

Tesis de Posgrado

Valoración de algunos elementos por espectrometría de absorción atómica

García Vior, Luis Oscar

1979

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:

García Vior, Luis Oscar. (1979). Valoración de algunos elementos por espectrometría de absorción atómica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1584_GarciaVior.pdf

Cita tipo Chicago:

García Vior, Luis Oscar. "Valoración de algunos elementos por espectrometría de absorción atómica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1979. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1584_GarciaVior.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Заг №1584

ЕЈ 2.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

VALORACION DE ALGUNOS ELEMENTOS
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Luis Oscar García Vior

Tesis presentada para optar al título de

Doctor en Ciencias Químicas

1979

A mi esposa e hijos

A mis padres y hermana.

Agradezco a la Dra. Julia Flavia Possidoni de Albinati, Consejera de Estudios y Directora - de esta Tesis, sus enseñanzas y la dedicación brindada durante todas las etapas de este trabajo.-

Agradezco también:

- A los Laboratorios de Análisis de Trazas del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires donde pude realizar la casi totalidad de las experiencias.
- A la Biblioteca de esa misma Facultad por cuyo intermedio se logró la información bibliográfica necesaria.
- Al Departamento de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de Salta, a la Facultad de Agronomía de la Universidad de Buenos Aires, a la Compañía del Instrumental Científico S.C.A. y a Standard Electric Argentina por haber permitido la continuidad de este trabajo.
- A la Dra. I.M. Thiel por su gentileza al facilitarme algunas aminas.
- A la Srta. M. Posse por su eficiencia en la transcripción de los originales.
- A los Profesores, colegas y personal del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires que de una u otra manera contribuyeron a la realización de este trabajo.

INDICE

	<u>pág.</u>
<u>Introducción</u>	1
<u>CAPITULO I</u>	
<u>Antecedentes históricos</u>	3
<u>CAPITULO II</u>	
<u>Absorción atómica como método del análisis químico</u>	5
<u>CAPITULO III</u>	
<u>Fuentes de radiación</u>	
La llama	11
Lámparas de descarga de vapor	12
Lámparas de cátodo hueco	12
Lámparas de cátodo hueco desmontables	14
Lámparas de cátodo hueco multielemento	14
Lámparas de descarga sin electrodo	16
Fuentes continuas	17
Otras fuentes	17
<u>CAPITULO IV</u>	
<u>Procesos de atomización</u>	19
<u>CAPITULO V</u>	
<u>Alcances y limitaciones del método de absorción atómica</u>	
Alcances	37
Métodos para aumentar la sensibilidad	40
Limitaciones	42
Interferencias espectrales	43
Interferencias físicas	44

	<u>pág.</u>
Interferencias químicas	44
<u>CAPITULO VI</u>	
<u>Evolución instrumental</u>	46
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
<u>CAPITULO VII</u>	
<u>Selección de las condiciones de operación</u>	
Introducción	50
Aparatos y reactivos	50
Características de los espectrofotómetros empleados	51
Selección de la línea de emisión de la fuente	51
Influencia de la intensidad de la lámpara de cobre	52
Influencia de las presiones y/o flujos de los gases de combustión .	54
Influencia de la posición del mechero	57
Influencia del ancho de ranura del monocromador	61
Superficies de respuesta	61
Curvas de calibración	66
Sensibilidad	66
<u>CAPITULO VIII</u>	
<u>Influencia de compuestos nitrogenados sobre la absorción atómica del circonio</u>	
Introducción	68
Aparatos y reactivos	69
Influencia de la intensidad de corriente de la lámpara de circonio y del ancho de ranura del monocromador	69
Influencia de la altura del mechero	73
Influencia de las condiciones de la llama	75

	<u>pág.</u>
Influencia de la concentración de compuestos nitrogenados y su valoración	75
Valoración de circonio	79
Interpretación de la influencia de compuestos nitrogenados	80
 <u>CAPITULO IX</u>	
<u>Valoración de algunos metales empleando líneas de circonio</u>	
Introducción	85
Aparatos y reactivos	86
Características de la lámpara de circonio	86
Elección de la longitud de onda de trabajo	87
Elección de la corriente de alimentación de la lámpara	88
Elección de los flujos de gases de combustión y altura de mechero .	88
Influencia de circonio	89
Curvas de calibración y sensibilidad	89
Otras líneas potencialmente útiles para la valoración de elementos	91
 <u>CAPITULO X</u>	
<u>Valoración de algunos metales empleando líneas de neón</u>	
Introducción	93
Aparatos y reactivos	93
Valoración de cromo	94
Influencia de solventes miscibles en la absorción del cromo	98
Valoración de yterbio	103
Influencia de solventes miscibles en la valoración de yterbio	107
Influencia de otras especies sobre la absorción del yterbio	110
 <u>CAPITULO XI</u>	

	<u>pág.</u>
<u>Utilización de líneas provenientes de impurezas presentes en lámparas de cátodo hueco mono-elemento</u>	
Introducción	111
Aparatos y reactivos	111
Valoración de plata	111
Influencia de solventes miscibles en la valoración de plata	114
Valoración de lantano	115
Valoración de cobalto	119
Valoración de cobre	121
<u>Resumen</u>	125
<u>Bibliografía</u>	127

INTRODUCCION

Diversas son las variables que influyen en la magnitud de la señal - que permite la valoración de especies por espectrometría de absorción atómica. Esas variables pueden clasificarse según conciernan al instrumento o a la solución del analito.

Por otra parte a las variables antes mencionadas debe agregarse el - espectro de emisión de la fuente que se emplea ya que tanto algunas de las líneas propias del o de los elementos del cátodo (y en este trabajo se operará con lámparas de cátodo hueco, exclusivamente) como las de su gas de relleno o las de impurezas presentes, pueden ser potencialmente útiles para la valoración de elementos distintos al o a los de ese cátodo.

En consecuencia se presentan, en la parte experimental de este trabajo, los resultados de las experiencias diseñadas para alcanzar los fines antes mencionados.

En primer lugar se revisa la metodología a aplicar en la etapa de - elaboración de un método de valoración por absorción atómica, utilizando, a - modo de ejemplo, el de la valoración de cobre por tratarse de uno de los elementos más estudiados.

En segundo término se incluyen los resultados de los ensayos que se programaron para mejorar el alcance del método de valoración de circonio, dada la baja sensibilidad del mismo.

Se pasa luego al análisis de las posibilidades de empleo de líneas - de emisión del circonio en la valoración de otros elementos cuyos perfiles de absorción ofrecen un adecuado solapamiento con aquellas líneas.

A continuación se compara y analiza el comportamiento de distintas lámparas, conteniendo todas neón como gas de relleno, en la posible valoración de distintos elementos usando líneas de ese gas.

Finalmente se exploran las posibilidades de uso de líneas de elementos, que constituyan impurezas del cátodo de la fuente, para la valoración de esos elementos por el método en estudio.

Se trata, a lo largo de todos los capítulos y en los casos en que sea posible, de interpretar los resultados obtenidos.

CAPITULO I

ANTECEDENTES HISTORICOS

El conocimiento inicial del fenómeno de absorción atómica puede atribuirse a Wallaston (1) quien en 1802, observó las líneas de absorción en el espectro continuo del sol, conocidas más tarde como "líneas de Fraunhofer".

Las dos líneas que se producen a las mismas longitudes de onda que las líneas D del sodio fueron explicadas por Brewster (2) como debidas a la absorción de radiación proveniente del sol por la capa de vapor de sodio en las partes externas de su atmósfera.

Observaciones preliminares del espectro de la luz de sodio en llamas fueron hechas por Melvill (3).

En una serie de trabajos publicados entre 1860 y 1861, Kirchhoff y Bunsen (4-6) establecieron las bases del análisis espectroquímico.

Living y De Mar (7) entre otros, realizaron varias investigaciones sobre la absorción de líneas espectrales por vapores atómicos.

La primera aplicación analítica que se llevó a cabo por absorción atómica fue realizada por Woodson (8), en 1939, para detectar vapor de mercurio en aire.

En 1953 Walsh (9) muestra las ventajas potenciales del método de absorción respecto del de emisión por llama y diseña un aparato para valorar varios metales en solución. En 1955, este autor (10) da a conocer los principios básicos y los factores que gobiernan la relación entre absorción atómica y concentración atómica.

En el mismo año Alkemade y Milatz (11,12) informan respecto de la construcción de un espectrómetro de absorción atómica de doble haz, usando una llama como fuente y una segunda llama como celda de absorción.

La aplicación analítica de este método óptico fue promovida por el desarrollo de distintas fuentes, particularmente de lámparas de cátodo hueco para una variedad de elementos, además del perfeccionamiento de mecheros, nebulizadores, etc., realizado para el método de emisión.

Los avances alcanzados en el campo de la electrónica han contribuido a lograr mejoras en los instrumentos (lectura digital, linealización de curvas de trabajo, expansión de escala, presentación en concentración, corrección automática del fondo, computación de datos, etc.). Se ha perfeccionado también la parte del instrumento en la cual la muestra es atomizada con la introducción de nuevas llamas, llamas separadas, la atomización sin llama por el uso de hornos de grafito, filamentos de tantalio o carbón, siendo éstos muy convenientes para micromuestras.

Resulta difícil pensar en otro método analítico que haya avanzado tanto, no sólo técnicamente, sino en popularidad y amplitud de aplicaciones durante los últimos veinte años, hecho que se confirma por el altísimo número de trabajos publicados y por la aparición de libros especialmente destinados al tema.

CAPITULO II

ABSORCION ATOMICA COMO METODO DE ANALISIS QUIMICO

El tratamiento riguroso de las relaciones existentes entre la absorción de radiación electromagnética por átomos y la concentración de los mismos se halla en trabajos de astrofísica y en algunas obras especializadas (13-15). En Química Analítica son de interés las relaciones fundamentales para conocer las variables que influyen en la señal.

Con el objeto de poder relacionar absorción atómica y concentración, es importante conocer en primer lugar, qué factores son los que determinan el ancho de la línea de absorción. Ellos son, a saber:

- el ancho natural de la línea, $\Delta\lambda_N$, debido al tiempo de vida finito del estado excitado.
- el ensanchamiento Doppler, $\Delta\lambda_D$, debido al movimiento de los átomos relativo al observador (10,13):

$$\Delta\lambda_D = 1,67 \cdot \frac{\lambda_0}{c} \left[\frac{2 RT}{Ma} \right]^{1/2} \quad (2.1)$$

donde R : constante de los gases ($\text{erg. mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$)

c : velocidad de la luz (Å. seg^{-1})

T : temperatura ($^\circ\text{K}$)

λ_0 : longitud de onda en el centro de la línea (Å)

Ma: peso atómico de la especie absorbente (u.m.a).

- el ensanchamiento Lorentz, $\Delta\lambda_L$, debido a colisiones por átomos. Cuando las

colisiones se producen entre átomos similares, se conoce como ensanchamiento de resonancia y si ocurren entre átomos distintos, como ensanchamiento de presión (13,16).

$$\Delta\lambda_L = 3,50 \cdot 10^{-9} \lambda_0^2 \sigma_c^2 \left[\frac{1}{T} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_e} \right) \right] \quad (2.2)$$

siendo σ_c : sección eficaz (debido a colisiones entre átomos).

M_e : peso molecular promedio de moléculas extrañas (u.m.a)

- ensanchamiento Stark causado por partículas cargadas por un campo eléctrico externo.
- ensanchamiento Zeeman provocado por efecto de un campo magnético aplicado (13).

El ensanchamiento Stark es despreciable en llamas (10), en ensanchamiento natural es pequeño $\sim 10^{-4} \text{Å}$. (13-15). Puede considerarse que la concentración atómica de especies absorbentes es suficientemente baja, resultando despreciable el ensanchamiento de resonancia respecto del de presión. En la ecuación (2.2), $\Delta\lambda_L$ se refiere a este último tipo de ensanchamiento. El efecto Zeeman es eliminado en ausencia de un campo magnético externo.

Zeegers y col. (17) estudiaron los factores que vinculan absorción atómica y concentración atómica. Para ello admiten:

- que la línea espectral aislada, sólo está ensanchada por efectos Doppler y Lorentz.
- que la llama tiene una temperatura y concentración atómica constante a la altura de observación y que se encuentra en equilibrio termodinámico (13).
- que la región de la llama que se estudia está uniformemente iluminada por la fuente.

- que el ancho de la línea de la fuente es más angosto que el de la línea de absorción del analito (10).

Si estas condiciones se cumplen, la intensidad integrada de la línea de absorción está dada por:

$$I_A = \int I_\lambda [1 - \exp(-K_\lambda l)] d\lambda \quad (2.3)$$

donde I_λ : intensidad de la fuente de radiación a la longitud de onda λ (erg.-seg⁻¹.cm⁻².Å⁻¹).

K_λ : coeficiente de absorción atómica de especies absorbentes a la longitud de onda λ , (cm⁻¹).

l : camino óptico que debe atravesar la radiación en la llama (cm).

La integración se realiza en el intervalo de longitudes de onda dentro del cual se absorbe la radiación.

En absorción atómica son de interés los parámetros α , fracción de radiación absorbida por la fuente, y A , la absorbancia. Estos se definen como:

$$\alpha = \frac{\int I_\lambda [1 - \exp(-K_\lambda l)] d\lambda}{\int I_\lambda d\lambda} \quad (2.4)$$

siendo el denominador la energía transmitida por unidad de tiempo y de área de los gases de la llama, cuando se aspira solución del blanco.

$$A = -\log(1 - \alpha) = \log \frac{\int I_\lambda d\lambda}{\int I_\lambda \exp(-K_\lambda l) d\lambda} \quad (2.5)$$

La integral que aparece en el denominador de la expresión (2.5) es la señal cuando se aspira la solución que contiene al analito, o sea la intensidad transmitida, I_T .

Cuando se emplea una fuente de líneas, que es el caso considerado - en este trabajo, la intensidad integrada de absorción puede expresarse por:

$$I_A = [1 - \exp(-\bar{\kappa}l)] \int_{\Delta\lambda_f} I_\lambda d\lambda \quad (2.6)$$

El término $[1 - \exp(-\bar{\kappa}l)]$ es la fracción de radiación absorbida por el vapor atómico y $\int_{\Delta\lambda_f} I_\lambda d\lambda = I_L$ es la intensidad integrada de la fuente para la línea espectral que tiene un ancho medio, $\Delta\lambda_f$.

$\bar{\kappa}$ es el coeficiente de absorción atómica promedio para el ancho de la línea.

El coeficiente de absorción atómica, K_λ , definido antes se expresa (13,18) por:

$$K_\lambda = K_0 \cdot H(a, v) \quad (2.7)$$

siendo K_0 el coeficiente de absorción atómica a la longitud de onda λ_0 (13):

$$K_0 = \frac{2 \lambda_0^2}{\Delta\lambda_D} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\pi e^2}{mc^2} \right) \cdot N_0 f \quad (2.8)$$

m : masa del electrón.

e : carga del electrón.

f : fuerza del oscilador (número promedio de electrones por átomo que pueden ser excitados).

N_0 : concentración de átomos absorbentes en la llama en un nivel bajo de energía, involucrada en la transición.

a es el parámetro de amortiguación definido (13,19,20) por:

$$a = \ln 2 \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_D} \quad (2.9)$$

v es la distancia a partir del punto λ_0 , relativa al ancho medio Doppler (13):

$$v = \frac{2 \sqrt{\ln 2} (\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_D} \quad (2.10)$$

$H(a, v)$ es una función, conocida como integral de Voigt:

$$H(a, v) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2) dy}{a^2 + (v - y)^2} \quad (2.11)$$

y : es una variable de integración (sin unidades).

El coeficiente \bar{K} que surge de la ecuación (2.6) puede expresarse por:

$$\bar{K} = K_0 \cdot H(a, \bar{v}) \quad (2.12)$$

siendo ahora la función $H(a, \bar{v})$ la definida por la ecuación (2.7) excepto que v es reemplazado por \bar{v} , que es el promedio entre el valor que puede adquirir v cuando $\lambda = \lambda_0$, que es cero, y el de la relación del ancho de la línea de la fuente, $\Delta\lambda_f$, al ancho de la línea de absorción, $\Delta\lambda_a$, que es el valor máximo.

La evaluación de la integral de Voigt ha sido discutida por varios investigadores (18,21-23).

De las expresiones (2.5) y (2.6) surge que:

$$A = -\log(1 - \alpha) = \log \frac{I_L}{I_T} = \log \frac{I_L}{I_L - I_L [1 - \exp(-\bar{K}l)]} = 0,43\bar{K}l \quad (2.13)$$

y reemplazando \bar{K} por los correspondientes parámetros de las ecuaciones (2.8) y (2.12), queda:

$$A = 0,43 \cdot \frac{2 \lambda_0^2}{\Delta\lambda_0} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi e^2}{mc^2} \right) \cdot \int H(a, \bar{v}) \cdot N_0 \quad (2.14)$$

Cuando se valora un elemento dado por absorción atómica, algunos de los parámetros que aparecen en la ecuación (2.14) o permanecen constantes ($\pi, e, m, c, \lambda_0, f$) o no dependen significativamente de los gases de la llama y temperatura ($a, \Delta\lambda_0$) ó solo dependen del instrumento (1). El término $H(a, \bar{v})$ depende de la composición de los gases de la llama, temperatura y del ancho medio de la fuente lineal (24). Surge también de esa ecuación, la directa vinculación existente entre la absorbancia con la concentración atómica, N_0 . Sin embargo, resulta de interés analítico poder relacionar la absorbancia

con la concentración de analito, C , que se introduce en la llama. Para ello habrá que considerar los factores que influyen en la etapa de atomización, - que es el objeto del capítulo IV.

Para altas absorbancias, el término $[1 - \exp(-\bar{K}l)]$ de la ecuación - (2.13) tiende a uno y por lo tanto la absorbancia se independiza de la magnitud de la población atómica del analito en la llama, puesto que en esas condiciones, $I_A = I_L$. En este caso, la absorción atómica carece de utilidad como método analítico.

CAPITULO III

FUENTES DE RADIACION

La medición de la absorción atómica se realiza mediante instrumentos acerca de los cuales tratará el capítulo VI. Los componentes básicos de esos aparatos son: una fuente de radiación, un medio para producir átomos neutros, un monocromador y un detector, siendo específicamente vitales los dos primeros.

En lo que concierne a las fuentes productoras de la radiación usada en absorción atómica, varios diseños pueden ser empleados.

La fuente ideal debería proveer de radiación monocromática (UV-visible) de alta intensidad y de longitud de onda tal que coincida con la longitud de onda de máxima absorción, λ_0 , del analito.

Si bien ninguno de los modelos desarrollados es ideal, todos ellos - pueden ser usados siempre que se tengan en cuenta sus correspondientes limitaciones.

La llama:

Como la emisión de un elemento en una llama contiene las líneas de resonancia que son usadas para medir su concentración (25,26), dicha emisión - puede ser utilizada como fuente para espectrometría de absorción atómica. Alkemade y Milatz (11), valoraron litio empleando una llama alimentada con una solución patrón de ese elemento y obtuvieron una sensibilidad de aproximadamente la mitad a la que se lograría más tarde con una lámpara de cátodo hueco. Por este camino Manning y Slavin (27) investigaron la distribución isotópica de dicho elemento y Skogerboe y Woodriff (28) valoraron algunas tierras raras. Rann (29), por su parte, evaluó desde el punto de vista teórico y experimental

el uso de una llama como fuente para absorción atómica y Human y Strasheim (30) estudiaron el grado de autoabsorción de líneas emitidas por una llama primaria.

Estas fuentes presentan desventajas por su poca estabilidad, baja intensidad y consecuentemente escasa sensibilidad. Además con este tipo de fuente pueden valorarse sólo aquellos elementos de baja energía de excitación. - Tiene la ventaja de su bajo costo y de poder ser usada para varios elementos.

Lámparas de descarga de vapor:

Son tubos que contienen vapor, a baja presión, - del elemento a ser excitado. Estas fuentes fueron empleadas inicialmente para investigar la estructura fina de espectros de líneas (31). Elenbaas y Riemans (32) dieron detalles acerca de la construcción y forma de operar. Las líneas de emisión son ensanchadas por autoabsorción (33,34). Cuando se trabaja a bajas intensidades de corriente , se reduce la temperatura y la presión de vapor del metal, disminuyendo así el ensanchamiento Doppler y colisional.

Estas fuentes son útiles para aquellos elementos que posean una presión de vapor apreciable a temperaturas relativamente bajas.

Lámparas de cátodo hueco:

Es innegable que estas fuentes son las que con mayor frecuencia se usan en absorción atómica dado que producen espectros de emisión característicos para cada elemento cuyas líneas presentan anchos adecuados. Estas fuentes no nacieron junto con el método de absorción atómica; ya en 1916, fueron descritas por Paschen (35). Tolansky (36) realizó con ellas - estudios de estructura hiperfina, Dieke y Crosswhite (37) y más tarde Crosswhite y col. (38) dan detalles referentes a su construcción. Más recientemente,

Russell y col. (34) y Jones y Walsh (39) describen diferentes tipos de fuentes que resultan particularmente útiles en absorción atómica. El espectro obtenido con estas lámparas es característico del material del cátodo y del gas de relleno. La intensidad del espectro dependerá de la eficiencia con que el gas inerte ionizado bombardee al cátodo. Esa eficiencia surge de la competencia entre la energía cinética del gas, E_c , y la energía reticular del metal del cátodo, E_r , y para aumentarla se requerirá que E_c sea mucho mayor que E_r . E_c está controlada por el potencial aplicado a los electrodos y aumenta con ese potencial. En consecuencia, también se incrementa la presión y por lo tanto la temperatura del gas. Ese aumento de temperatura produce un mayor ensanchamiento Doppler tanto de las líneas del gas como de las propias del material del cátodo. Al aumentar E_c se incrementará también el efecto de arranque de átomos provenientes del cátodo. Los átomos no excitados forman una nube que se difundirá, reabsorbiendo parte de la radiación emitida. Esa energía será preferentemente la que corresponde al centro de la línea, que es la más útil, lo cual causará una disminución en la señal y una distorsión en su perfil. Este efecto fue observado por varios investigadores (40,41).

La eficiencia de operación de las lámparas de cátodo hueco depende entonces, de la geometría de sus componentes. La posición relativa de ánodo y cátodo no parece ser importante, excepto que estén suficientemente alejados como para permitir una buena aceleración del gas de relleno.

Más importante resulta ser la forma del cátodo, White (42) mostró que la forma óptima es la de un cilindro hueco. De este modo, se logra que el máximo número de átomos excitados se sitúe en el paso óptico y gran parte del material arrancado sea redepositado sobre las paredes de la cavidad, evi-

tando que se deposite sobre la envoltura de vidrio.

Los primeros diseños de lámparas presentaban una estructura abierta, permitiendo que tengan lugar descargas indeseables entre ánodo y cátodo. Actualmente se construyen lámparas protegidas, provocando un cierto aislamiento entre los electrodos (43).

Lámparas de cátodo hueco desmontables:

Con este tipo de fuentes se consigue un intercambio de cátodos, pudiendo utilizarse para varios elementos. Requiere un sistema de alto vacío, luego hay que purgar con el gas de relleno y finalmente mantenerlo a una presión constante y adecuada. Varios investigadores han analizado los alcances de estas fuentes (44,51). Al operar con ellas no subsiste el inconveniente observado al usar las lámparas antes mencionadas en las que la nube de vapor atómico formado en la boca del cátodo puede producir autoabsorción y finalmente inversión de la línea de resonancia. Sin embargo, necesitan un calentamiento prolongado para lograr una emisión estable, en general son menos brillantes que las lámparas de cátodo hueco convencionales. Además, requieren una cierta habilidad por parte del operador en el manejo del equipo de vacío.

Lámparas de cátodo hueco multielemento:

Para disminuir tanto el costo como el tiempo que demanda la alineación, así como también reducir el lugar ocupado por las lámparas de cátodo hueco, fueron diseñadas fuentes multielementos (52-53). Cuando el cátodo está constituido por una aleación, al ser diferente la volatilidad de sus componentes y al operar a bajos potenciales (bajas intensi

dades) se produce una alta concentración del metal más volátil en la nube de átomos neutros, redepositándose sobre las paredes del cátodo con lo que aumenta el área de ese metal.

Por lo tanto, la emisión corresponderá fundamentalmente al metal más volátil. Cuando la intensidad de corriente es alta ó después de un largo período de uso se llega, en cambio, a "perder" sucesivamente a los componentes más volátiles, convirtiéndose entonces en un cátodo del metal menos volátil. La intensidad de las líneas es más baja que con las de cátodo monoelemento y la vida útil es menor. Además, se ve favorecida la interferencia espectral - (54-56).

Varios investigadores (39,57-59) para obviar algunos de los inconvenientes antes mencionados diseñaron fuentes multicátodo con un ánodo común, en las que cada cátodo opera individualmente. Con este diseño, sin embargo, cuando la lámpara se usa para un metal, éste puede depositarse, sobre otro cátodo y para evitar esa interferencia, al usar el cátodo contaminado superficialmente, éste debe ponerse en funcionamiento por un tiempo antes de efectuar mediciones de absorción atómica.

Lámparas de descarga de alta intensidad:

Como el funcionamiento de una fuente de cátodo hueco está basado fundamentalmente en dos procesos que son: desalojar átomos del metal del cátodo y luego excitarlos, Sullivan y Walsh (60) separaron esas dos funciones. La descarga primaria se logra entre un par de electrodos de características similares a la de las lámparas convencionales. Para aumentar el número de átomos de metal excitados sin que aumente el número de arrancados del cátodo, se instalan dos electrodos auxiliares alimentados por -

una fuente de potencial adicional. Esos electrodos están constituidos por óxidos metálicos capaces de ceder electrones. Dado que la energía de la corriente de electrones proveniente de la descarga auxiliar es baja, se logra un aumento en la intensidad de las líneas de resonancia y una disminución en las líneas iónicas y de aquéllas que parten de mayor nivel energético. Varios autores estudiaron las características de tales fuentes (61-63). La limitación más importante de estas lámparas es que necesitan una fuente de poder externa para generar la descarga auxiliar.

Lámparas de descarga sin electrodo:

Estas fuentes constan de un tubo de cuarzo que contiene una pequeña cantidad de metal o una sal volátil del metal y un gas inerte a una presión entre 1 a 5 Torr. Como medio de excitación se utiliza una fuente de microondas la cual provoca ionización del gas inerte y los electrones excitados chocan con los átomos de metal, produciendo un espectro de líneas angostas. Este tipo de fuentes se conoce desde hace muchos años y han sido usadas para estudios espectrales (64-67). Sus primeras aplicaciones en absorción atómica han sido realizadas por varios investigadores (68,69), Dagnall y West (70), Haarsma y col. (71) y Barnett y col. (72) dieron detalles referente a la construcción y características de tales lámparas.

El hecho de requerir una fuente de poder adicional representaría una desventaja, pero la facilidad con que se pueden construir, su bajo costo, la alta intensidad de las líneas angostas que produce, son ventajas que hacen que este tipo de fuentes sea de gran utilidad en absorción atómica.

Fuentes continuas:

Gibson y col. (73) mostraron que las fuentes continuas pueden ser empleadas en absorción atómica. Fassel y col. (74) y Frank y col. (75) lo gran sensibilidades inferiores a las obtenidas con fuentes de líneas. De Galan y col. (21) comparan a estas fuentes con las lineales, tanto desde el punto de vista teórico como experimental y alcanzan, empleando un monocromador de alta resolución, sensibilidades similares a las obtenidas con lámparas de cáto hueco. La fuente continua presenta el sólo inconveniente de la exigencia de un monocromador de gran resolución puesto que con ella se puede valorar - cualquiera de los elementos evaluables por absorción atómica (76,77) y la corrección del fondo puede realizarse de manera sencilla (78).

Otras fuentes:

Strasheim (79) demostró que una fuente eléctrica como la empleada en espectrografía de emisión (descarga por chispa) puede ser útil para la valoración de algunos elementos. En condiciones normales de operación, la intensidad de las líneas varía con el tiempo, pero cuando cesa la descarga, la señal de emisión persiste por un período corto. Durante este tiempo las líneas se hacen menos intensas y más angostas ya que se reducen los efectos Doppler y Stark y disminuye la autoinversión.

La señal emitida después de un tiempo preestablecido es la que se emplea como fuente de radiación, siendo intermitente, estable y de ancho adecuado. Si bien esta fuente puede emplearse para analizar simultáneamente más de un elemento (80) se logran valores pobres en los límites de detección dada su poca reproducibilidad.

Como ninguna de las fuentes disponibles cumple con las condiciones de idealidad, frecuentemente se proponen perfeccionamientos a las tradicionales, tales como el diseño de lámparas de cátodo hueco pulsadas (81,82) o la incorporación de un campo magnético a ellas (83,84).

Por otra parte, las investigaciones realizadas con lasers parecen indicar que éstos podrían ser utilizados como fuentes en el futuro (85-90).

CAPITULO IV

PROCESOS DE ATOMIZACION

Cuando se analiza un elemento dado por espectrometría de absorción atómica, la muestra debe ser convertida efectiva y reproduciblemente en átomos libres en estado gaseoso mediante la aplicación de calor (generalmente por medio de una llama). Esos átomos serán luego excitados con una de las fuentes de radiación como las descritas en el capítulo anterior.

La transformación de la muestra en átomos requiere varios pasos (91):

- a.- disolución de la muestra en una solución acuosa u orgánica con separación previa de los componentes que eventualmente interfirieran.
- b.- formación de un aerosol húmedo por nebulización de la solución obtenida - en (a).
- c.- desolvatación del aerosol húmedo.
- d.- volatilización del aerosol seco.
- e.- atomización del vapor, pudiendo en esta etapa, ocurrir reacciones químicas reversibles entre especies moleculares y atómicas al estado gaseoso - por asociación o disociación - como así también reacciones de ionización o de recombinación de los iones que se formen.

En algunas técnicas de atomización de muestras sólidas (92-96) sólo se cumplen d y e.

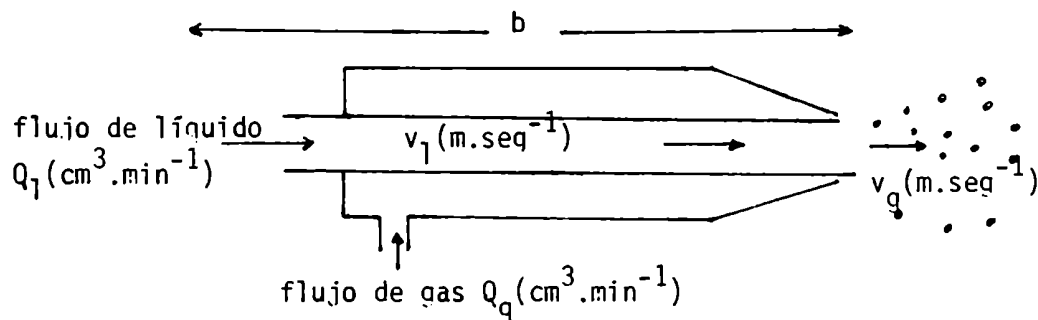
La eficiencia de cada etapa afecta la eficiencia total de producción de átomos neutros. Para el paso (a) dependerá de la adecuada selección de reactivos que se empleen y de su concentración. Es la etapa que conduce a que los otros procesos ocurran con mayor o menor facilidad.

Si la especie atómica se forma en el seno de la llama, la nebulización de muestras líquidas es un proceso esencial en absorción atómica, ya que su eficiencia influye sobre la sensibilidad y sobre la magnitud con que se pueden producir interferencias.

De la variedad de técnicas para la producción de un aerosol: nebulización neumática (97,98), ultrasónica (97,99) y electrostática (100,101), la primera es, sin lugar a dudas, la más empleada en absorción atómica.

El aerosol puede formarse en el seno de la llama (con mecheros de consumición total) o bien en cámaras de las cuales sólo una fracción de niebla pasa a la llama.

La nebulización obedece a la ecuación de Poiseuille dado que la muestra es arrastrada por capilaridad debido a la diferencia de presión creada por la alta velocidad de un gas que fluye sobre las paredes externas del capilar:



$$Q_l = \frac{\pi r^4 \cdot \Delta P}{8 \eta b} \quad (\text{cm}^3 \text{ seg}^{-1}) \quad (4.1)$$

siendo r : radio del capilar (cm).

η : viscosidad del líquido (g.cm⁻¹ seg⁻¹).

b : longitud del capilar (cm).

ΔP : diferencia de presión entre los dos extremos del capilar (dina.cm⁻²) (102).

La ecuación (4.1) indica que a una diferencia de presión constante, el flujo de solución será inversamente ^{proporcional} a su viscosidad.

El mecanismo de producción de gotas ha sido investigado por varios autores (103,104) aunque no existe una teoría universalmente aceptable. Puede considerarse, en primer lugar, la formación de ligamentos de líquido hasta producir gotas y luego la rotura de las mismas por la corriente de gas para dar un aerosol.

Al aumentar la velocidad del gas (aire, óxido nitroso, etc.), v_g , respecto de la del líquido, v_l , se reduce el tamaño de las partículas, pero al ser el gas uno de los componentes de la llama, v_g sólo puede ser incrementada de modo tal que resulte compatible con las condiciones exigidas a la llama para la especie absorbente en estudio.

El diámetro de las gotas de aerosol no es uniforme, sino que involucra una distribución de tamaños y su medición fue realizada por varios autores (98, 105-107) no existiendo acuerdo entre los valores obtenidos debido a que éstos dependen del método y de las condiciones de determinación.

Nukiyama y Tanasawa (103) establecieron una relación empírica para el tamaño de gota promedio, proveniente de un nebulizador neumático, relacionándolo con las propiedades de la solución:

$$\bar{d} = \frac{585}{(v_g - v_l)} \left(\frac{\gamma}{\rho_l} \right)^{0,5} + 597 \left(\frac{\eta}{\gamma \rho_l} \right)^{0,45} \left(1000 \cdot \frac{Q_l}{Q_g} \right)^{1,5} \quad (4.2)$$

donde \bar{d} : diámetro de la gota promedio (μ).

ρ_l : densidad del líquido (g.cm^{-3}).

γ : tensión superficial del líquido (dina.cm^{-1}).

y los otros parámetros fueron definidos previamente.

Como en la ecuación (4.1) Q_1 es inversamente proporcional a \bar{m} , \bar{d} dependerá aproximadamente de \bar{m}^{-1} .

La ecuación (4.2) describe el comportamiento de un diseño particular de nebulizador y por lo tanto no permite calcular tamaños de gota. Sin embargo, muestra la importancia relativa de los distintos parámetros.

El tamaño de gota, influye de distinto modo en la eficiencia de las etapas que conducen a la atomización según se empleen mecheros de premezcla o de consumición total. En el primer caso, a medida que ese tamaño disminuye, la eficiencia de aspiración, \mathcal{E} (108), aumenta.

$$\mathcal{E} = \frac{Q_{11}}{Q_1} \quad (4.3)$$

siendo Q_{11} el flujo de solución que llega a la llama y Q_1 el flujo de solución aspirada.

El valor de \mathcal{E} depende del diseño del nebulizador y, aparte de las propiedades físicas que figuran en la ecuación (4.2), de la presión de vapor de la solución, la cual, si es alta, conduce a una más rápida disminución del diámetro de gota.

Para aumentar la eficiencia \mathcal{E} se han propuesto cámaras calentadas (109) o modelos en los que el aerosol choca contra superficies rígidas (98). También se recurrió a permitir el choque del aerosol contra un chorro de gas que fluye en sentido opuesto (110).

Cuando el aerosol se produce directamente en la llama (en mecheros de consumición total) no se selecciona un ámbito de diámetro de gota. En consecuencia, algunas de ellas pueden recorrer la llama sin llegar a la producción de la especie atómica (111,112). Además la llama se torna inestable, muestra

un severo ruido audible y ofrece una geometría poco adecuada para absorción atómica.

Es por ello que en este método se emplean con mayor frecuencia los mecheros premezcla pese a que también presentan limitaciones. Es especialmente crítico su efecto "memoria" de gran importancia cuando se emplean soluciones concentradas. Por otra parte, el número de posibles mezclas comburentes-combustibles usables con estos mecheros es menor que el de las que pueden emplearse en mecheros de consumición total. Esto está vinculado a la competencia entre la velocidad de salida de los gases de combustión y su correspondiente velocidad de quemado.

La desolvatación es el primer proceso que ocurre en la llama. Se ha encontrado experimentalmente que la velocidad de desolvatación responde a la siguiente ecuación (113):

$$d_t^2 = d_i^2 - k_{ds} t \quad (4.4)$$

donde d_t : el diámetro de la gota a un tiempo t después de su entrada en la llama.

d_i : el diámetro inicial de la gota.

k_{ds} : la constante de desolvatación.

Existen varias teorías que relacionan la velocidad de desolvatación con propiedades físicas de la gota, solvente y llama (114-115). Clappitt y Hieftje (116) consideran a la gota rodeada por una capa fina de vapor de solvente que difunde hacia el exterior. Se establece que la velocidad de desolvatación de una gota en la llama está limitada por la velocidad con que el calor puede conducirse desde la llama a la superficie de la gota.

El coeficiente k_{ds} de la ecuación (4.4) está dado por:

$$k_{ds} = \frac{8 C_T M}{C_p \cdot \rho_l} \ln \left\{ 1 + \frac{[C_p(T - T_s) + \gamma_o Q]}{H_v} \right\} \quad (4.5)$$

siendo C_T : la conductividad térmica del vapor que rodea a la gota ($\text{cal} \cdot \text{seg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$).

C_p : capacidad calorífica del vapor a presión constante ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot ^\circ\text{K}^{-1}$)

ρ_l : densidad del líquido ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

M : peso molecular del solvente.

T : temperatura de la llama ($^\circ\text{K}$).

T_s : temperatura de ebullición del líquido ($^\circ\text{K}$).

H_v : calor de vaporización del solvente ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

γ_o : razón de la cantidad de oxígeno presente a la necesaria para la combustión estequiométrica.

Q : calor de combustión ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para solventes combustibles.

Tanto C_p como C_T dependen de la temperatura y se recurre a consideraciones de termodinámica estadística para evaluarlos a la temperatura de la llama (116).

La incompleta desolvatación del aerosol en la llama obviamente conducirá a una disminución en la sensibilidad. Esta situación se presenta con mayor frecuencia con el uso de mecheros de consumo total y especialmente cuando se aspiran grandes volúmenes de solución y se observa a poca distancia de la boca del mechero. Un aumento en la temperatura de la llama conducirá, según la ecuación (4.5), a un aumento en la velocidad de desolvatación.

En la ecuación (4.5) se tiene en cuenta la influencia de solventes combustibles, no considerada en (91).

La etapa de volatilización del aerosol seco es de naturaleza compleja y pertenece al campo de la piroquímica.

El tiempo requerido para la volatilización completa de una gota con un área inicial A_0 está dada por (91):

$$t = \int_1 \cdot R \cdot T \cdot A_0 / 8\pi M \cdot D_g \cdot p_s \quad (4.6)$$

donde M : el peso molecular de la especie evaporada.

D_g : el coeficiente de difusión del vapor en los gases de la llama.

p_s : la presión de vapor de saturación del vapor en la superficie de la partícula.

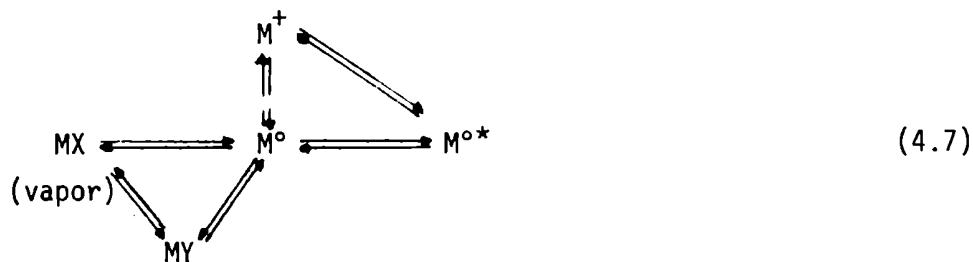
R : constante de los gases.

T y \int_1 son las variables definidas en la ecuación (4.5).

Las características del aerosol seco dependen primordialmente de la composición y concentración de la solución nebulizada, como también de las propiedades del solvente y de las condiciones de llama. Las soluciones concentradas producirán partículas de mayor tamaño, aumentando el tiempo requerido para su volatilización. Cuando los puntos de fusión y ebullición de la especie desolvatada son menores que la temperatura de la llama, la volatilización aumenta.

Los procesos considerados hasta este momento tienen características irreversibles y por lo tanto es razonable tratarlos individualmente.

Por el contrario, la población de átomos neutros - atomización - proviene de distintas reacciones reversibles que ocurren en el seno de la llama. Si a ésta se la considera como un sistema en estado estacionario, cada una de esas reacciones puede admitirse como gobernada por su constante de equilibrio según el esquema simplificado que sigue:

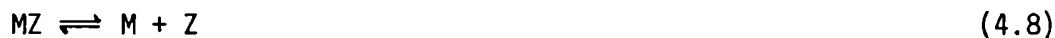


En consecuencia, no pueden tratarse individualmente los procesos de disociación, excitación e ionización como tampoco aquéllos que consideran la interacción del metal o sus compuestos con otras especies presentes en el sistema ya sea que éstas provengan de la solución nebulizada o de la combustión de los gases que se empleen.

En el esquema presentado en (4.7), X es uno de los componentes de la solución e Y uno de la llama. Por lo tanto Y puede ser O; H; OH; CO, CH, CN, etc., dependiendo de la naturaleza de los gases de combustión y de la relación de combustible a comburente.

En consecuencia y en función de las propiedades del analito, deberá seleccionarse tanto X como así también la composición de los gases de combustión.

Sea el vapor MZ la especie molecular presente en la llama en un instante dado. Z puede ser X ó Y.



el grado de disociación será:

$$\alpha_d = \frac{[M]}{[M] + [MZ]} \tag{4.9}$$

Si las especies presentes en (4.8) están en equilibrio a la temperatura de la llama, la constante de disociación, K_d , resultará:

$$K_d = \frac{[M] \cdot [Z]}{[MZ]} \quad (4.10)$$

K_d puede determinarse por medio de la termodinámica estadística (117).

Por combinación de las ecuaciones (4.9) y (4.10):

$$\alpha_d = 1 / (1 + [Z]/K_d) \quad (4.11)$$

resulta entonces evidente que la concentración de Z es la que condiciona el valor de α_d . Así, la disociación de MZ se ve favorecida para un valor elevado de K_d ó pequeño de $[Z]$. Si Z es un constituyente de la llama, su concentración es usualmente mucho mayor que la de MZ, y por lo tanto el valor de $[Z]$ no se verá prácticamente afectado por la presencia de M. Pero además, el equilibrio de disociación depende, como se vio, de las otras especies presentes en la muestra o de las agregadas a la misma, por lo que pueden producirse distintos tipos de interferencias.

Los otros dos procesos que compiten con la atomización son los de excitación y de ionización.

La ionización de los átomos metálicos puede producirse ya sea porque éstos poseen bajas energías de ionización o porque la temperatura de la llama es elevada.

Si se considera la existencia de equilibrio termodinámico, el proceso puede ser representado por:



El grado de ionización α_i y la constante de ionización K_i se definen de modo análogo a α_d y K_d según las ecuaciones (4.9) y (4.10). K_i puede ser evaluada por consideraciones de termodinámica estadística (91) siendo función

de la temperatura y de la energía de ionización de M.

Si M^+ es la única especie iónica en la llama : $[M^+] = [e^-]$

$$\text{luego } K_i = \frac{[M^+]^2}{[M]} = ([M] + [M^+]) \frac{\alpha_i^2}{(1-\alpha_i)} = M_t \frac{\alpha_i^2}{(1-\alpha_i)} \quad (4.13)$$

siendo $[M]_t$ la concentración total de M en fase gaseosa y suponiendo sólo la presencia de M y M^+ .

De (4.13):

$$\frac{\alpha_i^2}{(1-\alpha_i)} = \frac{K_i}{(M)_t}$$

Si $(M)_t$ aumenta, α_i disminuye, o sea que la disminución de átomos neutros debido a su ionización es importante cuando la concentración de M es baja.

Sea M, el analito en estudio y M_2 un elemento más fácilmente ionizable que el primero, luego $[e] = [M_1^+] + [M_2^+]$. El aumento en $[e^-]$ debido a la presencia de M_2 reducirá la ionización de M_1 , desplazando el equilibrio (4.12) hacia la izquierda.

El proceso de ionización puede ocurrir por:

a.- fotoionización, aunque es despreciable en llamas.

b.- ionización por transferencia de carga entre los iones propios de la llama, Y^+ , que se encuentren en altas concentraciones y los átomos de analito, o sea:



c.- ionización colisional entre átomos metálicos y moléculas excitadas en la llama que posean elevada energía vibracional y rotacional como para ionizar a dichos átomos.

d.- quimiionización, caracterizada por la conversión parcial de energía química (producida por reacción de algunas especies en la llama) en energía de ionización:



La excitación de especies metálicas en fase vapor está determinada por la ley de distribución de Boltzmann:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-E_j/KT} \quad (4.17)$$

donde N_j es el número de átomos en el estado excitado j ; N_0 el correspondiente al estado fundamental, como se dijo en el capítulo II; E_j es la energía de excitación; P_j/P_0 es la relación de pesos estadísticos; K , la constante de Boltzmann y T , la temperatura.

La fracción N_j/N_0 sólo es apreciable a altas temperaturas para estados de baja energía (10). Por lo tanto, dado que las temperaturas de las llamas empleadas en absorción atómica son del orden de 3000°K ó aún menores, N_j resulta despreciable respecto de N_0 .

Dado que los procesos antes expuestos (disociación, ionización, excitación) compiten con el de atomización según se indicó en el esquema (4.7), se puede definir la eficiencia de atomización β (118) por:

$$\beta = \frac{N_0}{N_T} \quad (4.18)$$

siendo N_T la suma de las concentraciones de átomos, iones y moléculas en las que interviene el elemento en estudio. β puede variar entre 0 y 1 y puede presentar diferentes valores en distintas zonas de la llama. Se han aplicado varios métodos para evaluar a β (119-123). Sin embargo, resulta difícil comparar los valores informados por distintos autores, a menos que estén referidos

a un punto particular en una llama determinada para una dada relación combustible/comburente.

Para lograr una expresión que describa adecuadamente en qué magnitud se producen en la llama átomos de M por unidad de tiempo en función de la concentración de M en la solución, se debería conocer con precisión cada uno de los mecanismos de producción de esos átomos. Esto implica disponer de valores termodinámicos y cinéticos para cada proceso, de valores verdaderos de la temperatura de la llama y de las concentraciones de cada una de las especies presentes en ella y que de una manera u otra afecten la producción de átomos libres de M.

La relación entre N_0 y la concentración de M en la solución original, C, surge de considerar que:

Si una solución de C moles/l de M es aspirada a un flujo \emptyset (cm^3/min); el número de moles/seg. será: $\emptyset.C / 60.1000$. Para obtener el número de átomos/seg. hay que considerar el número de Avogadro, por lo que el número de átomos/seg. quedará: $\emptyset.C.6.10^{23}/6.10^4$. Si Q (cm^3/seg) es el flujo de gases sin quemar introducidos a temperatura ambiente, entonces $\emptyset.C.10^{19}/Q$ es el número de átomos/ cm^3 de gases de la llama. Teniendo en cuenta la eficiencia con que se llevan a cabo los procesos de nebulización y atomización, el número de átomos/ cm^3 de gases de llama resultará: $\epsilon.\beta.\emptyset.C.10^{19}/Q$. En esta expresión no se tuvo en cuenta la expansión de los gases, e_f , al pasar de temperatura ambiente - (298°K) a la temperatura de la llama, T, que de acuerdo a la ecuación general de los gases y según (118) resulta ser: $e_f = (n_T/n_{298}).(T/298)$, siendo n_T el número de moles de productos de combustión a temperatura T y n_{298} es el número de moles de los gases de combustión que entraron a la llama a temperatura am-

biente (298°K).

De las consideraciones anteriores surge que:

$$N_0 = \frac{\epsilon \cdot \beta \cdot \varnothing \cdot C \cdot 10^{19}}{Q \cdot e_f} \quad (4.19)$$

y combinando (4.19) y (2.14), la absorbancia A será:

$$A = \frac{26 \cdot 10^{21} \cdot \lambda_0^2 \cdot (\pi \cdot \ln 2)^{1/2} \cdot e^2 \cdot f \cdot H(a, \bar{\nu}) \cdot n_{298} \cdot \varnothing \cdot \epsilon \cdot \beta \cdot l \cdot C}{\Delta \lambda_D \cdot mc^2 \cdot n_T \cdot T \cdot Q} \quad (4.20)$$

Evidentemente la relación entre A y C dada en la ecuación anterior es sólo aproximada por las consideraciones hechas en el capítulo II, y además, por no haber tenido en cuenta la estructura hiperfina de la línea (118,124).

Llamas:

Aproximadamente unos 70 elementos fueron determinados en forma directa por absorción atómica y la mayoría de ellos se realizaron haciendo uso de la llama. Esta está caracterizada por su temperatura, forma, tamaño y las especies presentes que dependerán de qué gases se emplearon, en qué relación y cómo se mezclaron.

Seleccionados la composición cualitativa de la llama y el tipo de mechero a usar, las propiedades de la llama pueden variarse regulando los flujos de los gases de manera apropiada con el fin de lograr una llama lo más estable posible. Para ello, tanto la presión como el flujo de cada gas deben permanecer constantes durante la aspiración del blanco, testigos y muestra. Además, para lograr una llama permanente, la velocidad de salida de los gases debe ser al menos igual a la velocidad de quemado (125). Esta se define como la velocidad de propagación de la llama a través de una mezcla homogénea de gases. Se

conocen varios métodos para medir la velocidad de quemado (126,127).

El gas soporte (oxígeno, aire, óxido nitroso, etc.) ayuda a producir el aerosol. Variaciones en el gas soporte incide sobre el consumo de solución y modifica las condiciones de la llama, alterando su población de átomos libres. Los cambios en la presión del combustible, prácticamente no afectan el consumo de muestra (128) y sí a las características de la llama. Su temperatura es un factor crítico. Para elementos que forman compuestos refractarios es imprescindible el uso de llamas que posean temperaturas altas (3000°C ca) para producir alta población de N_0 , mientras que para aquellas especies que posean energías de ionización bajas, las llamas a emplear deberán ser de menor temperatura.

La temperatura de la llama puede variar con el flujo de solución y con la naturaleza del solvente (112) como se verá en el capítulo V. Se han descrito varios métodos de medición de temperatura de llama (129,130), aunque para tener una idea de la variación de la temperatura a distintas alturas de observación, resulta satisfactorio medir la emisión de OH a 3090 Å (128).

Como surge de la ecuación (4.20), \underline{l} es directamente proporcional a la absorbancia, por lo tanto, para alcanzar mayor sensibilidad por lo general se emplean mecheros elongados (131,132) o adaptadores que fuerzan a la llama a que aumente \underline{l} (69,133,134). Además, empleando un diseño óptico adecuado, se ha conseguido que el rayo de luz, proveniente de la fuente, atraviere varias veces a la llama (135,136). Este diseño, sin embargo, hace que la intensidad de la radiación decrezca por absorción de los componentes del sistema óptico.

La altura de máxima absorción en la llama dependerá de la velocidad de formación y desaparición de los átomos en estudio, por lo tanto, la altura

por encima del tope del mechero es una variable que debe ser controlada para optimizar las condiciones de operación.

Las llamas hidrocarbonadas son las más empleadas en absorción atómica ofreciendo un amplio intervalo de temperaturas. La llama de aire-gas natural y aire-propano atomizan satisfactoriamente los metales de los grupos IA, IB, IIB, además de galio, indio, talio, plomo, telurio, manganeso, níquel y paladio (137). Aunque estas llamas tienden a minimizar la ionización, dada sus bajas temperaturas, de 1900°C ca (138,139) la mayoría de los elementos son incompletamente atomizados y están sujetos a interferencias químicas.

Con la introducción de la llama aire-acetileno se aumenta el número de elementos que pueden valorarse por absorción atómica a aproximadamente 35 (140,141). Se la emplea para metales que son relativamente fáciles de atomizar y que no forman especies moleculares estables a temperaturas mayores de los - 2300°C, que es su temperatura (142).

Con el fin de incrementar el número de elementos valorables por este método, se han investigado otras llamas que producen altas temperaturas. Robin son (143) usó la de oxígeno-cianógeno, que posee baja velocidad de quemado - (139) y temperatura de 4500°C ca (144). Si bien esta llama parecería resultar útil para metales que forman óxidos refractarios, tiene el inconveniente de la toxicidad del combustible y su carácter explosivo. Además, su temperatura se ve afectada significativamente ^{aún} cuando se aspiran volúmenes pequeños de líquidos (145).

Se han propuesto otros tipos de llamas de altas temperaturas tales como: aire-acetileno enriquecida con oxígeno (131), oxígeno-acetileno (146), óxido nitroso-hidrógeno (147,148), óxido nitroso-acetileno (142,149) e incluso al-

gunas combinaciones exóticas (150-154). De las llamas mencionadas de altas temperaturas, la más ampliamente usada es la de óxido nitroso-acetileno. Amos y Willis (149) fueron los primeros investigadores que la emplearon para el análisis de 26 elementos refractarios. Kirkbright y col.(155) han considerado que la utilidad de la zona secundaria roja presente en la llama enriquecida en combustible, puede ser atribuida a las especies CN y NH que forman una atmósfera fuertemente reductora, inhibiendo la formación de óxidos refractarios. Sin embargo, Rasmuson y col.(156) demuestran que las especies CN y NH realmente están presentes en muy bajas concentraciones y que CH, N₂, HCN, H, C₂H₂ y C₂H se deberían encontrar en mayor concentración y por lo tanto, es arriesgado atribuir a las especies NH y CN la responsabilidad de la reducción de óxidos metálicos. Esta llama tiene la ventaja adicional de que debido a su elevada temperatura (2955°C)(142) disminuye en algunos casos ciertas interferencias químicas encontradas con llama de aire-acetileno. Por otra parte, dada la baja velocidad de quemado, de 180 cm.seg⁻¹ (142), es fácilmente manejable con mecheros - premezcla. No obstante, esta llama presenta algunas desventajas tales como el aumento en la ionización en muchos metales (149) aunque puede solucionarse por el agregado de otros elementos fácilmente ionizables. Además el fondo emitido en ciertas regiones del espectro es relativamente intenso debido a radicales (CH, OH, CN, NH) y moléculas (C₂) presentes en altas cantidades (157,158).

Atomización sin llama:

En razón de los inconvenientes que se suelen presentar por el uso de una llama (dificultades en la atomización de muestras sólidas e imposibilidad de usar pequeños volúmenes de solución, como también las interferen-

cias debidas a las especies propias de las llamas) se han desarrollado métodos alternativos para la producción de vapor atómico.

Para analizar muestras sólidas se han diseñado cámaras que operan de manera similar a una lámpara de cátodo hueco (92). Se coloca la muestra en forma de un cilindro de cátodo hueco y la cámara se llena con un gas inerte a presión reducida. Se hace una descarga y se mide la absorción de luz que pasa a través de la cámara. Goleb y Brody (159) se basan en el mismo principio usando un dispositivo distinto para analizar muestras líquidas.

Varios autores (160,161) han demostrado que el plasma de inducción - acoplado puede resultar satisfactorio para atomizar elementos que forman óxidos refractarios en llamas ya que la temperatura puede alcanzar los 16000°K.

Robinson (162) usa una descarga eléctrica por un procedimiento similar al empleado en espectrografía de emisión para la atomización de muestras líquidas que forman óxidos refractarios en llamas. Herrmann y Lang (163) proponen atomizar por medio de una descarga que se produce entre dos electrodos y el vapor obtenido alcanza a la llama por una corriente de gas soporte.

Nelson y Kuebler (94) desarrollaron un método por el cual la muestra finamente dividida es sometida a una radiación intensa proveniente de una lámpara de descarga que es la responsable de la atomización y una atmosfera inerte estabiliza a la población atómica formada.

Se ha mostrado (96,164) que si una muestra sólida es irradiada por un laser energético, el calor generado por la absorción de luz volatilizará a una porción de dicho sólido.

Venghiattis (165) convierte muestras sólidas en vapor atómico mezclando la muestra pulverizada con un propelente sólido (que es una mezcla de com-

bustible y oxidante) el que al quemarse vaporiza a la muestra.

La técnica de atomización sin llama más ampliamente usada es, sin lugar a dudas, la electrotérmica. King (166) en 1932 empleó un horno de grafito en la volatilización de muestras para realizar estudios espectrales. Una versión refinada del horno de King fue descrita por L'vov (93) quien dio la primera aplicación al método de absorción atómica. Este modo de atomización recientemente ha recibido renovada atención debido a su capacidad de poder determinar cantidades del orden de picogramos de elementos en microgramos de muestra.

Massmann (167) diseñó un cilindro hueco de grafito por el que se hace pasar una corriente eléctrica. La muestra (hasta $200\mu\text{l}$) se coloca en las paredes internas del cilindro. Después que se evapora el solvente, el cilindro se calienta hasta incandescencia y la muestra seca es atomizada. West y Williams (168) emplearon una varilla de carbón calentada por una corriente eléctrica en una atmósfera de gas inerte. La muestra es colocada sobre la superficie de la varilla donde es retenida por tensión superficial.

Desde 1970 hasta la fecha se ha ido perfeccionando este modo de atomización. Matousek y Stevens (169) describen un atomizador de varilla de carbón provisto de una fuente de poder que abastece la corriente de operación necesaria para la varilla en una secuencia preseleccionada de ciclos de secado, incinerado y atomización. Amos y col.(170) incorporan una llama de difusión de hidrógeno a la varilla con el objeto de favorecer la disociación de moléculas, reduciendo el efecto de interferencias químicas. Para mantener una atmósfera reductora se propuso también el uso de una llama de $\text{H}_2/\text{Ar}/\text{aire}$ (171). Además de varillas de carbón se han usado tubos de grafito (172) y otros materiales como tungsteno (173,174), tungsteno-renio (175), tantalio(176), molibdeno (177) y platino (178).

CAPITULO V

ALCANCES Y LIMITACIONES DEL METODO DE ABSORCION ATOMICA

Alcances:

Si bien el método estuvo inicialmente confinado a unos pocos elementos, la disponibilidad de nuevas fuentes y procedimientos adecuados para obtener átomos libres ha ampliado su número (Tabla 5-1).

TABLA 5-1

Elementos apropiados para su valoración por absorción atómica:

Li	Be											B				
Na	Mg											Al	Si	P		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Th		U											

Las especies químicas que no pueden ser medidas directamente, si actúan inhibiendo o mejorando la respuesta de un analito dado pueden determinarse en forma indirecta (Tabla 5-2). Los instrumentos operan normalmente en la región ultravioleta y visible del espectro, por encima de 1900 Å. Algunos elementos tales como C, N, O, S y halógenos quedan entonces excluidos, puesto que sus líneas, po

TABLA 5-2

Valoraciones Indirectas

Especie valorada	Elemento medido	Referencia	Especie valorada	Elemento medido	Referencia
Alcoholes	Cr	179	CN ⁻	Cu	201
Alcoholes poli-hidroxílicos	Ag	180	CS ₂	Cu	202
Aldehídos	Ag	181,182	Detergentes	Cu	203
Al	Co,Cr,Fe ó Ni	183	EDTA	Ni	204
Aminas	Cu	184,185,186	F ⁻	Zr	205
	Zr	187		Mg	206
Aminoácidos	Cu	188		Fe	207
Amoníaco	Ag	189	Fólico, ácido	Ni	208
	Zr	187	Ge	Mo	209
Antranílico, ácido	Co	190	Hg	Cd	210
As	Mo	191,192	Iodoformo	Ag	211
	Mg	193	Jabones	Na	212
B	Cd	194	Oxálico, ácido	Ca	213
Catecol	Cu	195	PO ₄ ³⁻	Mo	214
Ce	Mo	196	PO ₄ ³⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Mg	215
Cl ⁻	Hg	197	P ₂ O ₇ ⁻⁴	Cu	216
	Ag	198	SO ₄ ²⁻	Ba	217
	Cu	199	Tiol, grupo	Hg	218
ClO ₃ ⁻	Ag	200	V	Mo	219

tencialmente más útiles, absorben en el ultravioleta lejano.

Las líneas usualmente empleadas en absorción atómica son aquéllas que parten del estado fundamental del átomo neutro y no necesariamente son las mismas que se usan en emisión atómica.

La intensidad de absorción para las líneas de un elemento en particular deberá ser proporcional a la probabilidad de transición "g.f" (siendo g y f el peso estadístico y la fuerza del oscilador, respectivamente). Una tabla muy útil de estos datos ha sido publicada por el Bureau of Standards (220).

La sensibilidad es una de las características que más han sido discutidas al exaltar las potencialidades del método. Por lo tanto, es conveniente - prestar cierta atención a los distintos modos en que se define la sensibilidad.

- 1.- Sensibilidad de calibración, m (221): Es simplemente la pendiente de la curva de calibración en el ámbito de concentración en que se opera. Este parámetro es característico para un analito dado en determinadas condiciones experimentales. Tiene unidades inversas a la concentración.
- 2.- Sensibilidad analítica (222) o límite de concentración cualitativo relativo porcentual (223): Es la concentración ($\mu\text{g/ml}$) que produce una señal correspondiente al 1% de absorción (absorbancia de 0,0044) cuyo valor es $0,0044/m$. También aquí, cuanto menor sea su valor, mayor será la sensibilidad. Como está especificada a una concentración, no depende de la linealidad de la curva de calibración. (Según IUPAC: concentración característica).
- 3.- Sensibilidad porcentual relativa (224): Es la inversa de la sensibilidad analítica, o sea: $229 m$. Tiene la ventaja de ser un parámetro directamente proporcional a la sensibilidad.
- 4.- Índice de comportamiento (225): Es la concentración acuosa de analito que -

da una absorbancia de 0,44. Este valor fue elegido considerando que la precisión instrumental está cercana a su valor óptimo, según el criterio de Ringbom (226), válido cuando se leen porcentajes de transmitancia (%T) en escala lineal.

- 5.- Límite de detección relativo o límite de concentración cualitativo fluctuacional (223): Es la concentración que produce una absorción equivalente a dos veces la magnitud en el fondo (0% de absorción). En este parámetro no sólo incluyen factores que gobiernan la sensibilidad analítica, sino también aquéllos que controlan el nivel de fluctuación del fondo. Cualquier aumento de ruido conducirá a un incremento en el límite de detección relativo, es decir, que bajará la sensibilidad.
- 6.- Sensibilidad fluctuacional (223). Es la inversa del límite de detección relativo.
- 7.- Sensibilidad instrumental, γ_s (227). Es la pendiente de la curva de calibración ($\Delta A/\Delta C$) dividido por la desviación típica de la absorbancia s_A . Este concepto da información tanto de la pendiente como de la precisión. La inversa de γ_s es la desviación típica de la concentración y dos veces este valor es el límite de detección relativo, definido en 5.

Métodos para aumentar la sensibilidad:

Dada la diversidad de variables que influyen en la señal, obviamente, éstas deberán seleccionarse de tal modo que resulten óptimas, aunque muchas veces será necesario aceptar situaciones de compromiso. La corriente de la lámpara puede ser ajustada al máximo valor compatible con un ensanchamiento y/o autoabsorción no significativos. De este modo podrán usarse anchos de ranura pequeños y menor ganancia del fotomultiplicador con el

consiguiente aumento en la sensibilidad fluctuacional.

Cuando se emplea una llama para producir átomos neutros, la eficiencia de atomización puede incrementarse optimizando las condiciones físicas y químicas de la llama y fijando la altura a la que se observa y su ángulo de rotación respecto del eje óptico. Además, puede recurrirse al uso de supresores de ionización, solventes orgánicos, agentes enmascarantes, etc.

El empleo de solventes orgánicos para aumentar la sensibilidad ha sido estudiado por varios investigadores (228-232). Allan (228) considera que el aumento en la sensibilidad es debido primariamente a un aumento en la cantidad de solución que llega a la llama, lo cual, no siempre es cierto, y sugiere que puede ser debido a un aumento en la velocidad de flujo, a la formación de un aerosol fino y a una evaporación más rápida del solvente para producir gotas pequeñas.

Las propiedades físicas del solvente tales como viscosidad, densidad, tensión superficial, presión de vapor, calor de vaporización, punto de ebullición, etc., son los factores que, influyendo sobre el tamaño de gota, consumo efectivo de solución, temperatura de la llama, etc., de algún modo controlan el proceso físico de atomización (capítulo IV).

Evidentemente, deben existir correlaciones entre esas propiedades físicas de los solventes orgánicos y los efectos de éstos sobre la señal de absorción. Feldman y col. (232) informan haber encontrado una relación lineal entre la absorbancia y el producto de la viscosidad y densidad al valorar manganeso en distintos solventes miscibles en agua. Lemonds y col (233), por su parte, al estudiar varios sistemas metal-solvente concluyen que la viscosidad y el punto de ebullición son las propiedades físicas que influyen en mayor grado y por

lo tanto las que fundamentalmente deben considerarse al seleccionar un solvente.

Al aspirar soluciones acuosas, la temperatura de la llama disminuye - apreciablemente (234). Esta disminución es menor y aún puede convertirse en aumento si al aspirar la solución se inyectan en la llama subestequiométrica una mayor masa de combustible (25 pág.60).

Además, cuando se usan solventes combustibles, la velocidad de desolva tación aumenta debido a la liberación de calor de combustión del vapor (ecuación 4.5).

El empleo de solventes orgánicos inmiscibles en agua puede conducir a - la separación de interferencias y/o a la preconcentración del analito. En este caso, el analito complejado deberá tener un coeficiente de distribución elevado en el solvente. Los hidrocarburos aromáticos y los clorados, que son extractan tes excelentes, no resultan convenientes en absorción atómica debido a la producción de humo y vapores tóxicos. Los compuestos que contienen oxígeno (alcoholes, cetonas, ésteres) producen llamas más deseables, excepto para elementos que forman óxidos refractarios que no se disocian a la temperatura de la llama (235). Algunos solventes pueden modificar el espectro de la llama. Finalmente, para su selección debe recordarse que ciertos ácidos inorgánicos reaccionan vio lentemente con algunos de ellos, produciendo mezclas explosivas (236).

Limitaciones:

Como en todo método de análisis químico, la absorción atómica tiene sus limitaciones.

En primer lugar, es preciso señalar que si bien su selectividad es alta, no puede afirmarse que éste es un método específico ya que son muy numerosas

las interferencias de distinto tipo que tratan de evitarse por medios diversos (237,238).

Además, aparte del costo del equipo y de las fuentes, debe mencionarse la imposibilidad práctica de reproducir exactamente las condiciones de la llama, cuando ésta es la "cubeta" en la que se encuentra el analito, lo que obliga a operar siempre con testigos mediante cualquiera de los métodos habituales (curvas de calibración o agregado patrón).

Por otra parte no se alcanzan sensibilidades semejantes para todos los elementos valorables por absorción atómica ya que esa sensibilidad es función de las propiedades de la especie en cuestión.

Las interferencias que se han encontrado al aplicar este método de análisis se han clasificado de varias maneras (239,240). Aquí, se ha considerado conveniente clasificarlas en: espectrales, físicas y químicas.

La interferencia espectral:

Es la debida a la superposición parcial o total de perfiles de emisión provenientes de la fuente (o de absorción de los componentes de la solución) con los propios del analito.

Cuando la llama contiene partículas sólidas o gotas de solvente que no llegan a vaporizarse, éstas pueden dispersar el haz de luz que incide sobre ellas, produciendo una falsa señal de absorción. En ciertos casos, puede ocurrir que la radiación de la fuente sea en parte absorbida por especies moleculares propias de la llama o por las producidas durante la atomización. Estas anomalías pueden ser corregidas midiendo a una longitud de onda cercana a la de interés a la cual el analito no absorbe. La absorbancia medida en esas condiciones es la que se resta a la correspondiente a la línea del elemento en estudio.

Alternativamente, Koirttyohann y col (78,241) desarrollaron un método en el que emplean dos fuentes: una lámpara de cátodo hueco que mide la absorbancia total y una fuente continua de hidrógeno que sólo mide el fondo.

La diferencia entre las dos absorbancias corresponde a la del analito. Algunos instrumentos comerciales corrigen automáticamente el fondo utilizando un canal para la línea de absorción específica y otro para la no específica, empleando una lámpara de deuterio.

Recientemente se propuso una técnica (242) basada en el método de absorción atómica Zeeman polarizado (243). En este caso se aplica un campo magnético a la celda de absorción en dirección perpendicular al rayo de luz. Se observa una diferencia de absorción para los constituyentes polarizados de la radiación (los que están polarizados paralelamente y perpendicularmente al campo magnético). Esa diferencia de absorción es proporcional a la verdadera población atómica de analito. Sin embargo, accesorios de este tipo, obviamente, no están incorporados aún a los instrumentos comerciales.

Las interferencias físicas:

Pueden considerarse debidas a las diferencias entre las propiedades físicas de las soluciones de las muestras y las de los testigos que alteran los procesos involucrados en la atomización. En tales casos es necesario hacer que los testigos y las muestras sean similares con respecto a los contituyentes que están presentes en mayor proporción o bien aplicar la técnica clásica del agregado patrón.

Las interferencias químicas:

Son aquellas en las que se modifica la concentración atómica del analito debido a reacciones químicas que ocurren en la fase conden-

sada o en la fase vapor.

Una interferencia en la fase condensada puede ocurrir cuando una especie presente en la solución interacciona con el analito produciendo compuestos de difícil atomización.

Las interferencias en fase vapor son debidas a los efectos competitivos que pueden ocurrir en la etapa de atomización representada en (4.7).

El grado de disociación de la especie molecular (al estado sólido o vapor) dentro de la llama dependerá de la temperatura de ésta - es decir de la naturaleza y de la relación de comburente a combustible - , de la eficiencia de la nebulización y de la altura de la llama a la que se realice la observación.

Las interferencias químicas son las que con mayor frecuencia se presentan en absorción atómica y en la literatura se mencionan infinidad de ejemplos al respecto.

Los modos de eliminar o disminuir las interferencias químicas dependen del tipo específico de las mismas y del analito en estudio.

Muchas interferencias pueden ser eliminadas efectuando separaciones, siendo las más frecuentes la extracción con solventes orgánicos (244).

Si la interferencia ocurre debido a la formación de compuestos refractarios puede disminuirse empleando condiciones adecuadas de llama, tal como se mencionó en el capítulo IV y en ciertos casos se puede recurrir al agregado de aditivos que conduzcan a aumentar la eficiencia de atomización del elemento a valorar. Entre los agentes empleados pueden mencionarse al EDTA (245), lantano (246), aluminio (247), entre otros, dependiendo de cada problema en particular.

CAPITULO VI

EVOLUCION INSTRUMENTAL

"El 24 de febrero de 1953, John David (Division of Plant Industry, - C.S.I.R.O., Canberra) escribe una carta a Allan Walsh (Division of Chemical - Physics, C.S.I.R.O., Victoria) la que comienza así:

"Se de varias fuentes que usted tiene en proyecto una nueva técnica de análisis espectroquímico que involucra la medida de la absorción por el - análisis de la línea de un elemento en una muestra vaporizada en lugar de la medida de su emisión. Le quedaría muy agradecido por cualquier información - que usted pudiera tener y desee darme respecto de sus aplicaciones al análisis de trazas de elementos metálicos y semimetálicos en cenizas de plantas, suelos, minerales o muestras similares".

El 27 de febrero de 1953, Walsh le responde:

"Por el momento mi trabajo sobre espectros de absorción atómica se encuentra todavía en la etapa de desarrollo y no puedo especificar exactamente qué equipo será necesario, pero pienso que incluirá las siguientes partes:

- a.- Monocromador con una resolución de 1 \AA
- b.- Tubos de descarga y sistema de gas circulante.
- c.- Sistema quemador por llama.
- d.- Fotomultiplicador con su fuente de poder asociada.
- e.- Amplificadores con dos rectificadores a la salida.
- f.- Medidor de relaciones, potenciómetro o registrador.
- g.- Uno ó dos cortadores de señal ("Choppers")".

"Debería agregar que nosotros estamos muy ansiosos en no divulgar información alguna a la gente del exterior, en consecuencia, por favor, considere esta carta como confidencial" (248).

En marzo de 1954, en la Universidad de Melbourne, se exhibe el primer espectrofotómetro de absorción atómica.

En la actualidad, unos 5000 instrumentos comerciales están en uso en todo el mundo, siendo alrededor de 20 las compañías que los fabrican.

El primer equipo comercial fue construido por Hilger y ha sido descrito por Menzies (249). Este autor usó una llama de baja temperatura para minimizar el fondo de la llama ya que el sistema de corriente continua (c.c) empleado no discrimina la radiación de la fuente de la proveniente de la llama. Beckman utilizó también el sistema c.c en el accesorio de absorción atómica de los espectrofotómetros DU y DU-2. Luego se abandonó el sistema de c.c por el de corriente alterna (c.a).

También se contruyó en la época inicial un instrumento simple para el análisis de sodio y potasio que emplea filtro (250) y posteriormente el modelo 5960 A de Hewlett-Packard que utiliza seis filtros de interferencia. Unos pocos aparatos hacen uso de prismas (v.g. los modelos PMQ11 y FA2-2AA de Carl Zeiss ó SP-90 de Unicam) y la gran mayoría de los equipos poseen redes como sistema de monocromatización en montajes Littrow, Ebert ó Czerny-Turner.

En cuanto a los sistemas de atomización por llama, los mecheros de consumición total - con y sin multipasaje - (Beckman 979, Jarrell-Ash 82-700) fueron desplazados por los de premezcla.

En los últimos años, diversas compañías incorporaron la atomización - sin llama como método alternativo, v.g: Varian Techtron (modelos CRA-61,63 y 90)

Perkin Elmer (HGA - 72, 74, 76, 2000, 2100 y 500) y Hilger (H-1475).

Hasta 1966 el único equipo de doble haz era el de Perkin Elmer modelo 303, pero luego apareció el modelo 153 de Instrumentation Laboratory y hoy la enorme mayoría de los espectrofotómetros de absorción atómica son de doble haz (v.g. 1272 M de Beckman, modelos 375, 575 y 775 de Varian y los diferentes modelos de Perkin Elmer: 272, 372, 373, 460, 560 y 5000).

El modelo I L 751 de Instrumentation Laboratory, además de operar con doble haz posee dos canales, usando un canal para el analito y el otro para un patrón interno o bien permitir la valoración de dos elementos simultáneamente.

Muchos espectrofotómetros modernos efectúan la corrección simultánea del fondo y procesan estadísticamente las señales obtenidas (Varian 775; I L 751; Perkin Elmer 272, 273 y 373).

Además, con algunos se pueden proyectar los datos sobre un tubo de rayos catódicos (IL 551) o bien, realizar determinaciones múltiples de manera automática mediante un sistema de programación (Perkin Elmer 5000).

P A R T E

E X P E R I M E N T A L

CAPITULO VII

SELECCION DE LAS CONDICIONES DE OPERACION

Es sabido que buena parte de las variables que influyen en los resultados obtenidos al valorar especies por absorción atómica son interdependientes y numerosos trabajos estudian precisamente esa interdependencia (251-253).

En consecuencia, se considera conveniente establecer la metodología a seguir para evaluar críticamente las distintas variables que influyen en absorción atómica. Para ello se eligió al cobre como elemento de trabajo, puesto que el método elaborado será aplicable para optimizar las condiciones de operación en cualquier otro caso.

Se trabajó con dos aparatos distintos, en forma tal que al operar con uno de ellos se trató de considerar desconocidos los resultados obtenidos con el otro. Por otra parte, se debe tener en cuenta que las características de los dos instrumentos empleados naturalmente condicionan los valores óptimos de las variables.

Aparatos y reactivos:

Se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron modelo AA5R y uno Perkin Elmer modelo 303 (Tabla 7-1).

Con el primer aparato se usó una lámpara de cátodo hueco de cobre Varian Techtron y, en el segundo, una multielemento Perkin Elmer Intersitron de cobre, cobalto, cromo, manganeso y níquel. Con ambos aparatos se usaron mecheros de flujo laminar para aire-acetileno.

La solución patrón de cobre de 1000 μg Cu/ml fue preparada con cobre

electrolítico p.a, ácido nítrico p.a y agua bidestilada sobre cuarzo. A partir de ella se obtuvieron por dilución las soluciones de trabajo y cuando éstas fueron muy diluídas se prepararon inmediatamente antes de su empleo.

TABLA 7-1

Características de los espectrofotómetros empleados

Componentes	Perkin Elmer 303	Varian Techtron AA5R
Monocromador	Czerny-Turner	Ebert
Ambito de longitud de onda (nm)	190-852	186-1000
Red (líneas/mm)	2880(UV); 1440(VIS)	638
Ancho de banda espectral (Å)	0,2 a 20(UV); 0,4 a 40(VIS)	0,33 a 10
Haz (simple o doble)	Doble	Simple
Intensidad de lámpara (mA)	0-50	0-30
Modulación de la lámpara	"Chopper" con espejo	Modulación a 285 cps
Detector	EMI 9592 B	HTV-R 213
Escala	% A	% T , A
Expansión de escala	1x, 2x, 5x y 10x	1x a 10x variable
Mechero	Premezcla	Premezcla
Gases	aire, C ₂ H ₂ , N ₂ O	aire, C ₂ H ₂ , N ₂ O

Selección de la línea de emisión de la fuente:

Allan (251) investigó las líneas de absorción de cobre por una técnica fotográfica y determinó que la línea a - -

3247,54 Å es la más sensible y a ella le sigue la de 3273,96 Å. Estas son las líneas cuyas transiciones parten del estado fundamental y son las que presentan mayor probabilidad de ocurrencia (220). Con el equipo Varian Techtron al operar con un ancho de ranura de 10 μ (correspondiente a un ancho de banda espectral de 0,33 Å) y una corriente de lámpara de 5mA se registraron los perfiles que aparecen en la Fig. 7-1.

Se observó que en los dos instrumentos usados, la relación de intensidades de las líneas de 3247,54 Å y 3273,96 Å era similar. Se eligió como longitud de onda de operación la de 3247,54 Å.

Influencia de la intensidad de la corriente de alimentación de la lámpara:

Esta variable influirá en las características de la curva de calibración y los resultados de las experiencias realizadas con los dos equipos aparecen en la Fig. 7-2.

El ámbito de intensidades de corriente depende de cada lámpara y se muestra que con ambos aparatos, la absorbancia producida por 50 μgCu/ml decrece a medida que aumenta la intensidad.

Las posibles causas del decrecimiento en la señal para valores mayores de la corriente de alimentación de la fuente fue considerada en la pág. 13.

La menor influencia relativa del aumento de la intensidad de corriente de alimentación al operar con el espectrofotómetro Perkin-Elmer podría atribuirse a que en este caso se usó una lámpara multielemento y por lo tanto la población de cobre excitado a igual intensidad de corriente debe ser menor.

La selección de la intensidad de corriente no sólo se establece por la mayor señal, sino que debe tenerse en cuenta la precisión que se logra. La desviación típica de los valores obtenidos en cada caso se indica también en la figura 7-2.

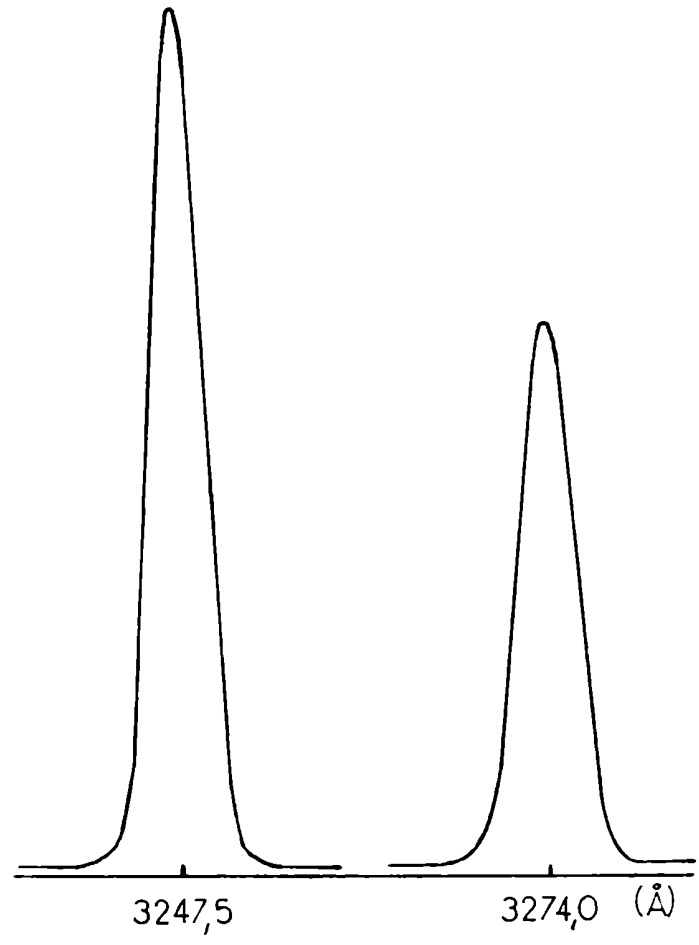


Fig.7-1: Líneas de emisión de cobre.

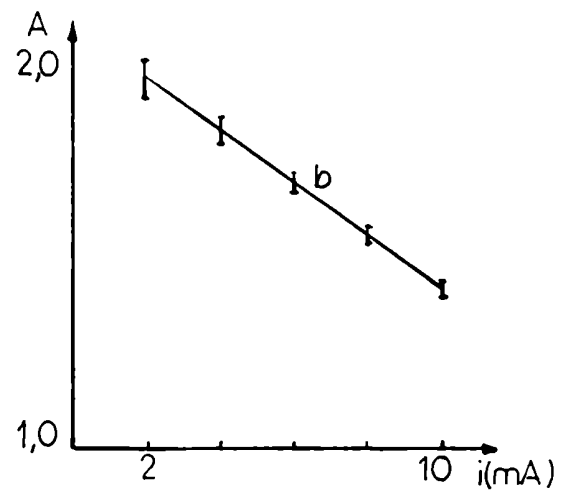
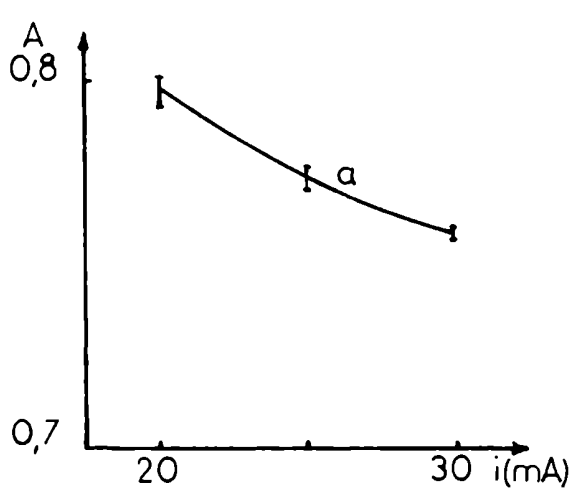


Fig.7-2: Influencia de la intensidad de corriente de lámpara de cobre: (λ , 3247,5 Å) a: con Perkin Elmer; b: con Varian. Ancho de banda espectral 7 Å y 0,83 Å, respectivamente.

En base a estas consideraciones se decidió operar con una intensidad de corriente de 25m A con el espectrofotómetro Perkin Elmer y de 6m A al trabajar con el Varian Techtron para obtener aceptable estabilidad y magnitud de la señal en cada caso.

Influencia de las presiones y/o flujos de los gases de combustión:

En los dos equipos usados, los caudales de los gases de combustión se miden de análoga manera, aunque naturalmente igual presión de aire no implica igual flujo y con mayor razón no pueden compararse unidades arbitrarias (u.a) - de flujo de aire o de acetileno. Se verificó la influencia de esta última variable y de la presión de aire sobre el consumo total de solución y sobre la magnitud de la señal producida por soluciones de cobre cuya concentración se mantuvo constante en cada experiencia.

El ámbito de presión de aire dentro del que se operó con el espectrofotómetro Perkin Elmer fue de 1,68 a 2,53 Kg/cm² y de 0,98 a 1,33 Kg/cm² en el Varian Techtron. En ambos casos esos ámbitos están ubicados aproximadamente en la región central de las correspondientes escalas.

En ambos instrumentos el consumo de solución aumenta notablemente con el aumento de la presión de aire (Fig. 7-3).

La forma particular de esa dependencia puede explicarse calibrando el rotámetro para presión de aire constante (Fig. 7-4) y midiendo el caudal para posiciones fijas del rotámetro cuando se varía la presión de aire (Fig. 7-5).

Los valores que se presentan en ambas figuras se obtuvieron con el espectrofotómetro Varian Techtron midiendo los volúmenes de gas que desplazan una columna de agua en un dado período de tiempo, controlado cronométricamente.

Se explica así que el consumo se vea afectado en la medida que se al-

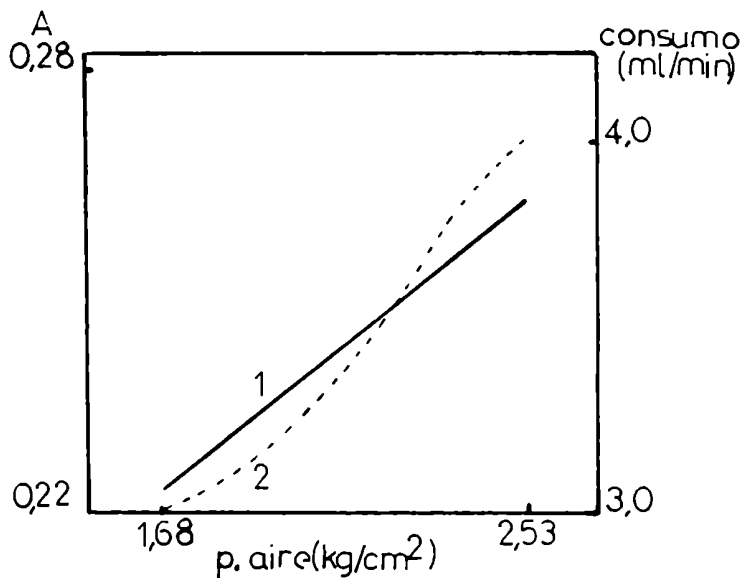


Fig.7-3 a: Con Perkin Elmer - 1 consumo vs. presión de aire; 2 - absorbancia vs. presión de aire.

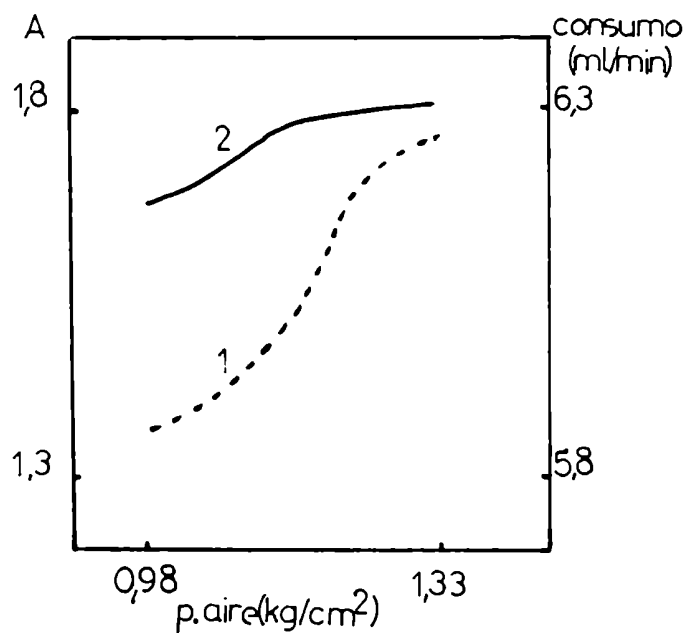


Fig.7-3 b: Con Varian - 1 consumo vs. presión de aire; 2 - absorbancia vs. presión de aire.

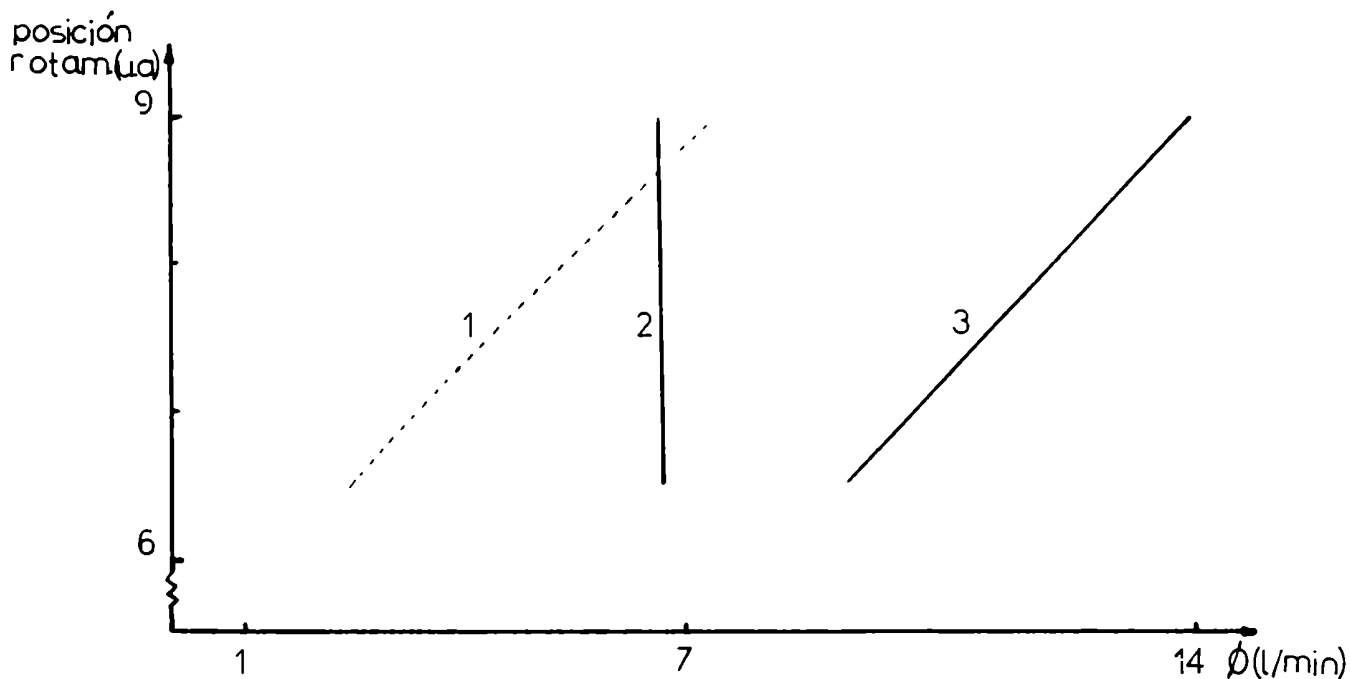


Fig.7-4: Calibración de rotámetro. Presión de aire, 1,05 Kg/cm². 1: Ø aire auxiliar; 2: Ø aire soporte; 3: Ø aire total.

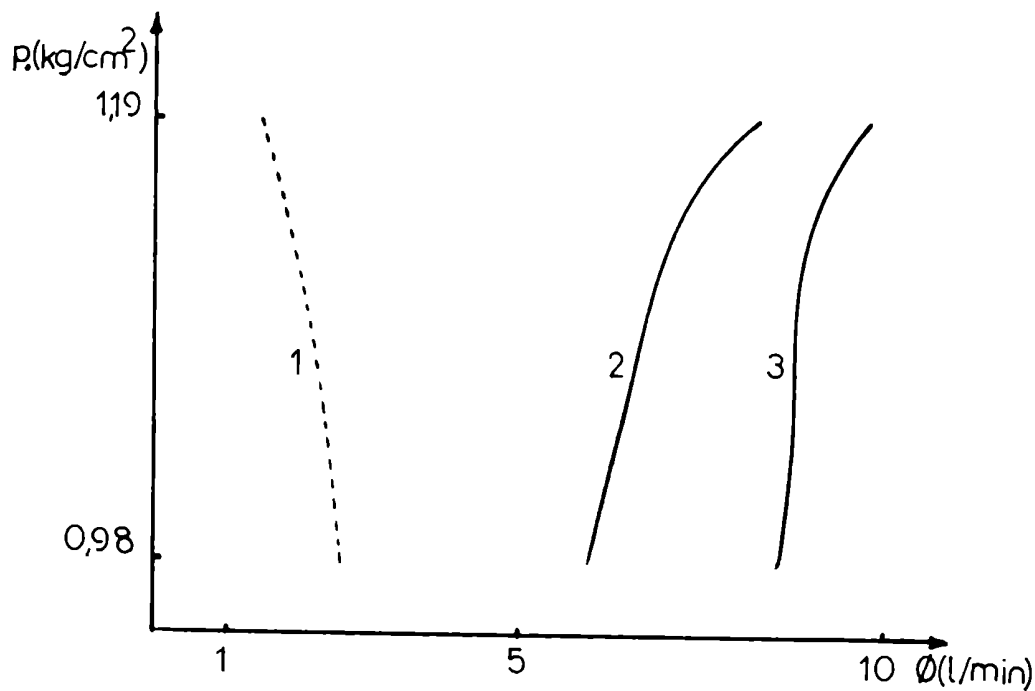


Fig.7-5: Variación del caudal de aire. Posición rotámetro, 6,5 u.a. 1: Ø ai re auxiliar; 2: Ø aire soporte; 3: Ø aire total.

tere el flujo de gas soporte que sólo cambia al modificar la presión de aire.

Por su parte, la variación del flujo de acetileno no afecta al consumo de solución tan significativamente, como se observa en la Fig. 7-6.

Naturalmente, la modificación de los flujos de los gases de combustión inciden sobre la temperatura de la llama y sus propiedades oxidantes o reductoras. Como consecuencia de la alteración de esas características y en base a las propiedades del analito se tendrán distintos valores de absorción.

En las Fig. 7-3 y 7-6 se observa que, dado que el cobre, fácilmente atomizable, requiere llama fría y oxidante (251), un aumento en la presión de aire acrecienta la señal. Simultáneamente producirá un incremento en el consumo de muestra que a su vez baja la temperatura de la llama. En cambio, al aumentar el flujo de acetileno, pese al leve aumento en el consumo de solución - la señal baja drásticamente debido a que la llama se torna reductora.

En virtud de las consideraciones anteriores se fijó la presión de aire en 2,53 y 1,12 Kg/cm²; flujo aire en 17,0 y 8,9 l/min y el flujo de acetileno en 3,8 y 0,8 l/min operando con el espectrofotómetro Perkin Elmer y Varian Techtron, respectivamente.

Influencia de la posición del mechero:

Como la magnitud de la población atómica en una zona de la llama depende fundamentalmente de la temperatura en dicha zona y cada llama húmeda particular presenta una distribución de temperaturas que le es propia, la posición del mechero influye notoriamente en la señal (254).

Es entonces habitual establecer su posición óptima en cuanto a altura y ángulo de rotación.

Se operó con solución de cobre de 10 μ g Cu/ml y se mantuvieron fijas

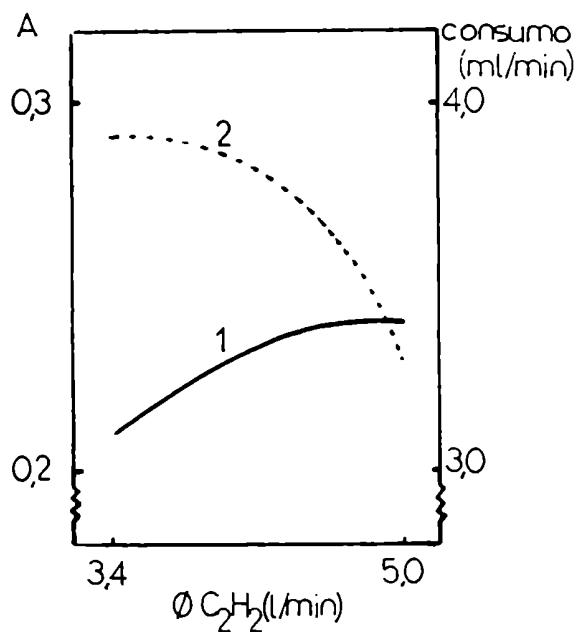


Fig.7-6 a: Con Perkin Elmer. 1 consumo vs ϕC_2H_2 ; 2 absorbancia vs ϕC_2H_2 .

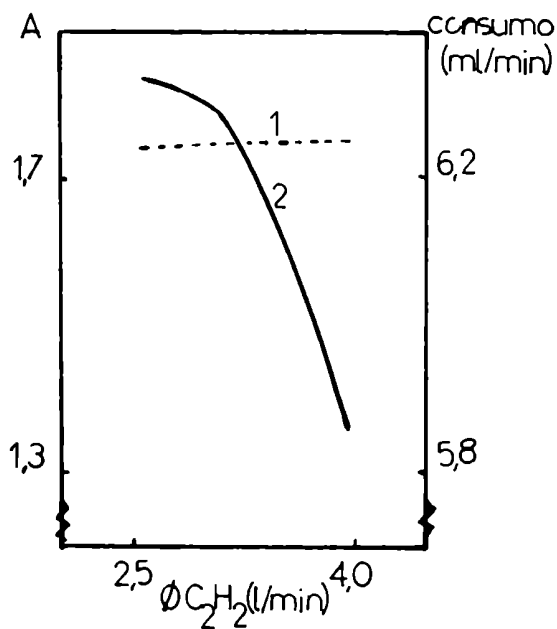


Fig.7-6 b: Con Varian; 1 consumo vs ϕC_2H_2 ; 2 absorbancia vs. ϕC_2H_2 .

las restantes condiciones instrumentales.

Se conviene en llamar altura cero del mechero a la posición en la que la imagen circular del cátodo presenta su diámetro horizontal sobre la boca del mechero (con centro sobre su ranura en el caso de operar en la posición normal). Esta convención se adopta debido a que las escalas de los dos aparatos usados - consideran distintas "posiciones cero".

Se evaluó la influencia de la altura del mechero en su posición normal y cuando, al rotarlo, el paso de luz se modifica, a la vez que contribuyen en - distinta medida las capas externas de la llama.

La incidencia simultánea de esos factores hace que se obtengan los resultados que se muestran en la Fig. 7-7. En la curva 1 se presentan los valores de absorbancia en función de la altura a la cual se mide cuando el haz de luz pasa por el centro de la llama y es paralelo a la ranura del mechero. La curva 2 reúne las absorbancias leídas cuando el mechero rotó 90°.

En la Fig. 7-8 se muestra la influencia de la rotación del mechero - cuando se trabaja a una altura de observación fija. A medida que el ángulo de rotación aumenta, la incidencia de las capas externas de la llama se hace más - pronunciada, disminuyendo además el camino óptico y por lo tanto la magnitud de la señal.

La rotación del mechero permite, naturalmente, extender el ámbito de respuesta lineal de absorbancia vs. concentración cuando ésta alcanzó valores - para los cuales $\Delta A/\Delta C$ decrece hasta que A se independiza de la concentración - (pág. 10).

La altura de mechero elegida es de 10 y 9 mm en el espectrofotómetro - Perkin Elmer y Varian Techtron, respectivamente.

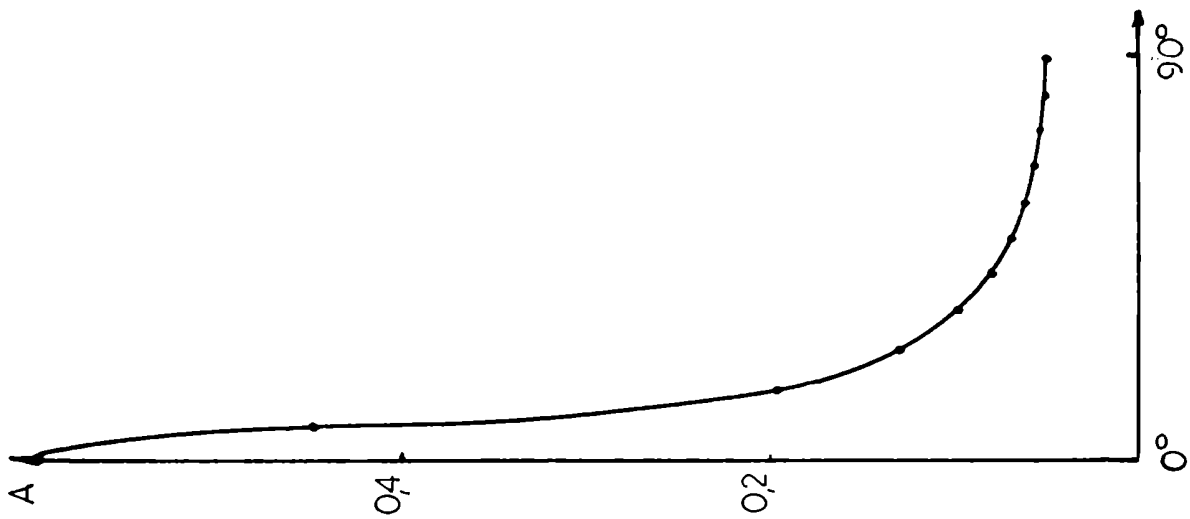


Fig.7-8: Influencia de la rotación del mechero. Con Varian; concentración de cobre, $12 \mu\text{gCu/ml}$; altura de mechero, 14 mm.

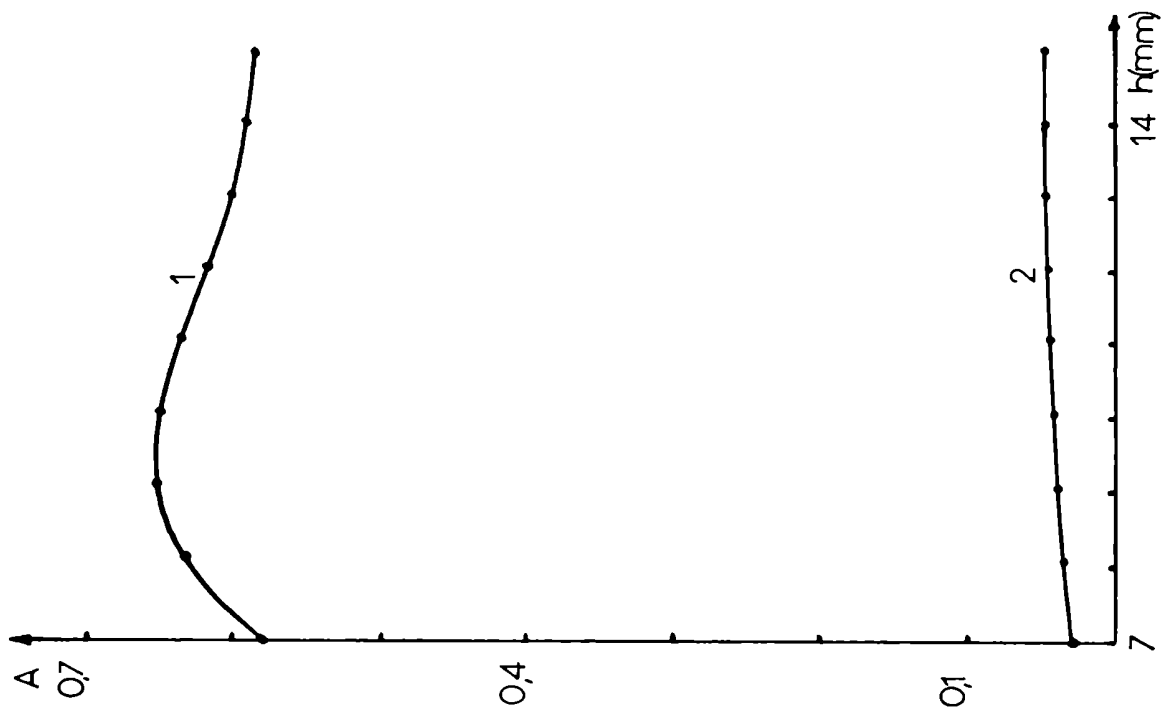


Fig.7-7: Influencia de la altura del mechero. Con Varian; concentración de cobre, $12 \mu\text{gCu/ml}$; 1: rotación 0° ; 2: rotación 90° .

Influencia del ancho de ranura del monocromador:

Es sabido que el ancho de ranura del monocromador no es una variable demasiado crítica en absorción atómica a menos que la línea empleada sea cercana a alguna otra proveniente de la fuente.

En efecto, prácticamente no se observa influencia de esa variable con soluciones de 5,3 $\mu\text{gCu/ml}$ ni con soluciones de 38 $\mu\text{gCu/ml}$, operando con el espectrofotómetro Varian con lámpara de cobre, en cambio, al emplear como fuente una lámpara multielemento en el espectrofotómetro Perkin Elmer se hace evidente la influencia de las líneas de los otros componentes de la fuente (tales como Co a 3247,18 Å; Mn a 3248,52 Å; Ni a 3248,46 Å).

El ancho de ranura utilizado con el espectrofotómetro Varian Techtron fue de 10 $\mu(0,33 \text{ Å})$ y con el Perkin Elmer en posición 2 (0,68 Å). No se usó la posición 1 (0,20 Å) dada la gran dispersión de los valores de absorbancia obtenidos en este último caso.

Superficies de respuesta:

Varios son los métodos que se han propuesto para el diseño de experiencias que permiten el análisis de factores que influyen simultáneamente en los resultados. De ellos, se eligió el de las superficies de respuesta puesto que si bien restringe a dos el número de variables cuya interdependencia puede estudiarse, permite una rápida y segura visualización de esa interdependencia.

A modo de ejemplo, se muestran las Fig. 7-9 a 7-12 en las que se analizaron los pares de variables "altura de mechero-rotación" y "ancho de ranura-concentración del analito".

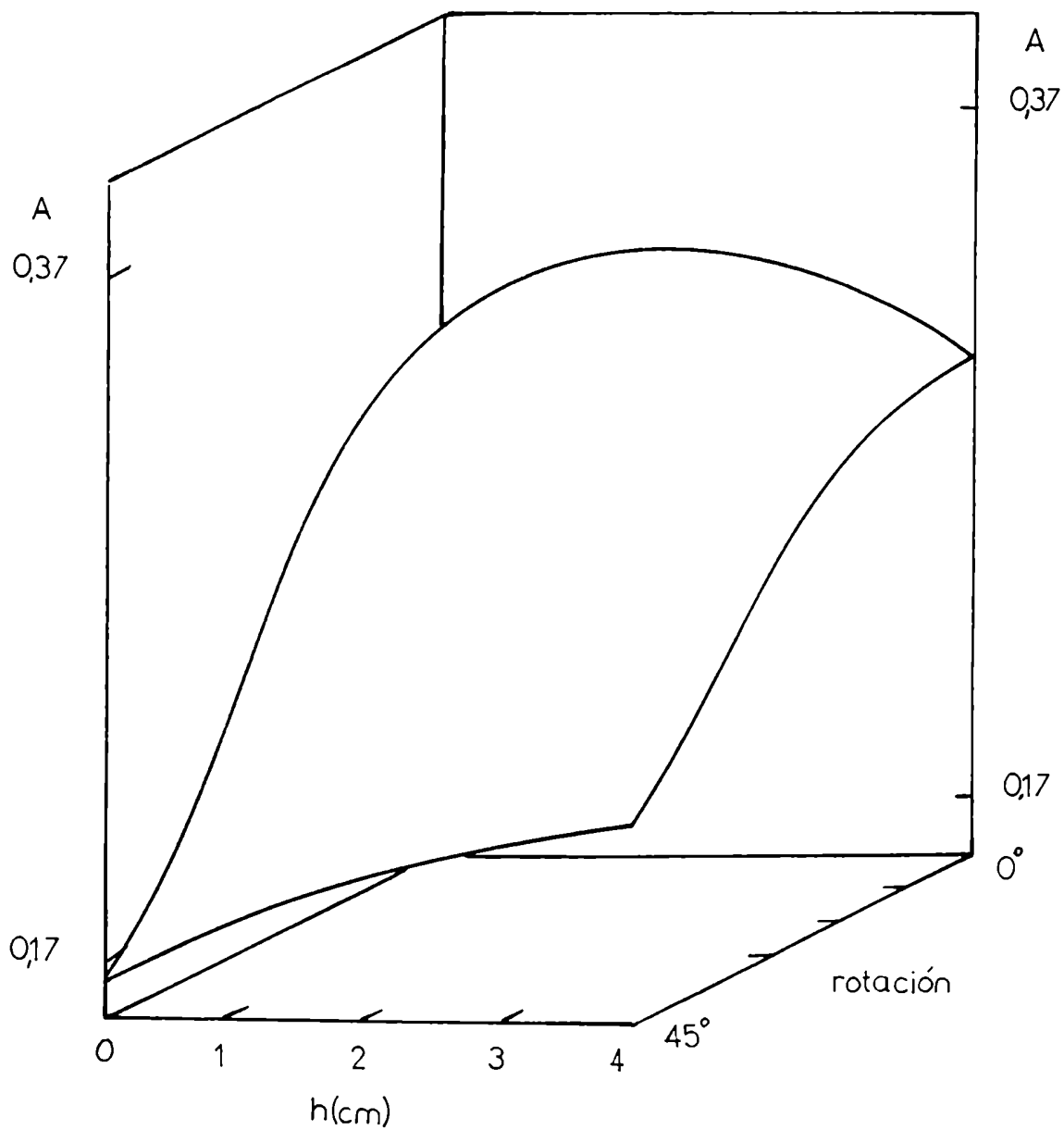


Fig.7-9: Superficie de respuesta para rotación - altura - absorbancia. Con Perkin Elmer; concentración de cobre, $10 \mu\text{gCu/ml}$.

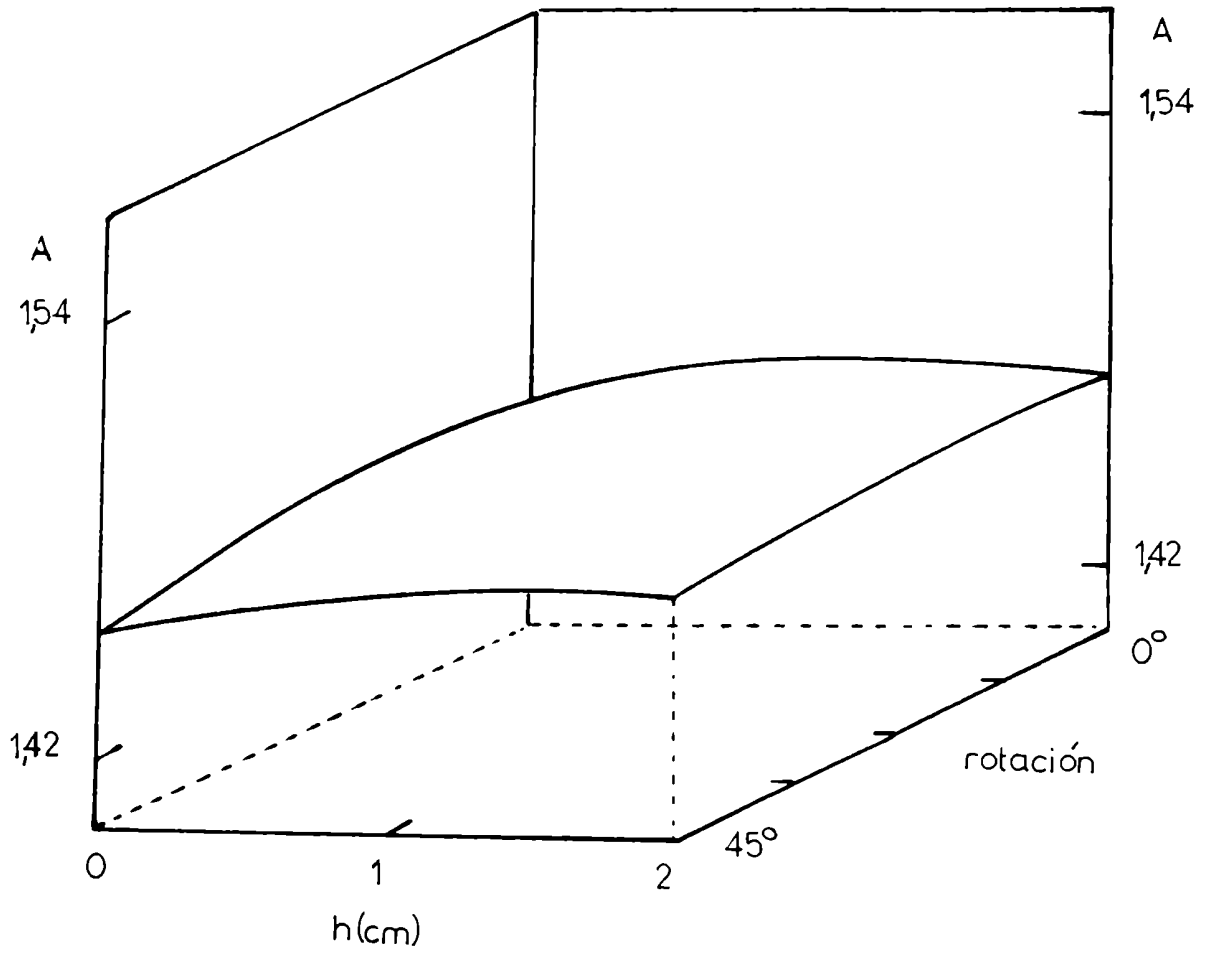
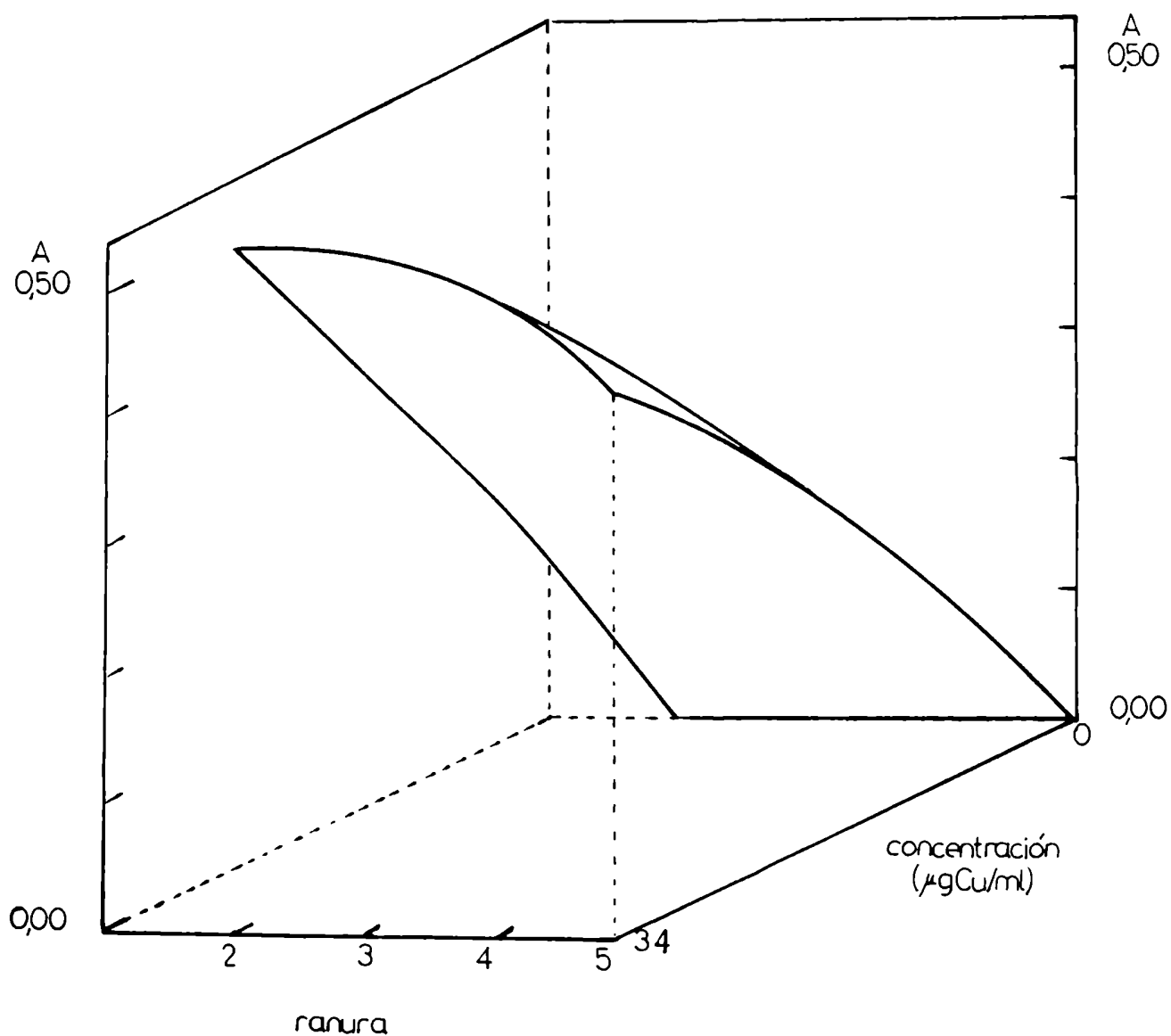


Fig. 7-10: Superficie de respuesta para rotación - altura - absorbancia. Con Perkin Elmer, concentración de cobre, 500 $\mu\text{gCu/ml}$.



.Fig.7-11: Superficie de respuesta para ancho de ranura - concentración - absorbancia. Con Perkin Elmer. °Ranuras en posición 2,3,4 y 5 corresponden a 0,68; 2,35; 6,80 y 20,4 A respectivamente.

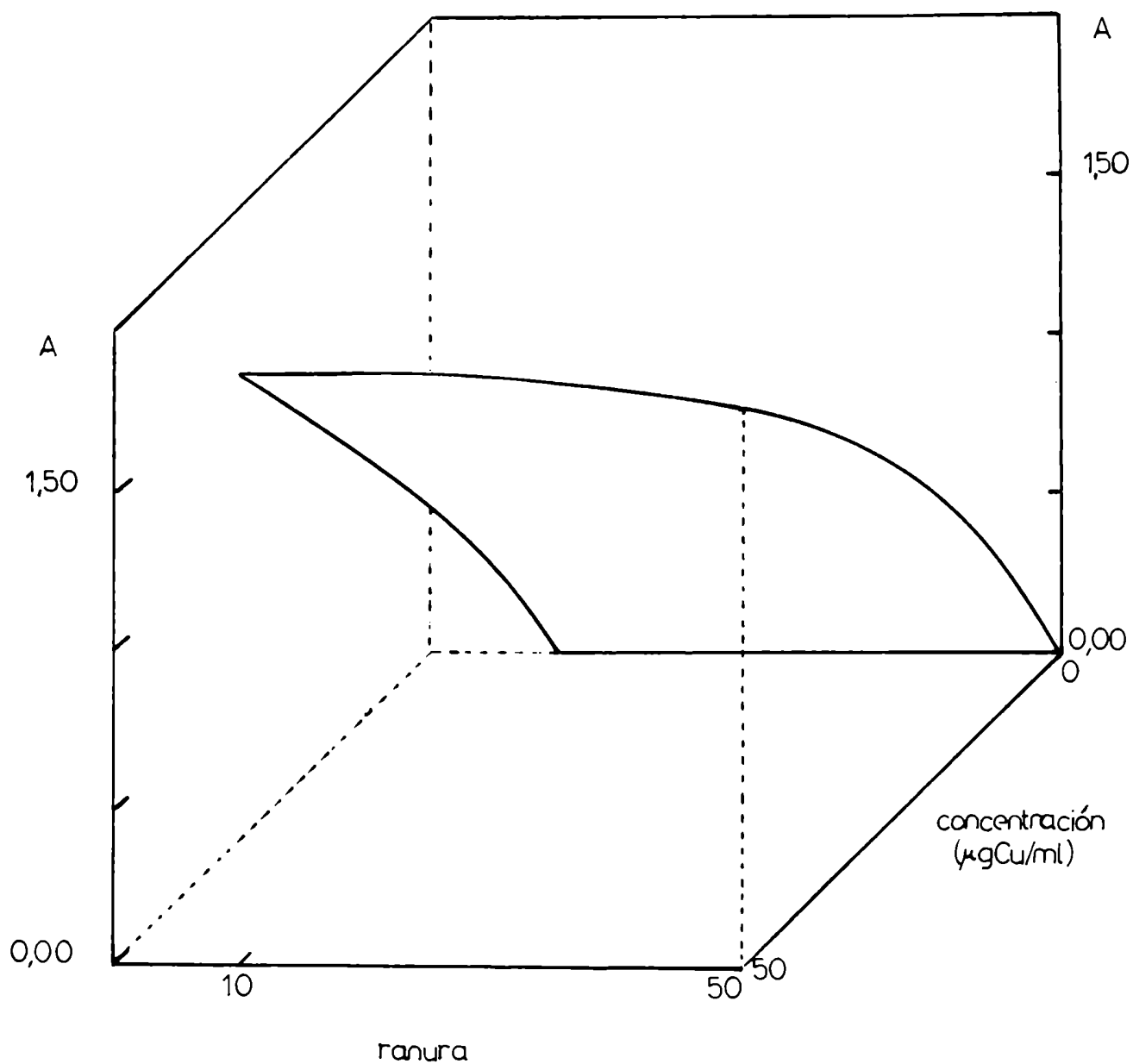


Fig.7-12: Superficie de respuesta para ancho de ranura - concentración - absorbancia. Con Varian. Ranuras a 10; 25 y 50 μ corresponden a 0,33; 0,83 y 1,65 A respectivamente.

Curvas de calibración:

Se obtuvieron las curvas de calibración en las condiciones instrumentales que resultaron más convenientes al operar con cada equipo.

Para cada uno de los ámbitos de concentración en que se trabajó, se emplearon cinco soluciones de distinta concentración cada una, por duplicado y de cada solución se efectuaron cinco mediciones de absorbancia.

El análisis estadístico de los resultados permite afirmar que de 0-10 μg Cu/ml, la respuesta - A vs. C - es lineal, siendo el coeficiente de correlación (255) de 0,999 en ambos casos y la pendiente de 0,266 y 0,480 operando con el espectrofotómetro Perkin Elmer y Varian Techtron, respectivamente.

Las desviaciones típicas de absorbancias permanecieron constantes en un valor de 0,002, siendo éste el correspondiente a la fluctuación del fondo (0% de absorción). A partir de 10 μg Cu/ml, la curva de calibración deja de ser lineal, presentando, para 50 μg Cu/ml, una pendiente de 0,170 y 0,370, cuando se emplea el espectrofotómetro Perkin Elmer y Varian Techtron, respectivamente.

Sensibilidad:

La sensibilidad del método para la valoración de cobre, expresada en sus diferentes formas (pág.39), se calculó considerando la zona lineal de la curva de calibración (Tabla 7-2)

De las diferentes maneras de expresar la sensibilidad, las que con mayor frecuencia se informan en los trabajos de absorción atómica son: la sensibilidad analítica y el límite de detección relativo y serán las que se empleen de aquí en más cuando se presenten datos de sensibilidad.

TABLA 7-2

Sensibilidad de cobre

Equipos	Sensibilidad de calibración ($\mu\text{g/ml}$) ⁻¹	Sensibilidad analítica ($\mu\text{g/ml}/1\%A$)	Sensibilidad porcentual ($\mu\text{g/ml}$) ⁻¹	Índice de comportamiento ($\mu\text{g/ml}$)	Límite de detección ($\mu\text{g/ml}$)	Sensibilidad instrumental ($\mu\text{g/ml}$) ⁻¹
Perkin Elmer	0,266	0,016	60,9	1,6	0,014	133
Varian Techtron	0,480	0,009	109,9	0,9	0,008	240

CAPITULO VIII

INFLUENCIA DE COMPUESTOS NITROGENADOS SOBRE LA

ABSORCION ATOMICA DEL CIRCONIO

Amos y Willis (149) valoraron circonio en llama de oxígeno-acetileno y en óxido nitroso-acetileno a la longitud de onda de $3601,2 \text{ \AA}$, en presencia de ácido fluorhídrico 2%. La sensibilidad informada está en el ámbito de 15 a 20 $\mu\text{g/ml/1\%A}$, dependiendo del tipo de llama usada. Resultados similares fueron obtenidos por Manning (158), quien encuentra además que el circonio se ioniza en llama de óxido-nitroso-acetileno y que su absorción se ve mejorada en presencia de metales alcalinos. Ramirez Muñoz (256) y Slavin (257) ensayan con ácido clorhídrico en lugar de ácido fluorhídrico, incrementándose la señal respecto de la de soluciones a las que no se agregó ácido. El aumento en la absorción de circonio por el agregado de fluoruro permitió a Bond y O'Donnell (205) valorar fluoruro indirectamente. Estos autores, al encarar el estudio de interferencias hallan que el ion amonio también aumenta la señal de absorción del circonio. Bond (258), empleando fluoruro de amonio logra un aumento en la sensibilidad de ocho a diez veces respecto del obtenido en solución acuosa en ausencia de dicho compuesto. Bond y Willis (187), investigaron la influencia de varios compuestos nitrogenados observando que de todos los que ensayaron, los que producían el mayor aumento en la absorción eran: cloruro de amonio, metilamina, dimetilamina, trimetilamina, piridina, quinolina, 2-hidroxi-quinolina, 8-hidroxiquinolina, hidracina, fenilhidracina, urea, guanidina, benzilamina y p-aminobencensulfonamida. Se consideró conveniente evaluar la influen

cia de otros compuestos nitrogenados - ensayando con fines comparativos, algunos de los ya estudiados - para tratar de mejorar el alcance de este método de valoración de circonio.

Por otra parte, se intenta interpretar los efectos de aquellos compuestos sobre la absorción de este elemento y se explora la posibilidad de valoración indirecta de bases nitrogenadas.

Para ello se debieron establecer, en primer lugar, las condiciones instrumentales, las que se analizan en su interrelación.

Aparatos y reactivos:

Las mediciones fueron realizadas con un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron, modelo AA5R. Se empleó una lámpara de cátodo hueco de circonio "Atomic Spectral" serie N° CK-243. Un mechero Techtron AB-50 serie N° 5186 fue utilizado para proveer una llama de óxido nitroso-acetileno. Los espectros fueron obtenidos empleando un registrador Varian Aero-graph, modelo G-1000.

Se usó $ZrOCl_2$ p.a., HCl p.a. destilado sobre cuarzo, KCl p.a, como supresor de ionización, compuestos nitrogenados de grado analítico. Para preparar las soluciones se empleó agua bidestilada sobre cuarzo.

Influencia de la intensidad de corriente de la lámpara y del ancho de ranura del monocromador.

Se estableció la influencia de la corriente de alimentación de la fuente sobre la absorción del circonio empleando una solución de $ZrOCl_2$ - - $1,2 \times 10^{-2}M$ en HCl 0,5M con KCl $6 \times 10^{-3}M$. Con la concentración de HCl empleada, menor que la aconsejada por Bond y Willis, se consigue que el grado de poli

merización de las especies de Zr(IV) permanezca constante y en un valor relativamente pequeño (259). Además, se minimiza el ataque del mechero y del sistema de extracción de gases. Se operó a la longitud de onda de $3601,2 \text{ \AA}$ y con una llama de óxido nitroso-acetileno, enriquecida en combustible, ligeramente luminosa, teniendo una zona interconal (pluma roja) de aproximadamente 3 cm de altura. Se encontró que a medida que la intensidad de corriente de la lámpara aumenta desde 10 y hasta 20 mA la señal de absorción del Zr disminuye, operando con un ancho de ranura tanto de 10 como 25μ . Sin embargo, en el último caso y a intensidades de corriente menores de 10 mA, la absorbancia también disminuye.

Los espectros de emisión de la fuente obtenidos a los dos anchos de ranura antes mencionados y a varios niveles de intensidad de corriente de la lámpara (Fig. 8-1) muestran que:

- 1.- Especialmente a bajas intensidades de corriente y con un ancho de ranura de 25μ el detector recibe la interferencia de la línea de $3600,17 \text{ \AA}$ propia del Ne(I) con lo que se explicaría la disminución en la absorción indicada anteriormente al operar en estas condiciones instrumentales (menor de 10 mA).
- 2.- A medida que aumenta la intensidad de corriente, la influencia de esa línea de Ne(I) adquiere relativamente menor peso sobre la $3601,2 \text{ \AA}$ del Zr(I) ya que su intensidad no aumenta en la misma proporción.
- 3.- Operando con 10μ de ancho de ranura se elimina prácticamente la interferencia espectral de la línea de Ne(I).

Si bien esos perfiles no representan los perfiles reales de emisión de la línea, son útiles para establecer que no se observa inversión de la misma al aumentar la intensidad de la lámpara ni ensanchamiento detectable de los an-

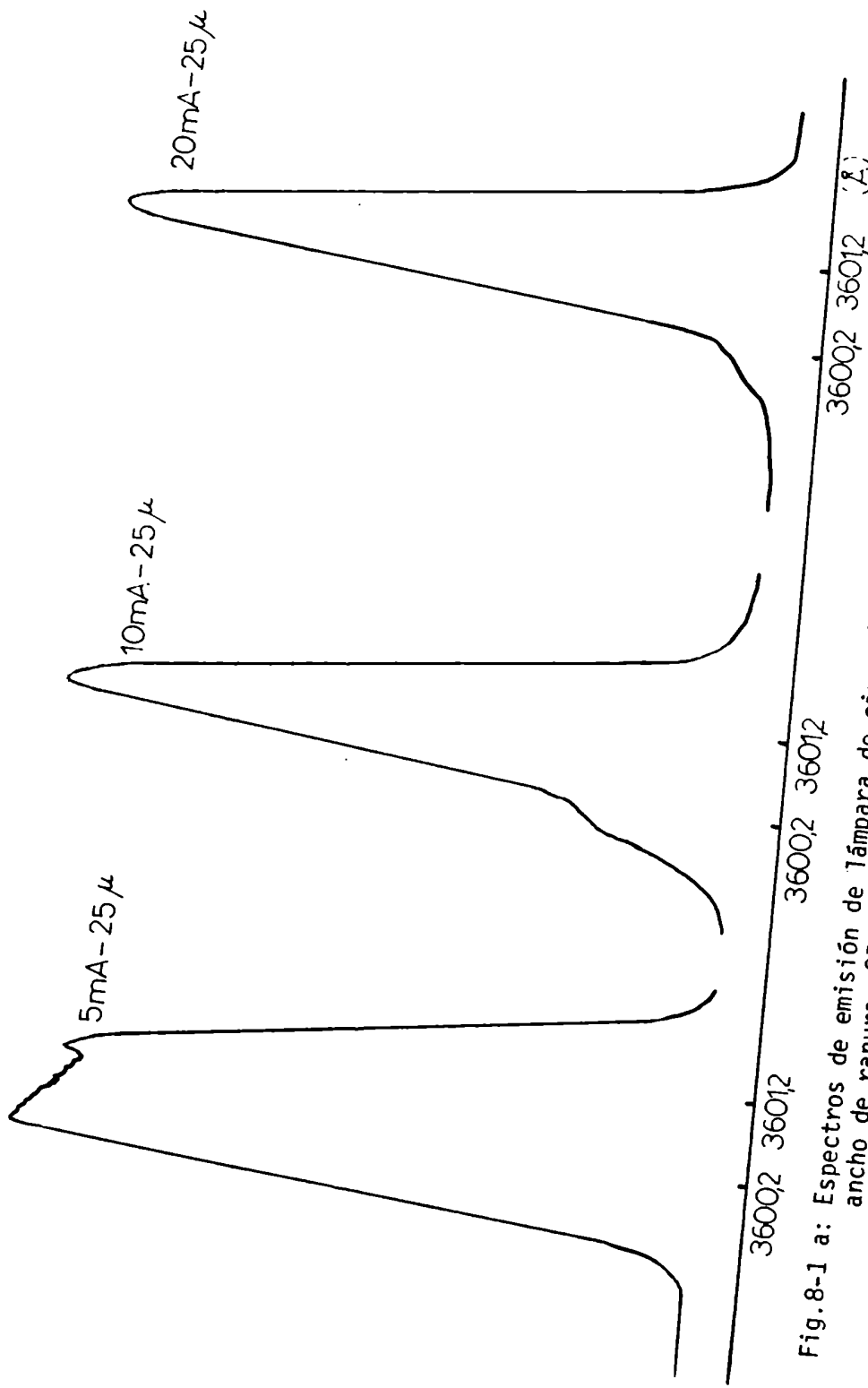


Fig. 8-1 a: Espectros de emisión de lámpara de circonio en el ámbito de la línea a 3601 Å; ancho de ranura, 25 μ (0,83 Å).

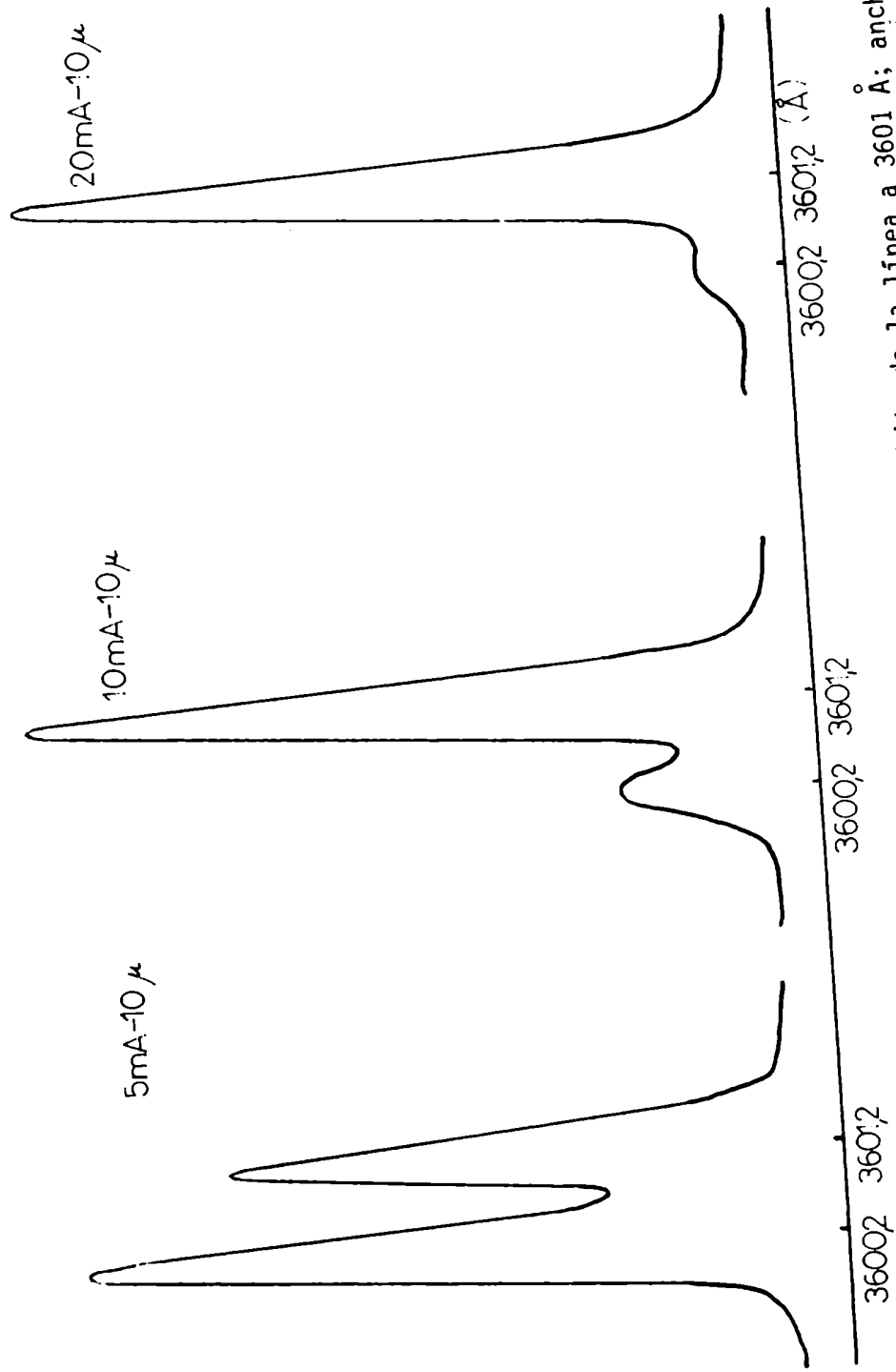


Fig.8-1 b: Espectros de emisión de lámpara de circonio en el ámbito de la línea a 3601 Å; ancho de ranura, 10 μ (0,33 Å).

chos de banda de intensidad media aparentes.

Por lo tanto, el descenso de la absorción del circonio cuando se aumenta la intensidad de corriente no parece ser, en este caso, consecuencia del ensanchamiento y/o inversión de la línea usada, contrariamente a lo que encuentra para otros sistemas (43). En base a los resultados obtenidos se decidió trabajar a intensidad de 10 mA y a un ancho de ranura de 10 μ .

Influencia de altura del mechero:

En la figura 8-2 se representan los valores de absorbancia, cuando se varía la altura de observación en la llama. Esos valores son los producidos por soluciones cuyas concentraciones en Zr(IV), HCl y KCl son las mencionadas anteriormente. En los casos en que se opera en presencia de compuestos nitrogenados la concentración de éstos es de 5×10^{-2} M.

Se observa que la altura del mechero a la que se obtiene la máxima respuesta es independiente de la presencia de esos compuestos. Esta observación coincide con la informada por Bond y Willis (187) pese a que los valores experimentales que se ofrecen en ese trabajo parecerían indicar un leve corrimiento hacia alturas menores cuando se opera con amoníaco y anilina respecto de la obtenida en solución acuosa.

La discrepancia en la altura del máximo entre la establecida por esos autores y la hallada en este trabajo podría atribuirse a diferencias en la ubicación de la altura a 0 mm entre los equipos empleados (capítulo VII). Por otra parte, también se ve en la figura 8-2, que la altura es más crítica para solución acuosa que cuando se emplean soluciones con bases nitrogenadas. Este comportamiento es diferente al informado por Bond y Willis, tal vez debido a que emplean condiciones de llama algo diferentes que no especifican.

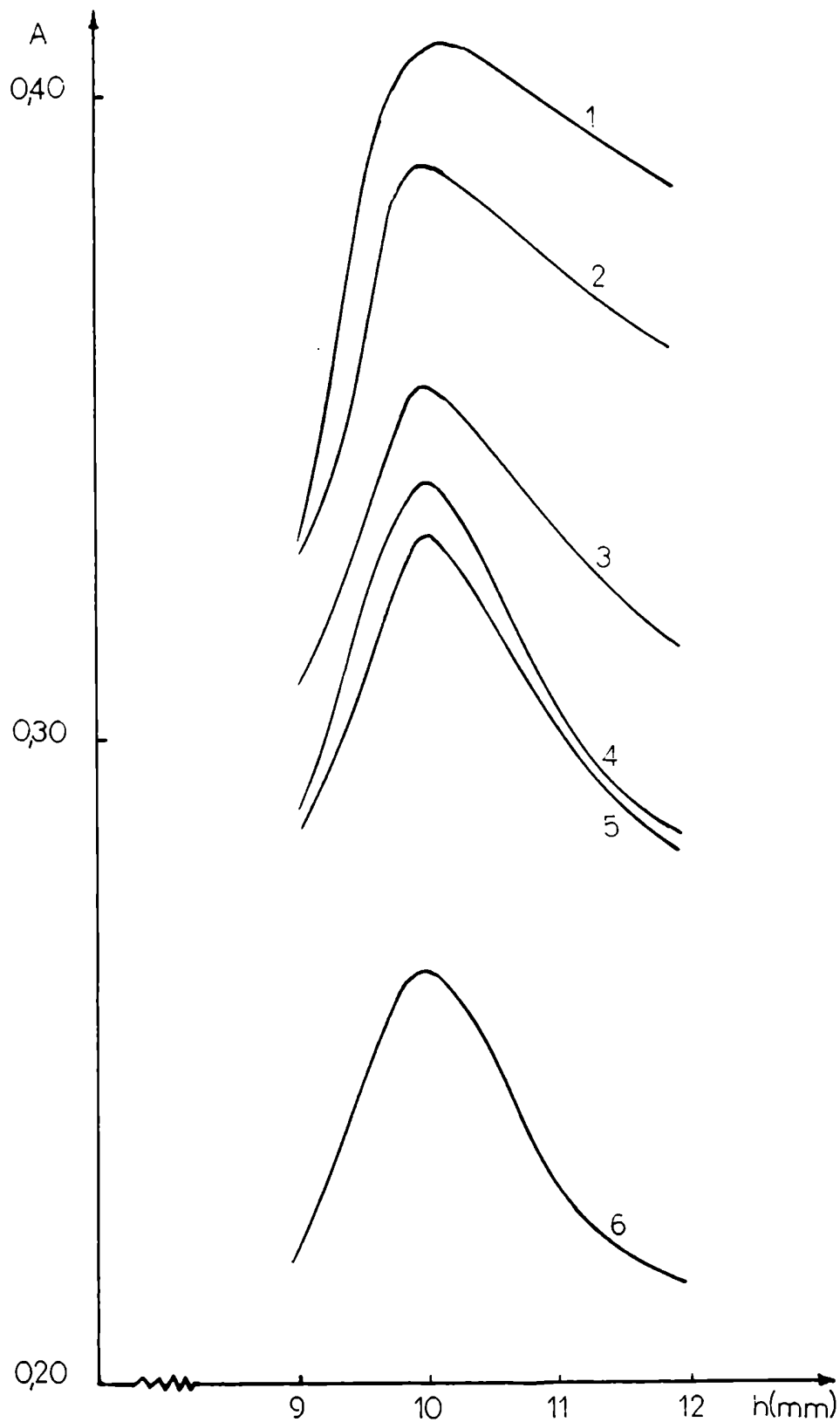


Fig.8-2: Influencia de la altura del mechero en la absorción del circonio. [Zr], $1,2 \cdot 10^{-2}M$; [amina], $5,0 \cdot 10^{-2}M$. 1: piperazina; 2: amoniaco; 3: - etilamina; 4: dimetilamina; 5: n ó isopropilamina; 6: agua.

Influencia de las condiciones de llama:

Puesto que, de los compuestos ensayados, la piperazina es la que produce mayor exaltación en la absorción del circonio, se analizó la influencia de las condiciones de la llama en distintas regiones de la misma mediante representaciones tridimensionales (260) (Fig. 8-3 y 8-4). Para la obtención de los valores representados en la Fig. 8-4 se fijó en 4,4 l/min el flujo de acetileno por que de la figura 8-3 surge que a ese flujo se obtiene la mayor señal, en cualquiera de los niveles de presión total de óxido nitroso que se ensayaron. De esas figuras surge que:

- 1.- Las superficies de respuesta son en gran parte paralelas, siendo siempre mayor la señal en presencia de la base. Cabe señalar además, que el consumo de solución con o sin aminas, es prácticamente el mismo. Por lo tanto éste no es factor que conduce a una mayor exaltación en la señal.
- 2.- La máxima absorción se encuentra a la misma relación de combustible a comburente que en el caso de circonio en solución clorhídrica.
- 3.- Si bien las superficies de las figuras 8-3 y 8-4 se obtuvieron operando siempre en condiciones reductoras, a medida que ese poder es mayor, la señal aumenta y luego se produce una disminución en la absorción, atribuible a la menor temperatura de la llama.

Influencia de la concentración de compuestos nitrogenados y su valoración:

La figura 8-5 muestra el efecto producido sobre la absorción del circonio, obteniéndose en todos los casos un aumento en la señal respecto de la solución clorhídrica de circonio. Si bien no existe una dependencia estrictamente lineal entre la absorción y la concentración de cada compuesto nitrogenado, resulta posible valorar a cada uno de ellos, por lo

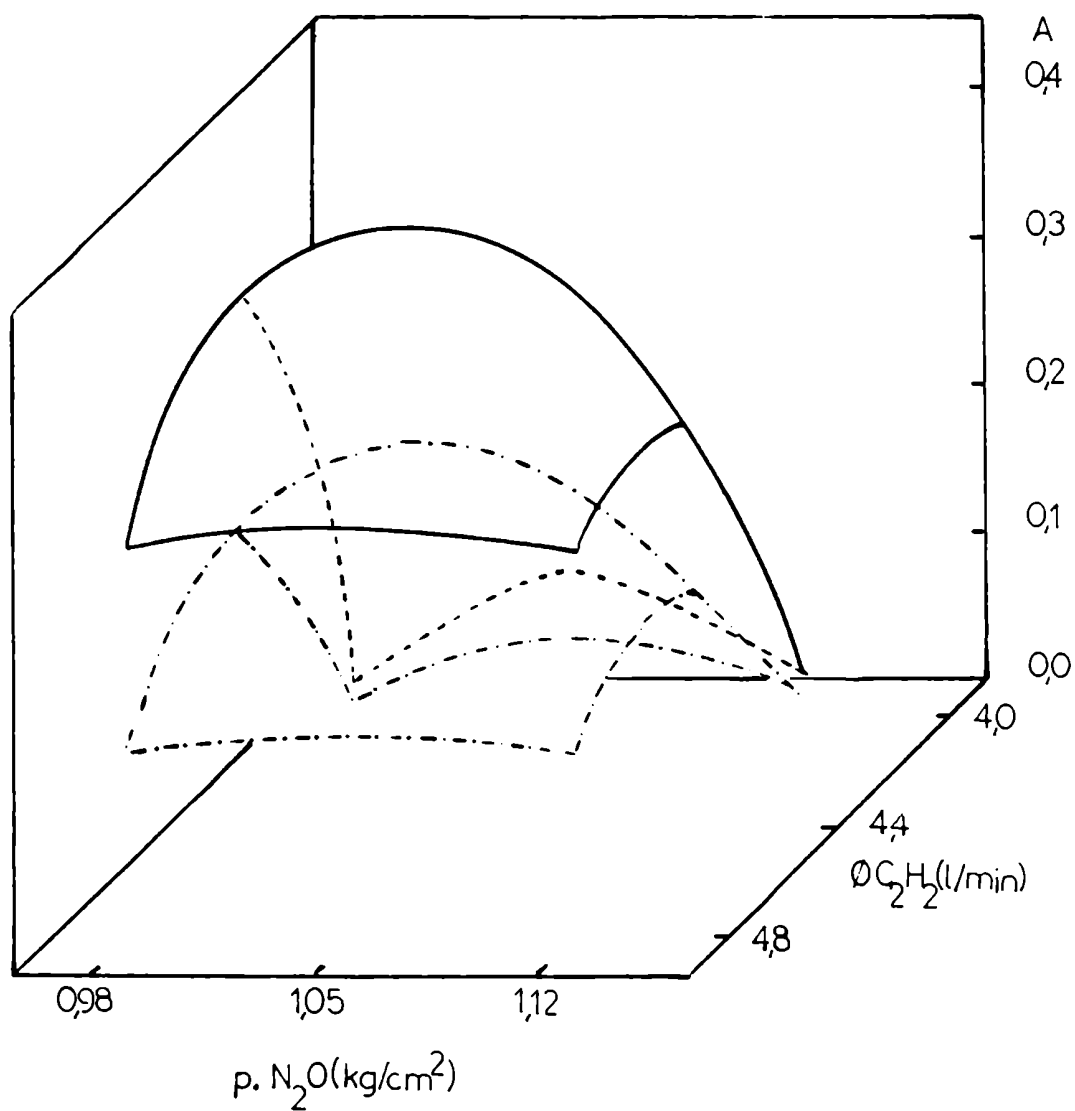


Fig.8-3: Influencia de las condiciones de llama en la absorción atómica del circonio en solución acuosa (superficie inferior) y en solución de piperazina (superficie superior), altura de mechero, 10 mm.

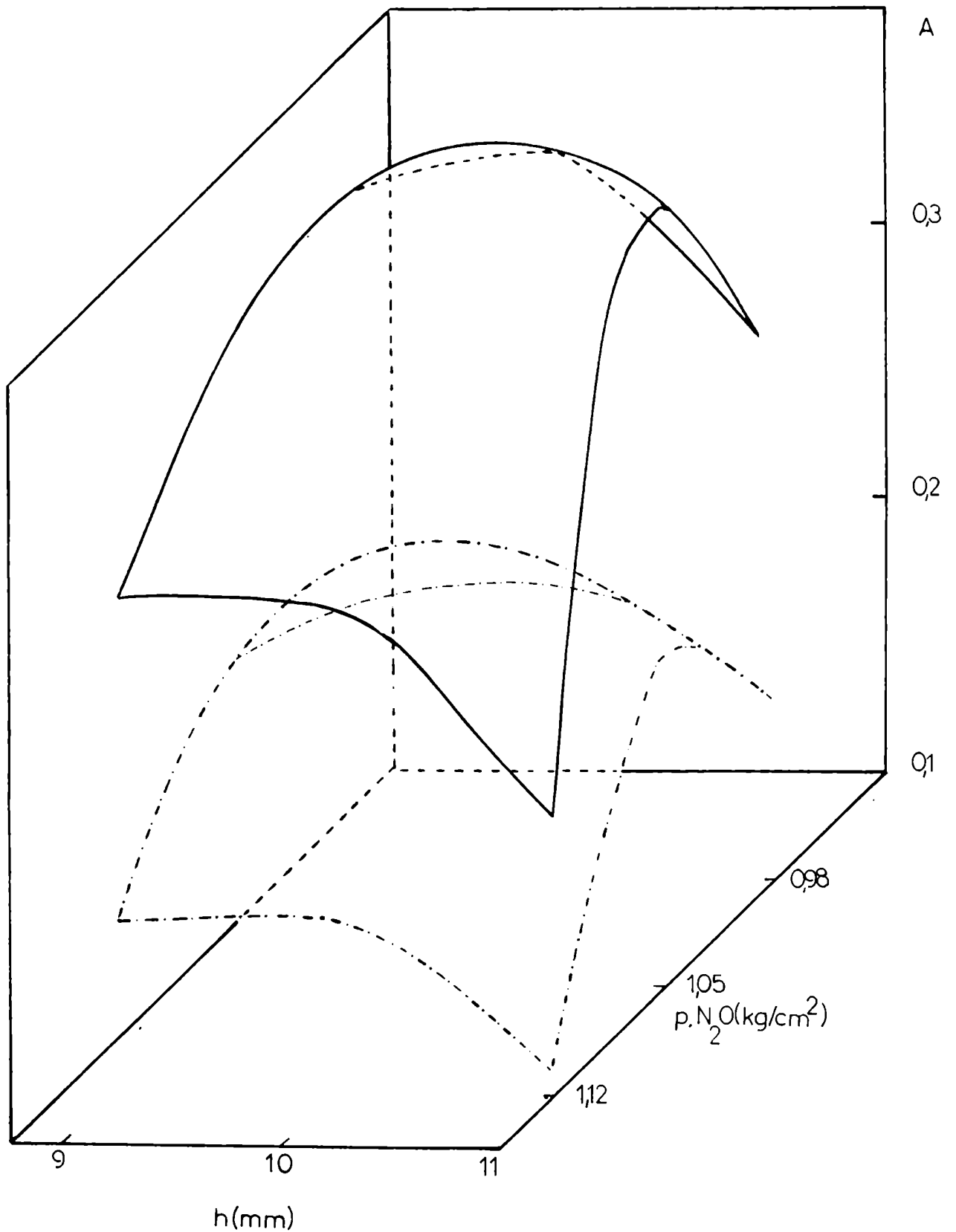


Fig.8-4: Influencia de la presión de N₂O y de la altura de mechero en la absorción atómica del circonio en solución acuosa (superficie inferior) y en solución de piperazina (superficie superior).

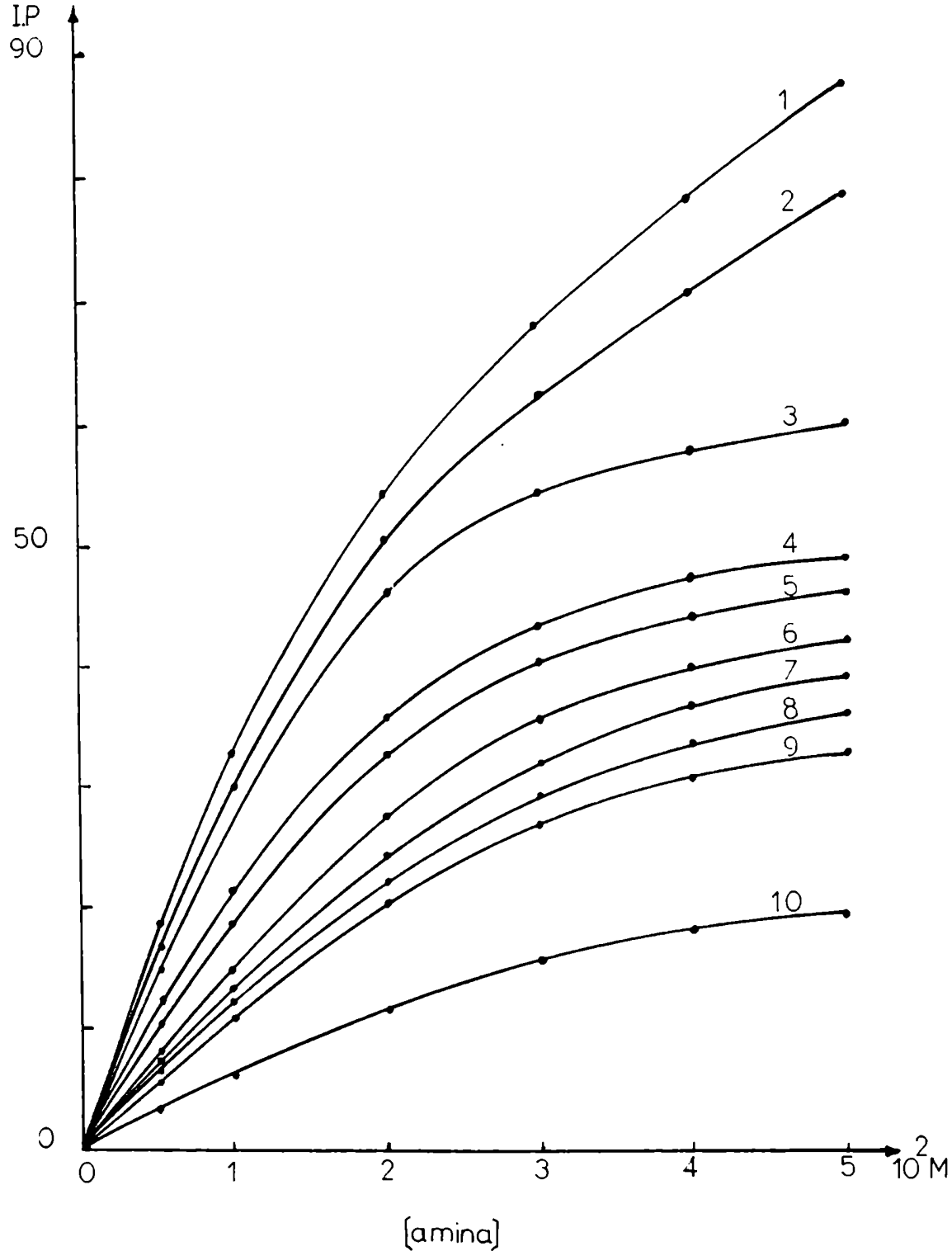


Fig.8-5: Incrementos porcentuales, I.P.= $(A_N - A_{Zr}/A_{Zr}) 100$, producidos en la absorción del circonio ($1,2 \cdot 10^{-2}$ M en Zr) por diferentes concentraciones de compuestos nitrogenados. 1, piperazina; 2, etilendiamina; 3, amoníaco; 4, metilamina; 5, etilamina; 6, dimetil o dietilamina; 7, n ó isopropilamina; 8, piridina; 9, α-picolina; 10, guanidina.

menos hasta una concentración de $5 \times 10^{-2} \text{M}$. La influencia de estos compuestos sobre la absorción del circonio no es, obviamente, específica. Sin embargo este método resulta particularmente útil para la valoración de piperazina - dado que se trata de un eficiente antihelmíntico humano y animal en la ascariasis y oxiuriasis (261,262) - cuando se encuentra como único compuesto nitrogenado presente. La sensibilidad alcanzada es de $7 \mu\text{g/ml}$ de piperazina 1%A, operando con máxima expansión de escala ($\times 10$).

Aplicaciones de esta naturaleza fueron realizadas para la valoración de amoníaco en mitocondria (187).

Valoración de circonio:

La valoración de circonio en solución de HCl 0,5 M y en presencia de los compuestos nitrogenados ($5 \times 10^{-2} \text{M}$) más convenientes dentro de los estudiados fue llevada a cabo en las siguientes condiciones de operación: intensidad de corriente de la lámpara, 10 mA; longitud de onda, $3601,2 \text{ \AA}$; ancho de banda espectral, $0,33 \text{ \AA}$; presión de N_2O , $1,05 \text{ Kg/cm}^2$; flujo de N_2O , 8 l/min; flujo de C_2H_2 , 4,4 l/min; altura de mechero, 10 mm y expansión de escala $\times 10$ (máxima). La concentración de los compuestos nitrogenados se mantuvo constante en un valor de $5 \times 10^{-2} \text{M}$.

Las curvas de calibración fueron lineales en el ámbito de concentraciones ensayado (0-400 $\mu\text{gZr/ml}$). La sensibilidad obtenida en solución acuosa es de $3 \mu\text{gZr/ml/1\%A}$ y en presencia de cloruro de amonio, etilendiamina y piperazina la sensibilidad se mejora en un 60, 80 y 90% respectivamente, respecto de la lograda en solución clorhídrica.

Interpretación de la influencia de compuestos nitrogenados:

Bond y Willis (187) interpretaron el comportamiento diferencial de los compuestos nitrogenados sobre la absorción del circonio en función de los valores de las constantes de basicidad de dichos compuestos, determinadas en solución acuosa a 20 ó 25°C. Sin embargo, tanto los resultados por ellos informados como los obtenidos en este trabajo (Tabla 8-1) no indican una correspondencia directa entre el pK_b de la base y la absorción del metal.

Esta discrepancia podría atribuirse, en primer lugar, a que no son proporcionalmente extrapolables los valores de K_b medidos a 20-25°C con los correspondientes K_b a la temperatura de eventual interacción entre la base y el Zr(IV) en la llama.

Además, varios investigadores (265-267) observaron una relación lineal entre la fuerza básica del ligando y la capacidad de formación del complejo para algunos sistemas en base a la analogía formal existente entre un proceso ácido base y uno de coordinación de acuerdo al concepto de Lewis (268).

Lingafelter (269) considera que la fuerza de un ácido corresponde a la de unión con una base y por lo tanto, las fuerzas interatómicas para formar un compuesto de coordinación no sólo involucran la fuerza de unión del enlace covalente sino también fuerzas electrostáticas que dependen de la magnitud y separación de cargas, de la presencia o ausencia de momentos dipolares en el ácido o la base y de efectos estéricos. Así, la fuerza relativa de una serie de bases dependerá del ácido particular respecto del cual comparan. Brown y col. (270), observan una inversión en las fuerzas de las bases (amoníaco, aminas primarias, secundarias y terciarias) al trabajar con distintos ácidos de Lewis.

Por lo tanto, no resulta sorprendente que al tomar como ácido de refe

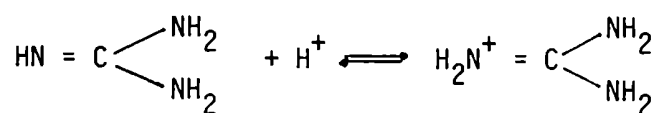
rencia una especie de circonio, la fuerza de las bases sea distinta que cuando la referencia es el ión hidroxonio.

El mejoramiento diferencial observado en la absorción del circonio al considerar amoníaco, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina y piridina puede estar relacionado en parte con la mayor polarizabilidad de los electrones del nitrógeno, reflejado en el valor del momento dipolar de esos compuestos (1,49; 1,23; 1,3; 0,96; 1,20 y 2,1 Debye, respectivamente) (271).

Por otra parte, la presencia de distintos grupos que rodean al nitrógeno en cada compuesto hace que puedan influir estéricamente sobre la fijación del circonio para formar el complejo. Así, en la dietilamina, por ejemplo, los grupos etilos se encuentra hacia adelante del lugar donde se tiene que fijar el circonio, por lo tanto, por efecto estérico hace que la formación del complejo esté menos favorecida que en presencia de amoníaco, metilamina ó etilamina. De modo análogo, entre piridina y α -picolina, pese a que esta última es más básica, por la presencia de un grupo metilo en posición 2, disminuirá la estabilidad del complejo.

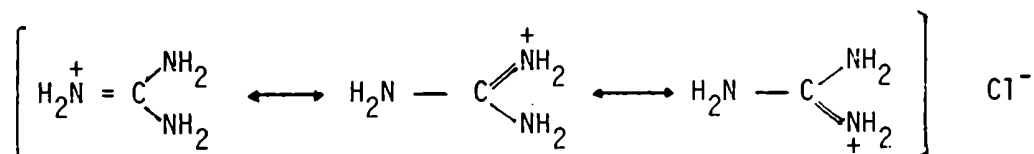
Con piridina y piperazina, dado que los grupos que podrían influir estéricamente están retenidos hacia atrás, dejan libre a la zona de ataque por parte del circonio.

La guanidina, que desde el punto de vista ácido-base debería ser muy efectiva, es la menos útil entre las ensayadas. Su comportamiento podría explicarse considerando que en solución ácida, el equilibrio:



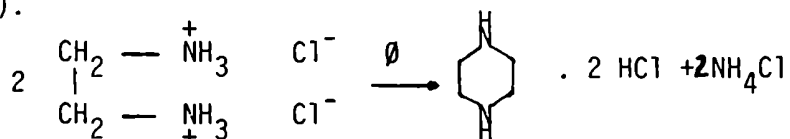
está muy desplazado hacia la derecha y en la etapa de secado, la especie --

$C(NH_2)_3^+$ podría quedar estabilizada por resonancia:



dejando sólo una pequeña proporción de amina libre como para formar el complejo.

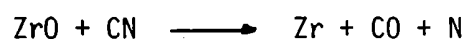
La etilendiamina (pK_b : 3,29) produce un incremento porcentual (I.P) menor que la piperazina (pK_b : 4,17). Se probó la influencia de una solución $5 \times 10^{-2}M$ en etilendiamina y otra $2,5 \times 10^{-2}M$ en piperazina y $5 \times 10^{-2}M$ en cloruro de amonio sobre una solución de cloruro de circonilo $1,2 \times 10^{-2}M$ en ácido clorhídrico 0,5 M con cloruro de potasio $6 \times 10^{-3}M$. Los valores de absorbancia producidos por ambas soluciones fueron muy similares y por lo tanto los correspondientes I.P. Esto permitiría aceptar que en la etapa de secado ocurre la reacción que tiene lugar cuando se calienta una solución clorhídrica de etilendiamina (272).



Tanto las amidas como los aminoácidos investigados por Bond y Willis (187) no provocan una significativa exaltación en la absorción del circonio. Este comportamiento puede ser interpretado basándose en los estudios cristalográficos (273), espectros de RMN (274) y espectros IR (275) realizados con amidas en los que se ha mostrado que éstas se unen a los átomos metálicos a través del oxígeno carbonílico. Los compuestos formados conducirían a la formación de óxidos de circonio en la llama y por lo tanto no provocarían aumento en la señal.

Por otra parte, con respecto a las especies nitrogenadas formadas en la llama, Kirkbright y col. (155) afirman que cuando un óxido metálico se forma en la zona primaria o por encima de ella en una llama de óxido nitroso-acetileno,

puede ser atacado por especies NH y CN, liberando al metal al estado atómico, que en este caso sería:



Al emplear soluciones que contienen compuestos nitrogenados, la concentración de NH y CN debería aumentar. Sin embargo, en esta interpretación no se ha tenido en cuenta este aumento ya que se midió la intensidad de emisión de la especie NH a 3360 Å y la de CN a 3590 Å en llama húmeda-agua- y llama húmeda - con solución $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ en piperazina -. Las intensidades para ambas soluciones aspiradas, operando con igual ganancia del fotomultiplicador, se indican en la Tabla 8-2.

En consecuencia, no puede atribuirse el efecto exaltador de la amina a un aumento en la concentración de esas especies. Esta experiencia confirma también lo postulado por Bond y Willis a este respecto.

Finalmente, deben tenerse presentes también las razones dadas por Rasmuson (pág.34) para no considerar a las especies CN y NH responsables primarias de la reducción del circonio.

TABLA 8-1

Influencia de compuestos nitrogenados sobre la absorción atómica de circonio

Compuesto	pK_b (263)	I.P.
Guanidina	0,52 ⁽²⁶⁴⁾	20
Etilamina	3,19	47
Etilendiamina	3,29	80
Piperazina	4,17	90
Amoníaco	4,75	60
α -picolina	8,03	33
Piridina	8,75	36

I.P: $(A_N - A_{Zr} / A_{Zr}) \cdot 100$ correspondiente a la concentración $5 \cdot 10^{-2} M$ en el compuesto nitrogenado, según la Fig. 8-5.

TABLA 8-2

Intensidad de emisión de NH y CN

Solución aspirada	Especie Medida	Longitud de onda (Å)	Intensidad de emisión (u.a)
Agua	NH	3360	45
Piperazina ($5 \cdot 10^{-2} M$)	NH	3360	45
Agua	CN	3590	38
Piperazina ($5 \cdot 10^{-2} M$)	CN	3590	38

CAPITULO IX

VALORACION DE ALGUNOS METALES EMPLEANDO LINEAS DE CIRCONIO

En el capítulo III se han mencionado los diferentes tipos de fuentes de excitación que se diseñaron para la valoración de elementos por absorción atómica. Cada una de ellas posee características que fijan su campo de aplicabilidad.

Varios investigadores (276-281) estudiaron la posibilidad de utilizar una lámpara de cátodo hueco monoelemento como fuente multielemento.

Para elegir una fuente potencialmente aplicable como multielemento, deben tenerse en cuenta las siguientes propiedades de la misma:

- 1.- La naturaleza de los componentes de la lámpara con posibilidad de emitir radiación al operar con ella (material del cátodo, sus impurezas y gas de relleno).
- 2.- Su espectro de emisión, en cuanto a las longitudes de onda y a los correspondientes perfiles de sus líneas para compararlos con las longitudes de onda de absorción en los casos de elementos distintos a aquél para cuya valoración específica está destinada la lámpara.

En consecuencia, serán en general, de mayor utilidad aquellas fuentes que produzcan espectros de complejidad adecuada para que sus líneas tengan mayor probabilidad de presentar superposición suficientemente significativa con las líneas de absorción de otros elementos.

Además, cuanto menor sea el ancho de la línea de la radiación incidente, el decrecimiento en la señal de emisión será más apreciable, incrementa

tándose así la sensibilidad de dicho elemento.

Por lo tanto, no sólo se requiere que exista adecuada superposición entre las líneas de emisión y de absorción, sino que el ancho de ambas sea apropiado.

En este capítulo se estudia la utilidad de algunas líneas de circonio para valorar otros elementos.

Aparatos y reactivos:

Se usó el espectrofotómetro y la lámpara mencionados en el capítulo anterior. Se empleó un registrador Varian Aerograph, serie G-1000.

Las soluciones patrón de los cationes se prepararon por reacción del metal de pureza p.a con HCl p.a destilado sobre cuarzo ó HNO₃p.a. Las soluciones de trabajo se prepararon antes de ser usadas por dilución de las soluciones patrón de 1000 µg/ml (en el metal), con agua bidestilada sobre cuarzo. Para Al, a las soluciones de trabajo y blanco se agregó KCl 1000 µg K/ml como supresor de ionización.

Características de la lámpara de circonio:

Esta fuente cumple en buena medida - con los requisitos dados anteriormente puesto que presenta líneas debidas a - circonio de longitud de onda de máxima emisión cercanas a las líneas de absorción sensibles de varios elementos (Tabla 9-1):

Tabla 9-1

Líneas de emisión de circonio y de absorción de varios elementos:

Elemento	longitud de onda de operación ($\pm 0,5 \text{ \AA}$)	línea de absorción del elemento (a) (\AA)	línea de emisión de la fuente (a) (\AA)	intensidad relativa de emisión de Zr(b)
Fe	3020,5	3020,64	Zr(II) 3020,47	7,0
Ag	3280,5	3280,68	Zr(II) 3279,26	100,0
Al	3961,5	3961,50	Zr(II) 3961,59	75,0
Mn	4030,5	4030,75	Zr(II) 4029,68	73,3

(a) Referencia (220).

(b) Los valores de intensidad se han referido a la línea de Zr(II) 3279,26 \AA .

Además el circonio es un elemento poco frecuente en muchos materiales y por lo tanto es posible el análisis de éstos, empleando la lámpara de circonio con poco riesgo de interferencia espectral.

Cabe agregar que, cuando se opera con aire-acetileno, podría extenderse la aplicabilidad de esta lámpara aún a materiales con circonio dado que a esa temperatura de llama (pág.33), el circonio presente en la muestra no es detectable - por encontrarse como óxido (149), especie que posee propiedades físicas inadecuadas para su valoración en esas condiciones (p.f. 2950°K, p.eb. 4548°K y energía de unión Zr-O 180 Kcal/mol) (282,283).

Elección de la longitud de onda de trabajo:

Las longitudes ^{de onda} de operación se establecieron teniendo en cuenta los valores de la Tabla 9-1. En cada caso se ajustó - experimentalmente el valor para el cual, soluciones del correspondiente elemento produjeron, respecto del blanco, la mayor absorción. Se operó con un ancho de ranura que permitiera evidenciar la superposición de los perfiles de las líneas de emisión de la lámpara debidas al circonio y los de las líneas de absorción de

los elementos a valorar. También se debió tener en cuenta la intensidad de cada línea de emisión.

Elección de la corriente de alimentación de la lámpara:

En la Fig. 9-1 se han reunido los valores de absorbancia que se obtuvieron con soluciones de 100 $\mu\text{g/ml}$ para cada uno de los iones estudiados. Con esas experiencias se fijaron las intensidades de corriente de alimentación convenientes para la valoración de los cuatro elementos considerados.

No se incluyen los correspondientes a Fe porque tanto la probabilidad de emisión de Zr a 3020,47 Å como la de absorción de Fe a 3020,64 Å son bajas y por lo tanto, para operar con intensidad de corriente menor de 20mA debía aumentarse mucho la ganancia del fotomultiplicador con el consiguiente aumento en el "ruido" que se tradujo en una gran dispersión de los resultados.

En consecuencia, para Fe, Ag, Al y Mn las intensidades de corriente elegidas fueron de 20; 8; 7 y 9mA, respectivamente.

Elección de los flujos de gases de combustión y altura de mechero:

La elección se hizo en base a la selección de las condiciones que produjeron la máxima respuesta con la mínima dispersión, de acuerdo a representaciones tridimensionales efectuadas como en los capítulos anteriores (Tabla 9-2).

En la figura 9-2 se muestra el efecto del Fe sobre la línea de emisión de Zr(II) a 3020,5 Å, en las condiciones de llama que aparecen en la Tabla 9-2.

TABLA 9-2

Selección de altura de mechero, flujo y presión de gases

Elemento	Altura de mechero (mm)	Presión de comburente (Kj/cm ²)	Flujo aire	Flujo N ₂ O	Flujo C ₂ H ₂
			l/min		
Fe	18	1,05	10,5	—	1,2
Ag	11	1,27	10,5	—	0,8
Al	12	1,05	—	10,0	3,3
Mn	14	1,05	8,8	—	0,8

Influencia del circonio:

En el único caso en el que el Zr eventualmente presente podría interferir espectralmente en la valoración de los elementos que se estudian es en el del Al.

Se controló la posible influencia de Zr en la valoración de Al en dos niveles de concentración de analito - 50 y 100 μg Al/ml - y siete niveles de concentración de Zr - 5; 10; 25; 50; 100; 250 y 500 μg Zr/ml - probándose que este último elemento no interfiere hasta la máxima concentración ensayada.

Curvas de calibración y sensibilidad:

El análisis de los resultados obtenidos en base a las curvas de calibración se informa en la Tabla 9-3. Los L.D. que aparecen en la misma se obtuvieron mediante el empleo de registrador.

Puede observarse en la Tabla 9-3 que, aunque las longitudes de onda empleadas no son las de mayor sensibilidad - excepto en el caso de Ag -, con ellas se han podido valorar esos elementos aún a nivel de trazas. La sensibilidad hubiese resultado superior aún, operando con expansión de escala x 10.

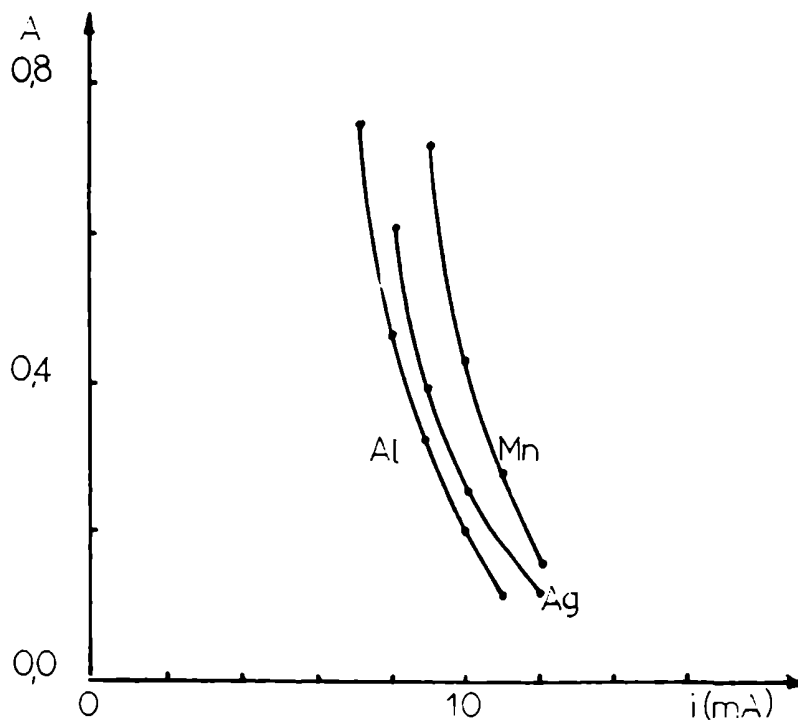


Fig.9-1: Influencia de la intensidad de corriente de la lámpara de circonio sobre la absorción de varios elementos. Condiciones experimentales: ancho de banda espectral 0,83 Å; las condiciones de llama son las de la Tabla 9-2.

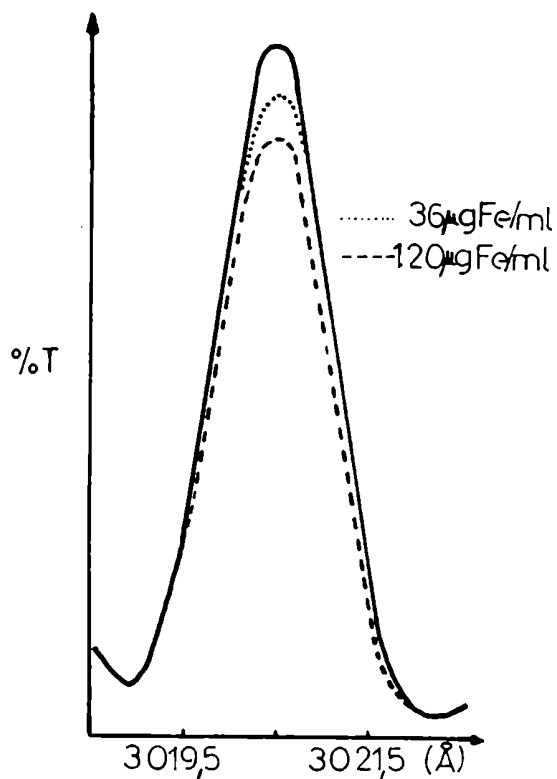


Fig.9-2: Efecto del hierro sobre la línea de emisión de Zr(II) a 3020,5 Å.

TABLA 9-3

Curvas de calibración y sensibilidad

Elemento	Fe	Ag	Al	Mn
Longitud de onda Å ($\pm 0,5$ Å)	3020,5	3280,5	3961,5	4030,5
Orden de sensibilidad (284)	5°	1°	2°	4°
Límite de detección ($\mu\text{g/ml}$)	2,5	1,1	0,5	0,5
Sensibilidad analítica ($\mu\text{g/ml}/1\%A$)	0,2	0,3	0,1	0,1
Expansión de escala	x1	x1	x1	x1
Número de puntos	4	5	7	7
Coefficiente de correlación	0,997	0,983	0,998	0,994
Respuesta lineal hasta ($\mu\text{g/ml}$)	20 ^(a)	10	10	10

(a) es la máxima concentración ensayada.

Otras líneas potencialmente útiles para la valoración de elementos:

En la tabla 9-4 se mencionan otras líneas de Zr potencialmente utilizables para la valoración de Pd, Mo y Rb.

En la tabla 9-4 surgen los $\Delta\lambda$ entre los máximos de las líneas de emisión de Zr y los de las de absorción de Pd, Mo y Rb. Si bien esos $\Delta\lambda$ son menores que los observados para algunos otros elementos ensayados en este capítulo (Tabla 9-1), no se produce absorción significativa ni con soluciones de $100 \mu\text{g/ml}$, expresados en Pd, Mo y Rb, respectivamente trabajando en las condiciones óptimas instrumentales cuando se trabaja con las lámparas específicas.

Hechos similares fueron observados para otros elementos por Norris y West (281). Hasta el presente no se han encontrado las causas que los expliquen

satisfactoriamente.

TABLA 9-4

Otros casos de solapamiento de líneas de circonio con las de diferentes elementos

Elemento	Línea de absorción del elemento(Å)(a)	Línea de emisión de circonio (Å) (a)	Intensidad relativa de emisión de Zr(b)
Pd	3404,58	Zr(II) 3404,83	5,0
Mo	3864,11	Zr(I) 3864,34	100,0
Rb	4201.85	Zr(I) 4201,46	15,0

(a) Referencia (220)

(b) Los valores de intensidad se han referido a la línea de Zr(I) 3864,34 Å.

CAPITULO X

VALORACION DE ALGUNOS METALES EMPLEANDO LINEAS DE NEON

Algunas líneas de neón fueron empleadas para la valoración de metales. Manning (285) utilizó una lámpara de cátodo hueco de aluminio y Norris (286) una lámpara de descarga sin electrodo de neón para valorar cromo con la línea de Ne(I) a $3593,53 \text{ \AA}$. Lovett y Parsons (287) usan lámparas de cátodo hueco de cobre y rutenio empleando la línea de Ne(I) a $3460,53 \text{ \AA}$ para valorar renio.

El objetivo de este capítulo fue el de investigar el comportamiento de las líneas de neón, provistas por diversas lámparas de cátodo hueco, para valorar algunos elementos, y además, estudiar la influencia de solventes miscibles en agua con el objeto de incrementar la sensibilidad de esas especies por absorción atómica.

Aparatos y reactivos:

Se empleó el espectrofotómetro Varian Techtron, registrador y mecheros ya mencionados en capítulos anteriores. Se usaron lámparas de cátodo hueco de La, Sc, Y marca Varian Techtron y de Zr, Atomic Spectral.

Las soluciones patrón de Cr e Yb fueron de $1000 \mu\text{g/ml}$ en el metal. Para Cr se partió de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a y en el caso de Yb, de Yb_2O_3 de calidad "s.p", disolviéndolo en HCl destilado sobre cuarzo. Las soluciones de trabajo se prepararon antes de ser usadas por dilución de las soluciones patrón con agua bi-destilada sobre cuarzo y/o el solvente miscible de calidad p.a. Para Yb, a las soluciones de trabajo y blanco se añadió KCl p.a, $1000 \mu\text{g K}^+/\text{ml}$, como supresor de ionización (149).

Valoración de cromo:

Las sensibilidades informadas por Manning (285) y por Norris y West (286) en los métodos propuestos para valorar Cr usando la línea de Ne(I) a $3593,53 \overset{\circ}{\text{Å}}$ y los ámbitos de concentración dentro de los cuales puede valorarse lo, difieren en forma notable. Esa discrepancia podría atribuirse fundamentalmente a la naturaleza de la fuente de radiación ya que en ambos trabajos se usa la misma combinación de gases. Si bien Manning no informa acerca de la relación de flujos de aire/acetileno, afirma haber elegido el óptimo y es de suponer que la relación elegida e informada por Norris y West debió ser la que permitió obtener la señal máxima.

Por lo tanto, se decidió probar el comportamiento de las lámparas de La, Sc, Y y Zr sobre la absorción del cromo empleando la línea de Ne(I) antes mencionada. Para ello se obtuvieron los espectros de emisión de esas fuentes en el ámbito de la longitud de onda de $3593,53 \overset{\circ}{\text{Å}}$, operando a varias intensidades de corriente y a distintos anchos de ranura de monocromador. Se ajustó la ganancia del fotomultiplicador de tal modo que en todos los casos, el máximo de intensidad de emisión alcanzara igual valor en la escala. Se hallaron los anchos de banda de intensidad media aparente de emisión $\Delta \lambda 1/2$, siendo de - - $0,60 \pm 0,02 \overset{\circ}{\text{Å}}$ para las cuatro lámparas empleadas, cuando se trabaja a 10μ de ancho de ranura y a una intensidad de corriente de 5m A.

Se seleccionaron de la manera habitual las condiciones instrumentales para las cuales se obtuvo la mejor respuesta. Esas condiciones fueron: presión de aire, $1,12 \text{ Kg/cm}^2$; flujo total de aire, 8,9 l/min; flujo de acetileno 1,5 l/min; altura de mechero, 3mm; intensidad de corriente, 5m A y ancho de ranura - 10μ ($0,33 \overset{\circ}{\text{Å}}$).

En la Fig. 10-1 se muestra el efecto del Cr sobre la línea de emisión de Ne(I) a $3593,5 \text{ \AA}$.

La absorción producida por el Cr en el ámbito de concentraciones de 0-40 $\mu\text{g Cr/ml}$ mostró un comportamiento lineal y la sensibilidad (concentración característica) alcanzada es de 0,2 a 0,3 $\mu\text{g Cr/ml/1\%A}$, dependiendo de la lámpara. La sensibilidad calculada a partir del trabajo de Manning (285) es de 15 $\mu\text{g Cr/ml/1\%A}$ (con lámpara de cátodo hueco de Al), la informada por Norris y West (286) es de 0,1 $\mu\text{g Cr/ml/1\%A}$ (con lámpara de descarga sin electrodo de Ne) mientras que operando con una lámpara de Cr, Slavin (288) menciona una sensibilidad de 0,08 $\mu\text{g Cr/ml/1\%A}$.

Cuando se incrementa la intensidad de corriente de 5 a 25m A con las fuentes de La, Sc y Zr, la absorbancia de una dada solución no se modifica significativamente operando con un ancho de ranura de 10 ó 25 μ .

Sin embargo, con la lámpara de Y, la sensibilidad se reduce a medida que aumenta la intensidad de corriente. Cuando se trabaja con un ancho de ranura de 25 μ y a una intensidad de corriente de 25m A, la sensibilidad es de 0,6 $\mu\text{g Cr/ml/1\%A}$.

Esta disminución puede deberse al incremento significativo en el $\Delta\lambda_{1/2}$ como consecuencia de la interferencia espectral producida por la línea de Y(I) a $3592,92 \text{ \AA}$ (Fig. 10-2).

En consecuencia, podría afirmarse que toda lámpara cuyo gas de relleno sea de Ne, permitirá la valoración de Cr. Por supuesto, deberá controlarse la posible interferencia de otras líneas del cátodo, seleccionando adecuadamente la longitud de onda de operación, el ancho de ranura y la intensidad de corriente de la fuente.

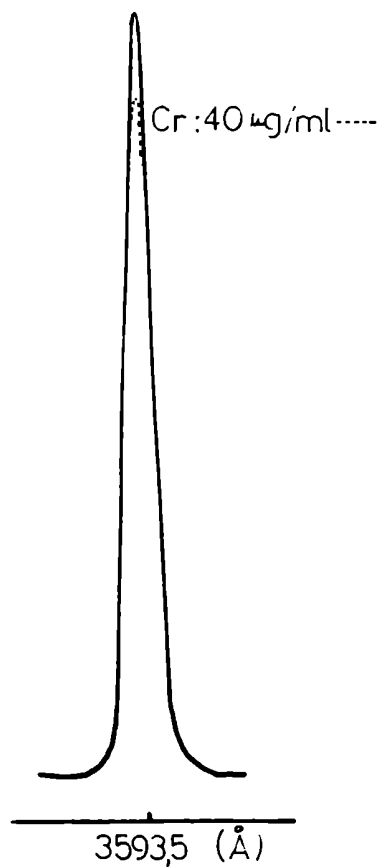


Fig.10-1: Efecto del cromo sobre la línea de emisión de Ne(I) a 3593,5 Å. Condiciones experimentales: intensidad de lámpara de circonio, 5m A; ranura 10 μ (0,33 Å); velocidad de barrido, 0,4 mm/min; p.aire, 1,12 Kg/cm²; - \emptyset C₂H₂, 1,5 l/min; altura de observación, 3 mm.

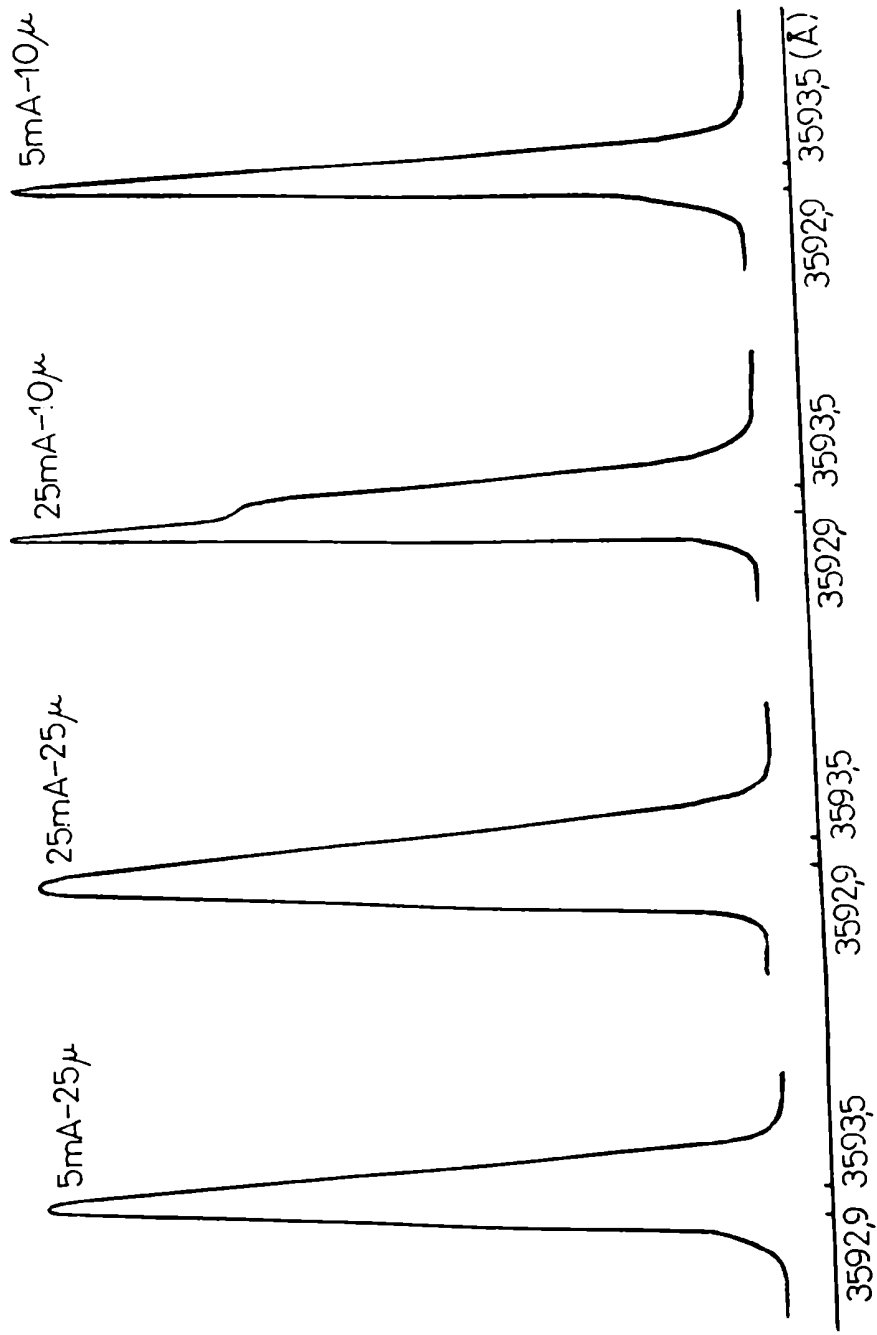


Fig.10-2: Espectros de emisión de lámpara de ytrio en el ámbito de la línea a 3593,5 Å.

Influencia de solventes miscibles en la absorción del cromo:

Varios autores han investigado la influencia de diversos solventes sobre la absorción atómica de soluciones que contienen Cr (229,289), empleando lámparas de cátodo hueco de dicho elemento.

Se estudió la influencia de distintos solventes cuando se emplea la línea de Ne(I) a $3593,53 \text{ \AA}$ con una lámpara de Sc.

La concentración de los solventes empleados fue de 80%(V/V) para metanol, etanol e isopropanol y de 50%(V/V) para acetona. Esas concentraciones se fijaron en los valores mencionados para asegurar que el Cr permanezca en solución en el ámbito de 0-100 $\mu\text{g Cr/ml}$. Por otra parte no es conveniente que la concentración de acetona supere el 50%, ya que soluciones más concentradas producen llamas inestables.

La absorción de cada solvente respecto de llama seca se indica en la Fig. 10-3. Estos resultados son opuestos a los obtenidos por otros autores (229) empleando llama de $\text{O}_2\text{-H}_2$ ó aire- H_2 . Estos autores operaron a 3479 \AA , y en esta zona del espectro, la especie HO absorbe enérgicamente, - según (26) -. Es por ese motivo que el blanco de H_2O respecto de llama seca da mayor absorción que las correspondientes a distintos solventes/mezcla. En este trabajo, como se empleó la línea a $3593,53 \text{ \AA}$, tiene mayor influencia la absorción de CN (26) y por lo tanto, el solvente que presente una absorción más elevada será aquél que aporte una mayor concentración de carbono en la llama, que, de los solventes ensayados, resulta ser la acetona.

De todos modos, al evaluar la absorción del Cr en solución de solventes mezcla, se la leyó contra la del solvente, eliminando así la influencia del blanco, excepto en lo que concierne al mayor o menor ruido de la señal.

En la Fig. 10-4 se presentan las superficies de respuesta obtenidas con

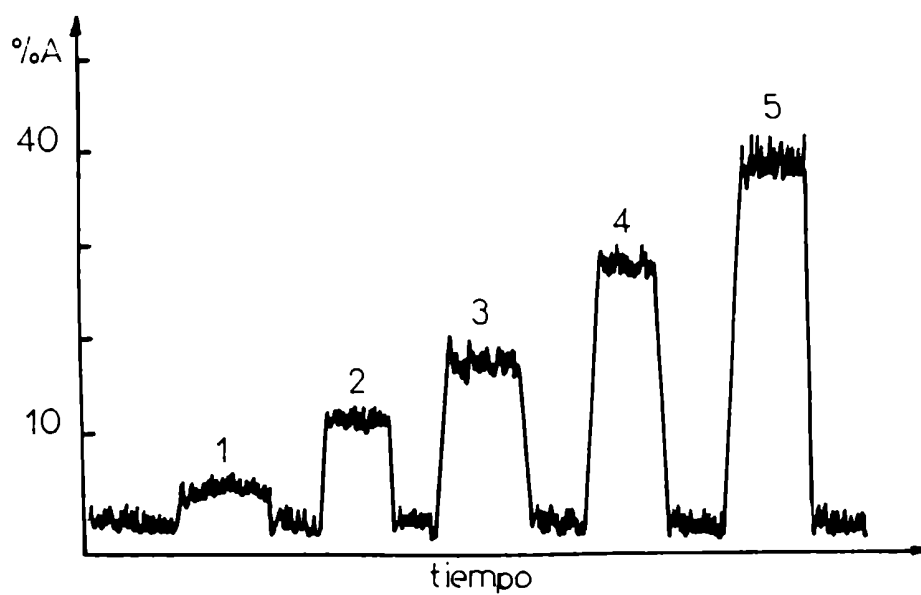


Fig.10-3: Absorción de solventes respecto de llama seca. 1, agua; 2, metanol; 3, etanol; 4, isopropanol; 5, acetona.

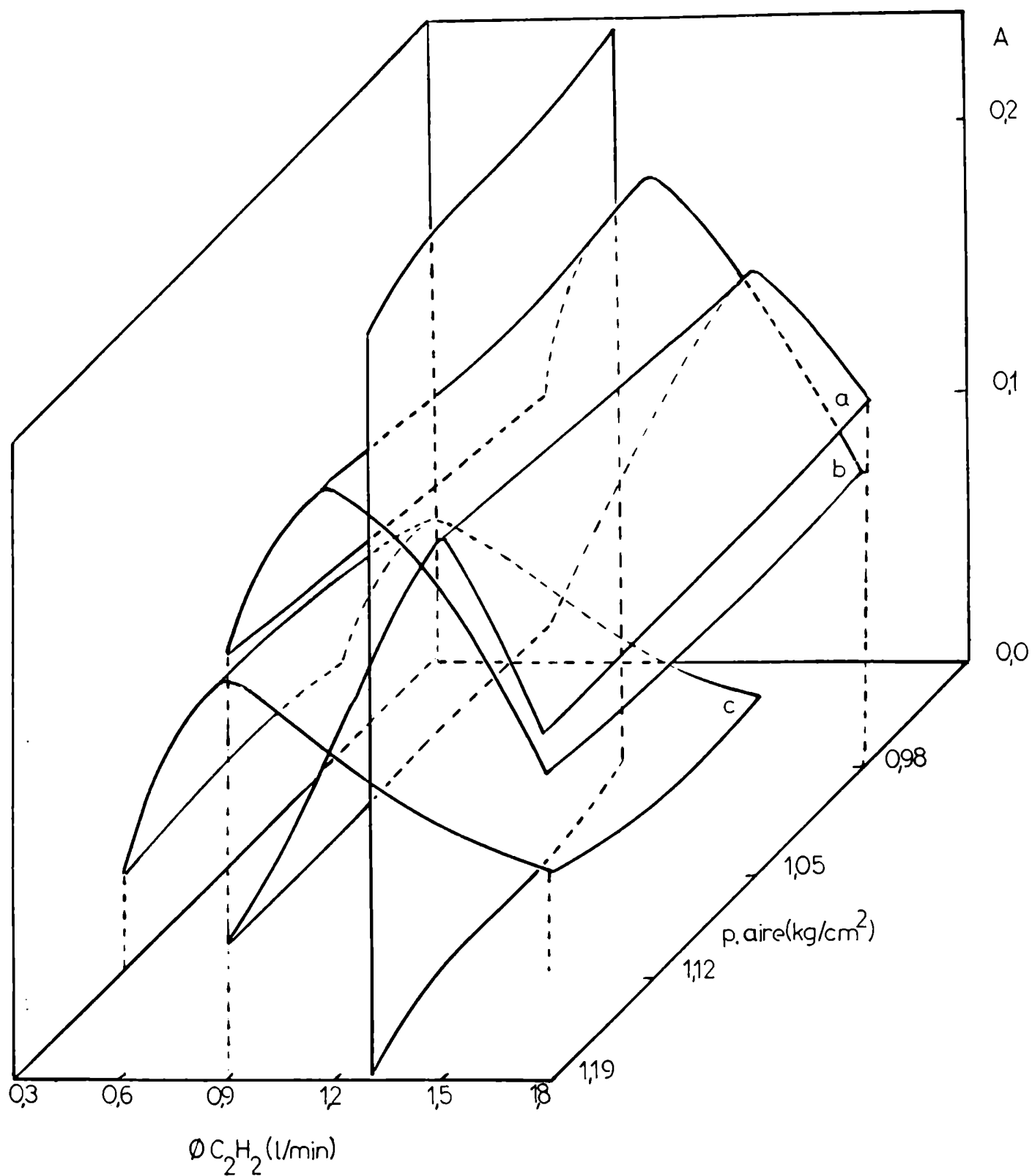


Fig.10-4: Influencia de las condiciones de llama en la absorción atómica del cromo. a, en solución acuosa; b, en solución metanólica 80%(V/V); c, en solución acetónica 50%(V/V).

soluciones de Cr, 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$, en agua, metanol-agua (80%V/V en metanol) e hidroacetónica (50%V/V). En todos los casos se observa la notable influencia del flujo de acetileno, mientras que la presión de aire no afecta sensiblemente a la señal. La superficie de respuesta correspondiente al sistema isopropanol-agua (80%V/V en el solvente orgánico) es similar a las representadas en la Fig. 10-4 y en ese caso el máximo aparece para un flujo de acetileno de 1,2 l/min.

En todos los casos, al disminuir el porcentaje de solvente, la superficie resultante tiende a la de la solución acuosa.

El entrecruzamiento de las superficies puede atribuirse a cómo influye el solvente sobre las propiedades de la llama al modificar su riqueza en combustible. En las superficies a, b y c se indican de qué modo intercepta a cada una de ellas la que corresponde a la estequiometría de la llama. Esta superficie, -prácticamente plana, se obtuvo midiendo el flujo total de aire para cada presión de ese gas, como se indicó en el capítulo VII.

Las posiciones de las crestas de las superficies de respuesta para los distintos medios solventes respecto de la superficie estequiométrica de la llama "seca" muestra cómo se afecta la estequiometría real de la llama húmeda al atomizar en ella distintos solventes.

El consumo total de solución metanólica 80% es similar al de hidroacetónica y ambos son menores al de la solución acuosa (4,4 y 6,1 ml/min respectivamente). Ese orden de velocidad de aspiración surge también teniendo en cuenta los valores de tensión superficial y viscosidad de esas soluciones (102,290,291).

En la Fig. 10-5 se muestra la influencia de la altura del mechero para una de las condiciones de la llama probada antes. Se observa en esta Fig. que a medida que la concentración de metanol aumenta en la solución aspirada se va definiendo un máximo de absorbancia hacia mayores alturas del mechero que para so-

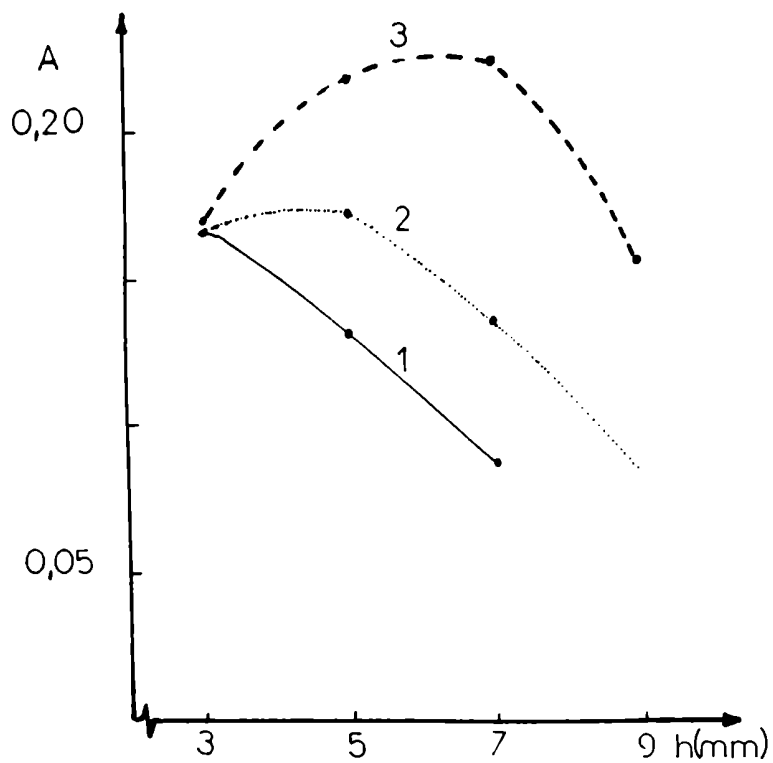


Fig.10-5: Influencia de la altura del mechero sobre la absorción atómica del cromo. Condiciones experimentales: p.aire, 1,12 Kg/cm²; \emptyset C₂H₂, 1,2 l/min; 1, solución acuosa; 2, metanol 50%; 3, metanol 80%.

lución metanólica 80%(V/V) está en 6mm aproximadamente.

Este hecho puede explicarse si se tiene presente que el metanol que llega a la llama la enriquece en combustible y según Rann y Hambly (254), la población atómica de Cr se desplaza hacia alturas superiores de la llama cuando ésta pasa de pobre a rica en combustible.

La sensibilidad lograda en las condiciones óptimas de operación para cada solvente mezcla empleado se indica en la Tabla 10-1.

TABLA 10-1

Solvente	Sensibilidad ($\mu\text{gCr/ml/1\%A}$)			
	Este trabajo (con λ Ne)	Ref. (285) (con λ Ne)	Ref. (286) (con λ Ne)	Ref. (229) (con λ Cr)
agua	0,3	15	0,1	0,008
metanol 80%	0,2	—	—	—
acetona 50%	0,4	—	—	0,005
isopropanol 50%	0,3 ⁵	—	—	—

Valoración de Yterbio:

La valoración de Yb empleando líneas de Ne no se ha encontrado mencionada en la literatura. La línea de Ne(I) a $3464,34 \text{ \AA}$ proveniente de las lámparas de cátodo hueco de La, Sc, Y y Zr se superpone significativamente con la línea de Yb(I) a $3464,36 \text{ \AA}$. Esa línea de Yb es la segunda más sensible de las utilizadas en absorción atómica para ese elemento (149).

Los espectros de emisión de esas fuentes, en la región de la línea de interés fueron obtenidos a una intensidad de corriente de 5m A y a un ancho de -

ranura de 25μ , calculando así los $\Delta\lambda$ 1/2 aparentes, siendo de $0,99 \pm 0,02 \text{ \AA}$.

Para este elemento, no se trabajó a menor ancho de ranura, dado que obliga a operar a elevadas ganancias del fotomultiplicador.

El ensanchamiento aparente del perfil de emisión cuando se pasa de 5 a 25m A con la fuente de Y ($0,99 \pm 0,02$ a $1,10 \pm 0,02$) se debe a la presencia de la línea a $3462,80 \text{ \AA}$, atribuible a Co. Sobre el particular se tratará en el próximo capítulo.

Con las lámparas de La, Sc y Zr no existen diferencias apreciables en los $\Delta\lambda$ 1/2 aparentes cuando se incrementa la intensidad de corriente debido a la ausencia de líneas que pudieran interferir espectralmente en las cercanías de la correspondiente a la de $3464,34 \text{ \AA}$.

En la Fig. 10-6 se muestra la disminución de la intensidad de emisión de una de las fuentes empleadas, debido a la absorción producida por el Yb.

En la Fig. 10-7 se observa la influencia de la intensidad de corriente de una de las fuentes sobre la absorción de Yb.

Con las lámparas ensayadas no se encontró una variación apreciable en las absorbancias al modificar la intensidad de corriente como la que se mencionó en la valoración de Cr, debido a que la diferencia entre la longitud de onda de interés y la interferente es mayor para el caso de Yb que para el de Cr (figura 10-8):

Las condiciones de llama apropiadas (elegidas de modo análogo al indicado para otros elementos) fueron: presión de N_2O , $1,12 \text{ Kg/cm}^2$; flujo de N_2O , $8,9 \text{ l/min}$; flujo de C_2H_2 , $4,0 \text{ l/min}$ y altura de observación, 6 mm .

El ámbito de concentración útil y la sensibilidad lograda con estas lámparas fueron similares, obteniendo respuesta lineal (coeficiente de correlación de $0,999$) hasta $100\mu\text{g Yb/ml}$, que fue la máxima concentración ensayada y -

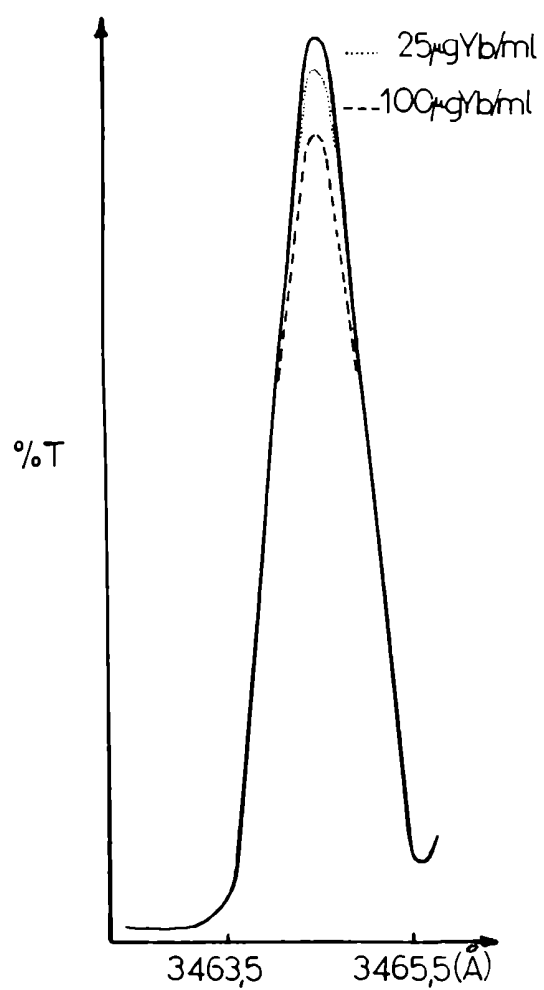


Fig.10-6: Efecto del yterbio sobre la línea de emisión de Ne(I) a 3464,34 Å proveniente de la lámpara de circonio.

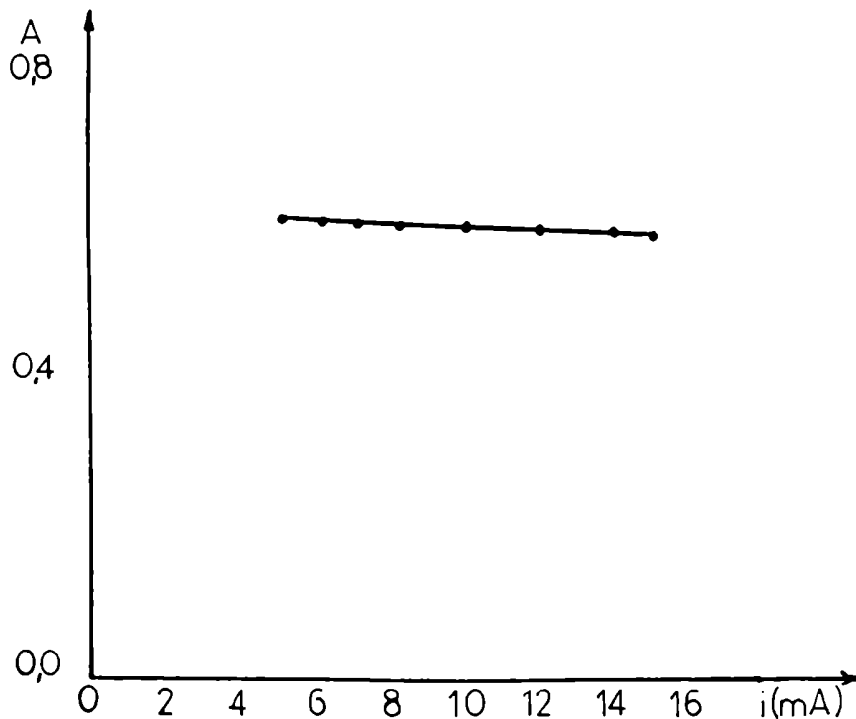


Fig.10-7: Influencia de la intensidad de corriente de la lámpara de Zr sobre la absorción de Yb. Ranura, 25 μ. 100 μg Yb/ml.

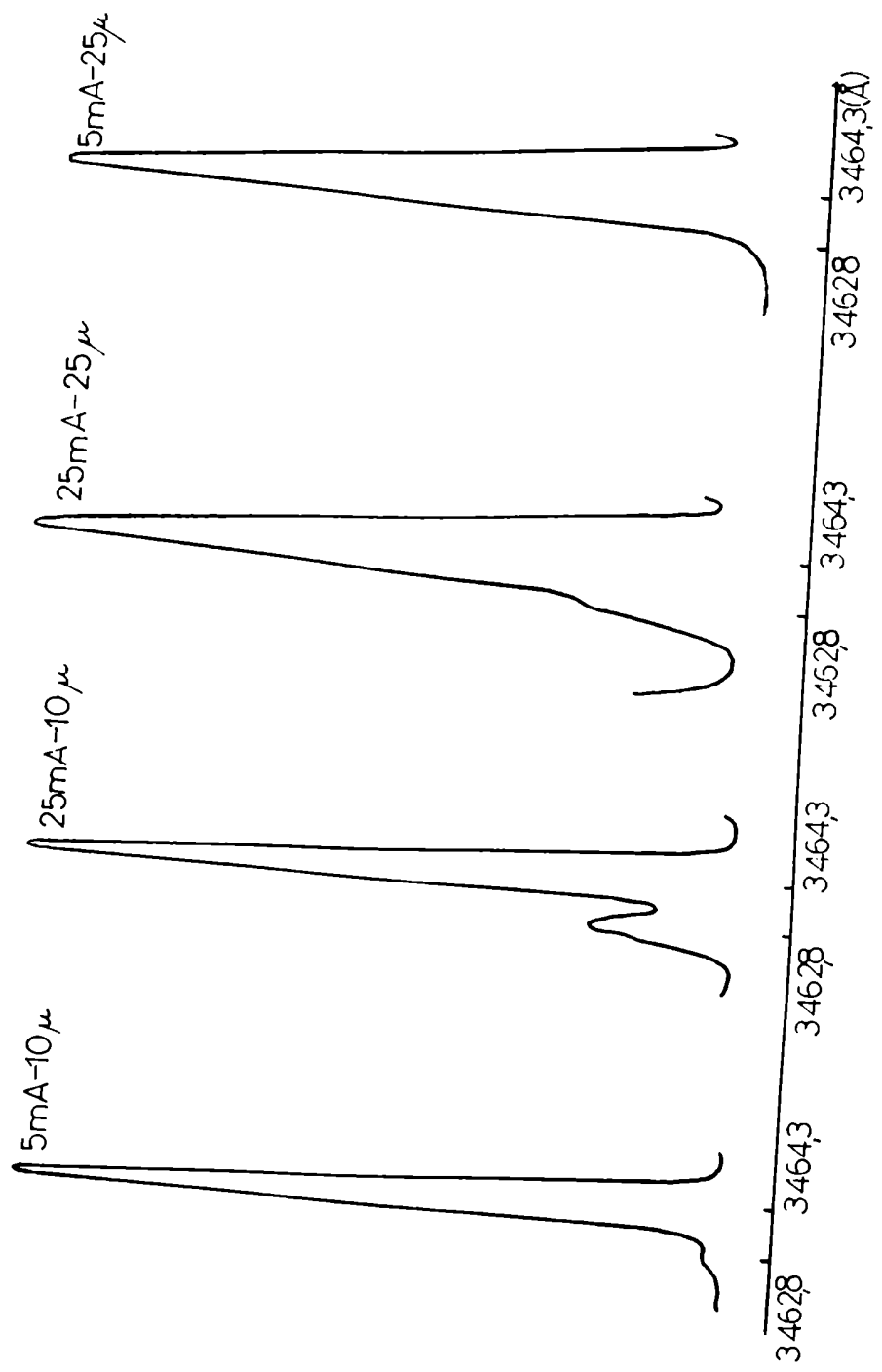


Fig.10-8: Espectros de emisi3n de l3mpara de ytrio en el 3mbito de la l3nea a 3464,34 \AA .

la sensibilidad de $0,6 \mu\text{g Yb/ml/1\%A}$, operando con expansión de escala X 10. Amos y Willis (149) informan una sensibilidad de $0,8 \mu\text{g Yb/ml/1\%A}$ sin el empleo de supresor de ionización y no especifican si utilizan expansión de escala.

Influencia de solventes miscibles en la valoración de Yterbio:

Varios investigadores estudiaron la influencia de los solventes orgánicos miscibles en agua sobre la absorción atómica de algunos lantánidos. Jaworowski y col.(292) no consideran al Yb en su investigación. Ooghe y col.(293) si bien incluyen al Yb, prueban la influencia del porcentaje de metanol sobre la absorción de ese elemento, trabajando sólo a una relación de $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ y Sen y Gupta (294) valoran lantánidos operando a la longitud de onda de $3988,0 \text{ \AA}$ para Yb en medio etanólico.

En este trabajo se emplearon soluciones de $20 \mu\text{g Yb/ml}$ cuyo contenido en metanol o etanol fue del 80%(V/V) y las soluciones hidroacetónicas fueron 50%(V/V). Estos porcentajes de solventes fueron fijados por las razones mencionadas para el caso del Cr. Se utilizó la línea de Ne(I) $3464,34 \text{ \AA}$ proveniente de una lámpara de cátodo hueco de Sc.

Se obtuvieron las relaciones de absorbancia (A en el solvente/A en solución acuosa) para distintas relaciones de combustible a comburente (Tabla 10-2)

Los incrementos observados son muy significativos ya que por otra parte los consumos de solución acuosa, hidroacetónica 50%, hidrometanólica 80% e hidroetanólica ^{80%} son de 6,60; $4,80$ y $3,92$ ^{4,78} ml/min respectivamente cuando la presión de N_2O es de $1,12 \text{ Kg/cm}^2$ y el flujo de C_2H_2 de $4,0 \text{ l/min}$, conservándose esta relación para las distintas condiciones de llama.

Además se investigó la influencia de la altura del mechero (Tabla 10-3).

De las Tablas 10-2 y 10-3 surge que, mientras la altura del mechero influye muy ligeramente en la absorción, la composición de la llama lo hace en for-

ma algo más acentuada.

Las condiciones de operación recomendables resultan entonces de las superficies de respuesta obtenidas en función de valores de absorbancia con los cuales se calcularon las relaciones que figuran en la Tabla (10-2).

TABLA 10-2

Relaciones de absorbancias para distintas condiciones de llama

Solvente	$A_{\text{solvente}} / A_{\text{acuoso}}$								
	Presión N_2O (Kg/cm^2)								
	0,98			1,05			1,12		
	Flujo C_2H_2 (l/min)								
	3,6	4,0	4,4	3,6	4,0	4,4	3,6	4,0	4,4
metanol 80%	2,13	1,50	1,97	1,60	1,60	1,46	1,71	1,44	1,38
etanol 80%	1,74	1,28	1,62	1,31	1,15	1,18	1,45	1,31	1,18
acetona 50%	1,35	0,98	1,30	0,97	1,16	1,08	1,25	1,20	0,97

Las lecturas de absorbancia se obtuvieron a 6 mm por encima de la boca del mechero.

TABLA 10-3

Relaciones de absorbancias a distintas alturas de mechero

Solvente	$A_{\text{solvente}} / A_{\text{acuoso}}$		
	3 mm	9 mm	11 mm
metanol 80%	1,45	1,45	1,43
etanol 80%	1,23	1,27	1,22
acetona 50%	0,94	1,17	1,00

Condiciones de llama: presión de óxido nitroso: $1,12 \text{ Kg/cm}^2$; ϕ acetileno: 4 l/min.

Esas superficies demuestran la interdependencia de los flujos de combu-
rente y combustible ya que la máxima respuesta para cada solvente ensayado se ob-
tiene para una condición particular de la llama (Tabla 10-4).

TABLA 10-4

Condiciones de llama óptimas para la valoración
de Yterbio en distintos solventes

Solvente	\varnothing N ₂ O (l/min)	\varnothing C ₂ H ₂ (l/min)	$\frac{\varnothing \text{ N}_2\text{O}}{\varnothing \text{ C}_2\text{H}_2}$	Absorbancia
Agua	8,9	4,4	2,02	0,144
Metanol 80%(V/V)	8,9	3,6	2,47	0,215
Etanol 80%(V/V)	8,9	3,6	2,47	0,183
Acetona 50%(V/V)	8,9	4,0	2,23	0,165

Condiciones experimentales: Intensidad de lámpara, 5m A; ancho de ranura, 25 μ ; altura de mechero, 6 mm; concentración de Yterbio, 20 μ g Yb/ml.

Obviamente, las condiciones de la llama y las propiedades de los solven-
tes son factores interdependientes que influyen en la etapa de atomización como
se indicó en los capítulos IV y V.

De acuerdo a la Tabla (10-4), el sistema metanol-H₂O es el que permite
alcanzar mayor sensibilidad, siendo la concentración característica de - - -
0,4 μ g Yb/ml/1%A, operando con expansión de escala X 10. Este valor es sólo li-
geramente superior a los logrados con lámparas de cátodo hueco de Yb usando otras
líneas más sensibles de ese elemento. Van Loon y col.(295) usan la línea de -
Yb(I) 3988,0 Å e informan una sensibilidad de 0,3 μ g/ml/1%A, mientras que Ooghe
y col.(293) y Sen y Gupta (294) operando con esa misma línea obtienen una sensi-

bilidad de 0,09 y 0,07 $\mu\text{g Yb/ml/1\%A}$, respectivamente.

Influencia de otras especies sobre la absorción del Yterbio:

Se estudió la influencia de Sc, Y, La, Dy, Sm y Gd sobre la absorción atómica del Yb en solución metanólica 80%(V/V) en las condiciones instrumentales óptimas antes halladas.

Las soluciones de Yb(10 $\mu\text{g Yb/ml}$) conteniendo 40 $\mu\text{g/ml}$ de Dy, Sm y Gd, como así también las ensayadas en presencia de 100 $\mu\text{g/ml}$ de Sc, Y y La no modifican significativamente la señal respecto de la de solución metanólica de Yb libre de esas especies.

Esos resultados fueron hallados operando con las cuatro lámparas que se emplearon en este capítulo.

CAPITULO XI

UTILIZACION DE LINEAS PROVENIENTES DE IMPUREZAS PRESENTES

EN LAMPARAS DE CATODO HUECO MONO-ELEMENTO

Al analizar los espectros de emisión de lámparas de escandio, ytrio y circonio, en el ámbito de longitudes de onda desde 2300 a 6000 Å, surge que, además de las líneas propias del metal-escandio, ytrio o circonio y de las del gas de relleno - neón -, aparecen otras líneas atribuibles a metales contenidos en el material catódico.

Se halló que la lámpara de escandio contiene plata y lantano; la de ytrio posee cobalto y en la fuente de circonio esta presente cobre.

Se trató de establecer la utilidad de las líneas de esas impurezas para la valoración de plata, lantano, cobalto y cobre.

Aparatos y reactivos:

Se operó con el espectrofotómetro Varian Techtron AA5R, utilizando llama de aire - C_2H_2 para Ag, Co y Cu y de $N_2O - C_2H_2$ para valorar La. Las lámparas de cátodo hueco empleadas fueron las de Sc, Y, La y Zr, ya mencionadas.

Las soluciones patrón de Ag, Co y Cu se prepararon a partir del correspondiente metal de calidad p.a disolviéndolos en HNO_3 p.a. Para La se partió del óxido, de calidad "s.p", y se disolvió en HCl 1:1 destilado sobre cuarzo. Cuando se utilizaron solventes orgánicos, ellos fueron de calidad p.a.

Valoración de plata:

El espectro de emisión de la lámpara de Sc en la región en la que aparecen algunas líneas de Ag(I) se presenta en la Fig. 11-1. En la Tabla 11-1 se

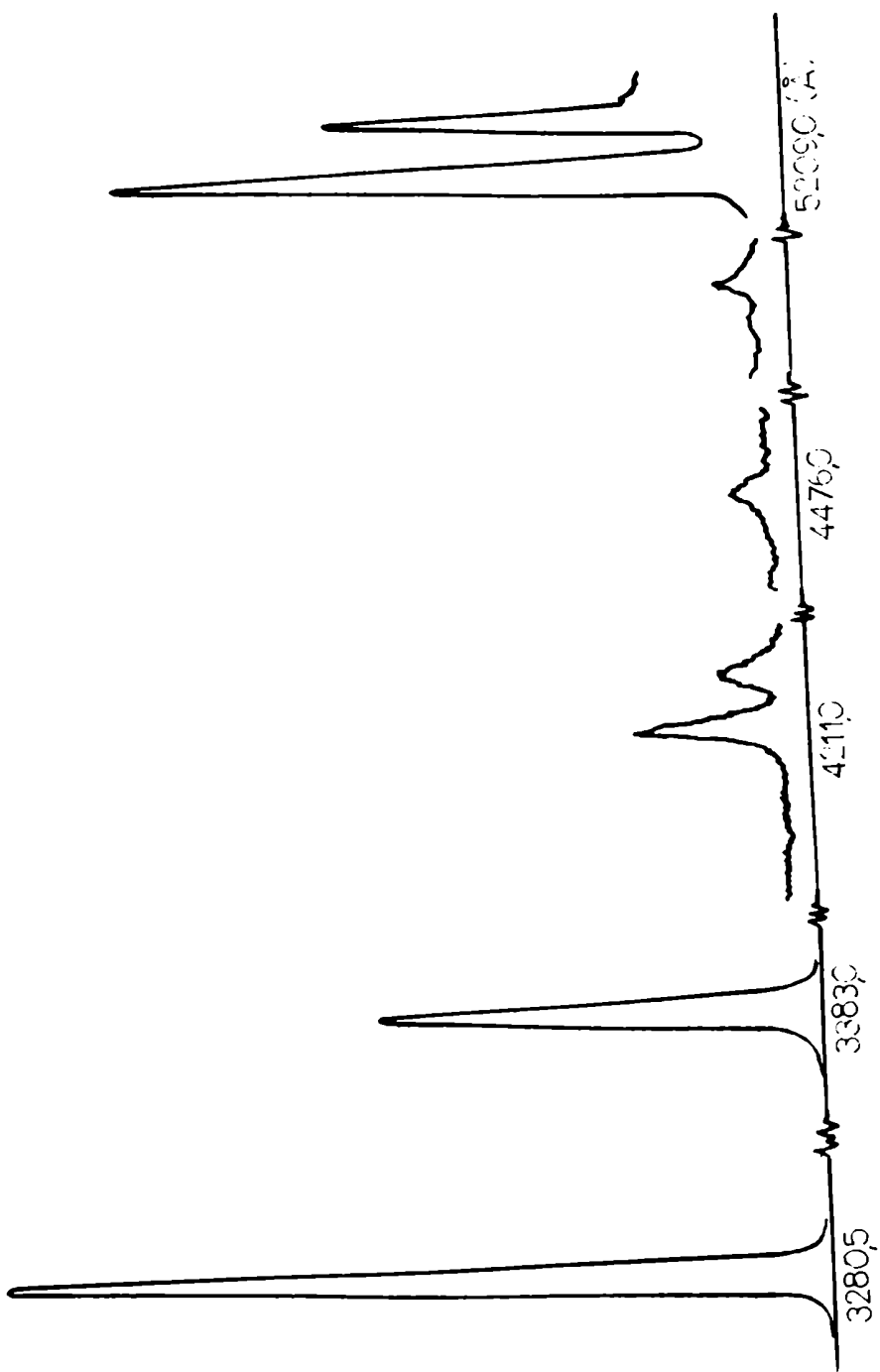


Fig.11-1: Espectro de emisión de la lámpara de escandio en regiones características de plata.

indican para cada línea de aquella Fig., sus características y las ganancias con las que se operó.

TABLA 11-1

Características de algunas líneas de plata (a)

Longitud de onda (Å)	Energía de excitación (cm^{-1})	$\frac{g}{A}$ 10/seg	gf	ganancia (u.a)
3280,68	0 - 30473	3,3	0,53	4
3382,89	0 - 29552	1,3	0,23	4
4210,94	3 0473 - 54214	2,6	0,68	19
4476,08	29552 - 51887	1,1	0,34	20
4668,48	30473 - 51887	1,4	0,46	20
5209,07	29552 - 48744	15	6,1	20

(a) según Ref. 220, pág. 3

La presencia de las seis líneas confirma la existencia de plata como impureza.

Varios autores (140,249), al emplear lámparas de cátodo hueco de Ag, hallaron que las líneas útiles para valorar a ese elemento son las de 3280,68 Å y 3382,89 Å. Se observa en la Tabla 11-1 que ambas resultan de transiciones - que involucran al nivel fundamental. Para valorar Ag se empleó la línea de - - 3280,68 Å. Las condiciones de llama son las que indicaron en la Tabla 9-2, la intensidad de corriente de 5m A y el ancho de ranura de 10μ .

La curva de calibración muestra respuesta lineal hasta por lo menos $10 \mu\text{g Ag/ml}$ y la sensibilidad lograda en solución acuosa fue de $0,05 \mu\text{gAg/ml} / 1\%A$, trabajando sin expansión de escala. Estos resultados son concordantes -

con los informados por otros autores (140,297) quienes emplearon lámparas de Ag.

Influencia de solventes miscibles en la valoración de plata:

Se comparó la absorción de una solución acuosa de $1\mu\text{g Ag/ml}$ con la de soluciones de igual concentración en el elemento, pero conteniendo solventes orgánicos miscibles en agua (50%V/V) tales como: metanol, etanol, n-propanol, isopropanol y acetona, en las condiciones antes mencionadas (Tabla 11-2).

TABLA 11-2

Solvente	Consumo de solución (ml/min)	$A_{\text{solvente}} / A_{\text{acuosa}}$			
		11 mm	13 mm	15 mm	17 mm
Agua (a)	8,2	1,00	1,00	1,00	1,00
Metanol 50%	5,6	1,07	1,08	1,04	1,04
Etanol 50%	4,8	0,84	0,92	0,92	0,92
n-propanol 50%	4,5	1,00	1,00	1,00	1,00
Isopropanol 50%	4,2	0,80	0,87	0,84	0,86
Acetona 50%	5,8	1,27	1,51	1,43	1,37

(a) Las absorbancias de la solución acuosa a 11; 13; 15 y 17 mm fueron 0,081; - 0,079; 0,075 y 0,073, respectivamente.

Surge de esta Tabla que la absorbancia en solución hidroacetónica de Ag es siempre mayor que en solución acuosa siendo máxima la exaltación cuando - las lecturas se obtienen a 13 mm por encima de la boca del mechero. No se encontró mejoramiento en la señal por el uso de isopropanol, tal como el logrado por otros autores (297,298), debido probablemente a que las llamas utilizadas por - ellos son de menor temperatura. A pesar de que el consumo de muestra en solven - te orgánico sea menor que en solución acuosa, la vaporización y atomización más

eficientes hace que exista compensación de efectos en los casos que se usa metanol y n-propanol o bien que aquellas mayores eficiencias alcancen a superar el menor consumo de solución como ocurre si se usa acetona.

La sensibilidad obtenida en solución acetónica 50% es de 0,03 ~~µg~~Ag/ml/
/1%A al operar sin expansión de escala.

Valoración de lantano:

El espectro de emisión proveniente de la lámpara de Sc empleada presentó líneas que podían ser atribuidas a La. Se comparó dicho espectro con el obtenido con una lámpara de La, dado el comportamiento aparentemente anómalo, en cuanto a las intensidades obtenidas con algunas líneas de la fuente de Sc (Tabla 11-3).

TABLA 11-3

Características de algunas líneas de lantano

Longitud de onda de operación(+0,5Å)	Línea de emisión de la lámpara (Å)	Intensidad de línea con lámpara de		Nivel de energía cm ⁻¹ (b)	gA ⁸ 10/seg(b)	g.f. (b)
		Sc(a)	La(a)			
3574,5	La(I) 3574,43	I	I	0-27969	2,6	0,49
3649,5	La(I) 3649,53	MD	D	0-27393	0,88	0,18
3927,5	La(I) 3927,56	MD	D	0-25454	0,80	0,18
4037,0	La(I) 4037,21	MD	D	0-24763	0,48	0,12
5501,5	La(I) 5501,34	MD	I	0-18172	0,32	0,15

(a) Intensidad de las líneas de emisión obtenidas con intensidad de corriente de 20m A. I: intensidad mayor de 60%T; D(débil):intensidad entre 10 y 60%T; MD(muy débil): menor de 10%T.

(b) según Ref. 220, pág. 168-170.

Sorprendió que la línea a 5501,34 Å emitida por la lámpara de Sc fuese muy débil mientras es intensa al usar lámpara de La.

Mossotti y Fassel (299) y Amos y Willis (149) informan algunas líneas de utilidad analítica para La y consideran a la línea a $3574,43 \text{ \AA}$ como la más intensa, sin hacer mención alguna de la línea de $5501,34 \text{ \AA}$. Manning (158) incluye esa línea y concluye que a $5501,34 \text{ \AA}$ la sensibilidad lograda es mayor que a $3574,43 \text{ \AA}$.

Se midió la variación de las intensidades de las líneas a $3574,43 \text{ \AA}$ y a $5501,34 \text{ \AA}$ con la intensidad de corriente de alimentación en lámpara de La y en la de Sc (Fig.11-2). Las intensidades absolutas de las líneas están referidas a una misma ganancia del fotomultiplicador.

Si se tiene en cuenta la mayor probabilidad de la transición correspondiente a la línea a $3574,43 \text{ \AA}$ respecto de la de $5501,34 \text{ \AA}$, podría afirmarse que la primera estará más afectada por el proceso de autoabsorción. Como, en ausencia de ese proceso, la intensidad de emisión es directamente proporcional a la intensidad de corriente de alimentación de la lámpara, si se representan las diferencias de intensidades, $\Delta I = I_{3574,5} - I_{5501,5}$ se debería tener una respuesta lineal con la intensidad de corriente.

Efectivamente, en la Fig.11-3 se observa el comportamiento diferencial de las dos líneas en las dos fuentes que confirma que en la lámpara de Sc no se produce autoabsorción en ninguna de las dos líneas, contrariamente a lo que aparentemente ocurre en la lámpara de La, dada la mayor población atómica que se produce en su seno.

Las condiciones instrumentales seleccionadas de la manera habitual, empleando la lámpara de La y la de Sc fueron: longitud de onda, $3574,5 \text{ \AA}$; ancho de banda espectral, $0,33 \text{ \AA}$; intensidad de lámpara, 10 mA ; presión de N_2O , $1,05 \text{ Kg/cm}^2$; flujo de N_2O , $8,0 \text{ l/min}$; flujo de C_2H_2 , $4,4 \text{ l/min}$; altura de observación, 11 mm y expansión de escala, $\times 10$. Se emplearon soluciones metanólicas $40\%(V/V)$ (300), -

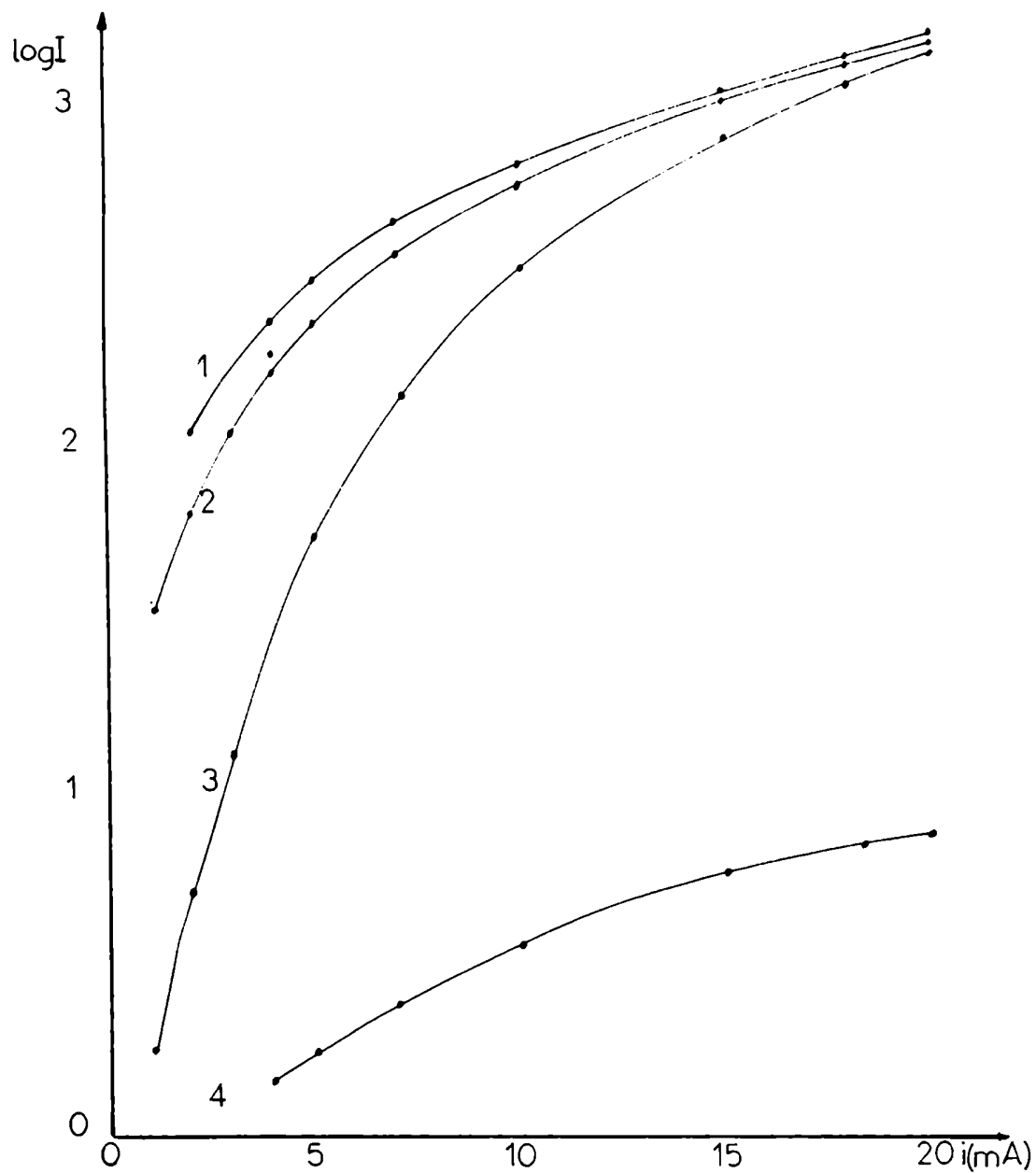


Fig.11-2; Influencia de la intensidad de corriente de alimentación de las lámparas de La y Sc sobre la intensidad de emisión de las líneas a - 3574,43 Å y a 5501,34 Å. Lámpara Sc: 1(3574,5 Å); 4(5501,5 Å). Lámpara La: 2(3574,5 Å); 3(5501,5 Å).

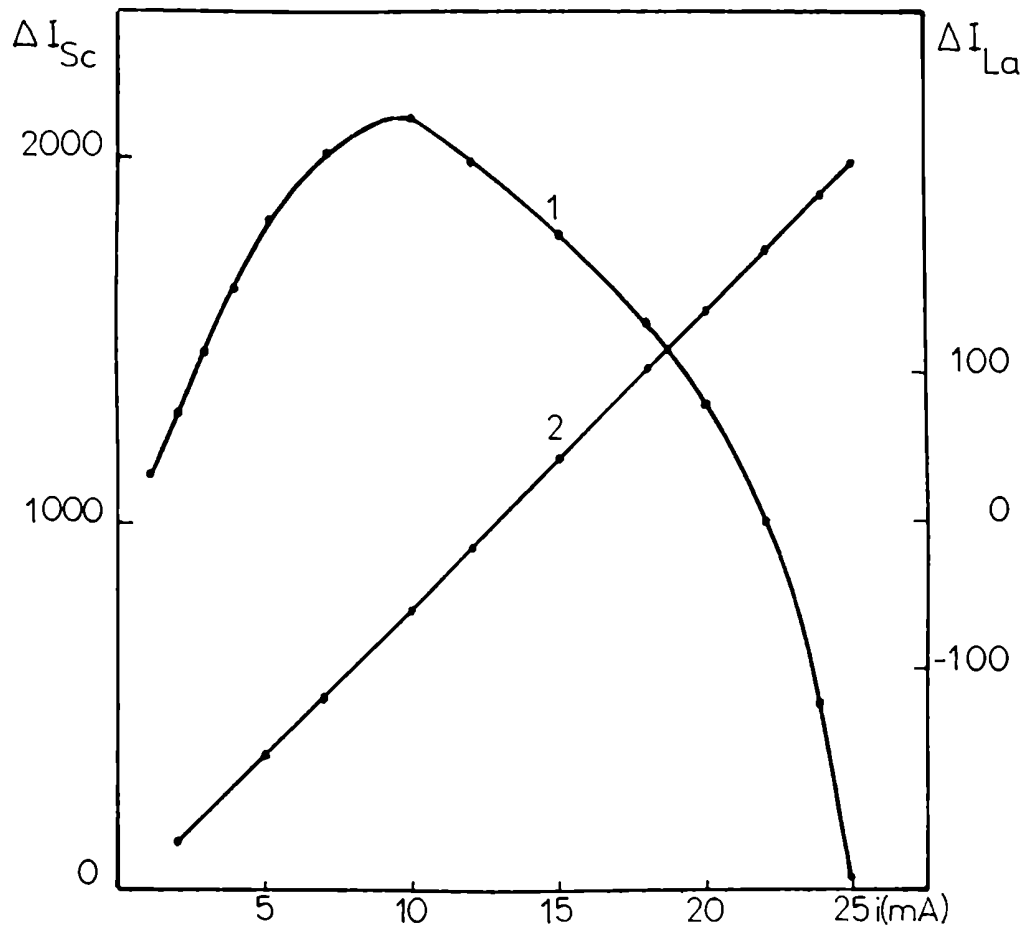


Fig.11-3: Diferencias de intensidades de emisión ($\Delta I = I_{3574,5} - I_{5501,5}$) al variar la intensidad de corriente en lámpara de La (curva 1) y Sc (curva 2).

conteniendo KCl 0,2 M como supresor de ionización (301).

La sensibilidad lograda con lámpara de Sc es de 200 μg La/ml/1%A y la obtenida con la fuente de La de 100 μg La/ml/1%A.

Valoración de cobalto:

En el capítulo X, al utilizar la línea de Ne(I) a 3464,34 Å para valorar Yb se informó que operando a intensidades de corriente de alimentación elevadas con la fuente de Ytrio, se modifica el perfil de emisión de esa línea de Ne debido a la presencia de la línea a 3462,80 Å. Esa línea se atribuyó a la presencia potencial de Co que podría estar impurificando al cátodo de Ytrio.

Para confirmar esa hipótesis se obtuvo el espectro de emisión de la lámpara de Ytrio en el ámbito de longitudes de onda de algunas de las líneas propias de cobalto.

En la Tabla 11-4 se muestran las intensidades de emisión de esas líneas, normalizadas para una ganancia del fotomultiplicador de 12 u.a, operando con intensidad de corriente de 15m A, ancho de banda espectral de 0,83 Å y sin expansión de escala.

Puede observarse en dicha Tabla que las líneas de emisión de Co más útiles en absorción atómica no fueron detectadas, aún operando a la mayor ganancia del fotomultiplicador. Esto puede ser probablemente atribuido a que esas líneas involucran transiciones de mayor energía respecto de las otras encontradas. Además, en esa región (2400-2600 Å), la sensibilidad del fotomultiplicador empleado es más baja que a longonda de líneas (algunas de las cuales son útiles tanto en emisión como en absorción) que presentan probabilidades de transición apreciables, pero de menor energía.

De las líneas de Co (a 3044,0; 3453,5 y 3465,8 Å) usadas en absorción atómica, sólo con la correspondiente a 3044,0 Å se produjo una significativa ab

sorción empleando soluciones acuosas de Co, operando con una llama oxidante de aire - C_2H_2 .

TABLA 11-4

Características de algunas líneas de cobalto

Longitud de onda (Å)	Nivel de energía (cm^{-1})(a)	ggA 10/seg (c)	g.f (a)	Orden de sensibilidad		Intensidad de emisión
				en absorción (b)	en emisión (e)	
2407,2	0-41529	25	2,2	1°(Ref.302/5)		0
2424,9	0-41226	22	1,9	2°(Ref.302/4)		0
2521,4	0-39649	20	1,9	3°(Ref.302/4)		0
3044,0	0-32842	3,1	0,44	2°(Ref.305)		55
3405,1	3483-32842	15	2,7		2°(Ref.26)	52
3412,6	0-29295	1,1	0,20	5°(Ref.304)	4°(Ref.26)	279
3453,5	3483-32431	26	4,6	5°(Ref.302/3)	1°(Ref.26)	854
3462,8	5076-33946	9,7	1,8			(d)
3465,8	0-28845	2,3	0,42	3°(Ref.305) 6°(Ref.304)		597
3526,8	0-28346	2,6	0,48	4°(Ref.302/4)	1°(Ref.26)	24
3873,1	3483-29295	2,2	0,50		3°(Ref.26)	161
3881,9	4690-30444	0,43	0,098			107
4118,8	8461-32733	3,1	0,79			44
4121,3	7442-31700	3,7	0,93			13

(a): según Ref. 220, pág. 48-55.

(b): en llama aire - C_2H_2 .

(c): en llama O_2-H_2 .

(d): solapamiento con línea de Ne(I) a 3464,34 Å.

Con las restantes, no se observó señal de absorción ni aún empleando - soluciones de 500 $\mu\text{g Co/ml}$.

Varios autores (296,305) hallaron que a 3044,0 Å, la sensibilidad del Co es mayor que con las otras dos antes mencionadas.

Harrison (296) encontró, que de las líneas más sensibles para ese metal, la de 3044,0 Å es la única para la cual la curva de calibración es lineal (hasta 100 $\mu\text{g Co/ml}$, que fue la máxima concentración que ensayó, usando una lámpara de cátodo hueco de Co).

Con esta fuente de Ytrio, operando con un ancho de banda espectral de 0,83 Å en una llama oxidante aire- C_2H_2 , a una intensidad de corriente de 10m A y con expansión de escala X 10, se logró una sensibilidad de 9 $\mu\text{gCo/ml/1\%A}$.

La curva de calibración fue lineal hasta 200 $\mu\text{g Co/ml}$.

Valoración de cobre:

El espectro de emisión de la lámpara de Zr correspondiente a las regiones útiles para valorar Cu se presenta en la Fig. 11-4.

En ella se observa que, tal como ocurre en una lámpara de Cu, la línea a 3247,54 Å es más intensa que la de 3273,96 Å (capítulo VII). Además, al emplear la fuente de circonio, la línea de Cu(I) 3273,96 Å está afectada por la presencia de la de Zr(II) 3273,05 Å que es más intensa que la de interés por su mayor probabilidad de transición (220).

El efecto de la línea de Zr(II) sobre la señal producida por el Cu(I) a 3273,96 Å se pone de manifiesto cuando se estudia la influencia de la intensidad de la lámpara a dos anchos de ranura del monocromador (Fig. 11-5).

Cuando se trabaja con la lámpara de Zr a 3247,54 Å, las absorbancias leídas para soluciones de Cu de distinta concentración son similares a las obte-

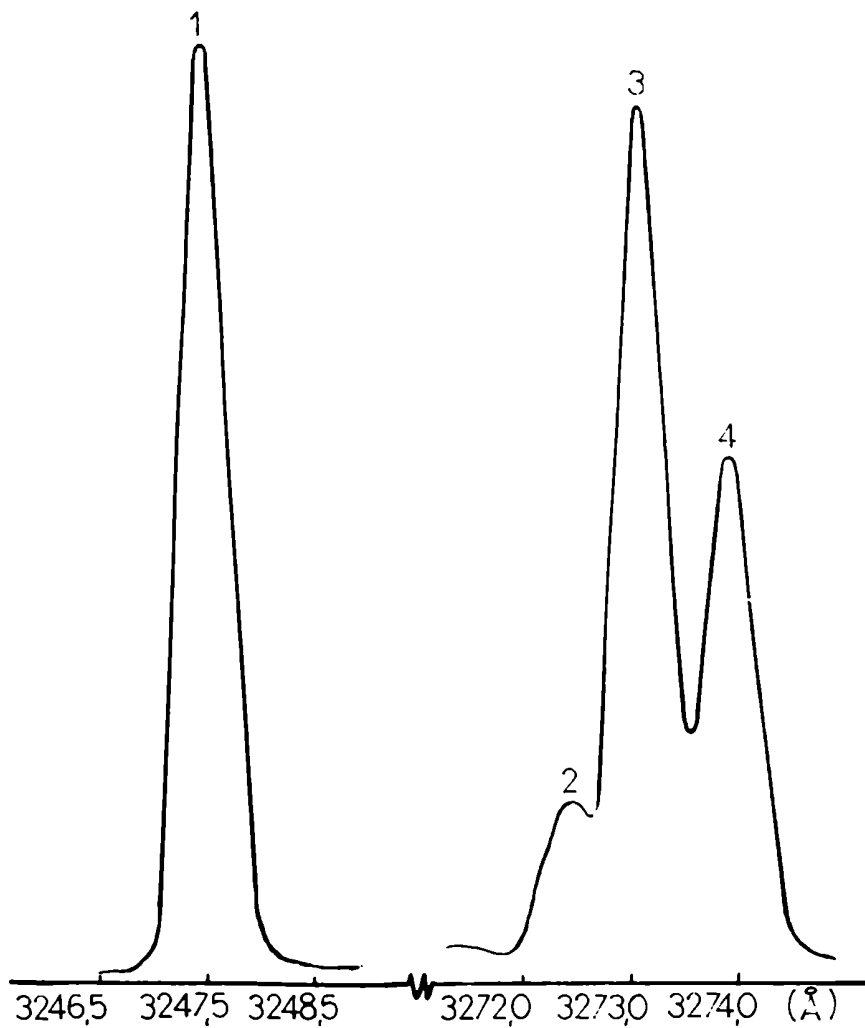


Fig.11-4: Espectro de emisión de lámpara de circonio, en las regiones útiles para valorar cobre. 1: Cu(I) 3247,54 Å; 2: Zr(II) 3272,72 Å; 3: Zr(II) 3273,05 Å; 4: Cu(I) 3273,96 Å.

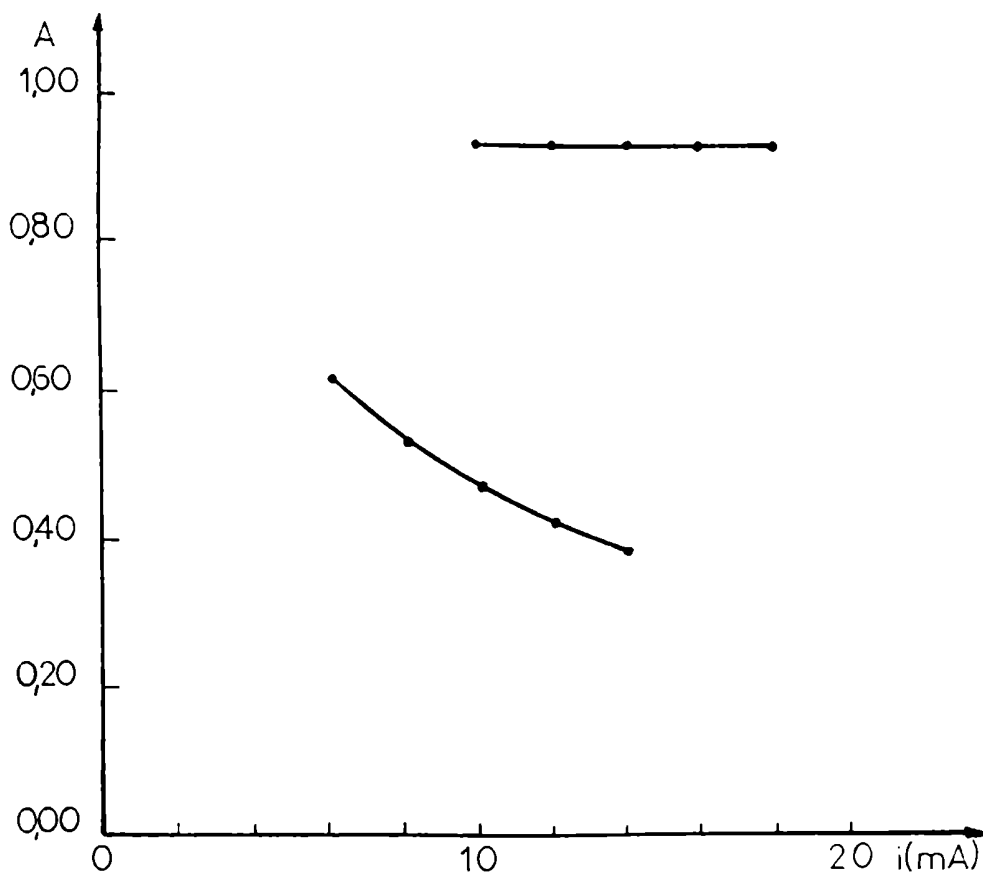


Fig.11-5: Influencia de la intensidad de corriente de la lámpara de circonio sobre la absorción de cobre. Ancho de banda espectral: 0,83 Å (curva inferior) y 0,33 Å (curva superior) concentración de cobre, 100 $\mu\text{gCu/ml}$.

nidas con la fuente de Cu, siendo la sensibilidad analítica de $0,012 \mu\text{gCu/ml/1\%A}$ y el límite de detección de $0,010 \mu\text{gCu/ml}$ al operar con expansión de escala $\times 10$. Esos valores son sólo ligeramente superiores a los que se indicaron en la Tabla 7-2.

RESUMEN

El presente trabajo tuvo por objeto la valoración de algunas especies por espectrometría de absorción atómica.

En él se presenta un resumen de los antecedentes históricos, los fundamentos del método, las fuentes de radiación que pueden ser empleadas, los procesos de atomización, los alcances y limitaciones del método y la evolución del correspondiente instrumental.

Se describe la metodología aconsejada para la **evaluación** de las diferentes variables que influyen en la valoración de elementos, utilizando como ejemplo el comportamiento del cobre en solución acuosa.

Se evalúa la influencia de algunos compuestos nitrogenados, no mencionados en la literatura, para tratar de mejorar el alcance del método para la valoración de circonio. Se encontró que las señales del circonio obtenidas con soluciones acuosas que contengan etilendiamina o piperazina se incrementan en un 80 y 90% respectivamente, intentándose interpretar el comportamiento diferencial de los compuestos nitrogenados.

Se explora la posibilidad de valoración indirecta de bases nitrogenadas. En el caso de piperazina, la sensibilidad alcanzada es de $7 \mu\text{g/ml/1\%A}$.

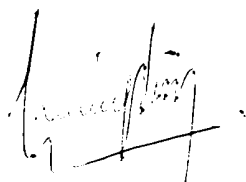
Se establecen las propiedades que debe reunir una fuente mono-elemento para que sea potencialmente utilizable como multi-elemento. Del análisis de los espectros de emisión de diversas lámparas, surgió que ciertas líneas propias de cada una de ellas y cuya utilidad no fue informada previamente por otros autores, se superponen significativamente con las de absorción de otros elementos y permiten efectuar la valoración de éstos. Así, con la línea de Ne(I) a $3464,34 \text{ \AA}$ se pudo valorar Yterbio, obteniendo una sensibilidad de $0,7 \mu\text{gYb/ml/1\%A}$ en solución acuosa y de $0,4 \mu\text{gYb/ml/1\%a}$ en solución hidrometanólica (80%V/V en meta-

no). Con el empleo de líneas de Zr(II) se valoró hierro, plata, aluminio y manganeso, lográndose una sensibilidad (concentración característica) en solución acuosa de 0,2; 0,3; 0,1 y 0,1 $\mu\text{g/ml/1\%A}$, respectivamente.

Se encontró además que la fuente de cátodo hueco de escandio posee plata y lantano como impurezas, alcanzándose, en el caso de la plata, una sensibilidad de 0,03 $\mu\text{gAg/ml}$ en solución hidroacetónica 50%(V/V) y para lantano de - - 200 $\mu\text{gLa/ml/1\%A}$ en solución hidrometanólica (40% V/V en metanol). En la lámpara de Ytrio se halló la presencia de cobalto para el que se obtuvo una sensibilidad de 9 $\mu\text{gCo/ml/1\%A}$. Operando con la fuente de circonio se evidenció la existencia de cobre, pudiéndose valorar este elemento con una sensibilidad de 0,012 $\mu\text{gCu/ml/1\%A}$, este valor resultó ligeramente superior al obtenido con una lámpara de cátodo hueco de cobre.

También se estudió el comportamiento de las líneas de Ne(I) a 3593,53 \AA y a 3464,34 \AA provenientes de lámparas de cátodo hueco de lantano, escandio, Ytrio y circonio con el fin de comprobar si diferentes fuentes son igualmente utilizables para la valoración de cromo e yterbio. Se halló que la lámpara de Ytrio presenta diferencias respecto de las restantes debido a la interferencia espectral producida por la línea de Co(I) a 3462,80 \AA y la de Y(I) 3592,92 \AA .

Se compararon las intensidades de las líneas de emisión de La(I) a - 3574,43 \AA y a 5501,34 \AA provenientes de las fuentes de lantano y de escandio y se concluyó que las líneas de lantano en la fuente de escandio no están sujetas a autoabsorción, contrariamente a lo observado en la lámpara de lantano.



BIBLIOGRAFIA

- 1.- W.H. Wollaston, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser.A, 92, 365 (1802).
- 2.- Sir D. Brewster, Report of the 2nd Meet., British Assoc., 320 (1832).
- 3.- T. Melwill, Essays and observations, Physical and Literary, Edinburgh 2, 12 (1756).
- 4.- G. Kirchhoff, Phil. Mag. 20, 1 (1860).
- 5.- G. Kirchhoff y R. Bunsen, Phil. Mag. 20, 89 (1860).
- 6.- G. Kirchhoff y R. Bunsen, Phil. Mag. 22, 329 (1861).
- 7.- G. Liveing y J. De Mar, Collected Papers, Cambridge Univ. Press, 1915.
- 8.- T.T. Woodson, Rev. Sci. Instr., 10, 308 (1939).
- 9.- A. Walsh, Handbook of 3rd Exhibition of Inst. of Phys., Victorian Div., Melbourne, pág. 42, 1954.
- 10.- A. Walsh, Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955).
- 11.- C.T.J. Alkemade y J.M.W. Milatz, Appl. Sci. Res. Ser. B, 4, 289 (1955).
- 12.- C.T.J. y J.M.W. Milatz, J. Opt. Soc. Am., 45, 583 (1955).
- 13.- A.C.G. Mitchell y M.W. Zemansky, Resonance Radiation and Excited Atoms, Cambridge Univ. Press, 1971.
- 14.- S. Rosseland, Theoretical Astrophysics, Oxford, Clarendon Press, 1936.
- 15.- V.A. Ambartsumián y col., Astrofísica teórica, vol.1, EUDEBA, 1966.
- 16.- M.L. Parsons, W.J. Mc Carthy y J.D. Winefordner, Appl. Spectrosc., 20, 223 (1966).
- 17.- P.J.T. Zeegers, R. Smith y J.D. Winefordner, Anal. Chem. 40, 26A (1968).
- 18.- W. Voigt, Münch. Ber. 603 (1912).
- 19.- C. Van Trigt, T. Hollander y C.T.J. Alkemade, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 5, 813 (1965).

- 20.- W. Mc Gee y J.D. Winefordner, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 7, 261 (1967).
- 21.- L. de Galan, W. Mc Gee y J.D. Winefordner, Anal. Chim. Acta, 37, 436 - (1967).
- 22.- D.G. Hummer, Mem. R. Astr. Soc., 70, 1 (1965).
- 23.- R.J. Lovett y M.L. Parsons, Appl. Spectrosc., 31, 424 (1977).
- 24.- K. Yasuda, Anal. Chem., 38, 592 (1966).
- 25.- J.A. Dean, Flame Photometry, Mc Graw Hill, New York, 1960.
- 26.- R. Herrmann y C.T.J. Alkemade, Chemical Analysis by flame photometry, - Interscience Publishers, New York, 1963.
- 27.- D.C. Manning y W. Slavin, Atomic Absorpt. Newsletter, 1, 39 (1962).
- 28.- R.K. Skogerboe y R.A. Woodriff, Anal. Chem., 35, 1977 (1963).
- 29.- C.S. Rann, Spectrochim. Acta, 23 B, 245 (1968).
- 30.- H.G.C. Human y A. Strasheim, Spectrochim. Acta 27 B, 503 (1972).
- 31.- S Tolansky, Proc. Roy. Soc. (A) 137, 541 (1932).
- 32.- W. Elenbaas y J. Riemans, Philips Tech. Rev. 11, 299 (1950).
- 33.- D.J. Trent, D.C. Manning y W. Slavin, Atomic Absorpt. Newsletter 4, 335 (1965).
- 34.- B.J. Russell, J.P. Shelton y A. Walsh, Spectrochim. Acta 8, 317 (1957).
- 35.- A. Paschen, Physik, 50, 901 (1916).
- 36.- S. Tolansky, High Resolution Spectroscopy, Methuen, London, pág. 19, 1947.
- 37.- G.H. Dieke y H.M. Crosswhite, J. Opt. Soc. Amer., 42, 433 (1952).
- 38.- H.M. Crosswhite, G.H. Dieke y C.S. Legagneur, J. Opt. Soc. Amer., 45, 270, (1955).
- 39.- W.G. Jones y A. Walsh, Spectrochim. Acta, 16, 249 (1960).
- 40.- F.J. Feldman, E.C. Knoblock y W.C. Purdy, Anal. Chim. Acta, 38, 489 (1967).

- 41.- J.C. Burger, Westinghouse Eng. Memo, ETD-6603, Abril (1966).
- 42.- A.D. White, J. Appl. Phys. 30, 711 (1959).
- 43.- G.D. Christian y F.J. Feldman, Atomic Absorption Spectroscopy, Wiley Inter-science, New York, pág. 39, 1970.
- 44.- S.R. Koirtyohann y C. Feldman, Developments in Applied Spectroscopy, Vol. 3, J.E. Forrette y E. Lanterman Eds., Plenum Press, New York, pág. 180, - 1964.-
- 45.- K.B. Mitchell, J. Opt. Soc. Am., 51, 846 (1961).
- 46.- P.B. Zeeman y L.R.P. Butler, Appl. Spectrosc. 16, 120 (1962).
- 47.- G. Rossi y N. Omenetto, Appl. Spectrosc., 21, 329 (1967).
- 48.- Z. Hainski, N. Omenetto y G. Rossi, Met. Ital., 58, 339 (1966).
- 49.- R.E. Popham y W.G. Schrenk, Appl. Spectrosc., 22, 192 (1968).
- 50.- G.I. Goodfellow, Appl. Spectrosc., 21, 39 (1967).
- 51.- G.F. Kirkbright y P.J. Wilson, Anal.Chem., 46, 1414 (1974).
- 52.- W.T. Elwell y J.A.F. Gidley, Atomic Absorption Apectrophotometry, Pergamon Press, pág. 17, 1967.
- 53.- D.C. Manning, D.J. Trent y J. Vollmer, Atomic Absorpt. Newsletter, 4, 234 (1965).
- 54.- S. Sprague, D.C. Manning y W. Slavin, Can. J. Spectrosc., 3, 27 (1964).
- 55.- R. Jaworowski y R.P. Weberling, Can. J. Spectrosc., 5, 125 (1966).
- 56.- J.A.F. Gidley y J.T. Jones, Analyst, 85, 249 (1960), 86, 271 (1961).
- 57.- H. Massman, Appl. Spectrosc., 16, 56 (1962).
- 58.- L.P. Butler y A. Strasheim, Spectrochim. Acta, 21, 1207 (1965).
- 59.- C.G. Flinn y R. Stephens, Can. J. Spectrosc., 20, 14 (1975).
- 60.- J.V. Sullivan y A. Walsh, Spectrochim. Acta, 21, 721 (1965); 21, 727 (1965).
- 61.- J.S. Cartwright, C. Sebens y W. Slavin, Atomic Absorpt. Newsletter, 5, 22 (1966).

- 62.- Z. van Gelder, *Appl. Spectrosc.*, 22, 581 (1968).
- 63.- R.M. Lowe, *Spectrochim. Acta*, 26 B, 201 (1971).
- 64.- W.F. Meggers, *J. Opt. Soc. Amer.* 38, 7 (1948).
- 65.- W.F. Meggers y F.O. Westfall, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 44, 447 (1950).
- 66.- M. Zelikoff, P.H. Wyckoff, L.M. Aschenbrand y R.S. Loomis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 42, 818 (1952).
- 67.- F.S. Tompkins y M. Fred, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 47, 1087 (1957).
- 68.- N.P. Ivanov, L.V. Minervina y S.V. Baranov, *Chem. Abstr.* 65, 6274 g - (1966).
- 69.- C.S. Rann y A.N. Hambly, *Anal. Chim. Acta*, 32, 346 (1965).
- 70.- R.M. Dagnall y T.S. West, *Appl. Opt.*, 7, 1287 (1968).
- 71.- J.P.S. Haarsma, G.J. de Yong y J. Agterdenbos, *Spectrochim. Acta* 29 B, 1 (1974).
- 72.- W.B. Barnett, J.W. Vollmer y S.M. Denuzzo, *Atomic Absorpt. Newsletter*, 15 33 (1976).
- 73.- J.H. Gibson, W.E.L. Grossman y W.D. Cooke, *Appl. Spectrosc.*, 16, 47 (1962).
- 74.- V.A. Fassel, V.G. Mossotti, W.E.L. Grossman y R.N. Knisely, *Spectrochim. Acta*, 22, 347 (1966).
- 75.- C.W. Frank, W.G. Schrenk y C.E. Meloan, *Anal. Chem.*, 39, 535 (1967).
- 76.- P.N. Keliher y C.C. Wohlers, *Anal. Chem.*, 48, 333 A (1976).
- 77.- A.T. Zander, T.C. O'Haver y P.N. Keliher, *Anal. Chem.*, 48, 1166 (1976); - 49, 838 (1977).
- 78.- S.R. Koirtyohann y E.E. Pickett, *Anal. Chem.*, 38, 585 (1966).
- 79.- A. Strasheim, *Nature*, 196, 1194 (1962).
- 80.- A. Strasheim y H.G.C. Human, *Spectrochim. Acta*, 23 B, 265 (1968).
- 81.- M.A. Kabanova y E.N. Sautina, *Chem. Abstr.*, 87, 77793 q (1977).

- 82.- E.R. Johnson, C.K. Mann y T.J. Vickers, *Appl. Spectrosc.*, 30, 415 (1976).
- 83.- N.H. Rudnevskii, D.E. Maksimov, T.M. Shabanova, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 13, 199 (1970).
- 84.- N.H. Rudnevskii, D.E. Maksimov, T.M. Shabanova y L.P. Lazarev, *Ind. Lab. - (USSR)* 38, 1697 (1971).
- 85.- V.S. Burakov, P. Misakov, S.V. Nechaev y A.A. Yakovskii, *Chem. Abstr.*, 82, 148965 g (1975).
- 86.- J. Childs, M.S. Fried y L.S. Goodman, *Appl. Opt.*, 13, 2297 (1974).
- 87.- M. Maeda, F. Ishitsuka y Y. Miyazoe, *Opt. Commun.*, 13, 314 (1975).
- 88.- W. Brunner y H. Paul, *Opt. Commun.*, 12, 252 (1974).
- 89.- Y. Takubo, *Chem. Abstr.*, 87, 161055 h (1977).
- 90.- F. Traeger, R. Neumann, J. Kowalski y G. Zu Putlitz, *Appl. Phys.*, 12, 19 - 1977.-
- 91.- J.A. Dean y T.C. Rains, *Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry*, Vol. 1, Marcel Dekker, New York, pág. 101, 1969.
- 92.- B.M. Gatehouse y A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 16, 602 (1960).
- 93.- B.V. L'vov, *Spectrochim. Acta*, 17, 761 (1961).
- 94.- L.S. Nelson y N.A. Kuebler, *Spectrochim. Acta*, 19, 781 (1963).
- 95.- A.A. Venghiattis, *Spectrochim. Acta*, 23 B, 67 (1967).
- 96.- V.G. Mossotti, K. Laguna y W.D. Hagenah, *Spectrochim. Acta*, 23, 197 (1967).
- 97.- J. Stupar y J.B. Dawson, *Appl. Opt.*, 7, 1351 (1968).
- 98.- J.B. Willis, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 811 (1967).
- 99.- H.C. Hoare, R.A. Mostyn y B.T. Newland, *Anal. Chim. Acta*, 40, 181 (1968).
- 100.- H. Dunkin, G. Pforr, W. Mikkeleit y K. Geller, *Spectrochim. Acta*, 20, 1531 (1964).
- 101.- T.K. Buraev y I.P. Vereshchagin, *Chem. Abstr.*, 83, 208001 x (1975).

- 102.- E. Pungor, Flame Photometry Theory, D.Van Nostrand Company,Ltd. London, pág. 168, 1967.
- 103.- S. Nukiyama y Y. Tanasawa, Trans. Soc. Mech. Eng. Japan, 5, 62 (1939).
- 104.- D.M. Bitron, Ind. Eng. Chem., 47, 23 (1955).
- 105.- K.R. May, J. Sci. Instr., 27, 128 (1950).
- 106.- J.A. Dean y W.J. Carnes, Anal. Chem., 34, 192 (1962).
- 107.- S.R. Koirtyohann y E.E. Pickett, Anal. Chem., 38, 1087 (1966).
- 108.- J.D. Winefordner, C.T. Mansfield y T.J. Vickers, 35, 1607 (1963).
- 109.- A. Hell y N. Shifrin, Flames Notes, 1, 53 (1966).
- 110.- Ref. 43, pág. 80.
- 111.- J.H. Gibson, W.E.L. Grossman y W.D. Cooke, Anal. Chem., 35, 266 (1963).
- 112.- J.D. Winefordner, C.T. Mansfield y T.J. Vickers, Anal. Chem., 35 1611 (1963).
- 113.- G.M. Hieftje y H.V. Malmstadt, Anal. Chem., 40, 1860 (1968).
- 114.- T.W. Hoffman y W.H. Garvin, Can. J. Chem. Eng., 38, 129 (1960).
- 115.- C.L. Pritchard y S.K. Biswas, Chem. Abstr., 67, 4246 r (1967).
- 116.- N.C. Clampitt y G.M. Hieftje, Anal. Chem., 44, 1211 (1972).
- 117.- J. Rose, Dynamic Physical Chemistry, Pitman & Sons, London, 1961.
- 118.- J.D. Winefordner y T.J. Vickers, Anal. Chem., 36, 1939 (1964).
- 119.- L. de Galan y J.D. Winefordner, J. Quant. Spectrosc. Radiative Transfer, 7, 251 (1967).
- 120.- L. de Galan y G.F. Samaey, Spectrochim., Acta, 25 B, 245 (1970).
- 121.- J.B. Willis, Spectrochim. Acta, 25 B, 487 (1970); 27 B 430 (1972).
- 122.- P.J.Th. Zeegers, W.P. Townsend y J.D. Winefordner, Spectrochim. Acta, 24 B 243 (1969).
- 123.- Koirtyohann y E.E. Pickett, Spectrochim. Acta, 26 B, 349 (1971).

- 124.- G.L. Vidale, U.S. Dept. Comm., Office. Tech. Serv., P.B. Rept. 148, 206 - (1960).
- 125.- Ref. 91, pág. 198.
- 126.- A.G. Gaydon y H.G. Wolfhard, Flames, their structure, radiation and temperature, Chapman y Hall Ltd., pág. 54, 1970.
- 127.- R.M. Fristrom y A.A. Westenberg, Flame Structure, Mc. Graw Hill, New York, pág. 133, 1965.
- 128.- L.O. García Vior, C.M. Benítez y J.F. Possidoni de Albinati, Anales Asoc. - Quim. Argentina, 61, 205 (1973).
- 129.- Ref. 127, pág. 145.
- 130.- Ref. 126, Capítulos X, XI y XII.
- 131.- M.D. Amos y P.E. Thomas, Anal. Chim. Acta, 32, 139 (1965).
- 132.- O.E. Clinton, Spectrochim. Acta, 16, 985 (1960).
- 133.- J.W. Robinson, Ind. Chem., 38, 226, 362 (1962).
- 134.- K. Furva y B.L. Vallee, X Colloquium Spectroscopicum Internationale, College Park, Md., 1962.
- 135.- Anónimo, Jarrell - Ash Newsletter, (11), 1 (1961).
- 136.- R.C. Millikan, J. Opt. Soc. Am., 51, 535 (1961).
- 137.- J.B. Willis, Appl. Opt., 7, 1295 (1968).
- 138.- B. Lewis, H. Seaman y G.W. Jones, J. Franklin Inst., 215, 149 (1933).
- 139.- R. Mavrodineanu y H. Boiteux, Flame Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965.
- 140.- B.M. Gatehouse y J.B. Willis, Spectrochim. Acta, 17, 710 (1961).
- 141.- J.E. Allan, Spectrochim. Acta, 18, 259 (1962).
- 142.- J.B. Willis, Nature, 207, 715 (1965).
- 143.- J.W. Robinson, Anal. Chem., 33, 1067, 1226 (1961).

- 144.- J.B. Conway, R.H. Wilson y A.V. Grosse, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 499 (1953).
- 145.- M.R. Baker y B.L. Valee, *Anal. Chem.*, 31, 2036 (1959).
- 146.- V.A Fassel y V.G. Mossotti, *Anal. Chem.*, 35, 252 (1963).
- 147.- R.M. Dagnall, K.C. Thompson y T.S. West, *Analyst*, 93, 153 (1968).
- 148.- J.B. Willis, V.A Fassel y J.A. Fiorino, *Spectrochim. Acta*, 24 B, 157 (1969).
- 149.- M.D. Amos y J.B. Willis, *Spectrochim. Acta*, 22, 1325 (1966).
- 150.- Ref. 91, pág. 203.
- 151.- P.J. Kalff y C. Th. J. Alkemade, *Combust. Flame*, 19, 257 (1972).
- 152.- A.J. Magnus, P.S. Chintapalli y M. Vanpee, *Combust. Flame*, 22, 71 (1974).
- 153.- M. Vanpee, P. Vidaud y K.D. Cashin, *Combust. Flame*, 23, 227 (1974).
- 154.- K.A. Saturday, G.M. Heiftje, *Anal. Chem.*, 49, 2113 (1977).
- 155.- G.F. Kirkbright, M.K. Peters y T.S. West, *Talanta*, 14, 789 (1967).
- 156.- J.O. Rasmuson, V.A. Fassel y R.N. Kniseley, *Spectrochim. Acta*, 28 B, 365 (1973).
- 157.- G.D. Christian, *Anal. Lett.* 1, 845 (1968).
- 158.- D.C. Manning, *Atomic Absorpt. Newsletter*, 5 (6), 127 (1966).
- 159.- J.A. Goleb y J.K. Brody, *Anal. Chim. Acta*, 28, 457 (1963).
- 160.- S. Greenfield, I.Ll. Jones y C.T. Berry, *Analyst*, 89, 713 (1964).
- 161.- R.H. Wendt y V.A. Fassel, *Anal. Chem.*, 37, 920 (1965).
- 162.- J.W. Robinson, *Anal. Chim. Acta*, 27, 465 (1962).
- 163.- R. Herrmann y W. Lang, *Arkiv für das Eisenhütten wesen*, 33, 643 (1962).
- 164.- D.J. David, Recent developments in atomic absorption analysis, 4th Australian Spectroscopy Conference, Canberra, Australia, Agosto 20, 1963.
- 165.- A.A. Venghiattis, *Atomic Absorpt. Newsletter*, 6, 19 (1967).
- 166.- A.A. King, *Astrophys. J.* 75, 379 (1932).

- 167.- H. Massmann, *Spectrochim. Acta*, 23 B, 215 (1968).
- 168.- T.S. West y X.K. Williams, *Anal. Chim. Acta*, 45, 27 (1969).
- 169.- J.P. Matousek y B.J. Stevens, *Clin. Chem.*, 17, 363 (1971).
- 170.- M.D. Amos, P.A. Bennett, K.G. Brodie, P.M.Y. Lung y J.P. Matousek, *Anal. Chem.*, 43, 211 (1971).
- 171.- C.J. Molnar, R.D. Reeves, J.D. Winefordner, M.T. Glenn, J.R. Ahistrom y J. Savory, *Appl. Spectrosc.*, 26, 606 (1972).
- 172.- R.W. Morrow y R.J. Mc Elhaney, *Appl. Spectros.*, 27, 386 (1973).
- 173.- J.E. Cantle y T.S. West, *Talanta*, 20, 459 (1973).
- 174.- M.P. Newton, J.V. Chauvin y D.G. Davis, *Anal. Lett.*, 6, 89 (1973).
- 175.- M.P. Newton y D.G. Davis, *Anal. Chem.*, 47, 2003 (1975).
- 176.- L.F. Grushko, N.P. Ivanov y M.S. Chupaklin, *J. Anal. Chem. USSR*, 29, 1584 (1975).
- 177.- N.S. Mc Intyre, M.G. Cook y D.G. Boase, *Anal. Chem.*, 46, 1983 (1974).
- 178.- S. Musha, M. Munemori y H. Matsuoka, *Jap. Anal.* 20, 1177 (1971).
- 179.- T. Mitsui y T. Kojima, *Chem. Abstr.*, 87, 110969 (1977).
- 180.- T. Mitsui y Y. Fujimura, *Chem. Abstr.*, 86, 25666 (1977).
- 181.- P.J. Oles y S. Siggia, *Anal. Chem.*, 46, 911 (1974).
- 182.- T. Mitsui y T. Kojima, *Chem. Abstr.*, 87, 7797 (1977).
- 183.- J.M. Ottoway, D.T. Coker y B. Singleton, *Talanta*, 19, 787 (1972).
- 184.- T. Mitsui y Y. Fujimura, *Chem. Abstr.*, 82, 38286 (1975).
- 185.- T. Mitsui y Y. Fujimura, *Chem. Abstr.*, 81, 181012 (1974).
- 186.- J. Alary, J. Rochat, A. Villet y A. Coeur, *Chem. Abstr.*, 86, 78728 (1977).
- 187.- A.M. Bond y J.B. Willis, *Anal. Chem.*, 40, 2087 (1968).
- 188.- Y. Kidani y S. Uno, *Chem. Abstr.*, 86, 21819 (1977).
- 189.- T. Mitsui y Y. Fujimura, *Chem. Abstr.*, 81, 85685 (1974).

- 190.- Y. Kidani, N. Osugi, K. Inagaki y H. Kolke, Chem. Abstr. 83, 84926 (1975).
- 191.- S.P. Singhal, Microchem. J., 18, 178 (1973).
- 192.- Y. Yamamoto, T.Kumamaru, Y. Hayashi, M. Kanke y A. Marsui, Talanta, 19, - 1633 (1972).
- 193.- S.S.M. Hassan y M.H. Eldesouky, Fresenius Z. Anal. Chem., 259, 346 (1972).
- 194.- Y. Hayashi, S. Matsushita, T. Kumamaru y Y. Yamamoto, Talanta, 20, 414 - (1973).
- 195.- Y. Kidani, S. Uno, Y. Kato y H. Kolke, Chem. Abstr., 82, 35070 (1975).
- 196.- H.N. Johnson, G.F. Kirkbright y R.J. Whitehouse, Anal. Chem., 45, 1603 - (1973).
- 197.- R. Belcher, A. Nadjafi, J.A. Rodriguez Vazquez y W.I. Stephen, Analyst, 97 993 (1972).
- 198.- R.V. Smith, M.A. Nessen, Microchem. J., 17, 638 (1972).
- 199.- D.F. Tomkins, C.W. Frank, Anal. Chem., 44, 1451 (1972).
- 200.- T. Mitsui y Y. Fujimura, Chem. Abstr., 80, 103560 (1974).
- 201.- S.E. Manahan y R. Kunkel, Anal. Lett., 6, 547 (1973).
- 202.- B.M. Kneebone y H. Freiser, Anal. Chem., 47, 942 (1975).
- 203.- A. Le Bihan y J. Courtot-Coupez, Chem. Abstr., 82, 64224 (1975).
- 204.- R.J. Hurtubise, J. Pharm. Sci., 63, 1131 (1974).
- 205.- A.M. Bond y T.A. O'Donnell, Anal. Chem., 40, 560 (1968).
- 206.- C.C. Fong y C.O. Huber, Spectrochim. Acta, 31 B, 113 (1976).
- 207.- Y. Kidani y E. Ito, Chem. Abstr., 85, 40428 (1976).
- 208.- Y. Kidani, K. Nakamura y K. Inagaki, Chem. Abstr., 85, 182450 (1976).
- 209.- V. Rozenblum, Microchem. J., 21, 82 (1976).
- 210.- K. Fukamachi, M. Morimoto y T. Tokunaga, Jap. Anal., 21, 1173 (1972).
- 211.- H.K.L. Gupta y D.F. Boltz, Microchem. J., 16, 571 (1971).

- 212.- V.P. Garnys y P. Matousek, Clin. Chem., 21, 891 (1975).
- 213.- E.P. Welsch y T.T. Chao, Anal. Chim. Acta, 76, 65 (1975).
- 214.- J.R. Melton, M.L. Hoover, P.A. Howard y V.S. Green, J. Ass. Offic. Anal. Chem., 54, 373 (1971).
- 215.- W.E. Crawford, C.I. Lin y C.O. Huber, Anal. Chim. Acta, 64, 387 (1973).
- 216.- K.P. Ranjitkar y A. Townshend, Anal. Lett., 7 743 (1974).
- 217.- O.K. Galle y L.R. Hathaway, Appl. Spectrosc., 29, 518 (1975).
- 218.- J.B. Carlsen, Anal. Biochem., 64, 53 (1975).
- 219.- H.N. Johnson, G.F. Kirkbright y T.S. West, Analyst, 97, 696 (1972).
- 220.- C.H. Corliss y W.R. Bozman, Natl. Bur. Std. Monograph., 53, julio (1962).
- 221.- J.D. Ingle, Jr., J. Chem. Ed., 51, 100 (1974).
- 222.- Limitation of Detection in Spectrochemical Analysis, Hilger and Watts Ltd., London, 1964.
- 223.- J. Ramirez Muñoz, Rev. Univ. Ind. de Santander, 7, 233 (1965).
- 224.- J. Ramirez Muñoz, Talanta, 13, 87 (1966).
- 225.- S.B. Smith, Jr. y F.Y. Feldman, 8th Nat. Meet. Soc. App. Spectrosc., Anaheim Calif., octubre, 1969.
- 226.- A.Z. Ringbom, Z. Anal. Chem., 115, 332 (1934).
- 227.- J. Mandel y R.D. Stiehler, J. Res. Natl. Bur. Std. A 53, 155 (1954).
- 228.- J.E. Allan, Spectrochim. Acta, 17, 467 (1961).
- 229.- F.J. Feldman y W.C. Purdy, Anal. Chim. Acta, 37, 273 (1965).
- 230.- J.B. Willis, Anal. Chem., 34, 614 (1962).
- 231.- S.L. Sachdev, J.W. Robinson y P.W. West, Anal. Chim. Acta, 37, 156 (1967).
- 232.- F.J. Feldman, R.E. Bosshart y G.D. Christian, Anal. Chem., 39, 1175 (1967).
- 233.- A.J. Lemonds y B.E. McClellan, Anal. Chem., 45, 1455 (1973).
- 234.- W.H. Foster y D.N. Hume, Anal. Chem., 31, 2028 (1959).

- 235.- V.S. Sastri, C.L. Chakrabarti y D.E. Willis, *Talanta*, 16, 1093, (1969).
- 236.- L.R.P. Butler, *S.African Ind. Chem.*, 15, 162 (1961).
- 237.- J. Ramírez Muñoz, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, pág. 256, 1968.
- 238.- Ref. 91, capítulos 9-12.
- 239.- J.E. Allan, *Spectrochim. Acta*, 18, 605 (1962).
- 240.- P.T. Gilbert, *Anal. Chem.*, 34, 210 R (1962).
- 241.- S.R. Koirtiyohann y E.E. Pickett, *Anal. Chem.*, 37, 601 (1965).
- 242.- H. Koizumi, *Anal. Chem.*, 50, 1101 (1978).
- 243.- H. Koizumi y K. Yasuda, *Spectrochim. Acta*, 31 B, 523 (1976).
- 244.- P.T. Gilbert, *Atomic Energy Comm. TID-7655*, 333 (1962).
- 245.- E. Newburn, *Nature*, 192, 1182 (1961).
- 246.- D. Trent y W. Slavin, *Atomic Absorpt. Newsletter*, (19), 1 (1964).
- 247.- L. Pszonicki y M. Krupinski, *Chem. Anal. (Warsaw)*, 21, 743 (1976).
- 248.- A. Walsh, *Anal. Chem.*, 46, 698 A (1974).
- 249.- A.C. Menzies, *Anal. Chem.*, 32, 898 (1960).
- 250.- G.F. Box y A. Walsh, *Ind. Res. News*, (17), (1959).
- 251.- J.E. Allan, *Spectrochim. Acta*, 17, 459 (1961).
- 252.- H. Khalifa, G. Svehla y L. Erdey, *Talanta*, 12, 703 (1965).
- 253.- R.J. Magee y A.K. Matior Rahman, *Talanta*, 12, 409 (1965).
- 254.- C.S. Rann y A.N. Hambly, *Anal. Chem.*, 37, 879 (1965).
- 255.- M.J. Moroney, *Hechos y estadísticas*, EUDEBA, Capítulo XVI, 1965.
- 256.- J. Ramírez Muñoz y M.E. Roth, *Flame Notes*, 2 (1), 18 (1967).
- 257.- W. Slavin, *Atomic Absorption Spectroscopy*, Interscience Publishers, New York, pág. 189, 1968.
- 258.- A.M. Bond, *Anal. Chem.*, 42, 932 (1970).
- 259.- A. Clearfield, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 14, 91 (1964).

- 260.- L.O. García Vior y J.F. Possidoni de Albinati, Evaluación de la influencia de variables en absorción atómica, XI Congreso Latinoamericano de Química, Chile, enero 1972.
- 261.- H.W. Brown, K.F. Chan y K.L. Hussey, J.A.M.A., 161, 515 (1956).
- 262.- M. Litter, Farmacología, El Ateneo, pág. 1388, 1963.
- 263.- R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 57 ed., CRC Press, Inc. Cleveland, pág. D-147, 1976/77.
- 264.- A.F. Clifford, Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis, Prentice Hall, Inc., pág. 447, 1961.
- 265.- E. Larsson, Z. Physik. Chem., A 169, 215 (1934).
- 266.- R.J. Bruehlam y Verhock, J. Am. Chem. Soc., 70, 1401 (1948).
- 267.- J. Bjerrum, Chem. Revs., 46, 381 (1950).
- 268.- W.F. Luder y S. Zuffanti, Teoría electrónica de ácidos y bases, Alsina, pág. 60, 1950.
- 269.- E.C. Lingafeler, J. Am. Chem. Soc., 63, 1999 (1941).
- 270.- H.C. Brown y col., J. Am. Chem. Soc., 66, 431 (1944); 66, 435 (1944); 67 374 (1945); 67, 378 (1945); 67, 503 (1945); 67, 1452 (1945).
- 271.- J.C. Bailar, The chemistry of the coordination compound, Reinhold Publ. Co., pág. 129, 1956.
- 272.- C.R. Noller, Química de los compuestos orgánicos, El Ateneo, pág. 864, 1976.
- 273.- M. Nardelli, Gazz. Chim. Ital., 89, 1616 (1959).
- 274.- W. Gerrard, M.F. Lappert, H. Pyszora y J.W. Wallis, J. Chem. Soc., 2144 - (1960).
- 275.- A. Clearfield y E.J. Malkiewich, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 237 (1963).
- 276.- C.W. Frank, W.G. Schrenk y C.E. MeIoan, Anal. Chem., 38, 1005 (1966).
- 277.- V.A. Fassel, J.A. Rasmuson y T.G. Cowley, Spectrochim. Acta, 23 B, 579 - (1968).
- 278.- D.C. Manning y F. Fernández, Atomic Absorpt. Newsletter, 7, 24 (1968).

- 279.- K.C. Thompson, *Analyst*, 95, 1043 (1970).
- 280.- W.R. Kelly y C.B. Moore, *Anal. Chem.*, 45, 1274 (1973).
- 281.- J.D. Norris y T.S. West, *Anal. Chem.*, 46, 1423 (1974).
- 282.- Ref. 126, pág. 354.
- 283.- V.S. Sastri, C.L. Chakrabarti y D.E. Willis, *Can. J. Chem.*, 47, 590 (1969).
- 284.- Ref. 43, pág. 304, 312, 339 y 389.
- 285.- D.C. Manning, *Atomic Absorpt. Newsletter*, 10, 97 (1971).
- 286.- J.D. Norris y T.S. West, *Anal. Chem.*, 45, 2148 (1973).
- 287.- R.J. Lovett y M.L. Parsons, *Anal. Chem.*, 46, 2241 (1974).
- 288.- Ref. 257, pág. 96.
- 289.- B.Delaughter, *Atomic Absorpt. Newsletter*, 4, 273 (1965).
- 290.- *International Critical Tables*, Mc Graw Hill Book Co., New York, vol. V, pág. 22, 1929.
- 291.- Ref. 263, pág. F-43.
- 292.- F.R. Jaworowski, R.P. Weberling y D.J. Bracco, *Anal. Chim. Acta*, 37, 284 - (1967).
- 293.- W. Ooghe y F. Verbeek, *Anal. Chim. Acta*, 73, 87 (1974).
- 294.- G. Sen Gupta, *Talanta*, 23, 343 (1976).
- 295.- J.C. Van Loon, J.H. Garbraith y H.M. Aarden, *Analyst*, 96, 47 (1971).
- 296.- W.W. Harrison, *Anal. Chem.*, 37, 1168 (1965).
- 297.- R. Belcher, R.M. Dagnall y T.S. West, *Talanta*, 11, 1257 (1964).
- 298.- R. Lockyer, J.E. Scott y S. Slade, *Nature*, 189, 830 (1961).
- 299.- V.G. Mossotti y V.A. Fassel, *Spectrochim. Acta*, 20, 1117 (1964).
- 300.- G. Aliotta y C.A. Reale, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, 59, 399 (1971).
- 301.- G. Aliotta y C.A. Reale, *Anales Asoc. Quím. Argentina*, 59, 11 (1971).
- 302.- Ref. 52, pág. 88.-