

Tesis de Posgrado

Reacciones inorgánicas en electrodos espectrográficos

Azcoaga, Fernando

1978

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:

Azcoaga, Fernando. (1978). Reacciones inorgánicas en electrodos espectrográficos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1622_Azcoaga.pdf

Cita tipo Chicago:

Azcoaga, Fernando. "Reacciones inorgánicas en electrodos espectrográficos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1978.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1622_Azcoaga.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

REACCIONES INORGANICAS EN
ELECTRODOS ESPECTROGRAFICOS

Fernando AZCOAGA

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

1978

1022-3
FJ-2

A DIOS

A MIS PADRES

A TODOS MIS AMIGOS

AGRADECIMIENTOS

Le estoy profundamente agradecido a Dios, en primer lugar, porque me permitió finalizar esta tarea.

Mi mayor agradecimiento al Dr. Jorge H. CAPACCIOLI, a quien tuve la suerte de tener como Profesor también en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, Director de Tesis, quien aceptó que pudiera realizar este trabajo con su dirección.

El apoyo y la preocupación del Director de Tesis unido a su gran criterio docente y experimental influyeron para que pudiera completar este trabajo.

Mi agradecimiento y reconocimiento también a las personas siguientes:

- Autoridades de la COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA, especialmente Dras. Raquel ZUCAL y Milena GONZALEZ y Dr. Emilio A.E. DOUCE por haber permitido el uso del instrumental e instalaciones de Química Analítica de las Gerencias Materias Primas y Procesos Químicos.
- Sr. Profesor Titular de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires, Dr. Ariel H. GUERRERO, por su colaboración en distintos aspectos bibliográficos.
- Dres. Enrique GARCIA y Daniel A. BATISTONI por las ideas y discusiones aportadas en el Seminario de Espectroscopía Atómica.
- Sr. Manuel MARTINEZ por haber colaborado en la obtención de algunos resultados experimentales.
- Lic. Silvia S. FARIAS de FUNES, Sra. Lilitiana DELGADO de VIDIGH y Sr. Alejandro María GRANDE por la colaboración brindada en la obtención y procesamiento general de espectrogramas y obtención de datos fotométricos.

I N D I C E

	Pág.
1. PROPOSITO DEL TRABAJO 1
2. MECANISMO DE LA VOLATILIZACION DE DIFERENTES ELEMENTOS EN EL ARCO ELECTRICO 4
2.1. Clasificación de óxidos basada en las curvas de volatilización-excitación 5
2.2. Noción de agotamiento aparente 7
2.3. Verificaciones termoquímicas 8
2.4. Temperatura del ánodo 10
2.5. Discusión y clasificación de las reac- ciones termoquímicas entre óxidos y grafito con formación de carburos 12
2.6. Curvas de volatilización-excitación "ideales" para mezclas de óxidos me- tálicos con grafito 15
2.6.1. Curvas de tipo A 15
2.6.2. Curvas de tipo B 15
3. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS PARA LA ELECCION DE PORTADORES ADECUADOS 18
3.1. Hipótesis para la predicción de reac- ciones termoquímicas en el electrodo espectrográfico 19
3.2. Cálculos termoquímicos 25
3.2.1. Generalidades 25
3.2.2. Modelo de cálculo para una reac- ción 26
3.2.3. Cálculos realizados 27
4. EXPERIMENTAL 51
4.1. Reactivos, materiales e instrumentación 51
4.1.1. Reactivos 51
4.1.2. Materiales 51
4.1.3. Instrumentación 53

	Pág.
4.1.4. Procesamiento fotográfico 62
4.2. Calibración de emulsiones fotográficas 63
4.2.1. Introducción 63
4.2.2. Procedimiento 63
4.3. Obtención de curvas de volatilización- excitación 68
4.3.1. Condiciones de operación 68
4.3.2. Representación gráfica de las curvas de volatilización-exci- tación 72
4.4. Análisis de las curvas de volatiliza- ción-excitación obtenidas 73
4.4.1. Caso del cromo 73
4.4.1.1. Curvas obtenidas sin portador 73
4.4.1.2. Curvas obtenidas con distintos portadores 83
4.4.2. Caso del molibdeno101
4.4.2.1. Curvas obtenidas sin portador101
4.4.2.2. Curvas obtenidas con distintos portadores105
4.4.3. Caso del tungsteno112
4.5. Comprobación experimental de la even- tual ganancia que se logra en los lími- tes de detección114
 5. CONCLUSIONES	118
 6. REFERENCIAS	121

1. PROPOSITO DEL TRABAJO

Los métodos espectrográficos de análisis se basan en que la radiación óptica emitida por un sistema (muestra o sustancias) al cual se le ha suministrado energía ("excitación") de alguna manera (convencionalmente por medio de una descarga eléctrica) es una función de su composición física y química, cualitativa y cuantitativa. La distribución espectral de la radiación depende fundamentalmente de la calidad de las especies presentes; para cada una de ellas la potencia radiante es una función compleja de su concentración. En estos métodos, la radiación óptica se separa en sus componentes por medio de un sistema dispersivo y se recibe sobre un detector (emulsión fotográfica). El instrumental recibe la denominación particular de espectrógrafo.

En el espectrograma obtenido, las radiaciones características de cada elemento presente en la muestra aparecen en valores particulares de longitud de onda y, en principio, esto permite la identificación cualitativa, con un grado alto de especificidad, de virtualmente todos los componentes metálicos y de varios no metales (silicio, arsénico, fósforo, boro en particular).

Además, el grado de ennegrecimiento producido en la emulsión fotográfica es a su vez una función de la potencia radiante emitida para cada valor particular de longitud de onda, lo que da la posibilidad de realizar determinaciones cuantitativas. Sin embargo esto es laborioso y requiere contar con patrones adecuados para cada tipo particular de muestra. En efecto, la potencia radiante emitida por un elemento dado depende no solamente de su concentración sino de la composición física y química del material en análisis (sería diferente, por ejemplo, para una ceniza, una aleación no ferrosa, un acero, un mineral, etc.).

Este llamado "efecto matriz" es el problema más significativo en análisis espectrográfico; debido a él las calibraciones obtenidas para la determinación cuantitativa en un determinado material base no

son, en general, aplicables para el mismo elemento en otra matriz.

Para un tipo dado de electrodo espectrográfico, básicamente la sensibilidad del método para un dado elemento obviamente no es función de su concentración en términos porcentuales, sino de la masa del elemento que se introduce en la descarga por vaporización.

Dado que el Cr, Mo y W son elementos cuyos óxidos son refractarios, no son muy sensibles espectrograficamente; sus límites de detección son comparativamente pobres.

En el presente trabajo se trata de estudiar las condiciones de volatilización más adecuadas para esos elementos, colocados en electrodos espectrográficos al estado de óxidos y mezclas distintas mediante el agregado de reactivos que permitan eventualmente mejorar los límites de detección de los elementos citados.

Con el fin de preseleccionar los posibles reactivos se realizan en primer lugar los cálculos termodinámicos que permiten conocer la factibilidad de una reacción. Además, si bien en algunos casos las circunstancias termodinámicas pueden ser favorables, para que la reacción sea de interés analítico debe tener lugar, desde el punto de vista cinético, con una velocidad razonable y por lo tanto las predicciones termodinámicas pueden no ser suficientes para establecer la ocurrencia de una reacción en el electrodo espectrográfico.

La dificultad para efectuar previsiones en este segundo aspecto obliga a realizar estudios empíricos para determinar, de entre las reacciones termodinámicamente factibles, cuales ocurren realmente en la práctica y, de éstas, las que eventualmente podrían llegar a ser útiles en aplicaciones analíticas.

Los citados estudios se pueden llevar a cabo mediante las denominadas "curvas de volatilización-excitación", cuya interpretación permite

obtener conclusiones sobre la naturaleza y magnitud de las reacciones (químicas y físicas) que tienen lugar en el electrodo y datos que eventualmente pueden conducir al establecimiento de condiciones experimentales que permiten mejorar el rendimiento espectrográfico.

2. MECANISMO DE LA VOLATILIZACION DE DIFERENTES ELEMENTOS EN EL ARCO ELECTRICO

El estudio de los fenómenos que intervienen en el seno del arco eléctrico, ha hecho progresos considerables en los últimos años y los procesos que tienen lugar en la carga espectrográfica también han sido estudiados por Nickel (1, 2) y Schroll (3).

El arco eléctrico espectroográfico, aplicado a mezclas de óxidos y grafito y considerado bajo el aspecto de sus propiedades térmicas, da lugar a dos clases de procesos (4):

- a) Reacciones termoquímicas, donde el lugar de ocurrencia, es preferentemente el electrodo positivo.
- b) Fenómenos electrónicos, que compiten con fenómenos puramente eléctricos, responsables de la producción del espectro.

Hay dos clases de fenómenos relevantes, los primeros especialmente se refieren al comportamiento de átomos, los segundos al comportamiento de moléculas, aunque naturalmente los métodos de estudio pueden ser diferentes. Siempre que exista una interferencia estrecha y constante entre los componentes electrónicos y termoquímicos, de manera global, se admite que unos pueden ser estudiados por medio de los otros.

Interesa estudiar en el presente trabajo, en primera instancia, el comportamiento termoquímico de mezclas de óxidos y polvo de grafito, colocadas en electrodos espectrográficos, cuando actúa sobre las mismas el arco de corriente continua.

Se trata de estudiar los hechos experimentales que se pueden representar, para las reacciones químicas que tienen lugar en el ánodo espectroográfico, por las "curvas de volatilización-excitación". Estas se denominan así, para remarcar que el fenómeno no es conocido más que a través de la excitación y detección espectrográfica. Dichas curvas de volatilización-excitación se definen como las curvas que representan por medio de la intensidad, que es una medida del ennegrecimiento en la placa,

el fenómeno espectrográfico global (térmico más electrónico) en función de la duración de la excitación, en las condiciones particulares definidas para cada caso.

Las líneas espectrográficas deben elegirse, en lo posible, de manera que las variaciones intervinientes en los valores de los parámetros del plasma, en el transcurso de la descarga, no tengan una influencia demasiado grande sobre la intensidad de las mismas.

Distintos autores han trabajado experimentalmente obteniendo curvas de volatilización-excitación para mezclas de óxidos y grafito en distintas proporciones. Brill (4, 5) utilizó como carga espectrográfica 12 mg de una mezcla de óxidos (compuesta por 94,74% de Al_2O_3 y 5,26% de una mezcla de los siguientes óxidos: Ag_2O ; Fe_2O_3 ; Mn_3O_4 ; Nb_2O_5 ; SiO_2 ; SnO_2 ; WO_3 y ZrO_2) y grafito. Sobre esta base se obtuvieron curvas de volatilización-excitación para Sn, Al y Zr en matriz Al_2O_3 .

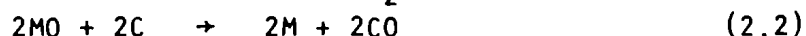
Con los tres tipos de curvas, y los datos termodinámicos de las sustancias colocadas en el electrodo espectrográfico y datos experimentales obtenidos de la temperatura del ánodo espectrográfico, se ha tratado de explicar las reacciones químicas que ocurren en el mismo. La observación de los productos de la reacción, por difracción de rayos X, ha permitido confirmar las hipótesis hechas.

2.1. Clasificación de óxidos basada en las curvas de volatilización-excitación

Los óxidos pueden clasificarse en:

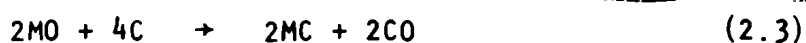
- a) Volátiles: Ej. Ag_2O y SnO_2
- b) Intermedios: Ej. Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; Cr_2O_3
- c) Refractarios: Ej. ZrO_2 ; WO_3 ; Nb_2O_5

a) Óxidos volátiles: se disocian o se reducen a elemento, a bajas temperaturas, según las reacciones:



El régimen térmico correspondiente al desarrollo máximo de la reacción, función de las condiciones de intercambio térmico, de la masa y de la naturaleza de las sustancias que reaccionan, se alcanza en un tiempo muy breve y la pendiente negativa de la curva de volatilización-excitación, traduce el agotamiento progresivo de la carga para el átomo considerado, según una ley cinética, interviniendo en todo momento la concentración de moléculas reaccionantes. Para estos óxidos se obtienen curvas de volatilización-excitación monótonas decrecientes.

b) Óxidos intermedios: los óxidos se reducen a elemento o a carburo, pero el carburo está en este caso disociado a temperaturas relativamente poco elevadas y esta disociación rige en la carga espectrográfica, durante la reacción, mientras dura el arco. Las siguientes reacciones tienen lugar en este caso:



Las reacciones 3 y 4 pueden competir con la reacción 2, para la liberación del metal. Estos óxidos permiten obtener curvas de volatilización-excitación con una rama ascendente, un máximo y luego una rama descendente.

La pendiente positiva de la curva, que traduce el incremento del número de átomos de metal M liberados por unidad de tiempo, corresponde a un retardo en el establecimiento del régimen térmico, con relación al caso de los óxidos precedentes, ésto hace suponer que el dominio de variación de temperatura de la mezcla anódica, en el curso de esta fase de la descarga, entre las temperaturas a las cuales tienen lugar las reacciones 3 y 4, e igualmente aquellas a las cuales la tensión de vapor del metal es suficiente para permitir un rendimiento espectrográfico apreciable.

La parte de la curva de pendiente negativa traduce por el con-

trario el agotamiento progresivo de la carga según un proceso idéntico al de los óxidos volátiles.

c) Óxidos refractarios: los fenómenos que caracterizan a estos óxidos desde el punto de vista de la volatilización son los siguientes: gran retardo en alcanzar el régimen térmico debido, de acuerdo con las hipótesis formuladas, a que se necesita una temperatura más elevada para la reacción de reducción, a la tensión de vapor particularmente débil de los metales liberados o a una tensión de disociación muy baja de los carburos eventualmente formados, que intervienen para "secuestrar" una parte de los átomos metálicos disponibles y sustraerlos así a su utilización espectrográfica.

Para estos óxidos se obtienen curvas de volatilización-excitación similares a las obtenidas en el caso de óxidos intermedios, difieren sólo con respecto a éstas en la amplitud y nitidez del máximo de las mismas (máximos generalmente más amplios). La parte descendente de la curva corresponde al agotamiento de la carga espectrográfica en lo referente al átomo de metal considerado.

2.2. Noción de agotamiento aparente

La expresión agotamiento aparente que, rigurosamente, debería ser sustituida por el simple término "agotamiento", merecería ser objeto de investigaciones más pulidas y profundas. Indica la manera en la cual el agotamiento es percibido por medio de dispositivos experimentales e involucra una noción compleja que resulta de diferentes componentes:

- la masa, esencialmente decreciente con el tiempo, de la mezcla reaccionante.
- la temperatura "eficaz" comprometida entre la temperatura verdadera al nivel de la superficie de la mezcla y el resultado de variaciones de temperatura a este nivel, originadas por la movilidad del arco.
- las tensiones de vapor y de disociación de elementos comprometidos en las reacciones termoquímicas.

las características ópticas (ranura, luminosidad, resolución, tipo de emulsión fotográfica) del conjunto espectrográfico.

Para los casos analizados anteriormente, de las curvas obtenidas para los distintos tipos de óxidos puede decirse en forma general resumida:

- las partes o ramas ascendentes de las curvas corresponden a un desarrollo de las reacciones, favoreciendo, generalmente al nivel del "spot" anódico (*), la liberación del átomo metálico.
- la parte decreciente de las curvas corresponde al agotamiento aparente de átomos de la carga separados de su combinación molecular original

2.3. Verificaciones termoquímicas

La consideración de distintos tipos de diagramas entálpicos o de energía libre relativos a la formación de distintos óxidos, a partir de sus elementos o carburos, permite confirmar de manera satisfactoria las interpretaciones precedentes (Figura 1).

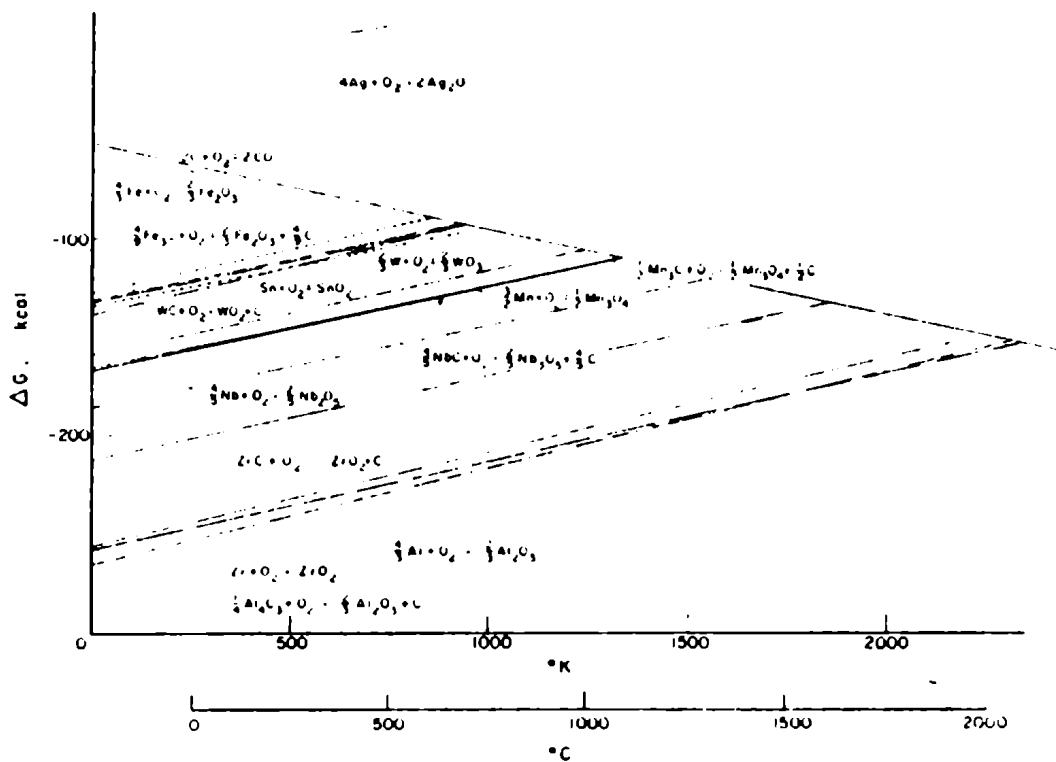


FIG. 1 - ENTALPIAS LIBRES DE FORMACION DE DIVERSOS OXIDOS METALICOS: A PARTIR DEL METAL; A PARTIR DEL CARBURO - Ref. [5]

(*) La pequeña zona más brillante

La explicación de tales diagramas, debe hacerse en función de datos tales como los de la Figura 2, relativos a las tensiones de vapor de los elementos y a las tensiones de disociación de los óxidos y carburos correspondientes en función de la temperatura (en los casos bastante escasos donde ellos son conocidos).

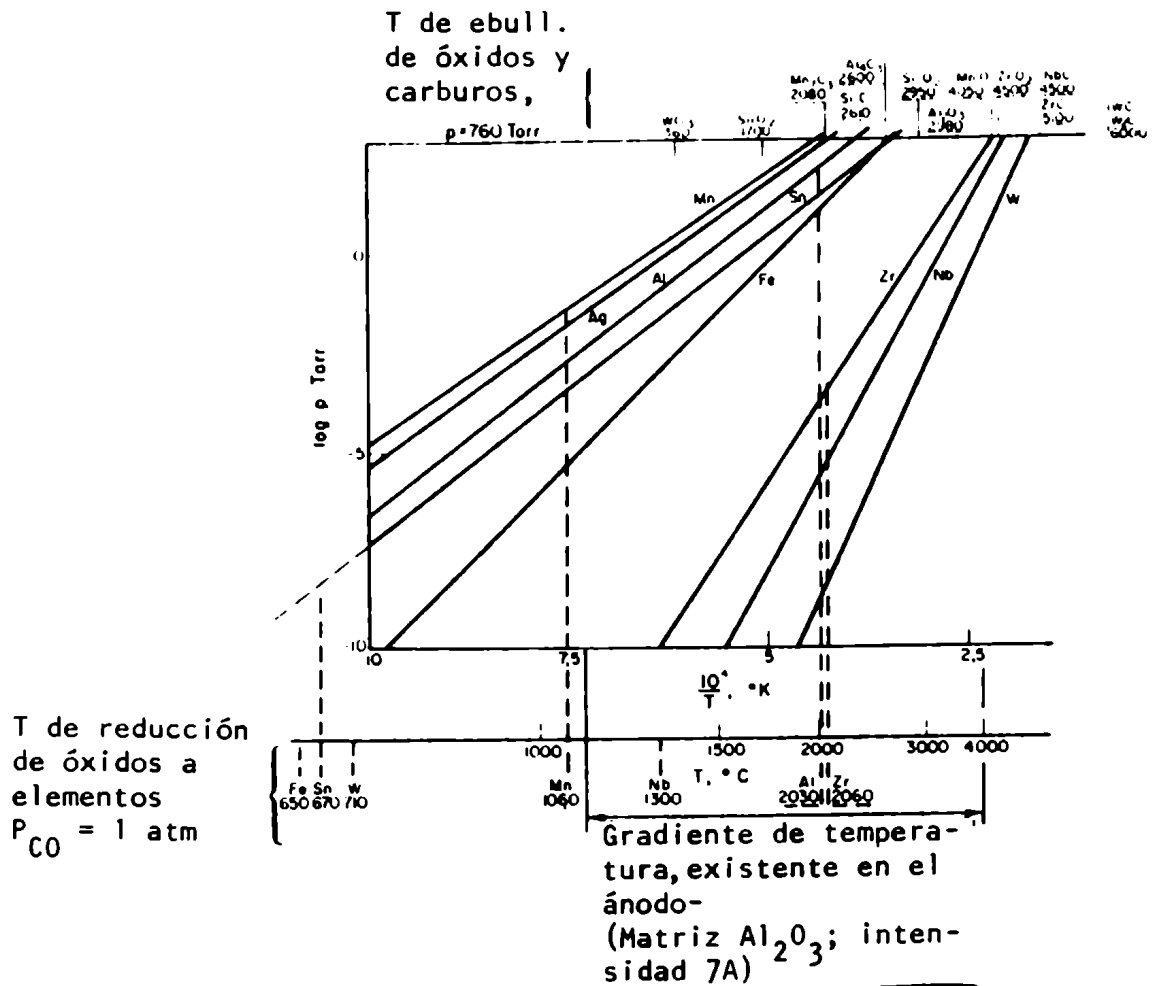


FIG. 2 - TENSION DE VAPOR DE DIFERENTES METALES CONFRONTADA CON LAS TEMPERATURAS DE REDUCCION DEL OXIDO Y DE EBULLICION DE OXIDOS Y CARBUROS - Ref. [5]

Estos datos conducen a las conclusiones siguientes:

Los óxidos volátiles como el Ag_2O se disocian al aumentar la temperatura y se obtiene de hecho el metal, sin que sea necesaria la reducción por medio del carbono.

El SnO_2 , por otra parte, es reducido a elemento a partir de 670°C , bajo una presión de CO de 1 atmósfera, la tensión de vapor del

mismo es 5×10^{-7} Torr y alcanza un valor de 25 Torr cuando la temperatura de la mezcla es 2000°C.

Los óxidos intermedios se reducen al estado de carburos, los cuales se disocian posteriormente, o al estado metálico. Si la tensión de vapor de los elementos liberados es bastante elevada, o si las reacciones a temperaturas bajas se desarrollan a velocidades relativamente elevadas, el rendimiento espectrográfico global será elevado. Este es el caso del Fe_2O_3 y Al_2O_3 .

Por el contrario los óxidos refractarios, liberan los metales a baja tensión de vapor, o bien forman carburos bastante más refractarios. Para obtener en este caso alto rendimiento espectrográfico, se requerirían temperaturas de la carga espectrográfica netamente superiores.

Estas hipótesis, asociadas a los resultados parciales obtenidos anteriormente, conducen a imaginar que una elevación de temperatura de la carga permite alcanzar la energía de activación de una reacción o ampliar alguno de los fenómenos descritos, aumentando la velocidad de la misma y por consiguiente permite observar las modificaciones correspondientes a la altura y forma general de las curvas de volatilización-excitación.

2.4. Temperatura del ánodo

Para algunas matrices utilizadas, se han determinado las temperaturas de la base de la carga anódica por medio de medidas termoeléctricas.

Algunos valores experimentales se indican en la Tabla 1.

///...

Tabla 1

Temperaturas alcanzadas en la base de la carga espectrográfica

Naturaleza de la carga	Tensión entre electrodos en el momento de la medición (v)	Temperatura (K) para intensidad de corriente del arco (A) de			
		4	7	10	13
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$	50	1300	1500	1675	1875
$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{C}$	55	1250	1575	1775	2150

Distintos autores dan valores de temperaturas más elevados, si bien los procedimientos de medida o de estimación son además muy diferentes, aunque la comparación rigurosa de la disposición de los puntos de medida sea delicada (6, 7), no obstante los valores obtenidos son muy próximos a los publicados por Vallee y Baker (8) por medida de las radiaciones del cuerpo negro.

La temperatura del fondo de la carga, lo mismo que el régimen de ascenso de la temperatura, están netamente ligados a la naturaleza de la carga, a igualdad de las demás condiciones: 200 segundos después del establecimiento de un arco de 7A, esta temperatura local difiere 300°C aproximadamente para cargas constituidas por Al_2O_3 o Nb_2O_5 .

La temperatura medida suministra sin embargo indicaciones apreciables sobre los fenómenos térmicos que se desarrollan, por una parte sirve de referencia para la apreciación de posibilidades de reacciones, por otra parte ella contribuye con la temperatura elevada y supuestamente conocida (7) del "spot" anódico, para definir el gradiente de temperatura existente en la carga.

Esta notación sirve para indicar que es necesario distinguir cuidadosamente entre dos clases de fenómenos termoquímicos:

- de superficie, que tienen lugar a la muy alta temperatura del "spot" anódico y que son los responsables inmediatos de la liberación del átomo ulteriormente excitado.
- internas, que tienen lugar a temperaturas generalmente insuficientes para lograr la disociación de las especies inicialmente presentes o formadas en el curso de las reacciones estudiadas aquí. En estas condiciones el agotamiento de la carga tiene lugar:
 - por proyección de materia, en su mayoría perdida desde el punto de vista espectrográfico;
 - eventualmente, por evaporación lenta de la carga, independientemente de las reacciones que tienen lugar;
 - sobre todo, por la volatilización que ocurre en la superficie, bajo el efecto del impacto de la descarga eléctrica.

2.5. Discusión y clasificación de las reacciones termoquímicas entre óxidos y grafito con formación de carburos

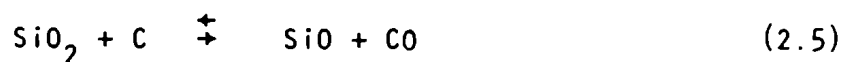
Las conclusiones de lo considerado anteriormente indican lo siguiente:

- El mecanismo de las reacciones químicas en electrodos puede ser estimado teóricamente, en primera aproximación, por medio de cálculos termodinámicos. Con este fin se calcularon las energías libres de reacción a partir de datos obtenidos (9, 10) como función de la temperatura: $\Delta G_T^\circ = f(T)$ y luego, a partir de esta expresión matemática, se calculó la constante de equilibrio por medio de la ecuación:

$$\ln K_p = \Delta G_T^\circ / RT$$

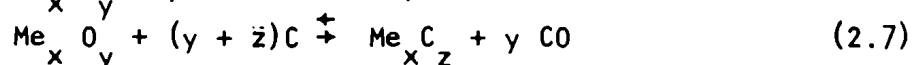
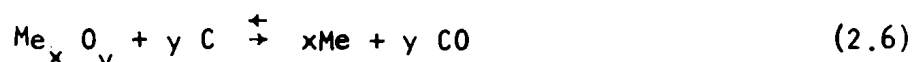
En los casos considerados interesa la presión parcial del CO, puesto que en el sistema óxido/carbono estudiado, el único gas que interviene en la formación del metal o carburo es el CO.

La única excepción es para la reacción:



ya que a las temperaturas consideradas el SiO está presente en forma gaseosa y este hecho experimental debe tenerse en cuenta ya que interviene la presión parcial del SiO en la constante de equilibrio.

En general los cálculos para las reacciones entre óxidos y grafito se hicieron considerando básicamente las reacciones siguientes:



Muchos de los elementos de la clasificación periódica forman carburos. Se puede hacer la siguiente clasificación de carburos (11):

- a) Carburos de baja estabilidad térmica, Ej. CRb_4 ; CCs_4 .
- b) Carburos intermetálicos, Ej. C_3Fe_4 y C_3Mn_4 .
- c) Carburos heteropolares, Ej. C_3Al_4 ; C_2Ca .
- d) Carburos metálicos, Ej. CTi ; C_5V_4 .
- e) Carburos volátiles, Ej. CH_4 ; CO .
- f) Carburos diamantinos, Ej. CSi ; C_3B_4 .

Vale la pena hacer notar que debe hacerse la distinción entre los carburos térmicamente menos estables y los carburos volátiles, entre los carburos heteropolares y los carburos intermetálicos y entre los carburos metálicos de alto punto de fusión correspondientes a los grupos IVA; VA y VIA de la clasificación periódica y los carburos diamantinos (Figura 3).

///...

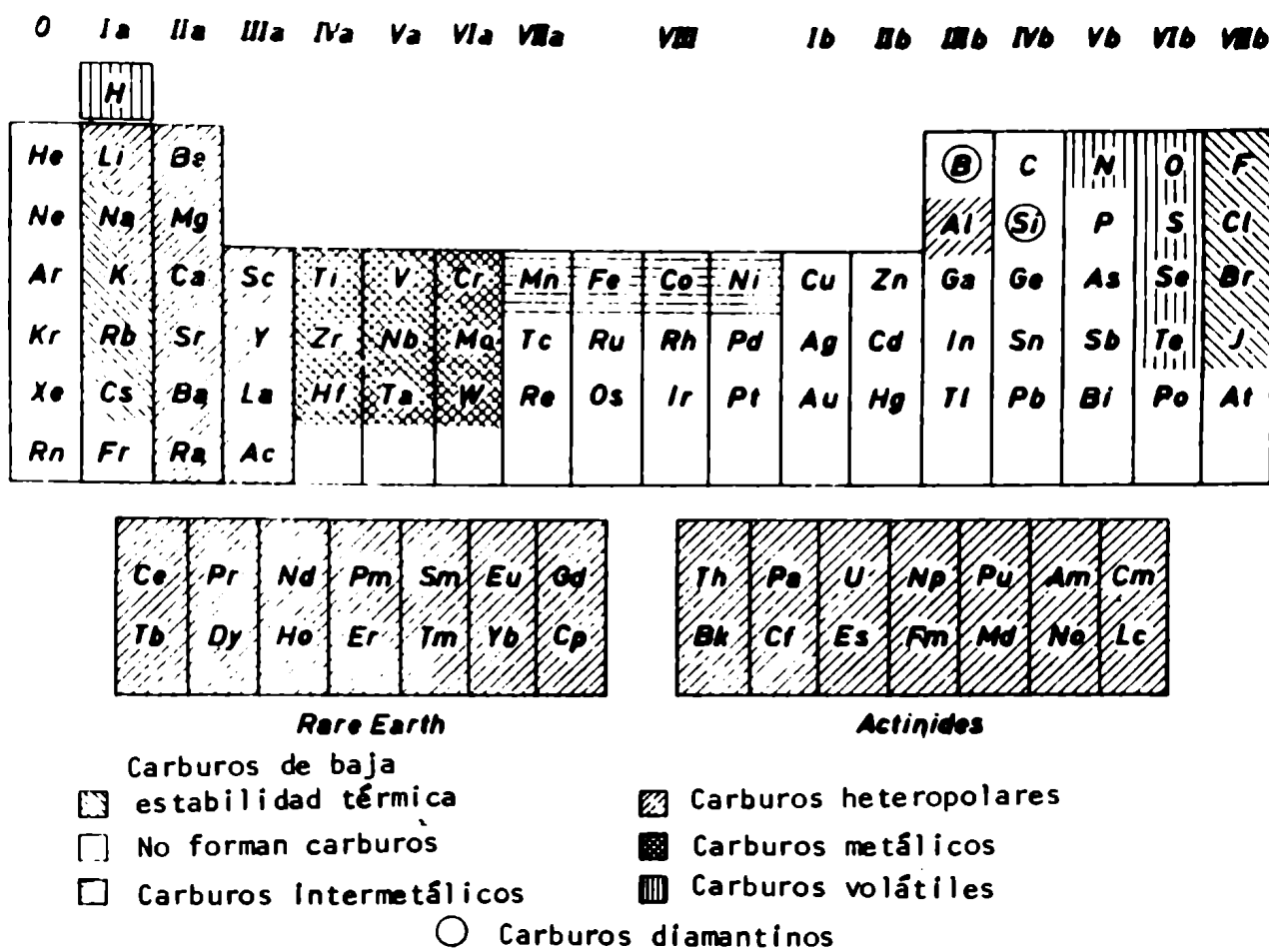


FIG. 3 - REACCIONES POSIBLES DE CARBONO GRAFITO CON ELEMENTOS DEL SISTEMA PERIODICO. Ref. [11]

Los resultados termodinámicos pueden expresarse por medio de diagramas: p_{CO} en función de la temperatura. Ellos dan sólo un cuadro aproximado de los procesos termoquímicos de acuerdo con las causas siguientes:

- a) Debido al elevado gradiente de temperatura en el electrodo, no puede ignorarse el efecto del proceso cinético, excepto en la vecindad inmediata del "spot".
- b) Muchos de los datos aprovechables, sobre las energías libres de reacción están sujetos a grandes errores. Para un cierto número de reacciones químicas estudiadas, los datos termoquímicos aún no se conocen.

2.6. Curvas de volatilización-excitación "ideales" para mezclas de óxidos metálicos con grafito

2.6.1. Curvas de tipo A

En estas curvas (Figura 4) el equilibrio térmico se alcanza en la primera fase, la volatilización del óxido de la carga continúa y la pendiente negativa traduce la velocidad del fenómeno global: volatilización, formación eventual y disociación de una cierta especie química-excitación del átomo metálico.

La estabilización de la curva en la vecindad de intensidades nulas, indica el agotamiento de la fracción de la carga espectrográfica que interviene en el fenómeno.

2.6.2. Curvas del tipo B

La interpretación de las curvas que presentan un mínimo (Figura 5) requieren la consideración de dos fenómenos muy distintos y superpuestos, que ocurren sin duda a partir de un cierto umbral de temperatura del electrodo, pero no se hacen notorios más que después del establecimiento del régimen térmico del arco.

Fig.4

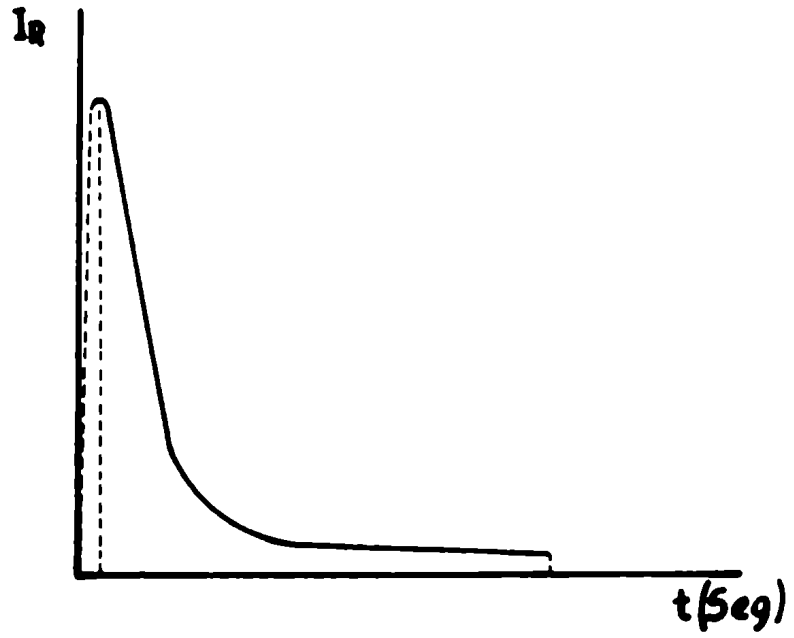
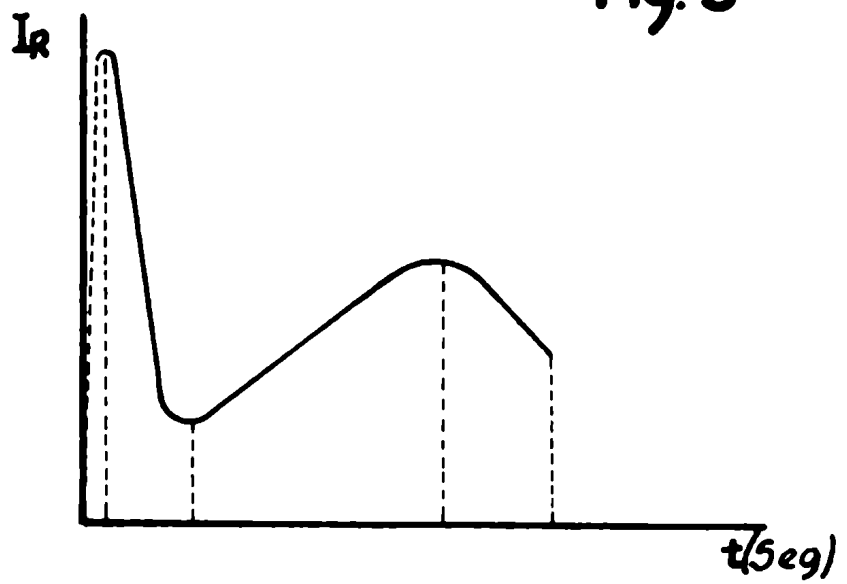


Fig. 5



A una cierta temperatura el óxido de la carga en el cráter se reduce por el carbono (grafito) al estado de carburo.

Esta reacción se produce a expensas de un consumo del óxido, cuya volatilidad es superior a la del carburo; la primera rama descendente de la curva corresponde a la disociación del óxido (o de una combinación formada en fase gaseosa, al salir del cráter a partir del óxido presente en la carga) y es homóloga a la curva descendente monótona observada en las curvas de tipo A. En un cierto momento la concentración del óxido presente en la carga es muy pequeña y entonces tiene lugar la evaporación del carburo acompañado de su disociación y de la excitación del átomo metálico liberado. La curva ascendente que resulta, relativa a la volatilización del carburo, es la homóloga de la parte ascendente de las curvas de tipo A.

De una manera más general se podrá considerar que se tienen dos fenómenos antagónicos y simultáneos pero donde los máximos de intensidad están desplazados en la escala de temperaturas.

Se notará que todo parece ocurrir, en primera aproximación al menos, como si el comportamiento de cada elemento en la carga espectrográfica fuera independiente.

La clasificación descrita en dos tipos de curvas es bastante rigurosa. Debe tenerse en cuenta que, contrariamente a las conclusiones descritas como generales, dadas algunas condiciones de excitación y para ciertos elementos, se obtienen curvas experimentales de transición o intermedias entre los dos tipos mencionados.

3. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS PARA LA ELECCION DE PORTADORES ADECUADOS

El método de portador selectivo en el arco ("carrier distillation") ha sido descrito en 1946 por Scribner y Mullin (12). En ese caso se estudió principalmente el empleo del óxido de galio como portador. Los analitos se introducen en el electrodo bajo la forma de óxidos y la determinación de elementos, cuando los óxidos tienen puntos de ebullición elevados (Ca, Ti, Zr, W, etc.) resulta sumamente difícil y en ciertos casos prácticamente imposible.

En muchos laboratorios se han usado halogenuros como portadores. El primero utilizado ha sido el cloruro de plata y todavía sigue usándose en muchos casos en distintos laboratorios (13, 14, 15).

Los fluoruros, presentan un amplio espectro de aplicación y han permitido la determinación de elementos de óxidos refractarios, con un gran incremento de su sensibilidad espectrográfica. Con fluoruro de amonio se ha podido determinar boro hasta tenores de 0,01 ppm (16, 17). Este mismo portador se ha utilizado también para la determinación de calcio.

Los principales portadores: cloruro de sodio (18), fluoruro de sodio (19, 20), fluoruro de plomo (18), fluoruro de estroncio (21), etc., dan resultados que pueden variar según los elementos que se determinan.

También pueden emplearse mezclas de portadores tales como: AgCl-NaCl (22), AgCl-NaF (22), AgCl-BaF₂ (13), AgCl-AgF (23, 24), AgCl-SrF₂ (25), AgCl-LiF y otras similares.

Ante este amplio número de posibilidades de utilización de portadores, es necesario estudiar a fondo el mecanismo de las reacciones químicas y los fenómenos de excitación, para poder elegir al portador mejor, para la determinación espectrográfica de diferentes elementos.

Cuando se trata de estudiar el caso particular de determinación de dos o más elementos en una matriz determinada empleando distintos por-

tadores se ve, comparativamente, que el comportamiento termodinámico de ellos es diferente.

Los criterios de elección del portador están limitados de acuerdo con la reacción termoquímica, que tiene lugar en el electrodo.

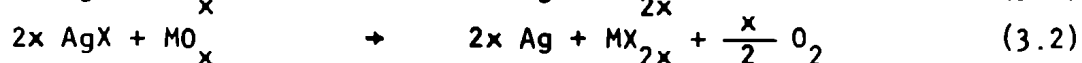
3.1. Hipótesis para la predicción de reacciones termoquímicas en el electrodo espectrográfico

Para poder efectuar el cálculo de ΔG (variación de energía libre) a distintas temperaturas del electrodo, que es la variable termodinámica que permite predecir el sentido de la reacción termoquímica en el electrodo es necesario establecer una serie de hipótesis y suponer una reacción química determinada que permita efectuar el cálculo de ΔG y, sobre esta base, confirmar el mecanismo de reacción propuesto en la predicción termoquímica (26).

Las hipótesis son las siguientes:

- a) Que el analito, está presente en el electrodo bajo la forma de óxido simple. Ejemplos: Cr_2O_3 ; MoO_3 ; WO_3 ; Al_2O_3 (se puede considerar también la presencia de óxidos mixtos).
- b) Que el analito, por acción del agente halogenante, reacciona y se produce un halogenuro estequiométrico.
- c) Que el óxido, que es el constituyente principal de la matriz, se reduce en el electrodo desde el comienzo del establecimiento del arco.

Por ejemplo, si M designa el metal a analizar y si el portador es un halogenuro, Ej. AgX, las reacciones a estudiar serán las siguientes:



Las energías libres de sustancias reaccionantes y de los productos de reacción, deben considerarse a la temperatura del electrodo.

Si la variación de energía libre durante la reacción es positiva, la reacción no es posible. Si es negativa la reacción es posible, lo que no significa que tenga lugar necesariamente o que sus efectos sean perceptibles.

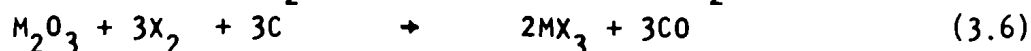
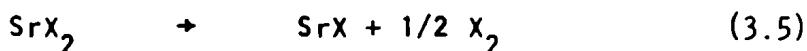
En algunos casos la utilización de compuestos sólidos, aún pulverulentos y con muy pequeño tamaño de partícula (como es el caso particular en análisis espectrográficos por excitación con arco de corriente continua), puede ser desfavorable.

Si un compuesto apareció en el arco y la variación de energía libre calculada para la reacción supuesta resultó positiva, es preciso suponer que ocurre una reacción química distinta.

Si se han supuesto las siguientes reacciones, para las cuales el cálculo muestra que no son termodinámicamente posibles:



y el espectro presenta líneas (intensas) del metal en cuestión cuando se agrega SrF_2 a la carga del electrodo, es preciso entonces considerar otras reacciones, tales como las de descomposición:



La acción directa del halógeno, aparece entonces como el mecanismo de reacción más probable para explicar la formación de MX_3 , si para éstas la variación de energía libre resulta negativa.

Las hipótesis establecidas y los cálculos termoquímicos que pueden efectuarse, considerando un mecanismo de reacción determinado para una reacción química de halogenación establecida, permiten explicar por qué hay aumento o disminución de la sensibilidad espectrográfica en la determinación de ciertos elementos, principalmente en el caso

que los mismos formen óxidos refractarios.

Esta consideración, acerca de la posible ganancia o pérdida de "sensibilidad", requiere analizar más detenidamente esta expresión.

Hay pocos conceptos en el ámbito espectrográfico que hayan causado más confusión e incerteza que el de detectabilidad mínima. Esta confusión se debe en parte a las variables que acompañan el problema y en parte a las dificultades que existen para separar el concepto de sensibilidad mínima, como masa de un elemento en el electrodo (o porcentaje en un peso dado de muestra), del concepto de detectabilidad mínima dado por el ennegrecimiento en la placa o film, que resulta para la posición de una línea particular de un elemento.

Existe, sin embargo, una relación cercana entre sensibilidad y detectabilidad.

Detectabilidad, según Harvey (27) es puramente un fenómeno óptico. Es la capacidad de poder visualizar una línea espectral, sobre una placa o film, preparado para poder realizar medidas microfotométricas. Aún cuando sea posible medir la transmitancia de líneas extremadamente débiles, que no son perceptibles por el ojo humano, recorriendo el área de las mismas con un microfotómetro sensible y notando deflecciones del galvanómetro, la lectura está afectada por error fotométrico elevado.

Para tener la certeza de que hay una aproximación con respecto a la detectabilidad mínima, se debe medir el fondo cerca de la línea.

Si la lectura del fondo es la misma que la de la emulsión clara, no expuesta pero revelada, es posible que la exposición hubiera podido ser varias veces mayor, de modo que una línea justo por debajo del umbral de detección, hubiera surgido a un nivel perceptible, como si la exposición se hubiera incrementado.

Si hay fondo medible en una región del espectrograma, entonces la exposición incrementada no mejorará la detectabilidad, puesto que el fondo aumentará proporcionalmente.

Por consiguiente, una definición de detectabilidad, puede ser válida solamente en términos de fondo adyacente.

Si las medidas microfotométricas están hechas sobre una placa o film de contraste medio, que tiene fondo apreciable, por ejemplo 80%-90% de transmitancia, al medir la transmitancia de líneas que son justamente perceptibles por el ojo humano y al mismo tiempo, la del fondo adjunto a estas líneas, el traslado de estos valores sobre la curva de calibración, indicará que para la línea la intensidad es de alrededor o cerca de una vez y media la lectura del fondo.

Con un film o placa de contraste medio, estas dos lecturas difieren en alrededor de 10 ó 12 unidades (de transmitancia porcentual).

Cuando se efectúa una medida con el microfotómetro, la lectura para la línea no corresponde solamente a la intensidad de la línea sino a la intensidad de la línea más la del fondo, puesto que hay un continuo superpuesto sobre la línea.

Por consiguiente, es necesario corregir por fondo para obtener una evaluación cierta de la intensidad de la línea y, en consecuencia, de la detectabilidad.

Esto puede expresarse matemáticamente de la forma siguiente:

$$I_L = I_{L+F} - I_F \quad (3.7)$$

donde I_L es la intensidad de una línea, correspondiente a un valor cualquiera de transmitancia y con un fondo también de cualquier transmitancia (I_{L+F} e I_F son las intensidades medidas para la línea y el fondo ad-

yacente, respectivamente). Puesto que el fondo constituye un tipo de patrón interno, la relación entre la intensidad de la línea e intensidad del patrón interno es:

$$\frac{I_L}{I_F} = \frac{I_{L+F} - I_F}{I_F} \quad (3.8)$$

Se obtiene entonces:

$$\frac{I_L}{I_F} = \frac{I_{L+F}}{I_F} - 1 \quad (3.9)$$

De acuerdo con la definición previa de detectabilidad, la intensidad de una línea tiene un valor detectable mínimo cuando la intensidad de la línea más fondo es una vez y media la intensidad del fondo.

Por consiguiente la ecuación (3.9) queda como:

$$\frac{I_{Lmín}}{I_F} = 1,5 - 1 = 0,5 \quad (3.10)$$

$$y \quad I_{Lmín} = 0,5 I_F \quad (3.11)$$

Estos valores de intensidad relacionan sólo la detectabilidad de una línea del espectro sobre un espectrograma y no dan una medida de concentración en términos porcentuales o másicos.

Además, esta evaluación de intensidad, puesto que implica una relación, es independiente de la escala particular usada para convertir valores de transmitancia en valores de intensidad.

Ahora es necesario establecer correlación entre la detectabilidad y la sensibilidad, en términos porcentuales mínimos de un elemento que puede ser detectado en una muestra. Puesto que la evidencia experimental muestra una relación lineal entre la intensidad y la concen-

tración para una línea dada, desde un valor de detectabilidad mínima a uno de intensidad considerablemente mayor, el porcentaje de elemento presente en una muestra puede calcularse de la manera siguiente:

$$\frac{C\%}{C\%_{\text{mín}}} = \frac{I_L}{I_{L\text{mín}}} \quad (3.12)$$

donde $C\%_{\text{mín}}$ es la concentración mínima de un elemento que puede ser detectado usando la línea espectral considerada.

Es conveniente considerar:

$$C\%_{\text{mín}} = k \quad (3.13)$$

donde k será una constante referente a la línea espectral en particular y a la matriz y es la mínima concentración de un elemento, la cual puede ser detectada en la matriz, cuando se utiliza esa línea espectral particular. El valor de k debe ser determinado experimentalmente. Valores experimentales para varias líneas en distintas matrices están dados en tablas (28).

Las ecuaciones (3.12) y (3.13) pueden escribirse ahora usando las ecuaciones (3.10) y (3.11).

$$C\% = k \frac{I_L}{0,5 I_F} = 2k \frac{I_L}{I_F} = 2k \left[\frac{I_{L+F}}{I_F} - 1 \right] \quad (3.14)$$

Mientras que a primera vista podría parecer que introducir el factor 2 en la ecuación (3.14) es una complicación innecesaria y que podría haber sido simplificada definiendo detectabilidad mínima como la condición donde "línea más fondo es dos veces el fondo", si se adoptara esta definición, se observaría que la misma no estaría de acuerdo con la experiencia.

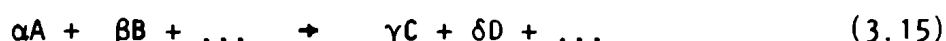
En este trabajo se aplicará este concepto de detectabilidad,

para comparar experimentalmente valores de rendimiento espectrográfico obtenidos cuando se emplean o no agentes halogenantes.

3.2. Cálculos termoquímicos

3.2.1. Generalidades

Una reacción química puede expresarse en forma general como:



donde A, B, C, D son las especies químicas reaccionantes en el equilibrio y α , β , γ , δ los coeficientes correspondientes. Si la reacción se produce a la temperatura absoluta T, va acompañada de una variación de energía libre ΔG_T definida por la relación:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (3.16)$$

Si H_A , H_B , etc. son las entalpías de las sustancias que intervienen en la reacción, se tiene:

$$\Delta H_T = (\gamma H_C + \delta H_D + \dots) - (\alpha H_A + \beta H_B + \dots) \quad (3.17)$$

Para cada compuesto A, B, etc. se tienen relaciones de la forma:

$$H_T = H_0 + \int_0^T C_p dT + \Delta H_t + \int_{T_1}^T C'_p dT \quad (3.18)$$

donde H_0 es la entalpía de formación a la temperatura del cero absoluto, ΔH_t es el calor latente (variación de entalpía que acompaña una transformación; cambio de estado por ejemplo que se produce a la temperatura T_1), y C_p y C'_p los calores específicos molares a presión constante, antes y después de la transformación considerada.

Los valores de C_p están dados en tablas como polinomios de T.

Las entropías S_A, S_B, \dots se pueden calcular igualmente si la entropía se supone que es nula a la temperatura del cero absoluto, entonces se tiene para cada especie química reaccionante:

$$S_T = \int_0^{T_1} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_1} + \int_{T_1}^T C_p' dT \quad (3.19)$$

El cálculo de:

$$\Delta S_T = (\gamma S_C + \delta S_D + \dots) - (\alpha S_A + \beta S_B + \dots) \quad (3.20)$$

conduce a la obtención de un polinomio de T.

Se puede expresar ΔG_T como un conjunto de polinomios de T, cada uno de los cuales es válido en un intervalo determinado de temperaturas.

La fórmula (3.16) se puede expresar en forma simplificada y despreciando las variaciones de ΔH y ΔS con la temperatura, como:

$$\Delta G_T = \Delta H_{T_0} - T\Delta S_{T_0} \quad (3.21)$$

T_0 es una temperatura de referencia que ha sido tomada por Kubaschewski (29) igual a 298,15 K.

3.2.2. Modelo de cálculo para una reacción

La relación que existe entre el calor y la entropía de reacción y el trabajo máximo ha sido establecida en primer lugar por Gibbs (1875) e independientemente por Helmholtz (1882) y se puede escribir de la forma siguiente:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.22)$$

o sino, de acuerdo con su primer origen (el ciclo de Carnot):

$$\Delta G = \Delta H + T \frac{d\Delta G}{dT} \quad (3.23)$$

La ecuación (3.22), que es absolutamente general, es válida cuando ΔG , ΔH y ΔS se toman a la misma temperatura. Como los valores de ΔH y ΔS son generalmente conocidos y dados a temperatura ambiente, se pueden entonces calcular directamente los valores de ΔG a esta temperatura.

Para valores correspondientes a temperaturas más elevadas es necesario tener en cuenta calores específicos y con las ecuaciones:

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT + \Delta H_t + \int_{T_t}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (3.24)$$

Ecuación de Kirchoff modificada

$$\Delta S_T = \int_0^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (3.25)$$

y se puede obtener una expresión general:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (3.26)$$

Si se produce un cambio de estado entre 298 y T K, la entropía y la entalpía que acompañan a dicho cambio se deben tener en cuenta, esto puede verse en las ecuaciones (3.24) y (3.27) (30):

$$S_T = \int_0^{T_t} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_v} C_p \frac{dT}{T} + \frac{\Delta H_v}{T_v} + \int_{T_v}^T C_p \frac{dT}{T} \quad (3.27)$$

ΔH_t , ΔH_f y ΔH_v son los calores latentes que acompañan a un cambio de estado dado (cambio alotrópico, fusión, vaporización, etc.), en un cierto intervalo de temperatura. En la ecuación (3.26) se puede, en primera aproximación, despreciar los términos provenientes de los calores específicos, se obtiene entonces una expresión:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} \quad (3.28)$$

pero los calores y entropías de formación, fusión o vaporización, son generalmente demasiado grandes para que puedan ser despreciados. Cuando, en general, se quieren obtener valores de ΔG y de la constante de equilibrio a una temperatura dada se debe utilizar la ecuación (3.26), expresada en la forma siguiente:

$$\Delta G_T = (\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT) + \int_0^T \Delta C_p dT - T \quad (3.29)$$

$$(\Delta S_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p \frac{dT}{T}) - T \int_0^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$$

En la práctica el valor numérico del término

$$\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dt = \Delta H(0) \quad (3.30)$$

no representa, en general, el calor de reacción en el cero absoluto, puesto que las fórmulas o expresiones de C_p utilizadas para estos cálculos son habitualmente válidas a temperaturas superiores a 298K. Entonces $\Delta H(0)$ es un valor introducido para los cálculos y no tiene ningún significado fundamental. Lo mismo para el término:

$$\Delta S_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S(0) \quad (3.31)$$

La naturaleza ficticia de estas cantidades está indicada por el cero colocado entre paréntesis.

Observaciones: Distintos autores han efectuado los cálculos correspondientes, de acuerdo con los principios y ecuaciones básicas establecidas anteriormente, para temperaturas que normalmente no se encuentran por encima de 1500K.

Estos datos están dados en tablas para valores definidos de T (31, 32, 33) o sino bajo la forma de curvas (31, 32). Los valores numéricos obtenidos por distintos autores no están siempre en concordancia.

En el presente trabajo los cálculos predictivos para las reacciones en electrodos espectrográficos se han efectuado a distintas temperaturas.

Los calores específicos se expresan como polinomios de la forma (34):

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + \dots (\text{cal grado}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \quad (3.32)$$

Para temperaturas superiores a 1500 K, es necesario tener en cuenta, que a veces los valores de $C_p = f(T)$ no se han podido determinar bien y por lo tanto distintos cálculos pueden presentar divergencias debidas a las extrapolaciones.

Para los cálculos de las variaciones de energía libre correspondientes a las reacciones en electrodos se utilizó la expresión general siguiente:

$$\Delta G_{T_1} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{T_1} - T \int_{T_1}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (3.33)$$

siendo T_1 la temperatura a la cual se produce cambio de estado, para alguna de las sustancias reaccionantes y ΔH_{T_1} y ΔS_{T_1} , las variaciones de entalpía y entropía que acompañan a aquellos.

Quando se quieren obtener valores de ΔG y de la constante de equilibrio (35) a una temperatura dada, es necesario aplicar la ecuación (3.26), que se puede desarrollar bajo la forma:

$$\Delta G_T = \left(\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT \right) + \int_0^T \Delta C_p dT - T \left(\Delta S_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p \frac{dT}{T} \right) - T \int_0^T \Delta C_p \frac{dT}{T} \quad (3.34)$$

En la práctica el valor numérico del término:

$$\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT = \Delta H (0) \quad (3.35)$$

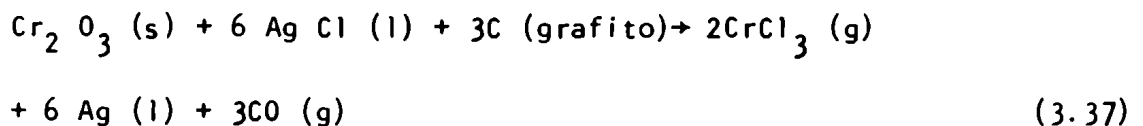
no representa, en general, el calor de reacción al cero absoluto, porque las fórmulas de C_p utilizadas para estos cálculos no son habitualmente válidas más que a temperaturas superiores a 298 K. Luego, $\Delta H (0)$ es un valor introducido para los cálculos y no tiene ninguna significación fundamental o real.

Es lo mismo para el término:

$$\Delta S_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p \frac{dT}{T} = \Delta S (0) \quad (3.36)$$

La naturaleza ficticia de estas cantidades está indicada por el cero colocado entre paréntesis.

Se elige acá la reacción siguiente para ilustrar el cálculo:



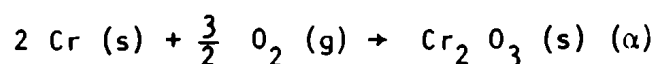
Como:

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \Sigma \Delta G_{\text{productos}} - \Sigma \Delta G_{\text{reactivos}} \quad (3.38)$$

deben calcularse los valores de ΔG para los reactivos y productos, considerando en el cálculo general las variaciones de entalpía (ΔH) y de entropía (ΔS) correspondientes a los cambios de fase, de las distintas sustancias intervinientes.

a) Cálculo de ΔG_T para el óxido de cromo

Considerando la ecuación de formación del $\text{Cr}_2 \text{O}_3$:



El calor de formación de Cr_2O_3 es:

$$\Delta H_{298} = -270.000 \text{ cal mol}^{-1} \quad (36) \quad (*)$$

Con los valores de calores específicos a presión constante, C_p , se calcula el término ΔC_p , y la entropía de formación se calcula conociendo los valores $S_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$;

S_{Cr} y S_{O_2} (36):

$$S_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 19,4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Cr}} = 5,68 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{O}_2} = 49,02 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{298} &= S_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 2S_{\text{Cr}} - \frac{3}{2} S_{\text{O}_2} = 19,4 - 11,36 - 73,53 + \\ &= -65,49 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$C_p (\text{Cr}_2\text{O}_3) = 28,53 + 2,20 \times 10^{-3}T - 3,74 \times 10^5 T^{-2} \quad (37)$$

$$C_p (\text{Cr}) = 5,84 + 2,36 \times 10^{-3}T - 0,88 \times 10^5 T^{-2} \quad (37)$$

$$C_p (\text{O}_2) = 7,16 + 1,00 \times 10^{-3}T - 0,40 \times 10^5 T^{-2} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} C_p &= C_p (\text{Cr}_2\text{O}_3) - C_p (3/2 \text{ O}_2) - C_p (2 \text{ Cr}) = \\ &(28,53 + 2,20 \times 10^{-3}T - 3,74 \times 10^5 T^{-2}) - \\ &-(10,74 + 1,5 \times 10^{-3}T - 0,60 \times 10^5 T^{-2}) - \\ &-(11,68 + 4,72 \times 10^{-3}T - 1,76 \times 10^5 T^{-2}) \\ \Delta C_p &= 6,11 - 4,02 \times 10^{-3}T - 1,38 \times 10^5 T^{-2} \end{aligned}$$

(*) En el Sistema Internacional: 1 caloría + 4,1868 $\text{m}^2 \text{ kg s}^{-2}$

Que por integración da:

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = \int_{298}^T (6,11 - 4,02 \times 10^{-3} T - 1,38 \times 10^5 T^{-2}) dT$$

$$= (6,11 T - \frac{4,02}{2} \times 10^{-3} T^2 + 1,38 \times 10^5 T^{-1}) - (6,11 \times 298 - 2,01 \times 10^{-3} \times (298)^2 + 1,38 \times 10^5 \times (298)^{-1})$$

$$= 6,11 T - 2,01 \times 10^{-3} T^2 + 1,38 \times 10^5 T^{-1} - 2111,5$$

Análogamente:

$$\int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \int_{298}^T (6,11 - 4,02 \times 10^{-3} T - 1,38 \times 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$= 6,11 \ln T - 4,02 \times 10^{-3} T + 0,69 \times 10^5 T^{-2} \Big|_{298}^T =$$

$$= 2,303 \times 6,11 \lg T - 4,02 \times 10^{-3} T + 0,69 \times 10^5 T^{-2} - 34,15 =$$

$$= 14,05 \lg T - 4,02 \times 10^{-3} T + 0,69 \times 10^5 T^{-2} - 34,15.$$

Reemplazando estos valores en la ecuación (3,26):

$$\Delta G_T (\alpha) = - 270.000 + 6,11 T - 2,01 \times 10^{-3} T^2 + 1,38 \times 10^5 T^{-1} -$$

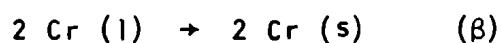
$$- 2111,5 - T (-65,49) - T (14,05 \lg T - 4,02 \times 10^{-3} T +$$

$$+ 0,69 \times 10^5 T^{-2} - 34,15)$$

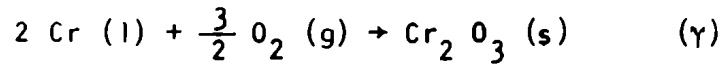
$$\Delta G_T (\alpha) = - 272.111,5 - 14,05 T \lg T + 2,01 \times 10^{-3} T^2 + 105,75 T +$$

$$+ 0,69 \times 10^5 T^{-1} \quad (3.40)$$

Para calcular la energía libre de reacción por encima de la temperatura de fusión del cromo (2123 K) (39) se debe introducir y calcular la energía libre de fusión del cromo. La ecuación correspondiente a la fusión del cromo es la siguiente:



La reacción está escrita en un sentido tal que, por simple adición a la ecuación (α), se obtiene:



Las fórmulas de la energía libre son igualmente aditivas.

El calor de reacción correspondiente a la ecuación (β) es el doble del calor de fusión del cromo y de signo opuesto.

$$\Delta H_f (2123) = 4700 \text{ cal mol}^{-1} \quad (40)$$

$$\text{Entonces } \Delta H_{2123} (\beta) = -2 \times 4700 = -9400 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\text{y } \Delta S_{2123} (\beta) = \frac{\Delta H_f}{T_f} = -\frac{9400}{2123} = -4,43 \text{ cal K}^{-1}$$

El cálculo de $\Delta G_T (\beta)$ resulta luego análogo al de $\Delta G_T (\alpha)$

$$C_p (\text{Cr, líquido}) = 9,40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (37)$$

$$2 C_p (\text{Cr, sólido}) = 11,68 + 4,72 \times 10^{-3} T - 1,76 \times 10^5 T^{-2}$$

$$2 C_p (\text{Cr, líquido}) = 18,80$$

$$\Delta C_p = -7,12 + 4,72 \times 10^{-3} T - 1,76 \times 10^5 T^{-2}$$

Que, por integración da:

$$\int_{2123}^T \Delta C_p dT = \int_{2123}^T (-7,12 + 4,72 \times 10^{-3} T - 1,76 \times 10^5 T^{-2}) dT$$

$$= -7,12 T + \frac{4,72}{2} \times 10^{-3} T^2 + 1,76 \times 10^5 T^{-1} \Big|_{2123}^T$$

$$= -7,12 + 2,36 \times 10^{-3} T^2 + 1,76 \times 10^5 T^{-1} + 4353,78$$

Análogamente:

$$\int_{2123}^T \Delta C_p \frac{dT}{T} = \int_{2123}^T (-7,12 + 4,72 \times 10^{-3} T - 1,76 \times 10^5 T^{-2}) \frac{dT}{T}$$

$$= -7,12 \ln T + 4,72 \times 10^{-3} T + 0,88 \times 10^5 T^{-2} \Big|_{2123}^T$$

$$= -16,38 \lg T + 4,72 \times 10^{-3} T + 0,88 \times 10^5 T^{-2} + 44,50.$$

Reemplazando valores en:

$$\Delta G_T (\beta) = \Delta H_{2123} (\beta) + \int_{2123}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{2123} (\beta) - T \int_{2123}^T \frac{\Delta C_p dT}{T} \quad (3.41)$$

$$\Delta G_T (\beta) = -9400 - 7,12 T + 2,36 \times 10^{-3} T^2 + 1,76 \times 10^5 T^{-1} + 4353,8$$

$$+ 4,43 T + 16,38 T \lg T - 4,72 \times 10^{-3} T^2 - 0,88 \times 10^5 T^{-1}$$

$$- 44,50 T$$

$$\Delta G_T (\beta) = -5046,2 + 16,38 T \lg T - 2,36 \times 10^{-3} T^2 - 47,19 T +$$

$$+ 0,88 \times 10^5 T^{-1} \quad (3.42)$$

Esta ecuación da la variación de energía libre correspondiente a la fusión de dos moles de cromo.

Como para todos los cambios de estado en el equilibrio, esta variación es nula a la temperatura de fusión, pero cuando se calculan energías libres por encima de la temperatura de fusión, a partir de datos que son válidos por debajo de esta temperatura, para poder obtener la energía libre de la reacción (γ), es necesario sumar $\Delta G_T (\alpha)$ y $\Delta G_T (\beta)$, lo que da $\Delta G_T (\gamma)$. Es decir deben sumarse el valor de ΔG correspondiente a la formación del $Cr_2 O_3$ y el ΔG correspondiente a la fusión del cromo, con signo opuesto.

$$\Delta G_T (\gamma) = \Delta G_T (\alpha) + \Delta G_T (\beta) = -277.157,7 + 2,33 T \lg T -$$

$$- 0,35 \times 10^{-3} T^2 + 58,56 T + 1,57 \times 10^5 T^{-1} \quad (3.43)$$

b) Cálculo de ΔG_T para el cloruro de plata

Sobre la misma base de cálculo de ΔG para el $Cr_2 O_3$ se calcula ΔG_T para el $AgCl(l)$. Se obtiene finalmente la siguiente expresión de la variación de energía libre para la reacción

$$6Ag(s) + 3Cl_2(g) \rightarrow 6AgCl(l) \quad (\delta)$$

$$\Delta G_T (\delta) = -186,590,21 - 59,18T \lg T - 0,09 \times 10^{-3}T^2 +$$

$$+ 304,91 T - 3,18 \times 10^5 T^{-1} \quad (3.44)$$

$\Delta G_T (\delta)$ es la expresión general para el $AgCl(l)$; considerando termoquímicamente en el cálculo los cambios de estado

$AgCl(s) \rightarrow AgCl(l)$ y $Ag(s) \rightarrow Ag(l)$,
teniendo en cuenta la formación de seis moles de $AgCl(l)$.

c) Cálculo de ΔG_T para el carbono (grafito)

Dado que ΔH_{298} para el C (grafito) es igual a cero y ΔS_{298} tiene el mismo valor, entonces resulta

$$\Delta G_T = 0 \quad (3.45)$$

d) Cálculo de ΔG_T para la plata

Se obtiene, haciendo los cálculos termoquímicos, una expresión de ΔG_T para la plata (líquida) similar a la obtenida en los casos anteriores, teniendo en cuenta la formación de seis moles de plata líquida:

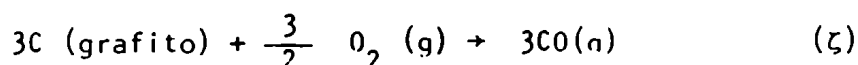
$$6Ag(s) \rightarrow 6Ag(l) \quad (\xi)$$

$$\Delta G_T (\xi) = + 8923 - 30,54 T \lg T + 6,12 \times 10^{-3}T^2 + 18,57T + 1,08 \times 10^5 T^{-1}$$

$$(3.46)$$

e) Cálculo de ΔG_T para el monóxido de carbono

Se obtiene en este caso, para



la siguiente expresión:

$$\Delta G_T (\zeta) = -76.098,6 + 6,14T \lg T + 0,81 \times 10^{-3} T^2 - 83,59T - 3,29 \times 10^5 T^{-1} \quad (3.47)$$

f) Cálculo de ΔG_T para el cloruro de cromo

Haciendo las mismas consideraciones que en los casos anteriores se obtiene para



$$\Delta G_T (\eta) = -151.981,4 + 14,68T \lg T + 2,22 \times 10^{-3} T^2 - 23,75 T - 1,02 \times 10^5 T^{-1} \quad (3.48)$$

El cálculo de ΔG_T para la reacción (3.37) se realiza considerando que

$$\Delta G_T \text{ reacción} = \left[\Delta G_{T2CrCl_3(g)} + \Delta G_{T6Ag(l)} + \Delta G_{T3CO(g)} \right] - \left[\Delta G_{TCr_2O_3(s)} + \Delta G_{T6AgCl(l)} + \Delta G_{T3C(\text{grafito})} \right]$$

Reemplazando por los valores de (3.43), (3.44), (3.45), (3.46) y (3.48):

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & (-151.981,4 + 14,68T \lg T + 2,22 \times 10^{-3} T^2 - 23,75T - 1,02 \times 10^5 T^{-1} \\ & + (8923 - 30,54 T \lg T + 6,12 \times 10^{-3} T^2 + 13,57 T + 1,08 \times 10^5 T^{-1} \\ & + (-76.098,60 + 6,14 T \lg T + 0,81 \times 10^{-3} T^2 - 83,59 T - 3,29 \times 10^5 T^{-1} \\ & - (-277.157,7 + 2,33 T \lg T - 0,35 \times 10^{-3} T^2 + 58,56T + 1,57 \times 10^5 T^{-1}) \\ & - (-186.590,21 - 59,18T \lg T - 0,09 \times 10^{-3} T^2 + 304,91T - 3,18 \times 10^5 T^{-1}) - 0 = \end{aligned}$$

$$\Delta G_T = +244.590,91 + 47,13 T \lg T + 9,59 \times 10^{-3} T^2 - 452,24T - 162 \times 10^5 T^{-1}$$

3.2.3. Cálculos realizados

Se aplicó la metodología indicada en 3.2.2. y se realizaron cálculos para establecer la posibilidad termodinámica teórica de ocurrencia de algunas reacciones.

Se eligieron los elementos cromo, molibdeno y tungsteno debido a que, por la naturaleza refractaria de sus óxidos, tienen límites de detección pobres en espectrografía, que podrían mejorarse por el empleo de agentes halogenantes.

Se determinó la factibilidad química de reacciones de los óxidos de esos elementos con los siguientes posibles portadores: cloruro de plata, cloruro de sodio, cloruro de mercurio (I), fluoruro de estroncio, fluoruro de sodio y yoduro de potasio.

Se postularon las reacciones con los portadores citados y con los datos de las tablas 2 y 3 se obtuvieron los valores que se ilustran en la Tabla 4 y en las Figuras 6 a 16.

TABLA 2 CONSTANTES TERMOQUIMICAS DE OXIDOS

Metal	Oxido	Punto de fusión del metal (K)	Cp (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)		-ΔH ₂₉₈ del óxido (cal mol ⁻¹)	ΔH _f del metal (l) (cal mol ⁻¹)	ΔS _f del metal (l) (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del metal (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del óxido no (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del óxido (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔS ₂₉₈ del óxido (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)
			metal (l)	óxido							
Cr	Cr ₂ O ₃	2123 ^a	9,40 ^a	28,53+2,20 x 10 ⁻³ T - 3,74 x 10 ⁵ T ⁻²	270.000 ^a	4700 ^a	2,21	5,68 ^a	49,02 ^a	19,4 ^a	-65,49
Mo	MoO ₃	2873 ^a	10,00 ^b	20,07+5,90 x 10 ⁻³ T - 3,68 x 10 ⁵ T ⁻²	178.200 ^a	6600 ^a	2,29	6,83 ^a	49,02 ^a	18,6 ^a	-61,76
W	WO ₃	3653 ^a	8,00 ^b	17,48 + 6,79 x 10 ⁻³ T	201.100 ^a	8400 ^a	2,29	8,20 ^a	49,02 ^a	19,9 ^a	-61,83

a: Ref. (41)

b: Ref. (33)

TABLA 3 CONSTANTES TERMOQUIMICAS DE AGENTES HALOGENANTES

Agente halogenante	Punto de fusión del metal (K)	Punto de fusión del agente halogenante (K)	Cp (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)		-ΔH ₂₉₈ del agente halogenante (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	ΔH _f del agente halogenante (1) (cal mol ⁻¹)	ΔS _f del agente halogenante (1) (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del metal (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del halógeno (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del agente halogenante (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)	S ₂₉₈ del agente halogenante (cal K ⁻¹ mol ⁻¹)
			metal (1)	agente halogenante (a)							
KI	337 ^a	954 ^a	7,80 ^a	(21,10 + 8,38 x 10 ⁻³ T - 10,38 x 10 ⁻⁵ T ⁻²)	78.300 ^a	5720 ^a	6,02	15,3 ^a	27,9 ^a	24,90 ^a	-4,30
NaCl	371 ^a	1074 ^a	7,50 ^a	(10,98 + 3,90 x 10 ⁻³ T)	98.600 ^a	6700 ^a	6,24	12,25 ^a	53,3 ^a	17,40 ^a	-21,45
NaF	371 ^a	1265 ^a	7,50 ^a	(10,40 + 3,88 x 10 ⁻³ T - 0,33 x 10 ⁻⁵ T ⁻²)	136.000 ^a	8000 ^a	6,32	12,25 ^a	48,5 ^a	12,30 ^a	-24,20
AgCl	1234 ^a	728 ^a	7,30 ^a	(14,88 + 1,00 x 10 ⁻³ T - 2,70 x 10 ⁻⁵ T ⁻²)	30.300 ^a	3100 ^a	4,25	10,2 ^a	53,3 ^a	23,00	-13,90

: Ref. (41)

VALORES DE ENERGIA LIBRE DE REACCIONES ENTRE OXIDOS Y AGENTES HALOGENANTES

REACCION	ΔG REACCION
$Cr_2O_3(s) + 6AgCl(l) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $2CrCl_3(g) + 6Ag(l) + 3CO(g)$	+ 244.590,91 + 47,13 TlgT + 9,59 x 10 ⁻³ T ² - 452,24T - 1,62 x 10 ⁵ T ⁻¹
$Cr_2O_3(s) + 6NaCl(g) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $2CrCl_3(g) + 6Na(g) + 3CO(g)$	+ 103.881,7 + 17,43 TlgT + 19,37 x 10 ⁻³ T ² - 463,88T - 4,86 x 10 ⁵ T ⁻¹
$MoO_3(s) + 6AgCl(l) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $MoCl_6(g) + 6Ag(l) + 3CO(g)$	+ 192.766,61 + 12,54 TlgT + 6,63 x 10 ⁻³ T ² - 537,60T - 1,49 x 10 ⁵ T ⁻¹
$MoO_3(s) + 6NaCl(g) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $MoCl_6(g) + 6Na(g) + 3CO(g)$	+ 52.057,40 - 17,10 TlgT + 16,41 x 10 ⁻³ T ² - 549,31T - 1,75 x 10 ⁵ T ⁻¹
$MoO_3(s) + 6NaF(g) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $MoF_6(g) + 6Na(g) + 3CO(g)$	- 528.306 - 34,8 TlgT + 16 x 10 ⁻³ T ² - 129,6T - 2,79 x 10 ⁵ T ⁻¹
$WO_3(s) + 6AgCl(l) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $WCl_6(g) + 6Ag(l) + 3CO(g)$	+ 202,130,3 + 25,89 TlgT + 9,75 x 10 ⁻³ T ² - 450,54T + 0,25 x 10 ⁵ T ⁻¹
$WO_3(s) + 6NaCl(g) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $WCl_6(g) + 3CO(g) + 6Na(g)$	+ 61.421,10 - 3,8 TlgT + 19,53 x 10 ⁻³ T ² - 462,2T - 2,99 x 10 ⁵ T ⁻¹
$WO_3(s) + 6NaF(g) + 3C(\text{grafito}) \rightarrow$ $WF_6(g) + 6Na(g) + 3CO(g)$	- 248.296,06 + 7,75 TlgT + 29,25 x 10 ⁻³ T ² - 943T - 3,72 x 10 ⁵ T ⁻¹

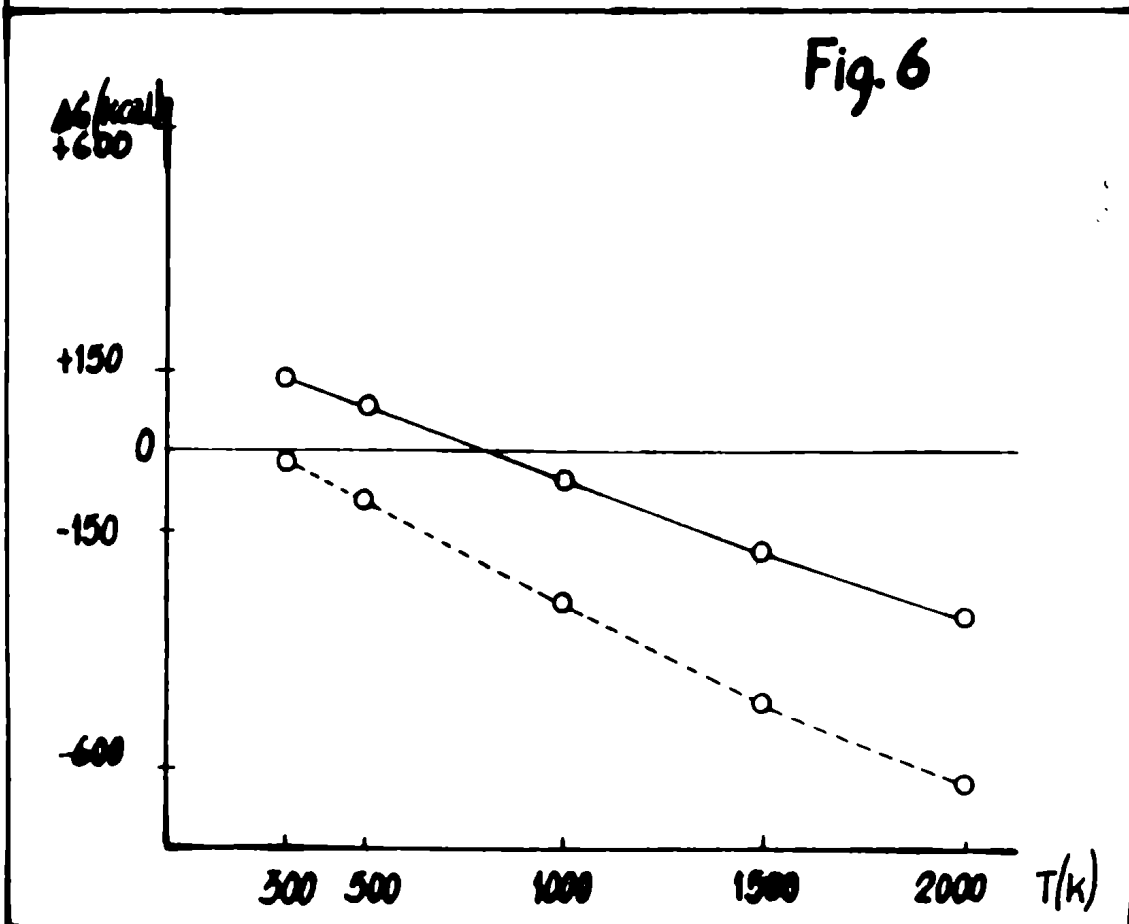
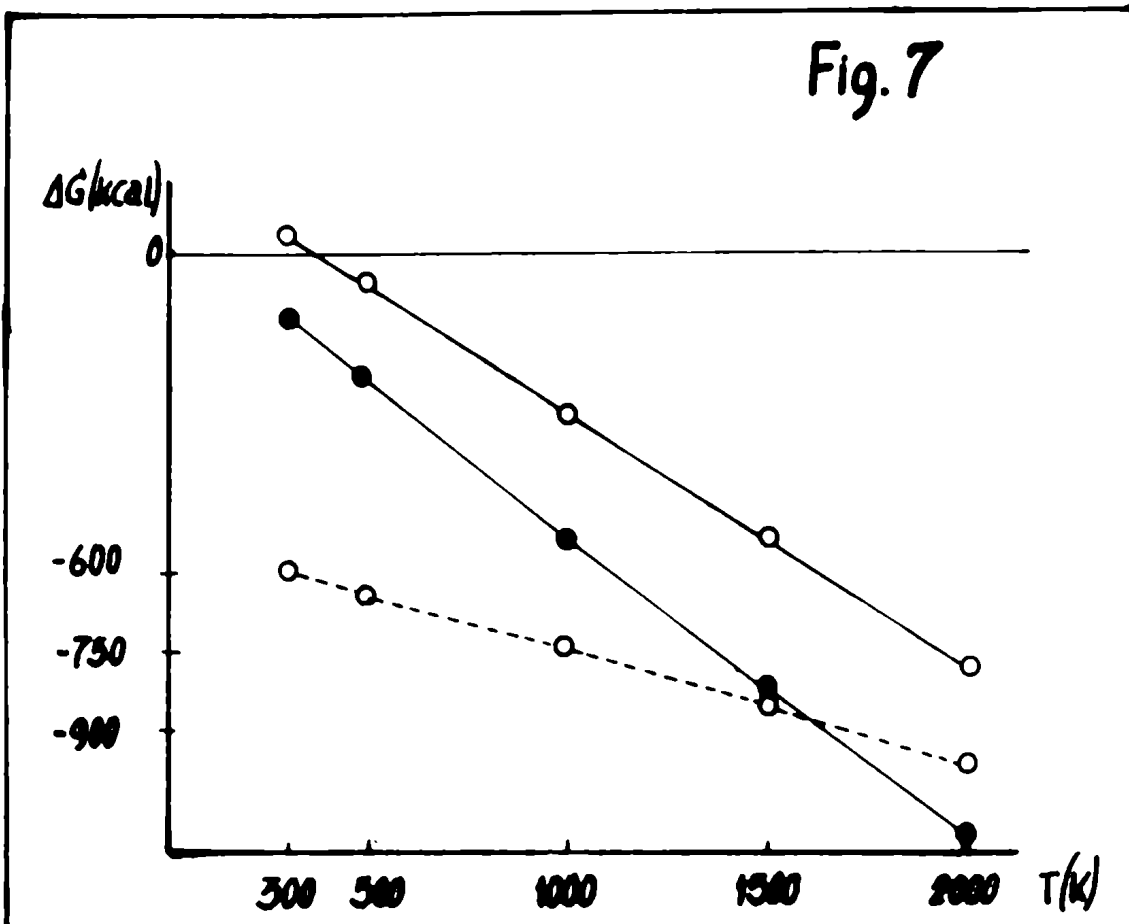
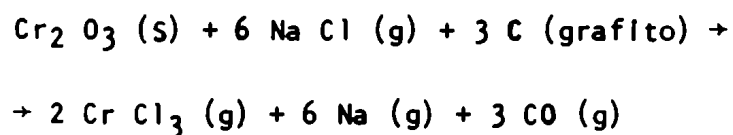
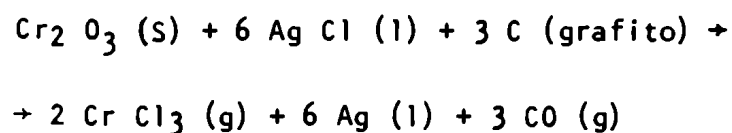
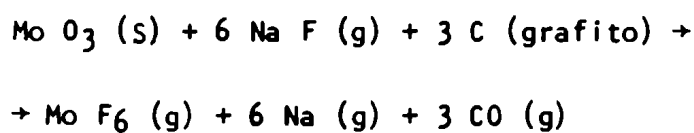
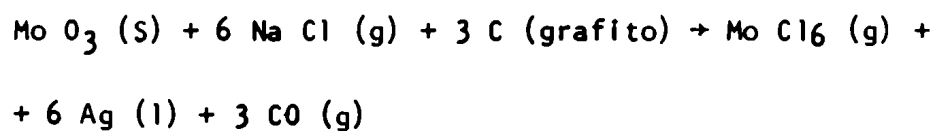
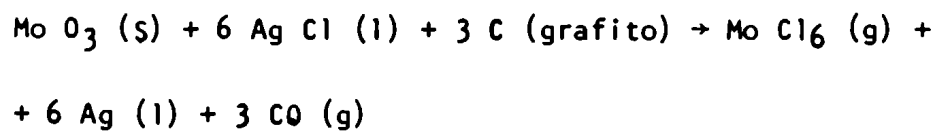
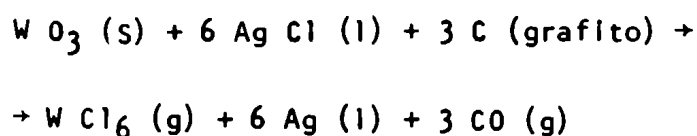
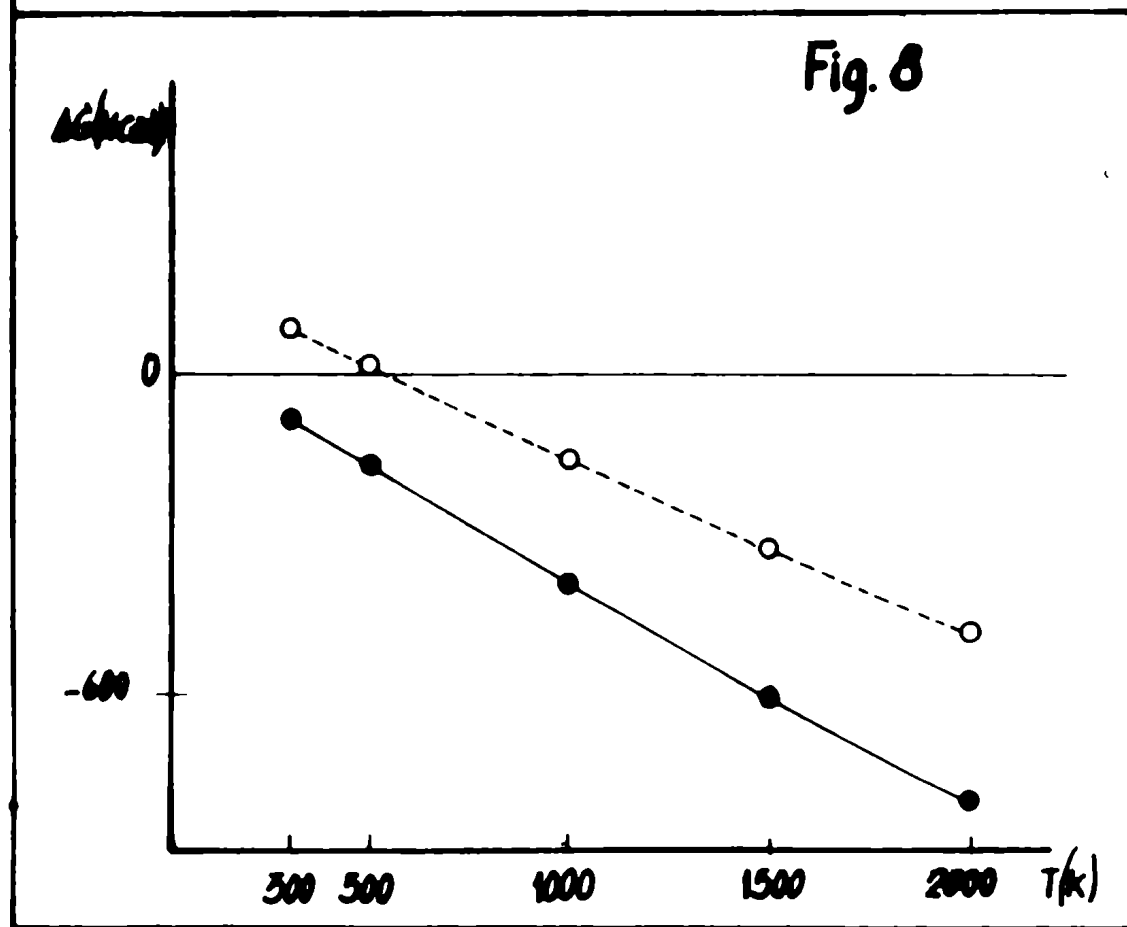
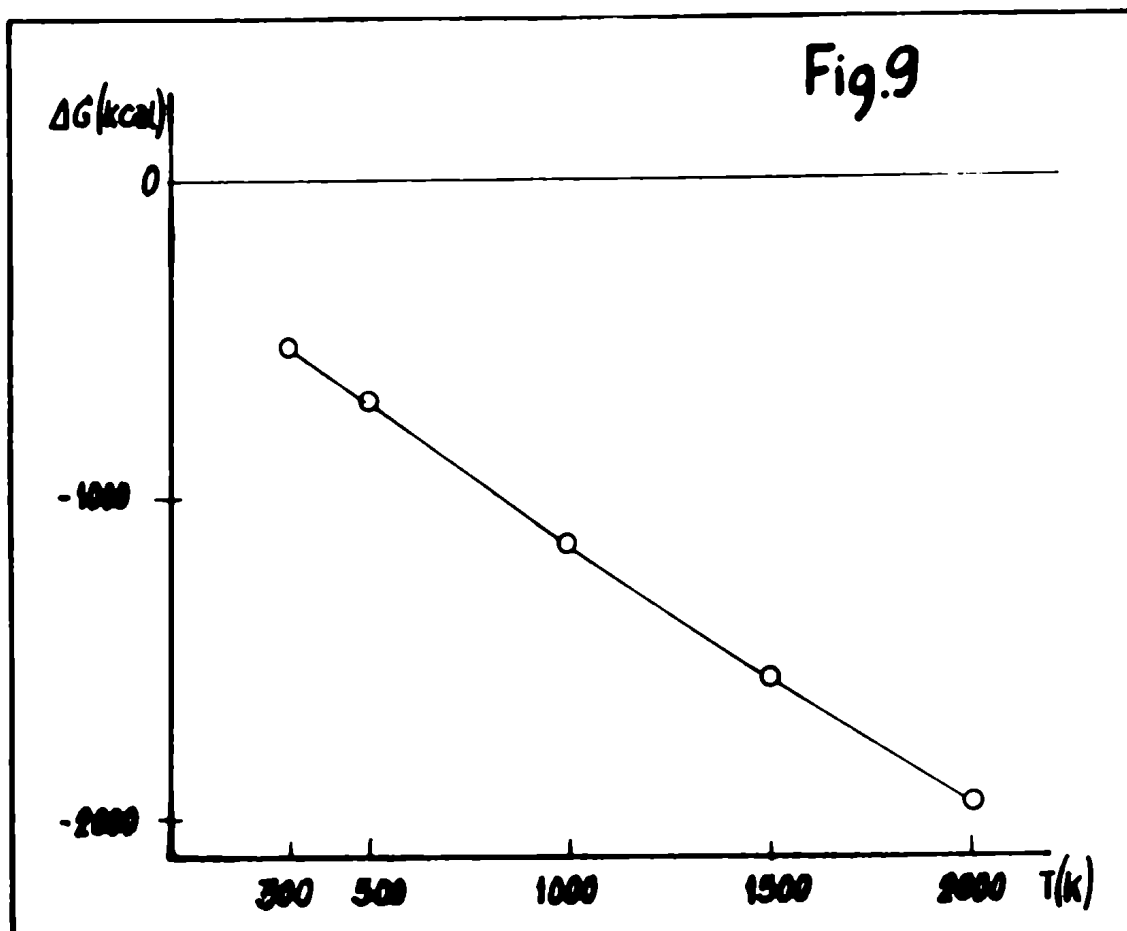


FIGURA 6FIGURA 7FIGURA 8



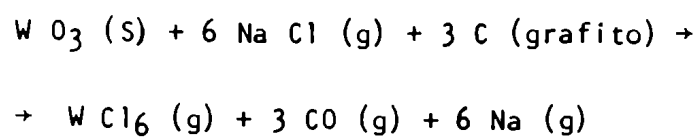


FIGURA 9

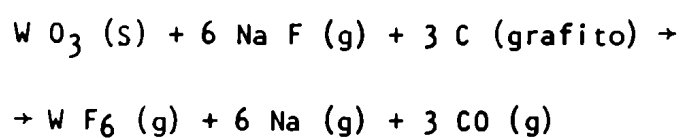


FIGURA 10A

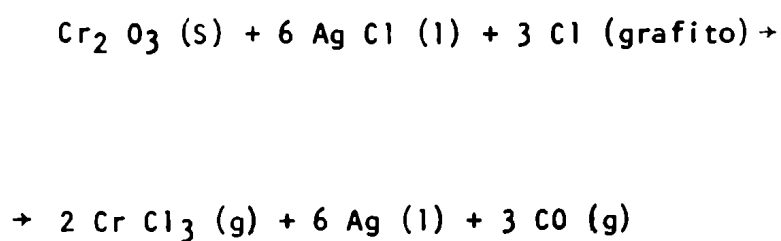
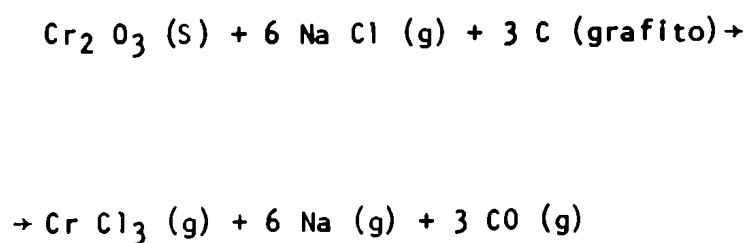
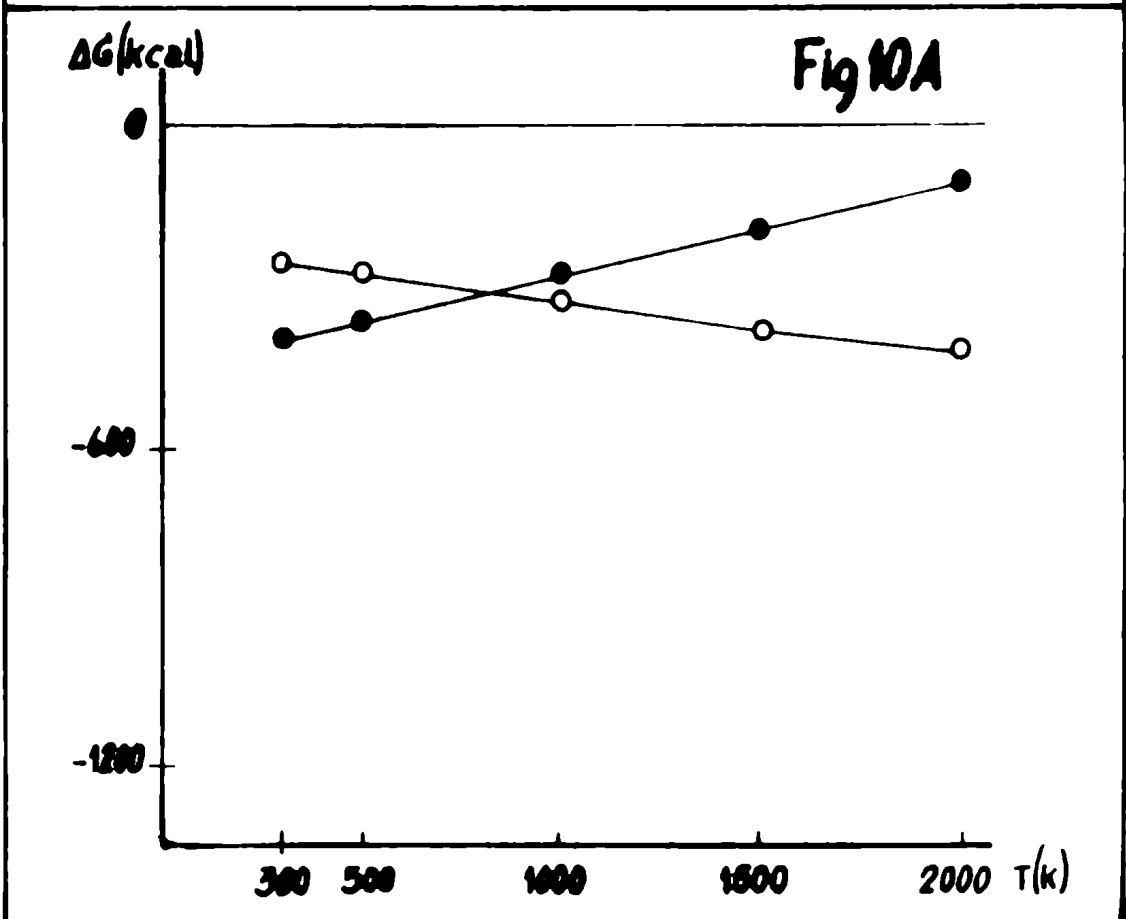
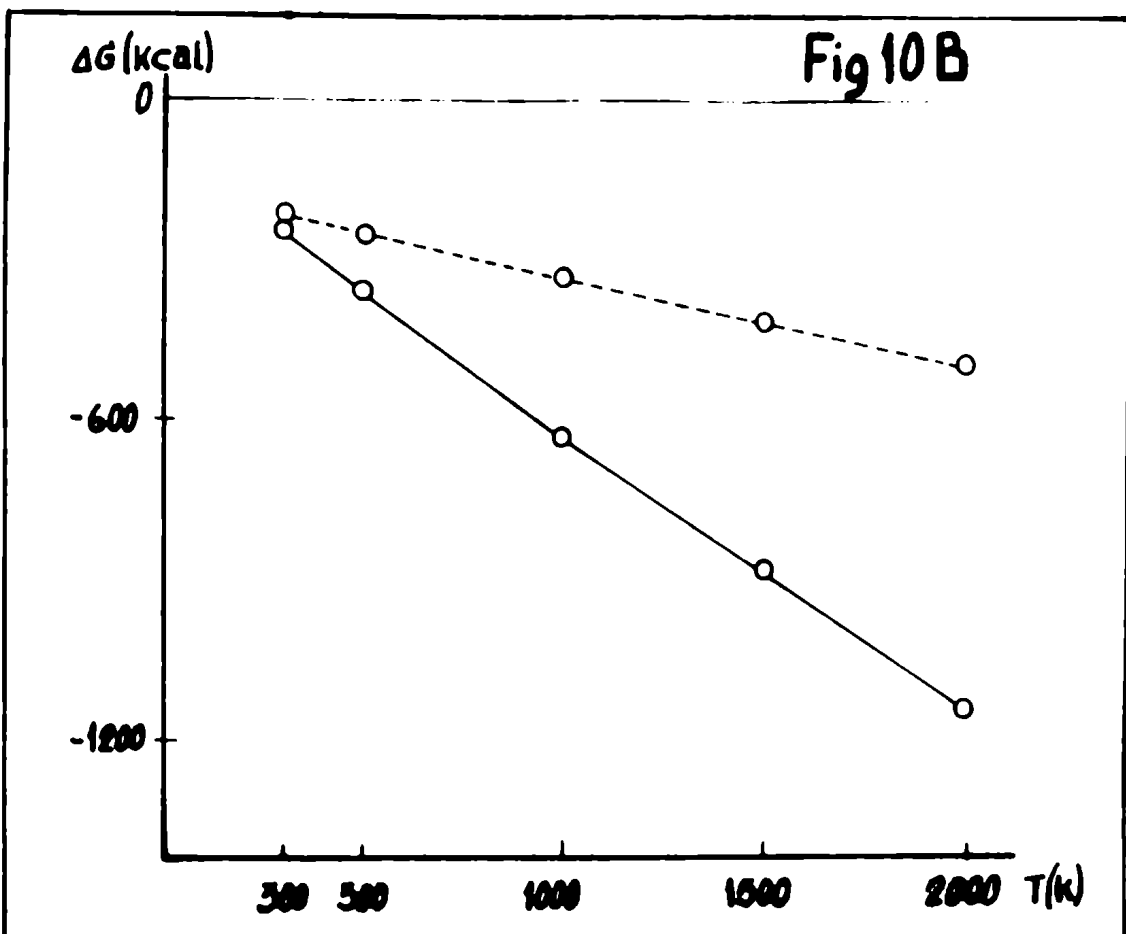


FIGURA 10B





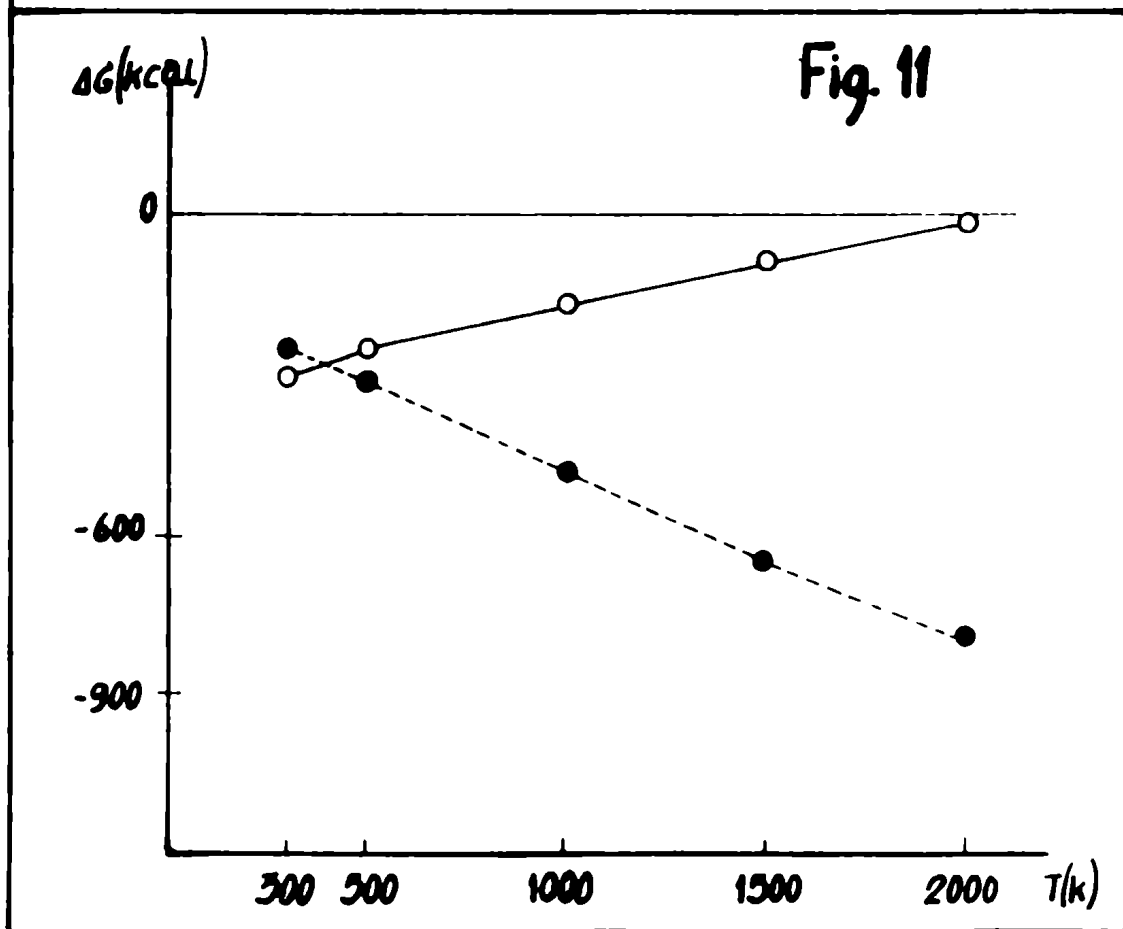
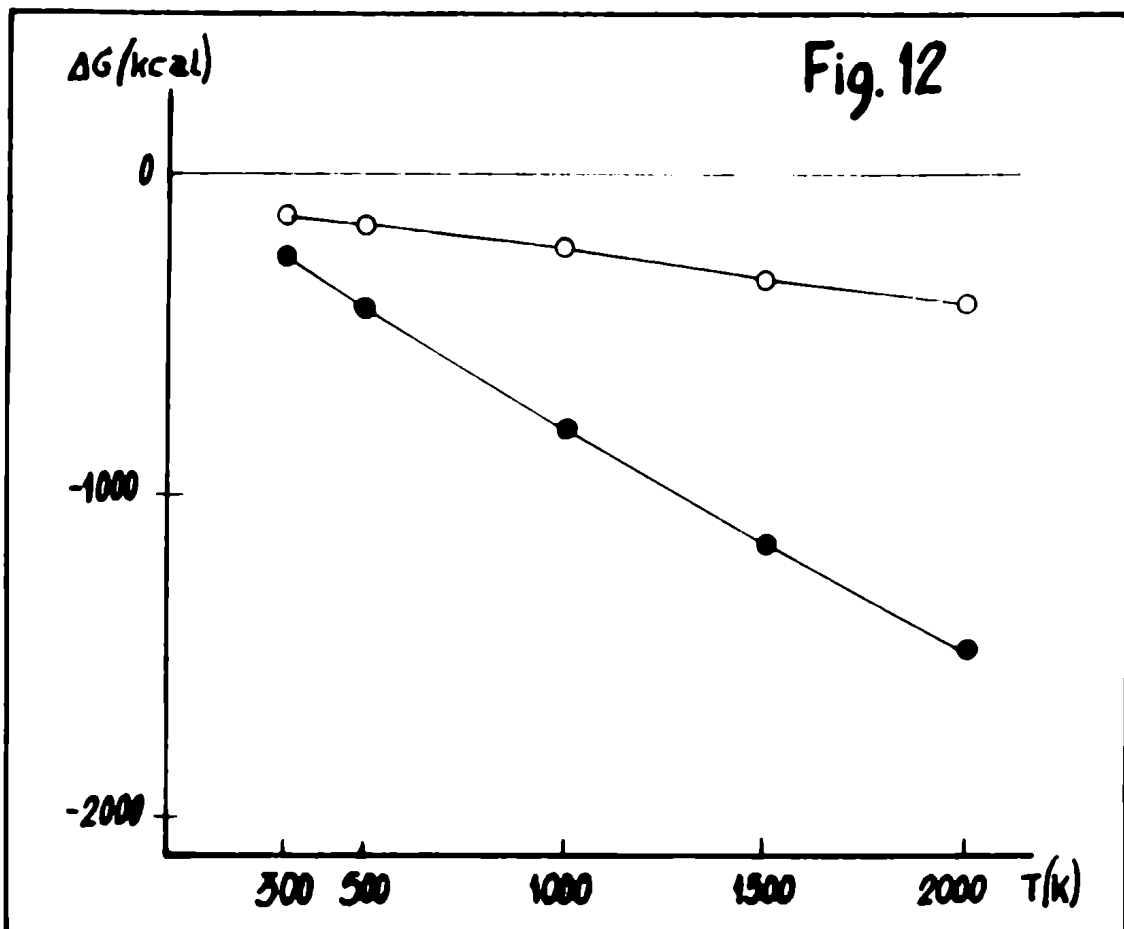


FIGURA 11

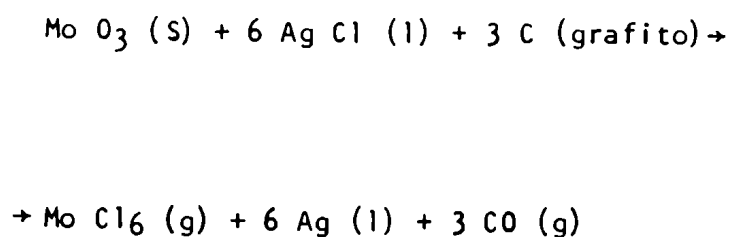


FIGURA 12

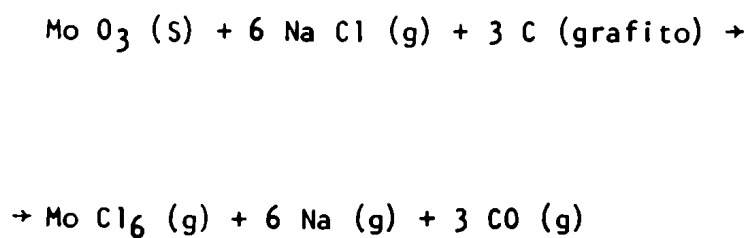


FIGURA 13

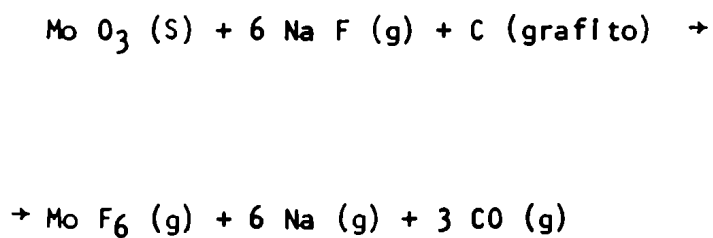
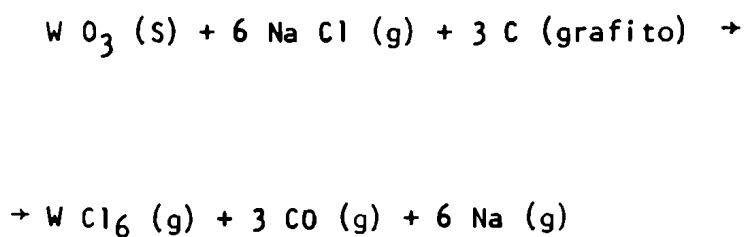
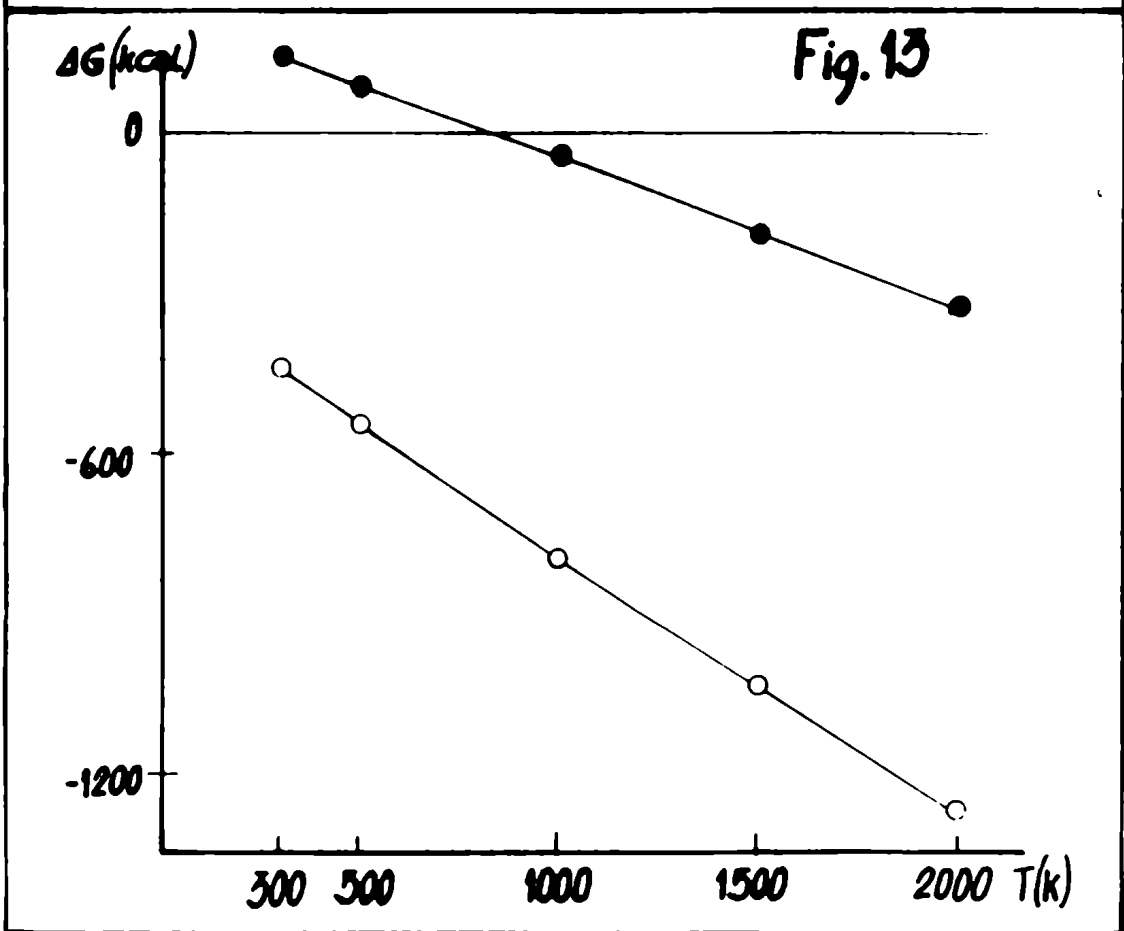
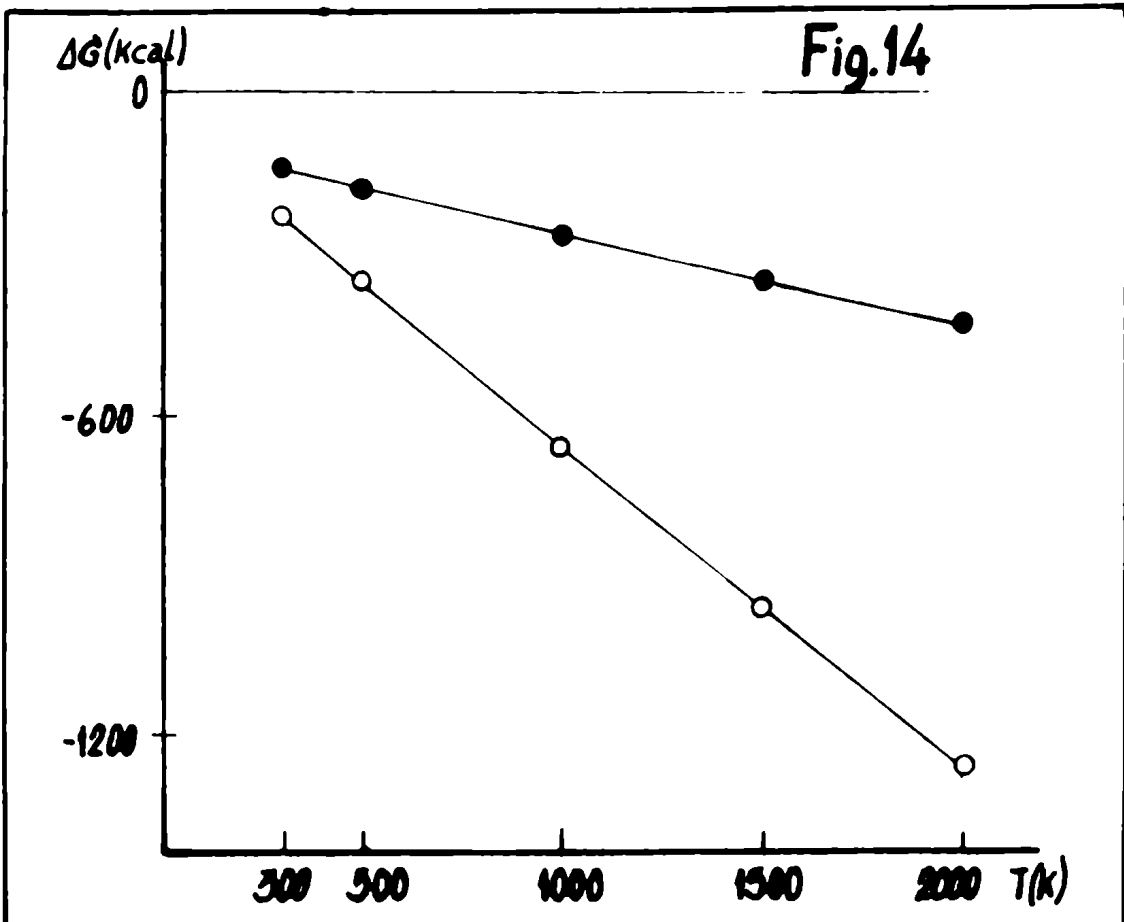


FIGURA 14





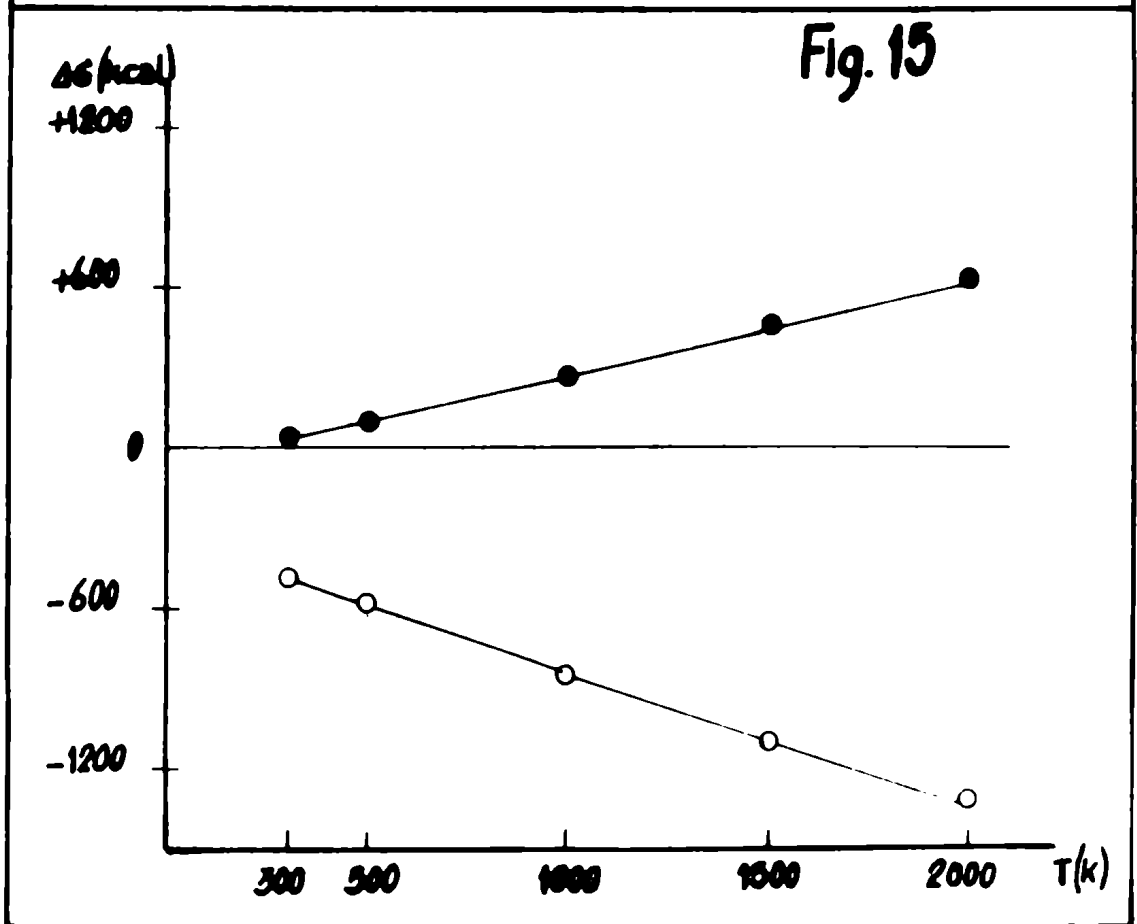
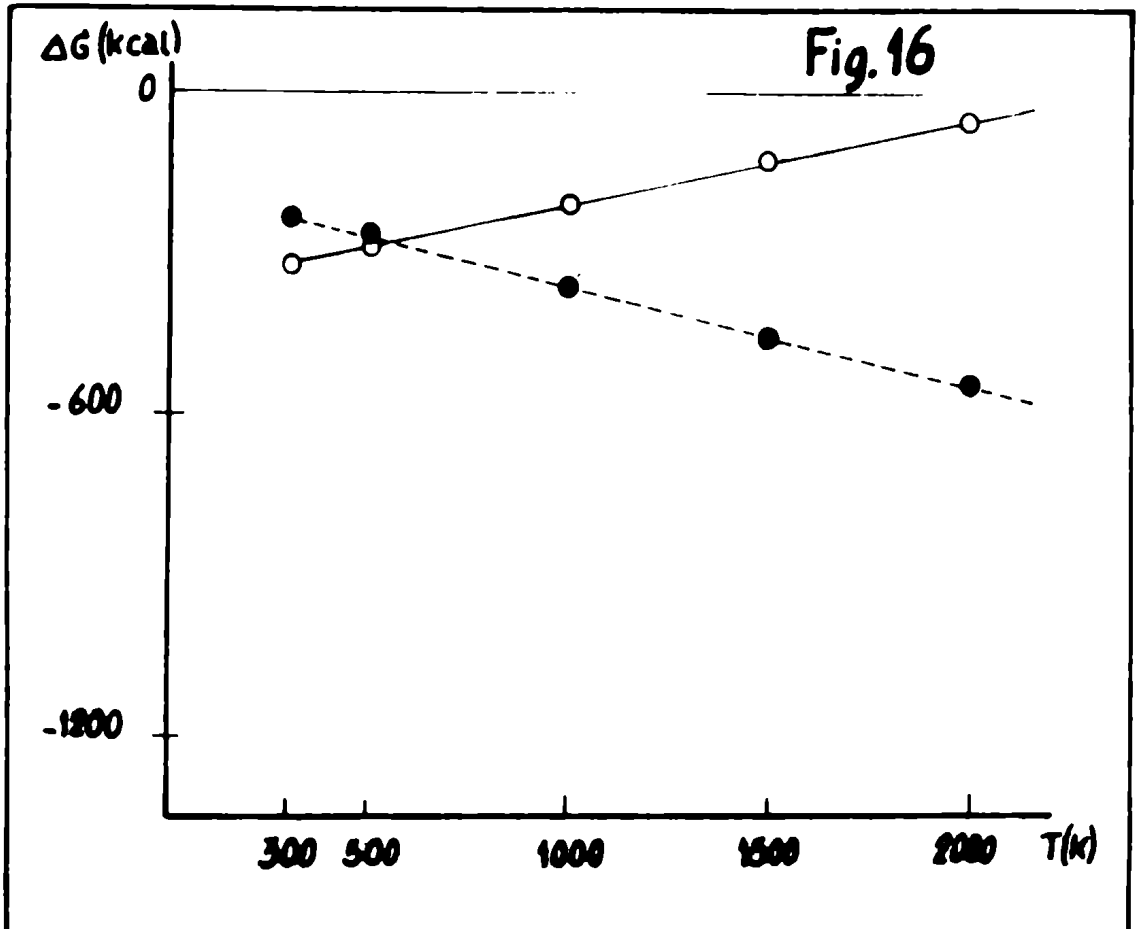


FIGURA 15

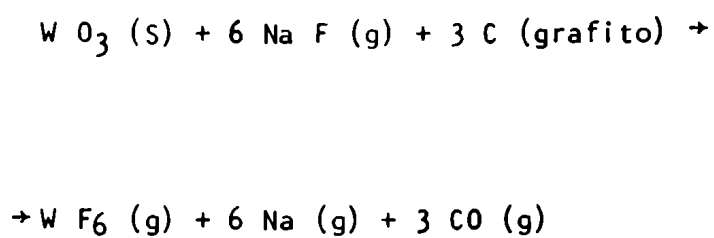
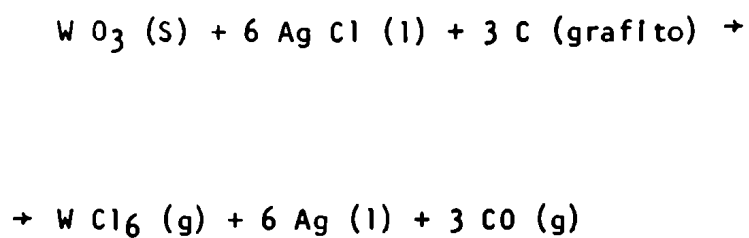


FIGURA 16



4. EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, materiales e instrumentación

4.1.1. Reactivos

Oxido de cromo (III) (Cr_2O_3), óxido de molibdeno (VI) (MoO_3), óxido de tungsteno (VI) (WO_3), cloruro de sodio (99,9999%) (NaCl) y cloruro de plata (99,9999%) (AgCl) de "Snex Industries Inc."

Fluoruro de sodio (NaF), cloruro de mercurio (I) (Hg_2Cl_2), fluoruro de estroncio (SrF_2) y yoduro de potasio (KI) de "Merck", p.a.

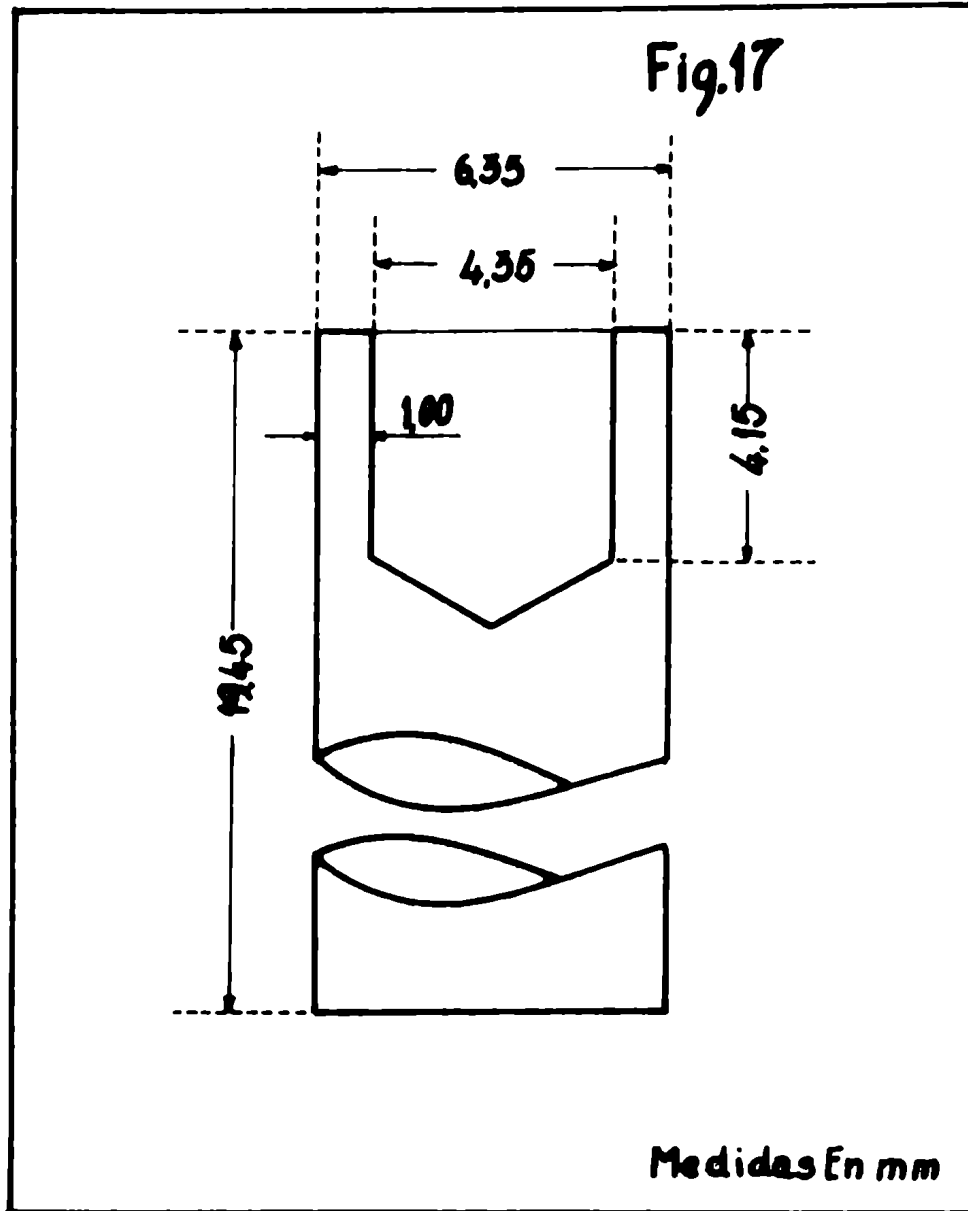
Polvo de grafito espectroscópico. Grado SP-2 "National" de "Union Carbide Corporation" (no pastillable).

4.1.2. Materiales

4.1.2.1. Electrodos

Los electrodos se maquinaron a partir de varilla de grafito de 6,35 mm (1/4") de diámetro de "National Carbon Company", de modo de obtener la configuración que se ilustra en la Figura 17.

///...



Como contraelectrodos se utilizaron varillas de grafito de 3,18 mm (1/8") de diámetro, con extremo plano.

Para obtener espectrogramas de referencia se utilizaron electrodos de hierro, de aproximadamente 6 mm de diámetro y 4 cm de longitud.

4.1.2.2. Placas fotográficas

Se utilizaron placas espectrográficas de alto contraste "Kodak Spectrum Analysis" N° 1 (tamaños 4" x 10" y 2" x 10").

El material fotográfico se conservó en envases de polietileno sellados para evitar que se humedeciera, a -17°C.

4.1.3. Instrumentación

Para el presente trabajo se utilizaron las facilidades del laboratorio de espectrografía de la C.N.E.A.

4.1.3.1. Espectrógrafo

El espectrógrafo utilizado es un equipo de red, montaje Ebert, convertible, de 3,4 m de distancia focal, anastigmático, "Jarrell-Ash" 70-310 SP. Este instrumento está equipado con un obturador electromagnético, soporte para placas de 50,8 cm: el manejo del movimiento de la cámara es eléctrico y el establecimiento del ángulo de la red para distintos intervalos de longitudes de onda se hace manualmente.

Tiene un montaje intercambiable de tipo Kelvin que permite trabajar con distintas redes de difracción; se poseen dos:

- a) 15.000 líneas por pulgada (equivale aproximadamente a 590 líneas por mm), con ángulo de máxima luminosidad ("blaze"), 6,8° para longitud de onda 400,0 nm e intensidad máxima en primer orden en el ámbito espectral 210,0 - 1000,0 nm y
- b) 30.000 líneas por pulgada (aproximadamente 1180 líneas por mm), con

ángulo de "blaze" $13,7^\circ$ para $400,0 \text{ nm}$, máxima intensidad en el ámbito $270,0-600,0 \text{ nm}$ del primer orden.

En el primer orden, para la primera de las redes citadas, la dispersión lineal recíproca es $0,5 \text{ nm mm}^{-1}$ y el poder de resolución teórico es 88.500. Para la segunda red los valores son $0,24 \text{ nm mm}^{-1}$ y 180.000 respectivamente.

Las ranuras disponibles son de dos tipos: fijas y variables.

Se tienen ranuras fijas de $10 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$. Las ranuras variables son de tipo bilateral ajustable con graduaciones de $2 \mu\text{m}$ desde 0 a $400 \mu\text{m}$.

Frente a la ranura se puede colocar un diafragma de Hartmann y un filtro neutro de 7 pasos. La función de este último es atenuar las exposiciones y permitir la calibración de emulsiones fotográficas. La relación nominal de transmitancia de los escalones del filtro es 1,585.

Los electrodos se colocan en un recinto cerrado, provisto de un sistema de extracción de gases y se sujetan con pinzas rodiadas.

Un sistema de proyección óptica permite observar la imagen ampliada de los electrodos sobre una pantalla que tiene un filtro polarizador variable.

Para operación del panel para movimientos de la placa el equipo posee un dispositivo formado por una cámara eléctrica, controlada (en operación automática) por un motor gobernado por un relevo escalonado, el cual actúa cuando el motor acciona. Este mecanismo acciona además un contador que indica el desplazamiento de la placa (42). Existen distintas posibilidades de desplazamiento:

a) Ordinario

La cámara puede ser movida hacia arriba o hacia abajo continuamente o por incrementos predeterminados.

b) Incremento automático

Se colocan el selector de incrementos y el selector de tiempo en los valores deseados, así la cámara se desplaza verticalmente una cierta distancia cada vez que transcurre un determinado lapso, hasta completar el tiempo total de exposición.

Mientras dura el desplazamiento de la cámara (fracción de segundo) el obturador del espectrógrafo permanece cerrado.

En particular, este dispositivo y forma de operar se utilizaron en todos los casos en que se realizaron estudios de placa móvil para obtener las curvas de volatilización-excitación.

4.1.3.2. Fuente de excitación

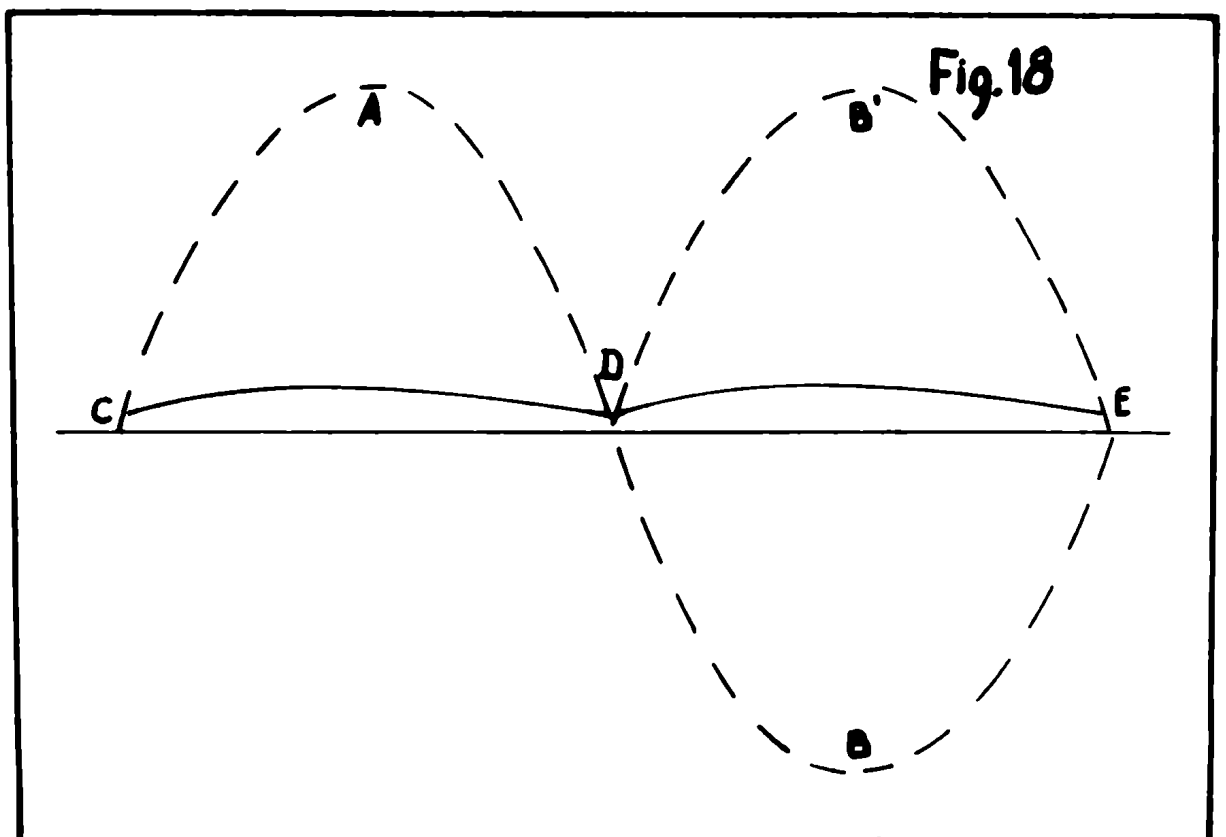
La unidad de excitación es la "Custom Varisource" 40-650 SP de "Jarrell Ash", que tiene circuitos de descarga para arco de C.C., arco unidireccional de C.C. de media onda y onda entera; arco de C.A. de bajo potencial y chispa condensada de alto potencial. A continuación se describen algunas características del primero, utilizado en el presente trabajo.

La descarga de arco de corriente continua es una fuente básica para el análisis cualitativo general, especialmente de no conductores tales como suelos, menas y minerales, productos de corrosión, escorias, cenizas, titanatos, cerámicas, etc.

El arco de corriente continua es, de todas las formas de excitación comunes, la que presenta la más alta sensibilidad para la detección

de vestigios de elementos. Cuando se usa con electrodos de forma apropiada y las técnicas analíticas debidas, se obtiene un grado de precisión aceptable para determinaciones cuantitativas, especialmente para bajas concentraciones de elementos. La traza que se observa en la pantalla del osciloscopio durante la descarga tiene el aspecto que se ilustra en la Figura N° 18. Aparece como una línea más o menos recta con algo del "ripple" (ondulación residual en la corriente continua, debido a alguna componente de corriente alterna) y puede presentar algunos chasquidos superpuestos, provenientes del ignitor; éstos sólo aparecen en el momento de la ignición y por lo tanto no son importantes.

La línea cortada muestra la onda sinusoidal normal del potencial no rectificado (A y B). Luego de la rectificación, B se desplaza a la posición B'. Cuando el arco opera, la traza es C-D-E. En el medio y en el extremo de cada medio ciclo hay una pequeña curvatura y la línea no es perfectamente recta.



La razón por la cual la forma de la onda del voltaje aplicado no se observa es debido a la acción filtrante del reactor primario y la bobina de reactancia en el sistema.

La ondulación residual cambia algo con la corriente aplicada y generalmente no es más de tres por ciento del voltaje total.

El arco de corriente continua suministrado por esta fuente es de onda completa a 300 voltios.

El primario se controla por medio de un reactor de núcleo variable, de esta manera se puede obtener un cambio continuo de los valores del arco.

Hay una bobina de reactancia de suavizado en el circuito de salida que reduce la ondulación residual promedio a menos del 3%.

La salida de corriente continua se controla automáticamente por relevadores que la conectan directamente con los electrodos y también está ligada al osciloscopio; es así como se pueden observar la onda y el voltaje.

El osciloscopio sirve para notificar al operador si una mitad del circuito deja de funcionar.

La onda observada puede estar por arriba o debajo de la línea central de la pantalla, dependiendo de la fase del osciloscopio.

El encendido del arco se logra mediante un arrollamiento de Tesla. Los 300 voltios no bastan para iniciar el arco, pero una vez que se inició con ese ignitor, el voltaje es suficiente para mantenerlo.

Un diagrama simplificado de la fuente de arco de C.C. se muestra

en la Figura 19.

La potencia (230 V, CA) alimenta la inductancia de núcleo variable 1L2A; 1RY⁴ es el relevador de alta-baja potencia. Por combinación de las posiciones 1RY⁴ y 1L2A, se puede regular la intensidad del arco hasta un máximo de 30A.

La corriente alimenta el primario del transformador 1T2 (600 V en el secundario, con conexión central). La salida de 1T2 está conectada a las placas de las válvulas rectificadoras de C.C. 1V1 y 1V2. La conexión que parte del centro del transformador de filamentos 1T1 se une a la llave inversora de polaridad 3S22. La conexión al osciloscopio se hace a través de la bobina de reactancia 1L3.

Los condensadores 1C4 y 1C5 protegen al transformador de la alta frecuencia del ignitor (arrollamiento de Tesla) 1L9. La conexión central del transformador 1T2 es la otra salida de potencia y también se une a la llave inversora de polaridad 3S22 y sigue a la bobina de reactancia, suavizadora de C.C. 1L1, de ésta nuevamente a 3S22, al amperímetro 1M1 y a la salida B (que está a tierra).

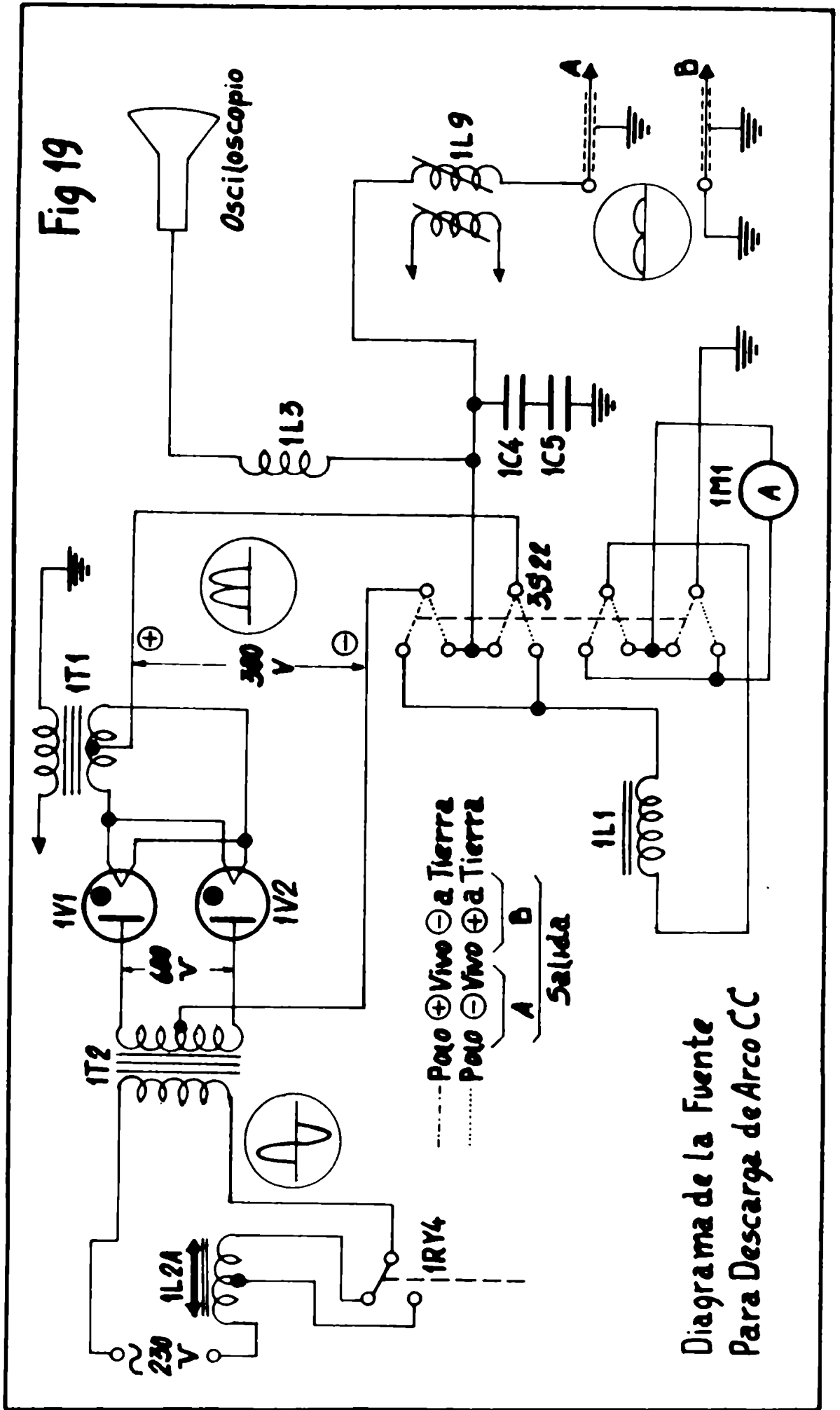
En este trabajo, el electrodo con la muestra siempre fue el positivo.

4.1.3.3. Equipo para procesado fotográfico

Los procesos de revelado, fijado, lavado y secado del material fotográfico se realizaron con un equipo "Photoprocessor", modelo 34-301 de "Jarrell-Ash Co".

4.1.3.4. Microfotómetro comparador

Las observaciones de los espectrogramas y las mediciones sobre ello se realizaron con un microfotómetro comparador "Jarrell-Ash" 21-000 SP. Este equipo permite realizar observaciones visuales mediante la proyección



simultánea de espectrogramas de muestras y patrones (utilizados como referencias), sobre una pantalla con ampliación 15 X.

Los valores de transmitancia en función de la distancia sobre la placa (proporcional a la longitud de onda) se pueden obtener gráficamente para distancias hasta 3/4 mm en un registrador potenciométrico "Bristol" 560, acoplado al microfotómetro.

4.1.3.5. Máquinas molidoras-mezcladoras

Las mezclas de óxidos y grafito se prepararon en tubos de polipropileno y se homogeneizaron empleando máquinas molidoras-mezcladoras "WIG-L-BUG" modelo 3A y "Spex" modelo N° 5100 las cuales están provistas de controladores de tiempo.

4.1.3.6. Preparación de electrodos

Se utilizó un torno eléctrico "Jarrell-Ash" y sus accesorios, para preparar contraelectrodos de grafito. Los electrodos de grafito y electrodos de hierro se prepararon con un torno convencional.

4.1.4. Procesamiento fotográfico

El revelado del material fotográfico se realizó con revelador KD-19 (43) durante 4 minutos a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Luego se sumergieron las placas en baño detenedor SB-5 durante 30 segundos.

El fijado se realizó con fijador KF-5 (43) durante 8 minutos a $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Posteriormente las placas se lavaron con agua corriente durante unos 30 minutos, se enjuagaron con agua destilada y se secaron por medio de una corriente de aire caliente.



4.2. Calibración de emulsiones fotográficas

4.2.1. Introducción

El método que se utilizó para la calibración de emulsiones fotográficas es una adaptación del recomendado por la ASTM (44).

Se obtuvieron una serie de espectros de diferentes intensidades, fotografiados a través de dos escalones del filtro (podría utilizarse un sector rotatorio) cuya relación de transmitancias se conoce.

Se midieron las transmitancias de líneas adecuadas y con los datos microfotométricos se calcularon los valores de Δ (transformada de Baker-Sampson-Seidel); con éstos se trazó la "curva preliminar", a partir de la cual se obtiene la función que relaciona la transformada de los valores de T con el logaritmo de las intensidades (o exposiciones) relativas (curva de calibración de la emulsión).

4.2.2. Procedimiento

4.2.2.1. Obtención de los espectros

Se obtuvieron una serie de espectros de hierro en las condiciones detalladas que se indican en la Tabla 5 y con el tipo de emulsión y la región espectral para la cual se aplica la calibración.

///...

TABLA 5CONDICIONES DE EXCITACION PARA CALIBRAR LA EMULSION FOTOGRAFICA

Condiciones		1	2
Excitación		Arco de C.C., 5 A	
Tiempo de preexposición		0 seg.	
Tiempos de exposición		5, 10, 15, 20, 25 y 30 seg.	5, 10, 15, 20, 25 y 30 seg.
Tiraje		0,05" H ₂ O	
Electrodos		Varilla de hierro, 1/4", plano	
Gap		2 mm	
Ranura	Altura	2 mm	
	Ancho	10 μm	20 μm
Filtro		100 - 63,4%T (posición 1)	

4.2.2.2. Selección de las líneas espectrales y obtención de los valores de % T

En los espectros de hierro obtenidos, se seleccionaron tres grupos de líneas comprendidas entre los siguientes valores de longitud de onda:

255	-	265 nm
295	-	305 nm
325	-	335 nm

Se tuvo en cuenta que se deben elegir líneas nítidas, bien resueltas, sin manchas ni fondo excesivo y que deben evitarse líneas muy intensas, o cuyo ennegrecimiento provenga de dos líneas próximas, o las provenientes de impurezas presentes en el hierro.

Con los valores:

ancho de ranura del microfotómetro: 7 μ m

alto de ranura del microfotómetro: 0,7 mm

se midieron los valores de transmitancia (%) de escalones oscuros (T_o) y claros (T_c) de cada una de las líneas seleccionadas. Se obtuvieron así 40 pares de valores (T_o , T_c), de los cuales por lo menos 20 pares tuvieron valores de T_c comprendidos entre 1 y 50% y otros 20 pares, valores de T_c comprendidos entre 50% y 95%.

4.2.2.3. Procesamiento de los resultados

4.2.2.3.1. Obtención de la curva preliminar (45)

Para cada una de las regiones espectrales indicadas se procedió por alguna de las dos formas que se describen.

a) Para cada par de valores (T_o : T_c) $_{\lambda}$ se calculó:

$$\left(\frac{100}{T_o} - 1\right)_{\lambda} \quad \text{y} \quad \left(\frac{100}{T_c} - 1\right)_{\lambda}$$

En papel doble logarítmico se representó $(\frac{100}{T_0} - 1)$, (en ordenadas), en función de $(\frac{100}{T_c} - 1)_\lambda$ (en abcisas) y con los puntos correspondientes se trazó la mejor recta ajustada. Se determinó en abcisas el valor A_2 que corresponde a un valor $(\frac{100}{T_0} - 1) = A_1 = 100$, en ordenadas. Se transportó el valor A_2 a ordenadas y se determinó la abcisa correspondiente A_3 . El procedimiento se repitió con A_3 y así sucesivamente hasta obtener un valor $A_n \approx 0,01$.

Se construyó una tabla de valores $A_i: I_i$, en la que se asigna respectivamente a cada valor A_i ($A_1 = 100; A_2; A_3; \dots A_n$) un valor de intensidad relativa I_i ($I_1 = 100; I_2 = \frac{100}{F}; I_3 = \frac{I_2}{F} \dots; I_n = \frac{I_{n-1}}{F}$ donde F es la relación de transmitancias del filtro o sector).

$$F = \frac{\% T \text{ escalón claro del filtro}}{\% T \text{ escalón oscuro del filtro}}$$

Los valores de F se indican en la Tabla 6.

TABLA 6

Valores de intensidades relativas (I_i) correspondientes a $F = 1,577$

100	2,61
63,4	1,66
40,2	1,05
25,5	0,666
16,2	0,422
10,2	0,268
6,50	0,170
4,12	0,108

b) Resultó más sencillo utilizar una calculadora.

En este caso, para cada par de valores $(T_0, T_c)_\lambda$ obtenidos en 4.2.2.2., se obtuvieron los valores de $(\Lambda_0: \Lambda_c)$; donde:

$$\Lambda = \lg \left(\frac{100}{T} - 1 \right) = \lg A$$

de la Tabla de la referencia (46).

La expresión de la ecuación de la recta es:

$$\Delta_0 = m\Delta_c + b$$

Se obtuvieron los valores de la pendiente \underline{m} y la ordenada al origen \underline{b} , introduciendo como variables $Y = \Delta_0$ y $X = \Delta_c$.

Por el método de semipromedios se obtuvieron los pares de valores $(\bar{Y}_1; \bar{X}_1)$ e $(\bar{Y}_2; \bar{X}_2)$ y se trazó la recta ajustada (la cual podría obtenerse también utilizando un programa para ajuste de una recta por cuadrados mínimos (47)).

4.2.2.3.2. Obtención de la curva de calibración de la emulsión

Se representaron en papel doble logarítmico los valores de A_i (ordenadas) en función de los I_i (abscisas), obtenidos en 4.2.2.3.1. y se trazó la curva correspondiente.

También en este caso se podría usar una calculadora programable, obteniéndose con ésta los parámetros de la porción recta de la curva de calibración.

4.3. Obtención de curvas de volatilización-excitación

Se obtuvieron curvas de volatilización-excitación con mezclas de Cr_2O_3 , MoO_3 y WO_3 y grafito con mezclas de grafito y los siguientes agentes halogenantes: AgCl ; NaCl ; NaF ; KI ; SrF_2 y Hg_2Cl_2 en las proporciones indicadas en la Tabla 7.

Se seleccionaron Cr, Mo y W debido a que sus óxidos son refractarios y por esta razón tienen límites de detección espectrográfica pobres (Sección 3.2.3.). Para tratar de obtener mejores límites de detección de los elementos citados, se eligieron los portadores o agentes halogenantes citados por las causas siguientes:

- a) Porque haciendo los cálculos de las variaciones de energía libre con la temperatura (para temperaturas comprendidas entre 300 y 2000 K) para las reacciones entre Cr_2O_3 , MoO_3 y WO_3 y los agentes halogenantes que se indican en la Tabla 4, se obtuvieron valores de energía libre que permitieron predecir que las mismas se podrían producir espontáneamente en el intervalo de temperaturas citadas.
- b) En los casos que no fue posible obtener datos termodinámicos para determinados compuestos halogenados que intervinieran en las reacciones y que permitieran hacer los cálculos completos de las variaciones de energía libre, se efectuó una selección empírica de los agentes halogenantes, considerando principalmente que éstos formaran haluros covalentes y volátiles con Cr, Mo y W respectivamente y se facilitara de este modo su volatilización.

4.3.1. Condiciones de operación

4.3.1.1. Preparación de mezclas

Se preparó una mezcla patrón que contenía Cr, Mo y W (1% de cada elemento). Se partió de Cr_2O_3 , MoO_3 y WO_3 ; dichos óxidos se mezclaron con grafito, en tubos de polipropileno por medio de la máquina mezcladora-moledora.

TABLA 7 CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION OBTENIDAS

Ensayo N°	mg		Relación agente halogenante elemento	Línea (A°)	Intensidad (Amperios)
	Patrón (10.000 ppm)	Agente Halogenante			
1	40	-	-	Cr 2835,63 Cr 2843,25	10
2	40	-	-	Cr 2835,63 Cr 2843,25	5
3	40	-	-	Cr 2835,63 Cr 2843,25	2,5
1B	10	b	-	Cr 2835,63 Na 2593,83	10
1C	10	c	-	Cr 2835,63 Cr 2843,25 Na 2593,83 Na 2680,34	10
5	10	24	240	Cr 2835,63 Cr 2843,25 Na 2680,34	10
4	30	10	33	Cr 2835,63 Cr 2971,11	10
6	30	10	240	-	3
8	10	33	330	Cr 2835,63 Cr 2843,25 Na 2680,34	10

///TABLA 7 (Cont.) CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION OBTENIDAS

Ensayo N°	mg		Relación agente halogenante elemento	Líneas (A°)	Intensidad (Amperios)
	Patrón (10.000 ppm)	Agente halogenante			
7	30	10	33	Cr 2835,63	10
9	30	10	33	Cr 2835,63 Cr 2971,11 Ag 2721,77	10
10	10	83	830	Cr 2835,63 Cr 2843,25 Ag 2437,79 Ag 2721,77	10
11	30	10	33	Cr 2835,63 K 3446,42	10
13	30	10	33	Cr 2835,63 Cr 2971,11	10
12	30	10	33	Cr 2835,63 Sr 2931,83	10
1	40	-	-	Mo 3132,59 Mo 3170,35	10
2	40	-	-	Mo 3132,59 Mo 3170,35	5

///

///TABLA 7 CURVAS DE VOLATILIZACION-EXCITACION OBTENIDAS
(Cont.)

Ensayo N°	mg		Relación <u>agente halogenante</u> elemento	Líneas (A°)	Intensidad (Amperios)
	Patrón (10.000 ppm)	Agente halogenante			
3	40	-	-	Mo 3132,59 Mo 3170,35	2,5
1B	10	b	-	Mo 3132,59 Mo 3170,35	1C
1C	10	c	-	Mo 3132,59 Mo 3170,35	10
5	10	24	240	Mo 3132,59 Mo 3170,35 Na 2680,34	10
8	10	33	330	Mo 3132,59 Mo 3170,35	10
10	10	83	830	Mo 3132,59 Mo 3170,35 Ag 2437,79 Ag 2721,77	10

b: Se utilizaron 10 mg de patrón de 10.000 ppm de cromo y molibdeno mezclados con 30 mg de Na_2CO_3

c: Se utilizaron 10 mg de patrón de 10.000 ppm de cromo y molibdeno mezclados con 40 mg de Na_2SO_4

Con la mezcla patrón citada, se prepararon mezclas de la misma con grafito y con los distintos agentes halogenantes.

4.3.1.2. Condiciones de excitación

Arco de corriente continua. Intensidad: 10,5 y 3A, según se especifica para cada curva.

Tiempos de exposición: 155 o 180 segundos

Condiciones de placa móvil: 2 mm cada 15 ó 13 segundos

Separación entre electrodos: 4mm

Tiraje de aire ("draft"): 0,05 pulgadas de agua

Ancho de ranura: 15 μ m

Red: 15000 líneas por pulgada

Ángulo de la red: 4,15°

Intervalo de longitudes de onda: 2500 - 3750 Å (1er. orden)

Los electrodos utilizados fueron los descritos en 4.1.. En todos los casos la polaridad fue tal que el electrodo era el ánodo. Como contraelectrodos se usaron varillas de grafito de 3,18 mm de diámetro.

4.3.2. Representación gráfica de las curvas de volatilización-excitación

Con los valores obtenidos de transmitancia con el microfotómetro, para las líneas de los elementos que se indican en la Tabla 7, y mediante el procedimiento descrito en la Sección 4.2. se obtuvieron los valores de intensidades relativas en todos los casos. Representando gráficamente dichos valores de intensidades en función del tiempo se obtuvieron las curvas de volatilización-excitación para todos los estudios de placa móvil realizados.

4.4 Análisis de las curvas de volatilización-excitación obtenidas

4.4.1. Caso del cromo

4.4.1.1. Curvas obtenidas sin portador

En el caso del ensayo N° 1 (Figuras 19A y 19B) se obtiene una curva monótona decreciente de tipo A, que está compuesta por: 1° una rama ascendente que dura 30 segundos (establecimiento del equilibrio térmico); 2° una rama descendente que dura hasta el final de la experiencia, aproximadamente 120 segundos y corresponde a la volatilización del óxido de cromo. Es de hacer notar que a partir de 45-60 segundos la intensidad resulta muy baja, lo que indicaría agotamiento de la carga del electrodo casi completa en la primera fase.

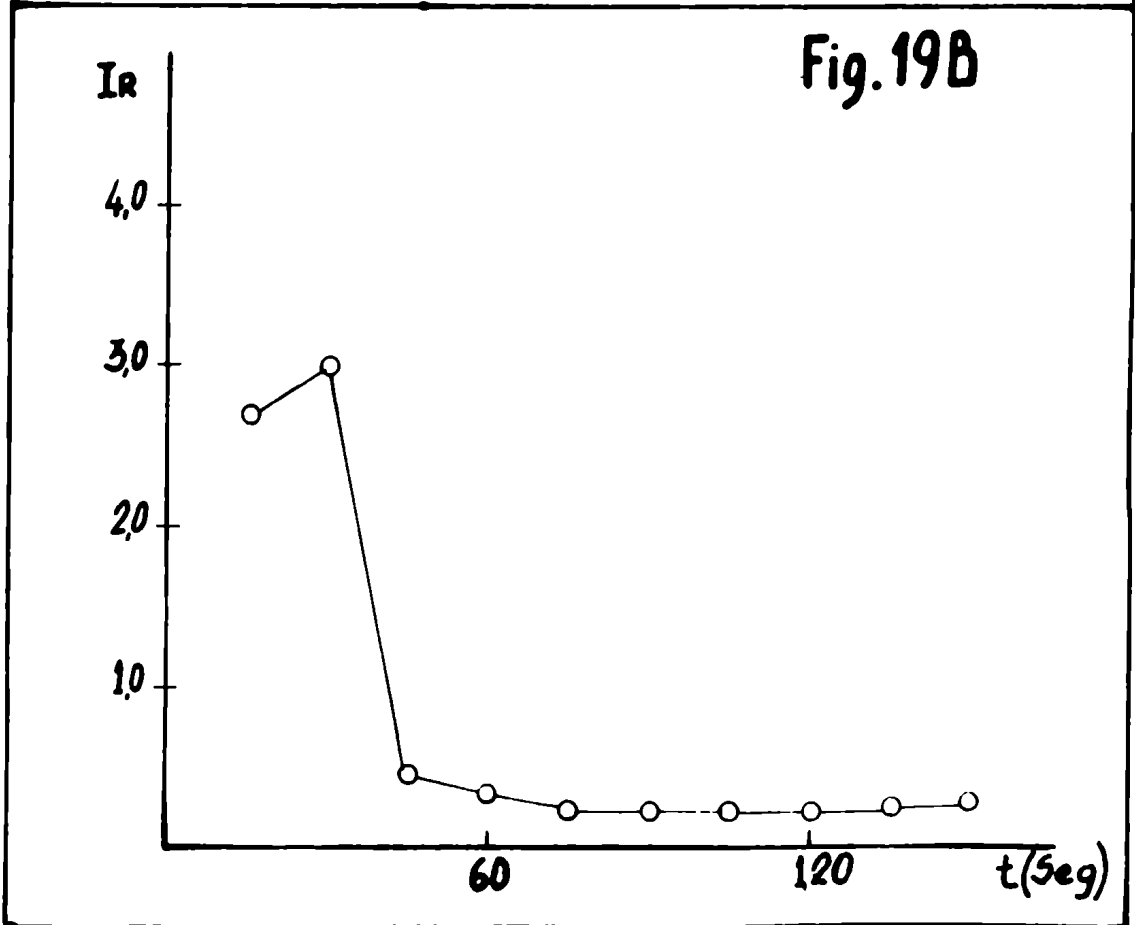
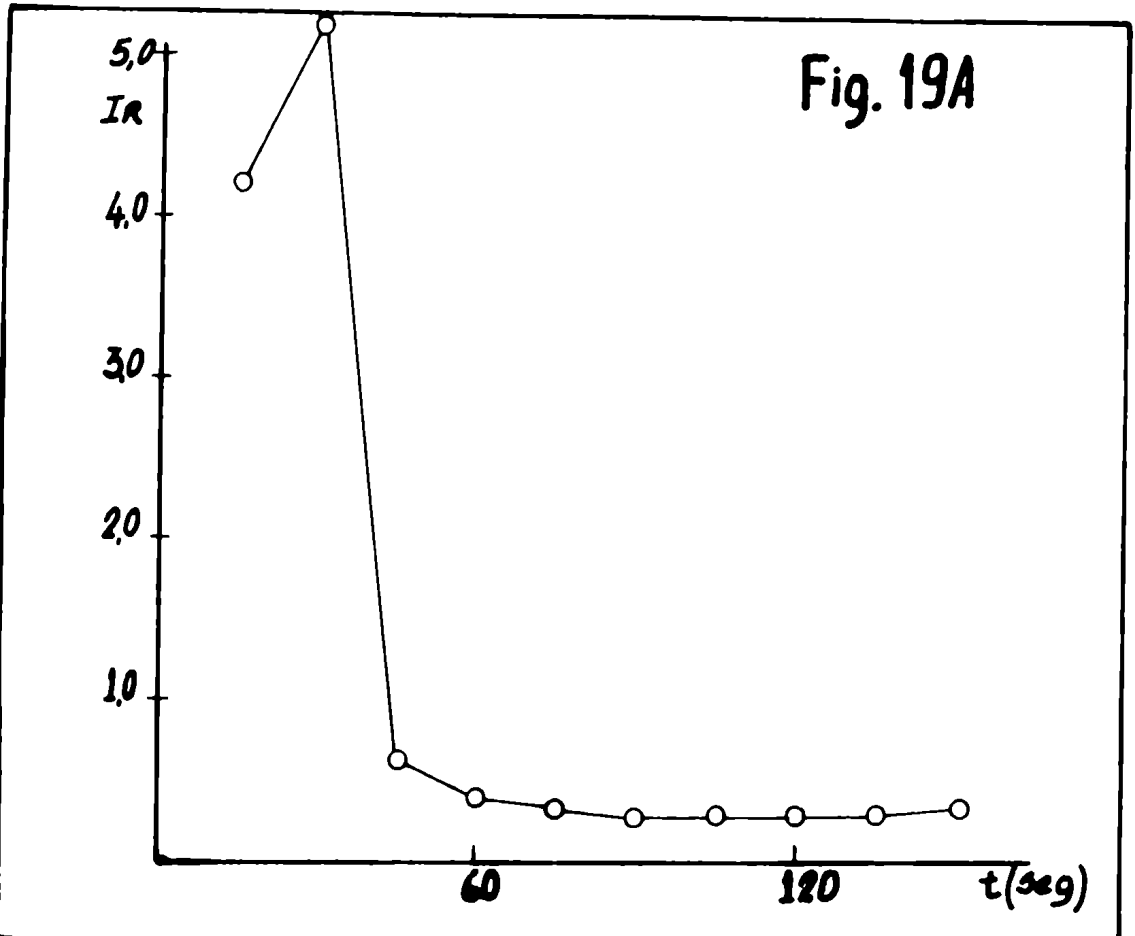
En el ensayo N° 2, (Figuras 20A y 20B), en el cual la intensidad de corriente es menor que para el ensayo N° 1, se obtiene una curva, similar a las de tipo B y la rama que podría corresponder al establecimiento del equilibrio térmico para la volatilización del carburo, comienza a los 90 segundos.

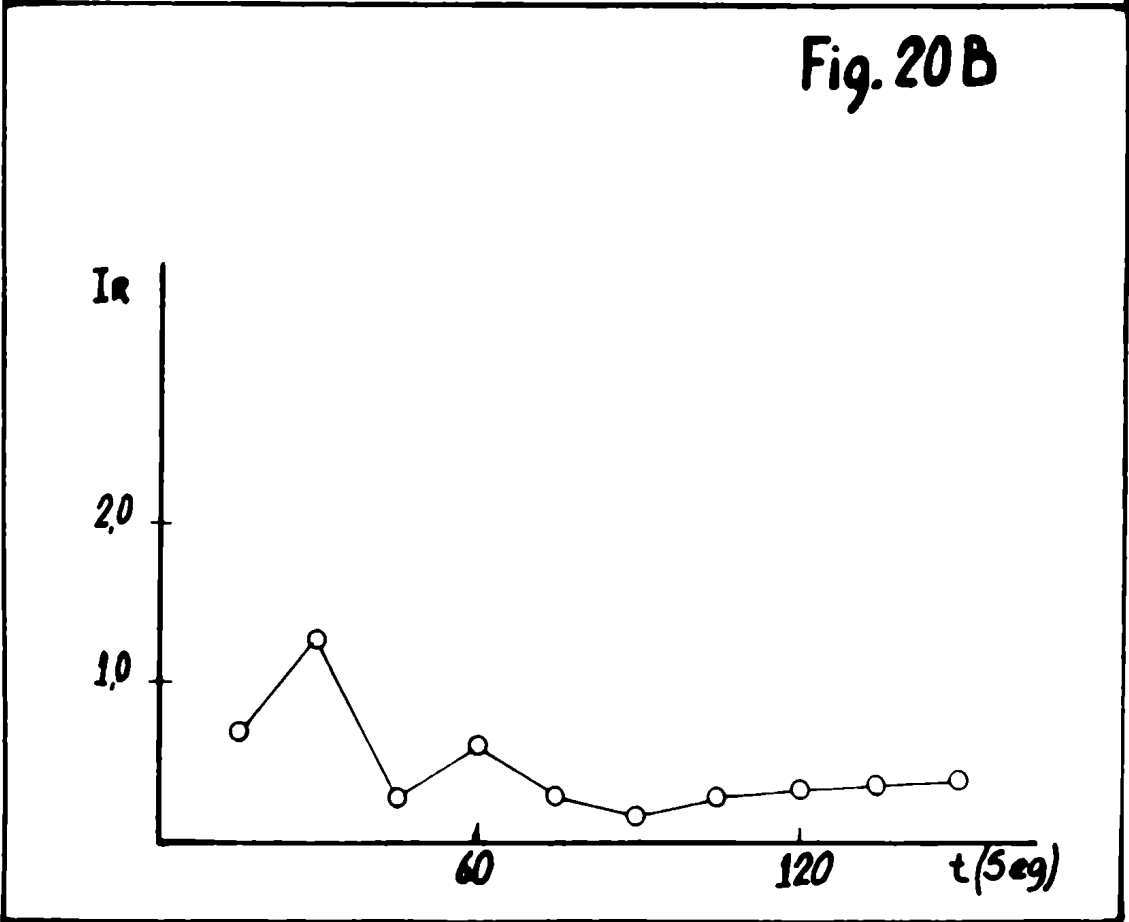
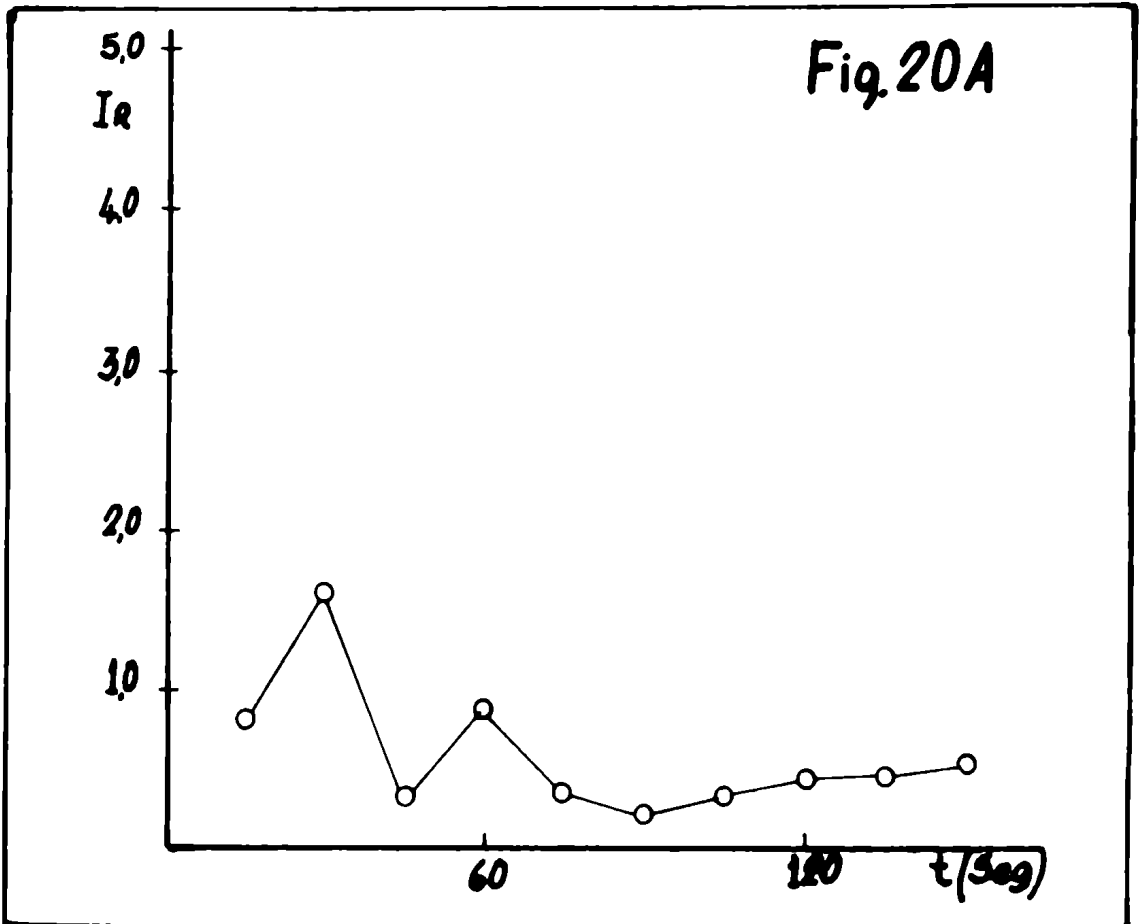
Las ramas correspondientes a la curva de volatilización son las siguientes:

1° primera rama ascendente que dura 30 segundos (establecimiento del equilibrio térmico); 2° primera rama descendente, durante el transcurso de la misma tiene lugar la reacción siguiente:



la volatilización del óxido y formación del carburo dura unos 75 segundos; 3° segunda rama ascendente, corresponde a la volatilización del C_2Cr_3 formado y comienza a los 90 segundos; 4° la segunda rama descendente corresponde al agotamiento de la carga espectrográfica y la duración de la experiencia no alcanza para ponerla en evidencia.





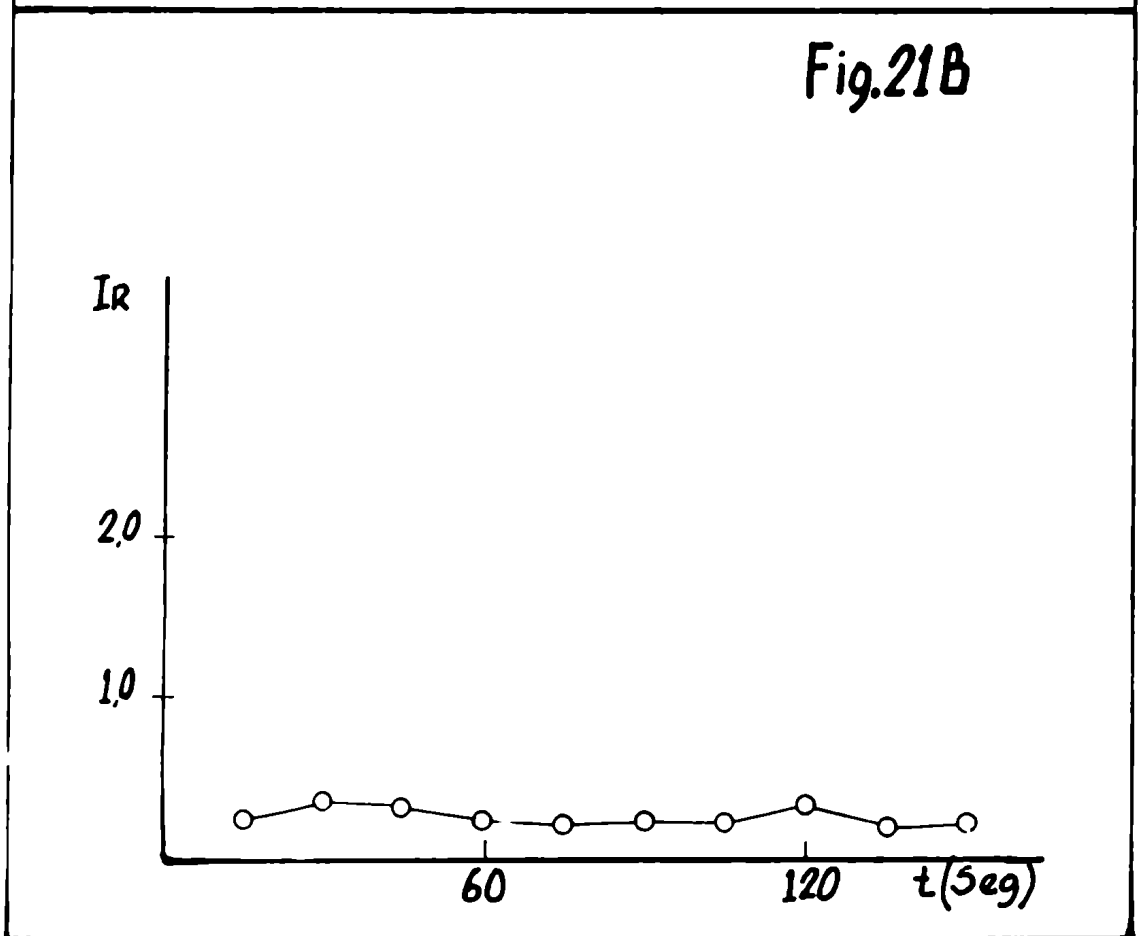
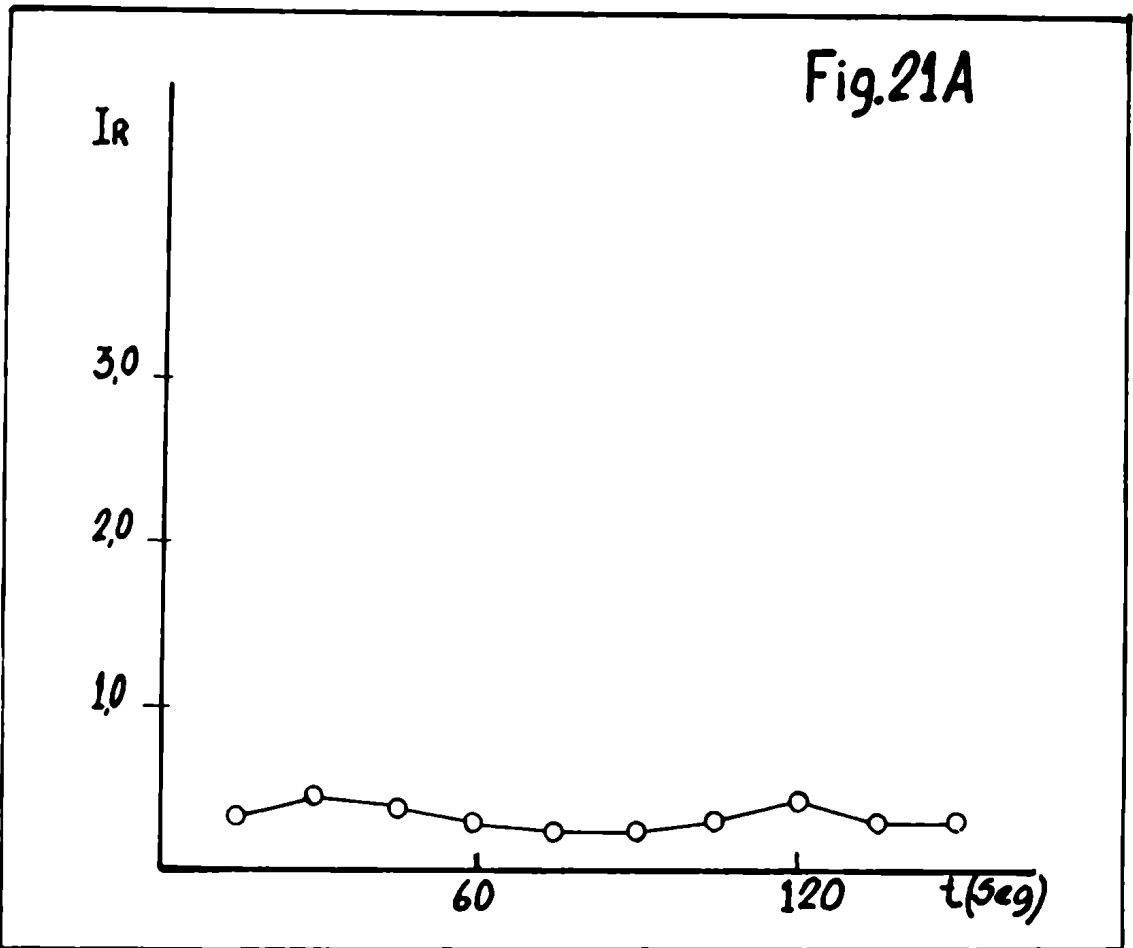
Para una intensidad de corriente aún menor, caso del ensayo N (Figuras 21A y 21B), se obtienen curvas extremadamente deprimidas, si bien se sigue apreciando que los máximos ocurren a tiempos similares a los correspondientes al ensayo N° 2.

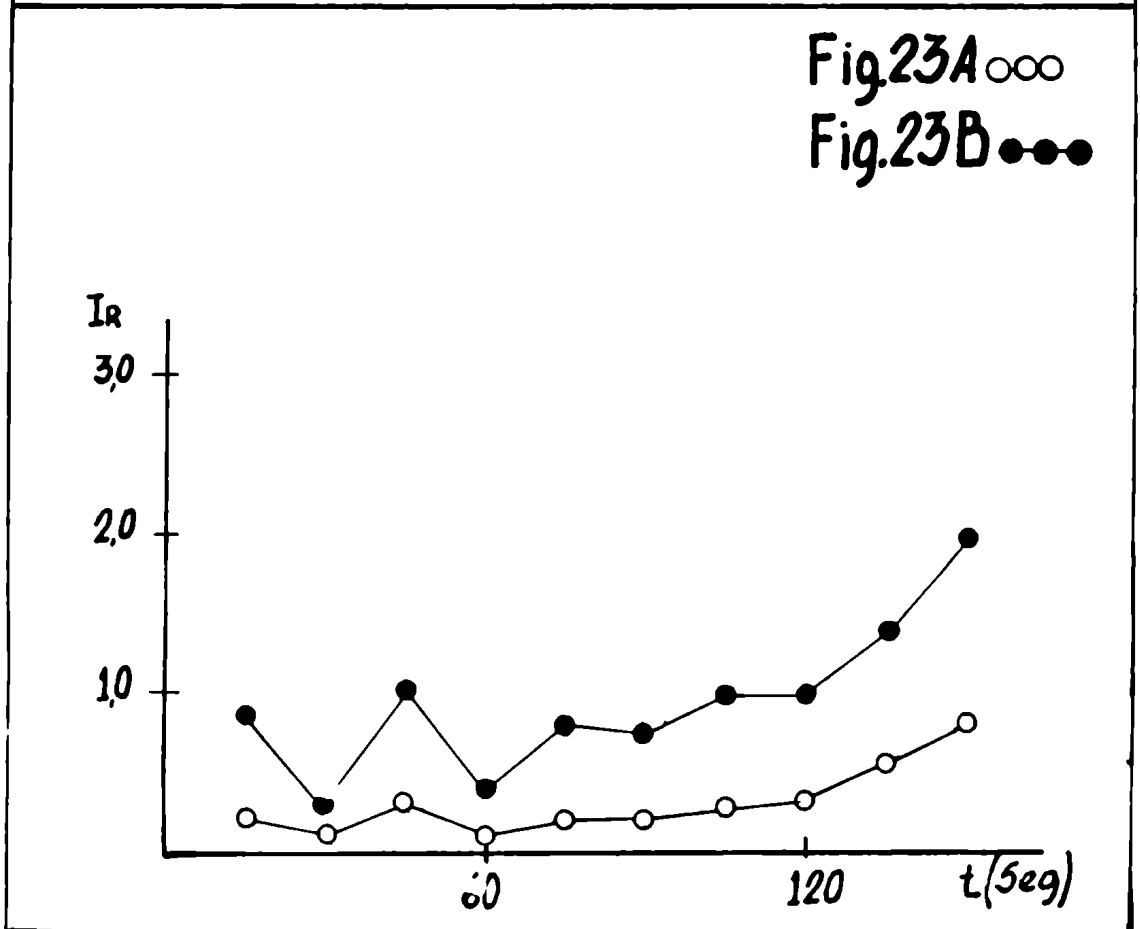
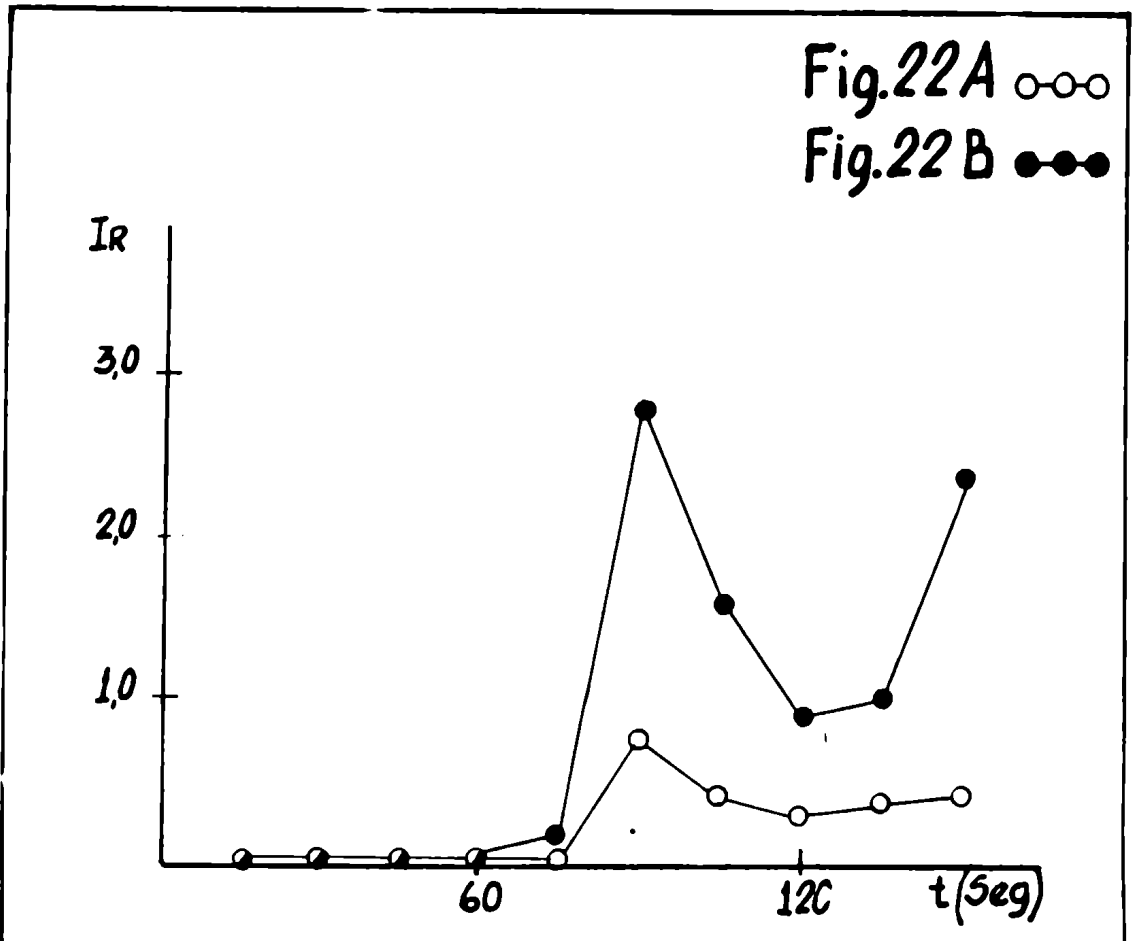
En general se observa que variaciones en la intensidad de corriente producen variaciones notables de la sensibilidad para cromo: la misma podría evaluarse comparando los valores de las integrales comprendidas debajo de las curvas correspondientes a estos ensayos.

Dado que varios de los agentes halogenantes que se ensayaron son compuestos (sales) de sodio (NaF, NaCl) o de potasio (KI) se realizaron experiencias para evaluar el efecto depresivo que ocasiona la presencia de una concentración elevada de un metal alcalino en el plasma de la descarga ("enfriamiento"). Esto permitiría diferenciar el fenómeno de formación de una especie volátil y su volatilización de su excitación en el plasma.

Para ello se utilizaron compuestos de un metal alcalino que no pudieran producir, presuntamente, reacciones químicas con el cromo que facilitaran su volatilidad. Se eligieron entonces carbonato y sulfato de sodio, que se mezclaron con el óxido de cromo y grafito en las proporciones indicadas en la Tabla 7 (ensayos N° 1B y 1C).

Se observa que la presencia de una cantidad considerable de sodio cambia notablemente la forma de la curva de volatilización-excitación. Así, cuando se utilizó Na_2CO_3 (Figura 22A) la primera parte de la curva (hasta 60 segundos o más) no muestra valores apreciables para la intensidad de la línea Cr 2835,63 y el máximo siguiente, muy deprimido, aparece a los 90 segundos. Para ilustrar mejor el fenómeno se representan los valores obtenidos para esa misma línea, sin interposición del filtro óptico neutro, de modo que las intensidades relativas resultan mayores (Figura 22B). En esta última, la segunda rama ascendente (formación posible de carburo) recién comienza a aparecer a los 135 segundos, lo que indica que debe transcurrir un período considerable para alcanzar





el equilibrio térmico que corresponde a esa reacción química.

Es obvio que la duración total de la experiencia es insuficiente para mostrar el segundomáximo y el descenso que deberá indicar el ano tamiento de la carga. La curva correspondería a una del tipo B, pero des plazada hacia la derecha en el eje de los tiempos.

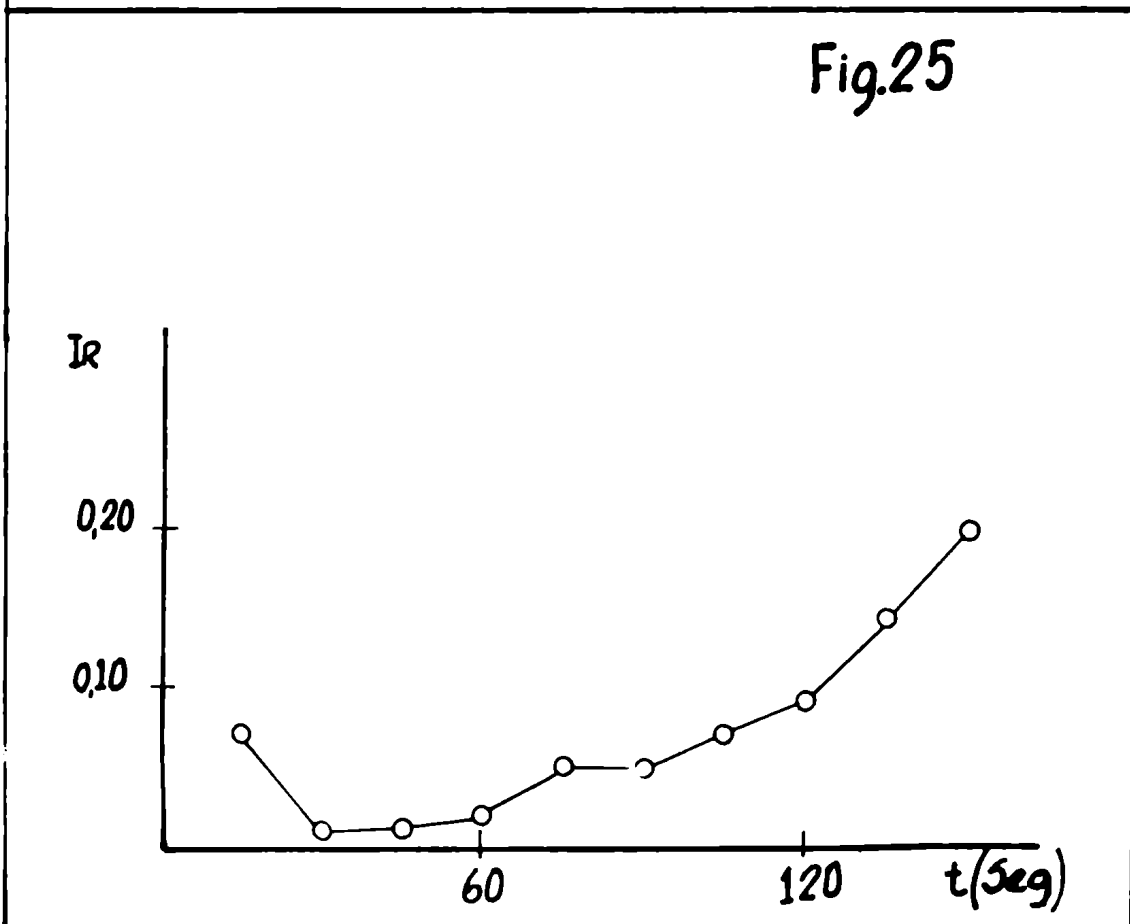
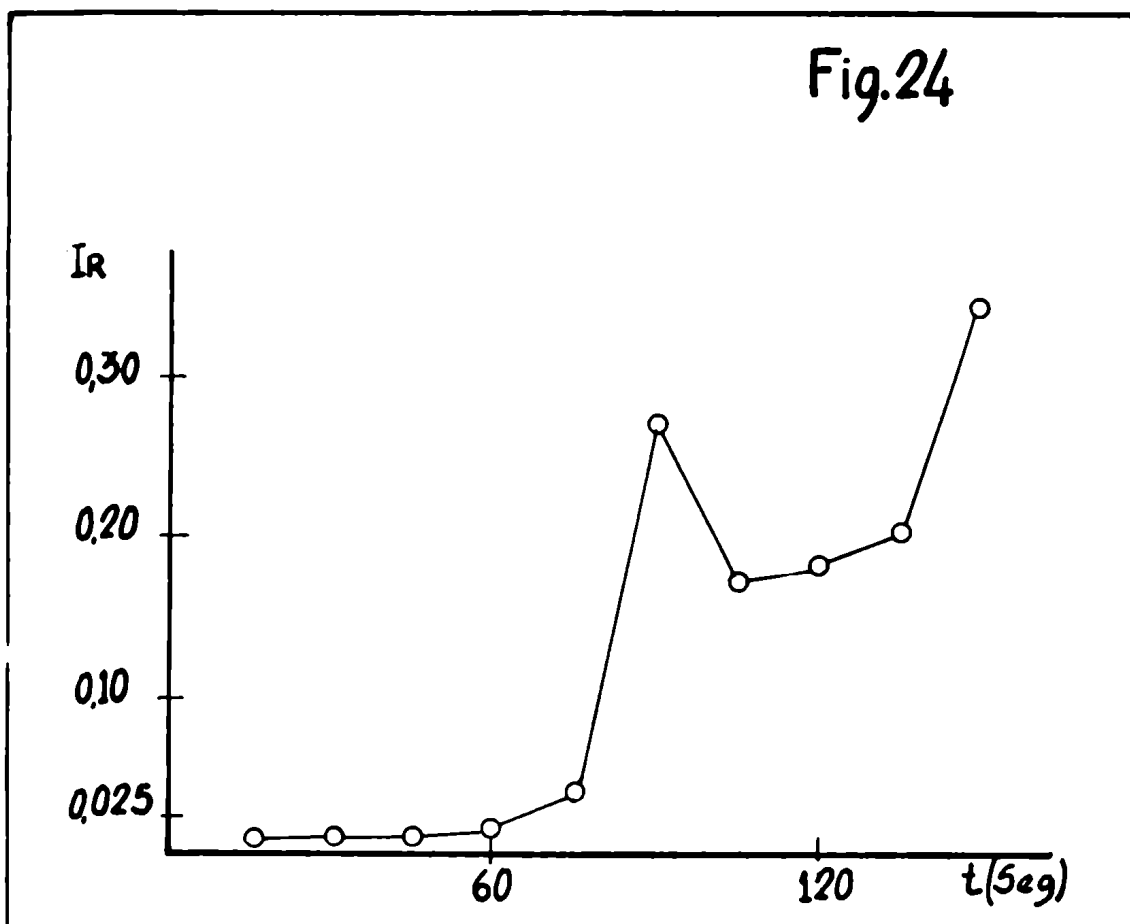
Las curvas obtenidas con mezclas con Na_2SO_4 (Figuras 23A y 23B) muestran un comportamiento semejante, aunque el desplazamiento en el eje de los tiempos es menor que en el caso anterior (sulfato de sodio menos volátil que el carbonato).

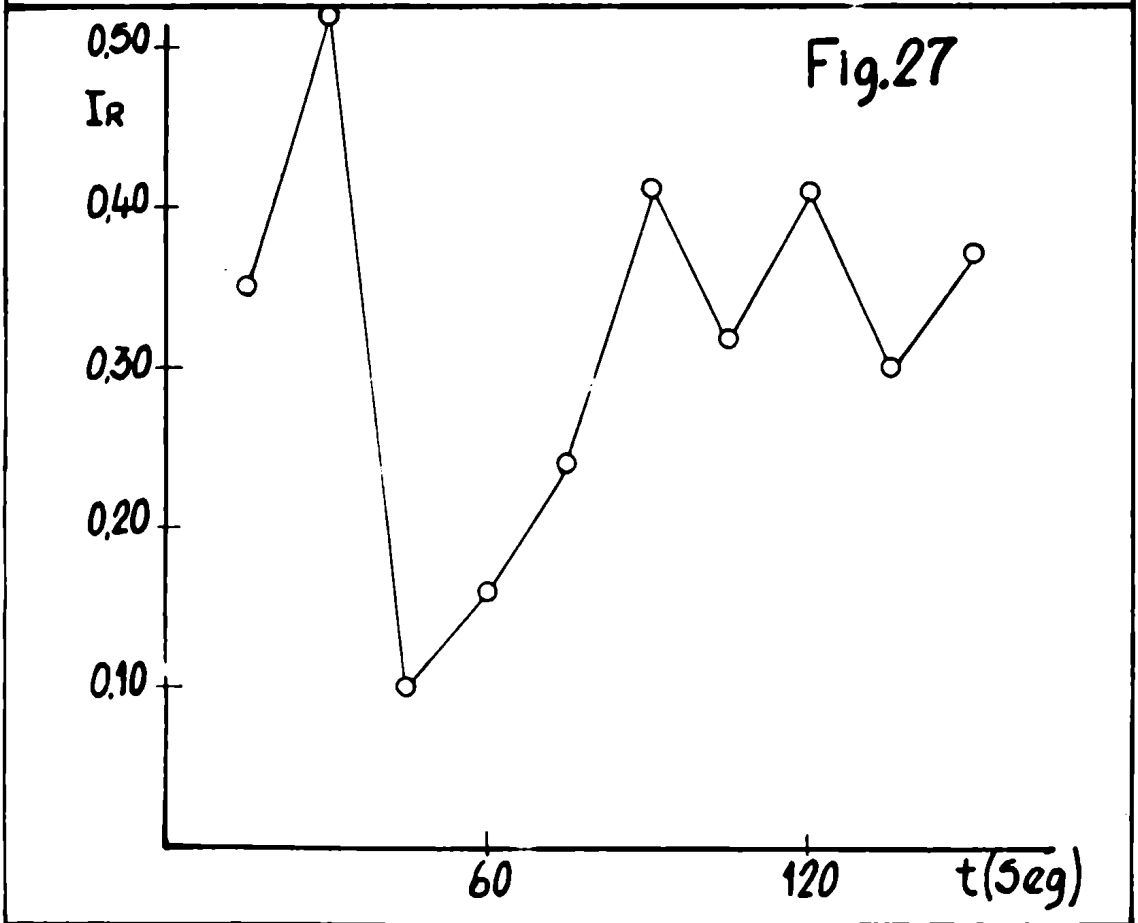
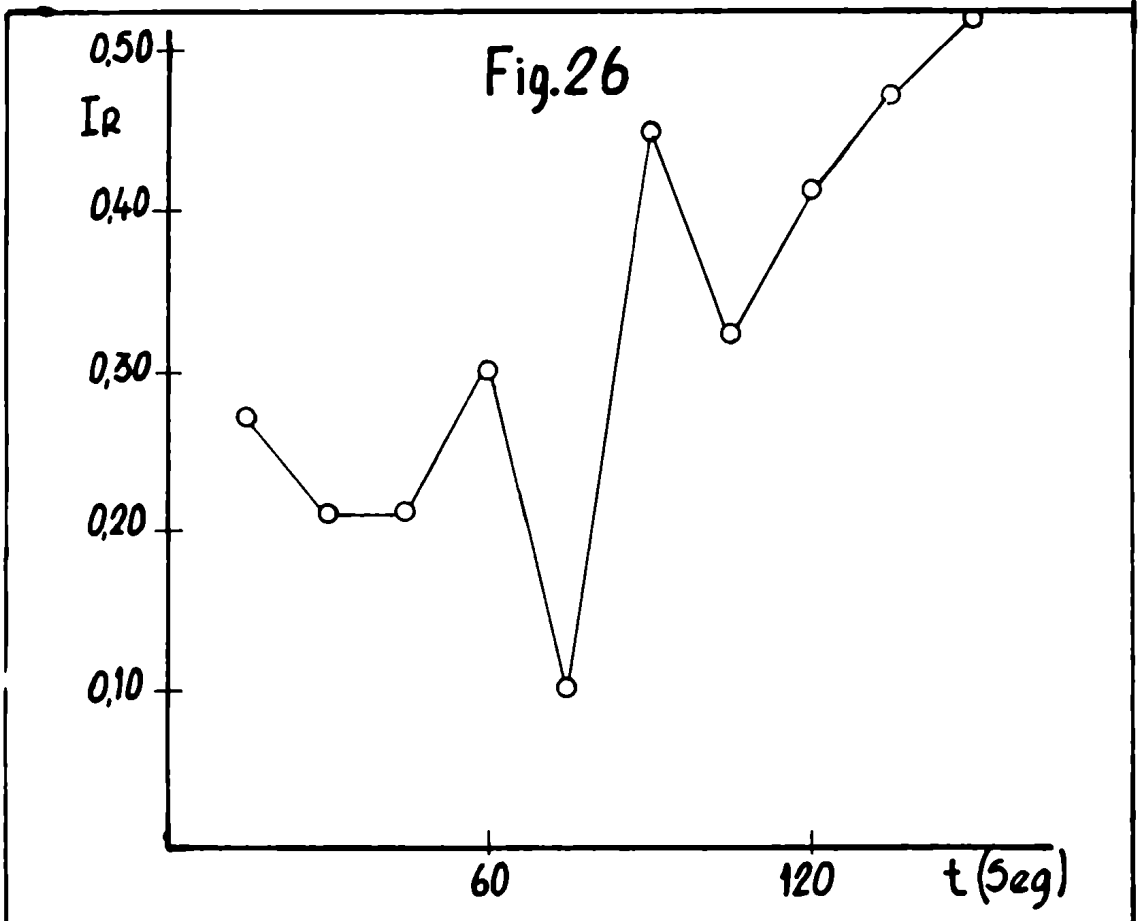
Las curvas obtenidas para la otra línea analítica (Cr 2843,25) muestran un comportamiento análogo (Figuras 24 y 25).

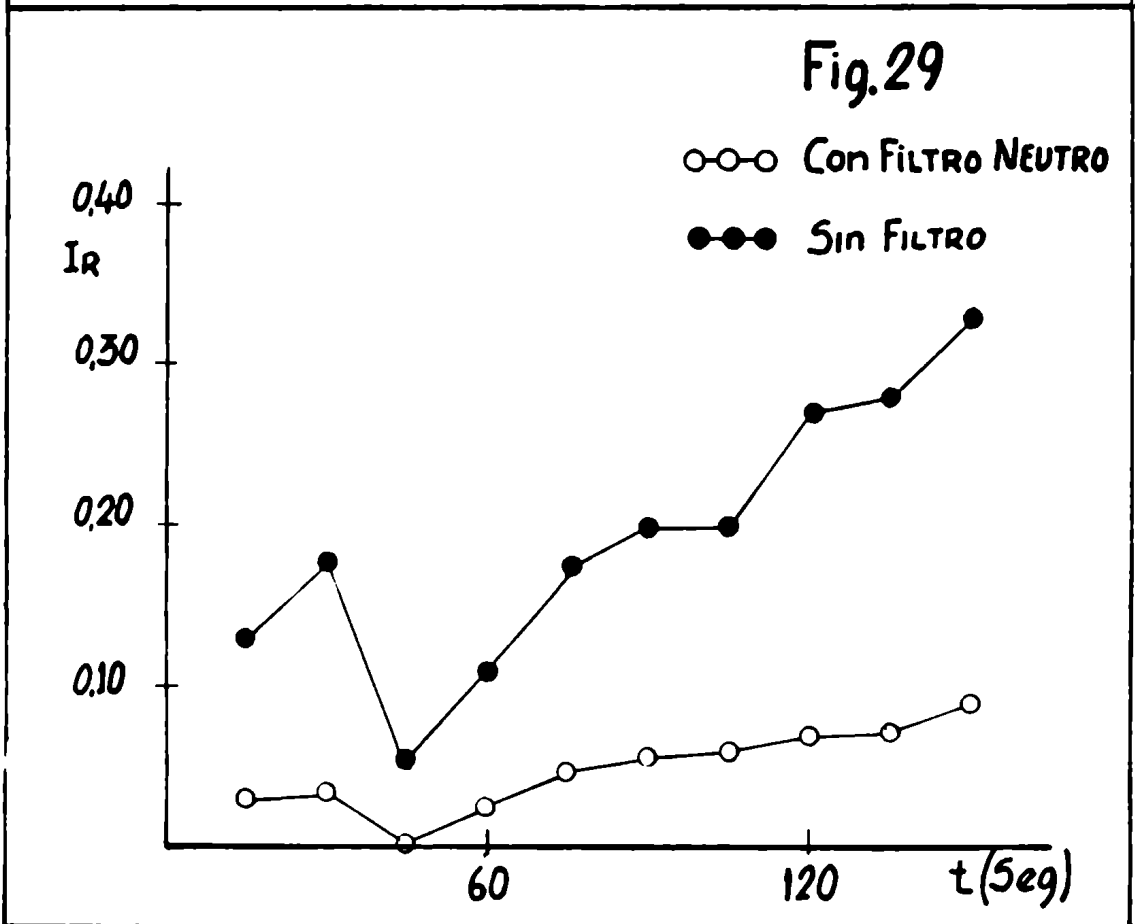
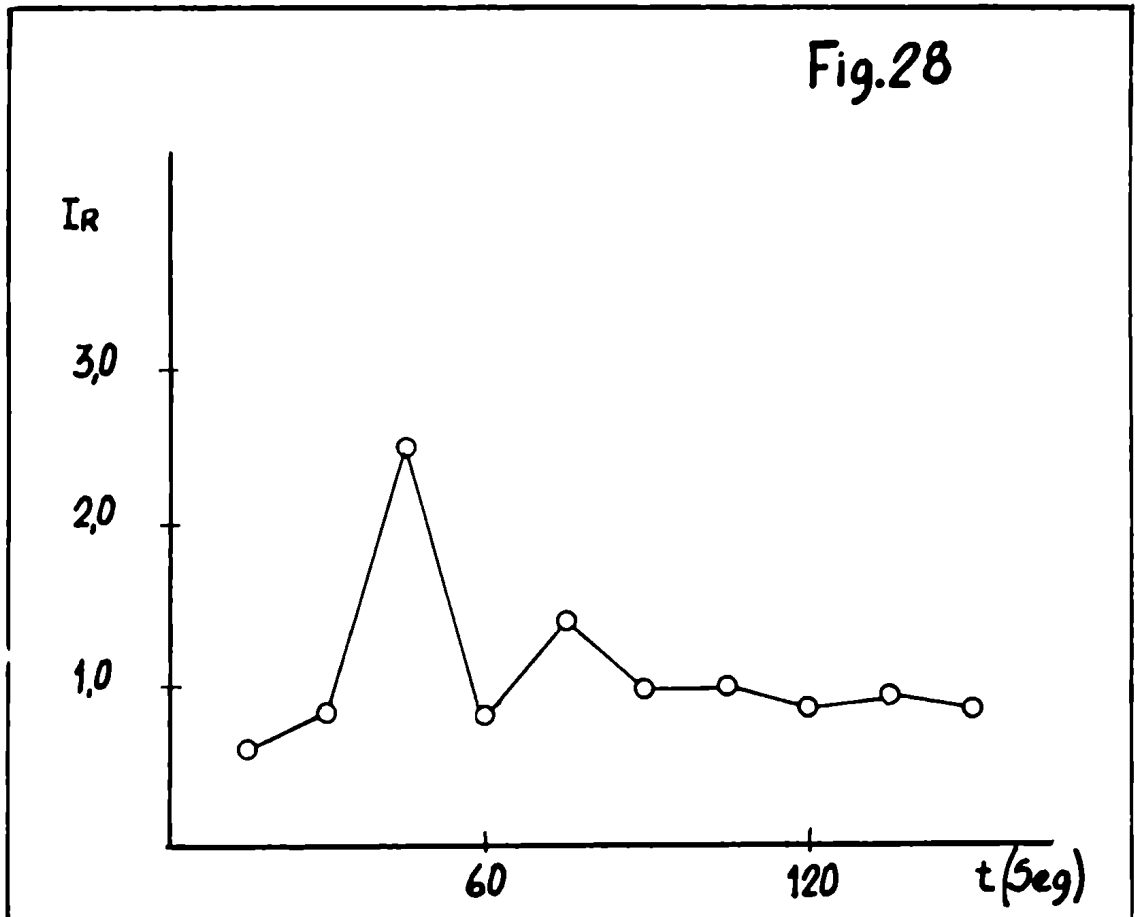
Es sumamente interesante comparar estas curvas con las de volatilización-excitación del sodio. Para eso se ilustran los valores obteni dos para líneas de sodio que aparecen en la región espectral fotografia da. Los resultados obtenidos deben considerarse con algún grado de reser va, pues las líneas de sodio disponibles en esa zona no son precisamente las más adecuadas para mediciones microfotométricas; en algunos casos los valores de transmitancia resultan inconvenientemente bajos, en otros ca sos la línea presenta una considerable autoabsorción.

La Figura 26 corresponde a la curva obtenida en el caso de la mezcla $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$; las Figuras 27 y 28 al de la mezcla $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$.

Muy posiblemente la dispersión de puntos que se observan en las Figuras 26 y 27 sea la resultante de un comportamiento un tanto errático en la volatilización y de la indeterminación inherente a valores muy bajos de intensidad relativa. En la Figura 28 es notorio, de todos modos, que la mayor proporción del sodio volatiliza en la primera parte de la experiencia (hasta unos 60 segundos), si bien persiste sodio hasta el final de la exposición. Esto explica el retardo en alcanzar el equili brio térmico en los procesos en los que está involucrado el cromo.







4.4.1.2. Curvas obtenidas con distintos portadores

Con fluoruro de sodio

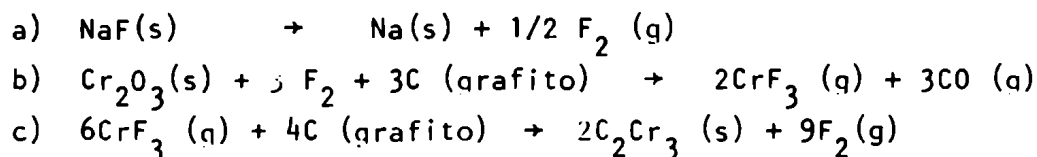
En el ensayo N° 5 (Figuras 29 y 30) se obtiene una curva muy distinta de la del ensayo N° 1.

En un primer análisis se pueden contemplar distintas posibilidades:

Si por mezcla con NaF volatilizara más rápidamente el cromo (debido a la formación de CrF_3), se hubiera obtenido una curva de volatilización-excitación con un máximo más pronunciado (o más agudo) y a un tiempo menor que en el caso del ensayo N° 1.

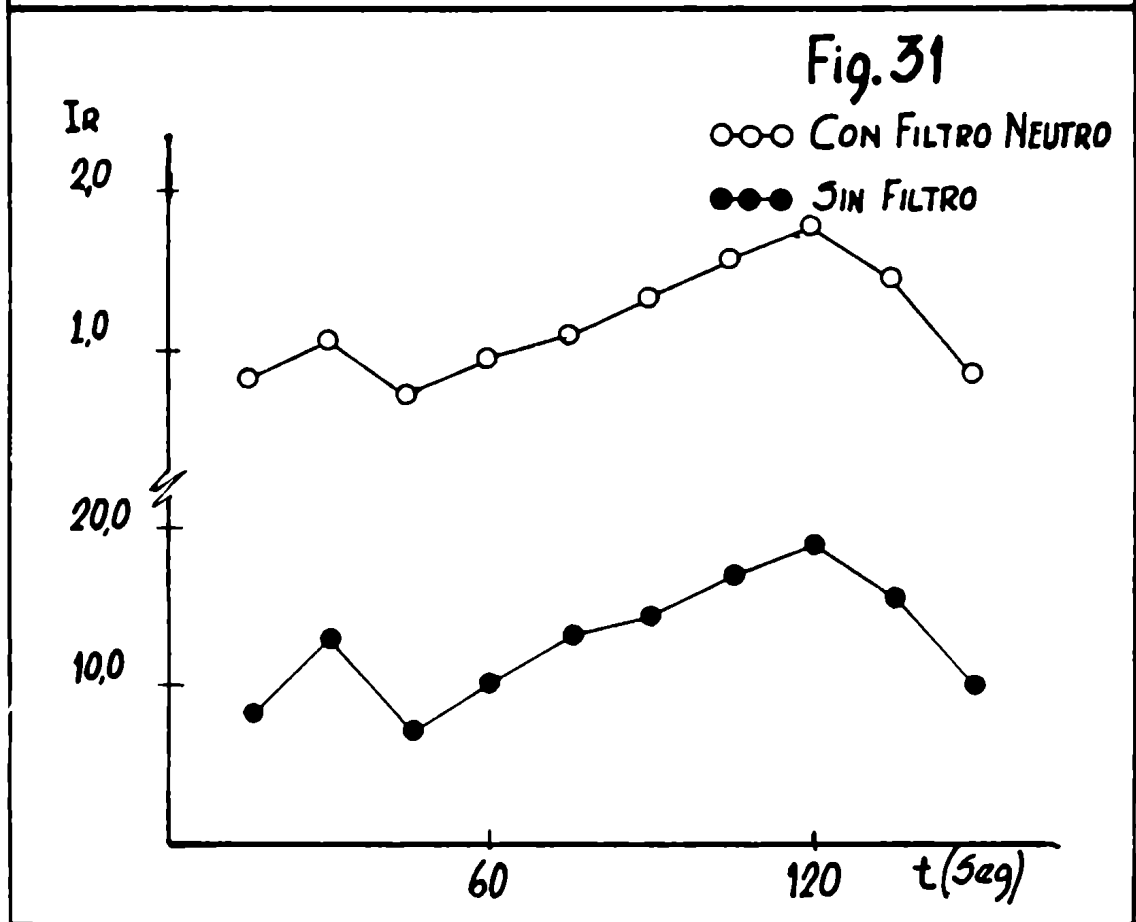
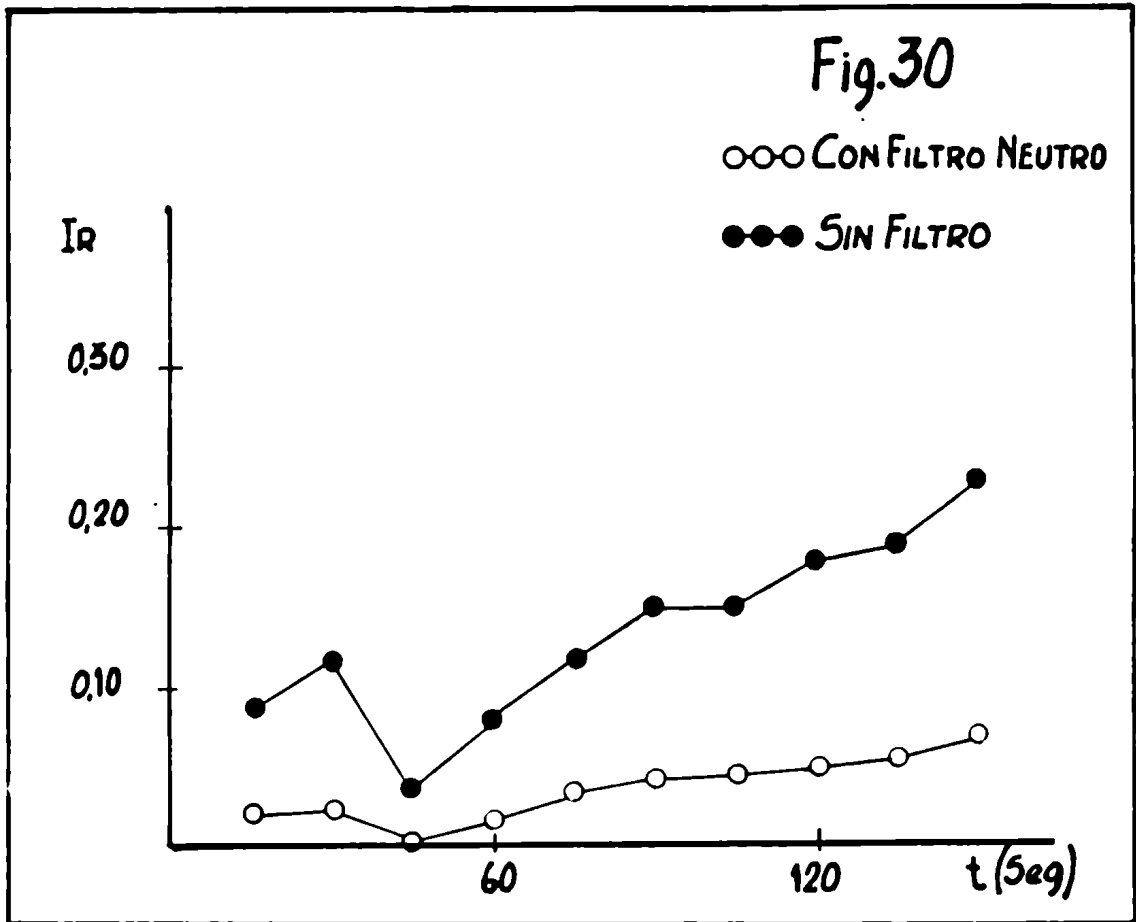
Por otra parte, si el Cr_2O_3 fuera más volátil que el CrF_3 , se hubiera obtenido una curva semejante a las de tipo B, en la cual la primera parte (ascenso, primer máximo y descenso) correspondería a la volatilización del Cr_2O_3 y formación del CrF_3 , y la segunda parte a la sublimación de este último.

Se podría pensar que la curva obtenida experimentalmente indica que la primera parte se debe a la volatilización muy rápida del cromo ocasionada por formación de CrF_3 (sublima a 1100-1200°C) y la segunda rama ascendente a la volatilización del carburo de cromo formado, por ejemplo, por un mecanismo de reacción tal como:



seguida por disociación del carburo en el plasma y excitación del cromo.

Si guiendo este razonamiento, resulta lógico que debe alcanzarse una temperatura mayor en el electrodo para que volatilice el carburo de cromo (que volatilizará después del óxido): además, cuando volatilice el



carburo, la densidad de población de átomos (y iones) de sodio en el plasma de la descarga producirá una disminución de la temperatura con la consiguiente disminución del grado de disociación del carburo y disminución (seguramente pronunciada) en las intensidades de las líneas del cromo.

Sin embargo, cuando se comparan las curvas obtenidas al ensayar NaF como posible agente halogenante con las obtenidas con proporciones semejantes de sodio (Figura 27 con Figuras 23A y 23B, y Figura 30 con Figura 25 en particular), resultan evidentes las analogías. Esta evidencia hace que se debe interpretar que no tiene lugar una reacción de halogenación en el electrodo.

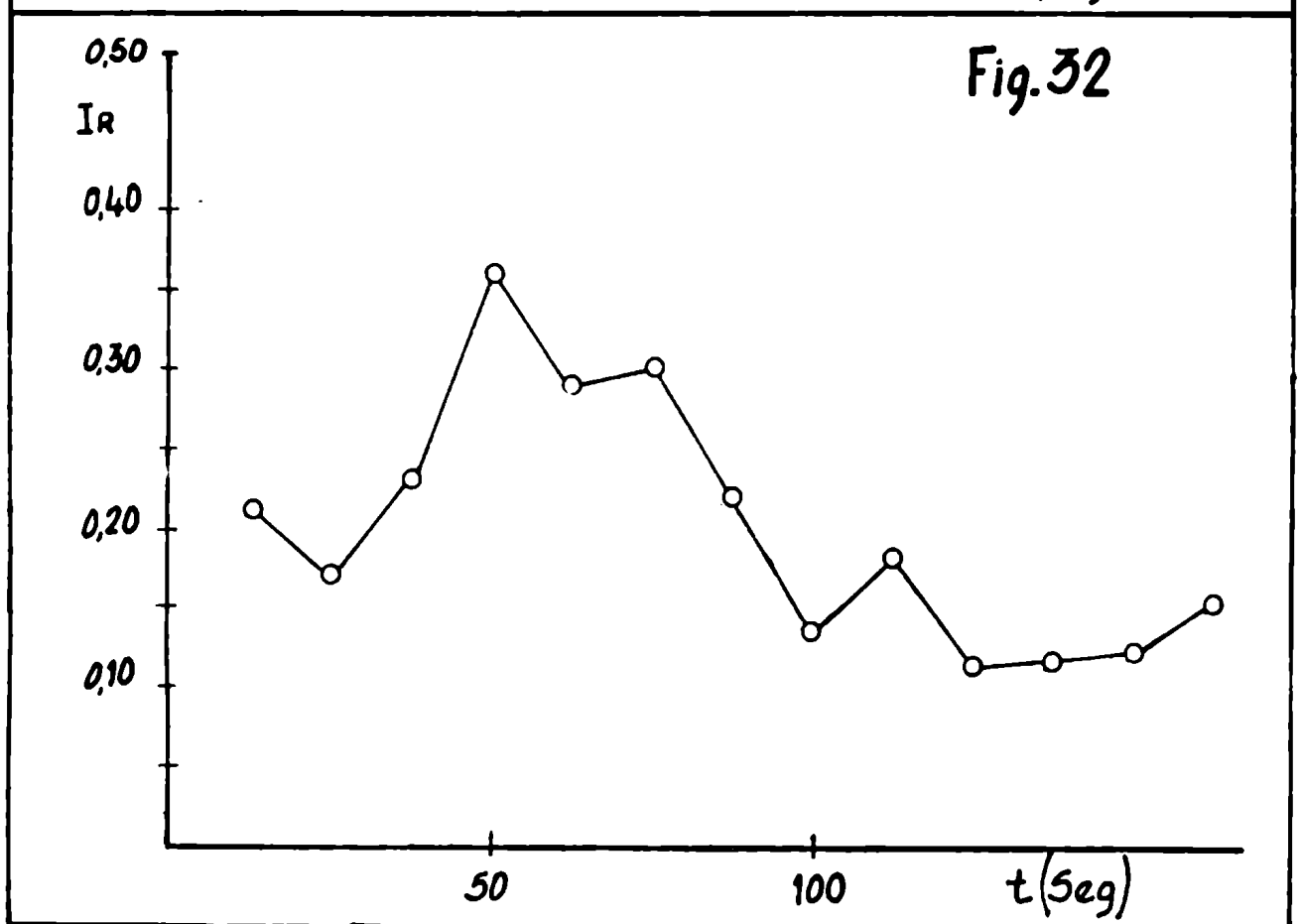
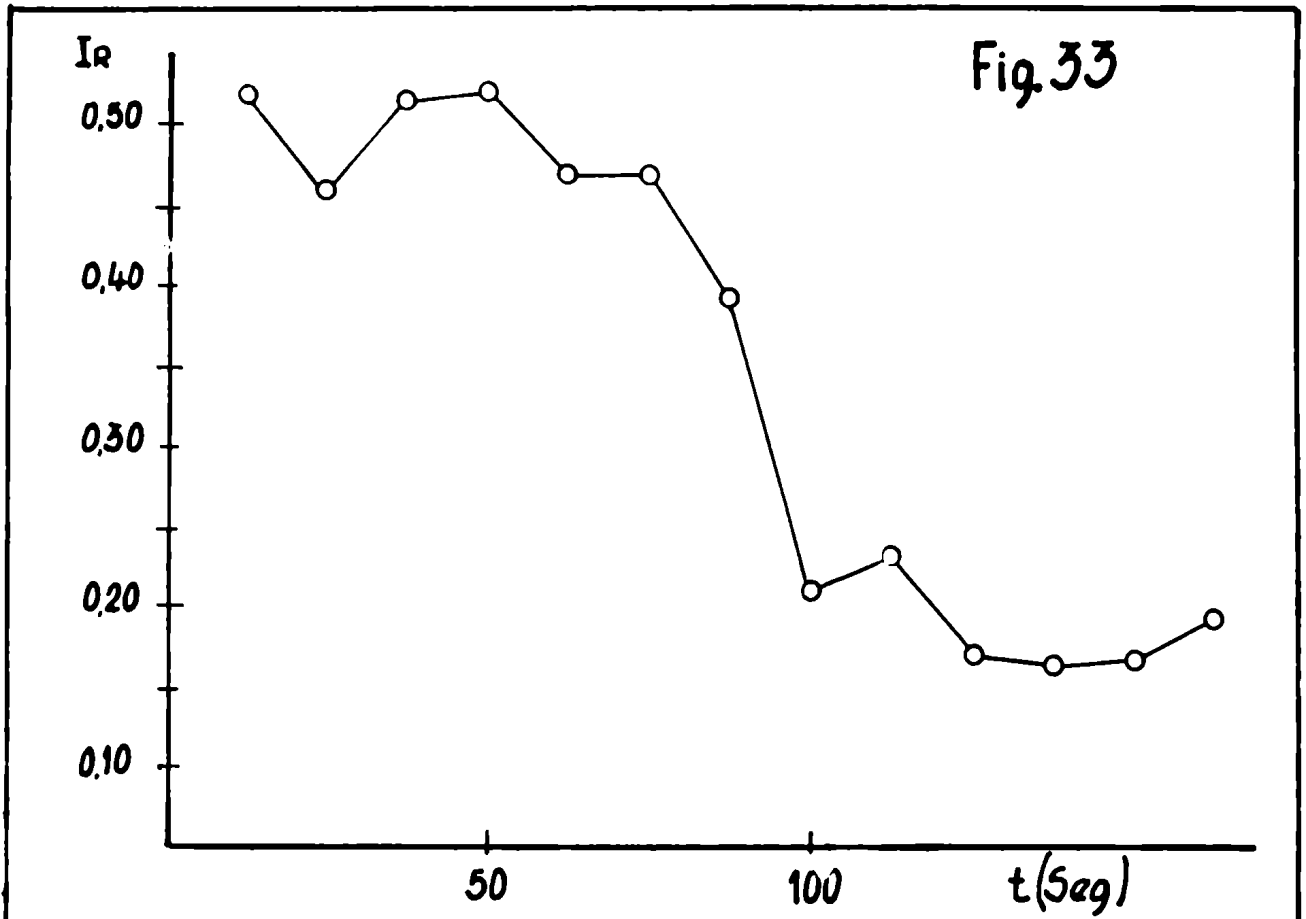
Acá también se representaron curvas de volatilización-excitación para el sodio (Figura 31). Se observa que el sodio volatiliza preferentemente a mayores tiempos que en el caso de carbonato o sulfato (lo que, naturalmente, deriva principalmente de las diferentes volatilidades de sus respectivos compuestos). La presencia de sodio en la descarga en ese período de la experiencia es lo que determina la menor intensidad para el cromo.

Otra confirmación de lo anterior lo dan los resultados del ensayo N° 4 (Figura 32): acá la relación $\text{NaF}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ es menor que la del ensayo N° 5 y se obtienen curvas intermedias.

Se comprobó que ésto es válido para distintas líneas de cromo; así en la Figura 33 se ilustra la curva obtenida por medición microfotométrica de la línea Cr 2971,1, análoga por completo a la anterior.

Para completar los ensayos, se practicó el N° 6, en el cual se aplicó una intensidad de corriente de 3A. En este caso no se observaron experimentalmente las líneas de cromo ni de sodio.

No se produce, entonces, un mejoramiento de la sensibilidad para cromo por el agregado de NaF, sino que se observa una disminución apreciada.



ble; esta sensibilidad puede evaluarse gráficamente por comparación de los valores de las integrales debajo de las curvas de volatilización-excitación para los distintos ensayos.

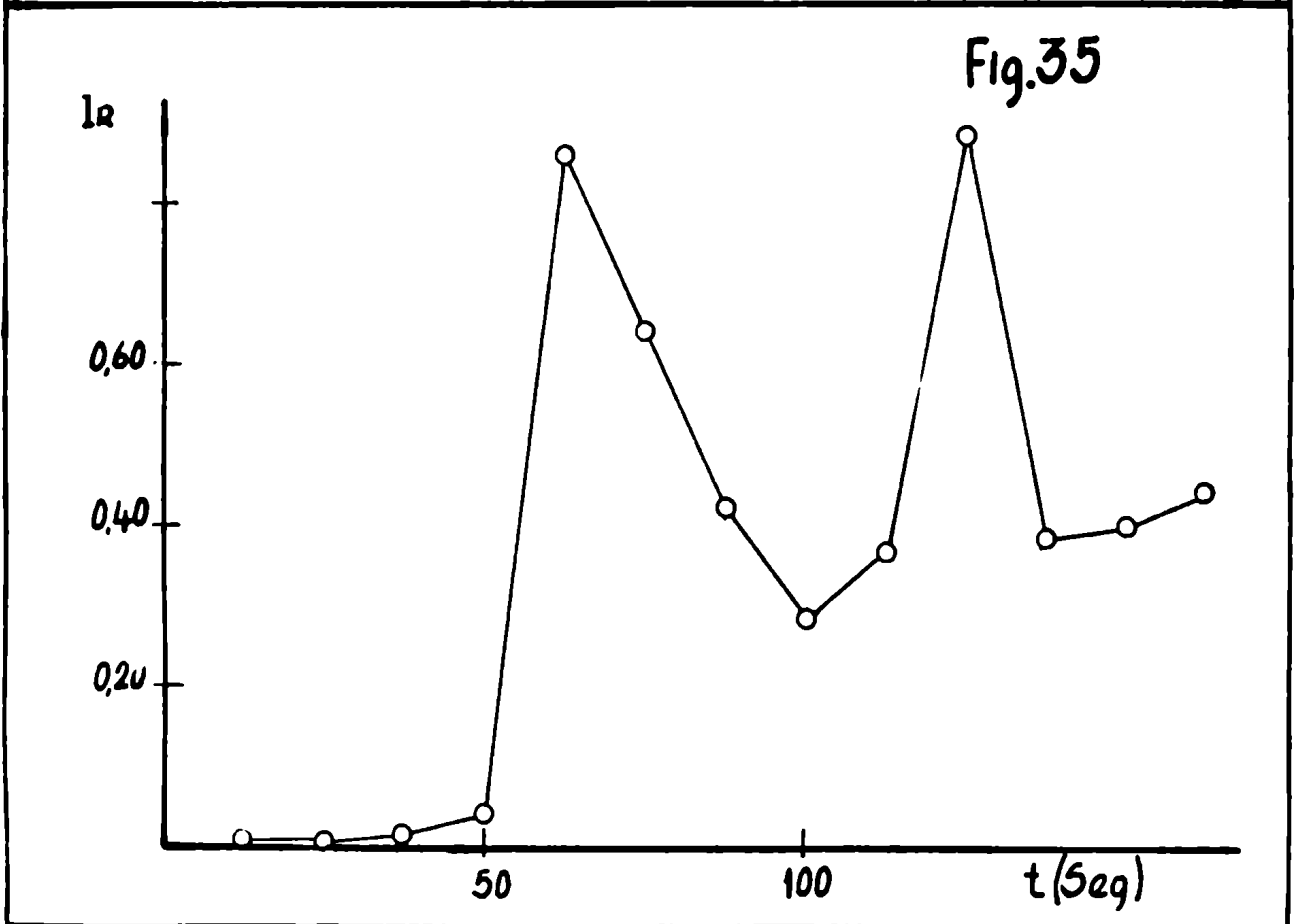
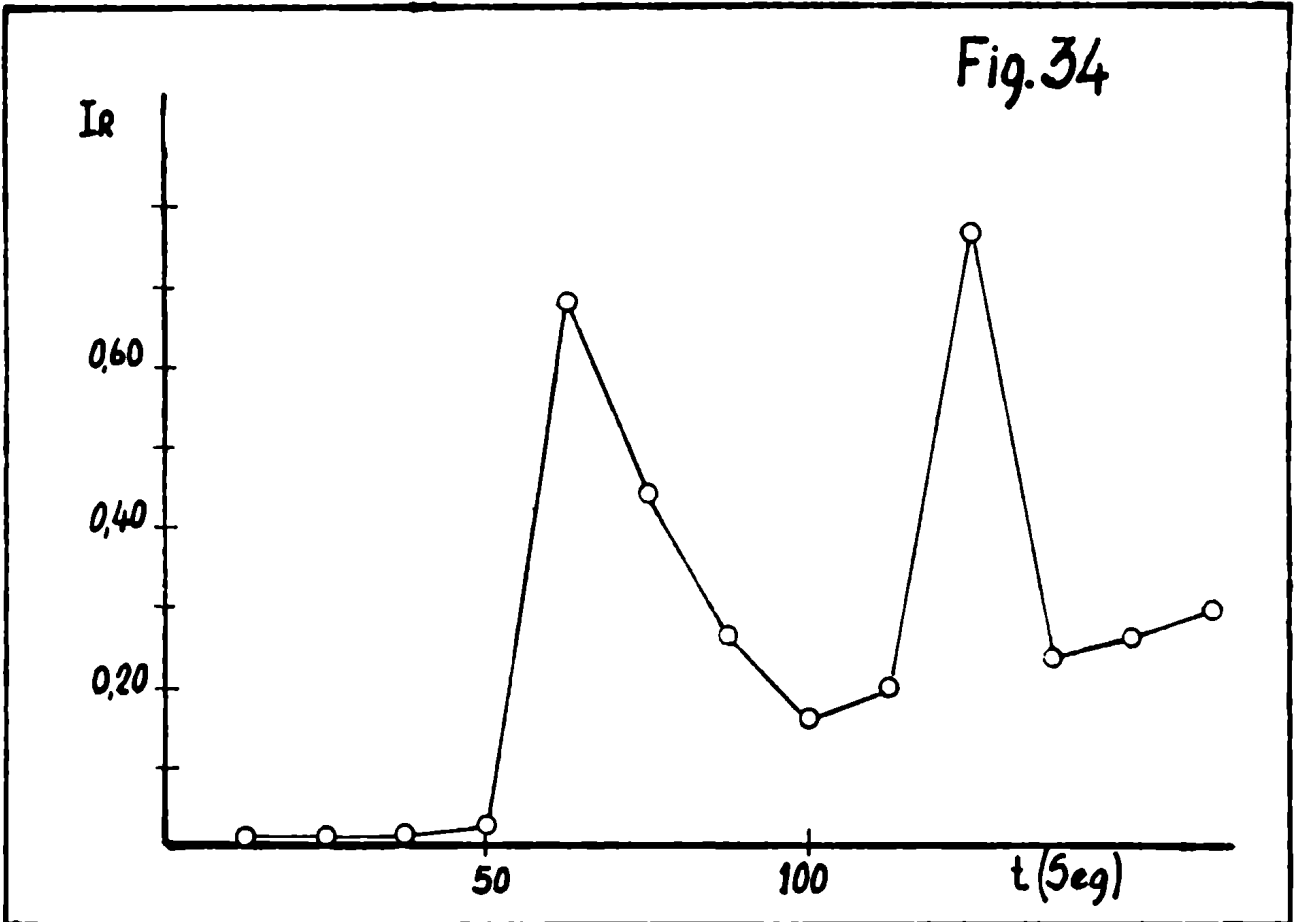
Con cloruro de sodio

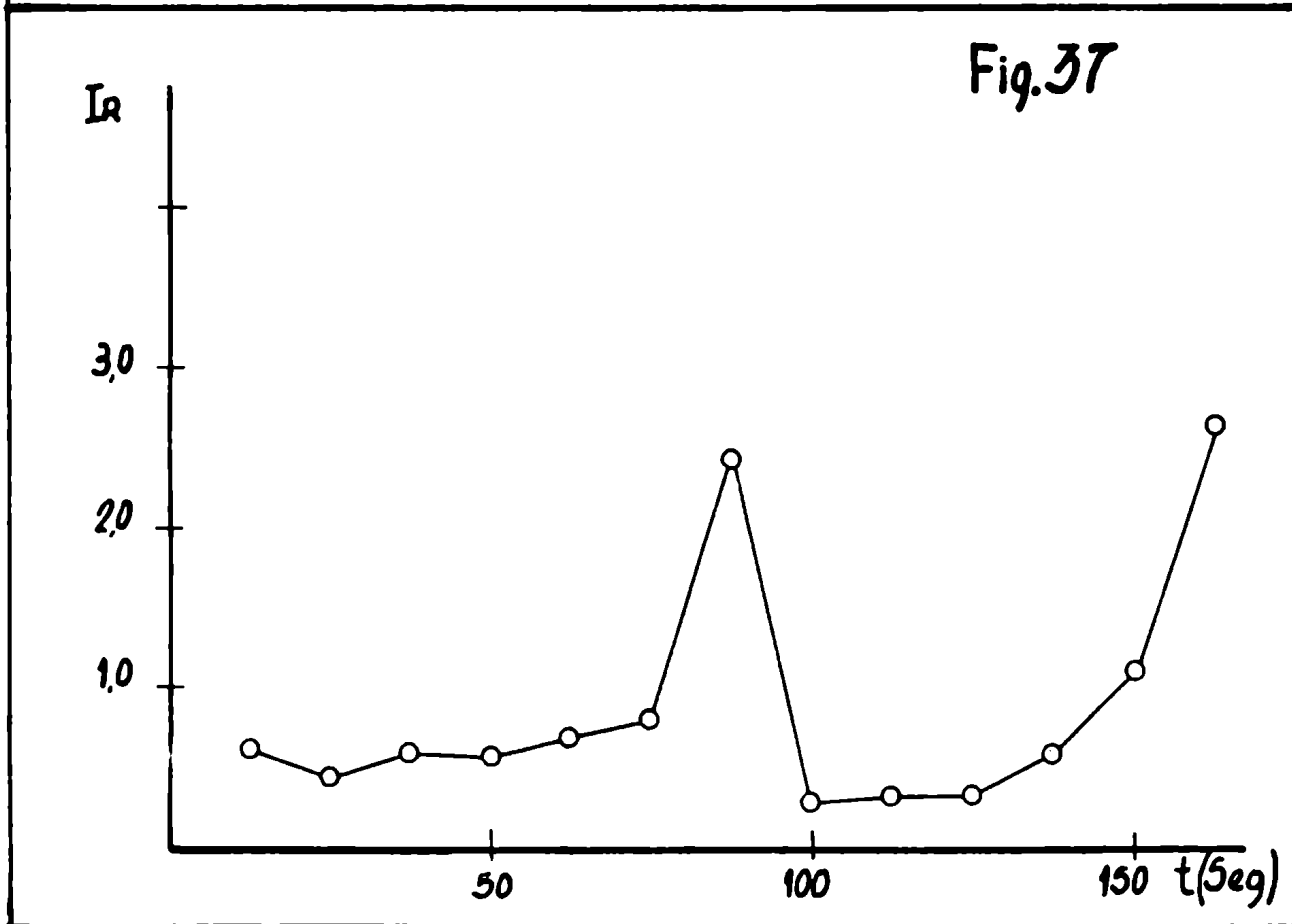
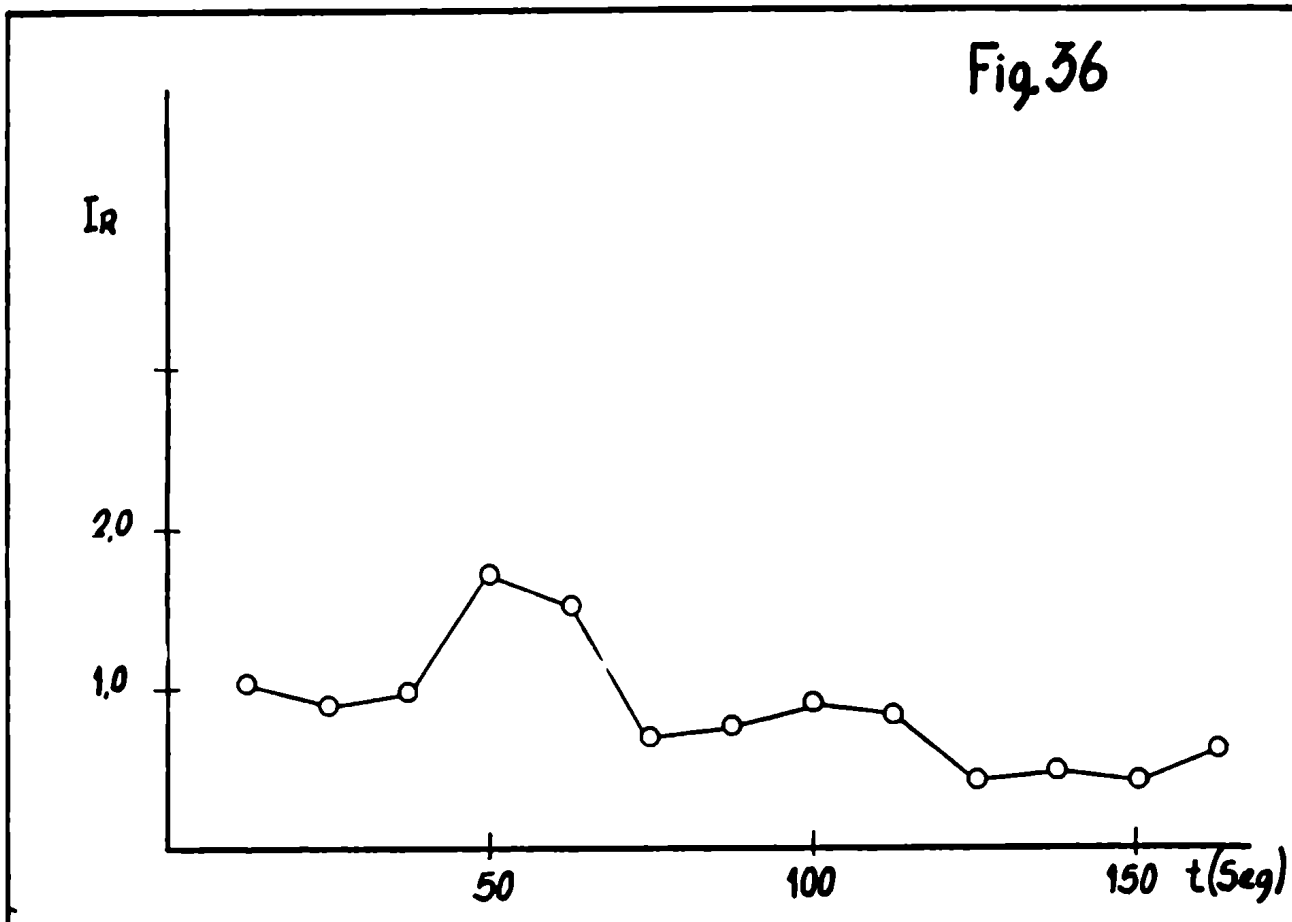
Se ensayaron dos proporciones diferentes de agente agregado. Los resultados de todos los ensayos efectuados presentan una situación análoga a la de los realizados con NaF.

En el caso del ensayo N° 8 (Figuras 34 y 35) ocurren dos máximos a los 60 y 130 segundos, aproximadamente, que ocurren un poco después de la aparición de máximos (no demasiado diferenciado el segundo) en la curva correspondiente al sodio (Figura 36), y que tal vez se deban a irregularidades ocasionales de las condiciones de excitación. Lo importante es que los valores de intensidad relativa obtenidos son bajos, lo que, por los motivos antes expuestos, se debe atribuir a la presencia de una importante cantidad del metal alcalino.

Para una menor relación $\text{NaCl}:\text{Cr}_2\text{O}_3$, como es la del ensayo N° 7, se obtiene una mayor respuesta y la curva (Figura 37) muestra netamente el retardo en el establecimiento del equilibrio térmico, que requiere alrededor de 30 segundos para ser alcanzado. Si bien la agudeza de los máximos de todas estas curvas no es la que habitualmente se encuentra en la literatura para curvas del tipo B, no cabe duda de que acá aparecen diferenciados los correspondientes a los procesos de volatilización de dos especies que, ya que no es aparente la ocurrencia de una reacción de halogenación en las condiciones experimentales, deben atribuirse respectivamente (y por lo menos principalmente) a volatilización del óxido en primer término y del carburo luego, sin perjuicio de que la duración de la experiencia no fue suficiente para alcanzar la iniciación del agotamiento de la carga de los electrodos.

Adicionalmente cabe mencionar que la curva obtenida en el ensayo N° 8 muestra una similitud sugestiva con la del ensayo N° 3 (comparar





Figuras 34 y 35 con Figuras 21A y 21B): parece equiparable la disminución de sensibilidad por la presencia de sodio a la producida por la utilización de condiciones de excitación mucho menos drásticas.

Con cloruro de plata

En el caso del ensayo N° 9 (Figuras 38A y 38B) se obtiene una curva de volatilización-excitación del cromo monótona decreciente, similar a la obtenida en el ensayo N° 1 (Figuras 19A y 19B). Las curvas son típicamente del tipo A, el agotamiento de la carga del electrodo es casi total a partir de los 60-75 segundos de la experiencia y la segunda rama, poco significativa, presenta un máximo (inapreciable en la escala de la figura, discernible con los valores de la transformada de Seidel) que ocurre alrededor de los 140 segundos de exposición.

La curva obtenida en ese mismo ensayo para la plata (Figura 39) presenta una forma enteramente análoga y el agotamiento ocurre a partir de los 70-80 segundos.

Es evidente la correlación entre ambas curvas: la volatilización de la plata acompaña, con pequeña diferencia temporal, a la del cromo y el agotamiento ocurre simultáneamente para los dos elementos.

Cuando el electrodo se carga con una mezcla en la que la relación $\text{AgCl}:\text{Cr}_2\text{O}_3$ es mayor, la forma de las curvas cambia pero se mantiene la correspondencia entre el cromo y la plata. Así, en el ensayo N° 10, que tiene una relación agente halogenante elemento 25 veces mayor que el anterior, se obtienen para el cromo (Figuras 40A y 40B) curvas que aparentan una tendencia a semejarse a las de tipo B. Para ese ensayo, las de la plata se muestran en las Figuras 41A y 41B.

Un hecho importante es que se llega a una volatilización prácticamente total del cromo, a pesar de que el proceso es más gradual que en el ensayo N° 9 (y, por supuesto, que en el N° 1). Además, de acuerdo con la interpretación que se da a todos estos ensayos, se puede inferir que

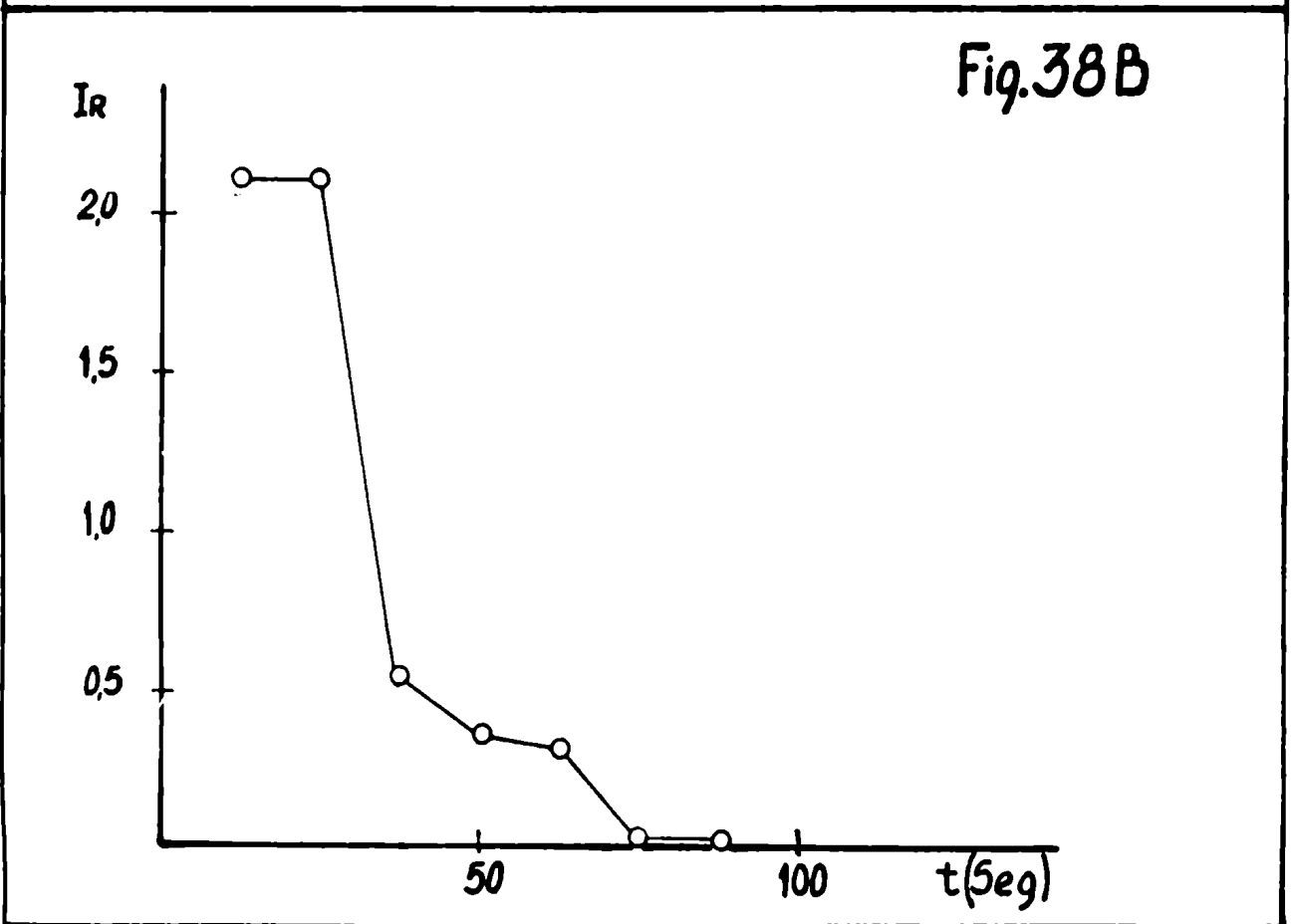
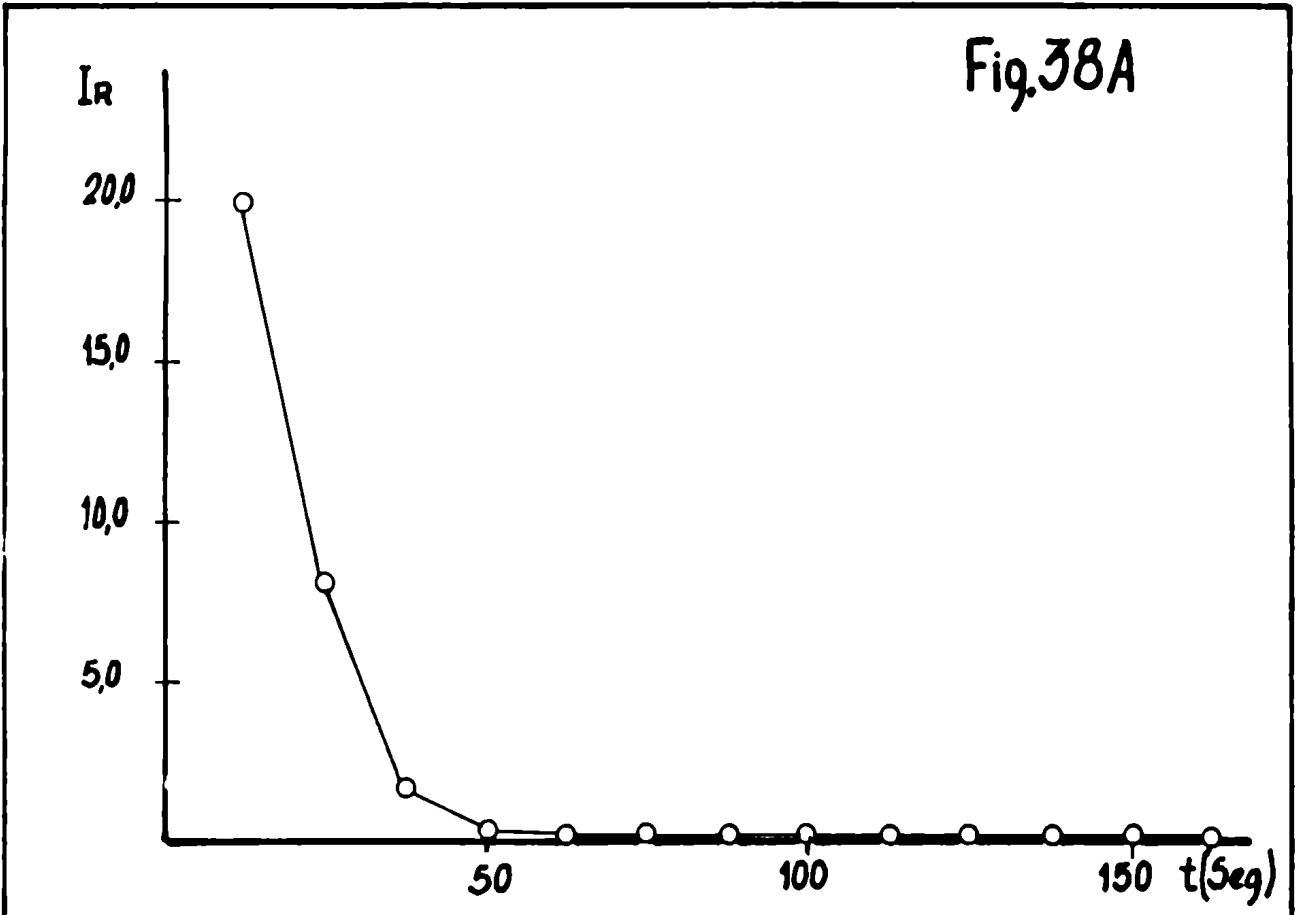
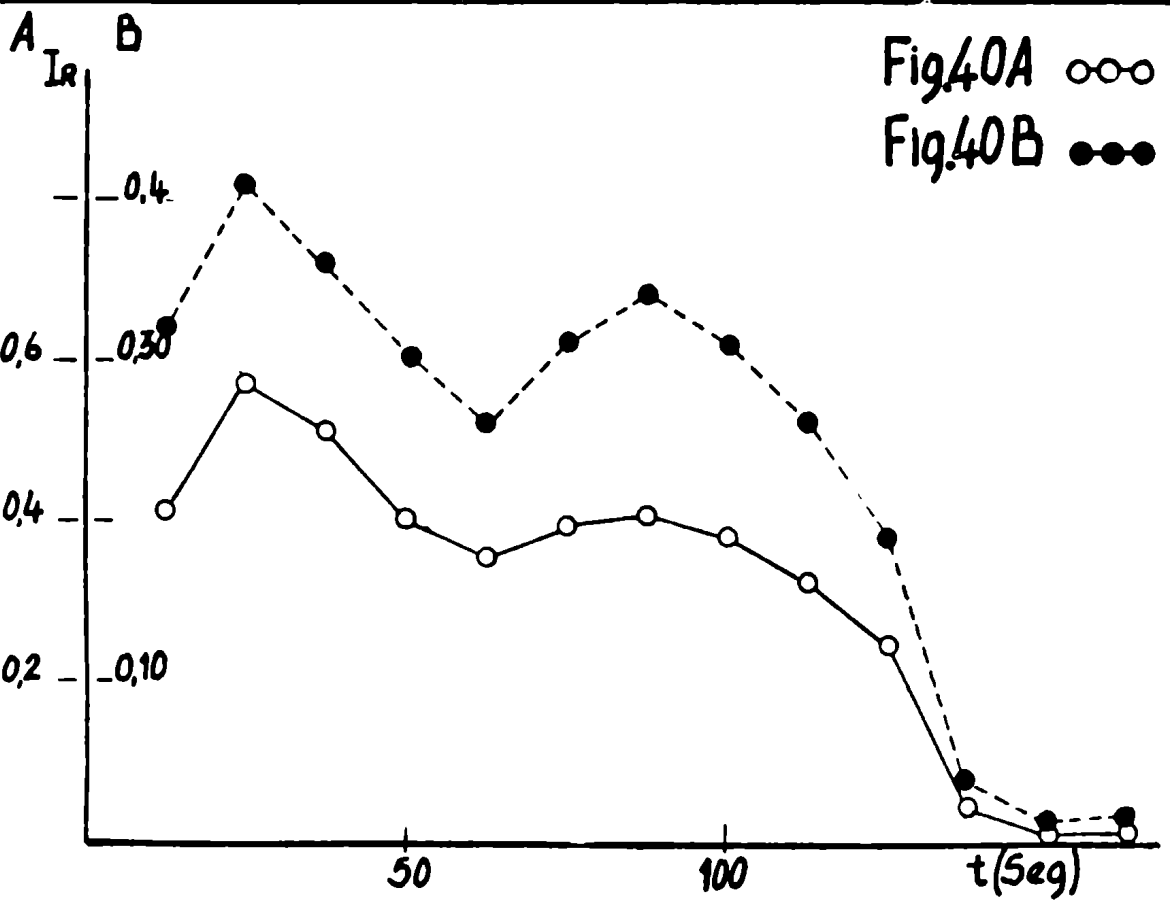
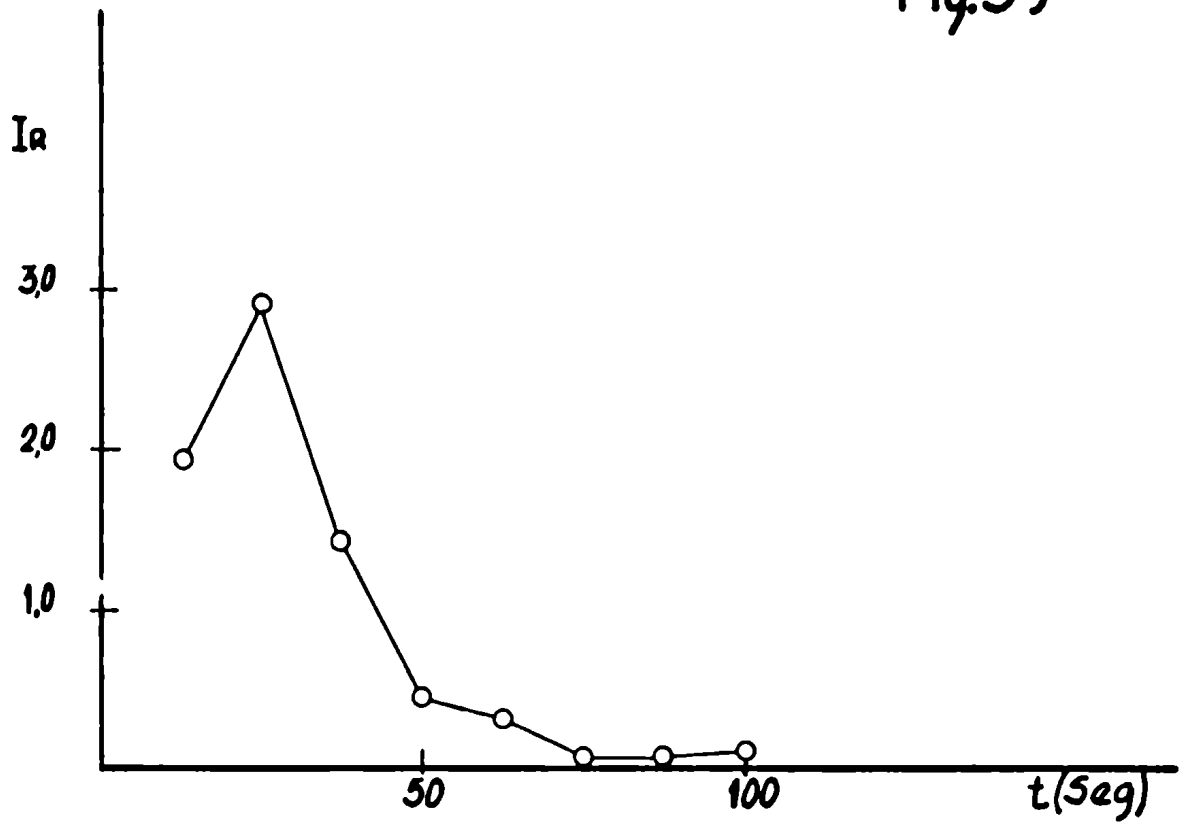
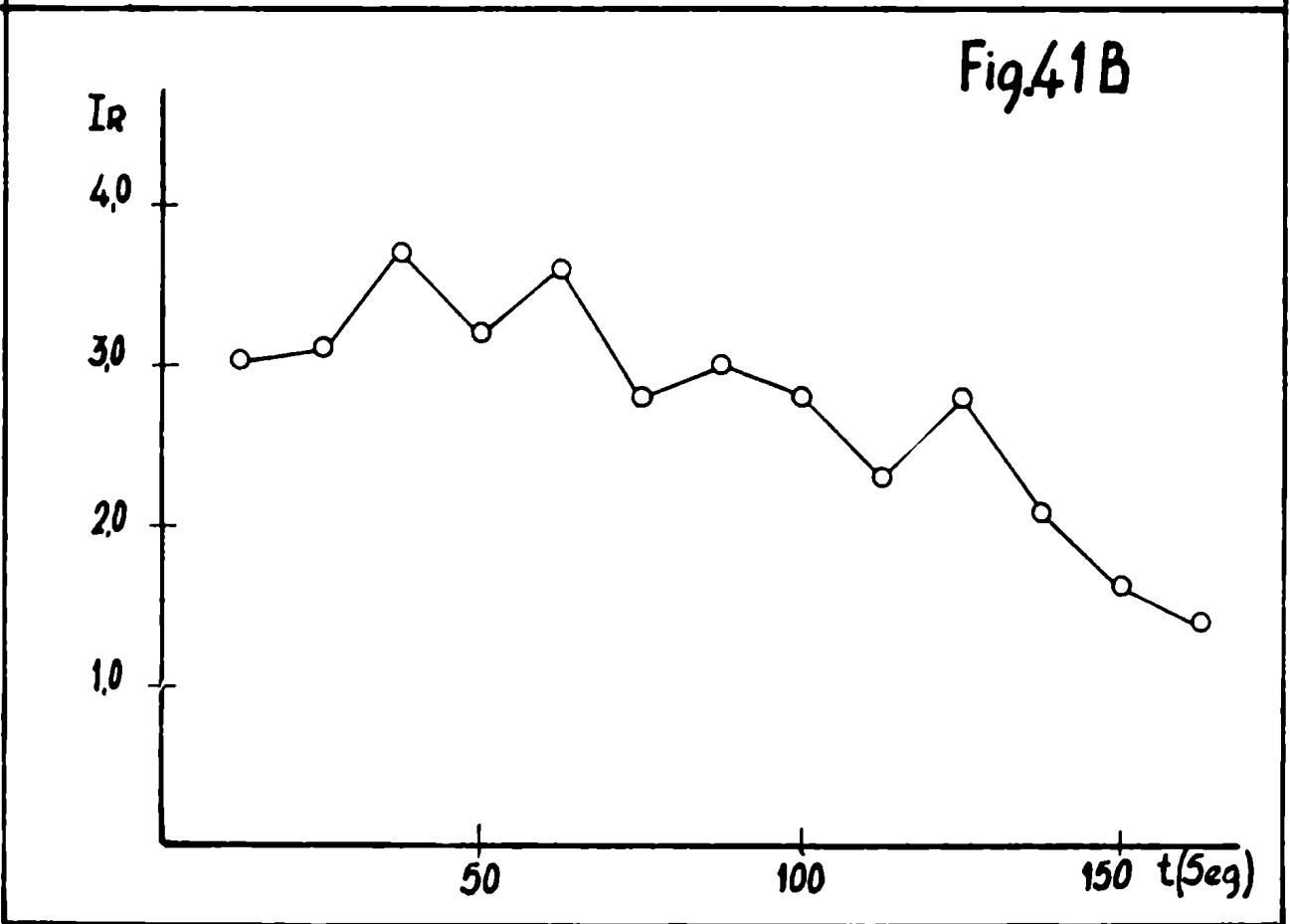
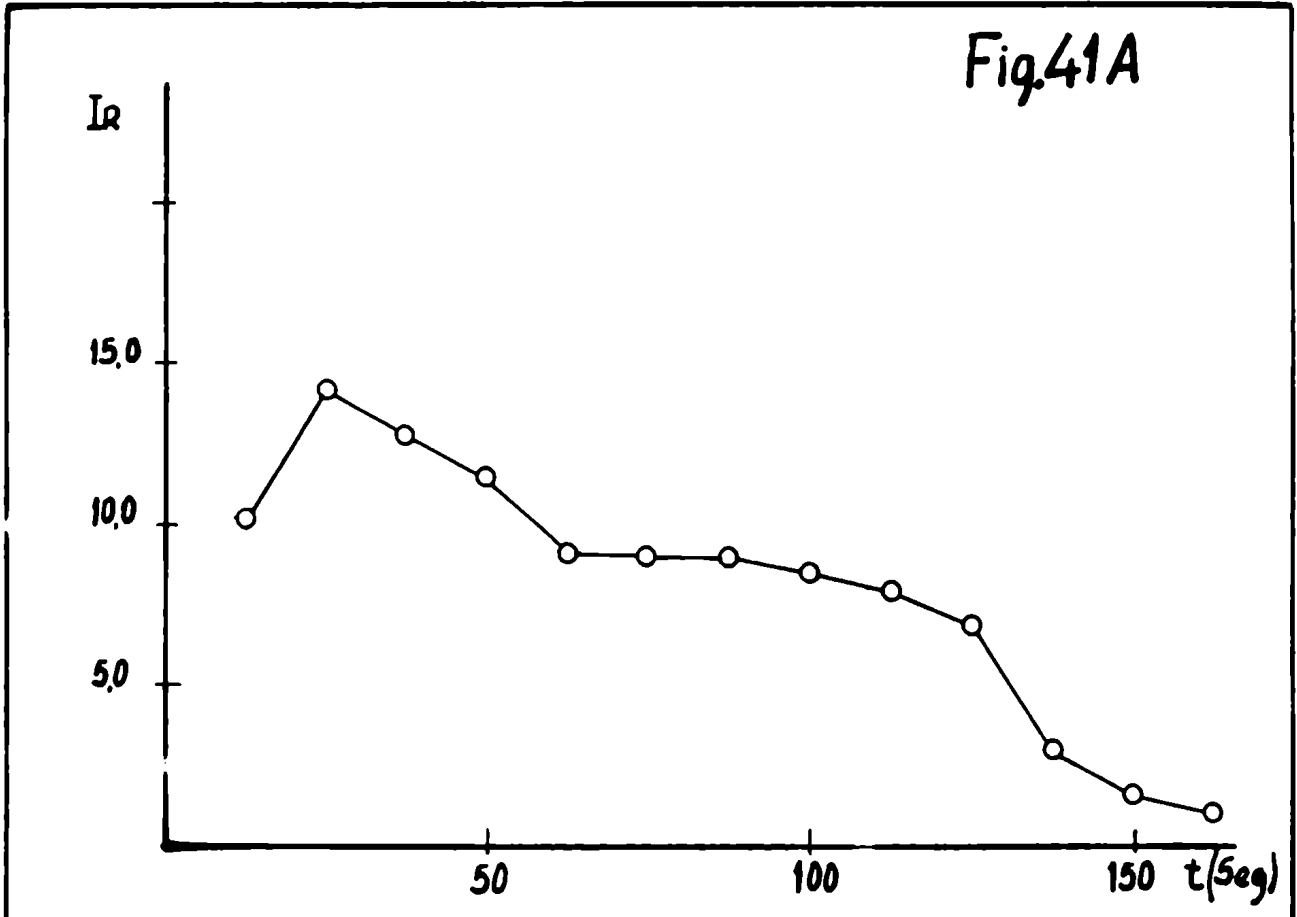


Fig.39





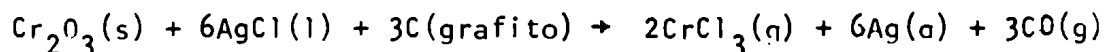
la formación de carburo está, por lo menos, muy disminuída.

La coincidencia, para ambas relaciones agente halogenante/elemento, de las formas de las curvas de volatilización-excitación, hace presumir que existe una probabilidad grande de que por lo menos una buena parte de la intensidad relativa que corresponde a la segunda rama de las curvas de las Figuras 40A y 40B se deba a la volatilización de CrCl_3 (seguida de su disociación y excitación en el plasma de la descarga), conclusión corroborada por la poca magnitud de la segunda rama en el caso de las Figuras 38A y 38B; de ser así la formación de carburo tendría una significación escasa.

La temperatura del plasma de la descarga, para el ensayo N° 1, puede llegar a ser del orden de los 7000-8000K; ya se discutió que, para los casos en que se encuentre presente un metal alcalino, ese valor debe sufrir una gran disminución. En el caso, en que el agente halogenante es una sal de plata, la disminución de temperatura existe (primera energía de ionización de la plata: 7,574 eV), pero en menor grado. La repercusión sobre la intensidad de la línea también será menor y el valor de la integral debajo de la curva de volatilización-excitación tiene un valor intermedio entre la correspondiente a mezclas de Cr_2O_3 con grafito y la de mezclas con sales de metales alcalinos.

A diferencia de los casos en que se utilizaron NaF y NaCl como posibles agentes halogenantes, cuanto mayor es la relación AgCl/Cr, mayor resulta la intensidad de las líneas del cromo, lo que está de acuerdo con lo comentado sobre la temperatura del plasma.

De resultar correctas estas interpretaciones, el mecanismo probable de reacción para el caso de mezcla Cr_2O_3 - AgCl sería:



Este mecanismo está en concordancia con la hipótesis termodinámica formulada anteriormente.

Con ioduro de potasio

En el ensayo N° 11 (Figura 42) se obtiene una curva de volatilización-excitación que presenta analogías con las del tipo B, aunque el primer máximo es agudo (de corta duración) y el segundo demora en empezar a aparecer hasta el final de la experiencia. Por su parte la curva correspondiente al potasio (Figura 43) es netamente una curva del tipo A, el elemento volatiliza en forma prácticamente total durante los primeros 50 segundos de la experiencia. No sólo no existe ninguna correlación entre las curvas correspondientes a uno y otro elemento, sino que se observa claramente que el primer máximo para el cromo, que debe atribuirse a la volatilización de su óxido, comienza a formarse a partir del momento en que se registra el agotamiento del potasio en el electrodo.

Esto indica que mientras se está produciendo la volatilización del KI, la temperatura tanto del electrodo como la del plasma permanece baja, ésta comienza a ascender recién a partir del momento en que termina esa primera etapa, lo cual explica el retardo en alcanzarse un valor suficientemente elevado como para producir la volatilización del carburo, al cual debe atribuirse la rama ascendente que se observa hacia el final de la experiencia.

Se hace notar, adicionalmente, que la curva obtenida para la línea Cr 2971,1 es enteramente análoga a la discutida para Cr 2835,63.

Es obvio que el potasio ejerce un efecto similar al del sodio cuando se utiliza NaCl o NaF en el electrodo, de modo que en este caso las líneas de cromo aparecen con poca intensidad.

La ocurrencia de una reacción química parece muy poco probable. Si tuviera lugar la formación de CrI_3 éste podría dar lugar a la formación posterior del carburo, pero en ese caso se debería observar un primer máximo por volatilización, etc., del ioduro (muy volátil) a tiempos correspondientes a la aparición del potasio en la descarga: sin embargo, durante los primeros 35-40 segundos, la intensidad relativa correspondiente al

Fig.42

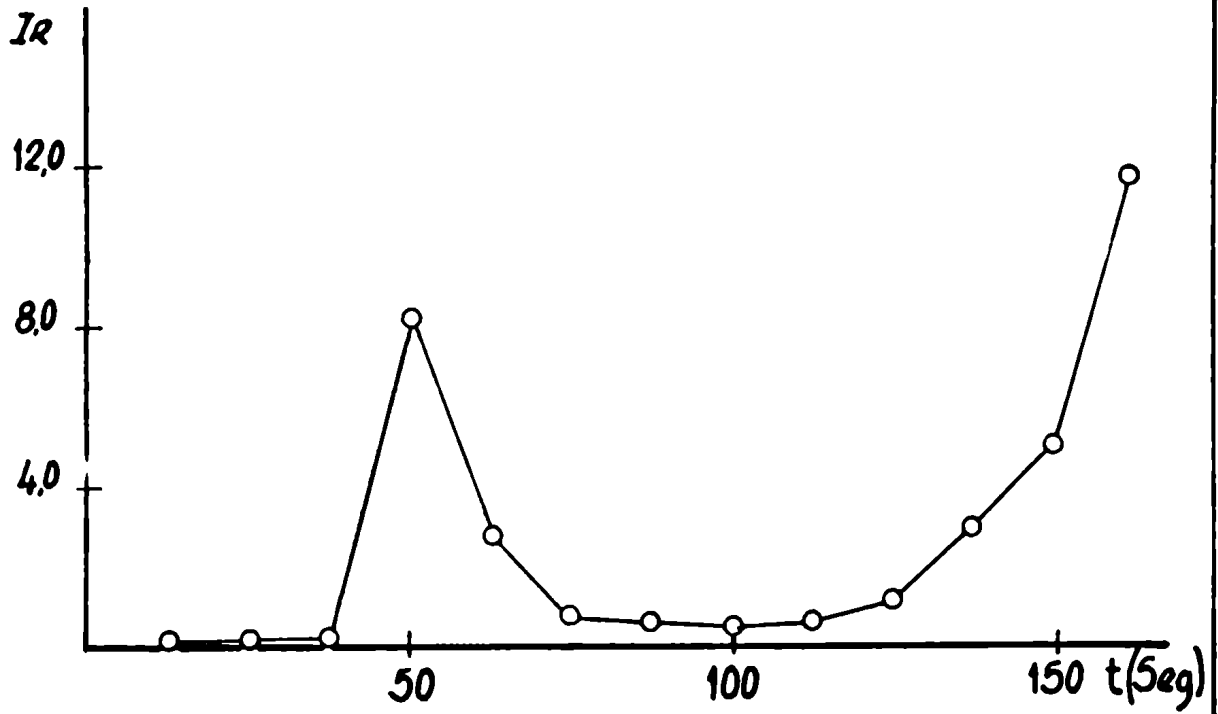
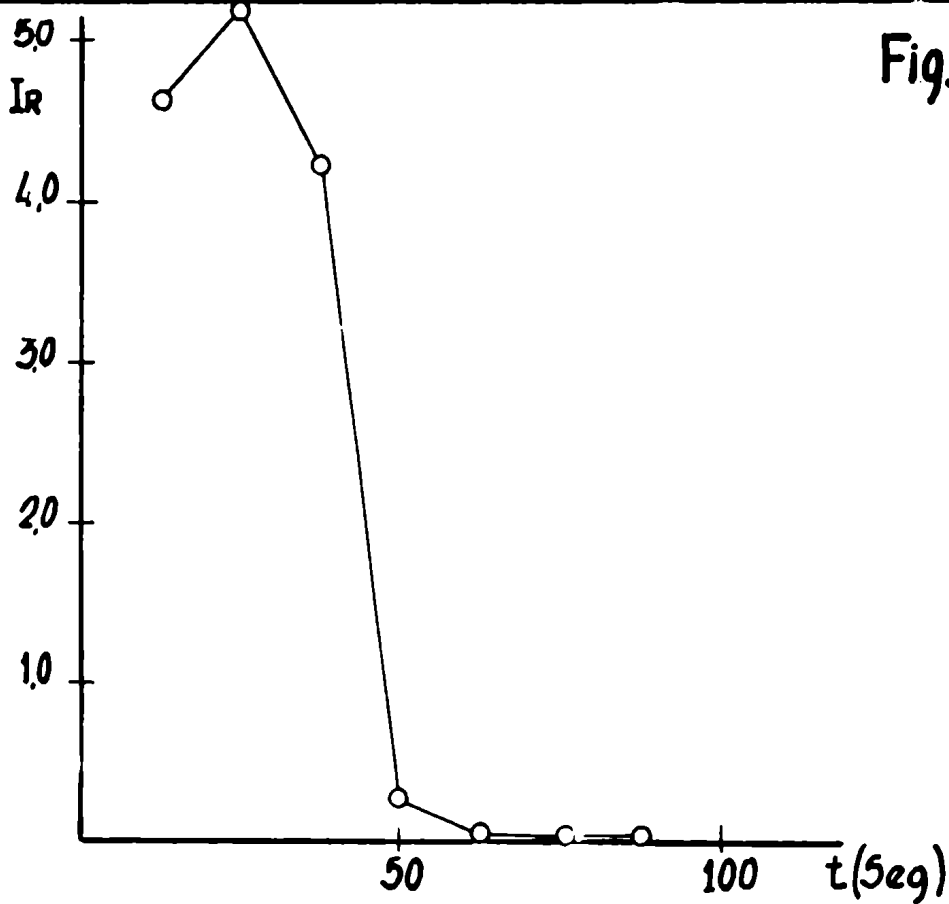


Fig.43



romo es virtualmente nula.

Con cloruro mercurioso

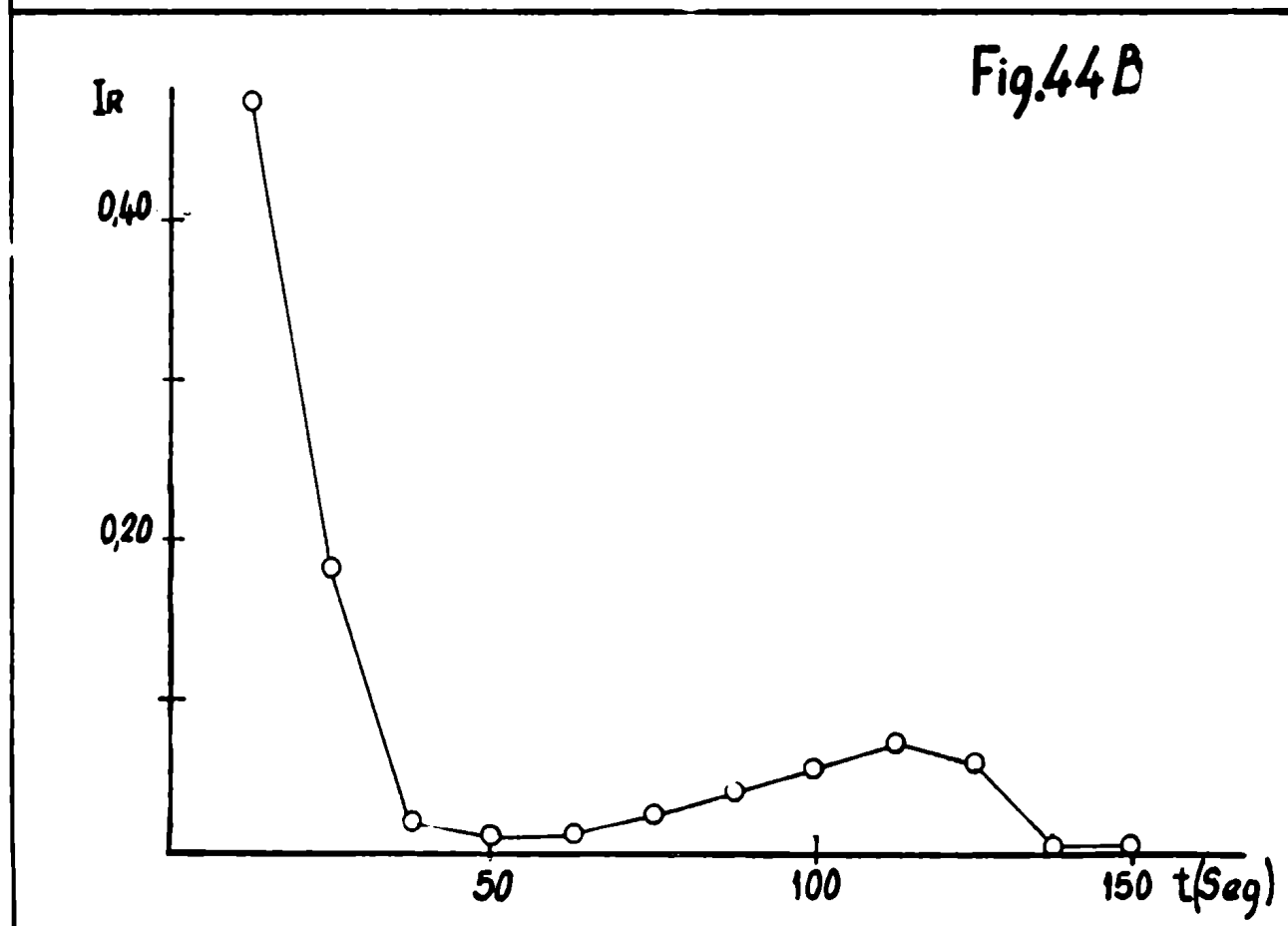
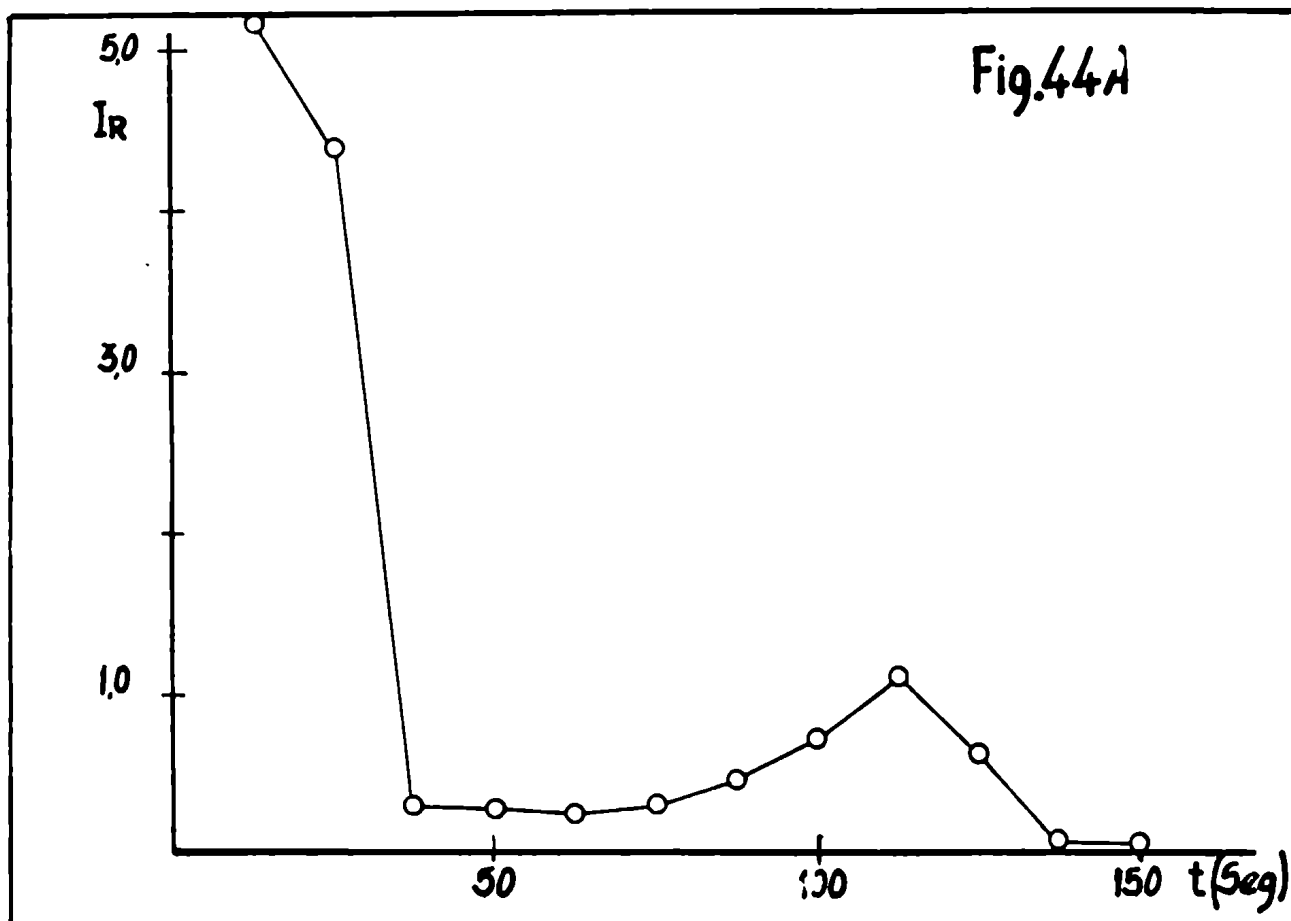
En el ensayo N° 13 se obtienen curvas de volatilización-excitación (Figuras 44A y 44B) notables: básicamente se nota una intensidad relativa considerable en la primera parte de la experiencia (hasta aproximadamente 35 segundos), en esa parte la forma es tal que típicamente corresponde a una curva de tipo A, y de analogía sugestiva con las obtenidas para Cr_2O_3 sólo (Figura 19A) y para Cr_2O_3 mezclado con AgCl (Figuras 38A y 38B). Sin embargo no termina ahí el agotamiento de la carga del electrodo, puesto que después de un período de 40-50 segundos durante el cual la intensidad relativa se mantiene en valores bajos, aparece un segundo máximo, de menor intensidad que el primero, que indica que el cromo remanente forma el carburo.

Desafortunadamente las líneas de mercurio dentro de la región espectral fotografiada son muy poco sensibles como para obtener curvas de volatilización-excitación para este elemento. Por este motivo no puede establecerse si existe correlación entre la volatilización del mercurio y la del cromo. Sin embargo es un hecho conocido que, en análisis espectrográficos, la volatilización de los compuestos de mercurio tiene lugar en una fase temprana (lo que está de acuerdo con las propiedades de este elemento), por lo que puede considerarse como razonable que el primer máximo de la curva del cromo se debe corresponder con la etapa de volatilización del mercurio.

En este caso no parece forzada la presunción de que tiene lugar una reacción tal como:



Entonces el primer máximo de las curvas (Figuras 44A y 44B) se debería a la volatilización del CrCl_3 y la comparativamente pequeña magni-



tud del segundo indicaría que, análogamente al caso de mezclas con AgCl , la formación de carburo está también disminuída sensiblemente.

Adicionalmente, la forma de las curvas indica que se alcanza el agotamiento de la carga luego de un tiempo del orden de los 130 segundos.

El uso del cloruro mercurioso como agente de exaltación de la sensibilidad no puede entonces descartarse: las intensidades de las líneas de cromo resultan adecuadas y aún podría darse que aumente la sensibilidad incrementando la relación $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

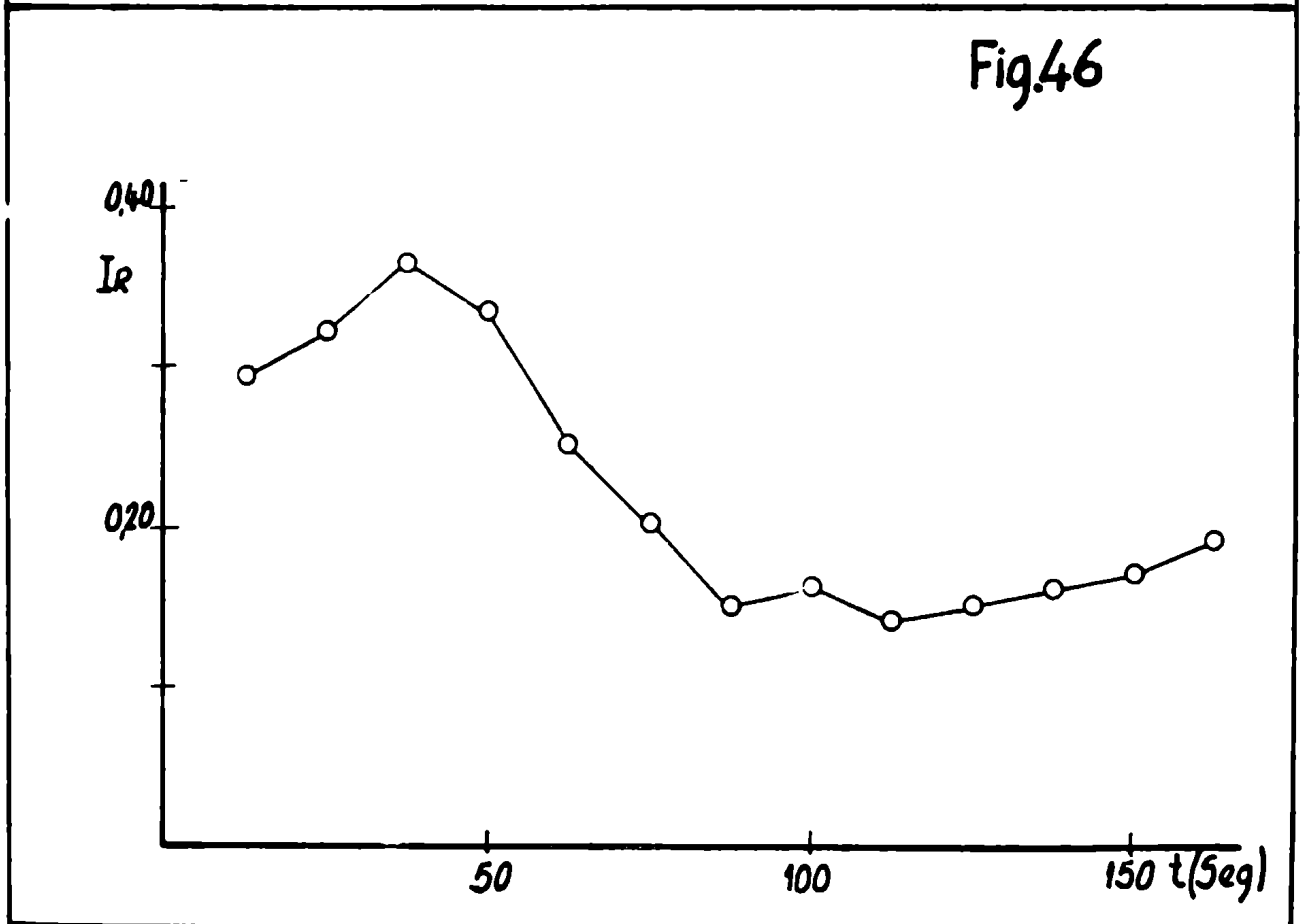
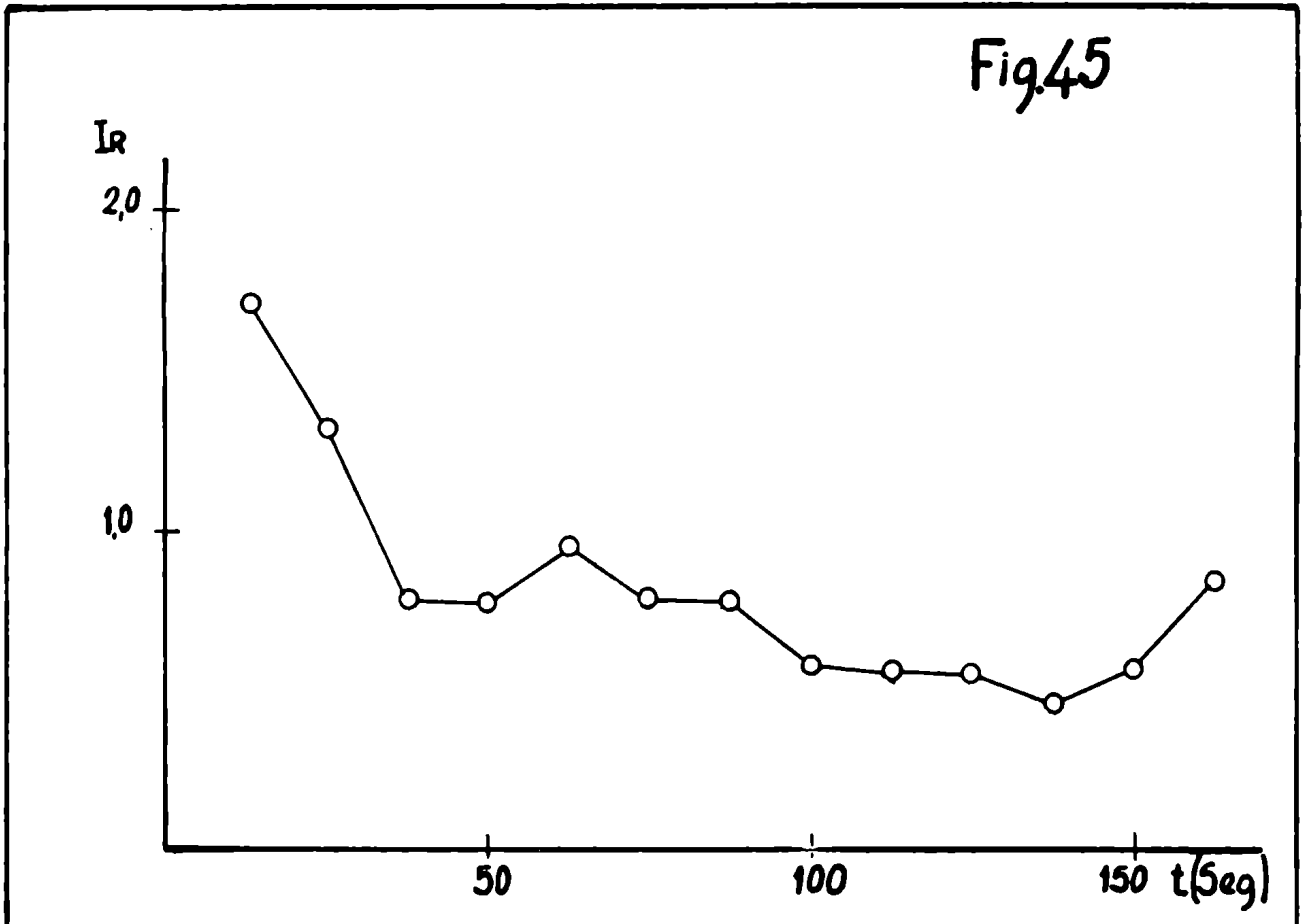
Podría sin embargo ocurrir que a causa de la extrema volatilidad de los compuestos de mercurio, éste se agote al cabo de los primeros (pocos) segundos de establecida la descarga y, en ese caso, la curva de volatilización-excitación del cromo refleje meramente una situación intermedia entre las de los ensayos Nos. 1 y 2.

Con fluoruro de estroncio

La curva de volatilización-excitación obtenida en el ensayo N° 12 se presenta en la Figura 45. Se observa que el rendimiento espectrográfico es relativamente escaso y que el tiempo de la experiencia es insuficiente para agotar la carga electródica. La curva no puede clasificarse dentro de ningún tipo de las curvas teóricas descriptas.

Por su parte, la curva de volatilización-excitación correspondiente al estroncio (Figura 46) muestra que una proporción relativamente grande del elemento volatiliza gradualmente en una etapa que se extiende hasta unos 75 segundos, luego el proceso continúa en menor grado sin que se alcance el agotamiento.

Comparando ambas curvas se ve que las velocidades de volatilización para ambos elementos no se corresponden. En cambio, para el tiempo (35 segundos) en que es mayor el valor de intensidad relativa para el estroncio,



la correspondiente al cromo disminuye sensiblemente. Este fenómeno debe atribuirse al efecto de disminución de temperatura del arco por la presencia de una gran cantidad de estroncio (semejante al producido por los alcalinos). El aumento en los valores de intensidad relativa para las líneas del cromo que se observa en las últimas decenas de segundos de la exposición, y que indicaría que el comienzo de la formación y volatilización del carburo está demorado, confirma que también se requiere un lapso considerable para alcanzar suficiente temperatura en el electrodo. La línea Cr 2971,1 se comporta igual.

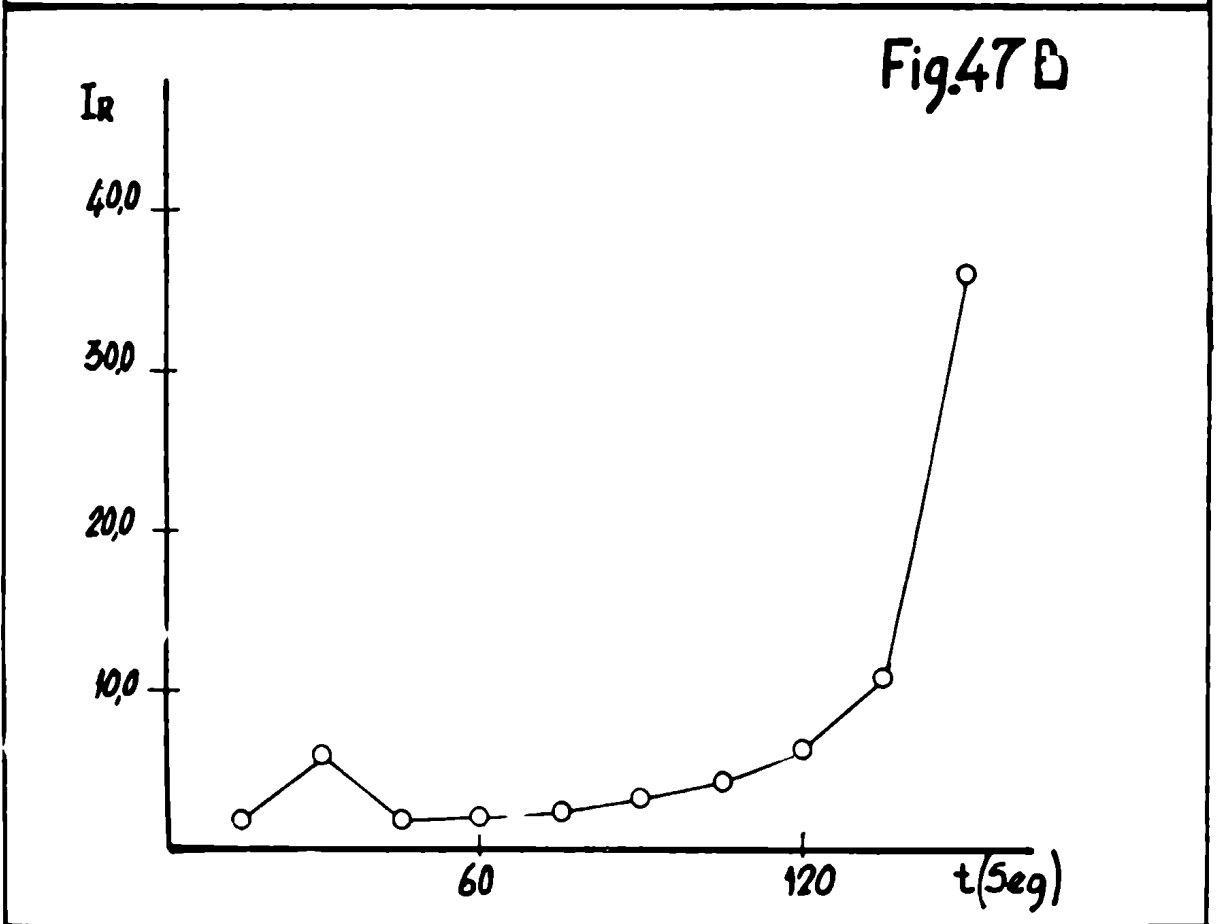
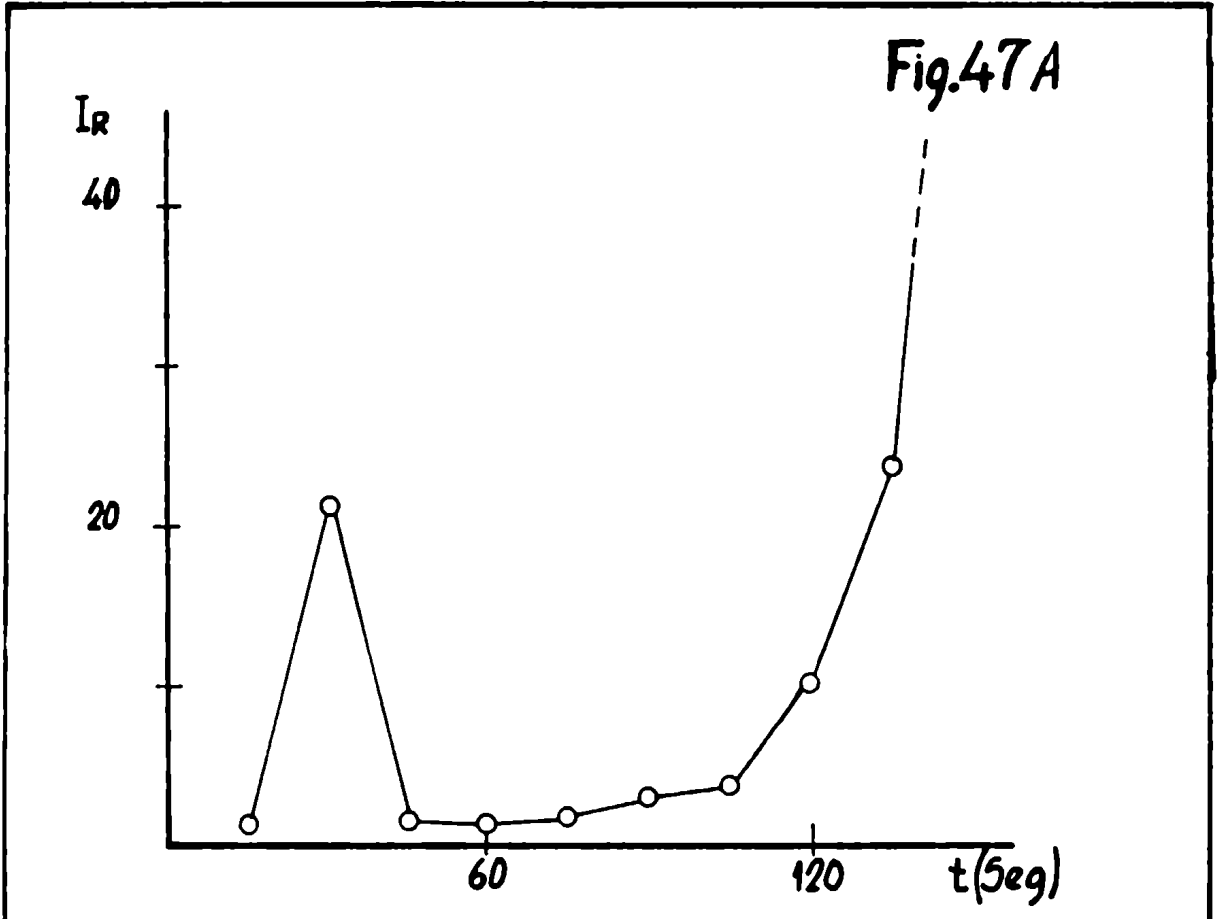
4.4.2. Caso del molibdeno

4.4.2.1. Curvas obtenidas sin portador

En el caso del ensayo N° 1 se obtienen curvas de volatilización-excitación (Figuras 47A y 47B) que guardan cierta similitud con las del tipo B. Se observa una primera rama ascendente, de una duración de unos 30 segundos, con un primer valor de intensidad relativa comparativamente tan bajo como para sugerir que se tarda bastante más que para el cromo en alcanzar el equilibrio térmico. Le sigue una rama descendente de corta duración. Ese primer máximo debe corresponder a la volatilización del MoO_3 . Luego se presenta una meseta, en la cual los valores de la intensidad relativa permanecen constantemente bajos, de una duración considerable (del orden de los 60 segundos) durante la cual debe tener lugar la formación de un carburo según



(para alcanzar la temperatura de volatilización del cual se requiere un tiempo largo). La segunda rama ascendente, que es de presumir corresponde a la volatilización del carburo de molibdeno, ocurre durante la última fase de la experiencia, cuya duración total (150 segundos) es insuficiente para mostrar el máximo y mucho menos para indicar el agotamiento de la carga del electrodo.

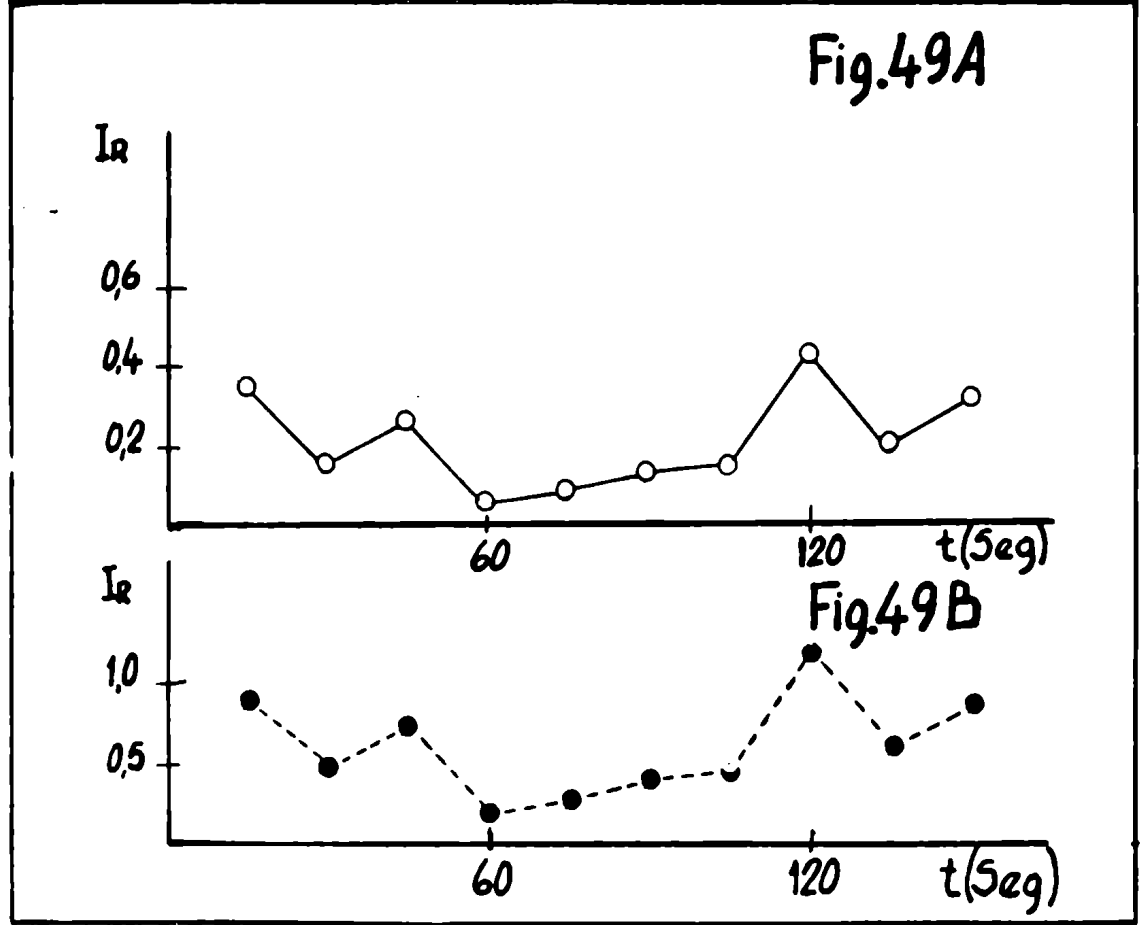
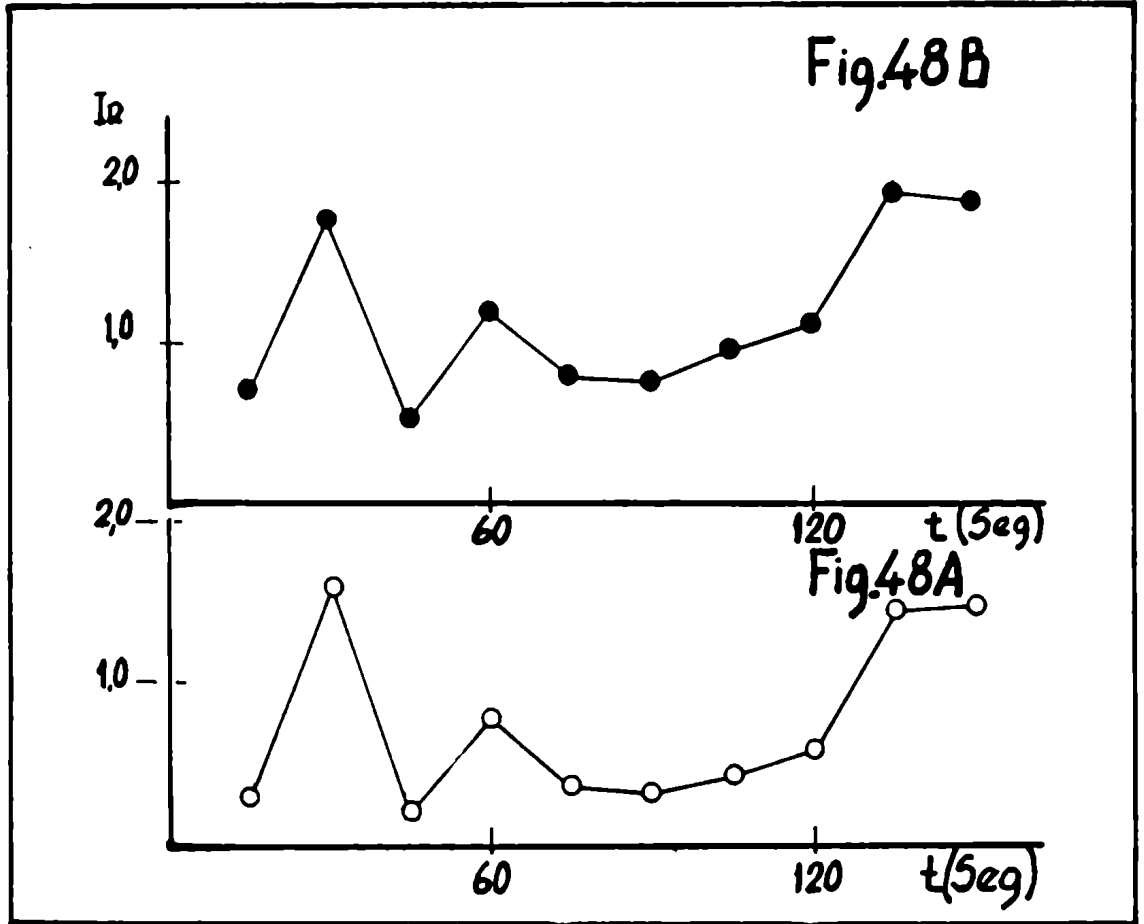


La mucha mayor importancia que los gráficos esbozan para el segundo máximo con respecto al primero indican que el aporte del óxido a la sensibilidad global para la detección convencional (sin agregado efectuado) de molibdeno es reducido. La forma de estas curvas explica además la poca sensibilidad de detección para los tiempos de exposición habitualmente utilizados; sería necesario exceder de los 3 minutos de excitación, y posiblemente con largueza, para volatilizar una proporción sustancial del elemento, y en este caso no puede descartarse el efecto perjudicial del aumento del fondo que se producirá en tales circunstancias, aún con tiempos de "prearqueo" largos. Cabe mencionar que en el método espectrográfico "semicuantitativo" tal como se usa en nuestros laboratorios (adaptación del de Harvey, loc. cit.) el tiempo total de exposición (sin prearqueo) es de 120 segundos a 10A (aunque con electrodos de profundidad algo inferior a los utilizados en estos ensayos); en esas condiciones apenas se alcanzaría al pie de la segunda rama ascendente de las curvas de volatilización-excitación ilustradas.

Para el ensayo N° 2 (Figuras 48A y 48B), con condiciones de excitación más suaves, se consideran en general válidas las apreciaciones anteriores, si bien el primer pico aparenta presentar un desdoblamiento para el cual no aparece una explicación simple. De cualquier manera la intensidad integral para las líneas analíticas es sensiblemente menor que para el caso de aplicar 10A.

Para el ensayo N° 3 (Figuras 49A y 49B), en el que se utilizó un arco de 2,5A, las intensidades relativas son aún menores y los valores obtenidos resultan erráticos. En estas condiciones es presumible que no se alcance una temperatura del electrodo suficiente para volatilizar al carburo.

En todos los casos las curvas de volatilización-excitación obtenidas para distintas líneas analíticas bajo las mismas condiciones de excitación mostraron una concordancia total, lo que descarta una influencia significativa de errores fotométricos sobre las singularidades que



se observan en las representaciones gráficas.

Acá también se realizaron experiencias para evaluar el efecto depresivo sobre las intensidades relativas de las líneas de molibdeno ocasionado por una alta concentración de un metal alcalino que se incorpora al plasma de la descarga por estar formando parte del compuesto ensayado como halogenante. Análogamente al caso del cromo, se eligieron carbonato y sulfato de sodio. Las proporciones en que éstos se mezclaron con el óxido de molibdeno y el grafito se indican en la Tabla 7 (ensayos Nos. 1B y 1C).

Los resultados del ensayo utilizando Na_2CO_3 se presentan en las Figuras 50A y 50B; los del ensayo con Na_2SO_4 en las Figuras 51A y 51B.

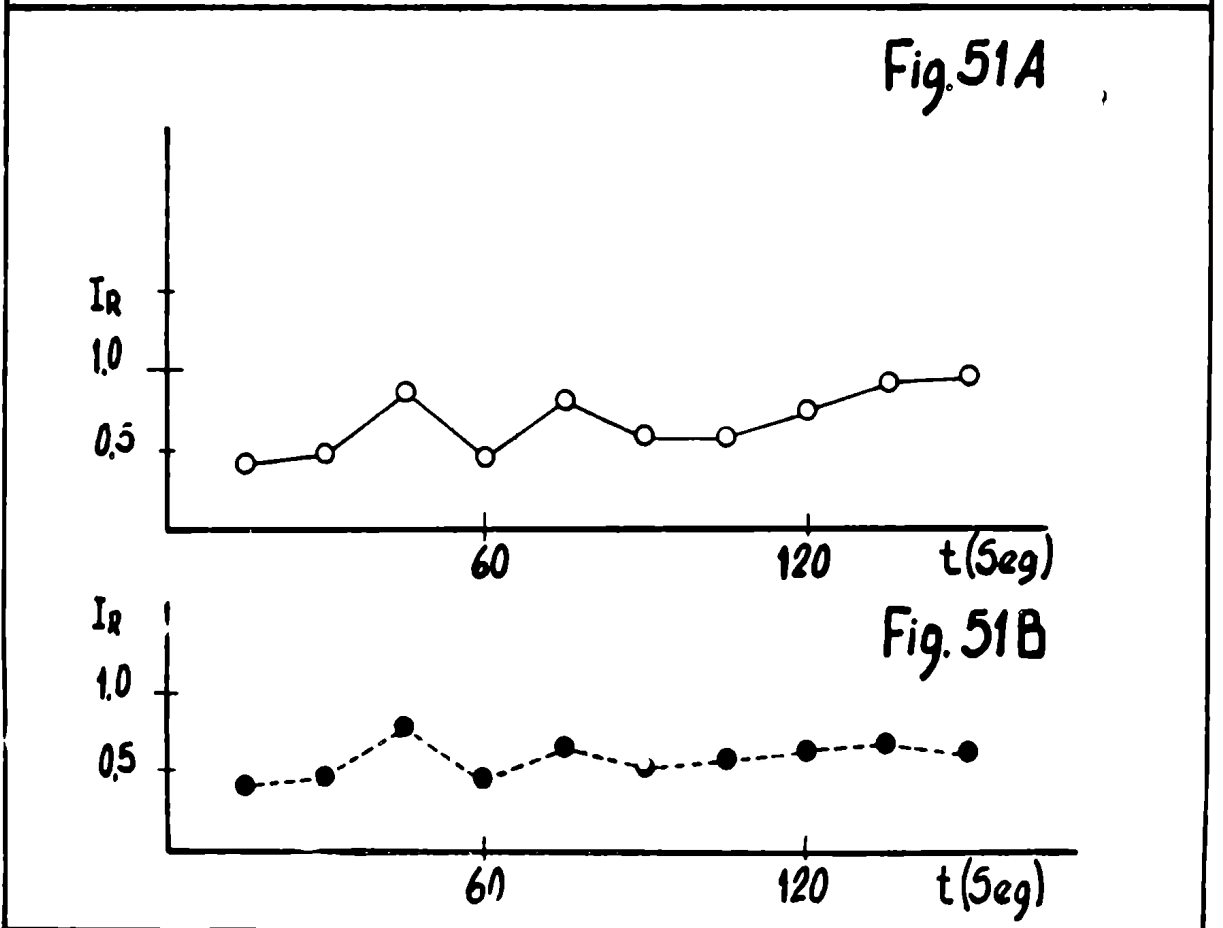
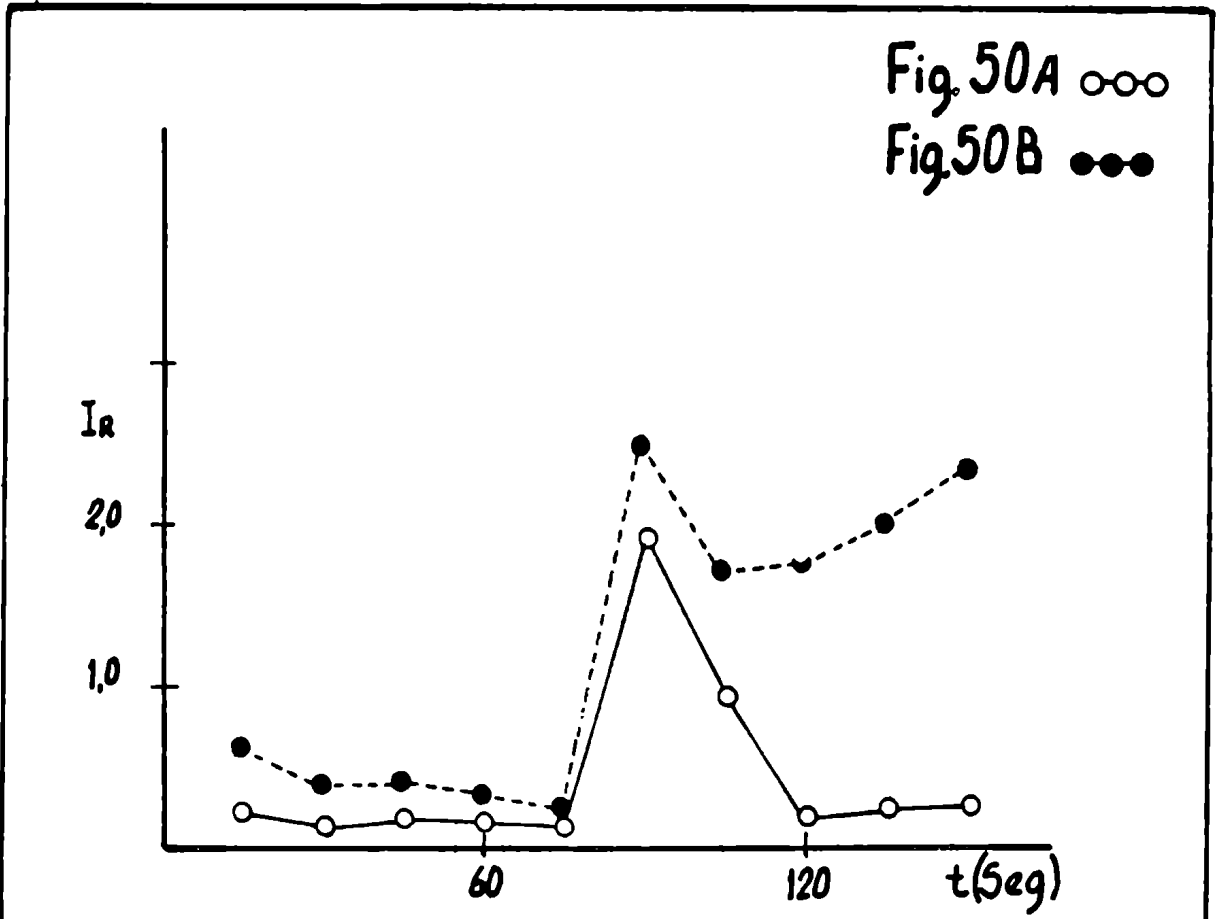
Valen básicamente todas las consideraciones hechas para el caso del cromo. Para el molibdeno, menos volátil aún, sólo se observa la aparición, muy retardada, del primer máximo y en ningún caso se llega a apreciar el principio del ascenso del segundo. También para las curvas obtenidas con Na_2SO_4 el primer máximo ocurre en una etapa más temprana que en las correspondientes al agregado de Na_2CO_3 .

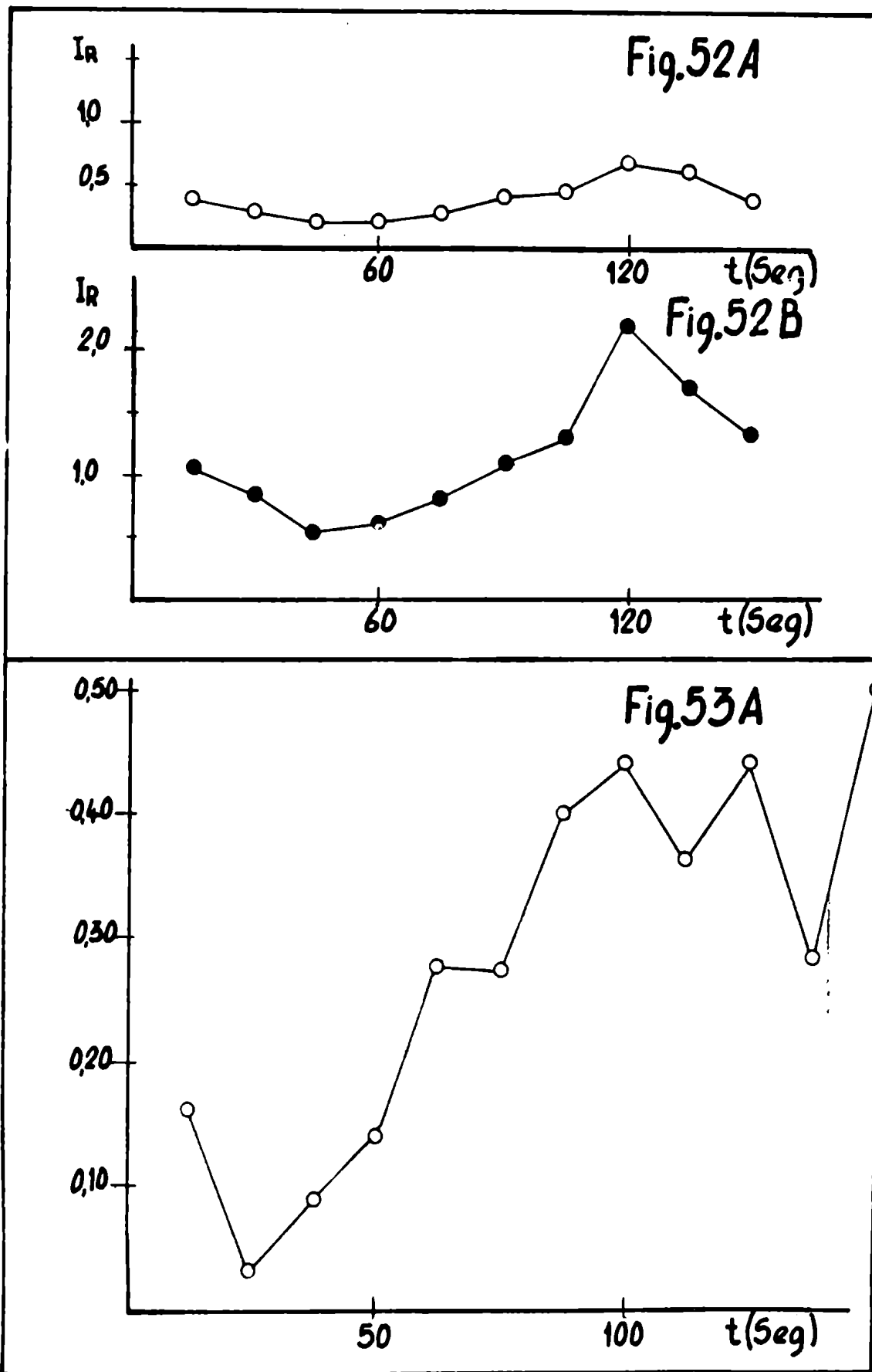
Para los dos casos, la intensidad espectral global es menor que la obtenida sin agregado de sales alcalinas. Por consiguiente se consideran válidas las conclusiones ya expuestas.

4.4.2.2. Curvas obtenidas con distintos portadores

Con fluoruro de sodio

Para el ensayo N° 5 (Figuras 52A y 52B) se obtienen curvas de volatilización-excitación considerablemente deprimidas. Se observa que, después de un período inicial durante el cual la emisión de las líneas de molibdeno alcanza una cierta magnitud, se produce un descenso en los valores de intensidad relativa que se corresponde con el primer aumento en

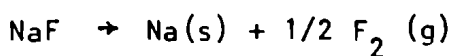




la emisión del sodio (Figura 31). Este hecho se explicaría por la disminución de la temperatura del plasma de la descarga.

Luego, a partir de los 50-60 segundos, la intensidad relativa de las líneas de molibdeno experimenta un aumento gradual, hasta alcanzar un máximo alrededor de los 120 segundos, que coincide con el tiempo para el cual se produce el segundo máximo en la emisión del sodio. Esto se interpreta como un acompañamiento en el comportamiento de ambos elementos, tanto para la volatilización de sus respectivos compuestos como para la disociación -excitación ulterior.

No parece demasiado legítima la hipótesis de formación de un fluoruro volátil, según las reacciones



porque, dado su punto de ebullición extremadamente bajo (35°C a 760 torr), de tener lugar esa reacción con velocidad rápida se produciría una emisión muy pronunciada en los primeros pocos segundos de la experiencia, y aún si la cinética fuera desfavorable como para que la formación del fluoruro de molibdeno se produjera en forma gradual, la emisión no tendría motivo para acompañarse con la del sodio y, además, la intensidad relativa alcanzaría valores superiores.

En cambio, la interpretación anterior es compatible con el retardo en alcanzar una temperatura de la carga del electrodo suficiente para la sublimación del MoO_3 , causada por el efecto de regulación durante la evaporación del NaF MoO_3 implica que, durante el tiempo de la experiencia, no se alcanza a producir la volatilización del eventual carburo (comparar con la segunda rama ascendente de las Figuras 47A y 47B).

Esta conclusión resulta confirmada por comparación con las

Fig.53B

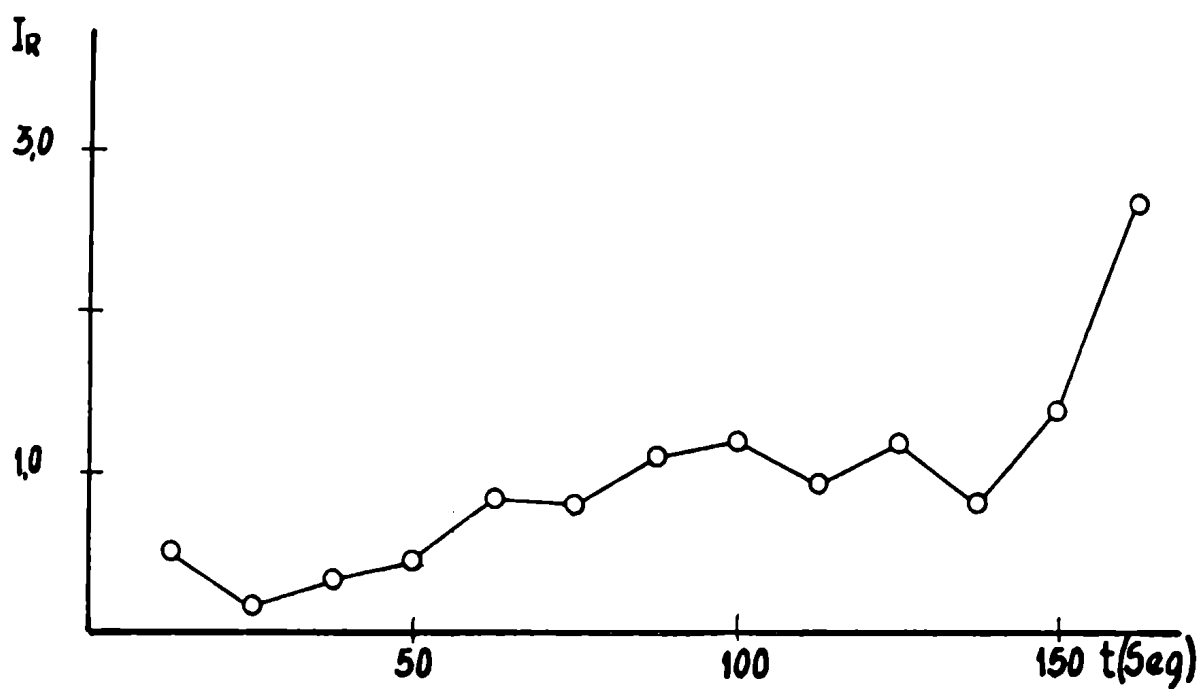
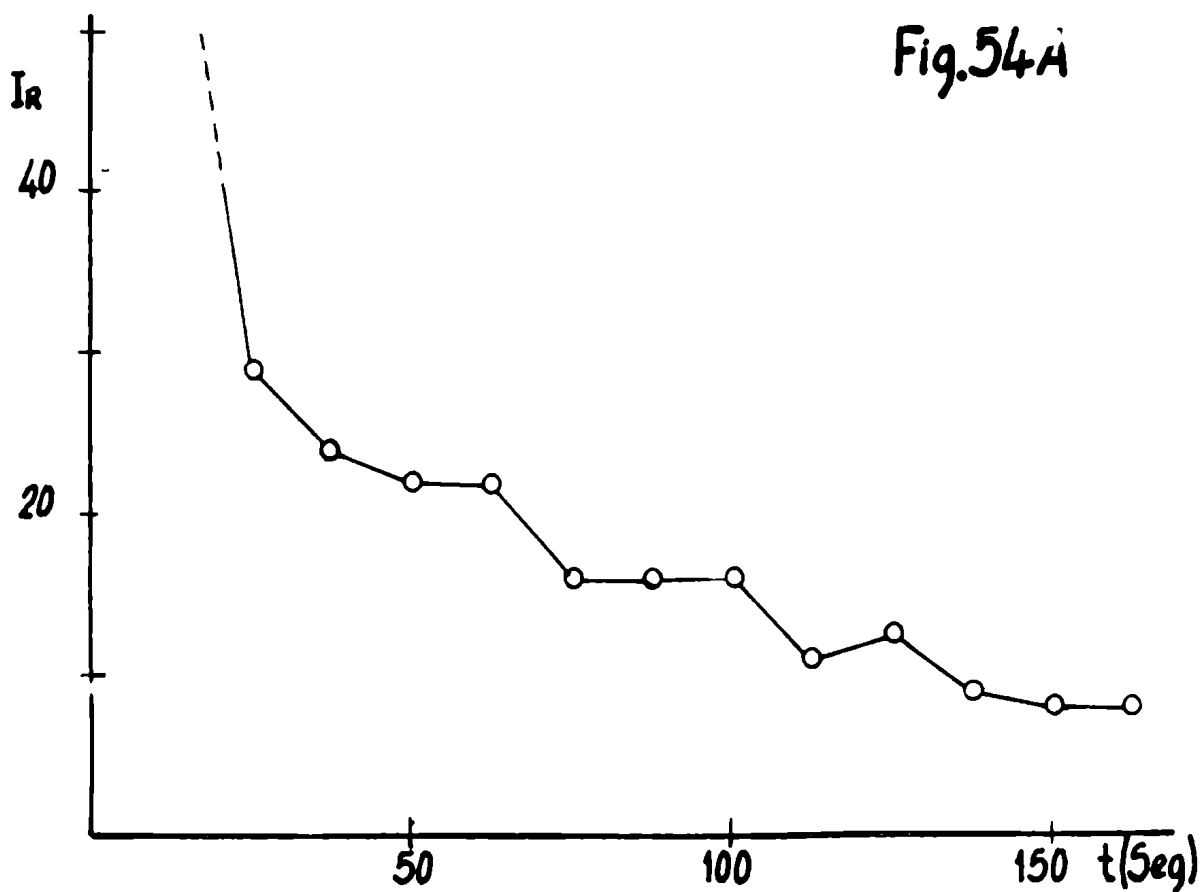


Fig.54A



curvas obtenidas con mezclas $\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ y $\text{MoO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (Figuras 50A, 50B, 51A y 51B). Valen las consideraciones hechas cuando se analizó el caso del cromo.

Cabe señalar además que la disminución de los valores de intensidad relativa se asemeja a la obtenida cuando se efectuó la excitación con una corriente de 5A.

La escasa intensidad espectral integrada descarta la utilidad del NaF como agente capaz de mejorar el límite de detección para molibdeno.

Con cloruro de sodio

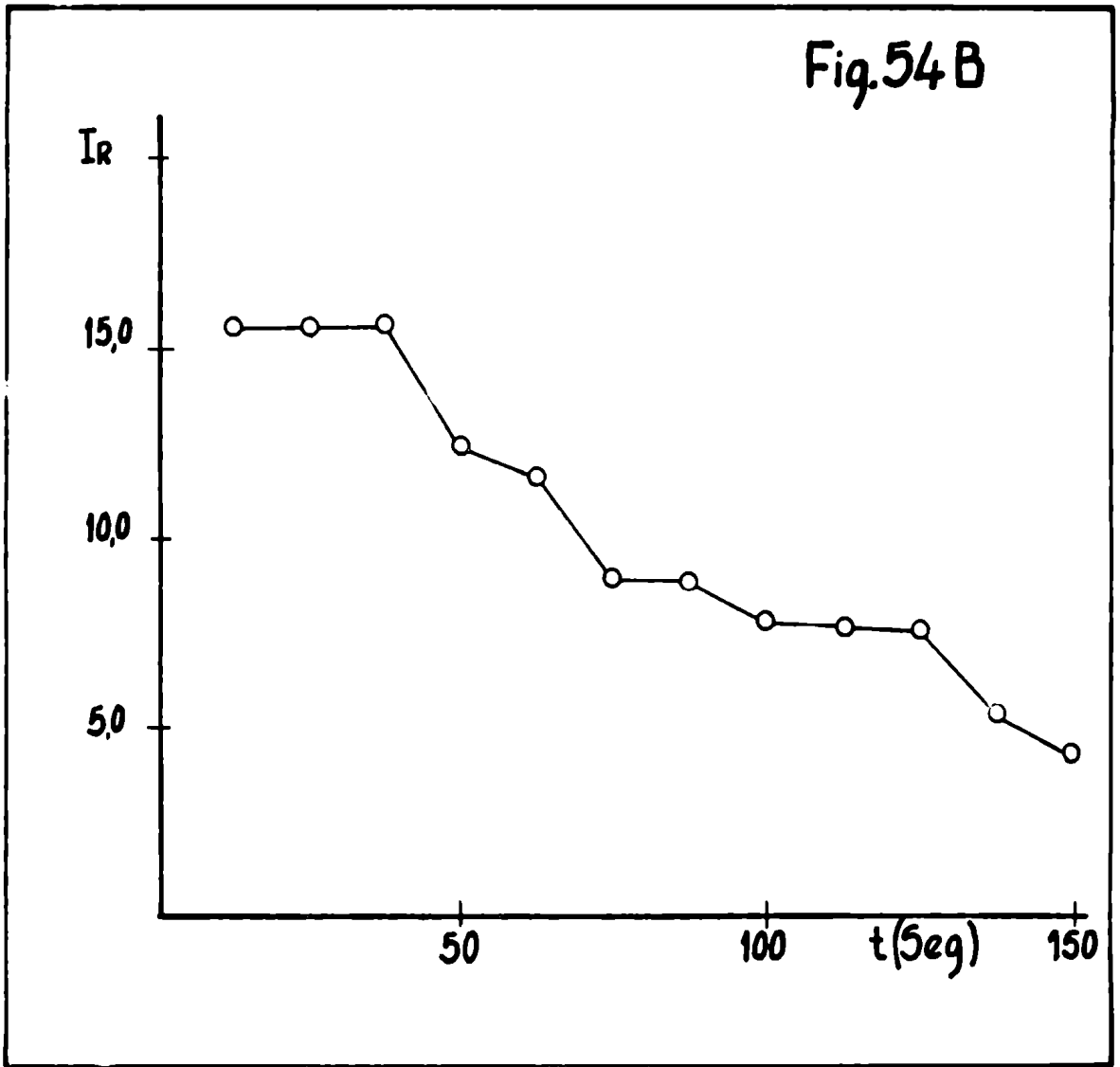
En el caso del ensayo N° 8 (Figuras 53A y 53B) se obtienen curvas que, en líneas generales, son semejantes a las obtenidas con agregado de fluoruro de sodio (con la observación de que los valores obtenidos son considerablemente más erráticos).

Sobre la base del análisis efectuado para el caso anterior, se consideran utilizables las mismas conclusiones. Por lo tanto queda también descartada la capacidad del NaCl para mejorar el límite de detección para molibdeno.

Con cloruro de plata

En el caso del ensayo N° 10 se obtienen curvas de volatilización-excitación (Figuras 54A y 54B) cuyos valores de intensidad relativa van decreciendo con regularidad llamativa, asemejándose a las de tipo A (aún cuando la disminución de la intensidad va teniendo lugar durante el transcurso de un lapso relativamente prolongado).

De cualquier forma se trata de curvas cuya forma difiere significativamente de las obtenidas sin adición de agente halogenante (comparar



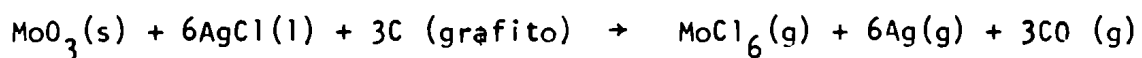
con Figuras 47A y 47B); no aparece ningún indicio de un segundo máximo (por lo menos durante el tiempo total de las experiencias).

La apariencia de las curvas es tal como si se fuera agotando la carga del electrodo.

Si se comparan estas curvas con las correspondientes a las líneas de la plata (Figuras 41A y 41B) se observa una concordancia total (dentro de la dispersión de los valores experimentales que es razonable esperar).

Además la intensidad espectral global para las líneas de molibdeno es bastante mayor cuando se utiliza AgCl que cuando la carga del electrodo está constituida solamente por MoO₃ y grafito.

Puede, sobre esas bases, postularse que en este caso tiene lugar una reacción química en el electrodo, con un mecanismo de reacción probable tal como:



Por lo tanto el cloruro de plata resulta un agente halogenante adecuado y, de entre los ensayados, el más adecuado para mejorar el valor del límite de detección del molibdeno.

4.4.3. Caso del tungsteno

Se prepararon mezclas del patrón de 10.000 ppM de tungsteno (que contenía además cromo y molibdeno en la misma concentración) con grafito y los mismos portadores halogenados que se utilizaron para cromo y molibdeno, en las mismas proporciones (Tabla 7). Las condiciones espectro-

gráficas experimentales fueron también las mismas.

No se detectaron en estas condiciones, las líneas de tungsteno más sensibles, correspondientes a 2724,63 Å; 2896,45 Å y 2946,98 Å respectivamente, por lo tanto no se obtuvieron valores de intensidad relativa que permitieran trazar curvas de volatilización-excitación para este elemento.

Esto obedece a lo siguiente: el límite de detección para el tungsteno, en las condiciones del método analítico semicuantitativo tal como se usa en nuestro laboratorio, es del orden de 0,05%. Si bien las mezclas utilizadas para estos ensayos contenían una concentración 10 veces mayor, la exposición debe computarse como dividida por el número total de exposiciones parciales (cada una de éstas corresponde a uno de los períodos en que se dividió el tiempo de la experiencia). En estas condiciones aparecerían visibles las líneas de W sólo en el caso en que la volatilización-excitación tuviera lugar durante un pequeño intervalo de tiempo (uno o unos pocos períodos, o sea unas pocas decenas de segundos). El hecho de que la intensidad espectral sea baja obedece, obviamente, a que la curva de volatilización-excitación es tan chata como para que los valores de intensidad relativa estén próximos, para cada período, al valor que corresponde al límite de detección.

Para verificar si el tungsteno se comporta en forma análoga al cromo y molibdeno cuando se utiliza cloruro de plata como agente halogenante, se realizó un ensayo (comparar con la sección 4.5.) comparando el valor de intensidad relativa obtenido para una mezcla de óxido (WO_3) con grafito, con el proveniente de una análoga a la que se adicionó cloruro de plata. La cantidad de W en esas mezclas fue de 0,1%; la proporción de AgCl de 25%. Los valores promedio de intensidad relativa obtenidos para la línea W 2589,17Å fueron 0,43 y 0,70, respectivamente; el segundo valor es 1,6 veces mayor que el primero.

Este resultado sugiere que para este elemento se logra una ganancia en el límite de detección análoga a la que se describe (sección 4.5.) para cromo y molibdeno.

4.5. Comprobación experimental de la eventual ganancia que se logra en los límites de detección

Se planearon experiencias para determinar si se logra una ganancia real en los valores de los límites de detección para cromo y molibdeno mediante el uso de cloruro de plata como agente halogenante, y, en caso afirmativo, evaluar la magnitud de ellos. La elección del cloruro de plata se fundamenta en los análisis de las curvas de volatilización-excitación, los que muestran que ese reactivo es, de entre todos los ensayados, el que ofrece las mejores posibilidades para incrementar la señal analítica para cromo y molibdeno.

Para ello se prepararon mezclas de óxidos de cromo y molibdeno, en matriz grafito, sin y con cloruro de plata, con el objeto de comparar espectrogramas obtenidos en ambos casos y en igualdad de condiciones.

La masa de cromo y molibdeno que se colocó en los electrodos se calculó de modo que resultara ser alrededor de diez veces mayor que la correspondiente a los valores respectivos de los límites de detección en las condiciones en que se aplica, en nuestro laboratorio, el método espectrográfico "semicuantitativo" (si bien no se tomó siempre la línea más sensible, considerándose eventualmente el fondo espectral, distinto para diferentes regiones de longitud de onda).

La composición de las mezclas se indica en la Tabla 8.

TABLA 8

Mezcla	Patrón Cr (1) (mg)	Patrón Mo (2) (mg)	Grafito (mg)	AgCl (mg)
1	20	20	160	--
2	20	20	130	30

(1) 33 ppM de Cr, base grafito.

(2) 330 ppM de Mo, base grafito.

Se usaron porciones de 30 mg para cargar 4 electrodos con cada una de estas mezclas. Los electrodos utilizados fueron National L-3703 y L-3760 como contraelectrodos, y se obtuvieron espectrogramas con las condiciones indicadas en la Tabla 19.

TABLA 19

Condiciones espectrográficas

Red: 15000 líneas/pulgada.
 Orden: 1
 Región espectral: 2500 - 3750 Å
 Angulo de la red: 4,15°
 Ancho de ranura: 10 μm
 Placas: Kodak SA-1
 Intensidad: 10 Å
 Tiempo de preexposición: 0
 Tiempo de exposición: 120 seg.
 Separación interelectródica: 4 mm

El proceso fotográfico se realizó como habitualmente.

Se midieron valores de transmitancia para las líneas:

Cr 2835,63
 Cr 2843,25
 Mo 2848,23
 Mo 3132,59
 Mo 3170,35

y para el fondo espectral adyacente a las mismas. A partir de ellos se obtuvieron los valores correspondientes de intensidades relativas. Para los valores obtenidos en todos los casos por cuatriplicado se obtuvieron los promedios.

De acuerdo con Harvey, el límite de detección se puede calcular con la expresión:

$$L.D. = \frac{C}{2} \cdot \frac{\overline{I_f}}{\overline{I_l}}$$

donde L.D. es el límite de detección (en ppm), C es la concentración de la mezcla ensayada (en este caso 3,3 ppm para el Cr y 33 para el Mo), $\overline{I_f}$ es el promedio de las intensidades relativas del fondo y $\overline{I_l}$ es el promedio de las intensidades relativas de la línea ($I_l = I_{l+f} - I_f$).

Valores obtenidos se dan en la Tabla 10. Las relaciones de los límites de detección sin y con agregado de cloruro de plata oscilan entre 2,2 y 1,8.

TABLA 10

Valores de límites de detección (ppM)

Línea	Mezcla 1	Mezcla 2
Cr 2835,63	3,3	1,5
Cr 2843,25	3,6	2,0
Mo 2848,23	12,9	7,3

La influencia del agente halogente para mejorar la sensibilidad y el límite de detección se evaluó estadísticamente mediante el ensayo t, para un nivel de confianza del 95 %.

El valor de t, obtenido de tablas para 6 grados de libertad ($4 + 4 - 2$) y probabilidad de 95 % es de 1,94.

El valor de t se calculó con la expresión:

$$t = \frac{\overline{X}_1 - \overline{X}_2}{S \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

donde \overline{X}_1 y \overline{X}_2 son las medias de los valores de intensidad relativa de las líneas de cromo y molibdeno ($I_l = I_{l+f} - I_f$), S es la desviación

estándar del conjunto de valores experimentales obtenidos, y n_1 y n_2 son los números de ensayos efectuados, con y sin agente halogenante, respectivamente ($n_1 = n_2 = 4$).

Así se obtuvo para las líneas:

Cr	2835,63	$t_{\text{calc}} = 2,28$
Mo	2848,23	$t_{\text{calc}} = 2,09$

En ambos casos las diferencias son significativas, lo que se interpreta como un aumento en la sensibilidad.

Para el límite de detección se tomaron como valores de \bar{X}_1 y \bar{X}_2 las medias de los valores de las relaciones de las intensidades relativas de las líneas de cromo y molibdeno y de sus fondos adyacentes (I_l / I_f).

Se obtuvo para las líneas:

Cr	2835,63	$t_{\text{calc}} = 2,21$
Mo	2848,23	$t_{\text{calc}} = 2,00$

En estos casos también las diferencias resultan significativas, lo que indica que las diferencias entre los valores de los límites de detección dados en la Tabla 10 son estadísticamente significativas.

Para otras líneas analíticas de cromo y molibdeno los resultados son sustancialmente análogos.

5. CONCLUSIONES

Sobre la base de predicciones termodinámicas cuando fue posible, o de predicción de posible formación de compuestos volátiles (covalentes) con elementos (Cr Mo y W) cuyos óxidos son refractarios y sus límites de detección espectrográfica son pobres, se estudió experimentalmente el comportamiento de varios reactivos por medio de curvas de volatilización-excitación.

Con ellas se pudo discriminar, para cada caso, si ocurren o no reacciones en el electrodo espectroográfico, cuando tiene o no lugar un aumento en el rendimiento espectroográfico para los elementos citados y se pudo seleccionar un agente halogenante calificado, que se utilizó para establecer que existe una diferencia, estadísticamente significativa, en el LD y la sensibilidad cuando se lo emplea para la detección de Cr y Mo.

Los cálculos termodinámicos permitieron calcular los valores de energía libre para temperaturas comprendidas en el intervalo de 300 a 2000 K para reacciones entre Cr_2O_3 , MoO_3 y WO_3 y diversos agentes halogenantes en un electrodo espectroográfico (es decir, en presencia de grafito). Esos valores permitieron predecir cuáles reacciones pueden, teóricamente, tener lugar espontáneamente.

Como base de comparación para evaluar las diferencias y eventuales mejoras en el rendimiento espectroográfico cuando en la carga de los electrodos se incluyeron distintos reactivos, se obtuvieron curvas de volatilización-excitación, con mezclas de los óxidos de los tres elementos citados con grafito. Además, como algunos de los agentes halogenantes ensayados fueron sales de sodio o potasio se evaluó el efecto depresivo ocasionado por la alta concentración de un metal alcalino en el plasma de la descarga mediante el agregado de sales alcalinas que no dieran lugar a la formación de compuestos volátiles con los elementos en estudio.

Se observó que la presencia de una cantidad considerable de un metal alcalino cambia notablemente la forma de las curvas de volatilización-excitación.

De la comparación de estas curvas con las correspondientes a la emisión del metal alcalino, se deduce que se produce un retardo en alcanzar el equilibrio térmico en los procesos en los que está involucrado el elemento en estudio; recién se comienza a notar tendencia en llegar a este equilibrio cuando disminuye notoriamente la cantidad de álcali presente en el electrodo.

Este diseño experimental permitió diferenciar el efecto de los dos componentes de aquellos reactivos que eran sales de elementos alcalinos sobre la emisión de las líneas de los elementos estudiados.

El pobre valor del límite de detección espectrográfica para tungsteno no permitió, para este elemento, conclusiones significativas por esta metodología como fueron para el cromo y para el molibdeno.

Para evaluar, en principio, la eventual mejora en sensibilidad, se pueden comparar las áreas comprendidas debajo de las curvas de volatilización-excitación.

El análisis de los resultados obtenidos cuando se ensayaron NaF, NaCl, KI y SrF_2 como agentes halogenantes demostró que con ellos no se produce un mejoramiento de la sensibilidad, sino que la intensidad global del espectro disminuye apreciablemente. En estos casos la ocurrencia de reacciones químicas parece muy poco probable u ocurre en forma incompleta bajo las condiciones experimentales ensayadas.

En cambio cuando se ensayó AgCl la situación es opuesta:

- a) Se obtienen curvas monótonas decrecientes;
- b) El agotamiento de la carga electrodiódica es rápido y prácticamente total, especialmente en el caso del molibdeno;

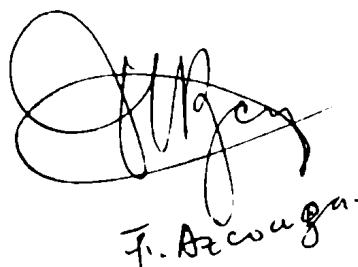
- c) Se observa una marcada correlación entre la volatilización y excitación de la plata y la del Cr y Mo; el agotamiento de cada par es casi simultáneo;
- d) La formación de los carburos de Cr y Mo se ve notablemente disminuída;
- e) Existe una gran probabilidad de que tenga lugar la formación de los cloruros de Cr y Mo.

En este caso existe buena concordancia entre las predicciones termodinámicas y los resultados experimentales y se puede inferir la reacción química que ocurre en el electrodo:

Evaluaciones estadísticas de resultados de experiencias diseñadas para determinar si se obtiene una ganancia real en los valores del límite de detección y sensibilidad cuando se utiliza AgCl como agente halogenante, mostraron que, para cromo y molibdeno, efectivamente ello ocurre.

Esta conclusión se logró sobre la base de los valores de t obtenidos para un nivel de confianza del 95%; ya que los valores experimentales permitieron rechazar la hipótesis de nulidad de las diferencias entre los obtenidos sin y con la adición mencionada.

Por otro lado, independientemente de esta inferencia estadística, mediante el cálculo de los límites de detección basados en la expresión de Harvey, se obtienen relaciones de los mismos, con y sin agregado de cloruro de plata, que fluctúan entre 1,8 y 2,2 para ambos elementos, lo que por otra vía, permite corroborar el ensayo estadístico efectuado.



F. Arce

6. REFERENCIAS
- (1) - Nickel H. y Pflugmacher A., Z.Anal.Chem., 184, 161 (1961).
 - (2) - Nickel H., Spectrochim. Acta, 21, 363 (1965).
 - (3) - Schroll Z., Anal.Chem., 198, 40 (1963).
 - (4) - Brill J., Diendonne H. y Duverneuil G., Spectrochim. Acta, 23B, 375 (1968).
 - (5) - Brill J. y Lore J., Méthodes Physiques d'Analyse (GAMS), abril-junio 1966, págs. 157-169.
 - (6) - Leuchs O., Spectrochim. Acta, 4, 237 (1950).
 - (7) - Euler J., Ann.Phys., 6, 345 (1956).
 - (8) - Vallee B.L., Baker M.R., J.Opt.Soc.Am., 46, 77 (1956).
 - (9) - Kubaschewski O. y Evans E.L., Metallurgische Thermochimie VEB - Verlag Technik (1959).
 - (10) - Rossini F.D., Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, NBS Circular 500, Vols.1-3, Washington (1952).
 - (11) - Nickel H., Spectrochimica Acta, 23B, 323 (1968).
 - (12) - Scribner y Mullin, J.Res. N.B.S., 37, 379 (1946).
 - (13) - Jacobs, Report WAPD-T-1348 (1961).
 - (14) - Pszonicki, Acta Chim.Acad. Hungar. Sci, 30, 351 (1962).
 - (15) - Watzon y Steele, Rapport PEL, 121 (vol 4), pp.551-568.
 - (16) - UKAEA, Report PG-464-S, 1964.
 - (17) - Franklin y Wilson, UKAEA Report SCS-R-149, 1959.
 - (18) - Janda, Schausberger y Shtoll, Mikrochim. Acta, 1, 122 (1963).
 - (19) - De Leone, Lorenzini y Stoppa, Metal. Ital, 1962, 54, (8), 333.

(20) - UKAEA, Report IGO-AM/S-19, 1959.

(21) - Day, Serin y Heykobp, Anal. Chem., 40, 805 (1968).

(22) - Cotterill, Report AERE-AM-94, 1963.

(23) - King y Neef, Appl. Spect., 1963, 17, (2); 51.

(24) - Capdevila, An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.; Serie B, 1967, 63, (2) 155.

(25) - Vogel, Report MCW-1471, 1962.

(26) - Neuilly M. y Ranquet-P., Méthodes Physiques D'Analyse (GAMS), 6, (1), 68 (1970).

(27) - Harvey, "Semiquantitative Spectrochemistry", Applied Research Laboratories, Inc., Glendale, California (1964).

(28) - Ibid. pág. 83 passin 117.

(29) - Kubaschewski y Evans, "La Thermochemie en Metallurgie", Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1964, pág. 23.

(30) - ibid. pag 19.

(31) - Glassner, Report USAEC, AML 5750 (1957).

(32) - Wicks y Bloch, Bull. N° 605 de U.S. Bureau of Mines, 1963.

(33) - JANAF, Thermochemical Tables, Report PB 168370, 1965-1966 y 1967.

(34) - Kubaschewski y Evans, "La Thermochemie en Metallurgie", Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1964, pág. 292.

(35) - ibid. pág. 23.

(36) - ibid. pág. 230.

(37) - ibid. pág. 295.

(38) - ibid. pág. 301.

(39) - ibid. pág. 231.

(40) - ibid. pág. 276 .

- (41) - Ibid.pág.220 et seq.
- (42) - Jarrell-Ash Company, "Instruction Manual, 3,4 meter and 2,25 meter Ebert Spectrograph", July 1961, pág.44.
- (43) - "Recommended Practices for Photographic Processing" en "Methods for Emission Spectrochemical Analysis" pub. por ASTM, 4^a ed., 1964, pág. 56.
- (44) - "Recommended Practices for Photographic Photometry in Spectrochemical Analysis" en "Methods for Emission Spectrochemical Analysis" pub. por ASTM, 6^a ed., 1971, pág. 74.
- (45) - F.Azcoaga, D.A. Batistoni y J.H. Garacelari, C.N.E.A., Informe Interno MP/QA-64.
- (46) - D.C. Gordingley, L.I. Lacey y P.J. Sandford, Appl. Spectry 8, 92 (1954).
- (47) - Hewlett - Packard, Loveland, Col., EEUU, "HP Calculator Model 9 100 A - Program Library - Program 70 803 = Linear Regression".