STANDARD Nº 1 Y AJUSTÓSE CON LOS CONTROLES GRUESO Y FINO HASTA LA MEDIDA 100. LUEGO SE REPITIÓ LA MISMA OPERACIÓN CON LA SOLUCIÓN Nº 6 EN EL ATOMIZADOR, AJUSTÁNDOSE CON EL "BOTÓN DE AJUSTE CERO" HASTA LEER CERO EN LA ESCALA.

ESTAS DOS OPERACIONES (100 Y 0) SE REPITIERON HASTA QUE NO FUE NECESARIA CORRECCIÓN ALGUNA AL CAMBIAR ESTAS DOS SOLUCIONES ENTRE SÍ.

C) VERTIÓSE LUEGO LA SOLUCIÓN STANDARD Nº 2 (75PPM.), EN EL ATOMIZADOR Y EFECTUÓSE LA LECTURA VOLVIENDO A COMPROBARSE EL CERO CON LA SOLUCIÓN Nº 6 Y EL 100 CON LA SOLUCIÓN Nº 1. ESTAS DOS ÚLTIMAS LECTURAS SIRVIERON PARA EVALUAR LA LECTURA HECHA CON LA SOLUCIÓN Nº 2. SI ELLAS NO ESTUVIERAN EN LOS VALORES CERO Ó CERO O CERCANAS A ELLOS, LA LECTURA DE LA SOLUCIÓN Nº 2 DEBERÍA RECOMENZARSE.

D) DE UNA MANERA SIMILAR SE DETERMINARON Y REGISTRARON EN EL DIBUJO LAS LECTURAS DE LAS OTRAS SOLUCIONES STANDARDS (Nº3,4 Y 5), COMPARANDO TAMBIÉN EL 0 Y 100 PPM. COMO EN (C).

E) SE DIBUJARON LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA CADA ÓXIDO SOBRE PAPEL MILIMETRADO, DE TAL FORMA QUE CADA DIVISIÓN EN LAS ORDENADAS, REPRESENTÓ UNIDADES DE LAS LECTURAS MEDIDAS Y CADA DIVISIÓN EN LAS ABCISAS REPRESENTÓ CONCENTRACIÓN UNITARIA: 1PPM. Ó 0,01% DEL ÓXIDO ALCALINO.

#### PREPARACION Y ANALISIS DE LAS MUESTRAS

A) MATERIAL INSOLUBLE EN ÁCIDOS: SE PESARON DE 0,5 A 1,0 GR. DE LA MUESTRA FINAMENTE PULVERIZADA Y PASADA POR TAMÍZ Nº 200. EN CÁPSULA DE PLATINO SE ATAGARON CON 15ML. DE  $\text{ClO}_4\text{H}$  1:1



AGREGÁNDOSE A CONTINUACIÓN 10ML. DE HF Y SE EVAPORARON SOBRE BAÑO DE ARENA HASTA QUE DESARROLLARON LOS HUMOS BLANCOS.

DEJÓSE ENFRIAR LA CÁPSULA, LAVÁNDOSE LAS PAREDES CON AGUA DESTILADA (10 ML. APROX.) Y VOLVIENDO A EVAPORAR HASTA NUEVA APARICIÓN DE LOS HUMOS BLANCOS. PARA LA DISOLUCIÓN DE MATERIALES REFRACTARIOS A ALTAS TEMPERATURAS, FUÉ NECESARIO REPETIR LA ADICIÓN DE HF.

UNA VEZ DISUELTA LA MUESTRA SE CONTINUÓ EL CALENTAMIENTO HASTA SEQUEDAD; ENFRIÁNDOSE Y AGREGÁNDOSE LUEGO 50 ML. DE AGUA DESTILADA; CALENTÓSE HASTA DISOLUCIÓN DE LAS SALES, DONDE LAS SALES FUERON DIFÍCILMENTE SOLUBLES, SE AGREGÓ UNOS 10ML. DE HCl III PARA FAVORECER LA DISOLUCIÓN.

LA SOLUCIÓN SE DEJÓ DECANTAR Y SE FILTRÓ A TRAVÉS DE PAPEL DE FILTRO SS 589<sup>2</sup>, BANDA BLANCA, Ó EQUIVALENTE, RECOGIÉNDOSE EN VASO DE 250ML.

A LA CÁPSULA DONDE SE ATACÓ LA MUESTRA SE LE ADICIONÓ 30ML DE AGUA DESTILADA, SE LLEVÓ A EBULLICIÓN, SE DECANTÓ EL RESIDUO Y SE FILTRÓ A TRAVÉS DEL MISMO FILTRO ANTERIOR AL VASO DE 250ML. UNIÉNDOSE AL LÍQUIDO ANTERIOR. ESTA OPERACIÓN DE ADICIÓN DE AGUA DECANTACIÓN Y FILTRACIÓN SE REPITIÓ TRES VEGES MÁS. FINALMENTE EL RESIDUO SE LAVÓ EN EL FILTRO CON AGUA CALIENTE.

EL VASO DE 250ML. CON EL FILTRADO Y LOS LÍQUIDOS DE LAVADOS SE CUBRIÓ CON VIDRIO DE RELOJ Y SE LLEVÓ A EBULLICIÓN HASTA REDUCIR EL VOLUMEN HASTA APROXIMADAMENTE UNOS 50ML.

LA SOLUCIÓN SE ENFRIÓ A LA TEMPERATURA AMBIENTE Y SE ADICIONÓ 3 A 4 GR. DE CO<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> EN POLVO Y VOLVIÓSO A HERVIR POR UNOS SEGUNDOS, FILTRÁNDOLA A TRAVÉS DE PAPEL SS 589<sup>2</sup>, BANDA BLANCA, RECOGIENDO EN UN VASO DE 250 ML.

EL RESIDUO SE TRANSFIRIÓ AL PAPEL DE FILTRO Y SE LAVÓ CINCO VEGES CON SOLUCIÓN FRÍA DE CO<sub>3</sub> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

EL FILTRADO SE EVAPORÓ HASTA UN VOLUMEN DE 50ML. EVITANDO LAS PÉRDIDAS DEL MATERIAL A TRAVÉS DE LA EFERVESCENCIA Ó ESCAPE VIOLENTO DE GASES.

ESTO PUEDE SER HECHO RÁPIDAMENTE COLOCANDO EL VASO CUBIERTO O A BAJA TEMPERATURA EN UNA PLANCHA CALIENTE.

SE ADICIONÓ LUEGO A LA SOLUCIÓN UNA GOTTA DE INDICADOR ROJO

DE METILO (2GR./LT. ALCOHÓLICO) Y UNAS POCAS GOTAS DE HCl CONCENTRADO HASTA NEUTRALIZACIÓN. SE ENFRIÓ A TEMPERATURA AMBIENTE Y SE TRANSVASÓ A UN MATRÁZ AFORADO DE 100 ML. QUE CONTENÍA 10ML. DE SOLUCIÓN DE Cl<sub>2</sub>CA (112,5 GR./LT.).-

LA CAPACIDAD DEL MATRÁZ DEBE SER TÁL, QUE LA CONCENTRACIÓN DE ONA<sub>2</sub> Ó OK<sub>2</sub> NO EXCEDAN DE 100PPM. Y SU CONTENIDO EN Cl<sub>2</sub>CA DEBE SER DE 10ML. DE LA SOLUCIÓN (112,5 GR./LT.) POR CADA 100 ML. DE CAPACIDAD DEL MATRÁZ.

SE ENRRASÓ CON H<sub>2</sub>O DESTILADA Y SE HOMOGENEIZÓ BIEN, DETERMINÁNDOSE LUEGO LOS ÓXIDOS DE Na Y K CONTENIDOS EN LA SOLUCIÓN, POR EL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE LLAMA.

B) MATERIAL SOLUBLE EN ÁCIDOS: SE PESARON 0,5 A 1,0GR. DE MUESTRA EN UN VASO DE 250 ML. DISPERSÁNDOLA CON 10 A 25 ML. DE H<sub>2</sub>O DESTILADA. A CONTINUACIÓN SE ABREGARON AGITANDO, 5ML. DE HCl (D:1,18) DILUYENDO INMEDIATAMENTE CON 50ML. DE H<sub>2</sub>O DESTILADA Y DESTRUYENDO CON UNA VARILLA LOS TROZOS DE CEMENTO QUE QUEDARON AGLOMERADOS. DIGIRIÓSE DURANTE 15 MINUTOS EN BAÑO CALIENTE, FILTRÁNDOSE LUEGO A TRAVÉS DE UN PAPEL DE FILTRO DE PORO MEDIANO SS 589<sup>2</sup>, BANDA BLANCA, A UN VASO DE 250 ML.

SE LAVARON EL VASO Y EL FILTRO CON H<sub>2</sub>O CALIENTE, CONTINUÁNDOSE COMO EN A).

C) DETERMINACIÓN DE ONA<sub>2</sub>: SE CALENTÓ EL APARATO Y SE AJUSTÓ LA LLAMA COMO SE HIZO CON LOS STANDARDS.

ENCONTRADO EL PUNTO DE MÁXIMA DEFLEXIÓN EN LA ESCALA DE LONGITUD DE ONDA PARA EL ONA<sub>2</sub> DE LA SOLUCIÓN LIBRE DE Ca<sup>++</sup> (Nº7) FIJÓSE EL SELECTOR DE LONGITUD DE ONDA EN ESE PUNTO, DE LA MISMA MANERA COMO SE INDICÓ EN LA CALIBRACIÓN DEL APARATO.

ENTONCES USANDO EN FORMA ALTERNADA LAS SOLUCIONES STANDARDS Nº 6 Y Nº 1 FIJÁRONSE EL 0 Y 100 DE LA ESCALA AJUSTANDO LOS CONTROLES GRUESO Y FINO.

EN BASE A ESE AJUSTE ATOMIZÓSE LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA ANOTÁNDOSE LA LECTURA DE LA ESCALA DEL APARATO.

EN LA CURVA STANDARD CORRESPONDIENTE A ONA<sub>2</sub> SE EFECTUÓ LA LECTURA PARA MEDICIÓN LEÍDA EN EL APARATO.

ESE VALOR DEBE COINCIDIR CON UNA DIVISIÓN EN LA ESCALA, AL IGUAL QUE LAS LECTURAS DE LAS SOLUCIONES Nº 1 Y Nº 6 DEBEN CONFIRMAR LOS VALORES ESTABLECIDOS DURANTE LA CALIBRACIÓN.



SI NO SUCEDE ASÍ, DEBE MONTARSE EL APARATO PARA EL CALIBRA DO ORIGINAL.

FINALMENTE SE ALTERNÓ EL USO DE LA SOLUCIÓN DESCONOCIDA CON UNA DE LAS SOLUCIONES STANDARD UTILIZADAS PARA CONSTRUIR LA CURVA. EMPLEANDO LA QUE COINCIDIÓ POR SU CONCENTRACIÓN CON LA PARTE DE LA ESCALA QUE SE UTILIZÓ.

D) DETERMINACIÓN DE OK2: SE EFECTUÓ DE LA MISMA MANERA QUE LA DESCRIPTA PARA EL ONa2, EXCEPTO EN LA LONGITUD DE ONDA, EN QUE EL SELECTOR DEBIÓ SER FIJADO EN EL PUNTO DE MÁXIMA DEFLEXIÓN DE LA ESCALA PARA EL OK2, USANDO SOLUCIÓN STANDARD N° 7.-

CALCULO DE LOS RESULTADOS

USANDO EL PROMEDIO DE LECTURAS REGISTRADAS PARA LOS ONa2 Y OK2 EN LAS MUESTRAS DESCONOCIDAS, SE LEYERON LAS CONCENTRACIONES EN PPM. EN LA CURVA DE CALIBRACIÓN. SI LA SOLUCIÓN DE LA MUESTRA CONTENÍA 1 GR. POR 100 ML. DE SOLUCIÓN, 1PPM. REPRESENTÓ 0,01% DE ÓXIDO ALCALINO.

LOS CÁLCULOS TAMBIÉN PUEDEN EFECTUARSE ASÍ:

$$\% \text{ONa2 ó OK2} : \frac{C \times V}{P \times 10000}$$

SIENDO:

C: PPM. DE ONa2 ó OK2 LEÍDOS EN LA CURVA.

V: VOLUMEN DEL MATRÁZ AFORADO QUE CONTIENE LA MUESTRA, EN ML.

P: PESO DE LA MUESTRA, EN GR.

10.000: PPM. DE LA SOLUCIÓN STANDARD EQUIVALENTE A 1% DE ONa2 ó OK2.

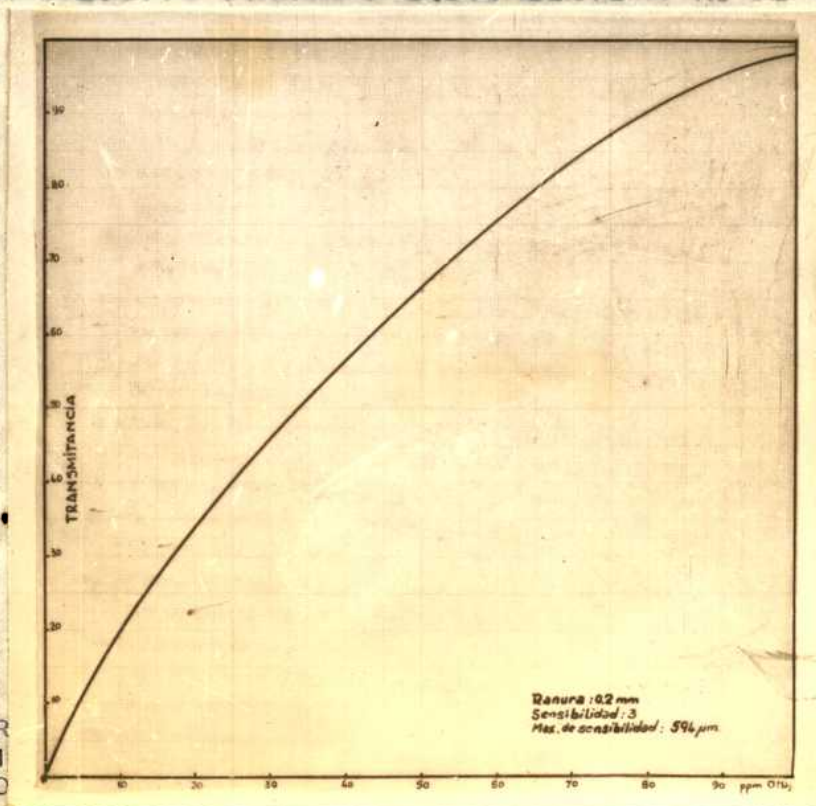


Fig. 27.- GR

CI  
CO

ESTE TRABAJO.

SOLU-  
NAR LOS  
ADAS EN



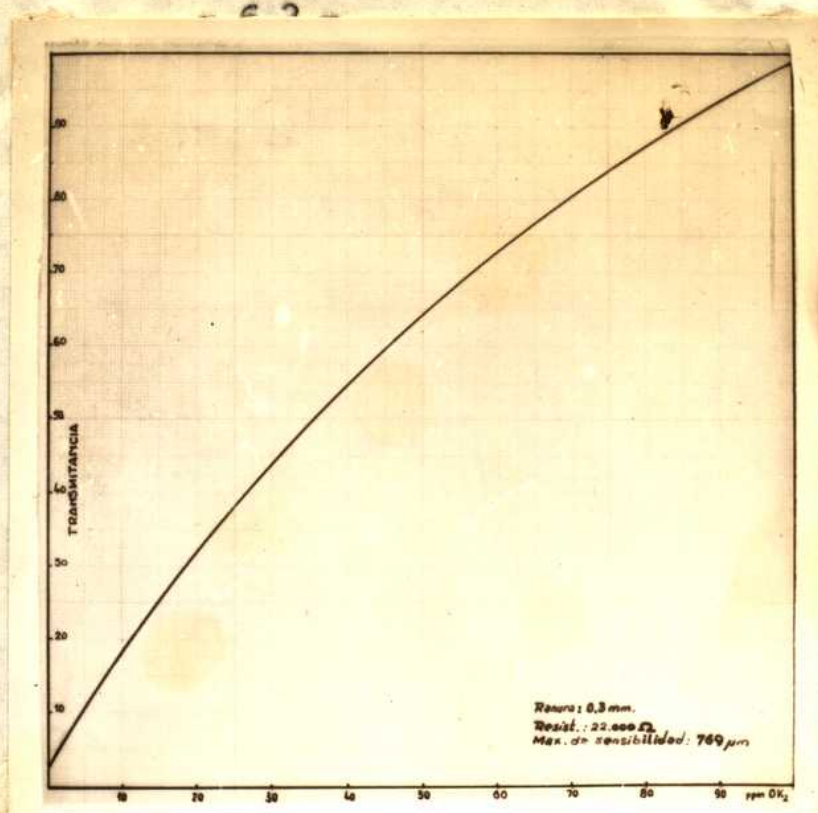


FIG. 28.- GRÁFICO DE CALIBRACIÓN CONSTRUÍDO CON LAS SOLUCIONES STANDARD, Y UTILIZADO PARA DETERMINAR LOS CONTENIDOS EN OK2 DE LAS MUESTRAS PRESENTADAS EN ÉSTE TRABAJO.

#### DISCUSION DEL PROCEDIMIENTO

EL TAMAÑO DE LA MUESTRA DEPENDE DEL CONTENIDO EN  $Ca^{++}$  Y ALKALINOS EN EL MATERIAL. EN ANÁLISIS DE SILICATOS CON BAJO CONTENIDO EN  $Ca^{++}$ , DEBE TOMARSE 0,5 GR. DE MUESTRA. SIN EMBARGO, COMO LOS CEMENTOS Y SUS MATERIAS PRIMAS CONTIENEN GRAN CANTIDAD DE  $Ca^{++}$  CON RELATIVAMENTE BAJA CANTIDAD DE SILICATOS INSOLUBLES, DEBEN SER USADOS EN MAYOR CANTIDAD PARA SER DESCOMPUESTOS.

LOS ELEMENTOS ALKALINOS CONTENIDOS DEBEN SER TAMBIÉN CONSIDERADOS EN EL TAMAÑO DE LA MUESTRA Y EN LA CANTIDAD DE LA DILUCIÓN FINAL DONDE EL MÁXIMO DE CONCENTRACIÓN DE ONA2 Ó OK2 NO DEBE EXCEDER LOS 100PPM. QUE ES EL MÁXIMO DE CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN STANDARD.

EL FILTRADO OBTENIDO LUEGO DEL TRATAMIENTO CON  $CO_3(NH_4)_2$ , ES MUY BAJO EN CONTENIDO DE  $Ca^{++}$ . POR LO TANTO LA ADICIÓN DE  $Cl_2CA$  A LAS SOLUCIONES DE MUESTRAS LAS HACE COMPARABLES EN CONCENTRACIÓN DE  $Ca^{++}$  Y ÁCIDO A LAS SOLUCIONES STANDARDS DE ÁLKALIS.

EL FILTRADO FINAL ES REDUCIDO A UNOS 50ML., NO SOLAMENTE PARA PERMITIR TRANSFERIRLO A UN MATRÁZ DE 100ML. SINO PARA ELIMINAR EL  $CO_3(NH_4)_2$ .



SI EL  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  NO ES ELIMINADO, EN LA NEUTRALIZACIÓN SE FORMARÍA UNA CANTIDAD EXCESIVA DE  $\text{ClNH}_4$  QUE INTERFERIRÍA EN LA DETERMINACIÓN DE  $\text{Na}^+$ .

EL VOLUMEN FINAL DE LA SOLUCIÓN DEPENDE DEL CONTENIDO EN ÁLGALI. LA CONCENTRACIÓN DEBE CUBRIR CERCA DE LAS 100PPM. -POR EJEMPLO, SI UN GRAMO DE MUESTRA ES USADO Y SE ESPERA QUE EL CONTENIDO EN  $\text{ONa}_2$  SEA DE 1 A 2 % LA SOLUCIÓN PASARÍA LOS 200ML. EN EL CASO DE DESCONOCERSE EL CONTENIDO DE ÁLGALI, ES MEJOR PREPARAR UN PEQUEÑO VOLUMEN Y LUEGO SI ES NECESARIO HACER LA DILUCIÓN DE UNA PORCIÓN ALÍCUOTA, POR ADICIÓN DE UNA CANTIDAD APROPIADA DE SOLUCIÓN DE  $\text{Cl}_2\text{CA}$ .

#### TRABAJO EXPERIMENTAL

SE ANALIZARON 45 MUESTRAS DE MATERIAL ATACABLE POR ÁCIDO, TALES FUERON LOS CEMENTOS PORTLAND; COMO EJEMPLO, DE MATERIAL INATACABLE Ó PARCIALMENTE ATACABLE POR ÁCIDO, SE ANALIZARÓN: 7 MUESTRAS DE CEMENTOS REFRACTARIOS, 3 MUESTRAS DE TIERRAS REFRACTARIAS, 2 MUESTRAS DE BIBIGATOS Y UNA MUESTRA DE UN FELDESPATO.

TODAS ÉSTAS FUERON TAMBIÉN VERIFICADAS POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO, EMPLEANDO EL  $\text{Cl}_6\text{PTH}_2$  PARA LA DETERMINACIÓN DE  $\text{Na}^+$  Y CALCULANDO EL  $\text{K}^+$  POR DIFERENCIA DE LA SUMA DE LOS DOS SULFATOS ALCALINOS. LOS RESULTADOS FUERON EXPRESADOS EN ÓXIDO DE LOS METALES ALCALINOS.

A TRAVÉS DE LOS ENSAYOS REALIZADOS OBTUVIERONSE RESULTADOS MUY ACEPTABLES, LOS QUE FUERON REGISTRADOS EN LAS TABLAS IV, V, VI Y VII.

LOS REACTIVOS EMPLEADOS EN LOS DISTINTOS PASOS DEL TRABAJO FOTOMÉTRICO FUERON LOS SIGUIENTES:

EL  $\text{CO}_3\text{CA}$  EMPLEADO PARA LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN STANDARD DE  $\text{Cl}_2\text{CA}$ , FUÉ DE MARGA ANALAR. P.A. EL  $\text{HCl}$  UTILIZADO PARA LOS DISTINTOS PASOS FUÉ DE MARGA ATANOR P.A. EL  $\text{Cl}_2\text{NA}$  EMPLEADO PARA PREPARACIÓN DE LAS DISTINTAS SOLUCIONES STANDARDS FUÉ DE MARGA E. MERCK, DARMSTADT. PA. EL  $\text{Cl}_2\text{K}$  P.A. UTILIZADO PARA LA PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES STANDARDS FUÉ DE MARGA RIEDEL-DE HAËN A-G, DE LA MISMA MARGA FUERON LOS ÁCIDOS  $\text{HF}$  Y  $\text{ClOH}$  EMPLEADOS EN LA DISGREGACIÓN DE LAS MUESTRAS INSOLUBLES Ó PARCIALMENTE SOLUBLES EN ÁCIDO. EL  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  P.A. EMPLEADO FUÉ DE MARGA

ANALAR.

DIAMOND Y BEAN PROBARON QUE A LA LONGITUD DE ONDA USADA EN LA DETERMINACIÓN FOTOMÉTRICA DEL  $Na^+$ , EL  $Ca^{++}$  PRESENTE EN LA SOLUCIÓN CAUSA ALGUNA INTERFERENCIA. SIN EMBARGO, TODAS LAS SOLUCIONES, STANDARDS Y MUESTRAS, CONTIENEN CANTIDADES IGUALES DE  $Ca^{++}$ , QUEDANDO ASÍ COMPENSADOS LOS EFECTOS QUE ÉSTE CAUSA EN LAS SOLUCIONES.

**TABLA IV.- DETERMINACIONES GRAVIMÉTRICAS Y ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE LLAMA, DE  $Ca^{++}$  EN CEMENTOS (MUESTRAS SOLUBLES EN ÁCIDOS)**

Nº	MUESTRA MATERIAL	MET. GRAVIM. %	MET. ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE LLAMA		DIFERENCIAS CON	
			A. S. T. M.	PROPUESTO	ASTM	GRAVIM.
4	CEMENTO	0,67	0,67	0,67	0	0
5	CEMENTO	0,70	0,71	0,71	0	0,01
6	CEMENTO	0,82	0,73	0,73	0	+0,01
7	CEMENTO	0,68	0,67	0,67	0	-0,01
8	CEMENTO	0,86	0,88	0,88	0	+0,02
9	CEMENTO	0,82	0,79	0,80	+0,01	-0,02
10	CEMENTO	0,75	0,78	0,79	+0,01	+0,04
11	CEMENTO	0,86	0,86	0,85	-0,01	-0,01
12	CEMENTO	0,69	0,72	0,73	+0,01	+0,04
13	CEMENTO	0,76	0,76	0,77	+0,01	+0,01
14	CEMENTO	0,11	0,06	0,07	+0,01	-0,04
15	CEMENTO	0,12	0,11	0,13	+0,02	+0,01
16	CEMENTO	0,09	0,08	0,08	0	-0,01
17	CEMENTO	0,17	0,16	0,17	+0,01	0
18	CEMENTO	0,06	0,07	0,07	0	+0,01
19	CEMENTO	—	0,04	0,04	0	-
20	CEMENTO	0,77	0,72	0,72	0	-0,05
21	CEMENTO	—	0,12	0,11	-0,01	-
22	CEMENTO	—	0,14	0,15	+0,01	-
23	CEMENTO	—	0,11	0,11	0	-
24	CEMENTO	1,08	1,09	1,08	-0,01	0
25	CEMENTO	—	1,09	1,08	-0,01	-

CONTINUACIÓN DE LA TABLA IV:

Nº	MUESTRA MATERIAL	MEY.GRAVIM. %	MEY.ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE LLAMA		DIFERENCIAS CON	
			A.S.T.M. PROPUESTO	ASTM GRAVIM.		
26	CEMENTO	--	0,07	0,06	-0,01	-
27	CEMENTO	--	0,03	0,04	+0,01	-
28	CEMENTO	--	0,14	0,15	+0,01	-
29	CEMENTO	--	0,18	0,18	0	-
30	CEMENTO	0,07	0,06	0,05	-0,01	-0,02
31	CEMENTO	--	0,06	0,04	-0,02	-
32	CEMENTO	--	0,03	0,02	-0,01	-
33	CEMENTO	--	0,07	0,07	0	-
34	CEMENTO	--	0,07	0,09	+0,02	-
35	CEMENTO	--	0,11	0,11	0	-
36	CEMENTO	0,17	0,17	0,18	+0,01	+0,01
37	CEMENTO	0,88	0,85	0,85	0	-0,03
38	CEMENTO	0,54	0,57	0,56	-0,01	-
47	CEMENTO	--	0,82	0,83	+0,01	-
48	CEMENTO	--	0,06	0,06	0	-
49	CEMENTO	--	0,65	0,68	+0,03	-
50	CEMENTO	--	0,61	0,61	0	-
51	CEMENTO	--	0,06	0,07	+0,01	-
52	CEMENTO	--	0,89	0,87	-0,02	-
53	CEMENTO	--	0,24	0,25	+0,01	-
54	CEMENTO	--	0,64	0,64	0	-
55	CEMENTO	--	0,11	0,10	-0,01	-
56	CEMENTO	--	0,90	0,91	+0,01	-
57	CEMENTO	--	0,07	0,07	0	-



**TABLA V. - DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS Y ESPECTROFOTOMETRICAS DE LLAMA, DE OK2 EN CEMENTOS ( MUESTRAS SOLUBLES EN ÁCIDO)**

Nº	MUESTRA MATERIAL	MET. GRAVIM. %	MET. ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE LLAMA		DIFERENCIAS CON	
			A.S.T.M.	PROPUESTO	ASTM	GRAVIM.
4	CEMENTO	0,57	0,55	0,55	0	-0,02
5	CEMENTO	0,58	0,58	0,58	0	0
6	CEMENTO	0,24	0,20	0,20	0	-0,02
7	CEMENTO	0,55	0,52	0,52	0	-0,03
8	CEMENTO	0,58	0,57	0,57	0	0,01
10	CEMENTO	0,48	0,50	0,49	-0,01	+0,01
11	CEMENTO	0,51	0,53	0,50	-0,03	-0,01
12	CEMENTO	0,59	0,56	0,56	0	-0,03
13	CEMENTO	0,46	0,46	0,45	-0,01	-0,01
14	CEMENTO	0,53	0,54	0,54	0	+0,01
15	CEMENTO	0,59	0,59	0,60	+0,01	+0,01
16	CEMENTO	0,62	0,61	0,61	0	-0,01
17	CEMENTO	0,39	0,40	0,42	+0,02	+0,03
18	CEMENTO	0,66	0,64	0,64	0	-0,02
19	CEMENTO	—	0,71	0,71	0	—
20	CEMENTO	0,78	0,77	0,73	-0,04	-0,05
21	CEMENTO	—	0,51	0,51	0	—
22	CEMENTO	—	0,64	0,63	-0,01	—
23	CEMENTO	—	0,59	0,60	+0,01	—
24	CEMENTO	0,30	0,30	0,30	0	0
25	CEMENTO	—	0,21	0,20	-0,01	—
26	CEMENTO	—	0,68	0,69	+0,01	—
27	CEMENTO	—	0,72	0,71	-0,01	—
28	CEMENTO	—	0,60	0,60	0	—
29	CEMENTO	—	0,58	0,59	+0,01	—
30	CEMENTO	—	0,64	0,64	0	—
31	CEMENTO	—	0,36	0,36	-	—
32	CEMENTO	—	0,47	0,47	0	—
33	CEMENTO	—	0,65	0,65	0	—

CONTINUACIÓN DE LA TABLA V:

Nº	MUESTRA MATERIAL	MET. GRAVIM. %	MET. ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE LLAMA		DIFERENCIAS CON	
			A.S.T.M.	PROPUESTO	ASTM	GRAVIM.
34	CEMENTO	--	0,91	0,92	+0,01	--
35	CEMENTO	--	0,90	0,90	-0,01	--
36	CEMENTO	0,31	0,31	0,31	0	0
37	CEMENTO	0,36	0,34	0,34	0	-0,02
38	CEMENTO	0,65	0,65	0,65	0	0
37	CEMENTO	--	0,22	0,22	0	--
48	CEMENTO	--	0,71	0,70	-0,01	--
49	CEMENTO	--	0,44	0,44	0	--
50	CEMENTO	--	0,90	0,87	-0,03	--
51	CEMENTO	--	0,63	0,62	-0,01	--
52	CEMENTO	--	0,42	0,45	+0,03	--
53	CEMENTO	--	0,65	0,66	+0,01	--
54	CEMENTO	--	0,89	0,88	-0,01	--
55	CEMENTO	--	0,80	0,82	+0,02	--
56	CEMENTO	--	0,44	0,45	+0,01	--
57	CEMENTO	--	0,38	0,37	-0,01	--

**TABLA VI.- DETERMINACIONES GRAVIMÉTRICAS Y ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE LLAMA, DE  $CaO$  EN MATERIALES REFRACTARIOS, SILICATOS, Y VIDRIOS, ETC. (MUESTRAS INSOLUBLES O PARCIALMENTE SOLUBLES EN ÁCIDO)**

Nº	MUESTRA MATERIAL	MET. GRAVIM. %	MET. ESPECTROFOTOMÉTRICO DE LLAMA		DIFERENCIA
1	FELDESPATO	2,23		2,26	+0,03
2	VIDRIO	7,70		7,68	-0,02
3	VIDRIO	4,15		4,08	0,07
39	CEMENTO SUPER REFRACTARIO	0,65		0,68	+0,03
40	CEMENTO ALTA REFRACTARIO	0,87		0,85	-0,02

CONT. TABLA VI

MUESTRA Nº	MATERIAL	MET. GRAVIME. %	MET. ESPECTROFOTO METRO DE LLAMA	DIFERENCIA
41	CEMENTO SECO	1,10	1,07	-0,03
42	TIERRA DE MED. REFRACTORIEDAD	0,85	0,85	0
43	TIERRA SUPER REFRACTARIA	0,45	0,43	-0,02
44	TIERRA SUPER REFRACTARIA	—	0,85	—
45	CEMENTO ALTAM. REFRACTARIO	—	0,37	—
46	CEMENTO SUPER REFRACTARIO	0,75	0,73	-0,02

TABLA VII. - DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS Y ESPECTROFOTOMETRICAS DE LLAMA, DE OK2 EN MATERIALES REFRACTARIOS, SILICATOS, VIDRIOS, ETC. (MUESTRAS INSOLUBLES O PARCIALMENTE SOLUBLES EN ACIDO)

MUESTRA Nº	MATERIAL	MET. GRAVIME. %	MET. ESPECTROFOTO METRICO DE LLAMA	DIFERENCIA
1	FELDESPATO	12,27	12,25	-0,02
2	VIDRIO	3,25	3,20	-0,05
3	VIDRIO	0,13	0,15	+0,02
39	CEMENTO SUPER REFRACTARIO	0,90	0,95	+0,05
40	CEMENTO ALTAM. REFRACTARIO	1,59	1,57	-0,02
41	CEMENTO SECO	0,95	0,91	-0,04
42	TIERRA DE MED. REFRACTORIEDAD	3,30	3,26	-0,04
43	TIERRA SUPER REFRACTARIA	0,78	0,80	+0,02
44	IDEM. IDEM	—	0,75	—
45	CEMENTO ALTAM. REFRACTARIO	—	0,12	—
46	CEMENTO SUPER REFRACTARIO	1,10	1,08	-0,02



## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

LAS MUESTRAS FUERON ANALIZADAS POR DUPLICADO CON EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO Y POR TRIPLICADO, CUADRUPLICADO Y QUINTUPLICADO CON LOS MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE LLAMA.

LAS DISCREPANCIAS DE LAS MUESTRAS SE REALIZARON EN CÁPSULA DE PLATINO.

LOS VALORES DE ÁLCALIS OBTENIDOS POR LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICO Y LOS DOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE LLAMA, ESTÁN REGISTRADOS EN LAS TABLAS IV Y V, COLUMNAS 3, 4 Y 5. LA ESTRECHA SEMEJANZA ENTRE LOS VALORES DE LOS TRES MÉTODOS EMPLEADOS ES MOSTRADA POR LAS PEQUEÑAS DIFERENCIAS EN LAS COLUMNAS 6 Y 7 DE DICHAS TABLAS IV Y V.

LAS TABLAS VI Y VII MUESTRAN LOS VALORES DE ÁLCALIS OBTENIDOS POR LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS Y FOTOMÉTRICO DE LLAMA PROPUESTO EN EL PRESENTE TRABAJO, REGISTRADOS EN LAS COLUMNAS 3 Y 4. LAS COLUMNAS DE DICHAS TABLAS, MUESTRAN LAS PEQUEÑAS DIFERENCIAS ENTRE LOS VALORES OBTENIDOS POR AMBOS MÉTODOS.

LOS VALORES MUESTRAN QUE EL MÉTODO PROPUESTO DIÓ IDÉNTICOS O CASI IDÉNTICOS RESULTADOS QUE LOS GRAVIMÉTRICOS Y FOTOMÉTRICO A.S.T.M.

## TIEMPO REQUERIDO

EL TIEMPO REQUERIDO PARA EL ANÁLISIS DE ALCALINOS POR EL MÉTODO PROPUESTO ES MENOR EN UN 80% AL TIEMPO REQUERIDO POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO. CON RESPECTO AL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE ASTM., EL TIEMPO REQUERIDO ES MAYOR EN UN 20%, EN EL CASO DE LAS MUESTRAS SOLUBLES EN ÁCIDOS, PERO ESA TARDANZA VA COMPENSADA CON UNA MAYOR SEGURIDAD POR LA ELIMINACIÓN DE LAS INTERFERENCIAS DESCONOCIDAS O IMPREVISTAS.

ADEMÁS, EN EL CASO DE LAS MUESTRAS INSOLUBLES O PARCIALMENTE SOLUBLES EN ÁCIDOS, PERMITE DOSAR LOS ALCALINOS EMPLEANDO LAS MISMAS CURVAS DE CALIBRACIÓN QUE LAS UTILIZADAS PARA LOS CEMENTOS.

UNO DE LOS PRIMEROS OBJETIVOS DE ESTE ESTUDIO HA SIDO DAR UN MÉTODO PRECISO Y RÁPIDO. ESTO FUÉ POSIBLE PORQUE EN LA RUTINA, CON LA MISMA PRECISIÓN DE TRABAJO SE DISMINUYE EL TIEMPO EMPLEADO EN EL ANÁLISIS, A MENOS DE LA TERCERA PARTE DEL TIEMPO

REQUERIDO EN EL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO.

### EXTENSION DE APLICACION

PUEDEN SER ANALIZADOS POR ESTE MÉTODO FOTOMÉTRICO: ARENAS, ESCORIAS, FELDEPATOS, Y OTROS MATERIALES TALES COMO DOLOMITA, MAGNESITA, ETC.

EN EL ANÁLISIS DE MATERIALES QUE NO SE DISUELVEN FÁCILMENTE CON  $\text{HF}-\text{ClO}_4\text{H}$ , SE EMPLEA LA SIGUIENTE MODIFICACIÓN:

BASTANTE  $\text{HF}$  SOLO ES ADICIONADO A LA MUESTRA EN CÁPSULA DE PT. PARA VOLATILIZAR EL SI Y EL BO. LA MUESTRA ES SEBADA EN BAÑO DE ARENA O SOBRE PLATO CALIENTE. LUEGO SE ENFRÍA. SE AGREGAN ENTONCES 5 MG. DE  $\text{ClO}_4\text{H}$  Y 2 ML. DE  $\text{HF}$ . EN LA CÁPSULA DE PT. SE AGITA LA MEZCLA Y NUEVAMENTE SE CALIENTA HASTA SEQUEDAD Y SE ENFRÍA. EL RESIDUO SE TRANSFORMA EN SOLUCIÓN CON EL AGREGADO DE  $\text{HCl}$ .

### CONCLUSIONES

EL MÉTODO FUÉ APLICADO A LA DETERMINACIÓN DE METALES ALCALINOS EN CEMENTOS, MATERIALES REFRAGTARIOS, FELDEPATOS Y VIDRIOS. LOS MÉTODOS CLÁSICOS PARA LA DETERMINACIÓN DE NA Y K QUE SON TEDIOSOS Y REQUIEREN HABILIDAD EXCEPCIONAL, PUEDEN SER REEMPLAZADOS POR ESTE NUEVO PROCEDIMIENTO.

EN CONFIRMACIÓN DE LO DICHO SE EXPUSIERON LOS RESULTADOS.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

- 1 - FLAME SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF GLASSES AND ORES. LI, NA, K, RB, AND CS.
- 2 - ELIMINATION OF INTERFERENCES IN FLAME - PHOTOMETRY. P. PORTER AND G. WYLD - ANALYTICAL CHEMISTRY. (1955) MAY. VOL. 27 - Nº 5 733 - 736.
- 3 - DETERMINATION OF  $\text{Ca}^{2+}$  AND  $\text{K}^{2+}$  BY FLAME - PHOTOMETER IN PORTLAND CEMENT, RAW MATERIALS, AND MIXTURES AND SIMILAR SILICATES. C.L. FORD - ANALYTICAL CHEMISTRY (1954) OCT. VOL. 26 Nº 10 - 1578 - 1581.
- 4 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NA, K, CA, MG AND MN IN GLASS MATERIAL. N. ROY ANALYTICAL CHEMISTRY (1956) VOL. 28 - 34 - 39.
- 5 - FLAME PHOTOMETRY - M. PINTA - CHIM. ANL (1954) 36- 126 - 130.
- 6 -  $\text{Na}_2\text{O}$  AND  $\text{K}_2\text{O}$  BY FLAME PHOTOMETRY, USING THE DIRECT INTENSITY METHOD, ASTM (1955) PART. 3 - 125.
- 7 - BECKMAN FLAME SPECTROPHOTOMETER P.T. GILBERT JR.; R.C. HAWES, AND A.O. BECKMAN - ANAL. CHEM. (1950) VOL. 22 Nº 6 - 772 - 780.
- 8 - APPLICATION OF FLAME SPECTROPHOTOMETRY TO WATER ANALYSIS. P. W. WEST, P. FOLSE AND D. MONTGOMERY - ANAL. CHEM. (1950) VOL. 22 Nº 5 - 667 - 670.
- 9 - SODIUM AND POTASSIUM DETERMINATION IN REFRACTORY MATERIALS USING FLAME PHOTOMETER BUFFER - ANAL. CHEM. (1950) VOL. 22 Nº 8 - 1014 - 1017.
- 10 - FLAME PHOTOMETRY V.W. MELOCHE ANAL. CHEM. (1956) VOL. 28 Nº 12 1844 - 1847.
- 11 - SPECTROCHEMICAL ANALYSIS WITH THE AIR-ACETYLENE FLAME. J. CHOLD AND D.M. HUBBARD. INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY (1944) VOL. 16 - 728.
- 12 - IMPROVED METHOD OF FLAME PHOTOMETRY. J. BERRY, D.O. CHAPPELL AND R.B. BARNES - ANAL. CHEM. (1946) VOL. 8 Nº 1 - 19 - 24 .
- 13 - FLAME SPECTROPHOTOMETRY FOR DETERMINATION OF NA, K, AND LI IN GLASS. E.J. BRODERICK AND P.G. ZACK - ANAL. CHEM. (1951) VOL. 33 Nº 10 1455 - 1458.



- 14 - DETERMINACIÓN DE LOS ELEMENTOS ALCALINOS PARA LOS MÉTODOS DE LAWRENCE SMITH Y BERGELIUS. TRATADO DE QUÍMICA ANALÍTICA. ANÁLISIS CUANTITATIVO TOMO II E.P. TREADWELL (1947) 38 Y 831.
- 15 - "THE QUANTITATIVE SPECTRAL ANALYSIS OF THE ELEMENTS" LUNDEGARDH, H. PART I (1929) PART. II (1934).
- 16 - FLAME PHOTOMETRY, A RAPID ANALYTICAL PROCEDURE. R. BOWLING BARNES, DAVID RICHARDSON, JOHN W. BERRY AND ROBERT L. HOOD. ANAL. CHEM. (1965) 17. - 605-, 611.
- 17 - FLAME PHOTOMETER TECHNIQUES - DETERMINING TYPICAL ADDITIVES IN PETROLEUM OILS. A. L. CONRAD AND W. C. JOHNSON - ANAL. CHEM. (1950) 22 - 1530 -
- 18 - BREWSTER D. A. AND CLAUSEN C. J. - IRON AGE (1950) 166 - Nº 8, 88.-
- 19 - REDUCTION OF ERROR IN FLAME-PHOTOMETRY, - CH. E. BILLS, F. G. McDONALD, W. NIEDERMEIER AND M. C. SCHWARTZ. ANAL. CHEM. (1949) 21 - 1076 - 1080 -
- 20 - MINERAL ANALYSIS OF BIOLOGICAL MATERIAL BY FLAME SPECTROSCOPY. APPARATUS AND APPLICATION. A. R. ROBINSON, K. J. NEWMAN AND E. SCHOEB. ANAL. CHEM. (1950) 22 - 1026.
- 21 - MINERAL ANALYSIS WITH THE FLAME PHOTOMETER. KNIGHT, S. B. MATHIS, W. C. AND GRAHAM J. R. - ANAL. CHEM. (1951) 23 - 1074 1706.
- 22 - APPLIED INORGANIC ANALYSIS. HILLEBRAND W. F. AND LUNDELL G. E. F. 2ND. EDITION (1953) 646.
- 23 - SEPARATION AND DETERMINATION OF SODIUM AND LITHIUM BY PRECIPITATION FROM ALCOHOLIC PERCHLORATE SOLUTION. J. AM. CHEM. SOC. (1922) 44 - 2816 - 2824 .
- 24 - RAPID MODIFIED CHLOROPLATINATE METHOD FOR ESTIMATION OF POTASSIUM. HICKS W. B. J. IND. ENG. CHEM. (1913) 5 - 650 - 653.
- 25 - EFFECTS OF ANIONS ON CALCIUM FLAME EMISSION IN FLAME PHOTOMETRY. GRAEME L. BAKER AND L. H. JOHNSON. (1954) AN. CHEM. 25, 465.
- 26 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM IN WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID. J. A. BRABSON AND W. D. WILHIDE. ANAL. CHEM. (1954) 26 - 1060.
- 27 - DETERMINATION OF MAGNESIUM OXIDE BY HYDROGEN FLAME SPECTROPHOTOMETRY. P. CLOSE, W. M. S. SMITH AND M. T. WATSON JR. ANAL. CHEM. (1953) 25 - 1022.

- 28 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM IN BRUCITE AND MAGNESITE. R.E. MOSHER, E. J. BIRD AND A.J. BOYLE. - ANAL. CHEM. (1950) 5 - 715.
- 29 - STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS. SCOTT W.W. 5TH ED. (1945) 275.
- 30 - QUANTITATIVE ANALYSIS OF SOLUTIONS BY SPECTROGRAPHIC MEANS. O.S. DIEFFENDACH, F.H. WILEY AND J.S. OWENS. IND. ENG. CHEM. ANAL. (1935) 7 - 410.
- 31 - SOME INTERFERENCES IN FLAME PHOTOMETRY. - R.D. CATON JR., AND R.W. BREMNER. - ANAL. CHEM. (1954) 26 - 805.
- 32 - SOME ERRORS IN THE DETERMINATION OF CALCIUM IN THE AGED BLOOD SERUM - ELIMINATED BY FLAME PHOTOMETRY. - P.S. CHEN JR. AND T.J. TORIBARA. ANAL. CHEM. (1954) 26 - 1967.
- 33 - SPECTROCHEMICAL ANALYSIS WITH THE AIR-ACETYLENE FLAME. J. CHELAK AND D.M. HUBBARD. IND. ENG. CHEM. ANAL. (1944) 16 - 728.
- 34 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM IN SEA WATER AND MARINE ORGANISMS. T.J. CHOW AND T.G. THOMPSON. ANAL. CHEM. (1955) 25 - 910.
- 35 - FLAME SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF IRON IN SILICEOUS MATERIALS. J.A. DEAN AND J.C. BURGER JR. ANAL. CHEM. (1955) 27 - 1052.
- 36 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF STRONTIUM IN PORTLAND CEMENT. J.J. DIAMOND. ANAL. CHEM. (1956) 28 - 328.
- 37 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE IN CEMENT. J. J. DIAMOND. ANAL. CHEM. (1956) 28 - 328.
- 38 - DIRECT SPECTROCHEMICAL ANALYSIS OF SOLUTIONS, USING SPARK EXCITATION AND THE POROUS CUP ELECTRODE. - ANAL. CHEM. (1949) 21 - 1041.
- 39 - A.S.T.M. (1951) 13 - 116.
- 40 - MINERAL ANALYSIS OF BIOLOGICAL MATERIALS. USE OF LUNDEGARDH SPECTROGRAPHIC METHOD. M.A. GRIGGS, R. JOHNSTIN AND B. E. ELLEDGE. IND. ENG. CHEM. ANAL. (1941) 13 - 99.
- 41 - DIRECT MICRODETERMINATION OF SODIUM, POTASSIUM AND CALCIUM. G.R. KINGSLEY AND R.R. SCHAFFERT. ANAL. CHEM. (1953) 25 - 1738.
- 42 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ALKALI AND ALKALINE EARTH ELEMENTS IN CAST IRON. D.F. KUENNEL AND H.L. KARL. ANAL. CHEM. (1954) 26 - 386.

- 43 - PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MAGNESIUM IN ELECTRONIC NICKEL. C.L.LUCHE AND M.E.CAMPBELL. ANAL.CHEM. (1954) 26 - 1778.
- 44 - INSTRUMENTATION AND PRINCIPLES OF FLAME SPECTROMETRY.EFFECT OF EXTRANEIOUS IONS IN SIMULTANEOUS DETERMINATION OF FIVE ELEMENTS. M.MARGHESES AND B.L.VALLEE. ANAL. CHEM. (1956) 28 - 186.
- 45 - DETERMINATION OF INDIUM IN ALUMINIUM BRONZE ALLEYS BY FLAME PHOTOMETRY V.W.MELODNE, J.B.RAMSAY, D.J.MACK AND T.V. PHILIPS. ANAL. CHEM. (1954) 26 - 1387.
- 46 - PERFORMANCE OF INTERFERENCE FILTERS IN SAMPLE FLAME PHOTO-METER. W.G.SCHVENK AND B.L.GLENDENING. ANAL.CHEM.(1955) 27 1031.
- 47 - FLAME PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM IN FURNACE SLAG. G.W.STAUDEN AND C.B.TENNANT. ANAL.CHEM. (1956) 28 - 858.
- 48 - DETERMINATION OF THE COMMON AND RARA ALKALIES IN MINERAL ANALYSIS. A.C.WELLS AND R.E.STEVENS. INDUSTRIAL AND ENGI NEERING CHEMISTRY (1934) 26 @ 439 - 442.-

