

Tesis de Posgrado

Determinación espectrográfica de trazas en cinc de elevada pureza

Jolodovsky, Pedro David

1973

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. 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. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Jolodovsky, Pedro David. (1973). Determinación espectrográfica de trazas en cinc de elevada pureza. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1459_Jolodovsky.pdf

Cita tipo Chicago:

Jolodovsky, Pedro David. "Determinación espectrográfica de trazas en cinc de elevada pureza". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1973.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1459_Jolodovsky.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Determinación espectrográfica de trazas en cinc de elevada pureza

Pedro David Jolodovsky

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química Analítica

1973

1459

À mis padres
A mi esposa

Deseo expresar mi más profundo reconocimiento al Profesor Dr. Elsiades Catalano, director de esta Tesis, por la invalorable orientación con que me honrara durante la ejecución del presente trabajo.

INDICE

<u>CAPITULO I</u>	: Determinación de trazas	pág. 1
<u>CAPITULO II</u>	: Espectrografía	pág. 8
<u>CAPITULO III</u>	: Determinación de trazas en cinc de elevada pureza	pág. 49
<u>CAPITULO IV</u>	: Parte Experimental	pág. 61

CAPITULO I

DETERMINACION DE TRAZAS

"Si el Eterno no edifica la casa,
en vano se afanan los construc-
tores..."

Salmo CXXVII

CAPITULO I

DETERMINACION DE TRAZAS

1.1. Importancia

Las propiedades de ciertos materiales, así como determinados procesos físicos químicos y biológicos están influenciadas por la presencia de componentes en concentraciones muy pequeñas. Se mencionarán solamente algunos ejemplos referentes a materiales sólidos.

De acuerdo con Hannay (1.1), se pueden distinguir:

1.1.1 Efectos electrónicos

Un caso típico lo constituyen los materiales semiconductores cuyas propiedades están estrechamente vinculadas con la presencia de ciertos componentes en el orden de las partes por billón (10^9), que actúan como donores o aceptores de electrones.

En lo que se refiere a los metales empleados como conductores es frecuente que deban ser de muy elevada pureza. En estos casos, se admite que los componentes trazas actúan como centros de dispersión de electrones, disminuyendo el camino libre medio de los mismos, lo que origina un aumento de la resistividad.

1.1.2 Efectos atómicos

La presencia de trazas tiene influencia en ciertas propiedades mecánicas de los metales que están relacionadas principalmente con su estructura atómica. Así, el tungsteno es quebradizo y difícilmente trabajable cuando contiene alrededor de 200 ppm de impurezas, volviéndose más dúctil a medida que se purifica. La ductilidad es una propiedad que depende de la existencia de dislocaciones en el cristal del metal; las impurezas actúan "bloqueando"

las dislocaciones e impidiendo que se produzcan deformaciones plásticas. (1.2)

Un grupo importante de materiales que deben cumplir requisitos especiales de pureza son los que se emplean en la construcción de reactores nucleares. En particular, es necesario disminuir la concentración de elementos de elevada sección de captura de neutrones.

Fenómenos tales como el crecimiento de cristales y la recristalización de determinados sólidos también dependen del contenido de trazas.

1.2. El problema analítico

1.2.1 Planteo

La determinación de trazas plantea un problema analítico diferente al de los análisis corrientes debido a la pequeñísima relación entre la concentración de los componentes a determinar y el resto de la muestra. Según los casos se emplean frecuentemente distintas técnicas instrumentales. En particular, la espectrografía permite la determinación simultánea de varios componentes. Los procedimientos seguidos en el análisis espectrográfico, según sea la preparación de la muestra pueden ser :

- 1) Directos
- 2) Con enriquecimiento previo

1.2.2 Procedimientos directos

Las determinaciones se efectúan con la muestra tal cual. Como tratamiento de preparación de la muestra espectrográfica puede ser necesario tan sólo el pulido de una superficie metálica o la mezcla con agregados convenientes en el caso de muestras en polvo.

Presentan la ventaja de que la preparación de la muestra insume poco tiempo y que en muchos casos, sólo es necesario utilizar una cantidad muy pequeña. Esto último puede sin embargo motivar errores por falta de representatividad de la muestra espectrográfica.

1.2.3

Procedimientos con enriquecimiento previo

Cuando empleando procedimientos directos no se alcanza a determinar concentraciones muy pequeñas de ciertos componentes, se los debe separar, concentrándolos en un volumen o peso pequeños. En este último caso, como los elementos trazas suelen encontrarse en solución en concentraciones extremadamente bajas ($\leq 1 \text{ ug/cm}^3$) es muy difícil separarlos satisfactoriamente precipitándolos como compuestos escasamente solubles. Los elementos trazas se concentran entonces, por coprecipitación con una cantidad pequeña de otro precipitado llamado colector, con el que pueden adsorberse, ocluirse o formar cristales mixtos. La sustancia que forma el colector con el precipitante se agrega en una proporción tal que permita, por una parte, obtener una cantidad suficiente de precipitado como para ser empleada en las etapas siguientes del análisis y por la otra, tener un factor de concentración adecuado. Cuando se utiliza esta técnica de enriquecimiento en análisis espectroográfico, es conveniente, por lo general, utilizar un precipitante de baja especificidad, ya que de esa manera es posible concentrar un gran número de elementos trazas. Mediante los procedimientos por enriquecimiento previo es posible determinar concentraciones más bajas en la muestra original que por los procedimientos directos. Además, como la composición del precipitado se conoce con suficiente apro-

ximación, disminuyen los errores originados por efecto matriz de la muestra. En efecto, las intensidades de las líneas espectrales dependen, entre otras variables, de la composición de la muestra que se excita. Scott ^(1.3) realizó un estudio exhaustivo sobre este tema, obteniendo, en las mismas condiciones de excitación, espectros de patrones sintéticos, con distintos contenidos de elementos trazas, en las siguientes matrices: óxido de aluminio, dióxido de silicio, carbonato de calcio, fosfato tricálcico, pirofosfato de sodio, cloruro de sodio y carbonato de sodio. Para la mayoría de los elementos trazas, se obtienen los valores más altos de las intensidades espectrales en matriz óxido de aluminio. Si se toman dichos resultados como referencia se constata que las intensidades de líneas de elementos volátiles tales como plata, cobre, cinc, bismuto y cadmio disminuyen marcadamente en una matriz de cloruro de sodio, mientras que elementos comparativamente poco volátiles como cromo, molibdeno y vanadio dan líneas de intensidades más altas en matriz de carbonato de calcio y menores, en dióxido de silicio. Es por ello conveniente, que las curvas de trabajo se obtengan a partir de patrones cuya composición sea lo más parecida posible, a la de las muestras.

En algunos casos, el agregado de ciertas sustancias (buffer), hace disminuir sensiblemente la influencia que, sobre la emisión de los elementos trazas, tienen los componentes principales de la muestra espectrográfica. Aunque de esta manera se reduce el efecto matriz, debe tenerse en cuenta que, al realizar agregados, puede disminuirse el límite de detección de ciertos elementos, por dilución de la muestra original. Las etapas previas que deben efectuarse en los procedimientos

con enriquecimiento constituyen una posible causa de error (por contaminación, por pérdida de analitos por desorción de precipitados, etc). Por otra parte, como se emplean cantidades de muestra mayores que en los procedimientos directos, la muestra espectrográfica es más representativa.

BIBLIOGRAFIA

- (1.1) Morrison, G.H. Trace Analysis. New York, Interscience, 1955.
Cap 2
Hannay, B.H. "The role of trace impurities in the physical sciences".
- (1.2) Chaussin, C. - Helly, G. Metallurgie. Paris, Dumond, 1960
p. 84
- (1.3) Scott, R.O. "The effect of extraneous elements on spectral line intensity in the cathode layer arc" J. Soc. Chem. Ind. 64, 189 - 194 (1945).

CAPITULO II
ESPECTROGRAFIA

CAPITULO II

ESPECTROGRAFIA

2.1. Métodos analíticos

Los métodos de la analítica pueden encarse con un criterio químico o instrumental (2.1).

Con un criterio químico, en Química Analítica, para realizar la determinación se efectúa una reacción química y se mide la cantidad de reactivo equivalente a lo que se determina o bien, el producto de la reacción.

Para efectuar el análisis químico, se cumplen las siguientes etapas del proceso analítico:

- 1) Toma de muestra o muestreo. Preparación de la muestra.
- 2) Medición de una porción de la muestra.
- 3) Tratamiento preliminar: (disgregación, disolución, etc.).
- 4) Separación del componente a determinar.
- 5) Transformación del componente a determinar a un estado medible.
- 6) Medición.
- 7) Cálculos. Interpretación de resultados.

No siempre se cumplen todas las etapas en la forma indicada, pues alguna puede ser innecesaria, o bien efectuarse más de una etapa simultáneamente.

En Analítica Instrumental, el análisis se encara bajo el criterio de generación de una señal portadora de suficiente información como para efectuar la determinación. Las etapas que se cumplen son las siguientes:

1) Generación de una señal

La muestra que se analiza, ya sea en forma directa o como el producto de una reacción química conveniente, genera una señal en una forma que esté vinculada con la composición de la muestra.

2) Detección y transducción

La señal detectada produce un efecto en el detector. La transducción consiste en transformar el efecto producido en el detector en otra señal más conveniente para su posterior procesamiento.

3) Amplificación

La señal producida por el transductor es generalmente amplificada.

4) Transmisión

Cuando la lectura o registro final deba efectuarse en un lugar alejado del que se encuentra el detector, puede ser necesaria la transmisión.

5) Computación

Se transforma la señal que llega a esta etapa en una forma conveniente para que la lectura esté vinculada directamente con la determinación a efectuar.

6) Presentación de la medición

Lectura en un instrumento de medición o inscripción en un registro gráfico, del resultado de la determinación.

En un caso en particular, puede ser que falte alguna de las etapas enunciadas o que se efectúen simultáneamente varias en una sola.

2.2. Determinaciones cuantitativas

Con la medición o el registro efectuado, ya sea directamente

o mediante cálculos analíticos se obtiene el resultado de la determinación.

Si llamamos P_i a los valores de la magnitud que se mide, se tiene, para un sistema de componentes.

$$P_1 = f_1 (c_1, c_2 \dots c_n ; z_{11}, z_{12} \dots z_{1p} ; z_{21}, z_{22} \dots z_{2q} ; z_{31}, z_{32} \dots z_{3r})$$

$$P_2 = f_2 (c_1, c_2 \dots c_n ; z_{11}, z_{12} \dots z_{1p} ; z_{21}, z_{22} \dots z_{2q} ; z_{31}, z_{32} \dots z_{3r})$$

.....

$$P_n = f_n (c_1, c_2 \dots c_n ; z_{11}, z_{12} \dots z_{1p} ; z_{21}, z_{22} \dots z_{2q} ; z_{31}, z_{32} \dots z_{3r})$$

$$\left[2.1 \right]$$

Las c_i son las concentraciones de los distintos componentes de la muestra y las z , otras variables de las que también dependen las P_i y que definen las condiciones en que la señal se genera (z_1), detecta y transduce (z_2) y mide (z_3)

Del sistema $\left[2.1 \right]$ se pasa al $\left[2.2 \right]$.

$$c_1 = g_1 (P_1, P_2 \dots P_n ; z_{11}, z_{12} \dots z_{1p} ; z_{21}, z_{22} \dots z_{2q} ; z_{31}, z_{32} \dots z_{3r})$$

$$c_2 = g_2 (P_1, P_2 \dots P_n ; z_{11}, z_{12} \dots z_{1p} ; z_{21}, z_{22} \dots z_{2q} ; z_{31}, z_{32} \dots z_{3r})$$

.....

$$c_n = g_n (P_1, P_2 \dots P_n ; z_{11}, z_{12} \dots z_{1p} ; z_{21}, z_{22} \dots z_{2q} ; z_{31}, z_{32} \dots z_{3r})$$

$$\left[2.2 \right]$$

En forma general, para poder resolver un sistema de componentes se requiere conocer las funciones g_i . Pero en ciertos casos, las g_i son muy complejas y además, los valores de las z_i , no pueden conocerse con suficiente exactitud ni mantenerse reproducibles durante una serie de

mediciones. Así, en Espectroscopía de Emisión, las variables z_{1i} que definen la generación de la señal dependen de los parámetros experimentales t_{1i} y de los átomos, iones, moléculas y grupos atómicos presentes en la zona de excitación, que provienen de la muestra y atmósfera circundante

$$Z_{1i} = Z_{1i} (c_1, c_2 \dots c_n ; t_{11}, t_{12} \dots t_{1g}) \quad [2.3]$$

Análogamente es :

$$Z_{2i} = Z_{2i} (t_{21}, t_{22} \dots t_{2h}) \quad [2.4]$$

$$Z_{3i} = Z_{3i} (t_{31}, t_{32} \dots t_{3j}) \quad [2.5]$$

Al describir las condiciones de excitación en un arco o en una chispa por ejemplo, se especifica forma, dimensiones y separación entre electrodos, naturaleza de la atmósfera, substancias agregadas a la muestra original, intensidad de corriente, etc. En una chispa es posible fijar, según el circuito empleado, el potencial de pico, la capacitancia de los capacitores, la resistencia de los resistores intercalados e incluso verificar la forma de la descarga mediante un tubo de rayos catódicos.

Pero la emisión de radiaciones es un fenómeno muy complejo. En la mayoría de los casos no se conocen todas las condiciones experimentales z del sistema y, por lo tanto, no es posible expresar explícitamente las c_i en función de las P_i y de los parámetros t .

Para salvar tal inconveniente se recurre entonces al método del patrón interno.

2.2.1 Método del patrón interno en Espectrografía

Sea $E_X - E_N$ un par de exposiciones vinculadas con las potencias emitidas a las longitudes de onda $\lambda_{X,i}$ del elemento X y $\lambda_{N,m}$ del elemento patrón interno N; si se cumple:

$$c_X = F \left(\frac{E_X}{E_N} \right) \quad [2.6]$$

$$\left(\frac{\partial F (E_X/E_N)}{\partial t_{11}} \right) = \left(\frac{\partial F (E_X/E_N)}{\partial t_{12}} \right) = \dots = \left(\frac{\partial F (E_X/E_N)}{\partial t_{1g}} \right) = 0 \quad [2.7]$$

entonces, las líneas $\lambda_{X,i}$ y $\lambda_{N,m}$ constituyen un par de líneas homólogas del elemento a determinar X y del patrón interno N. La representación gráfica de la [2.6] es la curva de trabajo.

En realidad, no existen pares de líneas que cumplan exactamente con la condición establecida en la [2.7], es decir, no hay en rigor pares de líneas homólogas.

Ahora bien, si se limita el problema en la práctica a :

a) Muestras espectrográficas de composición similar

$$\begin{array}{l} c_1 \pm \Delta c_1 \\ c_2 \pm \Delta c_2 \\ \dots\dots\dots \\ c_{n-2} \pm \Delta c_{n-2} \\ c_X \\ c_N \end{array} \quad \Delta c \ll 1 = 100 \%$$

La concentración del patrón interno N se conoce o permanece constante para una serie de mediciones.

b) Parámetros de excitación que se mantienen y reproducen dentro de valores próximos

$$\begin{array}{l}
 t_{11} \pm \Delta t_{11} \\
 t_{12} \pm \Delta t_{12} \\
 \dots\dots\dots \\
 t_{1g} \pm \Delta t_{1g}
 \end{array}
 \qquad
 \frac{\Delta t}{t} \ll 1$$

Entonces, para muestras espectrográficas de composición similar y con parámetros experimentales de la generación de la señal que varían dentro de límites próximos, la concentración del componente a determinar resulta:

$$c_X = F \left(\frac{E_X}{E_N}, Z \right) \quad (2.8)$$

siendo Z función de las condiciones experimentales y de la composición de la muestra espectrográfica $c_1 \dots c_{n-2}$

$$Z = Z \left(c_1 \dots c_{n-2}; t_{11} \dots t_{1g} \right) \quad (2.9)$$

$$c_X = F \left(\frac{E_X}{E_N}; c_1 \dots c_{n-2}; t_{11} \dots t_{1g} \right) \quad (2.10)$$

De donde:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta c_X}{c_X} = & \left(\frac{\partial \ln F}{\partial \frac{E_X}{E_N}} \right) \Delta \left(\frac{E_X}{E_N} \right) + \left(\frac{\partial \ln F}{\partial c_1} \right) \Delta c_1 + \dots + \\
 & \left(\frac{\partial \ln F}{\partial c_{n-2}} \right) \Delta c_{n-2} + \left(\frac{\partial \ln F}{\partial t_{11}} \right) \Delta t_{11} + \dots + \\
 & \left(\frac{\partial \ln F}{\partial t_{1g}} \right) \Delta t_{1g} \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

Por lo establecido en a) y b), los términos en Δc y Δt , en una aproximación, pueden desestimarse.

Se tiene entonces :

$$\frac{\Delta c_X}{c_X} = \left(\frac{\partial \ln F}{\partial E_X/E_N} \right) \Delta \left(\frac{E_X}{E_N} \right) \quad [2.12]$$

Experimentalmente se ha establecido que la función que vincula las exposiciones con las concentraciones, denominada ecuación de Scheibe-Lomakin, es :

$$\begin{aligned} E_X &= A c_X^b \\ E_N &= B c_N^d \end{aligned} \quad [2.13]$$

$$\frac{E_X}{E_N} = \frac{A c_X^b}{B c_N^d} \quad [2.14]$$

donde A y B dependen de las condiciones en que se genera la señal y de las características del espectrógrafo y del tiempo de exposición. Los coeficientes b y d se deben principalmente a la autoabsorción a $\lambda_{X,i}$ y a $\lambda_{N,m}$ respectivamente.

Tomando logaritmos en la [2.14] se tiene:

$$\ln \frac{E_X}{E_N} = \ln \frac{A}{B} - d \ln c_N + b \ln c_X \quad [2.15]$$

Haciendo

$$a = \ln \frac{A}{B} - d \ln c_N \text{ es :}$$

$$\ln \frac{E_X}{E_N} = a + b \ln c_X \quad [2.16] \quad (*)$$

$$\frac{\Delta c_X}{c_X} = \frac{1}{b} \frac{\Delta (E_X/E_N)}{E_X/E_N} \quad [2.17]$$

De acuerdo con los supuestos en que se base la deducción anterior, la [2.17] es válida para muestras espectrográficas de composición similar y condiciones experimentales en las que los parámetros de excitación se mantengan y reproduzcan dentro de valores próximos.

2.3. Fuentes de excitación. El arco de corriente continua. Generalidades.

En espectrografía, la energía necesaria para excitar una muestra para que emita radiación puede suministrarse empleando distintos tipos de descarga eléctrica. En la determinación de trazas, y especialmente en los métodos en que se efectúan etapas de enriquecimiento previas, la fuente más comúnmente empleada es el arco de corriente continua, en aire, a la presión atmosférica y con electrodos de carbón.

Los parámetros fundamentales del arco de corriente continua son la intensidad de corriente (i) y la diferencia de potencial entre electrodos (V). Estas dos cantidades pueden ser medidas con facilidad. La relación que las vincula se mues-

(*) En la práctica, en la obtención de la curva de trabajo se utilizan logaritmos decimales.

tra en las gráficas de la Fig. 2-1.

Para un valor dado de la separación entre electrodos, la caída de potencial en el arco disminuye al aumentar la intensidad de corriente. Las curvas de V en función de i están ubicadas "más arriba" para valores mayores de la separación entre electrodos. Cuando se utilizan electrodos de carbono, la diferencia de potencial cae bruscamente cuando la intensidad de la corriente excede un cierto valor, dando origen a un estado inestable, conocido en inglés con el nombre de "hissing arc" y cuya traducción al español más afortunada sería "arco chirriante" (debido al efecto acústico que lo acompaña). (2.2)

Las gráficas de la Fig. 2-1 muestran que un aumento en el valor de i provocaría una disminución en el valor de V, lo cual ocasionaría otro aumento de i y así sucesivamente.

Para obtener un régimen estacionario, se intercala en el circuito una resistencia adicional conectada en serie, con el objeto de limitar el valor de i.

El mecanismo de la descarga en el arco es complejo y aún no ha sido totalmente esclarecido. La corriente que mantiene el arco es "transportada" en su mayor parte por electrones provenientes del cátodo.

De acuerdo con Ahrens y Taylor (2.3), los cátodos pueden clasificarse en dos grupos: a) cátodos fríos (ej.: cobre, plata) que se vaporizan fácilmente a temperaturas muy bajas como para que la emisión termoiónica de electrones tenga importancia y b) cátodos calientes (ej.: carbono, tungsteno) que emiten electrones termoiónicamente sin una vaporización apreciable.

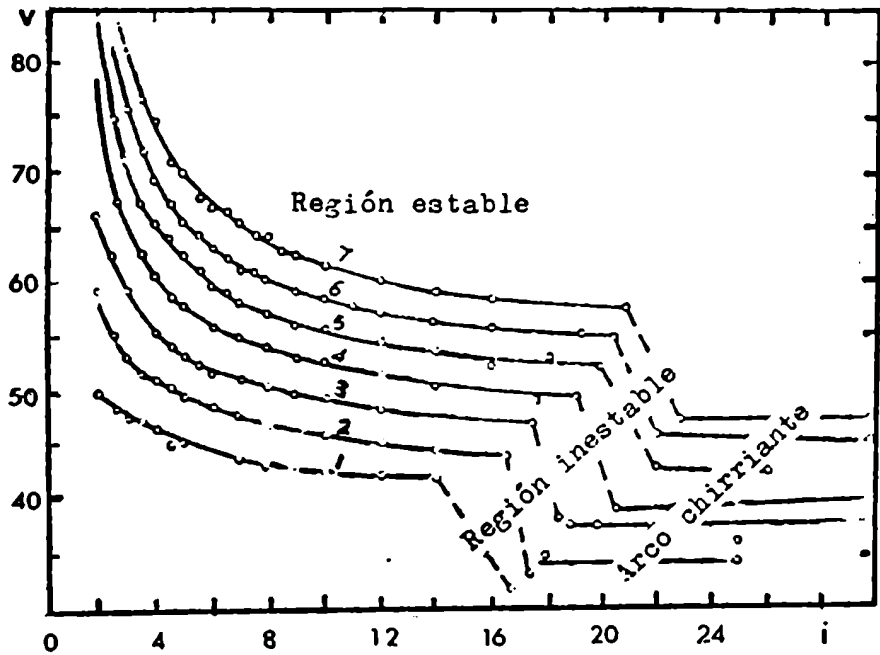


Fig.2-1. Diferencia de potencial en función de intensidad, en arco de corriente continua, para distintas separaciones entre electrodos (en mm). Ref. (2.4) pág. 36.

Las intensidades de corriente relativamente elevadas que se obtienen al usar cátodos calientes se deben a la emisión termoiónica y a los iones producidos en la zona de excitación. Para los cátodos fríos se admite que el espacio cargado de iones positivos que se acumula en el cátodo, crea un campo eléctrico suficientemente fuerte como para extraer electrones de la superficie catódica. Los electrones provenientes del cátodo se mueven hacia el ánodo debido al campo eléctrico y forman un espacio cargado negativamente en su proximidad. Los electrones son acelerados por la caída de po tencial anódica y "bombardean" el ánodo con una energía suficientemente alta como para provocar su incandescencia y la ulterior emisión de electrones, que son repelidos por el espacio cargado negativamente. Los electrones acelerados ionizan el vapor que se encuentra en las proximidades del ánodo y los cationes que se producen más los provenientes de la columna del arco migran hacia el cátodo, donde se origina un espacio cargado positivamente. El "bombardeo" de los iones positivos aumenta la temperatura del cátodo favoreciendo la emisión termoiónica de electrones.

De acuerdo con Boumans (2.4), la emisión de radiación en esta fuente depende de:

- 1) Fenómenos físicos y químicos en los electrodos.
- 2) Fenómenos de volatilización y transporte.
- 3) Reacciones químicas en el plasma.
- 4) Distribución de partículas en distintos niveles de energía.

Para estudiar todos estos fenómenos es conveniente considerar al arco como formado por una parte interna, central, denominada COLUMNA y una parte externa o MANTO. La columna es de forma cilíndrica, con un radio constante (R) y longitud i-

igual a la separación entre electrodos.

Las capas adyacentes a los electrodos se consideran aparte debido a que presentan diferencias apreciables con el resto del arco. El MANTO, a diferencia de la COLUMNA, tiene un diámetro que aumenta con la distancia desde el electrodo soporte y su perfil es aproximadamente parabólico.

Las propiedades de la columna, en especial aquellas de interés en espectroquímica pueden considerarse como equivalentes a las de una mezcla gaseosa de igual composición y a la misma temperatura.

2.3.1 Temperatura del arco

2.3.1.1 Equilibrio térmico

La definición habitual de temperatura se basa en consideraciones termodinámicas (Ciclo de Carnot, Ley de Planck, etc). En espectrografía es necesario definir la temperatura en función de propiedades microscópicas, por ejemplo, distribuciones de energía. Así, Ferguson y Phillips (2.5) definen la temperatura como una medida del ancho de una distribución. En un gas diatómico se pueden presentar por lo menos nueve formas de energía y por lo tanto, nueve temperaturas "estadísticas" (Tabla 2-1)

TABLA 2.1

Relación entre el tipo de energía, clase de partícula y temperaturas

Tipo de Energía	Clase de partícula			
	Molécula	Atomo	Ion	Electrón
Traslatoria	X	X	X	X
Rotatoria	X	-	-	-
Vibratoria	X	-	-	-
Electrónica	X	X	X	-
	4	2	2	1

En sistemas que se encuentran en equilibrio térmico todas las temperaturas estadísticas coinciden.

Tal es el caso de un gas, en un recipiente hermético que no intercambie energía con el exterior.

En esas condiciones:

- 1) La distribución de velocidades para todas las partículas (moléculas, especies moleculares, átomos, iones y electrones) cumple con la ecuación de Maxwell.
- 2) Para cada clase de partículas, la población relativa de los niveles de energía cumple con la distribución de Boltzmann.

- 3) La ionización de átomos, moléculas y radicales cumple con la ecuación de Saha y la disociación de moléculas y radicales satisface la Ley de acción de las masas.
- 4) La densidad de radiación cumple con la ley de Planck.

En la columna del arco no se alcanza un estado de equilibrio térmico debido a la existencia de un gradiente radical de temperaturas (véase 2.3.1.2). Sin embargo, la energía perdida por radiación es sólo una pequeña fracción de la suministrada eléctricamente. Así Brinkmann (2.6) determinó los siguientes valores de la emisión de un elemento de volumen de un arco de corriente continua.

<u>Intensidad de corriente</u> (A)	<u>% de energía emitida (referida a la suministrada electricamente)</u>
5 A	0,8
10 A	1,4
14 A	3,0

Por lo tanto, puede admitirse que ese elemento de volumen se encuentra en un estado de EQUILIBRIO TERMICO LOCAL. Esta conclusión resulta de importancia porque justifica la aplicación de la ley de Boltzmann para el cálculo de las distribuciones en los distintos niveles de energía.

2.3.1.2 Temperatura del arco en función de la composición de la muestra espectrográfica.

Se puede admitir que, en un estado estacionario, la columna del arco tiene una composición constante y se encuentra a una presión también constante. En esas condiciones, la concentración de electrones es una función creciente de la temperatura de la columna.

Boumans expresa la variación de la temperatura con la distancia al eje de la columna mediante la siguiente ecuación. (2.7)

$$T(r) = T_0 - a(b - T_0)r^2 \quad [2.18]$$

donde:

T_0 : Temperatura en el eje de la columna.

r : coordenada radial.

a, b : constantes.

Como consecuencia, la concentración de electrones (n_e) también sigue una distribución radial. En una aproximación resulta conveniente desestimar las variaciones radiales de T y n_e . La potencia eléctrica disipada por cm de columna (W), resulta entonces:

$$W = \int E i = \frac{i j}{\sigma} = \frac{i^2}{\sigma \pi R^2} = \frac{i^2}{e n_e \mu_e \pi R^2} \quad [2.19]$$

donde:

E : gradiente de potencial.

σ : conductibilidad eléctrica

μ_e : movilidad electrónica, que es la velocidad adquirida por los electrones en el campo E

n_e : concentración de electrones, número por cm^3

R : radio de la columna

i : intensidad de corriente

j : densidad de corriente

e : carga del electrón.

Para un valor de la intensidad de corriente, que se mantenga constante mediante las resistencias intercaladas en el circuito, la disipación de potencia es una función decreciente de la concentración de electrones. Si se eleva la temperatura, aumenta la ionización en la columna gaseosa, y por lo tanto, la concentración de electrones mientras que la disipación de potencia eléctrica disminuye.

Como ya se mencionara anteriormente, sólo una pequeña fracción de la energía suministrada electricamente se convierte en radiación. La mayor parte es disipada hacia el exterior de la columna en forma de calor. De acuerdo con Meixner ^(2.8), la conductibilidad térmica de un gas se debe:

- 1) Al movimiento de átomos, moléculas, especies moleculares, iones y electrones.
- 2) A energías de reacción, disociación, ionización, etc.
- 3) A difusión térmica.

En el rango de temperaturas comprendido entre 5000 ° K y 7000° K la conductibilidad térmica se debe principalmente al transporte de energía correspondiente a la disociación del nitrógeno.

A la elevada temperatura existente en el eje de la columna, la molécula de nitrógeno se disocia parcialmente y los átomos difunden hacia la superficie donde se recombinan a una temperatura menor. Las moléculas recién formadas difunden hacia el eje de la columna y el ciclo se repite. Como la disociación del nitrógeno aumenta con la temperatura, la conductibilidad térmica en la columna del arco es una función creciente de la temperatura.

La conductibilidad térmica $S(T)$ y la potencia eléctrica disipada $W(T)$ pueden representarse esquemáticamente por las curvas de la Fig. 2.2.

El punto de intersección de las curvas $S(T)$ y $W(T)$ define la temperatura, T_1 , a la cual la potencia suministrada iguala a la perdida por conducción térmica. Por lo tanto T_1 es la temperatura de la columna del arco. Las funciones $W(T)$ y $S(T)$ dependen principalmente de la composición de la columna gaseosa. Pero la influencia de componentes presentes en pequeñas proporciones en el plasma es distinta. Aún cuando se exciten muestras muy diversas, la composición del plasma no varía en forma significativa por lo que la concentración de nitrógeno y, en consecuencia $S(T)$ permanecen practicamente constantes.

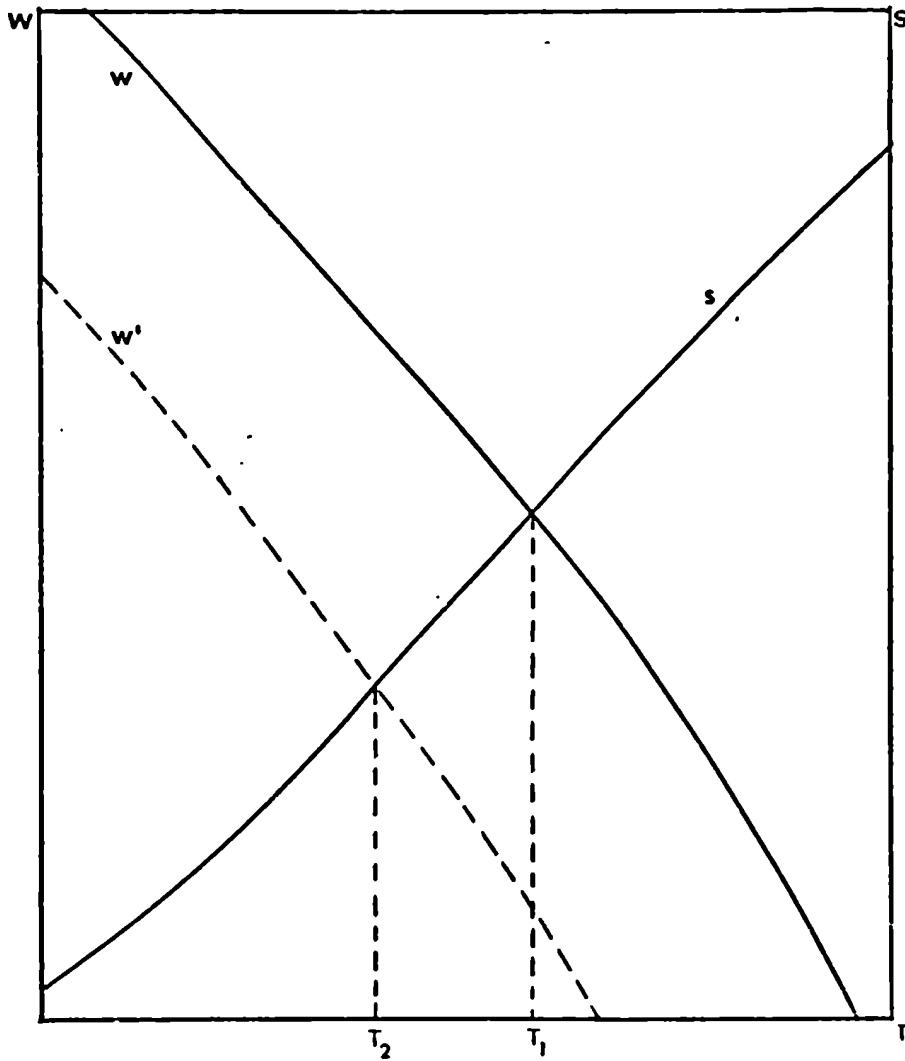


Fig. 2-2. Representación esquemática de la potencia eléctrica disipada W y la conductibilidad térmica S en un arco de carbono. La curva de trazo punteado W' representa la potencia disipada cuando un elemento de bajo potencial de ionización se volatiliza en la columna del arco. Ref. (2.4), pág. 66.

Por el contrario $W(T)$ se modifica apreciablemente por la composición de la columna gaseosa. El agregado de elementos de bajo potencial de ionización provoca un desplazamiento de las curvas de disipación hacia el eje de las ordenadas. Así, en la Fig. 2-2, la curva de trazo discontinuo representa la disipación $W'(T)$ al modificarse la composición del plasma por el agregado de un elemento de bajo potencial de ionización (la temperatura del arco desciende a T_2).

Al considerar el funcionamiento de un arco de corriente continua debe tenerse en cuenta la presencia de polvo de grafito o de carbón que proviene de los electrodos y que, además, constituye uno de los agregados más frecuentes con que se diluye la muestra. El polvo de grafito o de carbón aumenta la conductividad eléctrica y térmica de la muestra en el electrodo, favorece reacciones de reducción de óxidos y disminuye el fenómeno de volatilización selectiva. Se lo emplea en proporciones variables obteniéndose una consumición más uniforme de la muestra.

En otros casos, el agregado de ciertas sustancias modifica la velocidad de volatilización de los distintos constituyentes de la muestra. En efecto, la volatilidad de un elemento en el arco no es una propiedad intrínseca sino que depende considerablemente de la presencia de otras sustancias y de las condiciones térmicas en el cráter del electrodo. Así, Leuchs ^(2.9) comprobó que el trióxido de arsénico que es volátil, originaba un compuesto menos volátil (Fe_2As) al ser excitado en una base de óxido férrico y Bradenstein, Janda y Schrol comprobaron que el carburo de boro (muy poco volátil) se volatilizaba como BF_3 al agregar trifluoruro de aluminio y fluoruro de sodio ^(2.10). Scribner y Mullin ^(2.11)

analizaron óxido de uranio efectuando agregados de tri-óxido de galio. Estos autores comprobaron que se favorecía la volatilización selectiva de impurezas, disminuyendo notablemente el espectro del uranio.

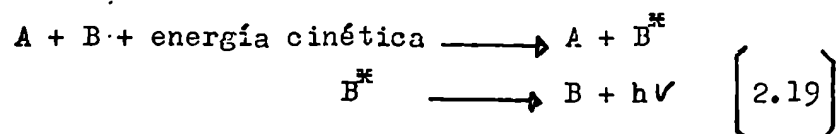
2.3.2 Excitación y deactivación

Los procesos que originan la aparición y desaparición de estados excitados son los siguientes:

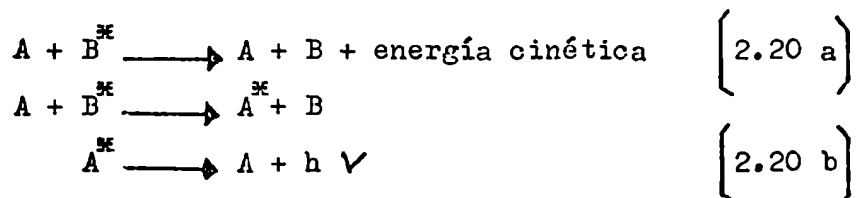
2.3.2.1 Chocues inelásticos

En la columna del arco se producen choques inelásticos en los que se transforma energía cinética en otras formas de energía

I) Choques de primera clase



II) Choques de segunda clase



donde B es una partícula que se excita, B^{se} , pudiendo emitir radiación $\left[2.19 \right]$ o deactivarse, ya sea por un proceso inverso al anterior, $\left[2.20 \text{ a} \right]$, o cediendo energía a otra partícula, A, la que a su vez puede excitarse, A^{se} , y emitir $\left[2.20 \text{ b} \right]$

2.3.2.2 Excitación de átomos por absorción de radiación luminosa

La radiación producida en el arco, debida a una determinada transición entre niveles de energía puede absorberse por átomos o moléculas del mismo tipo de los que provocan la emisión (autoabsorción). Para que esto se produzca, la espe-

cie absorbente debe encontrarse en el nivel de menor energía correspondiente y como consecuencia de la absorción se excita a un nivel superior y puede desactivarse emitiendo radiación.

La absorción de radiación de frecuencia ν_{qp} , cumple con la siguiente expresión:

$$\frac{dN}{dt} \quad q = B_{pq} N_p \rho_{\nu} \quad (2.21)$$

donde:

N_p : número de átomos en el nivel de menor energía p

N_q : número de átomos en el nivel de energía q

B_{pq} : probabilidad de transición para la absorción de radiación (se expresa en seg^{-1})

ρ_{ν} : densidad de radiación de frecuencia ν_{qp}

La energía suministrada por la fuente de excitación se convierte en su mayor parte en energía cinética. La columna gaseosa de un arco de carbón, en aire y a la presión atmosférica, está compuesta principalmente por moléculas diatómicas (N_2 ;CO;NO) y radicales (CN).

Los átomos de las sustancias volatilizadas en el electrodo, chocan principalmente con moléculas diatómicas que poseen grados de libertad rotacionales y vibracionales con numerosos niveles de energía. La naturaleza esencialmente molecular del gas hace altamente probables los choques de segunda clase con desactivación no radiativos. Por esta razón, los estados excitados se destruyen con una frecuencia prácticamente igual a la de colisión con moléculas o especies moleculares, que es del orden de 10^9 choques por segundo.

Como este valor es mayor que el correspondiente a las probabilidades de transición (del orden de 10^7 a 10^8 seg^{-1}) la mayor parte de los estados excitados se destruye por choques de segunda clase y sólo una pequeña fracción de átomos libera energía de excitación por emisión radiativa. Estas consideraciones concuerdan con los resultados experimentales de Brinkmann (véase 2.3.1.1) que comprueban la baja eficiencia radiativa del arco de corriente continua.

2.3.2.3 Transiciones de átomos de un nivel superior a uno inferior por emisión espontánea o inducida

La frecuencia de la radiación emitida que corresponde a una transición entre los niveles p y q es proporcional a la diferencia de energía entre dichos niveles.

$$E_q - E_p = h\nu_{pq} \quad [2.22]$$

donde:

E_p, E_q : energías de los niveles p y q

h : constante de Planck

ν_{pq} : frecuencia de la radiación correspondiente a la transición $q \rightarrow p$

De acuerdo con Einstein, el número de transiciones espontáneas que se producen en la unidad de tiempo está dado por una ley similar a la de la desintegración radioactiva

$$\frac{-dN_q}{dt} = A_{qp} N_q \quad [2.23]$$

donde:

A_{qp} : probabilidad de la transición $q \rightarrow p$ o coeficiente de Einstein de emisión espontánea.

Si el nivel superior interviene en varias transiciones

$q \longrightarrow p_1$; $q \longrightarrow p_2$, etc. es :

$$\frac{-dN_q}{dt} = N_q [A_{qp} = N_q \gamma] \quad (2.24)$$

donde:

$\gamma = \sum A_{qp}$ es la constante de amortiguación de la transición

La radiación de frecuencia ν_{qp} puede hacer que un átomo excitado emita radiación de idéntica frecuencia. El número de transiciones de este tipo en la unidad de tiempo es

$$\frac{-dN_q}{dt} = B_{qp} N_q \rho_\nu \quad (2.25)$$

donde:

B_{qp} : probabilidad de la transición para la emisión inducida.

ρ_ν : densidad de radiación de frecuencia ν_{qp}

Si se tiene en cuenta las [2.21] , [2.24] y [2.25] , y considerando que en un estado estacionario el número de átomos excitados al nivel q es igual al número de átomos que se deactivan se tiene:

$$\frac{dN_q}{dt} = 0 \quad (2.26)$$

de donde:

$$(B_{qp} \rho_\nu + A_{qp}) N_q = B_{pq} N_p \rho_\nu \quad (2.27)$$

es decir que, en un estado estacionario, la emisión espontánea más la emisión inducida de radiación de una cierta fre-

cuencia es igual a la radiación que se absorbe de esa misma frecuencia.

2.3.3 Funciones de distribución e intensidad de líneas espectrales.

En un elemento de volumen en equilibrio térmico, la distribución de átomos en los distintos niveles de energía, cumple con la ecuación de Boltzmann

$$\frac{i_{N_p}}{i_{N_1}} = \frac{\xi_p}{Z} \exp(-E_p/kT) \quad (2.28)$$

donde:

i_{N_p} : concentración de átomos del elemento i en el estado excitado p .

i_{N_1} : concentración total de átomos del elemento i

ξ_p : peso estadístico del estado excitado p

Z : función de partición

E_p : energía del estado excitado p

k : constante de Boltzmann

T : temperatura absoluta

De acuerdo con Suckewer (2.12), la intensidad de una línea espectral $i_{I_{pq}}$ emitida por átomos o iones de un elemento i situados a una distancia r del eje de la columna es :

$$i_{I_{pq}} = i_{N_p} \left[r, T_e(r), n_e(r) \right] i_{A_{pq}} h \nu_{pq} \quad (2.29)$$

donde

$i_{A_{pq}}$: coeficiente de emisión espontánea para la transición $p \rightarrow q$

$i_{N_p} \left[r, T_e(r), n_e(r) \right]$: concentración de átomos del elemento i en el estado excitado p , que es una función de la distancia r al eje de la columna, de la temperatura T_e y de la concentración de electrones n_e que también dependen de r .

h : Constante de Planck

ν_{pq} : frecuencia correspondiente a la transición $p \rightarrow q$

Si se desestiman las variaciones radiales de i_{N_p} , T_e y n_e ; considerando un estado de estacionario, se tiene, en una aproximación:

$$i_{I_{pq}} = i_{N_p} \cdot i_{A_{pq}} \cdot h \nu_{pq} \quad [2.30]$$

Reemplazando en la [2.30], el valor de i_{N_p} dado por la [2.28] es:

$$i_{I_{pq}} = K i_{N_1} \cdot e^{-E_p/kT} \quad [2.31]$$

donde

$$K = \frac{i_{A_{pq}} \cdot h \cdot g_p \cdot \nu_{pq}}{Z}$$

2.3.4 Fenómenos de Transporte

2.3.4.1 Generalidades

La expresión [2.31] muestra que la intensidad de una línea espectral del elemento i es función de la concentración de átomos de dicho elemento en el plasma i_{N_1} (átomos por cm^3). Además, para muestras similares, i_{N_1} es aproximadamente

proporcional a la concentración del elemento i en la muestra, C_i .

O sea:

$${}^iN_1 = K_i \cdot C_i \quad (2.32)$$

El valor de la constante de proporcionalidad, K_i , depende de las condiciones de excitación (temperatura, presión de electrones, intensidad de corriente, polaridad de los electrodos, material y forma de los mismos, etc) del elemento i y de la composición de la muestra.

En una aproximación se puede admitir que el número de átomos del elemento i que se volatiliza desde el electrodo soporte por segundo es constante, Q_i . En estado estacionario, si se desestiman los fenómenos de difusión y se admite que la presencia de otros átomos en el plasma no afecta el transporte de átomos del elemento i desde el electrodo, se tiene:

$${}^iN_1 \propto \frac{Q_i}{\pi R^2 v_i} \quad (2.33)$$

La expresión (2.33) representa el caso ideal en que el número por átomos de la especie i que se volatilizan por segundo desde el electrodo es constante y penetran en el arco desplazándose verticalmente con una velocidad v_i , formando una columna homogénea (2.13).

En realidad el mecanismo de transporte es más complicado y puede representarse esquemáticamente como en la Fig. 2-3 (2.14)

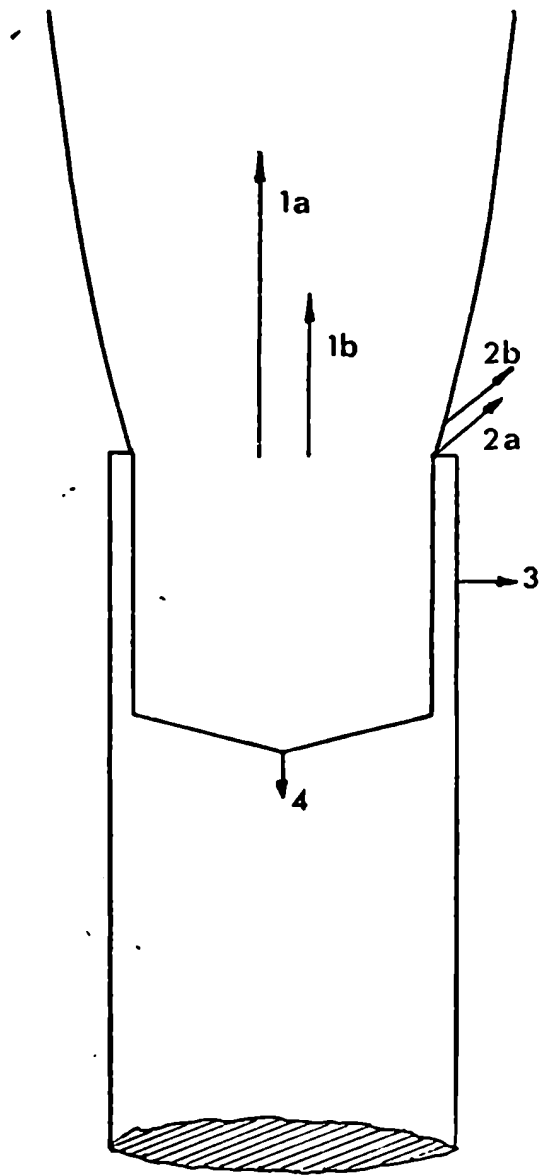


Fig. 2-3. Distintas formas de transporte de un elemento desde la cavidad del electrodo soporte.
Ref.(2.14), pág. 746.

Las distintas formas de transporte representadas en la Fig. 2-3 son las siguientes:

- 1) Volatilización del elemento desde el electrodo. Pueden distinguirse dos casos:
 - a) El elemento penetra en la zona de excitación en estado atómico, o alcanza dicho estado inmediatamente después de llegar a la columna del arco.
 - b) El elemento penetra en la zona de excitación formando parte de compuestos que se disocian parcialmente.
- 2) Volatilización del elemento desde el electrodo sin que se introduzca en la zona de excitación. Como en el caso anterior, puede considerarse que el elemento se encuentre en estado elemental o formando parte de compuestos.
- 3) Difusión lateral a través de las paredes del electrodo.
- 4) Difusión hacia el fondo del electrodo

Además, debe tenerse presente que pueden originarse pérdidas por proyecciones de partículas desde el electrodo.

En un trabajo posterior, Bounans y Maessen definen la eficiencia, \mathcal{E} , del proceso de transporte (2.15)

$$\mathcal{E} = \frac{1}{i_{N_e}} \int_0^{t_c} Q_i dt \quad [2.34]$$

$$(\mathcal{E} \leq 1)$$

donde

i_{N_e} : número de átomos en el electrodo de la especie i

t_c : tiempo desde el comienzo del arco hasta consumición de toda la muestra.

Cuando la excitación se realiza en condiciones tales que Q_i es prácticamente constante, se tiene:

$$i_{N_e} = \frac{l \cdot Q_i \cdot t_c}{\varepsilon} \quad (2.35)$$

Reemplazando la (2.35) en la (2.33) es:

$$i_{N_1} = \frac{\varepsilon \cdot i_{N_e}}{t_c} \times \frac{1}{\pi R^2 v_i} \quad (2.36)$$

Reemplazando la (2.36) en la (2.31) es:

$$i_{I_{pq}} = \frac{K \varepsilon N_e}{t_c \pi R^2 v_i} \cdot \exp(-E_p/kT) \quad (2.37)$$

Teniendo en cuenta que:

$$E_{pq} \propto i_{I_{pq}} \cdot t_c \quad (2.38)$$

donde E_{pq} es la exposición correspondiente a la emisión de una línea de intensidad $i_{I_{pq}}$ integrada durante el tiempo t_c se tiene:

$$E_{pq} \propto \frac{K \varepsilon N_e}{\pi R^2 v_i} \exp(-E_p/kT) \quad (2.39)$$

De acuerdo con la expresión (2.39) las exposiciones de las líneas espectrales son inversamente proporcionales a la velocidad de transporte en la columna del arco v_i . Se puede admitir que las exposiciones también son inversamente proporcionales al número de átomos por segundo, Q_i , volatilizado desde el electrodo, lo que fue comprobado por Boumans y Maessen (2.16) que realizaron una serie de experiencias con arco de corriente continua en atmósfera de argón y oxígeno. Al aumentar la proporción de oxígeno, y manteniendo constantes las

restantes condiciones experimentales, disminuye el tiempo de volatilización. Las exposiciones y, en consecuencia, las intensidades medidas de las líneas espectrales disminuyen con el tiempo en que se consume la muestra, siendo este efecto más pronunciado en el caso de elementos que forman carburos poco volátiles tales como el circonio y el tungsteno.

Por ello es importante estudiar algunas de las variables que influyen en los fenómenos de transporte desde el electrodo, en especial en la velocidad de volatilización de la muestra.

2.3.4.2 Material de los electrodos (grafito y carbón)

De acuerdo con experiencias efectuadas por Mellichamp y Finnegan (2.17), las velocidades con que se consumen los electrodos de carbón y grafito en el arco de corriente continua son diferentes. Estos autores utilizaron barras de 3,1 mm de diámetro (1/8") excitadas en un arco de corriente continua de 10A, con una separación entre electrodos de 5 mm. Los resultados obtenidos indican que para un arco entre electrodos de carbón, la velocidad con que se consumen los electrodos, es tres veces mayor para el ánodo que para el cátodo, y al emplear electrodos de grafito, el ánodo se consume aproximadamente dos veces más rápido que el cátodo.

Con electrodos de idénticas dimensiones y, en las mismas condiciones experimentales, se obtiene una descarga más estable con carbón que con grafito, debido a que disminuye el "errar" del arco alrededor de los extremos de los electrodos ("arc wandering"). Se admite (2.18) que, como el carbón tiene menor conductibilidad térmica, la descarga permanece más localizada, debido a que las diferencias de temperatura entre distintos puntos de los extremos de los electrodos son mayores, que cuando los electrodos son de grafito.

2.3.4.3 Dimensiones de los electrodos

El efecto de las dimensiones de los electrodos en las intensidades de las líneas espectrales ha sido objeto de un exhaustivo estudio por Scott (2.19), en un trabajo sobre la determinación espectrográfica de trazas en una matriz de óxido de aluminio, con arco de corriente continua. Este autor utilizó un electrodo soporte cuyas dimensiones se indican en la Fig. 2-4 y, manteniendo constantes las demás condiciones experimentales, realizó las siguientes experiencias:

- 1) Con cantidades iguales de muestra, modificó:
 - a) El diámetro externo del electrodo
 - b) La ubicación de la muestra (distancia con respecto al fondo de la perforación.
 - c) El diámetro interno del elemento.
- 2) Con distintas cantidades de muestra, modificó:
 - a) Profundidad de la perforación, cráter.
 - b) Diámetro interno del electrodo.

Cantidades iguales de muestra

1.a) Diámetro externo del electrodo

El electrodo tipo (Fig. 2-4) se carga con una mezcla de partes iguales de la muestra y de polvo de carbón de pureza espectrográfica (mezcla designada muestra espectrográfica M)

La Tabla 2.2 muestra que en casi todos los casos se obtienen valores más altos de las intensidades relativas de las líneas espectrales al aumentar el diámetro externo del electrodo soporte, siendo este efecto más notable para elementos volátiles como el bismuto, cinc y cadmio. De acuerdo con Scott, estos resultados se deben a que los electrodos de 2,6 mm de diámetro externo se calientan más rápidamente que los 2,8 mm y estos que los de 3,0 mm

(la relación entre los tiempos de consumición es 1: 1,18; 1,36). Como consecuencia la muestra se volatiliza con mayor rapidez al usar electrodos de 2,6 mm lo cual provoca una disminución en las intensidades relativas de las líneas espectrales. Estos resultados concuerdan con la expresión (2.39) y con las experiencias realizadas por Boumans (véase 2.3.4.1).

TABLA 2.2

Variación de las intensidades relativas de líneas espectrales con el diámetro externo del electrodo soporte. Se asigna el valor arbitrario 1 a las intensidades obtenidas con un electrodo de diámetro externo igual a 2,6 mm

		INTENSIDADES RELATIVAS				
Línea espectral (nm)		Co 354,35	Zr 339,19	Zn 334,50	Ti 324,19	V 318,54
Diámetro externo (mm)	2,6	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2,8	1,15	1,02	1,34	1,25	1,23
	3,0	1,21	1,08	1,49	1,26	1,11

		INTENSIDADES RELATIVAS				
Línea espectral		Mo 317,03	Sn 283,99	Pb 283,30	Cd 326,10	Bi 289,79
Diámetro externo (mm)	2,6	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	2,8	1,24	1,11	0,98	1,26	1,17
	3,0	1,19	1,21	1,09	1,43	1,34

1.b) Ubicación de la muestra

Con el objeto de estudiar la influencia de volatilización selectiva, Scott modificó la profundidad del cráter del electrodo tipo y efectuó agregados de distintas cantidades de polvo de carbón a iguales cantidades de muestra M (véase Fig. 2-5).

De los valores de la Tabla 2.3 resulta que, al llenar los 3 mm superiores del cráter con carbón, $H_2 = 3$ mm, se produce un pronunciado aumento en las intensidades medidas de las líneas espectrales de elementos comparativamente volátiles. Dicho aumento es tanto más pronunciado cuanto menor es el punto de ebullición del elemento. Así: I_{Cd} (p.e. : 767°C) > I_{Zn} (p.e. : 907°C) > I_{Bi} (p.e. : 1470°C) > I_{Pb} (p.e. : 1613°C) > I_{Sn} (p.e. : 2270°C). Según Scott, cuando se utiliza el electrodo con un cráter de 5 mm de profundidad se produce una muy rápida volatilización inicial de la muestra, lo que probablemente motive una pérdida de los elementos más volátiles. Al agregar carbón (Fig. 2-5B) se produce una volatilización más lenta y uniforme de la muestra, lo que se refleja en el aumento de las intensidades de las líneas de los elementos muy volátiles. Al agregar una mayor cantidad de carbón (Fig. 2-5C) se observa una disminución en los valores de las intensidades espectrales de todos los elementos que Scott atribuye a una más rápida disipación del calor ya que la base del cráter se encuentra más próxima a la parte del electrodo de 5 mm de diámetro (que está a una temperatura menor).

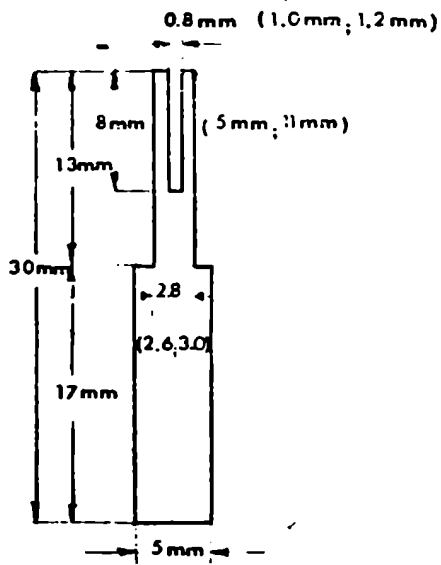
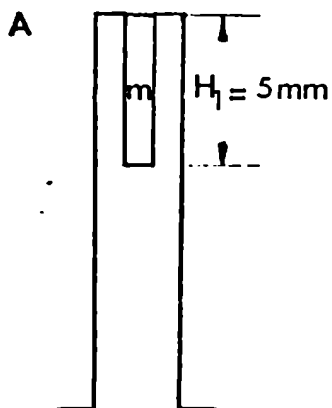
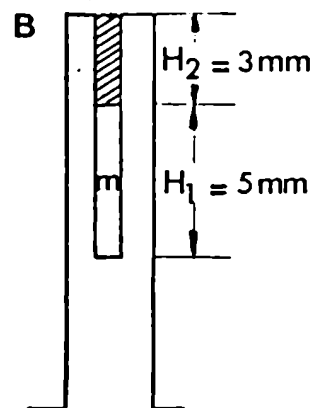


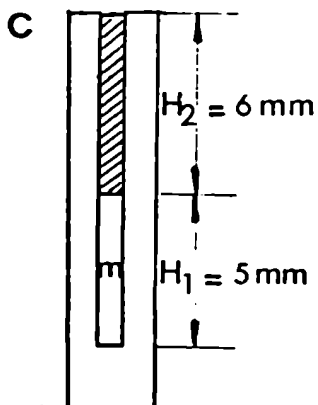
Fig. 2-4. Electrodo soporte utilizado por Scott. Se indican las dimensiones del electrodo tipo y entre paréntesis las de variedades del mismo.



A) El cráter está totalmente ocupado por la muestra M.



B) Los 3 mm superiores del cráter están ocupados por polvo de carbón



C) Los 6 mm superiores del cráter están ocupados por polvo de carbón.

Fig. 2-5. Ubicación de la muestra M en electrodos con cráter de distinta profundidad.

TABLA 2.3

Variación de la intensidad relativa de líneas espectrales en función de la ubicación de la muestra espectrográfica en el cráter del electrodo soporte. Se asigna el valor arbitrario 1 para $H_2 = 0$

Profundidad (mm)		INTENSIDADES RELATIVAS										
Total	H_1	H_2	Co 345,35 nm	Zr 339,19 nm	Zn 334,50 nm	Ti 324,19 nm	V 318,54 nm	Mo 317,03 nm	Sn 283,39 nm	Pb 283,30 nm	Cd 326,10 nm	Bi 299,89 nm
5	5	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
8	5	3	0,81	0,86	2,88	0,80	0,89	0,82	1,61	2,18	3,20	2,71
11	5	6	0,74	0,51	2,35	0,59	0,73	0,63	1,31	1,80	2,98	1,98

1.c) Diámetro interno del electrodo

En ciertos casos resulta conveniente aumentar la proporción de polvo de carbón en la muestra espectrográfica para obtener una volatilización uniforme de la misma. Scott diluyó la muestra con cantidades crecientes de polvo de carbón, desde una relación 1:1 hasta 1:5, y modificó el diámetro interno del electrodo tipo para que, en todos los casos, el peso total de muestra se mantuviese constante. Los resultados obtenidos por Scott indican que las intensidades de las líneas espectrales no fluctúan más de un 10% cuando se emplean distintas proporciones de carbón.

Influencia del peso de la muestra

2.a) Profundidad del cráter

Scott utilizó electrodos con cráteres de distinta profundidad que se cargaron con muestra M. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 2.4. Las intensidades relativas, aumentan en todos los casos, con la profundidad del cráter. Los incrementos en las intensidades son menores para elementos poco volátiles como el circonio y el cobalto que para elementos más volátiles como el cinc, estaño y plomo.

TABLA 2.4

Variación de las intensidades relativas de líneas espectrales con la profundidad del cráter. Se asigna un valor arbitrario 1 a los resultados obtenidos con un cráter de 5 mm de profundidad

		INTENSIDADES RELATIVAS									
Profundidad del cráter (mm)	Co 345,35 nm	Zr 339,19 nm	Zn 334,50 nm	Ti 324,19 nm	V 318,54 nm	Mo 317,03 nm	Sn 283,99 nm	Pb 283,30 nm	Cd 326,10 nm	Bi 289,79 nm	
5	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
8	1,28	1,29	1,24	1,45	1,50	1,49	1,56	1,69	2,54	2,05	
11	1,65	1,80	1,46	1,62	1,71	1,61	2,06	2,57	2,96	2,38	

2.b) Diámetro interno del electrodo

En este caso (Tabla 2.5), al aumentar el diámetro interno de los electrodos, la muestra se volatiliza con mayor rapidez y se observa, en casi todos los casos, un incremento en el valor de las intensidades.

De acuerdo con Scott, este incremento es menor que el esperado debido a que el aumento en la velocidad de volatilización tiene un efecto opuesto al de emplear una mayor cantidad de muestra.

TABLA 2.5

Variación de las intensidades relativas de líneas espectrales con el diámetro interno del electrodo. Se asigna el valor arbitrario 1 a los resultados obtenidos con el electrodo tipo (véase Fig. 2-4)

INTENSIDADES RELATIVAS					
Diámetro interno (mm)	Co 345,35 nm	Zr 339,19 nm	Zn 334,50 nm	Ti 324,19 nm	V 318,54 nm
0,8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,0	1,19	1,12	1,10	1,00	1,25
1,2	1,37	1,05	1,49	1,04	1,61

INTENSIDADES RELATIVAS					
Diámetro interno (mm)	Mo 317,03 nm	Sn 283,39 nm	Pb 283,30 nm	Cd 326,10 nm	Bi 289,79 nm
0,8	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
1,0	1,02	1,25	1,34	1,12	1,19
1,2	0,98	1,56	1,86	1,29	1,53

RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este capítulo se ha mostrado la dificultad que existe en formular un tratamiento teórico generalizado del problema de la excitación en espectrografía. En particular, el arco de corriente continua se ha estudiado en base a un modelo simplificado, a partir del cual sólo es posible extraer ciertas conclusiones referentes a la emisión de muestras de composición química similar y que se excitan en condiciones estrictamente controladas. Entre estas condiciones, tienen particular importancia las que están vinculadas con la introducción de la muestra en la zona de excitación. Por ello se han considerado algunos de los estudios más importantes publicados sobre los fenómenos de transporte desde el electrodo, los que han servido como orientación en la elección de las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo (véase Capítulo IV).

Aunque el tratamiento teórico presentado es tan sólo una aproximación, contribuye a encarar adecuadamente los problemas analíticos que se plantean en espectroquímica. Al respecto, es oportuno transcribir el siguiente párrafo del libro de Bounans (2.4 Pág. 70).

"...En espectroquímica un enfoque teórico basado en modelos simplificados es peligroso, un tratamiento más exacto es a menudo demasiado complicado o de poca utilidad para el analista; mientras que ningún enfoque teórico equivale a matenerse dentro de un empirismo puro. En el estado actual de los conocimientos, no se puede sino dar explicaciones aproximadas de los fenómenos que interesan. Sin embargo se debe tener presente que lo que se busca no es formular una teoría rigurosa del arco, sino un mejor conocimiento de aquellos fenómenos que afectan la precisión y la exactitud de las determinaciones espectroquímicas. Se trata pues de encontrar, en parte desde un punto de vista teórico y en parte experimentalmente, las condiciones más favorables para excitar las muestras. Sin embargo se debe ser cauteloso al generalizar el enfoque teórico ya que es incompleto, simplificado y pensado desde la perspectiva de un químico analista..."

BIBLIOGRAFIA

- (2.1) Catalano, E. Apuntes de Química Analítica II, Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, 1973 (en prensa).
- (2.2) Eather, R.H. "The silent and hissing d.c. arc" Aust. J. Phys. 16, 228 (1963).
- (2.3) Ahrens, L.H.- Taylor, S.R. Spectrochemical analysis. Londres, Addison Wesley, 1961. pág. 18.
- (2.4) Boumans, P.W.J.M. Theory of spectrochemical excitation. Londres, Hilger Watts Ltd, 1966. Pág. 2.
- (2.5) Drew, T.B. - Hoopes, W.J. - Vermeulen, T. Advances in Chemical Engineering New York, Academic Press, 1964. vol 3, cap 2, Pág 63.
- (2.6) Brinkman, H. "Optical study of the electric arc", PH D. Thesis, Universidad de Utrecht (1937). Ref. (2.4), Pág. 80.
- (2.7) Idem ref 4, Pág. 233.
- (2.8) Meixner, J. "Zur Theorie der Wärmeleit fähigkeit reagierender fluider Mischungen". Z Naturforsch, 7a, 553 (1952). ref (2.4) Pág. 72.
- (2.9) Leuchs, O. "Chemische Vorgänge in den Kohleelektroden bei specktrochemischen Untersuchungen und ihr Einfluss auf dem Nachweis der einzelnen Elemente", Spectrochimica Acta, 4 , 237 (1950). Ref. (2.4). Pág. 315.
- (2.10) Bradenstein, M.-Janda, I-Schroll, E. "Emissions specktrographische Methode zur Bestimmung geringster Borgehalte in Reaktorgraphiten" Mikrochim Acta, 935 (1960). Ref. (2.4). Pág. 315.
- (2.11) Scribner, B.F.-Mullin, H.R. "Carrier-distillation method for spectrographic analysis and its application to the analysis of uranium-base materials", J.Res.Nat.Bur.Std., 37, 379 (1946).Ref. (2.4). Pág. 279.
- (2.12) Suckewer, S. "Spectroanalysis and populations of excited levels" Spectrochimica Acta, 26 B, 515-530, (1971).
- (2.13) Idem Ref. (2.4). Pág. 275.

- (2.14) Maessen, F.J.M.J.- Boumans, P.W.J.M. "Critical examination of the borate fusion technique for spectrochemical trace analysis of geological materials using the d.c.arc ", *Spectrochimica Acta*, 23 B, 739-749, (1968).
- (2.15) Boumans, P.W.J.M. - Maessen, F.J.M.J. "Influences of the physical and chemical processes in the electrode cavity and the gaseous atmosphere in the arc on the emission characteristics of the d.c.arc for spectrochemical analysis-I Efficiency of particle transport from the electrode cavity to the excitation zone. *Spectrochimica Acta*, 24 B, 585-610, (1969).
- (2.16) Idem . Ref. (2.15).
- (2.17) Mellichamp, J. - Finnegan, J.J. "A comparison of carbon and graphite electrodes" *Appl. Sp.* 13, 126, (1959).
- (2.18) Mitchell, R.L. - Scott, R.O. "The application of spectrochemical methods to agricultural problems", *Appl. Sp.* 11, N° 1,6 (1957).
- (2.19) Scott, R.O. "The effect of electrode dimensions on spectral line intensity in the carbon arc". *Spectrochimica Acta* 4, 73-84 (1950).

CAPITULO III

DETERMINACION DE TRAZAS EN CINC DE ELEVADA PUREZA

CAPITULO III

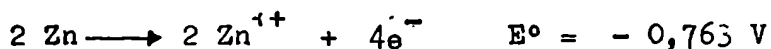
DETERMINACION DE TRAZAS EN CINC DE ELEVADA PUREZA

3.1

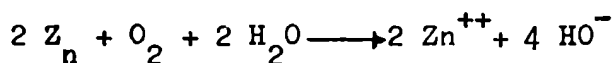
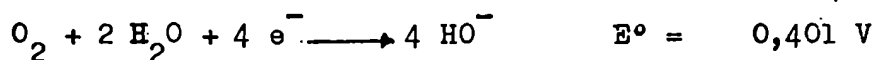
Importancia

Diversos autores han estudiado el efecto que produce en el cinc de elevada pureza, la adición de pequeñas cantidades de distintos elementos. Así por ejemplo, Dreulle y Dreulle (3.1) comprobaron que la composición del cinc no tiene prácticamente influencia en la velocidad de corrosión, en una determinada atmósfera. Para ello utilizaron muestras de cinc 99,99%; 99,50% y aleaciones de las mismas con cobre y titanio que se ensayaron en lugares de características atmosféricas diferentes (Auby y Braine, Francia). Auby es una zona industrial y se siguió la corrosión en probetas que se encontraban cerca de una fábrica de ácido sulfúrico, mientras que Braine es una zona rural. Este resultado está de acuerdo con el mecanismo de corrosión propuesto por Pitance (3.2). Según este autor, la corrosión es de origen electroquímico y se pueden distinguir dos reacciones:

1) Anódica



2) Catódica



Los productos de corrosión formados son, principalmente, óxido de cinc y un carbonato básico de fórmula aproximada $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3 \text{Zn(OH)}_2$

Los productos de corrosión son escasamente solubles en agua y forman una capa protectora sobre la superficie del metal que impide el

libre pasaje de oxígeno. De acuerdo con Pitance, la velocidad de corrosión está determinada por la difusión de oxígeno a través de la capa de óxido de cinc y de carbonato básico. En consecuencia, la presencia de impurezas tiene escasa influencia en la velocidad de corrosión del cinc.

Entre las propiedades del cinc que dependen del contenido de impurezas se puede mencionar la resistividad.

De acuerdo con Mathiessen, la resistividad, ρ , de un metal es:

$$\rho = \rho_t + \rho_r$$

donde ρ_t depende de la agitación térmica de los átomos en el retículo cristalino y ρ_r es la resistividad residual que es una función de la concentración de impurezas. A temperaturas bajas, del orden de la del helio líquido, el término ρ_t es pequeño y la resistencia depende principalmente del contenido de impurezas. Así, Desalvo y colaboradores (3.3), midieron el cociente ρ_t/ρ_0 en muestras extraídas a distintas distancias del extremo de una barra de cinc sometida al proceso de refinación zonal (ρ_t es la resistividad a distintas temperaturas y ρ_0 a 273° K).

A temperaturas menores que 20°K, se observa una marcada diferencia en los valores correspondientes a distintas distancias del extremo del lingote.

Dichas diferencias se deben al distinto contenido de impurezas.

TABLA 3.1

Valores de ρ_t/ρ_0 obtenidos en muestras extraídas a distintas distancias del extremo de la barra.

TEMPERATURA			
Distancia (en unidades arbitrarias)	He (4,2°K)	H ₂ (19,5°K)	N ₂ (77,4°K)
1	0,596 . 10 ⁻³	6,515 . 10 ⁻³	193,35 x 10 ⁻³
2	0,719 . 10 ⁻³	6,633 . 10 ⁻³	193,22 x 10 ⁻³
3	1,222 . 10 ⁻³	7,182 . 10 ⁻³	193,17 x 10 ⁻³
4	2,692 . 10 ⁻³	8,896 . 10 ⁻³	195,00 x 10 ⁻³

Bordin por su parte comprobó que el valor del efecto Hall en cinc depende del contenido de impurezas (3.4).

Gondi y Scacciati (3.5) estudiaron la influencia que tienen distintos componentes trazas en propiedades de interés tecnológico del cinc. Para ello, agregaron a cinc laminado de una "pureza de 99,999%" aluminio, antimonio, bismuto, cadmio, cobalto, cobre, cromo, estaño, galio, hierro, indio, litio, magnesio, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, plata, plomo, talio, titanio, y tungsteno hasta una concentración de 0,2%. De los resultados obtenidos por estos autores, se dan, en la Tabla 3.2, los correspondientes a antimonio, bismuto y estaño, cuya determinación se encaró en el presente trabajo.

Efectos del antimonio, bismuto y estaño en las propiedades de laminados de cinc 99,999%

ENSAYO	ELEMENTOS AGREGADOS				
	Ninguno	Antimonio	Bismuto	Estaño	
Resistencia a la tracción (kgf/mm ²)	13,9	0,013%	0,025%	0,068%	0,0047%
	11,2	14,5	13,7	13,2	16,2
Embutido, esfera 20 mm Penetración (mm)	8,2	11,6	11,5	10,9	12,8
		8,5	8,8	6,0	8,6
Alargamiento a la rotura (%)	29,7	27,5	40,4	20,8	15,0
	46,5	51,8	54,9	46,7	59,0
Número de plegados a rotura	4,6	6,7	4,4	2,1	8,7
	10,3	9,8	7,7	5,1	5,7
Dimensión de los cristales en el laminado (mm) (x)	0,048	0,025	0,035	0,035	0,021
Dimensiones después de la recristalización (mm)	0,77	0,75	0,62	0,65	0,21
Velocidad de ataque (on unidades arbitrarias)	1,23	1,44	1,47	2,70	0,85

Referencias:

- // : En la dirección de la fibra de laminación.
- + : En una dirección perpendicular a la anterior.
- (x) : Valor medio de las dimensiones de ambas superficies.

Gondi y Scacciati comprobaron que, por encima de un contenido de estaño de 0,005% no es posible la laminación en caliente.

Según estos autores, con concentraciones mayores se produce una corrosión intercrystalina con enriquecimientos localizados del eutéctico de bajo punto de fusión (Fig. 3-1).

La presencia de ciertos componentes trazas en solución, puede impurificar al cinc obtenido por electrólisis. Así, Mathewson (3.7) comprobó que elementos tales como el antimonio y el arsénico, aún cuando se encuentren en concentraciones muy pequeñas, pueden depositarse junto con el cinc. Además, como en las condiciones en que se efectúa la electrólisis, la sobretensión de hidrógeno sobre antimonio y arsénico es menor que sobre cinc, se produce entonces un desprendimiento de hidrógeno, lo que origina depósitos de cinc defectuosos.

La presencia de otros componentes trazas, no determinados en este trabajo, también tiene influencia en distintas propiedades del cinc de elevada pureza.

- a) Plomo y Cadmio: Para concentraciones mayores que 0,007% de plomo y 0,005% de cadmio se observa corrosión intercrystalina (3.6). El cadmio disminuye la ductilidad (3.5) y la tenacidad del cinc. A mayor contenido de cadmio disminuye el número de plegados necesarios para producir la rotura (3.5).
- b) Hierro: Por encima de 0,012% de hierro aumenta la dureza y disminuye la ductibilidad del cinc (3.6).
- c) Cobre: A mayor contenido de cobre aumenta la velocidad de ataque en medio ácido (3.5).
- d) Talio: La resistencia a la tracción y la velocidad de ataque disminuyen con el contenido de talio (3.5).

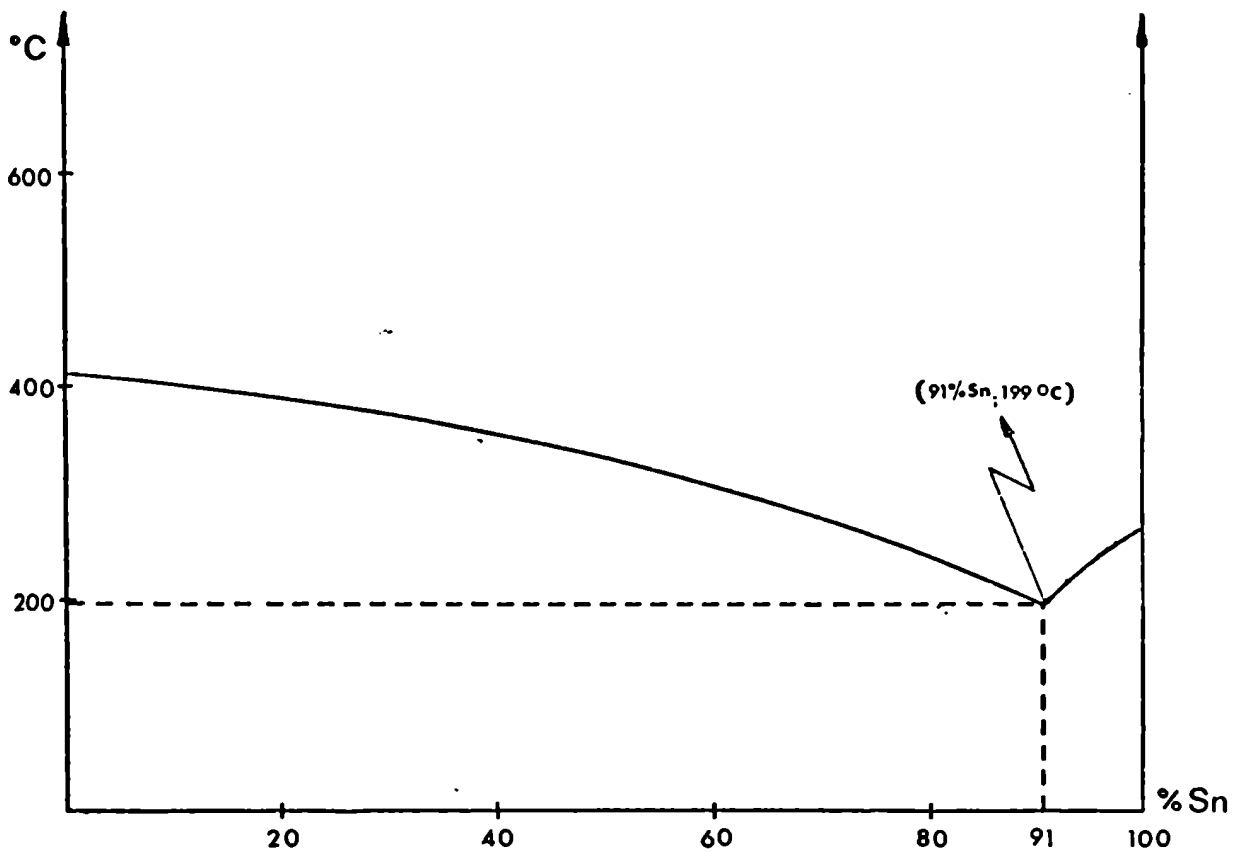


Fig. 3-1. Diagrama de fases del sistema cinc - estaño.

e) Indio: Por encima de 0,01% se produce una marcada corrosión inter-cristalina (3.5).

f) Aluminio: Provoca corrosión intercristalina por encima de un contenido de 0,001% (3.6).

En la Tabla N° 3.3 se dan los límites máximos de los componentes trazas mencionados especificados en la norma IRAM N° 576.

TABLA 3.3

Norma IRAM N° 576. Cinc en lingotes (octubre 1971). Composición química

Designación	Zn	Impurezas máximas (%)									
	% (mín.)	Pb	Cd	Fe	Sn	Cu	Tl	In	Al		
Zn 99,99 A	99,99 (≠)	0,003	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,0005	0,005		
Zn 99,99 B	99,99 (≠)	0,006	0,004	0,006	0,001	0,001	-	-	-		
Zn 99,96	99,96	0,04	0,01	0,01	0,006	0,006	-	-	-		
Zn 99,5	99,5	0,45	0,15	0,03	0,006						
Zn 98,5	98,5	1,4	0,2	0,06	(≠) (≠)						

(≠) Diferencia entre 100% y la suma de las impurezas que se detecten con un contenido individual mayor que 0,0010%.

(≠)(≠) En el caso del cinc para laminar no deberá exceder 0,005%.

Reseña bibliográfica

El análisis espectrográfico de cinc de elevada pureza ha sido encarado por diversos autores. Entre los trabajos que merecen mencionarse se figuran:

1) Mizuike, Mitsuya y Yamagai, pusieron a punto una técnica para determinar plata en "cinc 99,999%". Se disuelve el cinc en ácido nítrico 0,5 - 1,5 M y se deposita plata por electrólisis utilizando un cátodo de carbón vítreo. De acuerdo con estos autores, de esta manera se puede concentrar hasta 0,01 ppm de plata, que luego se determina espectrográficamente, (3.8).

2) Tiptsova, Dvorstan y Golitsyna (3.9) determinaron bismuto, cromo, estaño, germanio, indio, talio, manganeso, titanio, plomo y vanadio, separándolos por coprecipitación con solución de amoníaco usando aluminio como colector. El precipitado obtenido se mezcla con polvo de carbón y cloruro de sodio, se pasa a un electrodo y excita en arco de corriente alterna. Las concentraciones menores que se pueden determinar oscilan entre las 0,02 y 0,5 ppm con coeficientes de variación del 16 al 30%.

3) Beloglazova, Krupnov y Safalva (3.10) pusieron a punto un método para determinar pequeñas cantidades de antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, estaño y plomo en presencia de grandes cantidades de cinc. El método fue ideado para aplicarlo al análisis de sales de cinc. Se disuelve la muestra y se acidifica con ácido clorhídrico a 0,5 - 1,5 M. Se agita durante 15 a 20 minutos con una solución 0,5 M de ácido dietil-ditio-fosfórico. Los quelatos ferrados se extraen con tetracloruro de carbono, los extractos se mezclan con 10 mg de polvo

de carbón y se evapora cuidadosamente. Una porción de residuo se pasa a un electrodo de dimensiones adecuadas y excita en un arco de corriente alterna de 6 A. De acuerdo con estos autores es posible determinar concentraciones micromolares de los elementos mencionados.

4) Balfour, Jukes y Thornton (3.11) desarrollaron un método de enriquecimiento por coprecipitación con ácido sulfhídrico usando cobre como colector y lo ensayaron en la determinación de trazas en distintos tipos de aleaciones. Se pesa 1 g de muestra y se disuelve en ácido. Se agrega 5 cm³ de una solución de nitrato cúprico (1 cm³ = 30 mg Cu) y 5 g de ácido tartárico. Se lleva la solución a pH = 1 con solución de amoníaco y se pasa ácido sulfhídrico. El precipitado de sulfuros se filtra, lava con solución saturada de ácido sulfhídrico, seca y finalmente calcina a 500°C durante 15 minutos. Los óxidos resultantes se mezclan con un peso igual de grafito de pureza espectrográfica. Una porción se pasa a un electrodo de dimensiones adecuadas y excita en arco de corriente continua.

BIBLIOGRAFIA

- (3.1) Dreulle, N. - Dreulle, P. "Corrosion, traitements, protection, finition" 18 (8), 503, (1970).
- (3.2) Pitance, T. "Zinc, Cadmium et Alliages" 40, 109 (1967).
- (3.3) Desalvo, A. - Gondi, P. - Levi, F. - Zinani, F. "Purificazione dello zinco oltre al limite di 99,999% e determinazione del contenuto di impurità mediante metodi fisici". La Metallurgia Italiana, 10, 511, (1965).
- 3.4) Bordin, G., Ric. Sci. 36, N°8, 677 (1966).
- (3.5) Gondi, P. - Scacciati, G. "Effetti degli alliganti sulle caratteristiche dei laminati di zinco". La Metallurgia Italiana, 12, 645, (1961).
- 3.6) "Zinc and Zinc Alloys", Metals Handbook (8a. Ed.), 1157, (1961).
- 3.7) Mathewson, C.H. "Zinc, the science and technology of the metal, its alloys and compounds", p. 218, Reinhold Publishing Corporation N.Y. (1959).
- 3.8) Mizuike, A. - Mitsuya, N. - Yamagai, K., "Determination of traces of silver in high-purity zinc" Bull. Chem. Soc. Japan, 42, (1), 253-255 (1969).
- (3.9) Tiptsova, V.G. - Dvorstan, A.G. - Golitsyna, M.I., "Chemical spectrographic determination of impurities in high purity zinc", Zh. Anal. Khim. 23, (11), 1684, (1968) C.A. 70 43844 r.
- (3.10) Beloglazova, A.D. - Krupnov, V.K. - Safalva, F.Z., Zavods Laboratoriya, 34 (9), 1057 (1968) C.A. 70, 43827 n (1969).
- (3.11) Balfour, B.E. - Jukes, D. - Thornton, K., "A spectrochemical method for the determination of trace impurities in metallurgical materials" Appl. Spectroscopy. 20, N°3, 168 (1966)

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

La parte experimental del presente trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio de Espectrografía del Instituto Nacional de Tecnología Industrial.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipo utilizado

4.1.1 Espectrógrafo: Se empleó un espectrógrafo Jarrell Ash, modelo Mark II, con las características siguientes:

- a) Distancia focal: 3,4 m
- b) Red de difracción plana de 5905 líneas por centímetro (15000 líneas/pulgada) con un ángulo de brillo ("blaze") de $5,6^\circ$ que corresponde a un máximo de intensidad para una longitud de onda de 330 nm, en primer orden.
- c) Poder resolutivo teórico: aproximadamente 80000 en primer orden.
- d) Dispersión lineal recíproca: 0,5 nm/mm en primer orden

4.1.2 Sector rotatorio

Se empleó un sector rotatorio escalonado, Jarrell Ash, modelo N°16-620, que permite obtener espectrogramas de hasta siete escalones, con una relación de exposiciones entre escalones adyacentes 1 : 1,585.

4.1.3 Fuente de excitación

Se utilizó una fuente de excitación Jarrell Ash, modelo Custom Var-source N° 40-620, que permite trabajar con tres formas de excitación:

- a) Arco de corriente continua: iniciado en corto o con circuito de ignición por chispa. Diferencia de potencial entre electrodos, a circuito abierto: 300 V.
- b) Chispa condensada de alto voltaje.
- c) Arco unidireccional de corriente continua.

4.1.4 Microfotómetro

Se empleó un microfotómetro Jarrell-Ash, modelo N° 23-101 con un área

de iluminación variable desde $1 \times 10^{-4} \text{ mm}^2$ hasta $0,10 \text{ mm}^2$ hasta $0,10 \text{ mm}^2$. Ancho de ranura variable entre $1 \times 10^{-3} \text{ mm}$ y $50 \times 10^{-3} \text{ mm}$. Alto de ranura variable entre 0,1 y 2,0 mm.

4.2 Procedimiento

4.2.1 Preparación de la muestra espectrográfica

4.2.1.1 Técnica de concentración. Generalidades.

En 1.2.3 se trató el tema de los procedimientos con enriquecimiento previo con especial referencia a su aplicación en la determinación espectrográfica de trazas. En este trabajo se desarrolló una técnica de enriquecimiento por coprecipitación para determinar pequeñas cantidades de antimonio, arsénico, bismuto y estaño en cinc de elevada pureza. Se utilizó cobre como colector y tionalida como precipitante. Este reactivo, la β naftilamida del ácido tioglicólico, forma complejos escasamente solubles con los elementos a determinar y con el colector. (4.1)

4.2.1.2 Reactivos

- a) Agua desmineralizada, obtenida mediante un intercambiador de lecho mixto marca PERMUTIT y destilada sobre permanganato de potasio en medio alcalino.
- b) Acido clorhídrico CARLO ERBA (d = 1,18 - 1,19)
- c) Acido nítrico MERCK (d = 1,4 c.a.)
- d) Solución de amoníaco (d = 0,9 c.a.)
- e) Alcohol etílico CIDAN
- f) Tionalida RIEDEL (⌘)
- g) Cinc de alta pureza (⌘)
- h) Cobre de alta pureza (⌘)

- i) Oxido de cinc JOHNSON MATTHEY (N° de Catálogo 155). (⌘)
- j) Oxido cúprico. Preparado por calcinación del hidróxido. (⌘)
- k) Trióxido de arsénico JOHNSON MATTHEY (N° de Catálogo 642). (⌘)
- l) Estaño Baker and Adamson. (⌘)
- m) Antimonio JOHNSON MATTHEY (N° de Catálogo 660). (⌘)
- n) Bismuto JOHNSON MATTHEY (N° de Catálogo 690). (⌘)

4.2.1.3 Soluciones patrón

- a) Solución de cobre ($1 \text{ cm}^3 \equiv 1 \text{ mg Cu}$). Se pesa 500 mg de cobre. Se disuelve en aproximadamente 10 cm^3 de ácido nítrico (1 : 1), se calienta hasta eliminar los vapores nitrosos, se enfría y diluye a 500 cm^3 con agua en matraz aforado.
- b) Solución de arsénico ($1 \text{ cm}^3 \equiv 0,01 \text{ mg As}$). Se pesa 132,03 mg de trióxido de arsénico. Se disuelve en 100 cm^3 de ácido clorhídrico concentrado y pasa a un matraz de 1000 cm^3 . Se agrega 200 cm^3 y se mezcla. Se enfría y lleva a volumen con agua. Se pasa 100 cm^3 de esta solución a un matraz de 1000 cm^3 , se agrega 40 cm^3 de ácido clorhídrico; se enfría y lleva a volumen con agua.
- c) Solución de estaño ($1 \text{ cm}^3 \equiv 1 \text{ mg Sn}$). Se disuelve 0,5 g de estaño en un vaso de precipitados de 400 cm^3 con 150 cm^3 de ácido clorhídrico (1 : 1). Se enfría, pasa a un matraz de 500 cm^3 y lleva a volumen con agua.
- d) Solución de bismuto ($1 \text{ cm}^3 \equiv 0,1 \text{ mg Bi}$). Se pesa 0,1 g de bismuto. Se disuelve en 10 cm^3 de ácido nítrico (1 : 3) y calienta

(⌘) El análisis espectrográfico realizado de acuerdo con la técnica de Addink (4.2) no detecta la presencia de otros componentes.

hasta eliminación de vapores nitrosos. Se enfría y diluye a 1000 cm³ con ácido nítrico (1 : 9).

- e) Solución de antimonio (1 cm³ ≡ 1 mg Sb). Se disuelve 100 mg de antimonio en 10 cm³ de ácido nítrico (1 : 1) + 30 cm³ de ácido clorhídrico (1 : 1). Se calienta hasta eliminación de vapores nitrosos, enfría y lleva a 100 cm³ con agua.

4.2.1.4 Patrones sintéticos

Al emplear la técnica de concentración que se describe en 4.2.1.5, se obtiene una mezcla de los componentes trazas en una matriz compuesta por óxido cúprico y óxido de cinc en proporciones variables. Dicha mezcla, obtenida por calcinación a 500°C, se disuelve en forma incompleta, especialmente si contiene cantidades apreciables de los elementos a determinar. Por ello, y con el objeto de conocer en forma aproximada la composición de la matriz, se determinó la relación CuO : ZnO de acuerdo con la técnica espectrográfica de Adkink (4.2), Tabla 4.1.

TABLA 4.1

Ensayos de concentración. Componentes principales de la mezcla de óxidos obtenida por calcinación a 500°C.

Ensayo Nº	Cobre (CuO) g/g	Cinc (ZnO) g/g	CuO : ZnO
1	aprox. 50	aprox. 45	aprox. 1
2	" 65	" 30	" 2
3	" 55	" 40	" 1
4	" 70	" 25	" 3
5	" 65	" 25	" 3

En Espectrografía, debido al efecto matriz, las curvas de trabajo se obtienen a partir de patrones de composición lo más parecida posible a la de las muestras. Por ello se preparó la siguiente serie de patrones:

Designación	Composición							
<u>Matriz P.2</u>	Compuesta por una mezcla CuO:ZnO :: 2:1							
P.2 (Sb = 10%)	Contiene	10,0	g	de	antimonio	en	una	matriz P.2
P.2 (Sb = 1%)	"	1,00	"	"	"	"	"	"
P.2 (Sb = 0,3%)	"	0,300	"	"	"	"	"	"
P.2 (Sb = 0,1%)	"	0,100	"	"	"	"	"	"
P.2 (Sb = 0,03%)	"	0,0300	"	"	"	"	"	"
<u>Matriz P.3</u>	Compuesta por una mezcla CuO:ZnO :: 3:1							
P.3 (Sb = 10%)	Contiene	10,0	g	de	antimonio	en	una	matriz P.3
P.3 (Sb = 1%)	"	1,00	"	"	"	"	"	"
P.3 (Sb = 0,3%)	"	0,300	"	"	"	"	"	"
P.3 (Sb = 0,1%)	"	0,100	"	"	"	"	"	"
P.3 (Sb = 0,03%)	"	0,0300	"	"	"	"	"	"
P.3 (Sn = 1%)	Contiene	1,00	g	de	estaño	en	una	matriz P.3
P.3 (Sn = 0,316%)	"	0,316	"	"	"	"	"	"
P.3 (Sn = 0,1%)	"	0,100	"	"	"	"	"	"
P.3 (Sn = 0,0316%)	"	0,0316	"	"	"	"	"	"
P.3 (Bi = 1%)	Contiene	1,00	g	de	bismuto	en	una	matriz P.3
P.3 (Bi = 0,316%)	"	0,316	"	"	"	"	"	"
P.3 (Bi = 0,1%)	"	0,100	"	"	"	"	"	"
P.3 (Bi = 0,0316%)	"	0,0316	"	"	"	"	"	"
P.3 (Bi = 0,01%)	"	0,0100	"	"	"	"	"	"
P.3 (As = 10%)	Contiene	10,0	g	de	arsénico	en	una	matriz P.3
P.3 (As = 3,16%)	"	3,16	"	"	"	"	"	"
P.3 (As = 1%)	"	1,00	"	"	"	"	"	"

Para preparar 1 g del patrón sintético de mayor contenido de antimonio, arsénico, bismuto o estaño, se pesa según los casos, las cantidades de tetróxido de antimonio, trióxido de arsénico, trióxido de bismuto, dióxido de estaño, óxido de cobre y óxido de cinc.

Se pasa a un vial de polietileno provisto de esferas de polimetacrilato de metilo y se mezcla en un molino mezclador modelo SFX MIXER (N°8000) durante diez minutos.

Los restantes patrones se preparan por diluciones sucesivas.

Procedimiento

Para ensayar la técnica de concentración, se prepararon soluciones a partir de cinc de elevada pureza y agregados conocidos de los componentes trazas de acuerdo con la técnica siguiente:

Se pesa 10 gramos de cinc en virutas y se pasa a un vaso de 400 cm³. Se agrega 50 cm³ de agua y, lentamente, 50 cm³ de ácido nítrico concentrado. Se agregan los componentes trazas y 15 cm³ de la solución de cobre (1 cm³ = 1 mg). Se evapora en plancha termostatazada hasta reducir el volumen a unos 20 cm³ y agrega, gota a gota y agitando, solución de amoníaco (1 : 1) hasta aparición de un precipitado permanente de hidróxido de cinc que se redisuelve en ácido nítrico (1 : 5) agregando una gota en exceso. Se lleva a un volumen de aproximadamente 200 cm³ y calienta la solución a 80°C. Se agrega lentamente y agitando 20 cm³ de solución de tionalida al 1% en alcohol. Se filtra y lava con agua caliente dos o tres veces.

El precipitado se seca primero en estufa a 100°C y finalmente se calcina durante dos horas a 500°C. La mezcla de óxidos resultante se homogeneiza en mortero de ágata y se le agrega un peso igual de carbón de pureza espectrográfica ó carbón con indio agregado, en

cantidad conocida según se emplee como patrón interno, cobre ó indio.

4.2.2 Obtención de espectrogramas

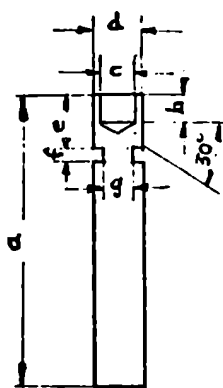
4.2.2.1 Electrodos

a) Electrodos soporte

Se utilizaron dos tipos de electrodo soporte designados E1 y E2

E1, de carbón (Morganite S.G. 305 H). Las dimensiones de este electrodo son las del electrodo soporte "tipo", utilizado en el trabajo de Scott (véase Capítulo III, Fig. 2-4).

E2, de grafito (Ringsdorff RW 003), tipo ASTM S-12, Fig. 4-1.



<u>Dimensiones</u>	(mm)
a	38,1
b	4,76
c	4,57
d	6,15
e	7,14
f	1,59
g	3,05

Fig. 4-1 - Dimensiones del electrodo soporte E2

b) Contraelectrodos

Se utilizaron dos tipos de contraelectrodos designados K1 y K2.

K1, de grafito Ringsdorff RW 003, de forma cilíndrica, de aproximadamente 0,6 cm de diámetro por 3,6 de altura, de extremo cónico con un ángulo de 120°C, tipo ASTM C2.

K2, de carbón, Morganite S.G. 305 H, de forma cilíndrica, de 0,5 cm de diámetro por 3 cm de altura, de extremo plano.

c. Llenado de electrodos

Para facilitar el llenado de los electrodos El, se utilizó un embudo tipo SPEX N°3003, introduciendo la muestra en pequeñas porciones y compactándola con una aguja roma.

TABLA 4.2

Condiciones experimentales

Condición experimental	Ct - Cu	Ct - In	An
Áncho de ranura	0,010 mm	0,010 mm	0,010 mm
Alto de ranura	12 mm (±)(#)	12 mm (±)(#)	12 mm (±)(#)
Electrodos soporte	E 1 (cátodo)	E 1 (cátodo)	E 2 (ánodo)
Contraelectrodos	K 2	K 2	K 1
Separación entre electrodos (mm)	8	8	8
Composición de la muestra espectrográfica	1 parte de patrón sintético, ó de concentrado de elementos: trazas + 1 parte de carbón en polvo de pureza espectrográfica (aprox. 10 mg)	1 parte de patrón sintético, ó de concentrado de elementos trazas + 1 parte de una mezcla compuesta por 99% de polvo de carbón y 1% de óxido de indio. (aprox. 10 mg)	1 parte de patrón sintético, ó de concentrado de elementos trazas + 1 parte de carbón en polvo de pureza espectrográfica. (10 mg)
Excitación	Arco de corriente continua. 10 A	Arco de corriente continua. 10 A	Arco de corriente continua. 10 A
Tiempo de exposición	160 s	160 s	Consumición total aprox. 5 minutos
Iniciación del arco	En cortocircuito (#)	En cortocircuito (#)	Con circuito de iniciación.

- (*) En las condiciones de excitación Ct - Cu y Ct - In se ensayó la iniciación en cortocircuito con el objeto de obtener una iniciación más pareja y uniforme del arco. Los electrodos se alinean en la posición deseada; el electrodo inferior se pone en contacto con el superior, con una resistencia suficiente en el circuito como para que circule una corriente de 6 - 7 A. Luego de algunos segundos, el electrodo inferior se desplaza lentamente hasta que la separación con el electrodo superior sea de 8 mm y simultáneamente se lleva la intensidad de la corriente a 10 A.
- (*)(*) En todos los casos se utilizó el sector rotatorio descrito en 4.1.2, con lo que se obtuvo espectrogramas de siete escalones con una relación de exposiciones entre escalones adyacentes 1 : 1,585. Los espectrogramas se evaluaron por el método de "medición a un ennegrecimiento constante" (véase 4.2.2.3 - d)

4.2.2.3 Fotografía

a) Placas fotográficas

Ilford Ordinary N°30

b) Reactivos

Revelador: Ilford ID2 compuesto por:

p-metil amino fenol	2 g
sulfito de sodio	75 g
hidroquinona	8 g
carbonato de sodio	37,5 g
bromuro de potasio	2 g

disuelto en agua y diluído a 1000 cm³

Fijador: compuesto por:

tiosulfato de sodio	40 g
pirosulfito de potasio	25 g

disuelto en agua y diluído a 1000 cm³

c) Procedimiento

En cuarto oscuro, se sumergen las placas en un baño revelador a 20°C, constituido por una parte de ID2 y dos partes de agua. Se deja durante tres minutos, agitando continuamente. Se lava, fija durante diez minutos y vuelve a lavar con agua durante me dia hora. Finalmente se deja secar a temperatura ambiente.

d) Evaluación de espectrogramas

Medición a un ennegrecimiento constante.

Los espectrogramas se evaluaron por el método de "medición a un ennegrecimiento constante", tal como fuera desarrollado por Black (4.3).

Al usar un sector rotatorio escalonado como el descrito en 4.1.2, se obtiene un espectrograma seriado con exposiciones de

crecientes en progresión geométrica. Se efectúan las mediciones de las transmitancias relativas de los distintos escalones y se las representa en la función de Seidel, S. (x)

$$S = \log \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \quad [4.1]$$

donde T es la transmitancia relativa con respecto a una porción no expuesta de la emulsión fotográfica a la que se le asigna $T = 1$.

Se obtienen gráficas como las de la Fig. 4-2

La escala A indica el número del escalón (dando el número 1 al que corresponde a exposición ininterrumpida).

La escala B es una escala de logaritmos de exposiciones relativas obtenida en la forma siguiente:

$$E_m = \frac{E_1}{r^{m-1}} \quad [4.2]$$

donde r es la relación de exposiciones entre escalones sucesivos y E_m , la exposición correspondiente al escalón m

Por consiguiente es:

$$\log E_m = \log E_1 - (m - 1) \log r \quad [4.3]$$

Haciendo:

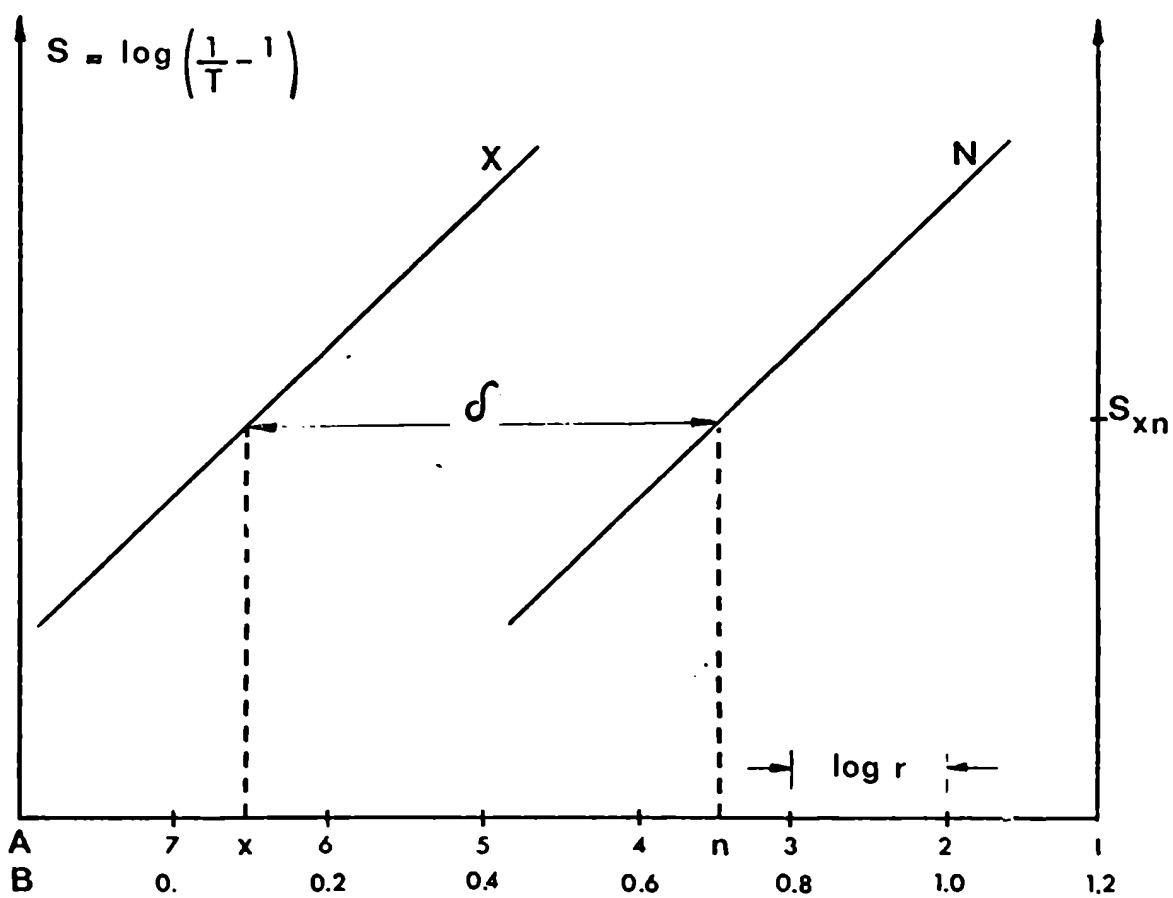
$$B = \log E_m \quad [4.4]$$

$$C = \log E_1 \quad [4.5]$$

se tiene:

$$B = C - (m - 1) \log r \quad [4.6]$$

(x) Se consideran solamente las transmitancias relativas comprendidas entre 0,1 y 0,9.



Escala A: Número del escalón (el número 1 corresponde a exposición ininterrumpida)

Escala B: $1,2 - (m - 1) \log r$. (en este caso, $\log r = 0,2$)

Fig. 4-2. Medición de δ por el método de "medición a un ennegrecimiento constante"

Se toma C tal que para el escalón que recibe menor exposición, B sea igual a cero. En este caso:

$$B = 1,2 - (m - 1) \log r \quad [4.7]$$

En la Fig. 4-2 si la recta X corresponde a los valores de S para una línea del elemento X (λ_X) y la recta N corresponde a los de la línea homóloga (λ_N) del elemento N es:

$$\delta = (x - n) \log r \quad [4.8]$$

donde δ es la separación entre las rectas X y N medida en la escala B y (x, n) son las abscisas correspondientes en la escala A (*).

Como:

$$S \propto \log E \quad [4.9]$$

resulta:

$$S_x = K_x \log E_x = K_x \left(\log E_x - (x - 1) \log r \right) \quad [4.10]$$

$$S_n = K_n \log E_n = K_n \left(\log E_n - (n - 1) \log r \right) \quad [4.11]$$

donde:

S_x, S_n : valores de la función de Seidel medidos a λ_X y λ_N correspondientes a exposiciones relativas E_x y E_n

E_x, E_n : exposiciones ininterrumpidas a las longitudes de onda λ_X y λ_N respectivamente.

K_x, K_n : constantes que dependen de λ_X y λ_N respectivamente.

(*) En la práctica, en las curvas de trabajo se representa $\Delta = \frac{\delta}{\log r}$

en función del logaritmo de las concentraciones. Se toma Δ como positiva cuando la recta correspondiente al elemento a determinar (X) se encuentra a la izquierda, de la del elemento tomado como patrón interno (N).

El error relativo correspondiente a la determinación de las concentraciones ($\Delta c/c$) depende, del error del cociente de las exposiciones ($\Delta E_X/E_N$) (ecuación 2.17). Por lo tanto es importante determinar a qué ennegrecimiento debe medirse E_X/E_N para que sea mínimo el error relativo de las determinaciones espectrográficas debido al error relativo del cociente de las exposiciones (\neq).

Al efectuar las mediciones a $S_x = S_n = S_{xn}$ (Fig. 4-2) es:

$$K_x \log E_x = K_n \log E_n \quad [4.12]$$

$$K_x \left[\log E_x - (x-1) \log r \right] = K_n \left[\log E_n - (n-1) \log r \right] \quad [4.13]$$

dividiendo ambos miembros por K_x , se tiene:

$$\log E_x - (x-1) \log r = \frac{K_n}{K_x} \left[\log E_n - (n-1) \log r \right] \quad [4.14]$$

Restando $\log E_n$ de ambos miembros y reagrupando es:

$$\log E_x/E_n = (x-1) \log r - \log E_n (1 - K_n/K_x) + K_n/K_x \log r - n K_n/K_x \log r \quad [4.15]$$

Sumando y restando $n \log r$ al segundo miembro y reagrupando se tiene:

$$\log E_x/E_n = x \log r - n \log r - \log r (1 - K_n/K_x) + n \log r (1 - K_n/K_x) - \log E_n (1 - K_n/K_x) \quad [4.16]$$

De las [4.3] [4.8] y factorizando la [4.16] resulta:

$$\log E_x/E_n = \sigma - (1 - K_n/K_x) \log E_n \quad [4.17]$$

Si las rectas X y N son paralelas es:

(*) En la bibliografía consultada no se ha encontrado tratado este tema. Así, en el método desarrollado por Black (43), el logaritmo del cociente de las exposiciones se mide a $S = 0,18$, pero no se fundamenta la elección de dicho valor.

$$\begin{aligned} K_n/K_x &= 1 \\ \log E_X/E_N &= \delta \end{aligned} \quad [4.18]$$

En este caso, se obtiene el mismo valor de $\log E_X/E_N$ para cualquier valor de S. En general, las rectas X y N pueden no ser paralelas, debido principalmente a que el contraste de la emulsión a λ_X es distinto, que a λ_N .

$$\begin{aligned} \text{Si } K_n/K_x &\cong 1 \text{ es:} \\ \log E_X/E_N &\cong (x - n) \log r \cong \delta \end{aligned} \quad [4.19]$$

En este caso, se obtienen distintos valores de $\log E_X/E_N$ según el valor de S tomado como "ennegrecimiento constante". Para encontrar el S óptimo se tiene, diferenciando la función de Seidel (S) y pasando a diferencias finitas

$$\begin{aligned} S &= \log \left(\frac{1}{T} - 1 \right) \\ \Delta S &= \frac{0,43 \Delta T}{T(1 - T)} \end{aligned} \quad [4.20]$$

donde ΔT es el error fotométrico absoluto.

La gráfica de S en función del logaritmo de las exposiciones, es una línea recta.

Se tiene entonces:

$$\Delta \log E_X = \frac{d \log E_X}{d S} \Delta S \quad [4.21]$$

o sea:

$$0,43 \frac{\Delta E_X}{E_X} = K_x \Delta S \quad [4.22]$$

con

$$K_x = \frac{d \log E_x}{d S} \quad [4.23]$$

teniendo en cuenta la [4.20] y la [4.21] es:

$$\frac{\Delta E_x}{E_x} = \frac{K_x \Delta T_x}{T_x (1 - T_x)} \quad [4.24]$$

Análogamente, para la línea homóloga correspondiente al patrón interno N, se tiene:

$$\frac{\Delta E_N}{E_N} = \frac{K_n \Delta T_n}{T_n (1 - T_n)} \quad [4.25]$$

donde ΔT_x y ΔT_n son los errores fotométricos absolutos a

$$T = T_x \text{ y } T = T_n$$

Por lo tanto es:

$$\frac{\Delta (E_x/E_N)}{E_x/E_N} = \frac{K_x \Delta T_x}{T_x (1 - T_x)} + \frac{K_n \Delta T_n}{T_n (1 - T_n)} \quad [4.26]$$

Como $K_x \Delta T_x$ y $K_n \Delta T_n$ son comparables en orden de magnitud, debe hallarse el valor de T que hace mínimo $\frac{1}{T(1-T)}$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T(1-T)} \right) = \frac{-1 + 2T}{[T(1-T)]^2} = 0 \quad [4.27]$$

$$\frac{d^2}{dT^2} \frac{1}{T(1-T)} = \frac{2 [T(1-T)]^2 + 2T [(1-T)] (1-2T)^2}{T(1-T)^4}$$

Para $T = 0,5$ es:

$$\frac{d^2}{dT^2} \left[\frac{1}{T(1-T)} \right] > 0 \quad [4.28]$$

De la [4.27] y la [4.28] resulta $\frac{1}{T(1-T)}$

mínimo para $T_x = T_n = 0,5$ (S = 0)

De la [4.17] resulta, para $K_n/K_x \cong 1$

$$\Delta \delta \cong \frac{\Delta (E_x/E_n)}{E_x/E_n} \quad [4.29]$$

Por lo tanto, para que el error relativo de las concentraciones debido al error del cociente de las exposiciones sea mínimo, debe medirse δ a un ennegrecimiento S = 0.

Con respecto al método corriente de evaluación de espectrogramas en que, para cada línea, se mide tan solo un ennegrecimiento, el método de medición a un ennegrecimiento constante presenta la ventaja de que el logaritmo del cociente de las exposiciones se calcula midiendo la separación entre dos rectas obtenidas a partir de por lo menos tres puntos.

De esa manera disminuyen los errores debidos a variaciones locales que puede presentar la emulsión. Además, en el caso de líneas que presentan un muy alto ennegrecimiento en exposición directa, se pueden efectuar mediciones fotométricas en escalones más atenuados con lo que disminuye el error de medición.

4.2.3 Análisis e interpretación de resultados

4.2.3.1 Criterio para el rechazo de resultados experimentales

En este trabajo, se rechazaron los resultados experimentales dudosos de acuerdo con el criterio $Q_n - Q_1$ de Dean y Dixon (4.4)

donde:

$$Q_n(n, \alpha) = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad \text{y} \quad Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

x_1 : mediciones experimentales, con:

$$x_1 \leq x_2 \dots \leq x_n$$

n : número de mediciones

R : $x_n - x_1$

α : probabilidad de tener un error de tipo I

$1 - \alpha$: nivel de significación elegido (en este trabajo, $\alpha = 0,05$)

Cuando se aplica este criterio se rechazan los resultados para los que Q_n ó Q_1 son mayores que los valores críticos correspondientes (Tabla 4.3).

TABLA 4.3

Valores críticos de $Q(n, \alpha)$ para $\alpha = 0.05$

n	$Q(n, \alpha)$
3	0,941
4	0,765
5	0,642
6	0,560
7	0,507

4.2.3.2 Estimación de la desviación típica a partir del recorrido

En muestras de tamaño pequeño, se puede estimar la desviación típica a partir del recorrido, siguiendo el criterio de Dean y Dixon (4.4).

$$s_R = k_n \cdot R$$

donde:

s_R = valor estimado de la desviación típica, a partir del recorrido R.

k_n = coeficiente para una muestra de tamaño n (Tabla 4.3)

R = recorrido

TABLA 4.4

Valores de k_n para distintos n

n	k_n
2	0,8862 ~ 0,9
3	0,5908 ~ 0,6
4	0,4857 ~ 0,5
5	0,4299 ~ 0,4
6	0,3946 ~ 0,4

4.2.3.3 Comparación de dos series de mediciones con el criterio "t"

En distintas etapas de la puesta a punto del método desarrollado en este trabajo fué necesario comparar dos procedimientos diferentes. Para interpretar los resultados no se efectuó un análisis de varianza por la falta de homogeneidad de las varianzas debidas a errores de reproducibilidad. Para probar la hipótesis de ausencia de una divergencia sistemática entre los promedios

obtenidos por dos procedimientos diferentes, se empleó el criterio "t".

Se ordenan los resultados de la siguiente manera (4.5):

<u>Muestra</u>	<u>Procedimiento</u>	<u>Procedimiento</u>	<u>Diferencias</u>
Nº	x	y	
1	x_1	y_1	$d_1 = x_1 - y_1$
2	x_2	y_2	$d_2 = x_2 - y_2$
.....			
n	x_n	y_n	$d_n = x_n - y_n$

$$s_d^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n d_i\right)^2 / n}{n - 1}$$

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n}$$

$$t_{\text{exp}} = \frac{\bar{d} \sqrt{n}}{s}$$

TABLA 4.5

Valores de "t" para un nivel de significación de 0,05 y 0,02

(pruebas de dos extremos)

grados de libertad	$t_{0,05}$	$t_{0,02}$
2	4,30	6,97
3	3,18	4,54
4	2,78	3,75

4.2.3.4 Representaciones gráficas

Ajuste de curvas de trabajo por el método de los cuadrados mínimos.

Las curvas de trabajo fueron obtenidas representando el logaritmo del cociente de las exposiciones (véase 4.2.2.3)

($\Delta = X$), en función del logaritmo de las concentraciones ($\log c = Y$). De acuerdo con la norma ASTM E 305-67 se admite:

a) La función es lineal

$$X = a + bY$$

b) Las varianzas de las X_i son homogéneas en todo el rango de Y_i (*)

Los coeficientes de la recta de regresión se ajustan por el método de los cuadrados mínimos con lo que se tiene:

$$a = \frac{(\sum X)(\sum Y^2) - (\sum Y)(\sum XY)}{m \sum Y^2 - (\sum Y)^2}$$

$$b = \frac{m \sum XY - (\sum X)(\sum Y)}{m \sum Y^2 - (\sum Y)^2}$$

donde m, es el número de pares de puntos (Y,X)

4.2.3.5 Determinaciones espectrográficas. Intervalo de confianza

El intervalo de confianza de las determinaciones espectrográficas fué calculado a partir del recorrido R, a un nivel de significación de 0,05 (4.4).

(*) En rigor, esta hipótesis no siempre es correcta. En el presente trabajo, para distintos valores de Y se obtuvieron a menudo varianzas no homogéneas. Desde un punto de vista estadístico debería calcularse la recta ajustada ponderando el conjunto de valores (Y,X).

$$L = \bar{x}_{\Delta} + K_n R$$

donde:

\bar{x}_{Δ} : media aritmética de los Δi

L : intervalo de confianza a un nivel de significación de 0,05

K_n : coeficiente que depende del número de determinaciones n, y del nivel de confianza

TABLA 4.6

Valores de K_n para distintos n, a un nivel
de confianza de 0,05

n	K_n
2	6,4
3	1,3
4	0,7
5	0,5

4.2.4 Ensayo del método de enriquecimiento. Determinaciones espectrográficas.

Para poder ensayar el método de enriquecimiento, se requiere disponer de las curvas de trabajo necesarias para las determinaciones espectrográficas. Para ello, se efectuaron las siguientes experiencias:

4.2.4.1 Comparación entre la excitación anódica y la excitación catódica. Influencia de la composición de la matriz en la emisión de los elementos trazas.

Al emplear la técnica de concentración descrita en 4.2.1.5 se obtiene una mezcla de los elementos trazas en una matriz com-

puesta por óxido cúprico y óxido de cinc.

Para estudiar la influencia de la composición de la matriz en la emisión de los elementos trazas, se efectuaron experiencias en excitación anódica y catódica. Se obtuvieron espectros por cuadruplicado de los patrones sintéticos de la serie P.3 (Sb) y P.2 (Sb) (véase 4.2.1.4). Se empleó como línea analítica Sb I 259,806 nm y como línea de referencia Cu I 276,637 nm. Se dan los resultados en las Tablas 4.7 y 4.8.

TABLA 4.7

Antimonio en matriz P.3 (CuO:ZnO=3) con excitación anódica "An-Cu" y catódica "Ct-Cu"

Condi- ción Exper.	P.3 (Sb=10%)				P.3 (Sb=1%)				P.3 (Sb=0,3%)			
	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)
Ct-Cu	5,80	5,50	0,90	0,43	-5,35	-5,07	0,90	0,43	-10,30	-9,40	1,90	0,91
	5,50				-4,45				-8,40			
	5,80				-5,50				-9,52			
	4,90				-5,00				-9,40			
An-Cu	4,80	5,22	0,70	0,33	-4,85	-4,90	0,20	0,09	-8,80	-9,25	0,90	0,43
	5,50				-4,85				-9,30			
	5,50				-5,05				-9,20			
	5,10				-4,85				-9,70			

TABLA 4.7 (Continuación)

Condi- ción Exper.	P.3(Sb=0,1%)				P.3(Sb=0,03%)			
	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)
Ct-Cu	-13,05	-12,70	0,60	0,28	(*)			
	-12,45							
	-12,60							
	-12,70							
An-Cu	-13,40	-13,00	0,70	0,33	-17,10		-17,12	0,70
	-13,10				-17,10			
	-12,80				-17,50			
	-12,70				-16,80			

Referencias:

Δ_i : $\log \frac{E_{Sb}}{E_{Cu}}$, donde E_{Sb} es la exposición correspondiente a la línea Sb I 259,806 nm y E_{Cu} , a la línea Cu I 276,637 nm.

$\bar{\Delta}$: Valor medio de las Δ_i .

R : Recorrido

s_R : R x 0,48

(*) : Se detecta la línea de antimonio solamente en dos de las cuatro réplicas, en exposición directa, y con una transmitancia relativa porcentual mayor que 0,9.

TABLA 4.8

Antimonio en matriz P.2 (CuO : ZnO = 2) con excitación anódica "An-Cu" y catódica "Ct-Cu".

Condi- ción Exper.	P.2(Sb = 10%)				P.2(Sb = 1%)				P.2 (Sb = 0,3%)			
	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)
Ct-Cu	5,80	5,78	0,15	0,07	-3,40	-3,88	0,85	0,40	-8,40	-8,73	0,70	0,33
	5,80				-4,25				-8,65			
	5,70				-3,65				-9,10			
	5,85				-4,25				-8,80			
An-Cu	6,30	6,20	1,30	0,62	-3,80	-3,97	0,30	0,14	-9,55	-9,02	0,75	0,36
	6,70				-4,10				-9,35			
	5,40				-4,00				-8,80			
	6,40				-4,00				-9,40			

TABLA 4.8 (Continuación)

Condi- ción Exper.	P.2(Sb = 0,1%)				P.2 (Sb = 0,03%)			
	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)	Δ_i	$\bar{\Delta}$	R	(s _R)
Ct-Cu	-11,90	-12,07	0,50	0,24	-17,10	-16,80	0,70	0,33
	-12,10				-16,80			
	-11,90				-16,90			
	-12,40				-16,40			
An-Cu	-12,85	-12,63	1,00	0,48	-16,70	-16,60	0,20	0,17
	-13,10				-16,50			
	-12,10				(#)			
	-12,50				(#)			

! 8 !

Referencias:

Δ_i : $\log \frac{E_{Sb}}{E_{Cu}}$, donde E_{Sb} es la exposición correspondiente a la línea Sb I 259,806 nm y E_{Cu} , a

la línea Cu I 276,637 nm.

$\bar{\Delta}$: Valor medio de las Δ_i .

R : Recorrido.

s_R : $K \times 0,48$

(#) : No se detecta la línea de antimonio.

Análisis de los resultados de la Tabla 4.7

Muestra	$\bar{\Delta}$ (An - Cu)	$\bar{\Delta}$ (Ct - Cu)	d	d ²
P.3 (Sb = 10%)	5,22	5,50	0,28	~ 0,08
P.3 (Sb = 1%)	- 4,90	- 5,07	- 0,17	~ 0,03
P.3 (Sb = 0,3%)	- 9,25	- 9,40	- 0,15	~ 0,02
P.3 (Sb = 0,1%)	- 13,00	- 12,70	0,30	0,09
			$\sum d \approx 0,26$	$\sum d^2 = 0,22$
			$\bar{d} \approx 0,06$	
$t_{exp} \approx 0,5$			$s \approx 0,24$	

El patrón P.3 (Sb = 10%) tiene una matriz que debe considerarse distinta de la de los demás patrones de la serie P.3 (Sb) debido al elevado contenido de antimonio. Si se excluyen los valores correspondientes a dicho patrón en el análisis de los resultados se tiene:

$$t_{exp} \approx 0,6$$

En ambos casos los t_{exp} obtenidos son menores que los correspondientes a $t_{0,05}$ (Tabla 4.5). A un nivel de significación de 0,05 no existen diferencias entre los valores de $\bar{\Delta}$ de la Tabla 4.7.

Análisis de los resultados de la Tabla 4.8

Muestra	$\bar{\Delta}$ (An - Cu)	$\bar{\Delta}$ (Ct - Cu)	d	d ²
P.2 (Sb = 10%)	6,20	5,78	- 0,42	~ 0,18
P.2 (Sb = 1%)	- 3,97	- 3,88	0,11	~ 0,01
P.2 (Sb = 0,3%)	- 9,02	- 8,73	0,29	~ 0,08
P.2 (Sb = 0,1%)	-12,07	-12,07	0,56	~ 0,31
P.2 (Sb = 0,03%)	-16,60	-16,80	- 0,20	0,04
			$\sum d = 0,34$	$\sum d^2 = 0,62$
$t_{exp} \approx 0,5$			$\bar{d} \approx 0,07$	
			$s \approx 0,31$	

Si se excluyen los valores correspondientes a P.2 (Sb = 10%) resulta $t'_{exp} = 3,8$. En este caso es: $t_{0,05} < t'_{exp} < t_{0,02}$. Las diferencias encontradas, d, indican una tendencia probable a obtener valores mayores de Δ en excitación catódica que en excitación anódica.

Para comparar directamente el efecto matriz es conveniente agrupar los resultados de las Tablas 4.6 y 4.7 de la siguiente manera:

1) Excitación catódica

Concentración de antimonio	$\bar{\Delta}$ (en matriz P.2; CuO : ZnO = 2)	$\bar{\Delta}$ (en matriz P.3; CuO : ZnO = 3)	d	d^2
1 %	- 3,88	- 5,07	1,19	1,4
0,3 %	- 8,73	- 9,40	0,67	0,4
0,1 %	- 12,07	- 12,70	0,63	0,4
			$\sum d \approx 2,49$	$\sum d^2 = 2,2$
$t_{exp} \approx 6,29$			$\bar{d} \approx 0,83$	
			$s \approx 0,22$	

En este caso es: $t_{0,05} < t_{exp} < t_{0,02}$. Las diferencias encontradas, d, revelan una tendencia probable a obtener valores mayores de Δ en matriz P.2, que en matriz P.3

2) Excitación anódica

Concentración de antimonio	$\bar{\Delta}$ (en matriz P.2; CuO : ZnO = 2)	$\bar{\Delta}$ (en matriz P.3; CuO : ZnO = 3)	d	d^2
1 %	- 3,97	- 4,90	≈ 1	1
0,3 %	- 9,02	- 9,25	$\approx 0,2$	0,04
0,1 %	- 12,63	- 13,00	$\approx 0,4$	0,16
			$\sum d \approx 1,6$	$\sum d^2 = 1,20$
$t_{exp} \approx 2,12$			$\bar{d} \approx 0,5$	
			$s \approx 0,41$	

Como $t_{exp} < t_{0,05}$, resulta que en excitación anódica, y a un nivel de sig-

nificación de 0,05, no existen diferencias entre los resultados obtenidos en matriz P.3.

CONCLUSIONES

- 1) Para los patrones sintéticos de las series P.2 (Sb) y P.3 (Sb), se obtienen resultados concordantes en excitación catódica "Ct - Cu" y anódica "An - Cu".
- 2) La variación en la composición de la matriz (CuO:ZnO = 2 a 3) tiene escasa influencia en la emisión del antimonio.

4.2.4.2 Obtención de curvas de trabajo

a) Patrón interno: cobre

Las curvas de trabajo se trazaron a partir de espectrogramas de los patrones sintéticos en matriz P.3, obtenidos en las condiciones experimentales Ct-Cu (véase Tabla 4.2). Cada punto es la media de cuatro exposiciones efectuadas sobre placas distintas y en diferentes posiciones (Fig.4.3). Se estima que de esa manera se compensan los errores debidos a posibles variaciones de las propiedades de la emulsión en partes localizadas de una determinada placa.

I) Pares de líneas utilizadas

Sb	I	259,806 nm	-	Cu	I	276,673 nm
Bi	I	306,772 nm	-	Cu	I	276,673 nm
Sn	I	317,502 nm	-	Cu	I	276,673 nm
As	I	278,020 nm	-	Cu	I	276,673 nm

En las mediciones fotométricas de las líneas espectrales no se efectuó corrección por fondo.

TABLA 4.9

Determinación de antimonio. Excitación catódica (Ct-Cu). Matriz

P.3 (CuO : ZnO = 3)

Espec- Nº	Patro- nes	P.3(Sb=10%)			P.3(Sb=1%)		
		Esca- lón Nº	T _{Sb}	T _{Cu}	Δ i	T _{Sb}	T _{Cu}
1	1	-	4,2	5,80	11,0	-5,35	
	2	-	7,8		19,2		4,4
	3	-	13,8		33,6		8,0
	4	5,2	22,6		49,4		14,2
	5	9,0	36,4		66,2		23,8
	6	15,2	52,0		80,0		39,2
	7	28,8	71,0		-		53,0
2	1	-	10,0	5,50	23,4	-4,45	
	2	-	17,8		36,2		11,2
	3	-	29,0		55,6		19,2
	4	11,5	43,0		74,0		34,0
	5	20,6	58,8		84,6		50,0
	6	29,0	74,2		-		60,4
	7	50,2	80,8		-		73,6
3	1	-	5,0	5,80	12,6	-5,50	
	2	-	7,8		22,0		5,0
	3	-	15,0		35,8		9,2
	4	5,6	24,4		53,6		15,4
	5	9,4	37,6		69,4		26,2
	6	15,8	53,2		82,6		35,4
	7	27,6	71,2		-		53,8
4	1	-	-	4,90	13,2	-5,00	
	2	-	6,8		22,0		5,8
	3	-	12,2		36,2		10,4
	4	6,0	20,6		55,8		18,2
	5	10,2	32,8		71,2		26,2
	6	14,6	46,2		84,4		40,0
	7	26,8	66,0		-		62,6
$\bar{\Delta}$				5,50		-5,07	

TABLA 4.9 (Continuación)

Espec- Nº	Patro- nes	P.3 (Sb = 0,3%)			P.3 (Sb = 0,1%)		
		Esca- lón Nº	T _{Sb}	T _{Cu}	Δ_i	T _{Sb}	T _{Cu}
1	1	26,0	-	-10,30	63,8	-	-13,05
	2	45,4	-		80,6	-	
	3	65,2	5,8		-	5,4	
	4	80,8	10,0		-	10,0	
	5	-	15,2		-	17,6	
	6	-	22,4		-	26,6	
	7	-	40,8		-	42,4	
2	1	50,0	5,0	-8,40	82,2	5,0	-12,45
	2	69,2	8,6		90,4	8,8	
	3	86,0	16,8		-	17,0	
	4	-	28,8		-	26,4	
	5	-	45,6		-	40,0	
	6	-	59,0		-	58,6	
	7	-	76,2		-	76,2	
3	1	31,6	-	-9,52	68,2	-	-12,60
	2	48,2	4,2		84,8	4,2	
	3	67,4	7,6		-	7,6	
	4	82,6	13,0		-	13,4	
	5	-	22,2		-	23,2	
	6	-	32,6		-	31,4	
	7	-	51,4		-	51,0	
4	1	33,4	-	-9,40	70,0	-	-12,70
	2	53,2	4,8		84,0	5,0	
	3	70,2	8,0		-	8,0	
	4	84,4	14,0		-	14,0	
	5	-	23,4		-	23,2	
	6	-	34,8		-	34,0	
	7	-	52,6		-	52,2	
$\bar{\Delta}$				-9,40			-12,70

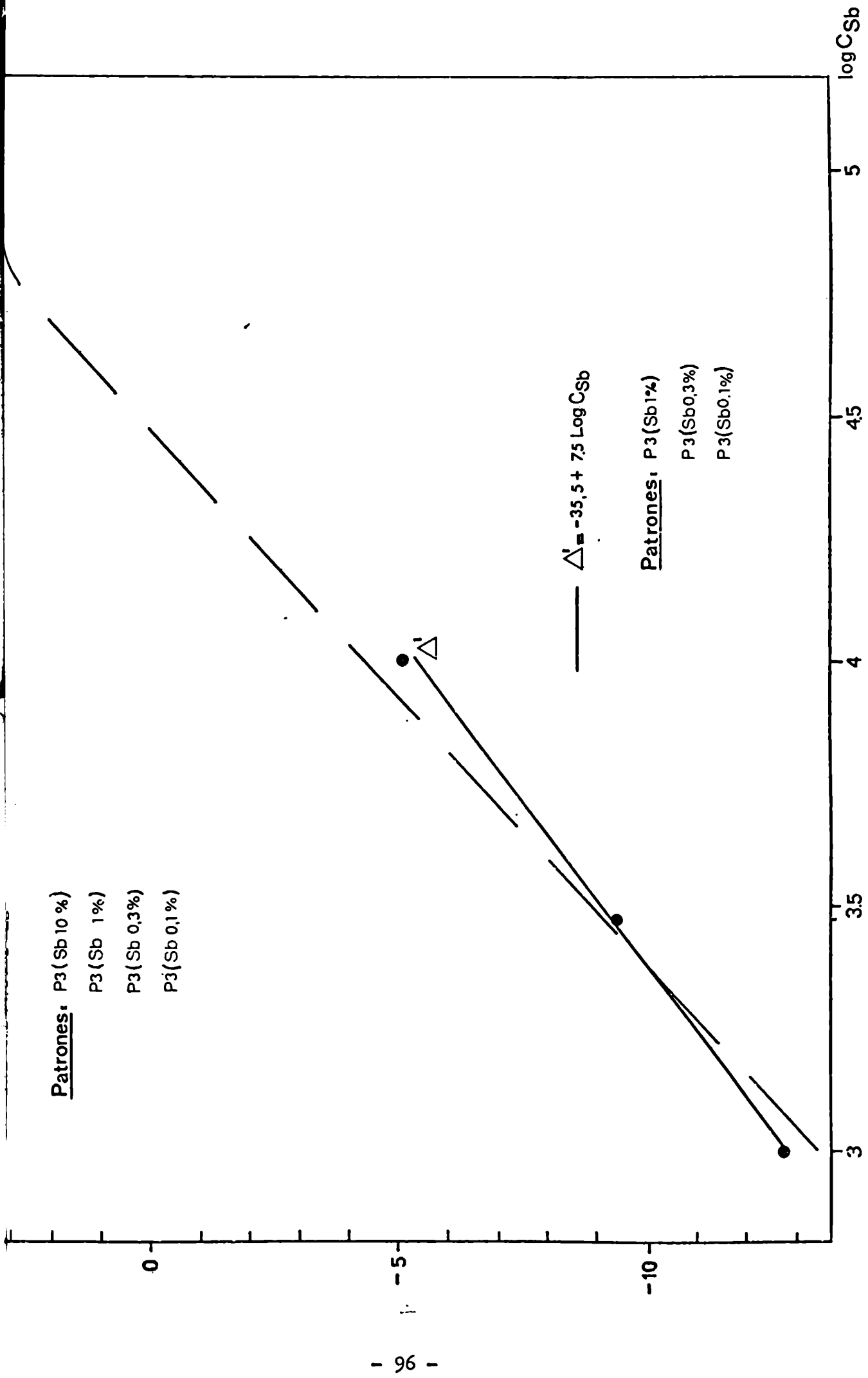


Fig. 4-4: Curva de trabajo para la determinación de antimonio. Excitación catódica (Ct-Cu)
 Matriz P.3 (CuO : ZnO = 3)

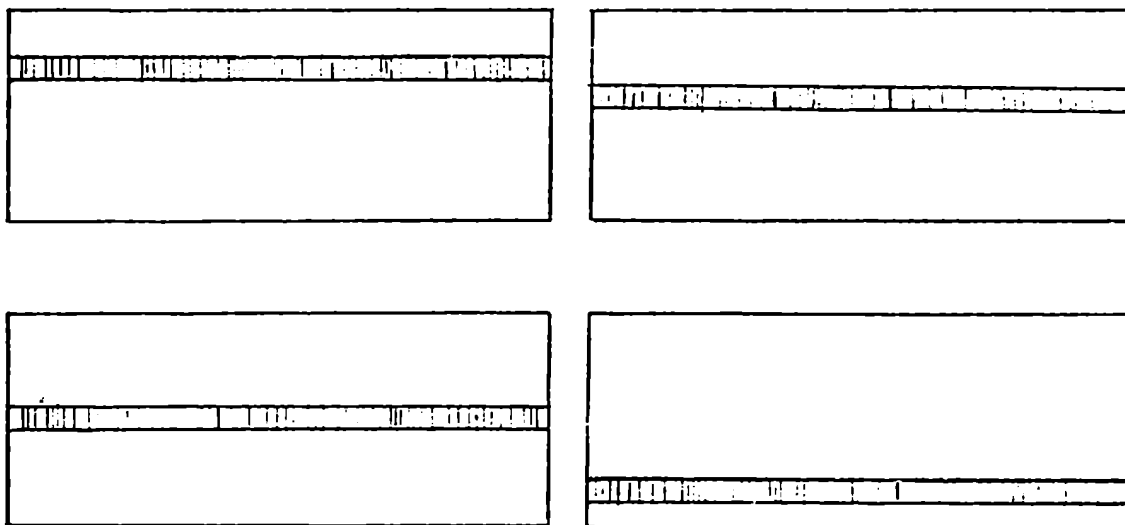


Fig. 4-3. Posición de los espectrogramas en las distintas placas.

Recta de regresión: $\Delta = -41,0 + 9,2 \log c_{Sb}$

Patrones P.3 (Sb = 10%); P.3 (Sb = 1%); P.3 (Sb = 0,3%); P.3 (Sb=0,1%)

c (ppm)	Y = log c	Y ²	X = $\bar{\Delta}$	XY
100000	5	25,00	5,50	27,50
10000	4	16,00	- 5,07	- 20,28
3000	3,47	12,04	- 9,40	- 32,68
1000	3	9,00	-12,70	- 38,10

$$\sum Y = 15,47; \quad \sum Y^2 = 62,04; \quad \sum X = -21,67; \quad \sum XY = - 63,56$$

Nota: El Δ correspondiente a 100000 ppm no está alineado con respecto a los demás, debido posiblemente a una modificación de la matriz por el elevado contenido de antimonio.

Recta de regresión $\Delta' = -35,3 + 7,5 \log c_{Sb}$

Patrones: P.3 (Sb = 1%) ; P.3 (Sb = 0,3%) ; P.3 (Sb = 0,1%)

c (ppm)	Y = log c _{Sb}	Y ²	X = $\bar{\Delta}$	XY
10000	4	16,00	- 5,07	- 20,28
3000	3,47	12,04	- 9,40	- 32,68
1000	3	9,00	- 12,70	- 38,10
$\Sigma Y = 10,47$	$\Sigma Y^2 = 37,04$	$\Sigma X = - 27,17$	$\Sigma XY = - 91,06$	

TABLA 4.10

Determinación de bismuto. Excitación catódica (Ct-Cu). Matriz P.3

(CuO : ZnO = 3).

Espectr. Nº	Patrones Escal. Nº	P.3 (Bi = 1%)			P.3 (Bi = 0,316%)		
		T _{Bi}	T _{Cu}	Δ_i	T _{Bi}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	3,2	5,0	1,75	7,2	5,4	- 1,85
	2	4,8	7,6		12,0	8,5	
	3	7,6	11,6		19,0	13,0	
	4	12,4	19,2		31,6	20,6	
	5	20,4	30,2		47,2	31,8	
	6	31,2	42,2		62,2	44,6	
	7	45,6	58,0		78,0	62,8	
2	1	4,6	7,0	1,70	8,0	7,2	- 1,20
	2	7,0	10,4		13,6	10,6	
	3	11,2	16,4		21,0	16,0	
	4	18,2	26,6		32,0	25,4	
	5	29,6	38,2		46,8	36,0	
	6	39,8	52,2		59,4	49,4	
	7	57,0	68,0		74,0	65,8	
3	1	4,2	6,8	1,85	12,0	7,6	- 2,30
	2	7,0	11,4		20,0	12,4	
	3	11,2	18,6		31,0	19,6	
	4	18,0	27,8		45,0	29,0	
	5	28,5	41,4		61,6	43,0	
	6	43,2	56,8		77,4	58,4	
	7	61,8	73,2		89,0	73,4	
4	1	3,6	6,2	1,75	8,0	5,2	- 1,50
	2	5,6	9,8		12,6	9,2	
	3	9,4	19,2		21,6	15,2	
	4	15,6	23,4		34,2	24,4	
	5	25,2	35,6		49,4	36,2	
	6	37,2	48,2		63,0	50,3	
	7	54,6	65,2		76,8	65,3	
$\bar{\Delta}$			1,76			- 1,71	

TABLA 4.10 (Continuación)

Espectr. Nº	Patrones Esc. Nº	P.3 (Bi = 0,15)			P.3 (Bi = 0,0316)		
		T _{Bi}	T _{Cu}	Δ_i	T _{Bi}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	19,4	6,2	- 5,20	63,0	8,2	- 8,70
	2	30,6	9,4		79,8	12,8	
	3	44,4	14,4		89,2	19,6	
	4	62,4	22,6		-	32,6	
	5	76,0	35,0		-	47,0	
	6	86,2	47,2		-	63,0	
	7	-	64,0		-	77,2	
2	1	27,0	7,0	- 5,70	43,6	6,4	- 8,85
	2	40,2	10,3		56,6	9,6	
	3	54,6	16,6		70,2	15,4	
	4	71,8	26,8		84,5	24,6	
	5	85,5	40,0		-	36,4	
	6	-	54,5		-	51,4	
	7	-	60,4		-	66,5	
3	1	24,0	6,6	- 5,70	43,6	6,6	- 8,85
	2	37,2	9,6		59,8	10,6	
	3	50,4	15,8		71,2	16,4	
	4	69,4	24,6		83,0	25,0	
	5	84,0	35,8		-	37,0	
	6	-	52,8		-	51,6	
	7	-	68,8		-	67,0	
4	1	23,4	6,4	- 5,40	58,0	8,0	- 8,80
	2	36,2	10,2		74,0	12,4	
	3	50,0	15,8		85,4	19,4	
	4	67,0	24,6		95,6	30,0	
	5	80,0	37,0		-	44,2	
	6	90,0	51,2		-	60,2	
	7	-	-		-	75,0	
$\bar{\Delta}$			- 5,50			- 8,80	

TABLA 4.10 (Continuación)

Espect. Nº	Patrones	P.3 (Bi = 0,01%)		
	Esc. Nº	T _{Bi}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	55,4	6,8	- 9,50
	2	73,2	10,3	
	3	83,6	16,2	
	4	-	24,5	
	5	-	36,8	
	6	-	51,0	
	7	-	65,8	
2	1	56,8	6,8	- 9,55
	2	74,0	10,4	
	3	85,2	15,8	
	4	-	25,4	
	5	-	37,8	
	6	-	51,2	
	7	-	67,0	
3	1	70,0	7,2	- 11,00
	2	82,0	11,0	
	3	94,0	18,2	
	4	-	29,4	
	5	-	42,2	
	6	-	57,0	
	7	-	74,4	
4	1	77,6	7,4	- 11,10
	2	88,6	11,0	
	3	-	17,6	
	4	-	28,4	
	5	-	41,8	
	6	-	56,4	
	7	-	71,2	
$\bar{\Delta}$				- 10,28

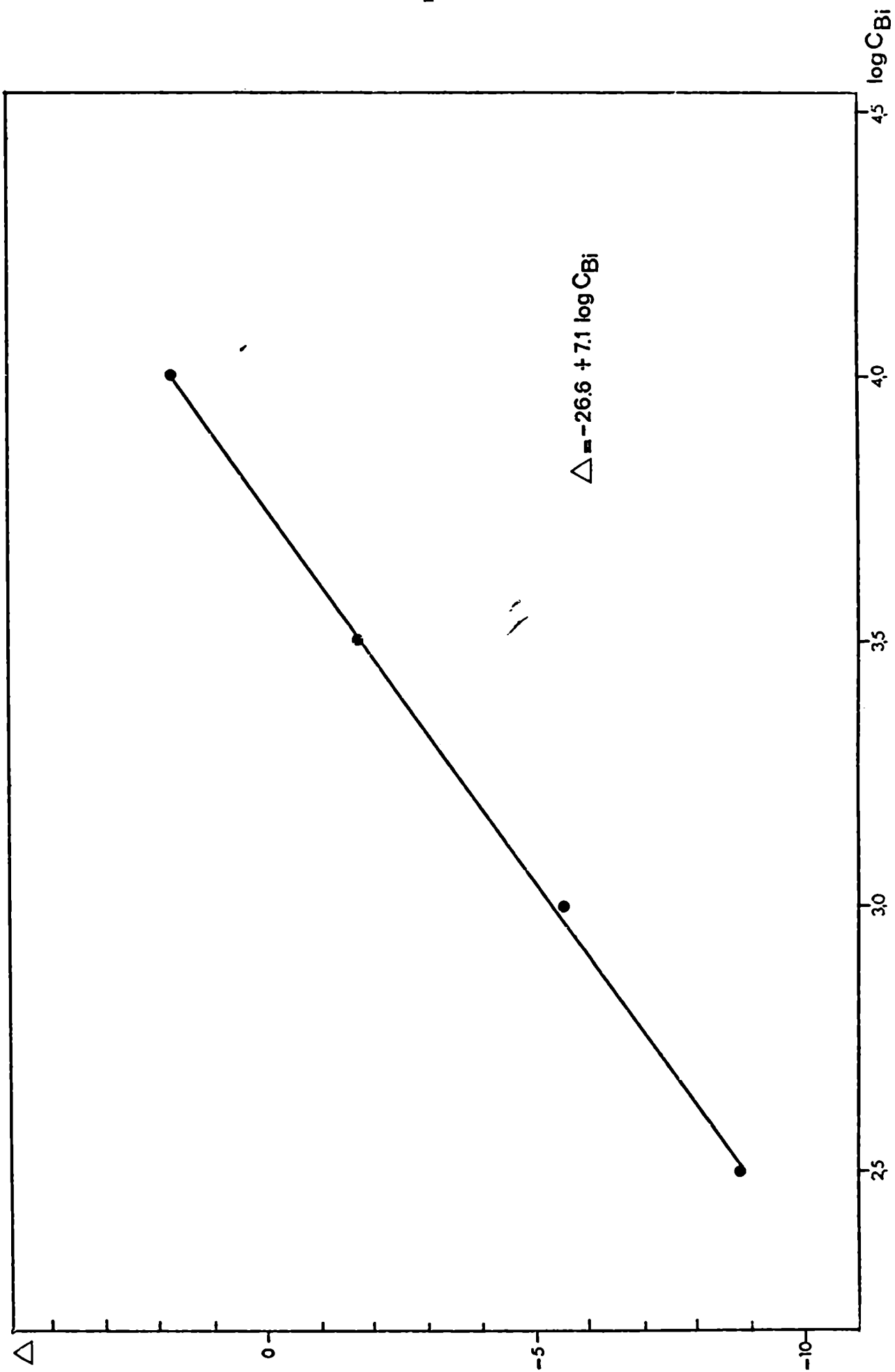


Fig. 4-5. Curva de trabajo para la determinación de bismuto. Excitación catódica (Ct-Cu). Matriz P.3 (CuO : ZnO = 3).

TABLA 4.11

Determinación de arsénico. Excitación catódica (Ct-Cu). Matriz

P.3 (CuO : ZnO = 3)

Espectr. Nº	Patrones Esca- lón Nº	P.3(As=10%)			P.3(As=3,16%)		
		T _{As}	T _{Cu}	Δ_i	T _{As}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	7,4	5,2	-0,60	21,0	3,4	-6,94
	2	11,8	9,0		30,6	5,6	
	3	17,6	14,2		44,2	9,4	
	4	28,2	24,4		62,4	16,0	
	5	42,2	40,0		76,6	26,0	
	6	57,0	56,4		88,2	38,4	
	7	72,8	73,0		-	54,0	
2	1	7,4	4,4	-1,31	19,0	3,4	-6,70
	2	11,6	7,0		27,4	5,2	
	3	17,2	11,4		40,6	8,4	
	4	26,2	18,4		57,2	13,8	
	5	38,6	28,2		72,2	22,8	
	6	52,4	43,8		83,6	35,2	
	7	68,2	61,0		-	50,8	
3	1	7,4	3,8	-1,90	18,2	3,2	-6,74
	2	11,8	6,6		26,8	4,8	
	3	17,4	10,6		39,0	8,2	
	4	28,6	18,2		54,0	13,8	
	5	41,2	28,8		70,6	22,2	
	6	55,2	42,4		82,8	35,2	
	7	70,4	58,6		-	51,2	
4	1	6,0	4,0	-1,19	18,0	3,6	-5,92
	2	9,6	6,0		28,8	6,0	
	3	14,6	10,2		41,8	10,2	
	4	23,2	17,6		58,0	17,0	
	5	35,0	28,2		74,2	27,6	
	6	48,6	42,2		85,8	41,2	
	7	64,6	59,6		-	59,2	
$\bar{\Delta}$			-1,25			-6,57	

TABLA 4.11 (Continuación)

Espectr- Nº	Patro- nes	P.3 (As = 1%)		
		T _{As}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	55,2	3,2	-11,50
	2	70,8	5,2	
	3	86,0	8,8	
	4	93,8	15,4	
	5	-	24,0	
	6	-	35,8	
	7	-	53,2	
2	1	52,2	3,2	-12,00
	2	67,2	4,6	
	3	79,8	8,0	
	4	90,6	13,2	
	5	-	21,6	
	6	-	32,8	
	7	-	46,4	
3	1	52,8	3,4	-11,30
	2	68,4	5,4	
	3	82,8	9,4	
	4	92,0	15,0	
	5	-	24,6	
	6	-	36,8	
	7	-	52,8	
4	1	54,2	3,0	-11,80
	2	72,0	5,2	
	3	83,8	8,6	
	4	93,8	14,2	
	5	-	23,8	
	6	-	35,4	
	7	-	50,4	
$\bar{\Delta}$				-11,70

Recta de regresión: $\Delta = -53,7 + 10,5 \log c_{As}$

Patrones P.3 (As = 10%); P.3 (As = 3,16%); P.3 (As = 1,00%).

c (ppm)	Y = log c _{As}	Y ²	X = $\bar{\Delta}$	XY
100000	5	25	- 1,25	- 6,25
31600	4,5	20,25	- 6,57	-29,56
10000	4	16	-11,70	-46,80

$$\sum Y = 13,5 \quad \sum Y^2 = 61,25 \quad \sum X = -19,52 \quad \sum XY = -82,61$$

Recta de regresión Δ : $-26,6 + 7,1 \log c_{Bi}$

c (ppm)	Y = log c _{Bi}	Y ²	X = $\bar{\Delta}$	XY
10000	4	16	1,76	7,04
3160	3,5	12,25	- 1,71	- 5,98
1000	3	9	- 5,50	-16,50
316	2,5	6,25	- 8,80	-22,00

$$\sum Y = 13 \quad \sum Y^2 = 43,50 \quad \sum X = -14,25 \quad \sum XY = -37,44$$

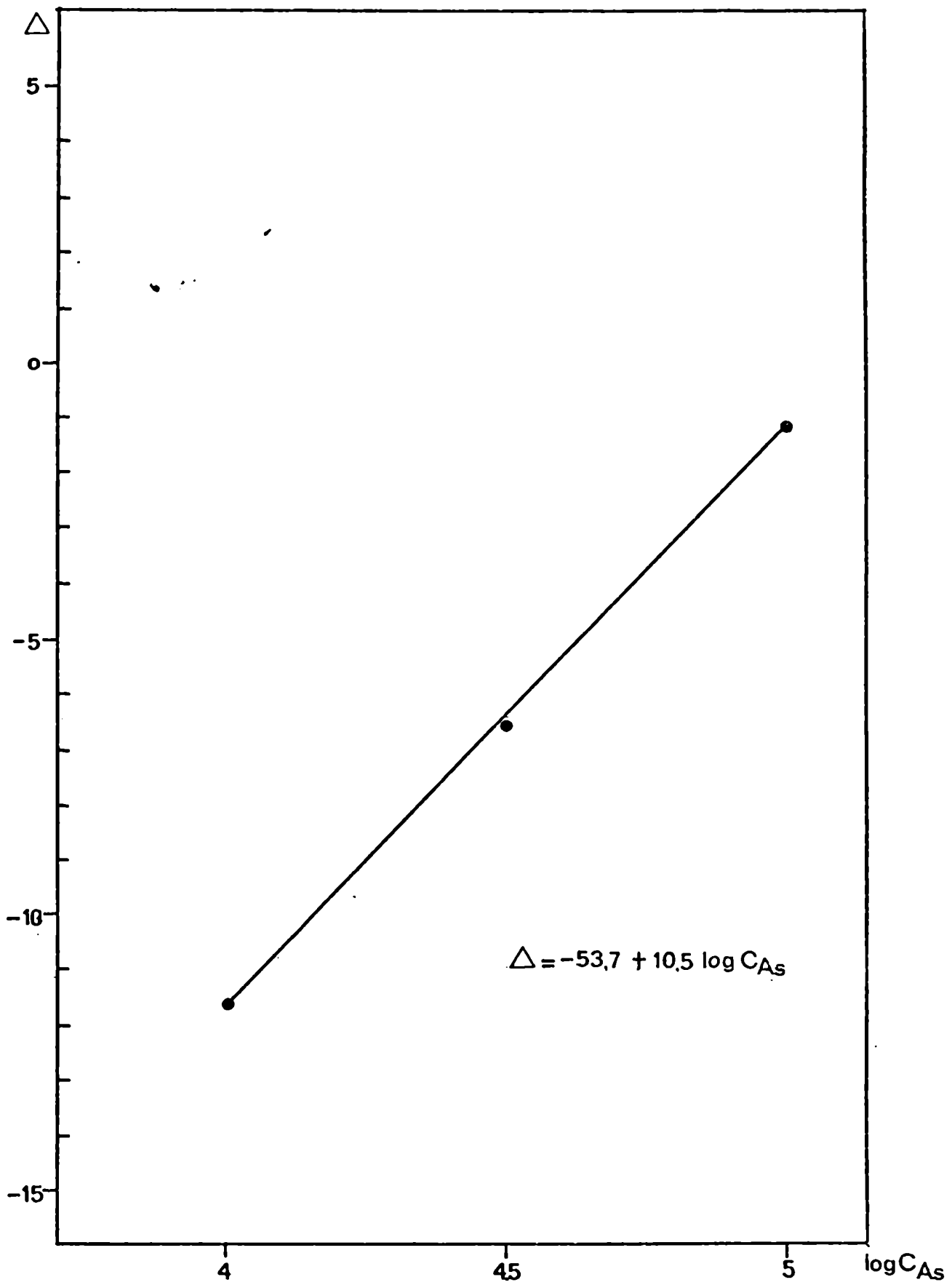


Fig.4-6. Curva de trabajo para la determinación de arsénico. Excitación catódica (Ct-Cu) Matriz P.3 (CuO:ZnO = 3)

TABLA 4.12

Determinación de estaño. Excitación catódica Ct-Cu. Matriz

P.3 (CuO : ZnO = 3)

Espectr. Nº	Patrones Esca- lon Nº	P.3(Sn=1%)			P.3(Sn=0,316%)		
		T _{Sn}	T _{Cu}	Δ_i	T _{Sn}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	-	-		11,0	-	
	2	7,4	-		19,0	-	
	3	12,0	-		27,2	-	
	4	20,2	24,2	1,40	41,2	26,4	-2,35
	5	31,0	37,2		-	40,8	
	6	40,8	49,0		-	50,2	
	7	-	-		-	-	
2	1	-					
	2	7,4					
	3	12,4					
	4	20,4		1,10			
	5	34,2					
	6	43,8					
	7	-					
$\bar{\Delta}$				1,25			-

TABLA 4.12 (Continuación)

Espectr. Nº	Patro- nes Esca- lon Nº	P.3(Sn=0,1%)			P.3(Sn =0,0316%)		
		T _{Sn}	T _{Cu}	Δ_i	T _{Sn}	T _{Cu}	Δ_i
1	1	16,2	-	-5,76	35,8	-	9,00
	2	26,2	-		51,0	-	
	3	39,0	-		68,0	-	
	4	55,4	18,4		82,8	19,2	
	5	71,4	30,4		-	30,0	
	6	-	42,4		-	41,8	
	7	-	-		-	60,8	
2	1	18,2	-	-5,84	34,4	-	-9,00
	2	29,2	-		50,0	-	
	3	41,2	-		60,2	9,0	
	4	56,0	20,0		73,0	16,2	
	5	-	30,2		83,0	27,0	
	6	-	40,0		-	39,0	
	7	-	59,8		-	-	
$\bar{\Delta}$				-5,80			-9,00

Observaciones:

Se efectuó solamente una exposición del patrón P.3 (Sn = 0,316%).

Recta de regresión: $\Delta = -26,1 + 6,8 \log c_{\text{Sn}}$

c (ppm)	Y = log c _{Sn}	Y ²	X = $\bar{\Delta}$	XY
316	2,5	6,25	- 9,00	-22,50
1000	3	9,00	- 5,80	-17,40
3160	3,5	12,25	- 2,35	- 8,22
10000	4	16,00	+ 1,20	4,80

$$\sum Y = 13,0 \quad \sum Y^2 = 43,50 \quad \sum X = -15,95 \quad \sum XY = -43,32$$

Referencias de las Tablas 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12

- T_{Sb} : Transmitancia relativa porcentual de la línea Sb I 259,806 nm
- T_{As} : " " " " " " " As I 278,020 nm
- T_{Sn} : " " " " " " " Sn I 317,502 nm
- T_{Bi} : " " " " " " " Bi I 306,772 nm
- T_{Cu} : " " " " " " " Cu I 276,673 nm
- Δ_i : Logaritmo del cociente de las exposiciones de la línea analítica y la línea de referencia.
- $\bar{\Delta}$: Media aritmética de las Δ_i .

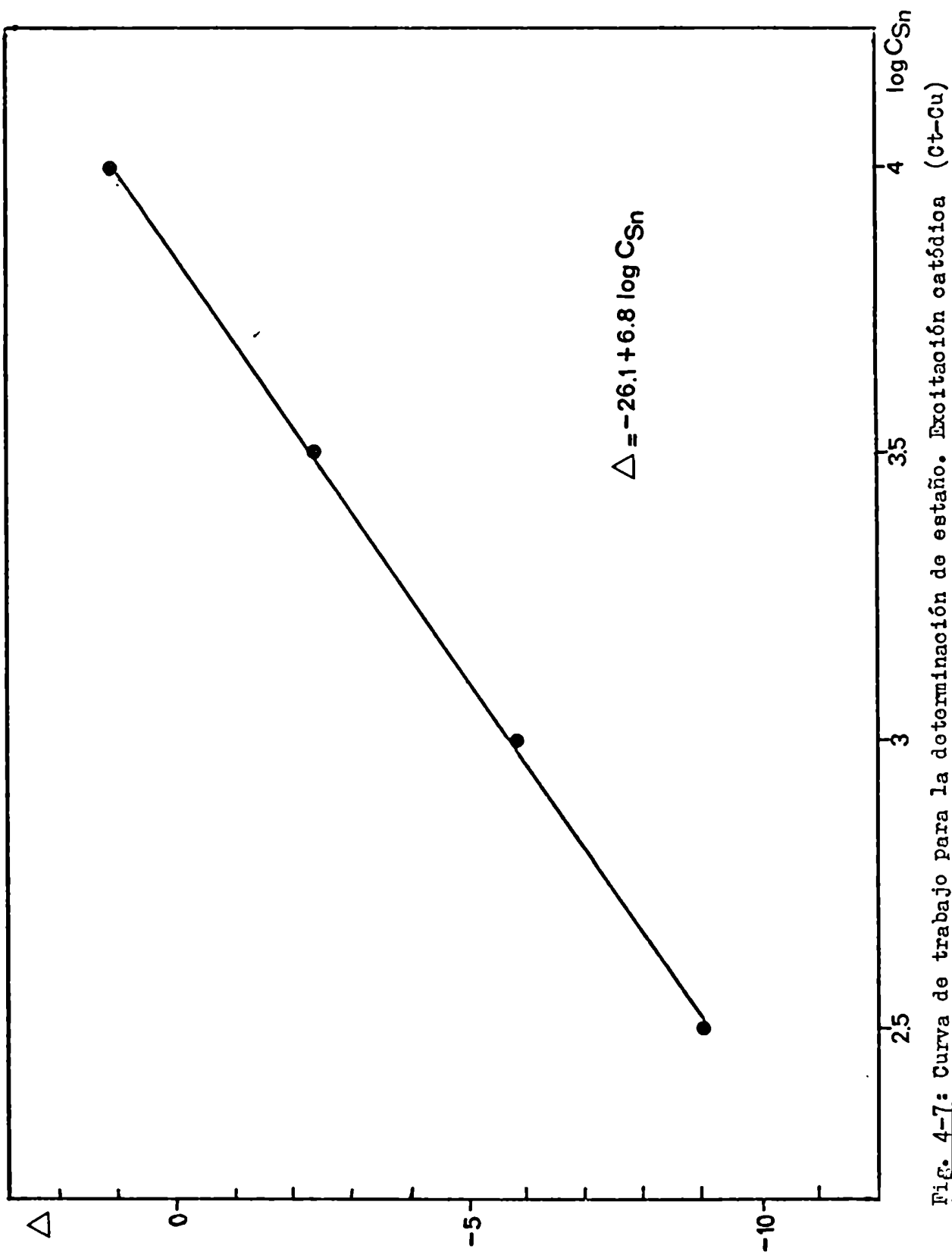


Fig. 4-7: Curva de trabajo para la determinación de estaño. Excitación catódica (Ct-Cu)
Matriz P.3 (CuO :ZnO = 3)

III Ensayos de recuperación

Se efectuaron agregados conocidos de los elementos trazas a la solución de cinc y se ensayó su recuperación mediante la técnica descrita en 4.2.1.5. Se obtuvieron espectrogramas de los concentrados en las condiciones experimentales "Ct - Cu". Se controló el desplazamiento de las curvas de trabajo, efectuando réplicas de las exposiciones correspondientes a los patrones sintéticos cuyo contenido del elemento a determinar, corresponde a los extremos de la curva de trabajo.

Exactitud y precisión de las determinaciones

- 1) Si se toma la recuperación porcentual como una estimación de la exactitud del método, resulta, de la Tabla 4.13 que es posible determinar antimonio, bismuto y estaño, en concentraciones del orden de las partes por millón con un error aceptable. Para arsénico se obtiene una recuperación muy baja lo que se debe, probablemente a pérdidas por volatilización en la etapa de calcinación a óxidos. Este resultado no concuerda con los obtenidos por Balfour, Jukes y Thornton quienes, utilizando un procedimiento de enriquecimiento similar (véase 3.2) determinaron pequeñas cantidades de arsénico en aceros. Los valores de recuperación publicados por dichos autores son del orden del 95% y deben considerarse dudosos por las razones mencionadas.
- 2) Los resultados de las determinaciones espectrográficas efectuadas en los ensayos de recuperación se obtuvieron a partir de sólo dos réplicas, lo que no permite tener una estimación adecuada de la precisión del método. Para salvar tal inconveniente se debe considerar muestras de tamaño mayor. En una aproximación puede admitirse que es similar la dispersión de los Δ_i en la mezcla de óxidos obtenida en los ensayos de recuperación y en los patrones sintéticos en matriz P.3. Los estadísticos calculados para los distintos patrones sintéticos de antimonio y bismuto corresponden a muestras de tamaño $m=4$ y, para los patrones de estaño, a muestras de tamaño $m=2$. Como se ve en la Tabla 4.14, en matriz P.3, se obtienen valores muy distintos de

los parámetros de dispersión. Por ello, se considera que puede obtenerse una estimación de la precisión de las determinaciones espectrográficas tomando para cada elemento, el valor máximo del recorrido en la matriz P.3.

En base a dicho supuesto se calculó (4.2.3.5) el intervalo de confianza de las determinaciones (véase Tabla 4.15).

TABLA 4.13

Ensayos de recuperación de antimonio, arsénico, bismuto y estaño. Condiciones experimentales Ct-Cu

Ensayo Nº	Factor de concen- tra- ción	A C R E C A D O S									
		ARSENICO					ANTIMONIO				
		Agreg. (mg)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc. en Cinc (ppm)	Deter. (ppm)	Recup. (%)	Agreg. (mg)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc. en Cinc (ppm)	Deter. (ppm)	Recup. (%)
1	324	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
2	232	5	25	500	15	3	0,05	0,25	5	120	
3	225	10	50	1000	28	2,8	0,03	0,15	3	93	
4	347	-	-	-	-	-	0,3	1,5	30	84	

TABLA 4.13 (Continuación)

Ensayo Nº	Factor de concen- tra- ción	A G R E G A D O S									
		BISMUTO					ESTAÑO				
		Agreg. (mg)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc. de Cinc. (ppm)	Deter. (ppm)	Recup. (%)	Agreg. (mg)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc. de Cinc (ppm)	Deter. (ppm)	Recup. (%)
1	324	0,1	0,5	10	13	130	-	-	-	-	
2	232	0,05	0,05	5	7	140	-	-	-	-	
3	225	-	-	-	-	-	0,04	4,0	5,9	147	
4	347	-	-	-	-	-	0,1	10	8,0	80	

Observaciones:

- 1) En el ensayo Nº1 no se efectuó agregados de arsénico, antimonio y estaño.
- 2) En el ensayo Nº2 no se efectuó agregados de estaño.
- 3) En el ensayo Nº3 no se efectuó agregados de bismuto.
- 4) En el ensayo Nº4 no se efectuó agregados de arsénico y bismuto.

TABLA 4.14

Patrones sintéticos en matriz F.3 (CuO : ZnO = 3). Valores de Δ_1 , Δ_i y recorrido

Elemento	Patrón	Δ_i				$\bar{\Delta}$ (media aritmética)	Recorrido
		Espectrograma No					
		1	2	3	4		
Antimonio	P.3 (Sb= 1%)	- 5,30	- 4,50	- 5,40	- 5,10	- 5,00	0,90
	P.3 (Sb= 0,3%)	- 10,30	- 8,40	- 9,60	- 9,40	- 9,40	1,90
	P.3 (Sb= 0,1)	- 13,00	- 12,40	- 12,90	- 12,70	- 12,70	0,60
Bismuto	P.3 (Bi= 1%)	1,75	1,70	1,85	1,75	1,76	0,15
	P.3 (Bi= 0,316%)	- 1,85	- 1,20	- 2,30	- 1,50	- 1,71	1,10
	P.3 (Bi= 0,1%)	- 5,20	- 5,80	- 5,70	- 5,50	- 5,55	0,60
	P.3 (Bi= 0,0316%)	- 8,70	- 8,85	- 8,85	- 8,80	- 8,80	0,15
Arsénico	P.3 (As= 10%)	- 1,31	- 1,90	- 1,19	- 0,60	- 1,25	1,30
	P.3 (As= 3,16%)	- 6,70	- 6,70	- 5,90	- 7,00	- 1,10	1,10
	P.3 (As= 1%)	- 12,00	- 11,30	- 11,80	- 11,70	- 11,70	0,70
Estaño	P.3 (Sn= 1%)	1,40	1,10	-	-	1,25	0,30
	P.3 (Sn= 0,316%)	- 2,35	-	-	-	- 2,35	-
	P.3 (Sn= 0,1%)	- 5,76	- 5,84	-	-	- 5,80	0,08
	P.3 (Sn= 0,0316%)	- 9,00	- 9,00	-	-	- 9,00	-

FABLA 4.15

Ensayos de recuperación. Expresión de los resultados de las determinaciones a un nivel de confianza del 95%. Condiciones experimentales Ct-Cu

Ensayo Nº	ANTIMONIO							BISMUTO				
	Conc. (ppm)	Deter. (ppm)	R ₂	R _M	R _{log o}	I Conf (ppm)	Conc. (ppm)	Deter. (ppm)	R ₂	R _M	R _{log o}	I Conf (ppm)
1	-	-	-	-	-	-	10	13	0,2	1,10	0,15	10-16
2	5	6	0,7	1,90	0,25	4 - 9	5	7	0,1	1,10	0,15	5-9
3	3	2,8	1,2	1,90	0,25	2 - 4	-	-	-	-	-	-
4	30	25	1	1,90	0,25	17-37	-	-	-	-	-	-

TABLA 4.15 (Continuación)

Ensayo Nº	ESTAÑO					
	Conc. (ppm)	Deter. (ppm)	R ₂	R _M	R _{log c}	I Conf (ppm)
1	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-
3	4	5,9	0,1	0,30	0,04	5 - 6
4	10	8	0,5	0,30	0,04	7 - 8

Referencias:

Conc : Concentración del elemento traza referida al cinc.

R₂ : Recorrido de dos determinaciones expresado en terminos de Δ

R_M : Valor máximo del recorrido de los Δ_i , en matriz P.3

R_{log c}: Recorrido expresado en términos de log c, obtenido a partir de la curva de trabajo.

I Conf: Intervalo de confianza a un nivel de significación del 95%.

b) Patrón interno - Indio

I. Introducción

Una de las exigencias que debe cumplir el patrón interno es que su velocidad de volatilización sea similar a la del elemento que se determina. De acuerdo con Ahrens y Taylor (4.6), se puede clasificar a los elementos según su velocidad de volatilización en el arco. Dentro del grupo de los más volátiles figuran el arsénico, antimonio, bismuto y estaño; para cuya determinación en silicatos, dichos autores emplearon indio como patrón interno.

En consecuencia, en el presente trabajo se consideró conveniente efectuar un agregado conocido de indio a la muestra espectrográfica para utilizarlo como patrón interno.

II. Líneas utilizadas

Sb I	259,806 nm	In I	325,856 nm
Bi I	306,772 nm	In I	325,856 nm
Sn I	317,502 nm	In I	325,856 nm

III. Representaciones gráficas

TABLA 4.16

Determinación de estaño. Excitación catódica (Ct -In). Matriz P.3 (CuO : ZnO = 3)

Espectr. No	Patrones Escalón No	P.3 (Sn = 1%)			P.3 (Sn = 0,316%)			P.3 (Sn = 0,1%)		
		T _{Sn}	T _{In}	Δ_i	T _{Sn}	T _{In}	Δ_i	T _{Sn}	T _{In}	Δ_i
1	1	-	15,4		4,8	17,4		13,8	19,2	
	2	-	25,8		8,3	29,4		22,0	30,8	
	3	-	41,2		-	45,8		33,8	44,4	
	4	8,2	61,8	8,5	22,4	60,0	5,40	47,8	59,2	1,50
	5	14,0	75,8		31,4	75,0		63,8	72,2	
	6	22,0	88,0		44,2	86,0		-	-	
	7	31,8	-		-	-		-	-	
2	1							26,4	31,4	
	2							38,0	45,8	
	3							53,2	65,8	
	4							67,4	78,4	1,40
	5							81,0	-	
	6							-	-	
	7							-	-	
$\bar{\Delta}$										1,45

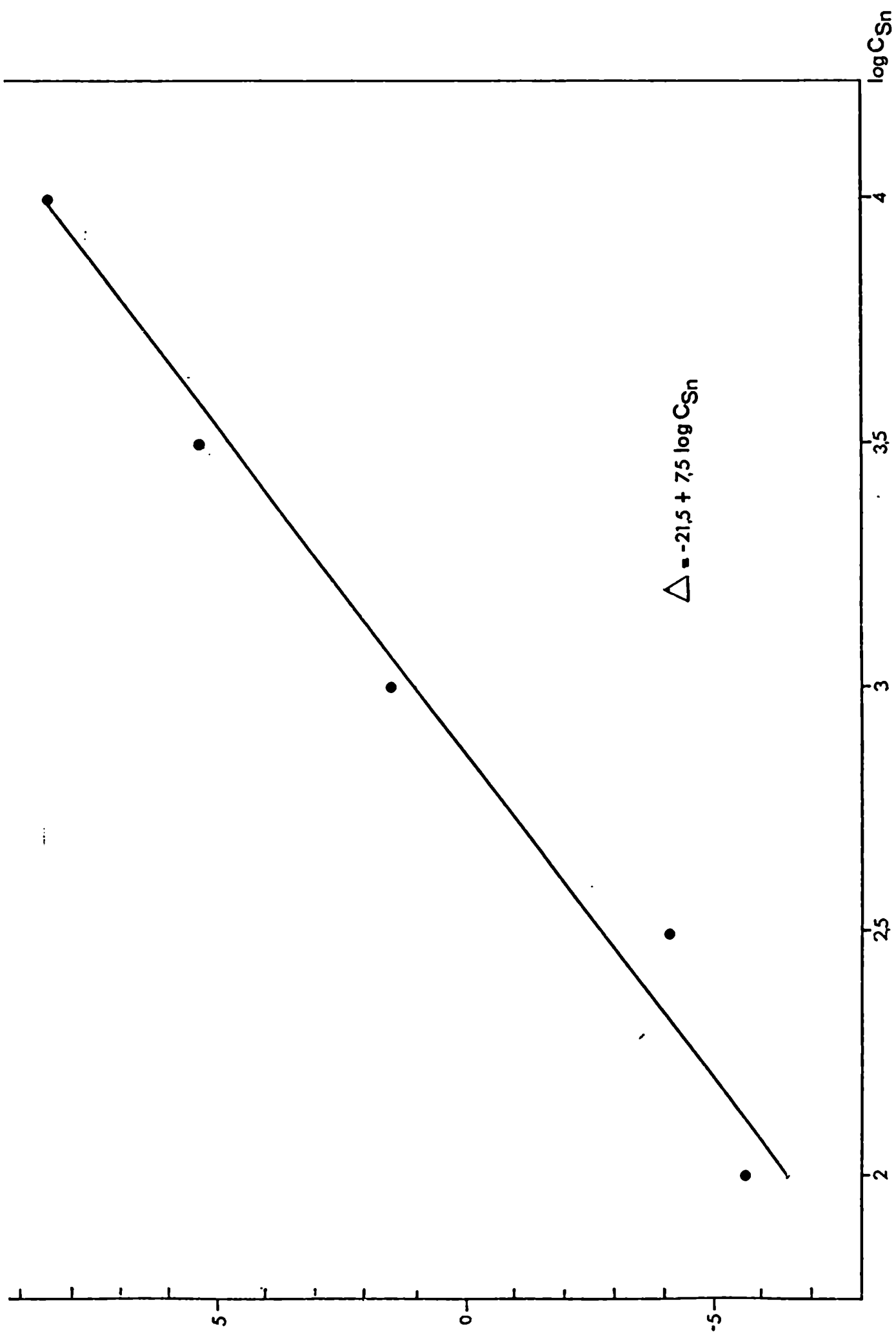


Fig. 4-8: Curva de trabajo para la determinación de estaño. Excitación catódica (Ct-In)
Matriz P.3 (CuO : ZnO = 3)

TABLA 4.16 (Continuación)

Espectr Nº	Patro- nes Esca- lón Nº	P.3 (Sn = 0,0316%)			P.3 (Sn = 0,01%)		
		T _{Sn}	T _{In}	Δ _i	T _{Sn}	T _{In}	Δ _i
1	1	44,8	19,2	-4,10	70,0	25,8	-5,60
	2	58,2	28,2		86,4	38,4	
	3	74,0	44,8		-	59,8	
	4	-	61,2		-	73,8	
	5	-	71,8		-	-	
	6	-	-		-	-	
	7	-	-		-	-	

Observaciones;

Solo se efectuaron exposiciones por duplicado con el patrón P.3 (Sn = 0,1%).

Recta de regresión: $\Delta = -21,5 + 7,5 \log c_{Sn}$

Patrones P.3 (Sn = 1%); P.3 (Sn = 0,316%); P.3 (Sn = 0,1 %);
P.3 (Sn = 0,0316%); P.3 (Sn = 0,01%)

c (ppm)	Y = log c _{Sn}	Y ²	X = Δ	XY
100	2	4	-5,60	-11,20
316	2,5	6,25	-4,10	-10,25
1000	3	9,00	1,50	4,50
3160	3,5	12,25	5,40	18,90
10000	4	16,00	8,50	34,00

$\sum Y = 15,0$ $\sum Y^2 = 47,50$ $\sum X = 5,70$ $\sum XY = 35,95$

TABLA 4.17

Determinación de bismuto. Excitación catódica (Ct - In). Matriz P.3 (CuO : ZnO = 3)

Espectr. No	Patrones Escalón No	P.3 (Bi = 3,16%)			P.3 (Bi = 1%)			P.3 (Bi = 0,316%)		
		T _{Bi}	T _{In}	Δ _i	T _{Bi}	T _{In}	Δ _i	T _{Bi}	T _{In}	Δ _i
1	1	-	24,8		2,4	22,2		6,2	27,4	
	2	-	40,0		4,8	33,4		10,8	43,0	
	3	-	53,4	11,10	9,0	53,8	7,40	20,0	62,0	+ 5,20
	4	-	69,8		14,0	72,0		33,8	80,2	
	5	11,0	-		24,8	85,0		50,2	-	
	6	19,2	-		39,4	-		67,0	-	
	7	31,2	-		59,2	-		82,0	-	
Δ					Δ		Δ			-
Espectr. No	Patrones Escalón No	P.3 (Bi = 0,1%)			P.3 (Bi = 0,01%)					
		T _{Bi}	T _{In}	Δ _i	T _{Bi}	T _{In}	Δ _i			
1	1	9,2	26,2		38,2	20,8				
	2	16,8	37,0		55,2	31,8				
	3	27,8	53,8		74,0	48,2				
	4	41,2	69,2	+ 3,30	-	65,4	- 3,65			
	5	60,8	85,0		-	-				
	6	-	-		-	-				
	7	-	-		-	-				
Δ				Δ			-3,42			
						+ 3,80				

TABLA 4.17 (cont.)

Espectr. Nº	Patrones Nº Esc. Nº	P.3 (Bi = 0,1%)			P.3 (Bi = 0,01%)		
		T _{Bi}	T _{In}	i	T _{Bi}	T _{In}	i
2	1	9,2	31,1		35,0	16,0	
	2	15,0	45,2		52,0	25,4	
	3	27,2	59,2		70,0	37,8	
	4	41,2	75,8	4,30	83,2	52,8	- 3,20
	5	61,0	88,2		-	-	
	6	-	-		-	-	
	7	-	-		-	-	
				+3,80			
					- 3,42		

Observaciones: Sólo se efectuaron exposiciones por duplicado con los patrones P.3 (Bi = 0,1%) y P.3 (Bi = 0,01%).

Recta de regresión Δ : $- 13,9 + 5,5 \log c_{Bi}$

Patrones P.3 (Bi=3,16%), P.3 (Bi=1%), P.3 (Bi=0,316%), P.3 (Bi=0,1%)
P.3 (Bi=0,01%)

c (ppm)	Y=log c _{Bi}	Y ²	X = $\bar{\Delta}$	XY
100	2	4	-3,42	-6,84
1000	3	9	3,80	11,40
3160	3,5	12,25	5,20	18,20
10000	4	16	7,40	29,60
31600	4,5	20,25	11,10	49,95

$\sum Y = 17, \quad \sum Y^2 = 61,50 \quad \sum X = 24,08 \quad \sum XY = 102,31$

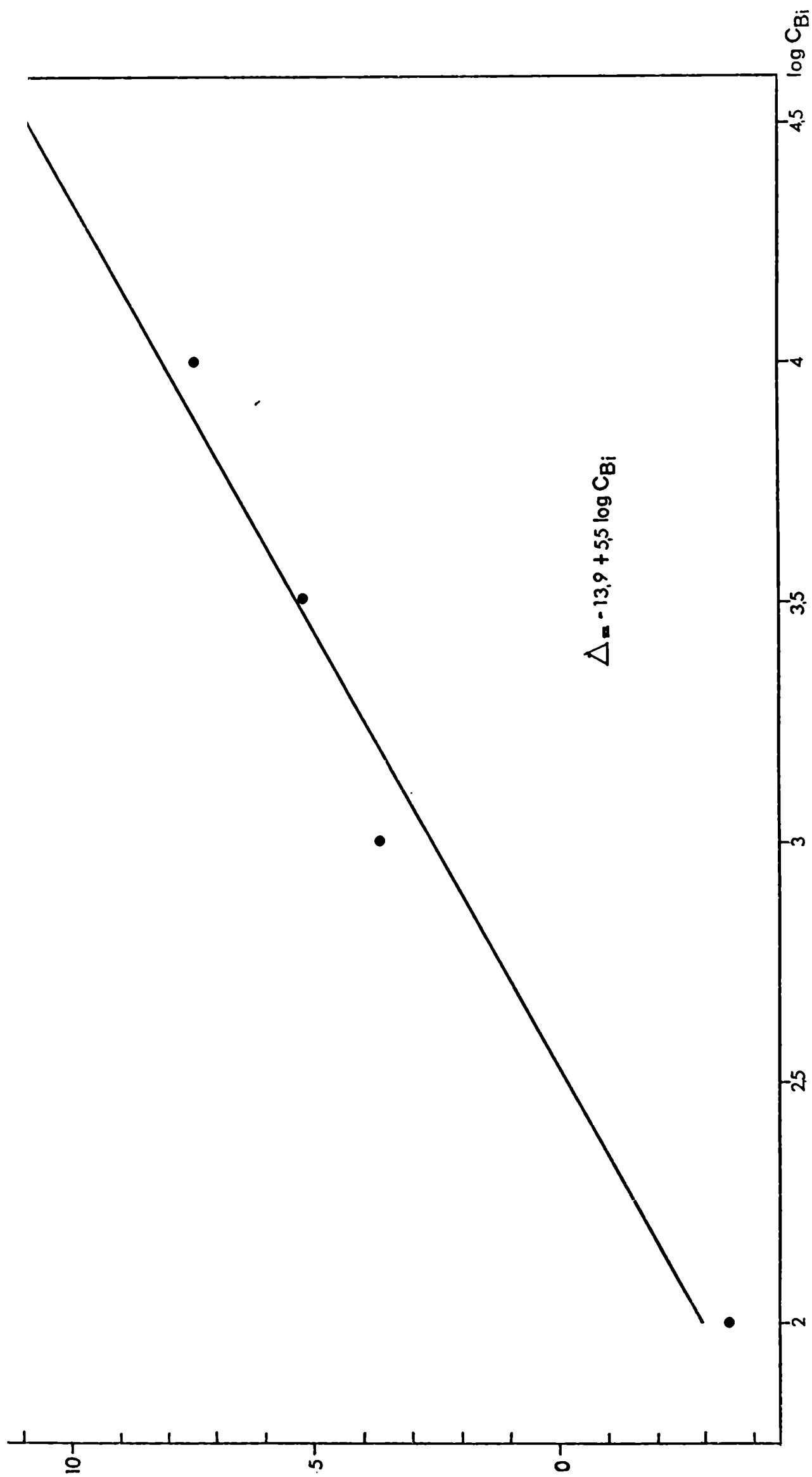


Fig. 4-9: Curva de trabajo para la determinación de bismuto. Excitación catódica (Ct-In). Matriz P.3 (CuO : ZnO = 3)

TABLA 4.18

Determinación de antimonio. Excitación catódica Ct - In. Matriz P.3 (CuO:ZnO=3)

Patrones Escalón Nº	P.3(Sb = 1%)			P.3(Sb = 0,3%)			P.3(Sb = 0,1%)		
	T _{Sb}	T _{In}	Δ	T _{Sb}	T _{In.}	Δ	T _{Sb}	T _{In}	Δ
1	17,2	28,4		-	16,0		76,8	30,0	
2	28,2	46,4		51,2	26,0		89,0	45,2	
3	44,0	60,2		70,8	36,2		-	-	
4	61,8	76,0	2,10	88,8	51,8	-2,80	-	76,0	-4,30
5	-	-		-	66,2		-	85,0	
6	-	-		-	-		-	-	
7	-	-		-	-		-	-	

Recta de regresión : $\Delta = -24,3 + 6,5 \log c_{Sb}$

Patrones P.3 (Sb=1%); P.3 (Sb= 0,3%); P.3 (Sb=0,1%)

c (ppm)	Y = log c _{Sb}	Y ²	X = Δ	XY
1000	3	9	- 4,30	- 12,90
3000	3,47	12,04	- 2,80	- 9,71
10000	4	16	2,10	8,40
Σ Y = 10,47	Σ Y ² = 37,04	Σ X = -5,00	Σ XY = -14,21	

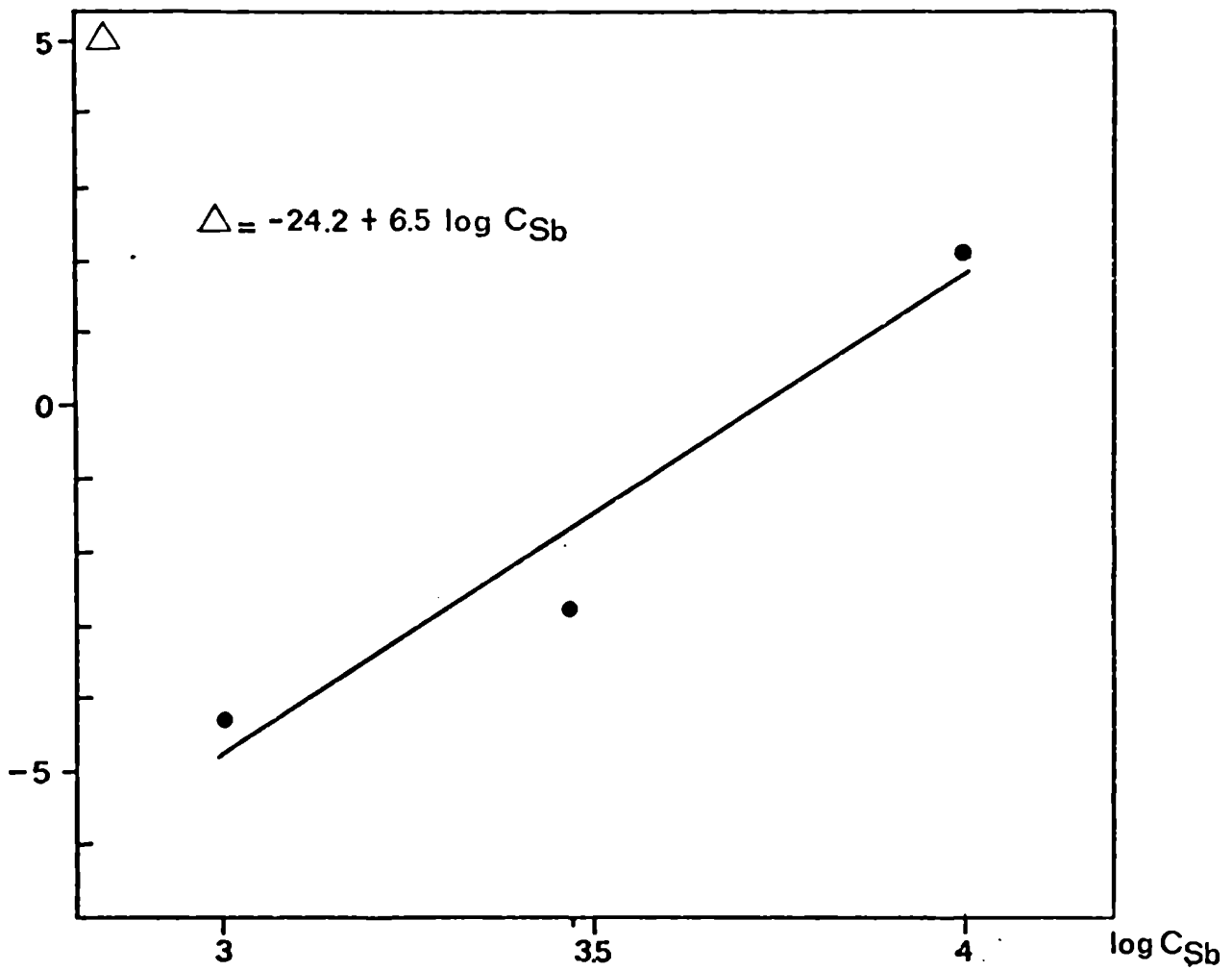


Fig. 4-10: Curva de trabajo para la determinación de antimonio.
 Excitación catódica (Ct-In). Matriz P.3 (CuO:ZnO=3)

TABLA 4.19

Ensayos de recuperación de antimonio, bismuto y estaño. Condiciones experimentales Ct - In

Ensayo Nº	Factor de concen- tración	A G R E G A D O S											
		ANTIMONIO						BISMUTO					
		Agreg (mg)	Conc ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc en cinc (ppm)	Deter (ppm)	Recup (%)	Agreg (mg)	Conc ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc de cinc (ppm)	Deter (ppm)	Recup (%)		
5	160	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	234	-	-	-	-	0,1	0,5	10	5,0	-	50	50	50
7	255	0,3	1,5	30	40	0,3	1,5	30	40	133	133	133	133
8	200	1	5	100	89	1	5	100	99	89	99	99	99

TABLA 4.19 (Continuación)

Ensayo Nº	Factor de concentración	A G R E G A D O S				
		ESTAÑO				
		Agreg (mg)	Conc ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Conc en cinc (ppm)	Deter (ppm)	Recup (%)
5	160	0,03	0,15	3	4	133
6	234	0,1	0,5	10	7	130
7	255	0,3	1,5	30	30	100
8	200	1	5	100	74	74

Observaciones:

En el ensayo Nº 5 no se efectuó agregados de antimonio y bismuto.

" " " Nº 6 " " " " " antimonio.

Referencias de las tablas 4.16; 4.17 y 4.18

T_{Sb} : Transmitancia relativa porcentual de la línea Sb I 259,806 nm
 T_{Sn} : " " " " " " " Sn I 317,502 nm
 T_{Bi} : " " " " " " " Bi I 306,772 nm
 T_{In} : " " " " " " " In I 325,856 nm

CONCLUSIONES:

Se desarrolla un procedimiento para la determinación espectrográfica de trazas en cinc de elevada pureza. Se efectúa un enriquecimiento previo por coprecipitación con tionalida usando cobre como colector. Se emplea como patrón interno cobre e indio obteniéndose resultados concordantes para antimonio, bismuto y estaño en el rango de concentraciones ensayado, 3 a 100 ppm. De los resultados obtenidos no se puede afirmar que la recuperación de dichos elementos no sea cuantitativa.

BIBLIOGRAFIA:

- (4.1) Welcher, F.J. Organic Analytical reagents. New York. D. Van Nostrand Company, 1968, Pág. 165.
- (4.2) Addink, N.W.H. "Quantitative Spectrochemische Analyse des Gleichstrombogens". Spectrochimica Acta 7, 45-59 (1955).
- (4.3) Black, A.I. "Application of the Seidel transformation to the determination of intensity ratio by blackening curve separation". Spectrochimica Acta 4, 519 (1952).
- (4.4) Dean, R.B.-Dixon, W.J. "Simplified statistics for small numbers of observations". Anal. Chem. 23, 636, (1951).
- (4.5) Nalimov, V.V. "The application of mathematical statistics to chemical analysis". Londres, Pergamon Press, 1963, cap.6
- (4.6) Ahrens, L.H.-Taylor, S.R. Spectrochemical Analysis , Londres, Addison Wesley Publishing, 1961. Pág. 189.

RESUMEN

- 1) Se estudia la importancia de la determinación de trazas, en especial en el cinc de elevada pureza.
- 2) Se plantea el problema analítico de la determinación de trazas y se encaran los métodos directos y con enriquecimiento previo, en especial, en Espectrografía.
- 3) Se desarrolla el método del patrón interno en Espectrografía dentro de un planteo general de la Analítica Instrumental. Se limita el problema analítico a muestras espectrográficas de composición similar y condiciones experimentales en las que los parámetros de excitación se mantienen y reproducen dentro de valores próximos.
- 4) Se plantea un modelo teórico del arco de corriente continua con el objeto de dar un enfoque adecuado a la parte experimental.
- 5) Se desarrolla el método de evaluación de espectrogramas por "medición a un ennegrecimiento constante". Se calcula el valor del ennegrecimiento a que deben efectuarse las mediciones para que sea mínimo el error relativo de las determinaciones espectrográficas debido al error relativo del cociente de las exposiciones.
- 6) Se desarrolla un procedimiento con enriquecimiento previo para la determinación espectrográfica de componentes trazas en cinc de elevada pureza. Se ensaya la recuperación de antimonio, arsénico, bismuto y estaño, obteniéndose valores muy bajos en el caso del arsénico. Con los restantes elementos se obtiene una buena recuperación no pudiéndose afirmar que no sea cuantitativa.

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Nacional de Tecnología Industrial, por el apoyo brindado en la realización de este trabajo.

Al Dr. Félix Cernuschi, por sus valiosos comentarios sobre el tratamiento estadístico de los resultados experimentales.

Al Sr. Angel R. Cigliutti, que realizó parte de las experiencias y la totalidad de los dibujos.

A la Sra. María del Carmen Artero y a la Srta. Olga S. Pascual, que efectuaron la transcripción de los borradores.

Buenos Aires, setiembre de 1973

FE DE ERRATAS

<u>Página</u>	<u>Renglón</u>	<u>Dice</u>	<u>Debe decir</u>
2	23	estructura atómica	estructura metalo- gráfica
9	4	encarse	encararse
10	19	tranforma	transforma
11	4;20	sistema de compo- nentes	sistema de n compo nentes
11	21	las funciones g_i	las n funciones g_i
14	2	serie de medicio- nes	serie de muestras
21	16	especies moleculares	grupos atómicos
22	6	gradiente radical	gradiente radial
28;30	ecuaciones 2.21 y 2.26	$\frac{dN}{dt} \quad q$	$\frac{dN}{dt} \quad q$
46	22	matenerse	mantenerse
81	6	$\frac{x_n - x_{n-1}}{R}$	$\frac{x_n - x_{n-1}}{R}$