

Tesis de Posgrado

Superposición de líneas espectrales en espectrometría de absorción atómica

Gómez, Julio José

1986

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:

Gómez, Julio José. (1986). Superposición de líneas espectrales en espectrometría de absorción atómica. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2031_Gomez.pdf

Cita tipo Chicago:

Gómez, Julio José. "Superposición de líneas espectrales en espectrometría de absorción atómica". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1986. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2031_Gomez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Tema de Tesis

SUPERPOSICION DE LINEAS ESPECTRALES
EN ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Autor

Julio José Gómez

Director de Tesis

Dr. Luis Oscar García Vior

Lugar de trabajo

Departamento de Química Inorgánica,
Analítica y Química-Física

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Químicas

1986

Tesis
2031
ej. 2

A mi esposa e hijos

Agradezco al Dr. Luis Oscar García
Vier, Consejero de Estudios y Direct
tor de esta Tesis por haberme brin-
dado su incondicional ayuda cientí-
fica.

Agradezco también:

A los Laboratorios de Análisis de Trazas del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires donde desarrollé este trabajo.

A la Biblioteca de esta Facultad por haber suministrado la mayor parte de la información bibliográfica.

A los Departamentos de Ciencias Geológicas y de Química Biológica por facilitar algunas de las fuentes espectrales.

A la Comisión Nacional de Energía Atómica por la obtención de algunos espectros de materiales catódicos por vía espectrográfica, como así también por haberme brindado material bibliográfico y lámparas de cátodo hueco.

A S.A. ALBA y a Compañía Química S.A. por el aporte de algunas muestras, lámparas y literatura especializada.

A los Dres J.F. Possidoni de Albinati, D. Batistoni, O.E. Troccoli y J.M. Castagnino por las sugerencias que me han proporcionado.

Al Lic. M. Sanchez por las muestras de suero. A la Lic. G. Garau (Shell Cia Argentina de Petroleo S.A.) por la muestra de grasa de litio.

Al personal del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física y en especial a mis compañeros de los Laboratorios de Análisis de Trazas que de una u otra manera han contribuido a la realización de este trabajo.

INDICE

	<u>pág.</u>
<u>Introducción</u>	1
<u>CAPITULO 1</u>	
<u>Origen del método de absorción atómica</u>	3
<u>CAPITULO 2</u>	
<u>Interferencias espectrales</u>	
Introducción	7
Clasificación	8
Emisión múltiple	8
Estructura hiperfina	10
Líneas de emisión no absorbidas	13
Líneas interferentes de neón	15
Superposición espectral	16
Absorción molecular	17
Dispersión de radiación	19
Emisión de cubeta atómica	21
<u>CAPITULO 3</u>	
<u>Solapamiento espectral</u>	
Formas y anchos de las líneas	23
Ensanchamiento natural	23
Ensanchamiento Doppler	25
Ensanchamiento Lorentz	28
Ensanchamiento Heltzmark	31
Ensanchamiento Stark	33
Ensanchamiento Zeeman	34
Ensanchamiento por autoabsorción	34
Combinación de perfiles	36

	<u>pág.</u>
Proximidad de las líneas de emisión y absorción...	39
Solapamientos espectrales informados entre líneas de emisión y absorción.....	42
<u>CAPITULO 4</u>	
<u>Aplicaciones analíticas utilizando solapamientos es-</u> <u>pectrales</u>	
Valoración de elementos en altas concentraciones..	46
Valoración de varios analitos con fuente mono <u>e</u> mento.....	49
Valoración de elementos poco frecuentes.....	50
Predicción y mediciones de datos espectrales ató micos.....	53
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
<u>CAPITULO 5</u>	
<u>Solapamientos espectrales de potencial utilidad ána-</u> <u>lítica en espectrometría de absorción atómica</u>	
Introducción.....	55
Aparatos y reactivos.....	55
Características del espectrofotómetro Varian Tech- tron.....	56
Características de las fuentes empleadas.....	57
Metodología.....	58
Líneas potencialmente útiles para la valoración de analitos.....	59
<u>CAPITULO 6</u>	
<u>Valoración de cromo</u>	

	<u>pág.</u>
Introducción.....	69
Características espectroscópicas de líneas sensibles de cromo.....	70
Diagrama de niveles de energía para Ne (I).....	71
Diagrama de niveles de energía para Ne (II).....	72
Aparatos y reactivos.....	74
Selección de las condiciones de operación.....	75
Región espectral de 359 nm.....	80
Región espectral de 427 nm.....	84
Región espectral de 429 nm.....	87
Región espectral de 520 nm.....	93
Características espectroscópicas de algunas líneas de neón y sensibilidades para cromo.....	97
Límites de detección.....	98
Comparación del comportamiento de las líneas de cromo y neón.....	102
<u>Aplicaciones</u>	
Amarillo de zinc.....	105
Detergentes catiónicos que contengan grupos amonio cuaternarios.....	106

CAPITULO 7

Valoración de metales alcalinos

Introducción.....	109
Aparatos y reactivos.....	109
Valoración de litio.....	110
Valoración de sodio.....	116

	<u>pág.</u>
Valoración de potasio.....	119
Región espectral de 766 nm.....	119
Región espectral de 404 nm.....	122
Valoración de rubidio.....	127
Región espectral de 420 nm.....	127
Región espectral de 780 nm.....	130
Región espectral de 795 nm.....	133
Valoración de cesio.....	135
<u>Aplicaciones</u>	
Litio en grasa lubricantes.....	141
Litio en naftenato.....	142
Sodio y potasio en fluidos biológicos.....	143
Sodio y potasio en cerveza.....	147
<u>RESUMEN</u>	150
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	154

INTRODUCCION

Cuando se comenzó a utilizar la espectrometría de absorción atómica, hace unos 30 años, como método analítico, se atribuyó que era altamente selectivo, por cuanto las líneas emitidas por las fuentes propias eran sólo las específicamente absorbidas por los analitos.

Aunque en un principio se lo consideró libre de interferencias, estudios posteriores revelaron que la presencia de líneas diferentes de emisión próximas a la del analito constituían efectos indeseables.

Se trató de disminuir este tipo de interferencias por varios caminos mediante los avances en la instrumentación.

Sin embargo, la presencia de líneas de emisión cercanas a las de interés provenientes tanto del material catódico, de sus impurezas, como las del gas de relleno (vg. en lámparas de cátodo hueco) pueden resultar potencialmente útiles para la valoración de elementos distintos a los de la lámpara.

En consecuencia, en la parte experimental de este trabajo se indica la metodología para establecer el grado de solapamiento espectral entre el perfil de emisión de la fuente con el de absorción de un dado analito.

Asimismo, se estudia el empleo de algunas interferencias espectrales como fuentes no convencionales para la va-

loración de distintos elementos y su aplicación en diferentes campos (industriales, clínicos y bromatológicos).

FE DE ERRATA

Página	Dice	Debe decir
11 renglón 25	para	de
12 renglón 3	si	Si
24 ecuación 3.4	$(\frac{1}{\Delta_i} + \frac{1}{\Delta_j})$	$(\frac{1}{\Delta_{t_i}} + \frac{1}{\Delta_{t_j}})$
25 ecuación 3.5	ζ_j	ζ_i
40 Fig. 3.6	emisión(———)	emisión(-----)
	absorción(----)	absorción(———)
76 renglón 13-14	obtenidos obte- nidos	obtenidos
114 renglón 8	obsorción	absorción
116 renglón 2	superposición	interferencia
120 renglón 5	superposición	interferencia
127 renglón 2-3	segundo orden	observada a ca. 405 nm
132 renglón 21	absorción del	interferencia con el
135 renglón 1	superponen	interfieren
150 renglón 14	habian	habían
152 a continuación de renglón 13 incluir:		

" Las líneas de emisión en los órdenes superiores de la red actúan como indicadores de posición del monocromador.

En la región espectral donde absorbe el analito, se tiene el aporte del fondo propio de dicha región y de uno de los órdenes superiores. Sin embargo, no alcanzan a detectarse las señales al interponer filtros de corte que absorban la radiación ultra violeta.

La excitación del vapor atómico del analito podría atribuirse a la radiación de fondo debido a que se operó, en todos los casos, a elevadas ganancias del detector. Como en las regiones espectrales de interés se halla presente la línea en uno de los órdenes superiores, dicho detector observará una envolvente, que se verá disminuida en presencia del analito, aunque la línea utilizada como indicador de señal no sea la causante del proceso de absorción. "




CAPITULO 1

ORIGEN DEL METODO DE ABSORCION ATOMICA

Los orígenes de la espectroscopía atómica se remontan desde hace más de dos siglos hasta el descubrimiento del espectro visible por Newton (1). Desde esta época, los espectroscopistas se dedicaron a la interpretación de las propiedades físicas y atómicas de los elementos o a la elucidación de los espectros. A partir de los estudios realizados por Newton referentes al espectro solar, la tendencia estuvo centrada fundamentalmente con la espectroscopía de emisión, por casi cien años.

En 1802, Wollaston (2) observó la presencia de bandas oscuras en el espectro de emisión continuo del Sol, conocidas más tarde como líneas de Fraunhofer. Brewster (3) explicó que dichas bandas eran debidas a la absorción de radiación provenientes del Sol por la capa de vapor de sodio en las partes externas de su atmósfera.

Entre 1860 y 1861, Kirchoff y Bunsen (4-6) mostraron que una de las bandas oscuras en el espectro de emisión del Sol corresponde exactamente a la banda amarilla de emisión obtenida cuando el vapor de sodio es calentado en una llama. Ello permitió a Kirchoff establecer la relación fundamental entre el espectro de emisión y absorción, así, cualquier especie que puede ser excitada para emitir radiación a una longitud de onda particular, también absorberá

radiación a esa longitud de onda. Estos trabajos fueron continuados por físicos y astrónomos en los comienzos del siglo XX quienes le dieron una sólida base teórica y permitieron la determinación de ciertas constantes espectrales, tales como probabilidades de transición y fuerzas del oscilador (7,8). No obstante, la aplicación práctica para el estudio de los elementos presentes en la atmósfera fue ocasional. Cabe mencionarse, como caso excepcional la determinación de vapor de mercurio en aire por Woodson (9).

Hasta aproximadamente 1930 la emisión atómica era fundamentalmente empleada para análisis cualitativos. No se encontraban ventajas para este fin, el uso de los espectros de absorción. Aún después de 1930, las dificultades que presentaba la medición de absorción atómica para análisis cuantitativos eran considerablemente mayores que las debidas a emisión. Dichas dificultades eran adjudicadas no sólo a la obtención laboriosa del registro fotográfico del espectro de absorción, sino también a que su tratamiento teórico era tan complejo que su aplicación directa al análisis químico resultaba de poca practicidad.

Se trató de medir el coeficiente de absorción integrado $\int k_{\nu} d\nu$ que es directamente proporcional a la concentración y es independiente del ancho y forma de la línea (10). En estas circunstancias, el ancho total de la línea de absorción es tan pequeño que se requieren espectrofotómetros de elevado poder resolutivo.

Si se emplean métodos fotoeléctricos para medir intenten

sidades, el uso de fuentes continuas es inapropiado por cuanto la energía emitida en el ancho de banda espectral exigido, es demasiado pequeño para dar una relación señal a ruido elevada.

La dificultad de obtener el perfil de la línea de absorción ha sido solucionado usando la absorción total (10), que se define como la fracción de la radiación incidente que es absorbida por el vapor atómico. Tiene la ventaja que la medición es independiente de la resolución del monocromador, pero tiene la desventaja de establecer una relación complicada entre la cantidad medida y la concentración, dependiendo de la curva de crecimiento en la que se realiza dicha medición (11).

Aunque se han sugerido técnicas sofisticadas como la propuesta por L'vov (12) que usa una fuente de líneas para determinar la absorción total, resultan inapropiadas en análisis espectroquímicos de rutina.

Walsh (13) mide el coeficiente de absorción en el centro de la línea, usando una fuente de líneas que tiene un ancho medio mucho menor que el de la de absorción. De este modo se logra una relación lineal con la concentración sobre un amplio ámbito de valores de absorbancia (14 a).

Al utilizar una fuente de líneas agudas, ya no se requiere usar un ancho de banda espectral del monocromador del mismo orden de magnitud que el de la línea de absorción. El monocromador deberá aislar la línea de interés de las otras emitidas por la fuente. De esta forma, se eliminan las dificultades prácticas de realizar mediciones cuantitativas de absorción.

La aplicación analítica de la absorción atómica se imnuso a la de emisión gracias a los avances de la elec trónica en la instrumentación, al uso de llamas de alta temperatura como "cubeta atómica", a los atomizadores sin llama, como así también al desarrollo de distintas fuentes espectrales, particularmente a las de cátodo hueco y de descarga sin electrodos.

Este método analítico adquirió gran popularidad como consecuencia de su alta sensibilidad, selectividad y versatilidad para muchos elementos que se pone de manifiesto por la elevada cantidad de publicaciones aparecidas en los últimos treinta años.

CAPITULO 2

INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Los primeros trabajos publicados establecen que la principal ventaja del método de absorción atómica radica en el elevado grado de libertad de interferencias.

Robinson (15,16) considera que es muy inusual que dos elementos absorban a la misma longitud de onda, de tal modo que la presencia de otros elementos en la solución no afectan frecuentemente a la absorción del analito. Esta conclusión es apoyada por Walsh (10), Gidley (17,18) y Gilbert (19). Allan (20) afirma que no se produce interferencia a partir de la luz emitida por la fuente cuando ésta está modulada. Kahn y Slavin (21-23) concluyen que el método está totalmente libre de interferencias espectrales.

Aunque en sus comienzos la absorción atómica fue considerada como un método casi libre de interferencias espectrales, con el afán de incrementar la precisión y en base a la cantidad de resultados publicados, se halló que este tipo de interferencia es bastante frecuente.

Walsh (10), Robinson (16), Allan (20) y David (24), entre otros, denominan a esta interferencia como interferencia de radiación, mientras que Gilbert (19) se refiere a interferencia espectroscópica o de tipo instrumental.

Finalmente, IUPAC (25) la codifica como interferen-

cia espectral, definiéndola como aquélla causada por separación incompleta de la radiación del analito emitida o absorbida, de todas las otras radiaciones que llegan al detector.

Debido a que la radiación interferente es generalmente independiente del analito, la interferencia espectral puede ocurrir aún en completa ausencia de dicho analito.

De acuerdo al criterio de Lovett y col. (26) las interferencias espectrales pueden ser clasificadas en:

- A.- más de una línea absorbente en el ancho de banda espectral
 - B.- línea emitida no absorbida por la fuente de excitación
 - C.- absorción directa por superposición espectral
 - D.- absorción molecular
 - E.- dispersión de radiación
 - F.- emisión de la cubeta atómica
- A.- Cuando más de una línea emitida por la fuente se encuentre dentro del ancho de banda espectral del espectrómetro, la curva analítica se curvará, a menos que toda la radiación sea absorbida en la cubeta a exactamente la misma extensión.
- A₁- Aquellos elementos que tengan emisión multiplete con líneas de absorción dentro del ancho de banda espectral seleccionado, conducirá a un comportamiento no ideal, si cada componente posee un coeficiente de absorción distinto como así también una intensidad de emisión diferente (Fig. 2-1).

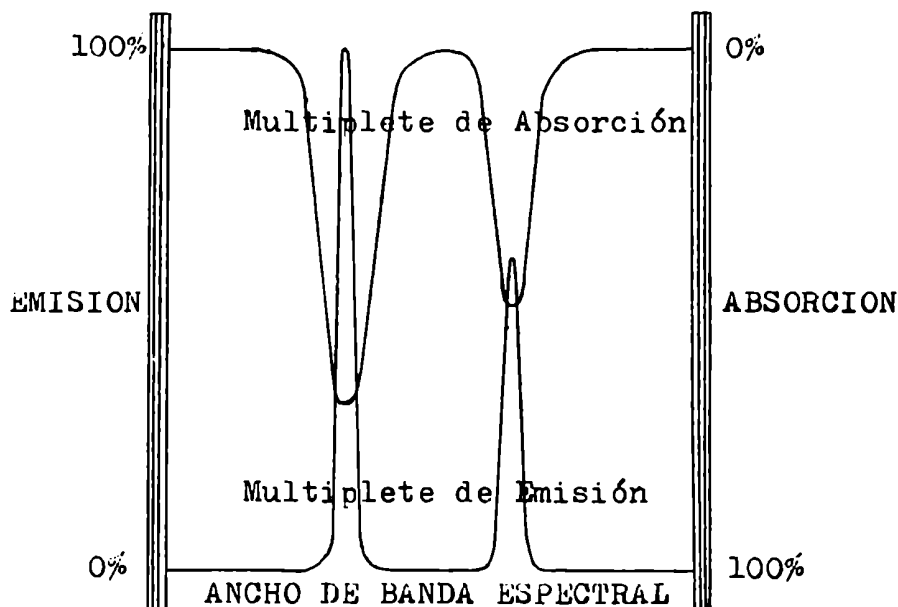


Fig. 2-1: Interferencia del tipo A (multipléte absorbido)

deGalán y Samaey (27) demostraron que cada componente individual contribuye a la absorbancia según:

$$A = - \log \frac{\sum_i I_{0,i} e^{-K_i l c}}{\sum_i I_{0,i}} \quad (2.1)$$

donde A: es la absorbancia.

$I_{0,i}$: la intensidad de emisión de la línea i.

K_i : el coeficiente de absorción atómica de la línea i.

l : el neso de luz.

c : la concentración del analito.

Ello conducirá a una curva analítica no lineal y a una disminución en la sensibilidad debido a la menor pen

diente de dicha curva puesto que la absorbancia del multiplete es sólo una fracción de la correspondiente a la línea más sensible aislada.

Así, la línea más sensible de manganeso a 279,48 nm es la más intensa del correspondiente triplete, encontrándose los otros dos componentes a 279,83 nm y 280,11 nm.

Con un monocromador de alta resolución se resuelve el triplete y las curvas analíticas para cada línea separada son lineales hasta altos valores de absorbancia. Sin embargo, cuando se incrementa el ancho de banda espectral del monocromador ocurre una separación incompleta de las transiciones múltiples, reduciéndose la sensibilidad y provocando una prematura desviación de la linealidad. Cabe esperarse análogos comportamientos para In (14 b) (325,61; 325,86 nm); Ni (14 b) (232,00; 231,98 nm); Pd (14 b) (244,79; 244,62 nm); Si (14 b) (251,60; 251,43; 251,92 nm); Te (14 b) (214,28; 214,72 nm); Co (26) (240,725; 241,162 nm); B (26) (249,7; 249,8 nm); V (26) (318,3; 318,4; 318,5 nm); Ge (27) (256,12; 265,16 nm); Na (27) (589,0; 589,6 nm).

A₂.- Los componentes de estructura hiperfina se comportan de manera similar al caso de multipletes, sin embargo el efecto del desdoblamiento hiperfino produce una línea de emisión más ancha. Los coeficientes de absorptividad para los componentes hiperfinos, en general son difíciles de determinar y desde el punto de vista práctico sólo se obtiene el coeficiente global de

la línea ensanchada ya que la mayoría de los componentes hiperfinos están separados en menos de 0,01 nm y no son resueltos por los monocromadores habitualmente empleados en absorción atómica. Por otra parte, los múltiples pueden llegar a ser resueltos debido a que se hallan separados en 0,1 nm o más (26).

La estructura hiperfina es el resultado de pequeñas variaciones en los niveles energéticos atómicos debido a la interacción de un "spin" nuclear con los "spines" de los electrones o a la presencia de varios isótopos.

Winefordner y Vickers (28) estudian la influencia de ambos efectos. Cuando sólo se considera el efecto de isótopos, la relación de las intensidades de las líneas, I_i^0 , de la fuente y las absorbancias por el vapor atómico dependen de la relación de abundancias:

$$I_1^0 : I_2^0 : I_3^0 : \dots = K_1^0 l : K_2^0 l : K_3^0 l : \dots = \Gamma_1 : \Gamma_2 : \Gamma_3 : \dots \quad (2.2)$$

donde Γ_i es la abundancia del isótopo i y K_i^0 es K_i en el centro de la línea i .

Cuando un isótopo dado tiene un número de componentes debido al efecto de "spin" nuclear:

$$I_1^0 : I_2^0 : I_3^0 : \dots = K_1^0 l : K_2^0 l : K_3^0 l : \dots = \eta_1 : \eta_2 : \eta_3 : \dots \quad (2.3)$$

donde la fracción η_i para el componente i es la relación de las intensidades del componente i a la suma para las intensidades de todos los componentes por

"spin" nuclear

$$\eta_i = I_i^0 / \sum I_i^0 \quad (2.4)$$

si se tienen en cuenta ambos efectos:

$$I_1^0 : I_2^0 : I_3^0 : \dots = K_1^0 l : K_2^0 l : K_3^0 l : \dots = \omega_1 : \omega_2 : \omega_3 : \dots \quad (2.5)$$

donde $\omega_i = \Gamma_i \eta_i$

luego, la absorbancia de un componente hiperfino i es:

$$K_i^0 l = \omega_i (K_1^0 l + K_2^0 l + K_3^0 l + \dots) = \omega_i K^0 l \quad (2.6)$$

en el cual K^0 es el coeficiente de absorción total con la misma estructura hiperfina.

La intensidad transmitida para un componente hiperfino está dado por:

$$I_{t_i} = I_i^0 e^{-K_i^0 l} = \omega_i I_i^0 e^{-\omega_i K^0 l} \quad (2.7)$$

Como la intensidad transmitida total, I_t , es igual a la suma de las intensidades transmitidas individualmente cuando estos componentes están dentro del ancho de banda espectral del monocromador:

$$I_t = I_i^0 e^{-\sum \omega_i^2 K^0 l} \quad (2.8)$$

luego

$$A = 0,43 \sum \omega_i^2 K^0 l \quad (2.9)$$

en lugar de:

$$A = 0,43 K^0 l \quad (2.10)$$

que tiene en cuenta los diversos ensanchamientos no hiperfinos para una línea espectral aislada.

El factor de corrección, $\sum \omega_i^2 = \rho$, tiene en cuenta la disminución de la absorbancia por la estructura hiperfina.

Cuando no existe superposición de los componentes hiperfinos, ρ toma el valor antes indicado. Sin embargo, si se produce solapamiento de dichos componentes, la expresión del factor de corrección es muy compleja.

B.- Cuando la fuente de excitación emita más de una línea dentro del ancho de banda espectral, pero sólo una línea es absorbida por la muestra, se obtiene una curva analítica no lineal (Fig. 2-2).

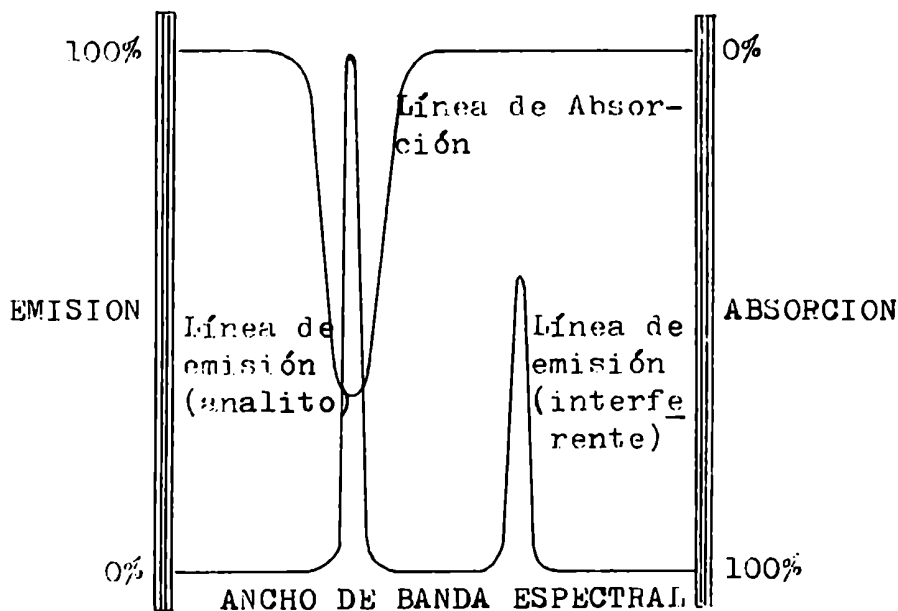


Fig. 2-2: Interferencia del tipo B (línea de emisión no absorbida)

La radiación no absorbida puede ser transmitida al detector y crea una señal constante de fondo.

La absorbancia obtenida será (27):

$$A = - \log_e \frac{I_o 10^{-A_o} + I_s}{I_o + I_s} \quad (2.11)$$

donde A_o : es la absorbancia medida sin la radiación interferente.

I_s : la intensidad total de la radiación adicional emitida por la fuente y que alcanza al detector.

I_s puede incluir líneas del elemento de interés que no son absorbidas en la cubeta, líneas espectrales del gas de relleno e impurezas en la fuente.

La ecuación (2.11) es un caso particular de la ecuación (2.1) donde K_i es cero para la impureza espectral y es similar a la expresión para luz espúrea en espectrometría de absorción molecular en fase condensada (29).

Este tipo de interferencia puede eliminarse disminuyendo el ancho de banda espectral del monocromador a fin de resolver la transición de interés. Sin embargo, el decrecimiento del ancho de banda espectral provoca una disminución proporcional de la relación señal a ruido con la consecuente pérdida de precisión.

Por ejemplo, en la valoración de antimonio usando la línea resonante a 217,6 nm, cuando se opera con un ancho de banda espectral del monocromador de 3 nm, las líneas no absorbibles a 217,0 nm y 217,9 nm provocan una marcada curvatura en la curva analítica (27). Para la valoración de cobalto a 240,725 nm cabe espe-

TABLA 2-1

Lineas de neón involucrando interferencias de tipo B

Línea de análisis (nm)	Línea de neón (nm)	Resolución requerida (nm)
Cr 357,869	357,464	0,20
360,533	360,017	0,25
Cu 324,754	323,238	0,75
Dy 404,599	404,264	0,16
Er 337,276	336,991	0,14
Gd 371,748	372,186	0,21
371,357	370,964	0,19
Li 670,784	671,010 segundo orden de 335,505	0,11
Nb 405,894	404,264	0,81
Re 345,188	345,419	0,11
Rh 343,489	344,770	0,64
Ru 372,803	372,186	0,31
Sc 402,369	404,264	0,94
Ag 338,289	337,828	0,23
Na 588,995	588,189	0,40
589,592	588,189	0,70
Tm 371,792	372,186	0,19
Ti 365,350	366,411	0,53
364,268	363,367	0,45
U 358,488	359,353	0,43
Yb 346,436	346,658	0,11

rar un comportamiento similar al anterior, debido a la presencia de la línea de Co(I) 240,841 nm y Co (II) 240,875 nm con 0,2 nm (26). En la valoración de arsénico a 193,76 nm, sufre reducción en la sensibilidad por la presencia de líneas de Ne (I) 193,89 nm y 193,01 nm, dependiendo del ancho de ranura del monocromador (30).

Lovett y col. (26) tabulan posibles interferencias espectrales de tipo B originadas por líneas de neón provenientes de diferentes lámparas de cátodo hueco (Tabla 2-1).

C.- Ocurre un solapamiento espectral cuando una línea de emisión de un elemento presente en la fuente espectral se superpone suficientemente con una línea de absorción de un segundo elemento que se encuentre en la cubeta atómica, tal que la población atómica del segundo elemento absorbe parte de la radiación incidente (Fig. 2-3).

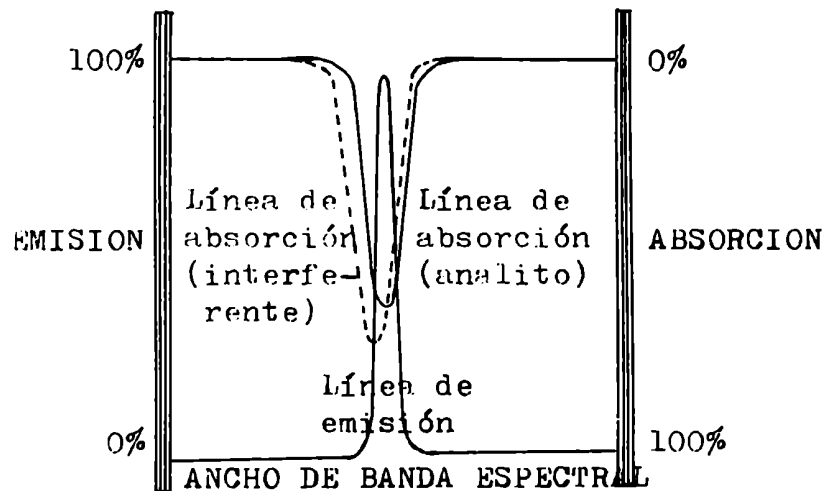


Fig. 2-3: Interferencia del tipo C (solapamiento espectral)

Este tipo de interferencia espectral será considerado con mayor detalle en el capítulo 3.

D.- La interferencia por absorción molecular se produce cuando un elemento concomitante forma moléculas en fase vapor, de tal modo que el espectro de absorción resultante de esas moléculas se superponen con la línea de emisión del analito, proveniente de la fuente de excitación (Fig. 2-4).

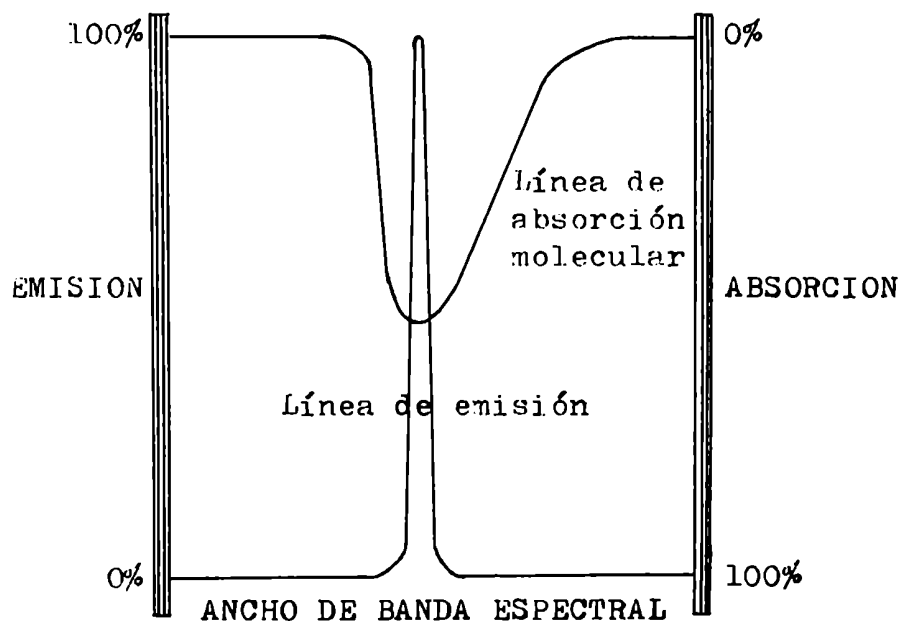


Fig. 2-4: Interferencia del tipo D (absorción molecular)

Koirtvohann y Pickett (31,32) observan absorción molecular por cloruro de sodio, nitrato de sodio, cloruro de potasio, bromuro de potasio e ioduro de potasio en una llama reductora de oxígeno-acetileno en el ámbito de longitudes de onda de 210 a 300 nm.

En la región espectral de 550-560 nm (32), en una llama de aire-acetileno, cuando se aspira una solución que contiene 1% de calcio, como cloruro, el espectro de absorción debido a CaOH se superpone con la línea de absorción más intensa de Ba 553,6 nm. La absorción provocada por el calcio es equivalente a la correspondiente a 75 mg/L de bario.

Rooney y Woolley (33) estudiaron esta interferencia en llama de óxido nitroso-acetileno y la atribuyeron fundamentalmente a factores instrumentales.

A la longitud de onda más sensible para litio (670,8 nm) la absorción obtenida por la banda de SrO (640-690 nm) proveniente de 1% de estroncio es aproximadamente igual a la cantidad esperada por 0,3 mg/L de litio. Interferencias débiles fueron observadas también con la señal de absorción para sodio a 589,0 nm debido a CaO y para cromo a 357,9 nm por MgOH (32).

Saeed y Thomassen (34) informan que existe interferencia espectral causada por absorción molecular de P₂ en la valoración de arsénico, selenio y telurio en orina. Esta absorción de P₂ se origina por la descomposición térmica del fosfato de calcio que está presente en altas concentraciones en la orina.

Höhn y Yackweth (35) muestran la influencia del

sistema de bandas de InCl en la valoración de oro a 267,59 nm en llama de aire-propano y aire-acetileno.

Daidoji (36) obtuvo el espectro de absorción de sales de galio en llama de aire-acetileno y aire-ar-
gón-hidrógeno en la región espectral de 245-260 nm, atribuido a GaCl. En dicha región, son varios los analitos que presentan sus líneas más sensibles por absorción atómica (v.g. B 249,68 nm; Fe 248,33 nm; Mn 279,48 nm; Co 252,14 nm) y cuando el galio se encuentra en la matriz puede interferir espectralmente. Este autor informa los espectros de absorción molecular de molibdeno, vanadio, cromo, manganeso y wolframio e indica algunos analitos que pueden estar interferidos por las especies moleculares, fundamentalmente óxidos e hidróxidos (37).

Los espectros moleculares de SO₂ y PO obtenidos en llama de aire-acetileno han sido propuestos como métodos para el análisis de azufre y fósforo a 207 nm y 246 nm, respectivamente (38).

E.- Cuando la muestra contiene, además del analito, una elevada concentración de sólidos disueltos en la cubeta atómica, las partículas sólidas formadas pueden dispersar la radiación, provocando un aumento en la señal analítica.

Para partículas pequeñas, con diámetro mucho menor que la longitud de onda de la radiación, se produce dispersión, que de acuerdo a la teoría de Rayleigh (39), es proporcional a la cuarta potencia de

la inversa de la longitud de onda.

Willis (40) observó este efecto en la nebulización de soluciones concentradas de sales a bajas temperaturas de llama.

Cuando el diámetro de la partícula es mayor que la longitud de onda de la radiación incidente, existe una ligera dependencia de la dispersión con la longitud de onda, que se predice por la teoría de Mie (39).

Gidley (41) encontró que al nebulizar soluciones al 10% de titanio, zirconio y hafnio, que forman óxidos refractarios en llama (42), la dispersión observada se explica por la teoría de Mie.

Winefordner (43) considera que las señales de fluorescencia atómica para zirconio y hafnio informadas por varios autores (44,45) pueden ser atribuidas a la dispersión de la radiación incidente en llama de aire-acetileno.

La magnitud de las interferencias experimentalmente observadas por dispersión depende del tipo de mechero, de la llama empleada, de la naturaleza de la muestra y de la longitud de onda utilizada (46).

Koirtjohann y Pickett (32,47) hallaron que otros mecanismos, aparte de la dispersión de la radiación, deberán ser los responsables por la pérdida de luz debido a la matriz, tales como variación en el índice de refracción en la cubeta causado por vaporización de partículas de sales, absorción continua por la ionización de átomos y fundamentalmente la absorción por

especies moleculares.

F.- La emisión por la cubeta atómica es un tipo de interferencia de fundamental importancia cuando se utilizan instrumentos que operan con corriente continua. Sin embargo, con los equipos actuales que funcionan con corriente alterna, la señal recibida por el foto multiplicador debida a la emisión, es despreciable. Cuando dicha emisión es intensa en la región espectral de trabajo, llega a detectarse como ruido.

Winefordner y Vickers (28) establecen que un aumento en la intensidad de emisión de la llama incrementa el ruido de ésta y el del detector, que, al sumarse cuadráticamente a los otros términos, conducen al ruido total. De este modo la relación señal a ruido es menor, provocando límites de detección pobres (48). La interferencia por la llama puede deberse a emisión de bandas moleculares (*vs.* OH, C₂, CH, CN), emisión atómica o continuo. Este efecto es marcado cuando se emplea llama de óxido nitroso-acetileno de bido a la elevada emisión de fondo en un amplio ámbito de longitudes de onda, tanto en el visible como en el ultravioleta (49).

La banda violeta de CN a 359,0 nm en llama de óxido nitroso-acetileno interfiere espectralmente con la línea de La (I) a 357,44 nm y de U (I) a 358,49 nm dando bajos límites de detección. Por otra parte, cuando se emplea la línea de Al (I) a 309,2 nm y de Gd (I) a 378,31 nm, con el mismo tipo de llama, puede mejo-

rarse el límite de detección usando anchos de bandas espectrales angostos (14 b).

En la valoración de calcio, se observó interferencia por la emisión intensa de la llama de óxido nítrico-acetileno que se ve reflejada en la ventana de la lámpara de cátodo hueco (50).

Las líneas sensibles de Pb 217,00 nm; Hg 184,96 nm y Zn 213,86 nm para la valoración de dichos elementos en llama de aire-acetileno, se hallan afectadas por los gases de la llama, provocando pobres límites de detección, salvo que se empleen llamas separadas o protegidas (14 b).

La línea de Bi 306,77 nm coincide con la cabeza de banda de OH de la llama aire-acetileno y por tanto, resulta preferible la utilización de la línea a 223,06 nm para su valoración.

CAPITULO 3

SOLAPAMIENTO ESPECTRAL

El grado de superposición entre dos líneas atómicas está gobernada fundamentalmente por dos factores:

- el perfil o forma de las líneas de emisión y absorción,
- la separación entre las longitudes de ondas en los máximos centrales de dichas líneas (14 c, 51).

3.1.- Formas y anchos de las líneas

Desde el punto de vista clásico podría esperarse que la línea espectral debería ser infinitesimalmente fina, correspondiendo a una única longitud de onda. Sin embargo, existen varios procesos que contribuyen a que la línea espectral posea un ancho finito. Los efectos de ensanchamiento más comunes son: natural, Doppler, Lorentz, Holtzmark, Stark, Zeeman, estructura hiperfina (capítulo 2) y autoabsorción (7, 14 d, 52, 53, 54).

3.1.1.- Ensanchamiento natural: Es debido al tiempo de vida finito de un átomo en cualquier estado excitado.

Los niveles energéticos involucrados en una transición no son infinitamente angostos según el principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual está definido por:

$$\Delta E \cdot \Delta t = h/2\pi \quad (3.1)$$

donde h : es la constante de Planck.

ΔE : la incertidumbre en el valor de la energía, E .

Δt : la incertidumbre en el tiempo.

La incertidumbre en el tiempo está asociada con la permanencia del átomo en un estado particular y se mide por el tiempo de vida media τ .

Así, la frecuencia en el centro de la línea

$$\nu_0 = (E_i - E_j)/h \quad (3.2)$$

para una transición entre los niveles E_i y E_j tendrá un ancho finito, $\Delta\nu_N$ (Fig. 3-1).

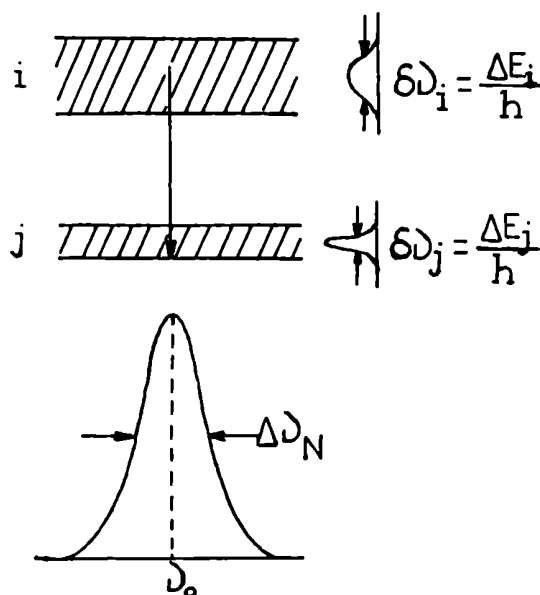


Fig. 3-1: Ensanchamiento natural de una línea espectral.

En consecuencia:

$$\Delta\nu_N = \delta\nu_i + \delta\nu_j \quad (3.3)$$

sea

$$\Delta\nu_N = \left(\frac{1}{\Delta_i} + \frac{1}{\Delta_j} \right) / 2\pi \quad (3.4)$$

Si el estado j es el fundamental o metaestable, $\delta\nu$

es despreciable puesto que τ_j tiende a infinito. Además, en ausencia de colisiones, el tiempo de vida radiativo del nivel excitado está relacionado a la probabilidad de transición de emisión espontánea, A_{ij} . Luego:

$$\tau_j = \frac{1}{A_{ij}} \quad (3.5)$$

entonces:

$$\Delta \nu_N = \frac{A_{ji}}{2\pi} \quad (3.6)$$

El ensanchamiento natural, $\Delta \nu_N$, es del orden de 10^8 seg^{-1} y en término de longitud de onda ca. 10^{-5} nm a 300 nm. Si bien disminuye rápidamente en el IR y microondas, puede llegar a ser apreciable en el UV lejano. En la región del visible, puede contribuir en mayor proporción en las alas de la línea al ensanchamiento total (14 d,53).

3.1.2.- Ensanchamiento Doppler: Este ensanchamiento es el resultado del "efecto Doppler" el cual se manifiesta como un desplazamiento en la frecuencia aparente de la radiación emitida o absorbida por un átomo (o molécula) que se mueve (acercándose o alejándose al observador) con una velocidad u (14 d,52,53).

Ello conducirá a un desplazamiento hacia el azul o al rojo, respectivamente. Para una especie emisora que se aproxima al observador, el desplazamiento Doppler en una línea de longitud de onda λ_0 , está dada por (53):

$$\lambda = \lambda_0 \left(1 + \frac{u}{c}\right) \quad (3.7)$$

luego:

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{u}{c} \quad (3.8)$$

siendo c : la velocidad de la luz.

A altas temperaturas (vg. en llamas), donde las velocidades atómicas son elevadas y considerando que el sistema se halla en equilibrio térmico a la temperatura T , los átomos emisores o absorbentes siguen una distribución de velocidades de Maxwell:

$$\frac{dn_u}{n} = 1/(\alpha\sqrt{\pi}) \exp[-(u^2/\alpha^2)] du \quad (3.9)$$

donde $\frac{dn_u}{n}$: es la fracción de átomos que poseen velocidades entre n y $n+dn$ a lo largo del eje de observación.

α : la "velocidad más probable"

$$\alpha = \sqrt{(2RT/M)} \quad (3.10)$$

R : la constante de los gases.

M : el peso atómico de la especie en estudio.

Sustituyendo u de la ecuación (3.8) y α de la ecuación (3.10), ambas en la ecuación (3.9), se obtiene la fracción de átomos que emiten en el intervalo de frecuencia ν a $\nu + d\nu$

$$\frac{dn_\nu}{n} = \frac{c}{\sqrt{2RT/M} \nu_0} \exp\left[-c^2(\Delta\nu)^2/\nu_0^2 (2RT/M)\right] d\nu \quad (3.11)$$

Como la intensidad a la frecuencia ν es proporcional a dn_ν , el perfil de la línea en función de la intensidad central I_0 es:

$$I_D = I_0 \exp \left[-c^2 (\nu_0 - \nu)^2 / \nu_0^2 (2RT/M) \right] \quad (3.12)$$

respondiendo a una distribución de Gauss alrededor de ν_0 con un ancho determinado por α .

Los puntos de intensidad media son los valores $\nu_{1/2}$ para los cuales

$$I_D = 1/2 I_0 \quad (3.13)$$

o sea

$$\frac{c^2 M}{\nu_0^2 2RT} (\nu_0 - \nu_{1/2})^2 = \ln 2 \quad (3.14)$$

siendo, por lo tanto, el ancho medio Doppler, $\Delta \nu_D$:

$$\begin{aligned} \Delta \nu_D &= 2 | \nu_0 - \nu_{1/2} | = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{(2RT \ln 2/M)} = \\ &= 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \end{aligned} \quad (3.15)$$

Este factor de ensanchamiento se incrementa con el aumento de la temperatura y con la frecuencia de la transición y disminuye a mayor peso atómico de la especie.

En unidades de longitudes de onda, usualmente está en el ámbito de $5 \cdot 10^{-4}$ a $50 \cdot 10^{-4}$ nm para líneas de absorción (14 d).

En base a la ecuación (3.8) y a la ref. 55:

$$\Delta \nu = \frac{c}{\lambda_0^2} \Delta \lambda \quad (3.16)$$

entonces:

$$\Delta \lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 \sqrt{T/M} \quad (3.17)$$

En la Tabla 3-1 se indican los valores de $\Delta \lambda_D$ para tres líneas espectrales (13) en la que se muestra su variación en función de los factores anteriormente señala-

TABLA 3-1

Valores de $\Delta\lambda_D$ a varias temperaturas

Elemento	λ (nm)	M	$\Delta\lambda_D$ (nm)		
			1.000 K	2.000 K	3.000 K
Na	589,0	22,3	0,0028	0,0039	0,0048
Cu	324,7	63,6	0,00092	0,00013	0,0016
Zn	213,9	65,4	0,00060	0,00085	0,0010

Mitchell y Zemansky (54) establecen que la relación entre ΔD_N y ΔD_D dada por la constante de amortiguamiento natural, a_N , es siempre pequeña y ca. 0,01, siendo:

$$a_N = \frac{\Delta D_N}{\Delta D_D} \sqrt{\ln 2} \quad (3.18)$$

3.1.3.- Ensanchamiento Lorentz: Ocurre por interacción de los átomos absorbentes o emisores con especies extrañas. Se caracteriza por un ensanchamiento, asimetría y desplazamiento del máximo de la línea hacia el rojo; debido a modificaciones en la velocidad de los átomos absorbentes o emisores al chocar con otras especies. Tanto el desplazamiento como la asimetría del perfil de la línea pueden explicarse por la teoría de las perturbaciones de la me-

cánica cuántica (52). Los átomos de interés forman complejos débiles con las partículas extrañas que se hallan en el estado fundamental, provocando una perturbación en los niveles energéticos atómicos. De este modo los niveles energéticos del átomo complejado son forzados a estar más próximos, conduciendo a transiciones de menor energía y en consecuencia provoca el desplazamiento hacia el rojo de la línea espectral.

Como la fracción de transiciones hacia el rojo es mayor respecto a la fracción de las transiciones desplazadas hacia el azul debido a colisiones elásticas, el ensanchamiento se extiende más hacia el rojo que al azul (52) (Fig. 3-2).

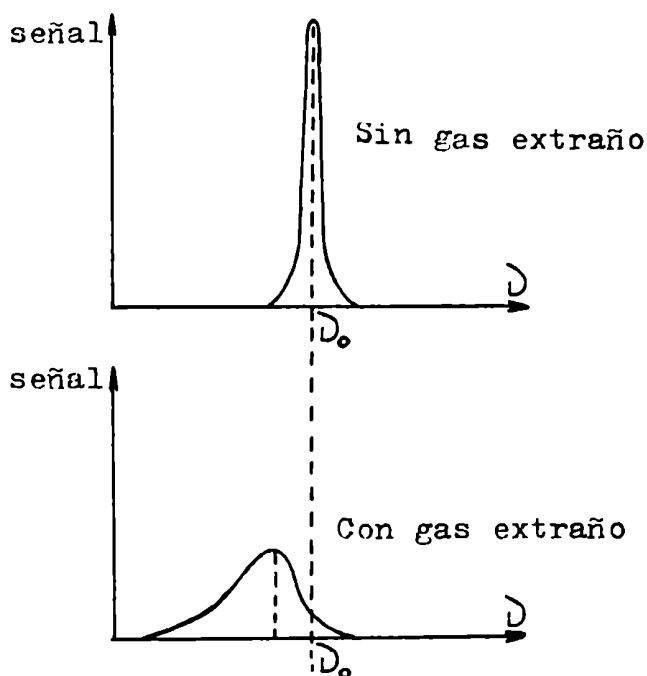


Fig. 3-2: Ensanchamiento Lorentz de una línea espectral

El ancho medio de una línea espectral ensanchada por colisiones está dada por (52):

$$\Delta D_L = \frac{Z_{EA}}{\pi n_A} \quad (3.19)$$

donde n_A : es la concentración del analito A al estado gaseoso.

Z_{EA} : el número de colisiones binarias entre las especies extrañas E y el analito A por segundo y por unidad de volumen.

$$Z_{EA} = \sigma_L^2 n_A n_E \bar{v}_r \quad (3.20)$$

donde σ_L^2 : es la sección transversal colisional para ensanchamiento Lorentz para los gases A y E.

n_E : la concentración de la especie extraña.

\bar{v}_r : la velocidad relativa promedio de las especies que colisionan.

y de acuerdo a la teoría cinética de los gases es:

$$\bar{v}_r = \sqrt{8\pi RT (1/M_A + 1/M_E)} \quad (3.21)$$

donde M_A : es el peso atómico del analito.

M_E : el peso atómico o molecular de la partícula extraña involucrada en el choque con A.

Reemplazando (3.20) y (3.21) en (3.19), queda:

$$\Delta D_L = \frac{2 \sigma_L^2 n_E}{\pi} \sqrt{2\pi RT (1/M_A + 1/M_E)} \quad (3.22)$$

El desplazamiento de la línea hacia el rojo, ΔD_d , es aproximadamente $0,36 \Delta D_L$ (14 d), por lo tanto, el despla

zamiento del máximo de la línea es del mismo orden que el ancho medio colisional.

Para fuentes de líneas, $\Delta \nu_L$ es generalmente pequeño comparado con $\Delta \nu_D$. En llamas, donde la concentración de partículas extrañas es grande, $\Delta \nu_L$ es similar a $\Delta \nu_D$.

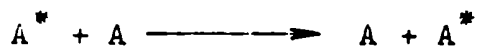
Como el desplazamiento de la línea de absorción puede ser apreciable, conducirá a una disminución en la absorbancia si se observa en la frecuencia central, ν_0 , de la línea de la fuente no afectada por colisiones.

Por ejemplo, para la línea de calcio a 422,673 nm, σ_L^2 por los átomos de neón es de $7,4 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ (56) y aplicando la ecuación (3.22) en unidades de longitudes de onda, el ancho medio Lorentz para una presión de neón de 10 torr es 0,00001 a 0,00003 nm, dependiendo de la temperatura, y para las mismas condiciones, el ancho medio Doppler varía entre 0,002 a 0,0008 nm.

3.1.4.- Ensanchamiento Holtzmark: Este tipo de ensanchamiento, también llamado de resonancia, se debe a la interacción del analito que se encuentra en un estado excitado con átomos de la misma especie que se hallan en el estado fundamental, formando "cuasi moléculas" (53). De este modo, la vibración electrónica no sólo está afectada por colisiones, sino también por interacción electrostática.

Si se emplea la ecuación (3.22), teniendo en cuenta que A y E son de la misma especie y que la sección trans

versal colisional para el proceso:



es ahora σ_R^2 , el ensanchamiento resultante, ΔD_R tiene una distribución de intensidad similar a ΔD_L . Sin embargo, experimentalmente no se observa desplazamiento ni asimetría. Si bien σ_R^2 es generalmente mayor que σ_L^2 , la concentración de analito es pequeña y en consecuencia ΔD_R es despreciable respecto de ΔD_L o ΔD_D , excepto en el caso de tratarse de fuentes espectrales intensas como las que se emplean en fluorescencia atómica.

Si se tienen en cuenta los ensanchamientos colisionales ΔD_L y ΔD_R , el ensanchamiento colisional total, ΔD_C es:

$$\Delta D_C = \Delta D_L + \Delta D_R \quad (3.23)$$

La constante de amortiguamiento a_C (53,54) en este caso será:

$$a_C = \frac{\Delta D_C}{\Delta D_D} \sqrt{\ln 2} \quad (3.24)$$

A medida que a_C se incrementa debido a la mayor presión del gas extraño, los perfiles están más amortiguados, predominando la distribución lorentziana a la gaussiana.

En la Fig. 3-3 no se tienen en consideración los efectos de asimetría y desplazamiento.

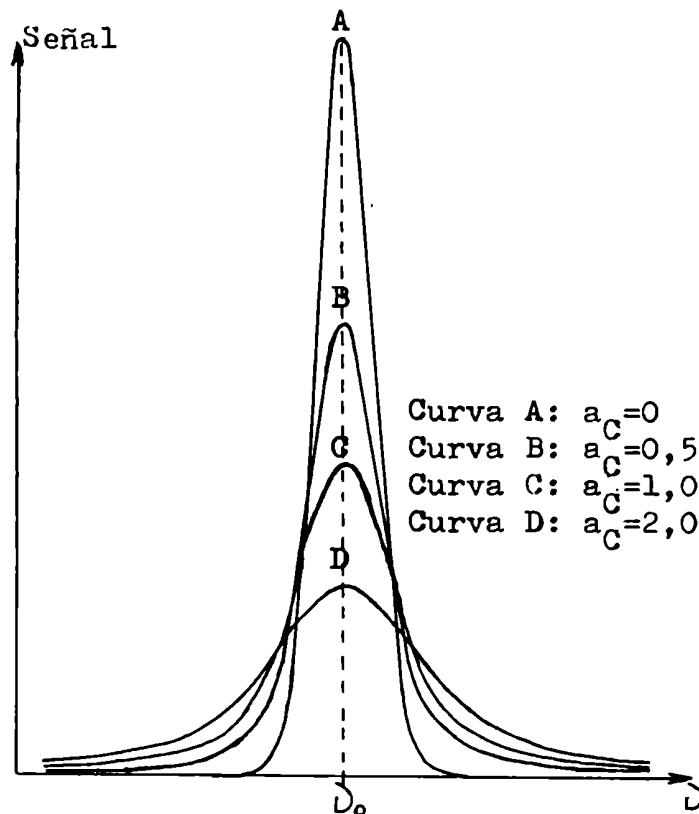


Fig. 3-3: Influencia del ensanchamiento Lorentz

3.1.5.- Ensanchamiento Stark: Se produce como consecuencia del desdoblamiento electrónico de un átomo debido a la presencia de campos eléctricos no uniformes fuertes o grandes densidades de electrones o iones en movimiento. Así, para el átomo de hidrógeno la Fig. 3-4 muestra la partición del nivel energético $n=2$ en campos eléctricos diferentes (débil y fuerte) (57).

Este tipo de ensanchamiento es sólo apreciable en arcos de alta energía, chispa y plasma ya que contienen una elevada concentración de iones.

Últimos son excitados y luego pierden su energía principal-
mente por colisiones más que por reemisión. La energía de
los fotones reabsorbidos es convertida en energía cinéti-
ca, debilitándose entonces el poder radiante de la fuente.

El perfil espectral de las líneas de emisión y absor-
ción se ensanchan con el incremento de la autoabsorción,
que ésta depende de la concentración de átomos en el -
estado fundamental y del camino recorrido por la radiación.
Tiene importancia sólo cuando los niveles de excitación es-
tán cercanos al fundamental.

El grado de ensanchamiento por autoabsorción varía -
con el tipo de ensanchamiento de la línea como se muestra
en la Fig. 3-5 para casos extremos (perfil gaussiano y per-
fil lorentziano).

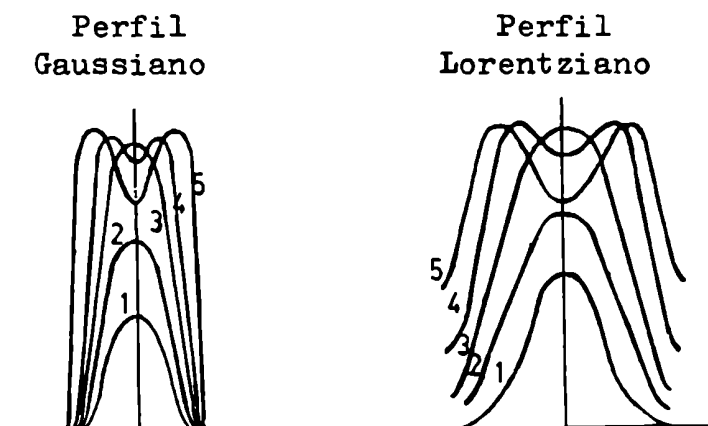


Fig. 3-5: Efecto de la autoabsorción
sobre el perfil de una línea (se in-
crementa de 1 a 5).

Se considera una fuente en la cual la concentración atómica absorbente está uniformemente distribuida pero la de los átomos emisores disminuye linealmente a cero entre el centro y el borde de la fuente.

El incremento relativo en el ancho de la línea es generalmente mayor para perfiles ensanchados por colisiones que para los perfiles ensanchados por efecto Doppler.

Si la autoabsorción es muy significativa, el perfil presenta un mínimo en el centro por autoinversión.

El ancho medio de la línea, afectada por autoabsorción, sólo es posible calcularlo para un dado nivel de absorción y para un modelo específico de la distribución atómica en la fuente, considerando el efecto de la absorción sobre la intensidad en cada punto del perfil de la línea (14 d).

3.1.8.- Combinación de perfiles de líneas gaussianas y lorentzianas: El perfil de una línea de emisión proveniente de una fuente espectral o el de absorción en una cubeta atómica resulta de una combinación de los factores de ensanchamiento antes mencionados.

Cuando una línea se ensancha por vía colisional, se representa por una función lorentziana del tipo:

$$f_i(x) = \frac{C}{(1 + x^2/\beta_i^2)} \quad (3.25)$$

De x : es una variable definida en función de $(\lambda - \lambda_0)$.

C y β_i : son constantes.

Si se tienen dos funciones lorentzianas f_1 y f_2 , la función lorentziana resultante tendrá la constante β :

$$\beta = \beta_1 + \beta_2 \quad (3.26)$$

Así, la combinación de ensanchamientos colisionales y natural, es también lorentziana con una constante de amortiguamiento, a :

$$a = a_N + a_C \quad (3.27)$$

siendo generalmente $a_N \ll a_C$.

Una línea con ensanchamiento Doppler se representa por:

$$g_j(x) = \frac{C e^{-x^2}}{\beta_j^2} \quad (3.28)$$

donde C y β_j : son constantes.

Si g_1 y g_2 son funciones gaussianas, la combinación de ambas es una nueva gaussiana, cuya constante, β , guarda la relación:

$$\beta^2 = (\beta_1)^2 + (\beta_2)^2 \quad (3.29)$$

Sin embargo, cuando se combina una función lorentziana con una gaussiana, la función resultante es conocida como una función Voigt, de la forma:

$$F(x) = \frac{C (e^{-x^2}/\beta_j^2)}{(1 + x^2/\beta_1^2)} \quad (3.30)$$

Así, cualquier perfil de línea simétrico puede representarse por una función Voigt y la combinación de dos funciones de este tipo también es una función Voigt.

Tanto β_i como β_j son equivalentes a los anchos medios para los perfiles particulares y se suman independientemente para dar dos parámetros $\Delta\lambda_D$ y $\Delta\lambda_C$ los cuales definen el perfil de Voigt para la línea real.

El ancho medio total del perfil de Voigt puede obtenerse evaluando la integral de la función $F(x)$, sin tener en cuenta el desplazamiento colisional $\Delta\lambda_d$ y la estructura hiperfina (54). Por ejemplo, los perfiles de absorción calculado y medido para la línea de calcio a 422,673 nm en llama oxígeno-hidrógeno obtenidos por Yasuda (62) muestra un ancho medio de 0,004 nm.

Parsons y col. (58) calculan el ancho de banda de intensidad media total, en unidades de longitudes de onda, para 136 líneas de 60 elementos en forma aproximada, relacionando los factores de ensanchamiento de mayor importancia considerados anteriormente, por la expresión:

$$\Delta\lambda_T = [(\Delta\lambda_D)^2 + (\Delta\lambda_L)^2]^{1/2} \quad (3.31)$$

En general, el ámbito de los anchos medios totales estimados, están entre 0,0006 nm a 0,0225 nm.

Fassel y col. (51) observan que en la ecuación 5 del trabajo de Parsons y col. (58) para el cálculo de $\Delta\lambda_L$ (derivada de la ecuación 4 de la misma publicación) presenta un grave error, puesto que existe una diferencia de 16 ordenes de magnitud en el factor constante, siendo de $3,55 \cdot 10^{-9}$ en lugar del valor $3,50 \cdot 10^7$ informado. De todos modos, hay una correlación acentable entre los valores máximos calculados por Parsons y col. y los medidos por Yasuda (62) para el calcio como así también con los resultados experimentales de Sobolev (63) para sodio a 589 nm (0,0091 nm) y litio a 670,8 nm (0,013 nm).

En general, los anchos medios totales calculados presentan cierto grado de incertidumbre, como consecuencia de la falta de datos precisos sobre las secciones transversales colisionales y la composición de los gases de la llama.

3.2.- Proximidad de las líneas de emisión y absorción

Cuando una línea de emisión de la fuente espectral se encuentra próxima a una línea de absorción proveniente de la cubeta atómica, pueden presentarse varias posibilidades que están representadas en la Fig. 3-6.

La forma exacta de las líneas de emisión y absorción, como así también el ancho total de ambas para la cual se produzca absorción significativa, es difícil de calcular como consecuencia de los distintos factores de ensanchamiento mencionados en 3.1.-

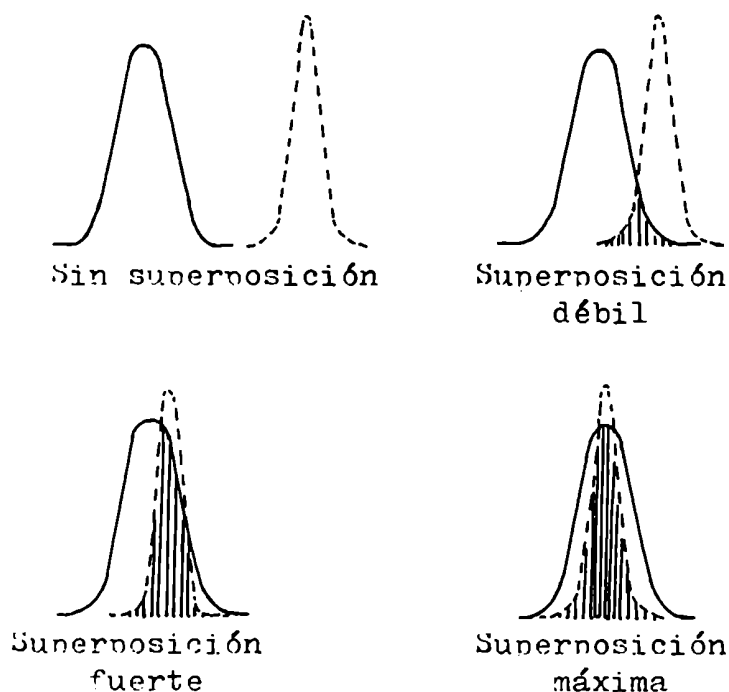


Fig. 3-6: Distintos grados de solapamiento entre línea de emisión (—) absorción(---)

Varios investigadores han encontrado (62,63) que la absorción tiene lugar aún a anchos mayores que el intervalo de longitudes de onda representados por los anchos medios totales de los pares de líneas de emisión-absorción. Frank y col. (64) encuentran apreciable absorción entre la línea de emisión de hierro a 327,445 nm y la línea de absorción resonante de cobre a 327,396 nm ($\Delta\lambda = 0,049$ nm). Norris y West (65) observan superposición espectral entre la línea de hierro 338,241 nm y plata 338,289 nm ($\Delta\lambda = 0,048$ nm) y entre la línea de emisión de antimonio 231,147 nm con la de absorción de níquel 231,095 nm ($\Delta\lambda = 0,052$ nm).

En consecuencia, podría esperarse superposición espectral a $\Delta\lambda$ muy próximos. Norris y West (65) informan casos, en que, siendo $\Delta\lambda < 0,01$ nm, no ocurre absorción, v.g. cuando se utiliza la línea de platino a 271,904 nm o la de galio a 287,424 nm en la que el hierro actúa de analito. Estos autores sugieren que los anchos de las líneas de absorción y emisión de distintos elementos varían considerablemente y son frecuentemente más anchos que los generalmente supuestos.

En la Tabla 3-2 se indican los $\Delta\lambda$ entre las líneas que pueden superponerse espectralmente con algunas líneas de absorción atómica analíticamente importantes para 57 elementos.

TABLA 3-2

Solanamientos espectrales entre líneas de emisión y de absorción

Línea de análisis (nm)	Línea interferente (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Referencia
Ag 328,068	Zr 327,926	0,142	66
	Rh 328,060	0,008	26
338,289	Fe 338,241	0,048	64,65
Al 308,216	V 308,211	0,005	26
396,153	Fe 396,114	0,039	64,65
	Zr 396,159	0,006	66
As 193,76	Ne 193,89	0,13	30
Au 242,795	Co 242,493	0,302	67
	Sr 242,810	0,005	26
B 249,773	Ge 249,796	0,023	26
Ba 553,555	Fe 553,541	0,014	64
Bi 202,121	Au 202,138	0,017	26
206,170	I 206,163	0,007	68,69
Ca 422,673	Ge 422,657	0,016	70,71
Cd 228,802	Co 228,781	0,021	72
	As 228,812	0,010	73,74
	Ni 228,839	0,037	72
Co 227,449	Re 227,462	0,013	26
241,162	Pb 241,173	0,011	65
242,493	Os 242,497	0,004	26
252,136	W 252,132	0,004	26
	In 252,137	0,001	26
253,649	Hg 253,652	0,003	75
346,580	Fe 346,586	0,006	26
350,228	Rh 350,252	0,024	26
351,348	Ir 351,364	0,016	26
Cr 290,906	Os 290,906	0,000	76
359,349	Hg 359,348	0,001	65,77
	Ne 359,353	0,004	78,79

Línea de análisis (nm)	Línea interferente (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Referencia
Cu 213,853	Zn 213,856	0,003	46,72
216,509	Pt 216,517	0,008	26
	Pb 216,999	0,490	80
217,894	Sb 217,919	0,025	65
324,754	Fe 324,728	0,026	64,65
	Eu 324,753	0,001	51
327,396	Fe 327,445	0,051	64
Dy 421,172	Se 421,183	0,011	81
	Gd 421,202	0,030	81
Er 400,797	Fe 400,727	0,070	81
	Na 400,743	0,054	81
	Se 400,790	0,007	81
	Se 400,830	0,033	81
	Pr 400,871	0,074	81
Eu 324,753	Cu 324,754	0,001	51
Fe 213,859	Zn 213,856	0,003	82
248,327	Hg 248,272	0,055	77
	Sn 248,339	0,012	26
271,903	Pt 271,904	0,001	26
302,064	Zr 302,047	0,017	66
	Cr 302,064	0,000	83
Ga 287,424	Fe 287,417	0,007	64,65
294,418	W 294,440	0,022	26
403,298	Mn 403,307	0,009	84
Ge 265,157	Fe 265,171	0,014	64
Hf 295,068	Nb 295,088	0,020	26
302,053	Fe 302,064	0,011	26
Hg 253,652	Co 253,649	0,003	26
	Fe 253,682	0,030	64
In 303,936	Ge 303,906	0,030	26
	Fe 303,932	0,004	64
Ir 208,882	B 208,884	0,002	26
248,118	W 248,144	0,026	26
K 261,41	Pb 261,418	0,008	85
La 370,454	V 370,470	0,016	26
Li 323,261	Sb 323,252	0,011	65
Lu 335,956	Ne 336,063	0,107	26

Línea de análisis (nm)	Línea in- terferente (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Referencia	
Mg 285,213	Fe 285,213	0,000	64,83	
	Tb 285,214	0,001	76	
	Hg 285,242	0,029	64,65,77	
Mn 279,482	Fe 279,470	0,012	64	
	279,501	0,019	83	
403,075	Zr 402,968	0,107	66	
	Ga 403,298	0,009	74,84,86	
Mo 379,825	Nb 379,812	0,013	26	
	386,411	Fe 386,374	0,037	64
	Zr 386,434	0,023	87	
Na 330,232/ 299	Zn 330,259/ 294	0,027 0,005	88	
	Nd 492,453	Pr 492,459	0,006	81
Ni 231,095	Sb 231,147	0,052	65	
	352,454	Fe 352,424	0,030	64
Os 247,684	Ni 247,687	0,003	26	
	264,411	Ti 264,426	0,015	26
	271,464	Ta 271,467	0,003	26
	285,076	Ta 285,098	0,022	26
	290,906	Cr 290,906	0,000	76
	301,804	Hf 301,831	0,027	26
	P 178,29	I 178,276	0,014	14 b
Pb 216,999	Sb 217,023	0,024	89,90	
	Ar 217,14	0,141	14 b	
	261,365	W 261,382	0,017	26
261,418	Fe 261,449	0,031	64	
Pd 247,643	Pb 247,638	0,005	65,91	
	340,458	Cd 340,365	0,093	77
	Zr 340,483	0,025	77	
363,470	Ru 363,493	0,023	26	
Pr 492,459	Nd 492,453	0,006	81,92	
Pt 227,438	Co 227,449	0,011	26	
	271,904	Fe 271,903	0,001	51
Rb 420,185	Zr 420,146	0,039	87	
Re 346,047	Fe 345,992	0,055	64	
	Ne 346,053	0,006	93	
Rh 350,252	Co 350,262	0,010	26	

Línea de análisis (nm)	Línea interferente (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Referencia
Rb 420,185	Zr 420,146	0,039	87
Sb 217,023	Pb 216,999	0,024	26,94,95
231,147	Ni 231,097	0,050	26,94,95
	Fe 231,122	0,025	64
	231,129	0,018	64
	231,203	0,056	64
Sc 298,075	Hf 298,081	0,006	26
298,895	Ru 298,895	0,000	26
393,338	Ca 393,366	0,028	26
Se 196,026	Fe 196,013	0,013	96,97,98
Si 250,090	V 250,691	0,001	26,99
252,411	Fe 252,429	0,018	26
Sn 226,891	Al 226,910	0,019	26
266,124	Ta 266,134	0,010	26
270,651	Sc 270,677	0,026	26
303,412	Fe 303,454	0,042	64
Sr 421,552	Rb 421,556	0,004	26
460,733	Fe 460,765	0,032	64,65
Ta 263,690	Os 263,713	0,023	26
266,189	Ir 266,198	0,009	26
269,131	Ge 269,134	0,003	26
Tb 285,214	Mg 285,213	0,001	76
Ti 264,664	Pt 264,689	0,025	26
Tl 291,832	Hf 291,858	0,026	26
377,572	Ni 377,557	0,015	26
	Hg 377,626	0,054	77
V 250,690	Si 250,690	0,000	51
252,622	Ta 252,635	0,013	26
308,211	Al 308,215	0,004	51
318,540	Fe 318,490	0,050	64
W 265,654	Ta 265,661	0,007	26
271,890	Fe 271,903	0,013	26
Yb 346,436	Ne 346,434	0,002	87
Zn 213,856	Fe 213,859	0,003	72,82,83
Zr 301,175	Ni 301,200	0,025	26
351,960	Ne 352,047	0,087	26
360,119	Ne 360,017	0,102	26
386,387	Mo 386,411	0,024	26
396,826	Ca 396,847	0,021	26

CAPITULO 4

APLICACIONES ANALITICAS UTILIZANDO SOLAPAMIENTOS ESPECTRALES

El solapamiento espectral de líneas frecuentemente es una fuente importante de interferencias en espectrometría de absorción atómica. Sin embargo, si una línea espectral está suficientemente cercana a la línea de interés, la llamada "línea interferente" puede ser utilizada como la línea analítica.

Algunos investigadores utilizan el solapamiento con la finalidad de:

1.- Valorar elementos en altas concentraciones

Manning (78) sugiere el empleo de la línea de neón a 359,353 nm para valorar cromo. Utiliza una lámpara de cátodo hueco de aluminio, conteniendo neón como gas de relleno, aunque puede extenderse a cualquier fuente rellena con neón, siempre que no esté interferida por otra línea de emisión próxima a la de interés. El ámbito útil de trabajo es de 10 - 300 mg/L operando a la longitud de onda de máxima emisión para neón, con un ancho de ranura de 0,2 nm y a una relación de aire-acetileno óptima para el cromo. La sensibilidad característica calculada por Norris y West (65) en base a los datos obtenidos por Manning es de 15 mg/L. Este autor considera que podría

ser conveniente aplicarlo a la valoración de cromo en ciertas aleaciones y a baños de cromado.

Thompson (70) establece que para la determinación de calcio en altas concentraciones, el empleo de la línea resonante principal de calcio a 422,673 nm presenta el inconveniente de su alta sensibilidad (ca. 0,1 mg/L). Si bien la rotación del mechero reduce la sensibilidad de 10 a 20 veces, no pueden medirse soluciones conteniendo concentraciones mayores que 100 - 200 mg/L, requiriéndose efectuar diluciones antes de la nebulización. Por otra parte, la línea resonante de calcio a 239,856 nm que posee una sensibilidad de 10 mg/L, es débilmente emitida por la mayoría de las lámparas de cátodo hueco, dando lugar a una baja relación señal a ruido. Mediante el empleo de una lámpara de descarga sin electrodo de germanio (no contaminada con calcio) la emisión de la línea no resonante de germanio a 422,657 nm permite obtener curvas de calibración casi lineales hasta 1500 mg Ca/L con llama de aire-acetileno y hasta 1000 mg Ca/L con óxido nitroso-acetileno, estando ambas en condiciones reductoras.

La sensibilidad característica es de 8,3 y 6,0 mg Ca/L respectivamente, en presencia de 5000 mg K/L como supresor de ionización.

La absorbancia para el calcio resultó independiente de la potencia de la fuente de germanio entre 20 a 50 W, por lo cual el ancho total del perfil de la línea de absorción

de calcio es mucho mayor que el de emisión de germanio. Además, la absorbancia fue casi independiente del ancho de banda espectral del monocromador entre 0,18 - 1,2 nm. Dado que la línea de germanio es muy intensa, se requiere una baja ganancia del fotomultiplicador, minimizando de este modo el ruido provocado por la emisión térmica del calcio a 422,657 nm.

Maruta y Sudoh (71) utilizan la superposición espectral de germanio antes mencionada para la determinación de calcio en siete cementos Portland, usando una lámpara de cátodo hueco de germanio operada a 16 mA. Obtienen una curva de calibración en el ámbito de 50 - 600 mg Ca/L. La sensibilidad característica alcanzada en llama de aire-acetileno es de 11 mg/L. Hallan que a la longitud de onda de trabajo, una solución de 2000 mg Ge/L no absorbe. Los resultados encontrados por absorción atómica para las muestras de cemento concuerdan satisfactoriamente con los obtenidos por un método volumétrico, cuyos autores no especifican.

Norris y West (65) utilizan el solapamiento espectral de la línea no resonante de Sb 217,023 nm con la línea de absorción de Pb 216,999 nm para su determinación, obteniendo una curva de calibración lineal hasta 1500 mg/L (en aire acetileno). La sensibilidad característica alcanzada con llama de aire-acetileno es de 5 mg/L y de 2,5 mg/L en aire hidrógeno. Operando con esta llama y con una lámpara de cá

todo hueco de plomo se logra una sensibilidad de 0,05 mg/L. En ambos casos una solución de 5000 mg Sb/L no absorbe radiación. Aplicaron este procedimiento, empleando una llama de aire-acetileno para la valoración de plomo en dos aleaciones de cobre cuyos valores certificados BCS son: 9,25 y 3,40 % Pb y los valores medios obtenidos en base a once determinaciones son: 9,23 y 3,35 % Pb.

2.- Valorar varios analitos con una única fuente monoelemento

Frank y col. (64) emplean una lámpara de cátodo hueco de hierro para la valoración de cobre, magnesio, níquel y manganeso en llama de oxígeno-acetileno. Obtienen los perfiles de emisión del hierro en la región de las longitudes de onda de interés, en ausencia y en presencia de 100 mg/L de cada analito.

La sensibilidad (definida como dos veces la fluctuación del fondo) es de 0,80; 1,10; 10,0 y 0,04 mg/L para Cu (324,7 nm); Cu (327,4 nm); Mg (285,2 nm); Ni (352,4 nm)

En (279,5 nm), respectivamente. Aunque las líneas de hierro y magnesio son casi coincidentes, el ancho apreciable de la línea de hierro reduce la efectividad de absorción del magnesio debido a que la disminución de la señal emitida por la fuente es pequeña. Estos autores sugieren que con dicha fuente espectral podrían valorarse otros trece elementos a las longitudes de onda indicadas en la Tabla 3-2 (64).

García Vior y Possidoni de Albinati (66) utilizan una lámpara de cátodo hueco de zirconio para valorar plata, hierro, aluminio y manganeso. En el caso de Ag, se usa la línea de Zr (II) 327,926 nm; para Fe, Zr (II) - 302,047 nm; Al con Zr (II) 396,159 nm y Mn con Zr (II) 402,968 nm. La sensibilidad característica lograda es de 0,34; 0,24; 0,06 y 0,13 mg/L para Ag, Fe, Al y Mn, respectivamente y los límites de detección obtenidos (señal/ruido-2) para estos elementos es de 1,10; 2,50; 0,50 y 0,50 mg/L. Dado que las soluciones de plata, hierro y manganeso fueron nebulizadas en llama de aire-acetileno y las de aluminio en óxido nitroso-acetileno, la presencia de zirconio en la matriz no interfiere en la valoración de aluminio aún a 500 mg Zr/L, que fue la máxima concentración ensayada. Para los elementos que se valoran con aire-acetileno, el zirconio no absorbe radiación, ya que a la temperatura de trabajo, éste se encuentra como óxido.

3.- Determinar elementos poco frecuentes

Fassel y col. (51) al realizar un estudio de las interferencias espectrales en absorción atómica, hallan que la línea de Cu (I) 324,754 nm permite ser utilizada para valorar euronio en el ámbito de 50 - 1000 mg/L y la sensibilidad característica calculada por Norris y West (65) es de 75 mg/L/LA.

Estos autores indican que el grado de solapamiento es una función directa de la separación de las longitu

des de onda. Aunque la proximidad de las líneas de emisión-absorción es una condición necesaria, el perfil global de ambas líneas, la fuerza del oscilador de la línea de absorción en la cubeta y el contenido real de átomos capaces de absorber, ejercen también una fuerte influencia sobre la magnitud de la superposición.

Por otra parte, con la fuente de hierro a 271,903 nm pueden valorar platino (51) con una sensibilidad de 40 mg/L/1\%A (65).

Lovett y Parsons (93) investigan el uso de la línea de neón 346,053 nm proveniente de una lámpara de cátodo hueco de molibdeno para el análisis de renio, el cual absorbe a 346,046 nm entre 50 y 500 mg/L con un límite de detección ($S/R_{\text{rms}}=1$) (100 a) de 11 mg/L a un nivel de confianza del 95% con siete determinaciones.

Si bien puede emplearse cualquier fuente que posea neón como gas de relleno, la señal obtenida dependerá de las características de dichas fuentes y por lo tanto las condiciones operativas podrán diferir en cada caso particular.

Lovett y col. (26) estudian la influencia de concentraciones crecientes de indio, entre 100 y 900 mg/L, sobre una solución de cobalto de 21,4 mg/L a la longitud de onda de cobalto a 252,136 nm.

Norris y West (65) determinan que la sensibilidad alcanzada para galio es de 25 mg/L/1\%A a 403,298 nm con la radiación de una lámpara de manganeso a 403,307 nm, mientras que con el uso de la línea de hierro a 287,417 nm,

sugerida por Frank y col. (64), es de 250 mg/l/1%A para la línea de absorción de galio a 287,424 nm.

Estos autores hallan una sensibilidad de 3,5 mg Pd/L en llama de aire-acetileno y aire-hidrógeno por el solapamiento entre la línea de emisión de plomo a 247,638 nm con la de absorción de paladio a 247,643 nm. La curva analítica es lineal entre 5 y 1500 mg Pd/L.

Zorov y col. (91) valoran paladio con dicha línea de plomo en el ámbito de 4 - 100 mg Pd/L y en presencia de ácido acético o ter-butanol, siendo el límite de detección de 1,4 mg Pd/L.

García Vior (87) valora yterbio utilizando lámparas de cátodo hueco de lantano, escandio, ytrio y zirconio que contienen neón como gas de relleno. La línea de Ne (I) a 346,434 nm se superpone significativamente con la segunda línea sensible de yterbio (346,436 nm).

El ámbito de concentración útil y la sensibilidad lograda con estas lámparas fueron similares, obteniendo respuesta lineal hasta 100 mg Yb/L, que fue la máxima concentración ensayada y la sensibilidad en solución acuosa es de 0,6 mg Yb/l/1%A, operando con expansión de escala x10. Estudia, además, la influencia de solventes miscibles en agua, hallando que el sistema con 80% (v/v) de metanol es el que permite alcanzar mayor sensibilidad, siendo la concentración característica de 0,4 mg Yb/L/1%A, operando con expansión de escala x10. La presencia de disprosio, samario y gadolinio en concentraciones de 40 mg/L como así también a un nivel de 100 mg/L de escandio, ytrio y

lantano no modifican significativamente la absorción de una solución metanólica 80% (v/v) de 10 mg Yb/L.

4.- Predecir y corroborar mediciones de datos espectrales atómicos

Lovett y Parsons (101) proponen un modelo matemático que describe la superposición espectral. Este modelo hace uso de la estructura hiperfina de las transiciones, de la temperatura de la fuente de emisión y de la cubeta atómica, de la separación de longitudes de onda entre los centros de las dos líneas y de los ensanchamientos de éstas, acoplado con mediciones de absorbancias relativas en situaciones de superposición y no superposición.

Conociendo estos parámetros y en particular el de estructura hiperfina, el modelo puede utilizarse para determinar los valores de las constantes de amortiguamiento (parámetro a) para ambas transiciones del solapamiento. Es aplicado para el par galio-manganeso en la región espectral de 403 nm, obteniendo $a_{Mn} = 0,7$ y $a_{Ga} = 1,2$.

Además, predicen los perfiles de emisión y absorción para dichos elementos en llama de óxido nitroso-acetileno. Los valores hallados están de acuerdo con los obtenidos interferométricamente por Wagenaar y de Galan (102). Para la superposición Co 252,136 nm con In 252,137 nm, si bien el modelo permite inferir los perfiles de las líneas y la asignación de las longitudes de onda de superposición de las transiciones, los datos de que se disponen son insuficientes para corroborar acerca de la forma y posición de dichas líneas.

P A R T E

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

CAPITULO 5

SOLAPAMIENTOS ESPECTRALES DE POTENCIAL UTILIDAD ANALITICA EN ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Introducción

Cuando la línea de emisión de un elemento se encuentra próxima con una línea de absorción de otro diferente, dicho elemento podrá absorber parte de la radiación incidente. Sin embargo, son varios los factores que están en juego, muchos de ellos difíciles de ser medidos en forma aislada, para inferir la eficiencia de la absorción.

Por tal motivo, dado lo arriesgado de una predicción en la magnitud de la absorción, se requiere que ésta sea evaluada experimentalmente para asegurar que la superposición espectral sea analíticamente utilizable.

Aparatos y reactivos

Se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron, modelo AA5R. Sus características están indicadas en la Tabla 5-1.

Algunas lámparas de cátodo hueco utilizadas para el estudio de solapamientos espectrales y que se emplearon en el presente capítulo se mencionan en la Tabla 5-2.

utilizaron soluciones patrón de 1000 mg/L en los

TABLA 5-1

CARACTERISTICAS DEL ESPECTROPOTOMETRO VARIAN TECHTRON

a) Espectrómetro	
tipo	a red de difracción 638 líneas/mm
montaje	Ebert
ámbito de longitud de onda	186-1000 nm
ancho de banda espectral	0,033-1,0 nm variable
haz	simple
canal	simple
b) Mechero atomizador	
tipo	premezcla
gases combustibles	acetileno (C_2H_2)
gases comburentes	aire u óxido nitroso (N_2O)
mechero Techtron 5238 aire- C_2H_2 ó aire- H_2	102 mm x 0,508 mm
mechero AB 50, 5186 $N_2O-C_2H_2$ ó aire- C_2H_2	60,3 mm x 0,457 mm
mechero tipo Meker desplazamientos	14,0 mm de diámetro con 19 agujeros vertical, horizontal y rotacional
c) Fuentes	
tipo	lámpara de cátodo hueco
montaje	4 lámparas
estabilización de la fuente	corriente estabilizada
ámbito de corriente	1 - 30 mA
modulación	a 285 Hz
d) Detección	
detector	tubo fotomultiplicador HTV (Hamamatsu TV Co. Ltd) tipo R 213 sensible en región 190-800 nm
amplificación	sintonizada a corriente alterna
presentación de datos	medidor de aguja, digital, registrador e impresor
modo	± T lineal, A lineal con interruptor logarítmico
selección	normal, "autoset", alta ganancia
expansión de escala	x1 - x10 variable
e) Otros componentes	
ajuste de longitud de onda	manual y automático
modulador de emisión	"chopper" eléctrico
barrido de longitud de onda Varian Techtron modelo 70	0,4; 1; 4; 10; 40 y 100 nm/min.
registrador Varian Aerograph modelo G-1000	

TABLA 5-2

CARACTERISTICAS DE LAMPARAS DE CATODO HILCO

Cátodo	Gan de relleno	Intensidad máxima (mA)	Marcas	Tipo-serie
Ag	Ne	15	Varian-Techtron	3K 1410
Bi	Ne	20	Varian-Techtron	EC 962
Ca	Ne	20	Varian-Techtron	DT 354
Cd	Ne	12	Beckman	180020/604
Cr	Ar	10	Cathodeon	3UAX 9841
Cu	Ne	15	Varian-Techtron	EO 831
Hg	Ne	6	Instrumentation Laboratory	62847
La	Ne	25	Varian-Techtron	DU 174
Mo	Ne	25	Varian-Techtron	EK 153
Ni	Ne	25	Varian-Techtron	5N 860
Pb	Ne	6	Westinghouse	WL 22927 A
Rh	Ne	15	Instrumentation Laboratory	62997
Sc	Ne	25	Varian-Techtron	DI 995
Y	Ne	25	Varian-Techtron	EB 783
Zn	Ne	20	Instrumentation Laboratory	62811
Zr	Ne	25	Atomic Spectral Lamp	CK 243

analitos ensayados, partiendo de drogas de calidad p.a. y agua bidestilada sobre cuarzo en un bidestilador marca - Heraus.

Metodología

Se considera conveniente indicar la metodología para establecer el grado de solapamiento:

Se emplean las longitudes de onda de las líneas sensibles por absorción atómica, informadas en la literatura (14 b, 103-109).

Con las lámparas de cátodo hueco que se disponen, se seleccionan aquellas líneas de emisión (indicadas en las Tablas de líneas espectrales (110-112)) provenientes de cada fuente (material catódico y/o gases de relleno) que se hallan separadas en un $\Delta\lambda \leq 0,1$ nm de la de absorción del analito.

Con soluciones de 1000 mg/L en el analito se seleccionan aquellas líneas de emisión con las cuales se obtenga absorción cuya relación señal a ruido resulte mayor de 2.

En la Tabla 5-3 se indican las líneas de emisión de las lámparas de cátodo hueco ensayadas y que con un ancho de banda espectral de 0,165 nm ocurre absorción por diferentes elementos.

Para caracterizar qué líneas de la fuente son absorbidas por un dado elemento, se obtiene el espectro de

TABLA 5-3

Líneas potencialmente útiles para la valoración
de analitos por superposición espectral

Analito	λ analito (nm)	Fuente	λ de emisión (nm)	
Ba	350,11	Ni	350,09	
		Ne	350,12	
	455,40	Ni	227,73 (2° orden)	
		Rh	276,77 (2° orden)	
	553,55	Rh	553,50	
		La	553,57	
		Ni	553,59	
Bi	306,77	La	553,64	
		Rh	306,73	
Ca	393,37	Ag	393,36	
		As	211,30 (2° orden)	
	422,67	Ni	211,34 (2° orden)	
		As	422,59	
		Y	422,67	
		Zr	422,77	
	Cd	326,11	Pb	326,1
			Ne	359,36 (°)
	Cr	359,35	Ne	427,47 (°)
			Cu	427,51 (°)
427,48		Ne	427,56 (°)	
		La	427,56 (°)	
428,97		Cd	214,44 (°) (2° orden)	
		Mo	428,94 (°)	
		Mo	428,02 (°)	
		Ne	429,04 (°)	

Analito	λ analito (nm)	Fuente	λ de emisión (nm)
Cr	520,45	Ne	520,39 (°)
		La	520,42 (°)
Co	520,84	Ne	520,89 (°)
	240,73	Rh	240,79
	341,26	Rh	341,23
		Y	341,25
Cu	202,43	Zn	202,47
	219,96	Rh	219,99
	242,91	Zn	242,89
	249,21	Zn	249,15
	324,75	Ag	324,76
		Mo	324,76
		Ne	324,82
		Ni	324,85
		Sc	327,36
		Ca	327,46
		Mo	327,46
Cs	455,54	Ne	455,48 (°)
		Ne	455,54 (°)
		Cu	455,59 (°)
		Mo	455,60 (°)
Dy	396,84	Mo	396,80
Er	397,30	Mo	397,30
	419,07	Ar	419,07
Eu	412,97	Ar	412,97
	462,72	Ar	462,68
	466,19	Mo	466,19
Fe	296,69	Mo	296,70
	344,06	Ne	343,90
		Mo	344,14
	371,99	Mo	371,96
		Mo	371,97
		Mo	372,03
		Mo	385,88
Ga	385,99	Mo	385,88
	294,42	Ni	294,39
	403,30	Ar	403,30
		Mn	403,31
		Ar	403,38

Analito	λ analito (nm)	Fuente	λ de emisión (nm)
Gd	378,31	Ni	378,35
	405,82	Zn	405,77
	407,87	La	407,92
Ho	410,38 412,72 416,30 425,44	Bi	407,92
		Ar	410,39
		Cr	412,73
		Cr	416,36
In	256,02 303,94	Ar	425,49
		Ni	256,03
	325,61	Ne	303,97
		Mo	303,98
		Ne	325,54
		Mo	325,62
		Mo	410,21
		Ar	451,07
	410,18 451,13	Ne	451,13
		Ne	451,14
		Ne	451,15
		Mo	451,21
Mo		404,33 (°)	
Mo		404,37 (°)	
Cu		404,35 (°)	
Zr		404,36 (°)	
766,49	Cu	404,37 (°)	
	Sc	404,38 (°)	
Li	670,78	Mo	383,21 (°)
			(2° orden)
		Ne	335,36 (°)
Lu	327,90 328,17		(2° orden)
		Ti	335,46 (°)
Mn	279,48 279,83		(2° orden)
		Mo	327,94
		Ar	328,17
		Mo	279,40
		Ne	279,51
		Mo	279,79
		Ni	279,86

Analito	λ analito (nm)	Fuente	λ de emisión (nm)
Mn	279,83	Bi	279,87
		Rh	279,87
	280,11	Zn	280,09
		Mo	280,16
Mo	403,05	Ca	403,03
	252,48	Ni	252,42
	317,03	Ca	316,99
	386,41	Bi	386,39
Na		La	386,45
	330,23/	Mo	330,17 (°)
	330,29	Mo	330,31 (°)
		La	330,31 (°)
		Mo	330,33 (°)
		Mo	330,35 (°)
Nd	588,99	Mo	589,00
	463,42	Ne	463,47
	468,34	Ne	468,38
	470,70	Mo	470,73
	471,90	Ne	471,94
	488,38	Ar	488,39
	494,48	Ar	494,48
Ni		Ne	494,50
	229,00	Rh	229,00
	341,35	Ne	341,31
		Cu	341,33
		Mo	341,34
	352,45	Mo	352,42
Pb		Mo	352,46
		Mo	352,50
	217,00	Cu	216,95
	261,42	Ne	261,36
		Zn	261,43
Pr	283,31	Ne	283,29
		Zn	283,30
	405,78	Zn	405,77
	504,55	Ne	504,58

Analito	λ analito (nm)	Fuente	λ de emisión (nm)
Pr	505,34	Ne	505,29
		Ar	505,42
Rb	420,19	Mo	420,12 (°)
		Mo	420,13 (°)
		Zr	420,15 (°)
		Ni	420,17 (°)
		Mo	420,22 (°)
	780,02	Cu	260,03 (°)
			(3° orden)
		Zr	390,05 (°)
			(2° orden)
		Zn	779,94 (°)
	794,76	Zr	397,34 (°)
			(2° orden)
		Zr	397,35 (°)
			(2° orden)
		Ni	397,36 (°)
			(2° orden)
		Mo	397,38 (°)
			(2° orden)
		Mo	397,39 (°)
			(2° orden)
Sm	458,16	Ne	458,20
	476,03	Mo	476,02
	488,38	Ar	448,39
	511,72	Ne	511,70
	534,13	Ne	534,11
Sr	407,73	La	407,73
		Hg	407,78
	460,73	Ni	230,30
			(2° orden)
		Cu	230,31
			(2° orden)
		Ni	460,62
		As	460,75
	689,26	Ni	344,63
			(2° orden)

Analito	λ analito (nm)	Fuente	λ de emisión (nm)
Tb	431,88	Ne	431,88
Tl	276,79	Mo	276,67
		Ag	276,75
		Rh	276,77
		Ni	377,56
Tm	374,41	Cr	374,45
		Cr	410,60
		Cr	436,00
Yb	346,44	Ar	346,41
		Ne	346,43
Zn	213,96	Cu	213,85

(°) Líneas de emisión utilizadas en este trabajo para la valoración de los analitos (Capítulos 6 y 7).

emisión de la fuente en presencia y en ausencia del analito en la cubeta atómica, utilizando las condiciones de llama apropiadas.

Se opera a distintos anchos de ranura del monocromador con la finalidad de confirmar la presencia de posibles líneas de emisión presentes en la región espectral de interés como así también para estimar el ancho de ranura de trabajo.

Se trata de caracterizar a la línea que es parcial o totalmente absorbida por el analito, determinando si dicha línea corresponde al elemento propio del cátodo, a sus contaminantes, al gas de relleno o a la resultante de ellas.

En primer lugar se debe verificar que la fuente en estudio no posea al analito de interés. Para ello, el espectro de emisión de sus líneas más intensas deben estar ausentes. En caso de dudas, para definir su ausencia se investigan otras regiones espectrales donde las líneas del analito estén alejadas de las del gas de relleno y de las del elemento catódico.

Dado que pueden existir otros contaminantes aún desconocidos, es necesario buscar la presencia de múltiplos del analito, en caso que los tuviese y puedan ser resueltos. Puede resultar de gran ayuda el empleo de los órdenes superiores de la red dado que, a pesar de tener una menor intensidad de emisión, puede lograrse una definición

mejor de las líneas.

Para investigar si se trata del gas de relleno, se utilizan fuentes de distinto material catódico, conteniendo el mismo gas de relleno y que la fracción absorbida de los espectros de emisión resulten similares. Cuando se emplean lámparas con distintos gases de relleno (en los que se verificó la ausencia del analito), no deberán presentar emisión, o bien, dicha emisión no ser absorbida o producir un perfil diferente.

La comprobación de que la emisión no es atribuida a ordenes superiores de la red del material catódico o del gas de relleno se realiza interponiendo entre la fuente de excitación y el monocromador filtros de corte que absorban radiación a longitudes de onda inferiores a la de interés. Si en estas condiciones aún persiste la señal, ésta puede deberse a contaminantes y/o a una línea del material catódico.

En caso de tratarse de un elemento contaminante, su presencia puede confirmarse por medio de las líneas de mayor probabilidad de transición, las cuales guardarán una relación análoga a las que presente la fuente propia conteniendo el mismo gas de relleno. Además, esta lámpara conducirá a un perfil de emisión, con y sin analito, similar al de la fuente seleccionada que posea a dicho contaminante.

Si la línea de interés puede deberse al elemento propio del cátodo, una vez verificado que esa línea no es debida a contaminantes, gas de relleno, ni a órdenes superiores de ellos o al analito, se corrobora mediante la utilización de distintas fuentes espectrales conteniendo todas ellas el mismo elemento catódico y en caso de ser posible, obtener además el espectro de emisión en la región espectral en estudio con una solución de concentración adecuada de ese elemento. En estos casos, la longitud de onda de máxima emisión deberán ser coincidentes.

Cuando el perfil de emisión se debe a una envolvente de líneas, evidentemente la complejidad para dilucidar los componentes de dicho perfil aumenta respecto de los casos límites antes mencionados.

En caso de tratarse de una envolvente que presente dos o más máximos definidos, simplemente se identifica cada componente siguiendo los criterios antes indicados. Sin embargo, puede ocurrir que aparentemente se trate de una "sola línea" con cierto grado de asimetría. Para su caracterización conviene recurrir a los órdenes superiores, operando a varios anchos de ranura del monocromador como así también, a diferentes intensidades de corriente de la fuente de excitación. Una vez lograda la identificación de los contribuyentes al perfil de emisión, se trata de establecer cuáles son absorbidos por el analito en base a los es

pectros de emisión en ausencia y en presencia de diferentes concentraciones de dicho analito. Si los componentes del perfil corresponden a elementos distintos, se obtienen también los espectros empleando sus fuentes propias para evaluar la magnitud relativa de su aporte.

Puede suceder que la absorción con cada uno de ellos aisladamente no sea relevante, pero sí en forma conjunta como consecuencia de un mayor solapamiento entre el perfil de absorción con el de emisión resultante de la envolvente.

CAPITULO 6

VALORACION DE CROMO

Para la valoración de cromo a nivel de trazas, haciendo uso de lámparas de cátodo hueco de cromo, las líneas sensibles informadas por varios autores (14 b, 105, 108, 109) son: 357,869 nm; 359,349 nm; 360,533 nm; 425,435 nm; 427,480 nm; 428,972 nm; 520,452 nm y 520,844 nm tal como se indica en la Tabla 6-1.

En la región espectral de 357 nm y 360 nm el gas de relleno argón presenta líneas a 357,66 nm y 360,65 nm que se superponen a las correspondientes de cromo. Kinson y col. (113) muestran que la línea de argón no está resuelta de la línea resonante de cromo a 357,869 nm y con grandes anchos de ranura también está interferida por la línea de argón a 358,23 nm.

Cuando una lámpara de cromo con argón como gas de relleno se aproxima al final de su vida, la intensidad de las líneas de cromo disminuyen más rápidamente que las debidas a las del gas de relleno, reduciendo la sensibilidad y provocando una mayor curvatura en la curva analítica, siendo probablemente el neón un mejor gas de relleno para las lámparas de cromo (105).

El neón presente en las lámparas de cátodo hueco emite líneas a 359,353 nm; 359,364 nm; 427,466 nm; 427,556 nm; 429,040 nm; 520,390 nm; 520,886 nm y 521,057 nm (112) que

TABLA 6-1

Características espectroscópicas de líneas sensibles de cromo

longitud de onda de crómo (nm)	términos espectroscópicos	energía (c) (cm^{-1})	gf (c)	sensibilidad (d) ($\mu\text{g}/\text{L}$)	Ref.
357,869	$7S_3 \rightarrow 7P_4^0$ (a)	0-27935	1,6	0,055 0,1 0,11	108 109, 14 b 105
359,349	$7S_3 \rightarrow 7P_3^0$ (a)	0-27820	1,4	0,08 0,15	105 14 b
360,533	$7S_3 \rightarrow 7P_2^0$ (a)	0-27729	1,0	0,13 0,22	105 14 b
425,435	$7S_3 \rightarrow 7P_4^0$ (b)	0-23499	0,54	0,17 0,20 0,3	108 105 14 b
427,480	$7S_3 \rightarrow 7P_3^0$ (b)	0-23386	0,41	0,28 0,38	105 14 b
428,972	$7S_3 \rightarrow 7P_2^0$ (b)	0-23305	0,26	0,37 0,41	105 108
520,452	$5S_2 \rightarrow 5P_1^0$ (b)	7593-26802	0,65	28	108
520,844	$5S_2 \rightarrow 5P_3^0$ (b)	7593-26788	1,3	11	108

(a) correspondientes al cambio en la configuración electrónica:

 $3d^5(a^5)4s \rightarrow 3d^4(a^4)4p$ (Ref. 114 b)

(b) correspondientes al cambio en la configuración electrónica:

 $3d^5(a^5)4s \rightarrow 3d^4(a^4)4p$ (Ref. 114 b)

(c) Ref. 111

(d) en llama premezcla de aire-acetileno

se encuentran separadas de las correspondientes de cromo en menos de 0,07 nm. Estas líneas de neón se atribuyen a las transiciones entre estados excitados como se muestran en las Fig. 6-1 y 6-2.

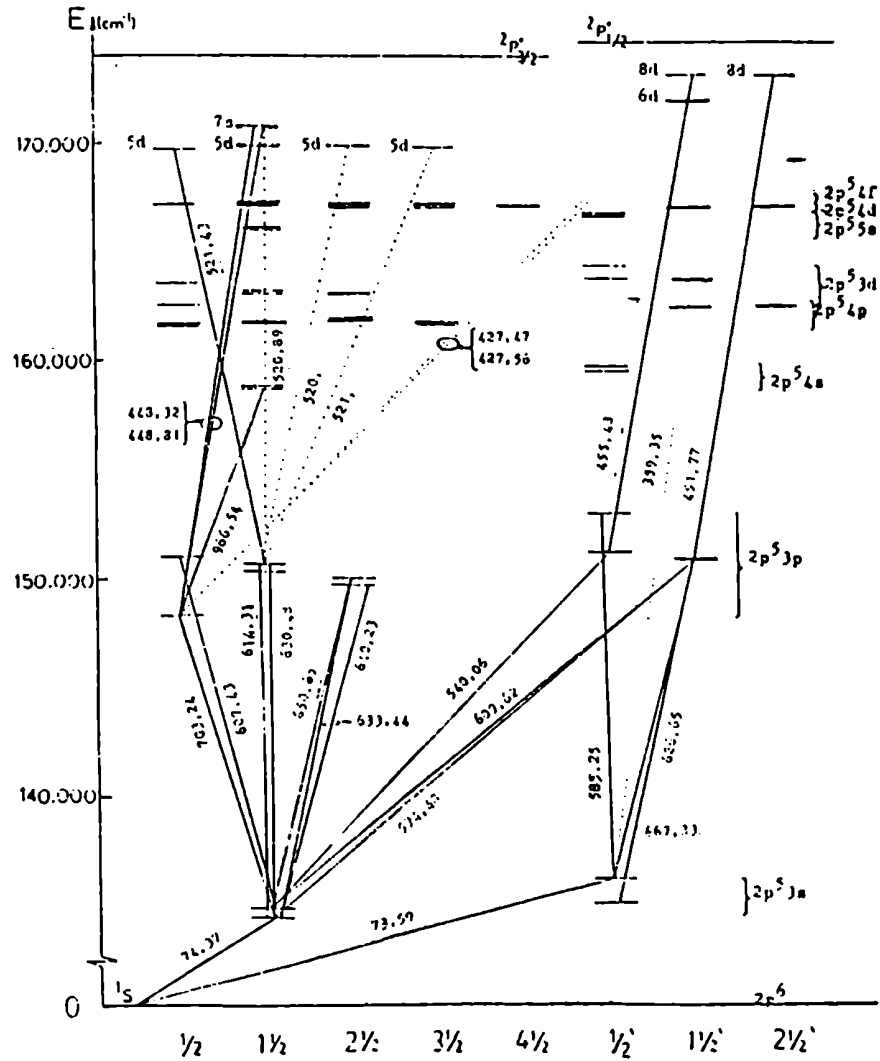


Fig. 6-1: Diagrama de niveles de energía para Ne(I).

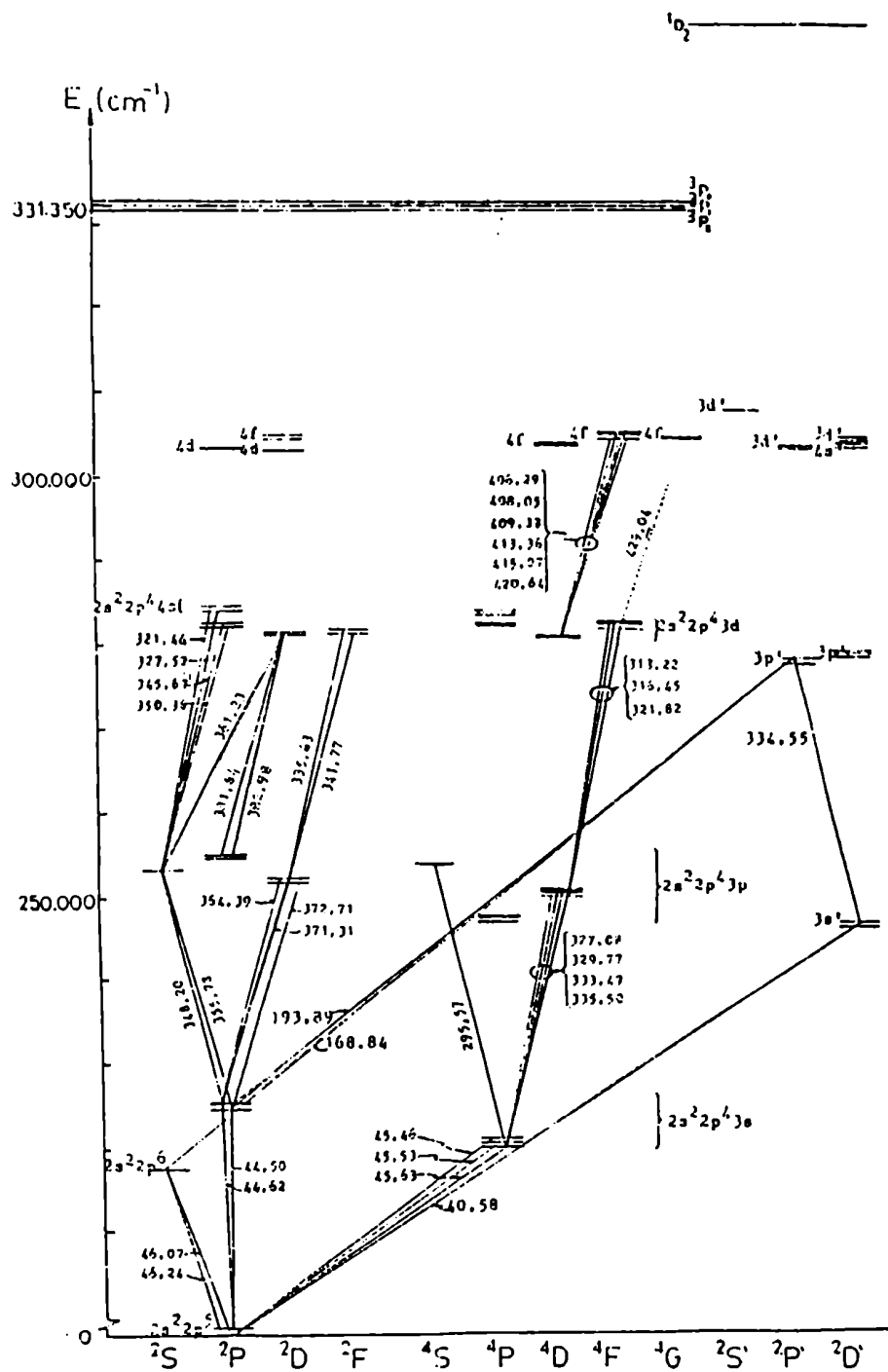


Fig. 6-2: Diagrama de niveles de energía para Ne(II).

TABLA 6-2

Límites de detección y sensibilidades para cromo por absorción atómica empleando líneas de mercurio y neón provenientes de diferentes fuentes espectrales.

lámpara	elemento emisor	longitud de onda emisión (nm)	longitud de onda absorción (nm)	sensibilidad (1%A) mg/L	límite detección (S/R=2) mg/L	Ref.
descarga de vapor de cátodo hueco de Al	Hg	359,348	359,349	-	5	77
descarga sin electrodo	Ne	359,353	359,349	15(a)	-	78
descarga sin electrodo	Ne	359,353	359,349	01(b)	0,8(c)	79
descarga sin electrodo	Hg	359,348	359,349	250	-	65
cátodo hueco de La, Sc, Y, Zr	Ne	359,353	359,349	0,2-0,3	-	87

(a) sensibilidad calculada a partir de los resultados obtenidos en Ref. 78

(b) sensibilidad informada en Ref. 65

(c) por fluorescencia atómica 2,5 mg/L (79)

Dichas transiciones fueron obtenidas por cálculos a partir de los datos de las ref. (112, 114 a y b).

Fueron estudiadas varias líneas provenientes de distintos elementos para valorar al cromo por espectrometría de absorción atómica o fluorescencia atómica haciendo uso de solapamientos espectrales (Tabla 6-2).

En este trabajo se investigan además otras líneas de neón que se superponen espectralmente con líneas de cromo y que pueden ser utilizadas para su valoración por absorción atómica.

Aparatos y reactivos:

Se empleó el espectrofotómetro Varian Techtron, registrador y mecheros para aire-acetileno mencionados en el Capítulo 5, tanto en absorción como en emisión atómica.

Las lámparas de cátodo hueco fueron: cadmio, cobre, cromo, escandio, lantano, molibdeno, ytrio y zinc, indicadas en la Tabla 5-2; además de potasio, Westinghouse y plomo, Cathodeon.

Para las mediciones de absorción molecular del ión dicromato se usó un espectrofotómetro registrador Zeiss, modelo DMR 11. Es un instrumento de doble haz, con doble monocromador a red de difracción que opera en el ámbito de longitudes de onda de 180-1000 nm. El ancho de banda espectral es variable de 0,1 nm a 20 nm. Posee fuente de wolframio 6V 30VA en la zona visible del espectro y una de deuterio H30 D5 en el ultravioleta.

Las soluciones patrones de 1000 mg/L de cromo, potasio

y zinc fueron obtenidas a partir de dicromato de potasio, cloruro de potasio y zinc metálico en ácido clorhídrico (c), respectivamente, empleando en todos los casos drogas de calidad p.a. Mallinckrodt a excepción del ácido clorhídrico, Merck. Las soluciones más diluidas se prepararon en el momento de ser utilizadas por dilución de los patrones en agua bidestilada sobre cuarzo.

El bromuro de cetil piridonio monohidratado y el dodecilsulfato de sodio fueron drogas de calidad p.a., DBH; Mvanine 1622 (cloruro de p-ter-octilfenoxietildimetil amonio), Bohm & Haas Co.; bromuro de Dimidio, Burroughs, Wellcome Co. Ltd.; azul de disulfina VN 150, Imperial Chemical Industries, (I.C.I.); ácido nítrico p.a. y cloroformo p.a., ambos Merck.

Selección de las condiciones de operación

Para investigar la utilidad de las líneas de neón se obtuvieron los espectros de emisión de distintas lámparas de cátodo hueco que lo contuvieran como gas de relleno.

Con el fin de visualizar el procedimiento seguido se utilizó la lámpara de cobre, operando en la región de 429 nm. En esta región del espectro, el cromo presenta una línea a 428,972 nm (111) que fue utilizada para su valoración por absorción atómica mediante el empleo de una lámpara de cátodo hueco de dicho metal (105).

Se establecieron del modo habitual (14 e, 65) las condiciones instrumentales. Se empleó una llama de aire-acetileno, enriquecida en combustible, la que según se informó

(87) resultó óptima para el cromo.

Cuando la línea de la fuente es la del elemento a valorar, el procedimiento para seleccionar la longitud de onda de trabajo consiste en ajustarla al valor que conduce a la mayor absorción con una solución de concentración dada del analito, respecto del blanco (64, 66). Sin embargo, cuando la línea de emisión no coincide con la de absorción y si es poco intensa, al operar a longitudes de onda ligeramente desplazadas de la del máximo de emisión, la precisión en las lecturas de absorbancia disminuye notablemente como consecuencia de la elevada ganancia del fotomultiplicador que debe emplearse.

TABLA 6-3

Influencia de la longitud de onda de operación.

Intensidad de la lámpara de cobre (mA)	Ancho de ranura del monocromador (μ m)	Absorción		
		429.00 nm	429.05 nm (λ : máxima emisión)	429.10 nm
10	50	0.041*	0.020*(b)	0.035*
10	25	0.009*	0.001*	no se detecta
4	50	0.094 (a)	0.073*(a)	0.030
4	25	0.058	0.007	0.005

Se empleó una solución de Cr de 40 mg Cr/L. Con ganancia máxima y sin expansión de escala, con excepción del valor indicado en (b) el cual se obtuvo con ganancia 19 (máxima:20). ϕ aire: 8.9 L/min; presión aire: 1.12 Kg/cm²; ϕ acetileno: 1.5 L/min.

* Puede trabajarse en expansión de escala x 2.

En la Tabla 6-3 se reúnen los resultados obtenidos obtenidos trabajando a distintas intensidades de lámpara y anchos de ranura del monocromador. En consecuencia, se

decidió seleccionar las condiciones indicadas (a) para la longitud de onda de máxima emisión del neón, porque en este caso se puede trabajar con expansión de escala y obtener mayores señales para una misma concentración del analito.

En la Fig. 6-3 se muestra el efecto de una solución del analito de 100 mg Cr/L sobre la señal de emisión de neón con la lámpara de cobre en la región espectral mencionada.

La mayor absorción obtenida, a intensidad de lámpara constante, cuando se emplea un ancho de ranura de 50 μm (ancho de banda espectral de 0,165 nm) se debe a que la superposición de los perfiles de absorción-emisión es superior a la que se logra operando a 25 μm (ancho de banda espectral de 0,083 nm).

La razón por la cual disminuye la absorción con el aumento de la intensidad de corriente puede explicarse teniendo en cuenta que si bien existe un ensanchamiento de la línea de emisión por diversas causas (ensanchamiento Doppler, Lorentz, Holtzmark o de resonancia, etc.) (Capítulo 3) que provocan un mayor acercamiento a la línea de absorción del cromo, se produce también un incremento de la región de emisión no superpuesta con la consiguiente disminución en la señal de absorción como se demuestra en la Fig. 6-4.

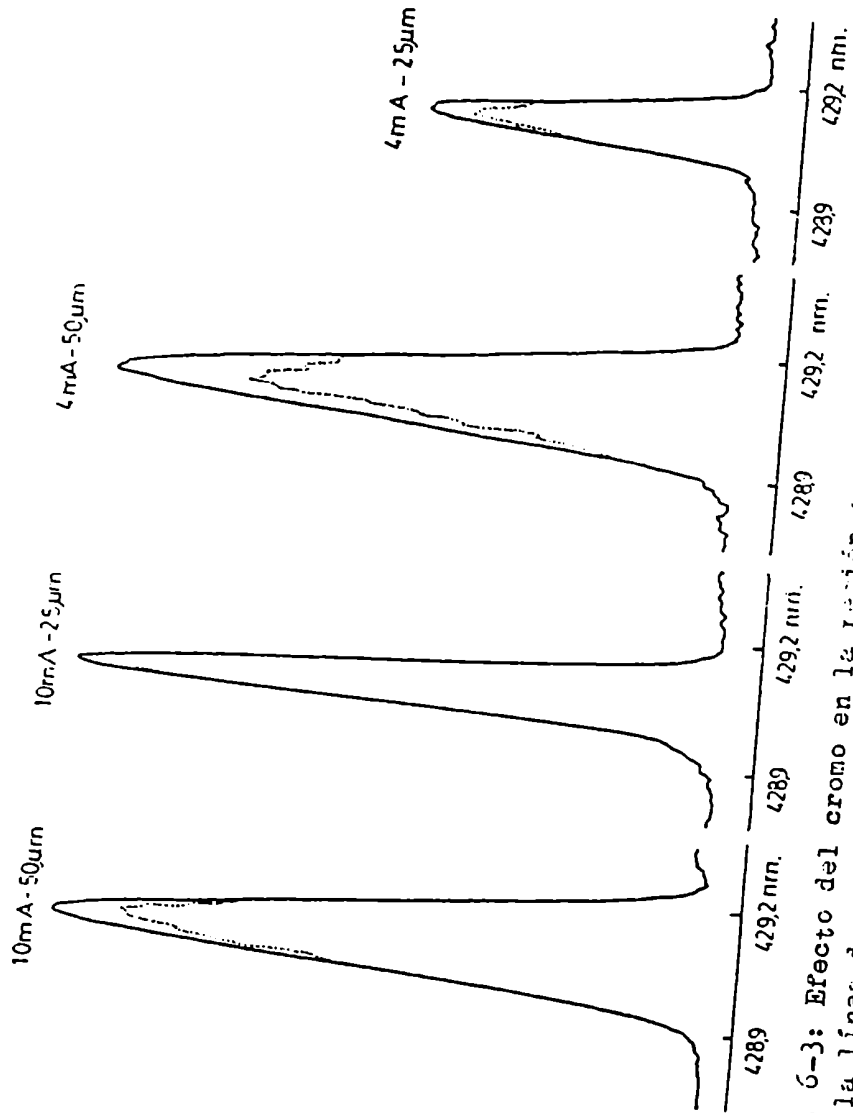


Fig. 6-3: Efecto del cromo en la línea espectral de 429,9 a 429,2 nm, sobre la línea de emisión de Ne (II) proveniente de la lámpara de cobre. (..... 100 mg Cr/L).

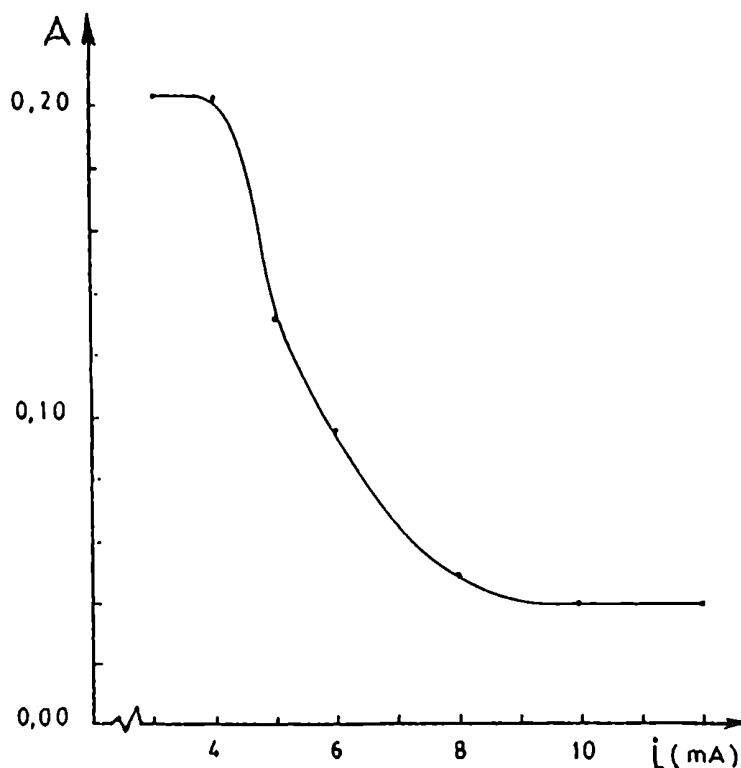


Fig. 6-4: Influencia de la intensidad de corriente de la lámpara de cobre sobre la absorción de 100 mg/L. Ranura 50 μ m. λ : 429,040 nm.

Los resultados de esta figura están en concordancia con los anchos de banda de intensidad media aparentes que se midieron para 4 mA a 25 μ m y 50 μ m (0,106 nm y 0,181 nm, respectivamente) y para 10 mA a 25 μ m y 50 μ m (0,110 nm y 0,185 nm, respectivamente). En cada caso estos anchos se evaluaron con una indeterminación de $\pm 0,004$ nm.

Región espectral de 359 nm

Cuando se utiliza la línea de Ne (I) a 359,352 nm para la valoración de cromo, los perfiles de emisión obtenidos con las lámparas de cadmio, cobre, escandio, molibdeno y plomo fueron similares para análogas condiciones instrumentales (Fig. 6-5). Una excepción, dentro de las lámparas ensayadas, la constituye la fuente de ytrio, cuyo perfil se modifica al incrementar la intensidad de corriente, debido a la presencia de la línea de Y(I) a 359,392 nm (87).

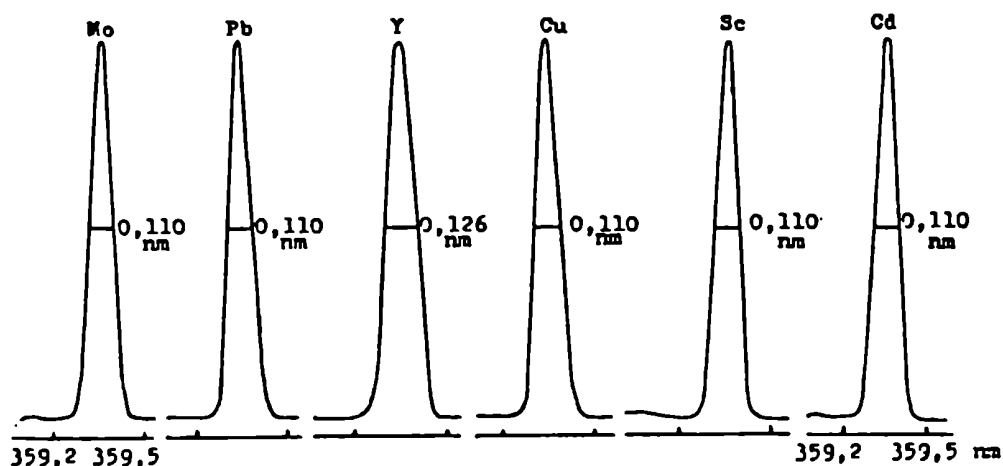


Fig. 6-5: Perfiles de emisión de la línea de Ne (I) a 359,352 nm con varias fuentes operando a intensidad de corriente de 10 mA y a un ancho de banda espectral de 0,083 nm. En cada caso se indican los anchos de banda de intensidad media aparente.

La línea de Ne(I) a 359,352 nm se encuentra prácticamente superpuesta con la de Ne(I) a 359,364 nm (112). La existencia de esta línea se evidencia ajustando el ancho del monocromador a ca. 5 μm y registrando a 2,54 cm/0,1 nm (Fig. 6-6).

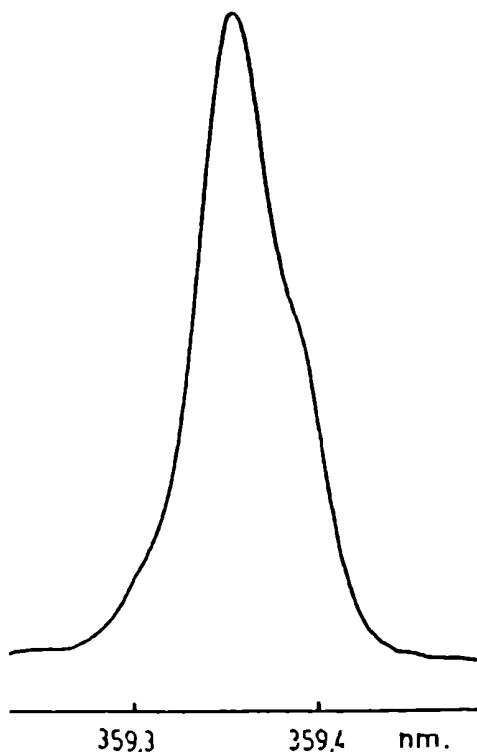


Fig. 6-6: Espectro de emisión de la lámpara de cobre en el ámbito de la línea de Ne(I) 359,352 nm. Ranura: ca. 5 μm ; intensidad de corriente 5mA velocidad de barrido 0,4 nm/min.

En la Fig. 6-7 se muestra el efecto de 40 y 100 $\mu\text{g/L}$ de cromo sobre el perfil de emisión de las lámparas de Y y Cu.

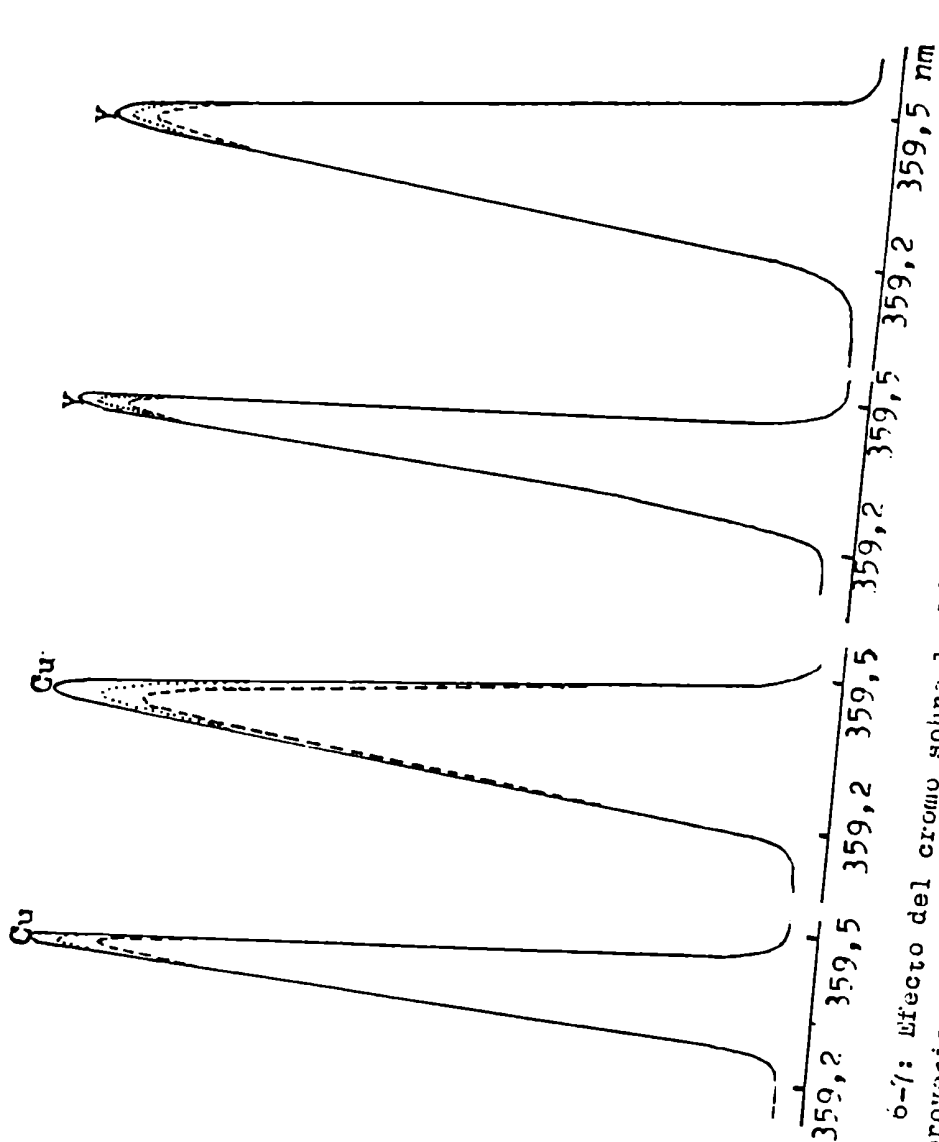


Fig. 6-7: Efecto del cromo sobre la línea de emisión de Cu (II) a 359,352 nm provenientes de las lámparas de Ytrio y cobre (— 100 mg Cr/L; - - - 40 mg Cr/L).

Las curvas de calibración resultaron lineales hasta por lo menos 50 mg Cr/L (Fig. 6-8).

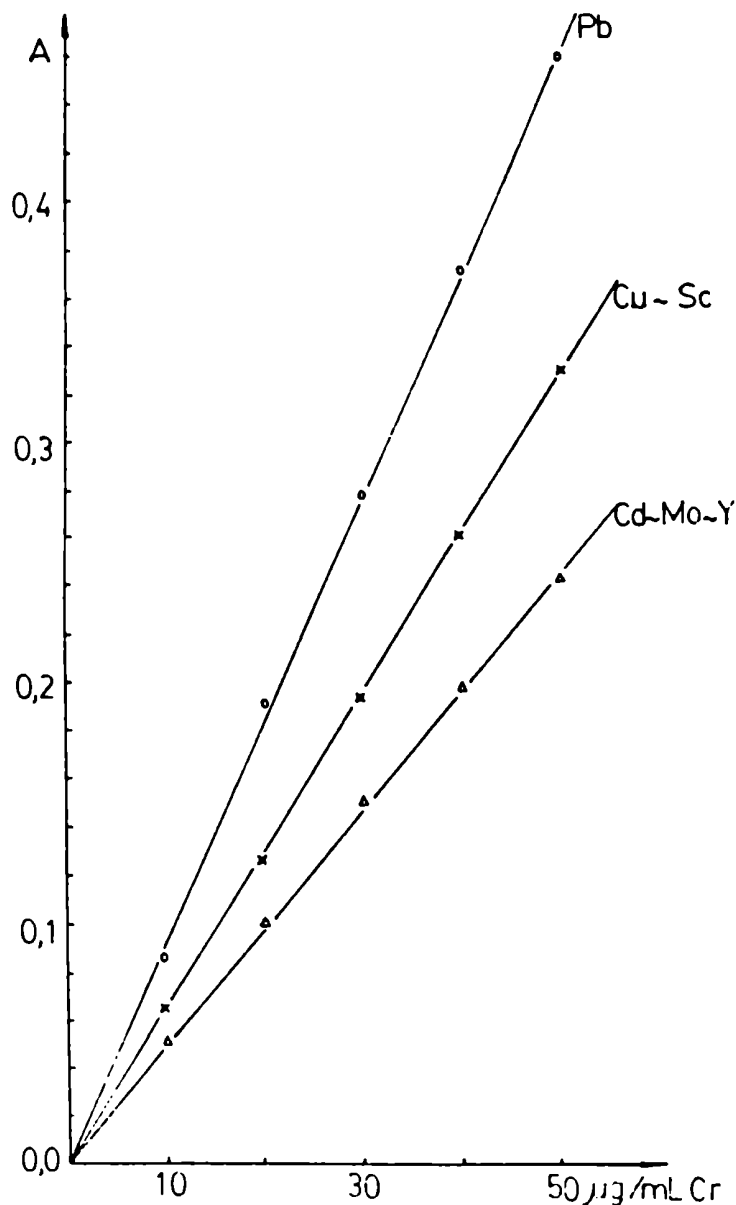


Fig. 6-8: Curvas de calibración de cromo con diferentes lámparas. Ranura 50 μ m; λ : 352,35 nm. Intensidad de corriente 4 mA. Expansión de escala $\times 10$.

Región espectral de 427 nm

Cuando se utiliza la fuente de cobre, su espectro de emisión presenta una ligera asimetría, siendo más apreciable cuando se opera a pequeños anchos de ranura del monocromador (ancho de banda espectral menor que 0,03 nm). En esta zona el cobre presenta una línea debida a Cu(I) a 427,513 nm no resuelta de las de Ne(I) a 427,466 nm y -- 427,556 nm cuyo perfil resultante se solapa con la de Cr(I) a 427,480 nm.

La lámpara de escandio, que contiene lantano, como impureza (87) presenta un perfil de emisión debido al aporte, en magnitud similar, de la línea de La(II) a -- 427,564 nm (112) con las de Ne(I) antes mencionadas, siendo la longitud de onda de máxima emisión coincidente en ambas fuentes cuando se opera en ancho de banda espectral de 0,165 nm (Fig. 6-9).

En esta región espectral, la fuente de zinc, contaminada con cobre, presenta una línea a 427,712 nm resuelta de las de neón y cobre cuando se opera a un ancho de banda espectral de 0,033 nm. Dicha línea se debe al segundo orden de la línea resonante de Zn(I) a 213,856 nm (112) (Fig. 6-10).

Las curvas de calibración obtenidas con las fuentes de cobre y escandio son similares, operando sin expansión de escala en ambos casos y con un ancho de banda espectral

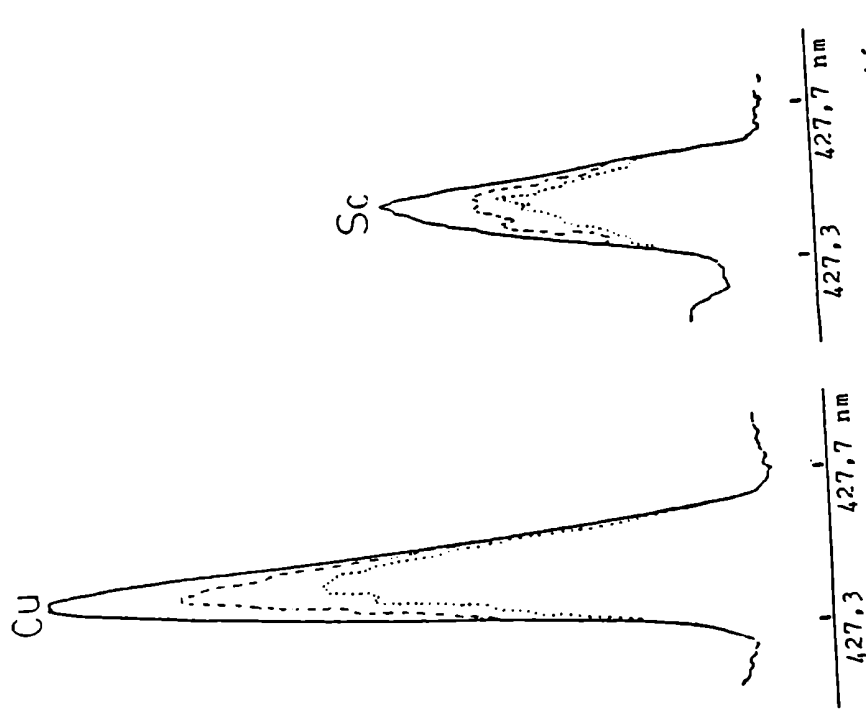


Fig. 6-9: Perfiles de emisión en la región espectral de 427 nm con las lámparas de cobre y escandio operando a intensidad de corriente de 2 mA en ambos casos en presencia de: — agua; ---- 10 mg Cr/L; 30 mg Cr/L.

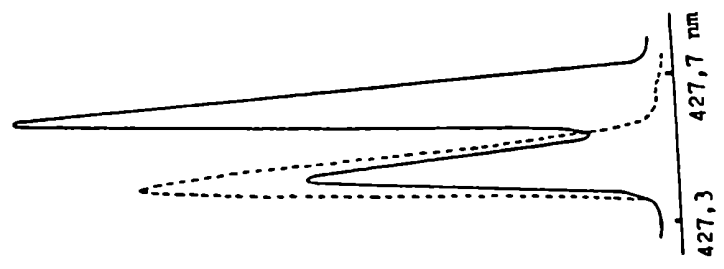


Fig. 6-10: Espectros de emisión de las lámparas de cobre (-----) y zinc (—) en la región espectral de 427 nm. Intensidad de corriente 5 mA.

del monocromador de 0,165 nm. Se obtiene respuesta lineal hasta por lo menos 50 mg Cr/L (Fig. 6-11).

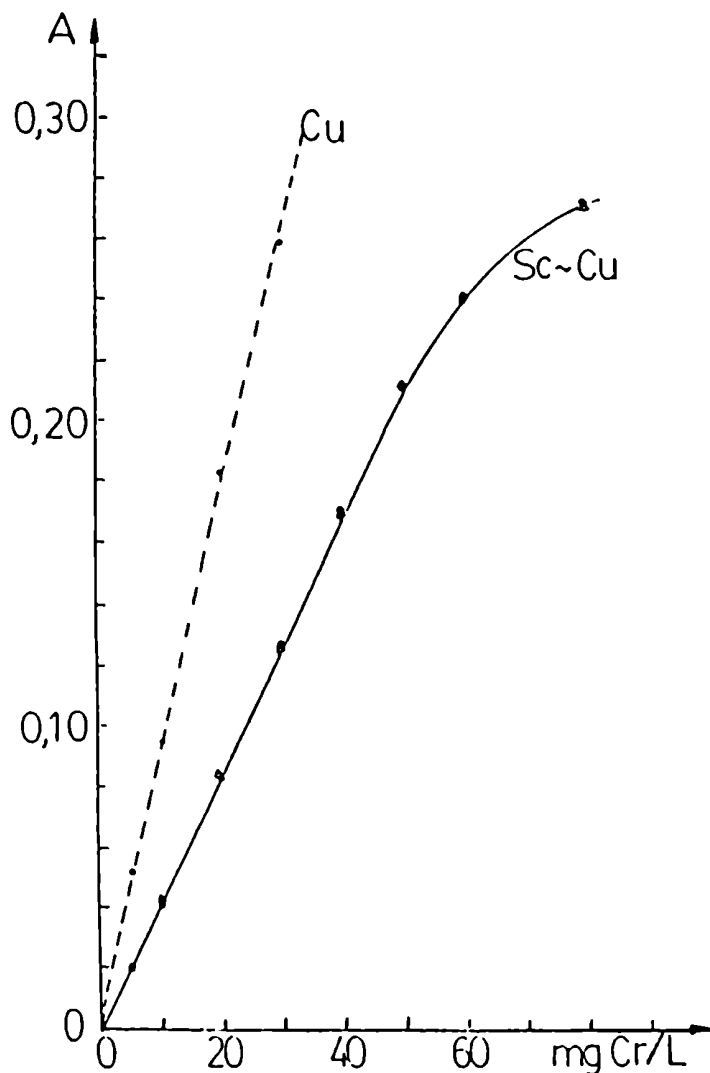


Fig. 6-11: Curvas de calibración de cromo en la región espectral de 427 nm con las fuentes de cobre y escandio.
———— sin expansión de escala.
----- con expansión de escala x2.

En estas condiciones instrumentales, con la fuente de zinc, la absorción es pequeña por el aporte del segundo orden de la línea de Zn(I) antes mencionada. De todos modos, se elimina totalmente utilizando un filtro que absorbe radiación por debajo de 400 nm. Para tal fin se empleó una lámina de vidrio no coloreada.

Región espectral de 429 nm

En la Fig. 6-12 se presenta el efecto que produce 100 mg Cr/L en el perfil de emisión de neón con la lámpara de ytrio. Aunque el comportamiento es semejante al observado con la fuente de cobre (Fig. 6-3), en esta zona del espectro existe una línea a 429,461 nm, resuelta de la de neón. Pudo comprobarse que esa línea se debe a wolframio presente en la fuente de ytrio, ya que se hallan también todas las propias de ese metal citadas por Manning (26).

La lámpara de escandio presenta la línea de La(II) a 428,637 nm (112), impureza del cátodo, evidenciable a mayores intensidades de corriente (Fig. 6-13), es la más próxima a la de interés, pero dado que difieren en 0,34 nm no se interfieren espectralmente.

Con respecto a la lámpara de cadmio, resulta poco adecuada como consecuencia de la interferencia espectral producida por la línea de Cd(II) a 214,438 nm (112) en el segundo orden de la red (428,876 nm) (Fig. 6-14).

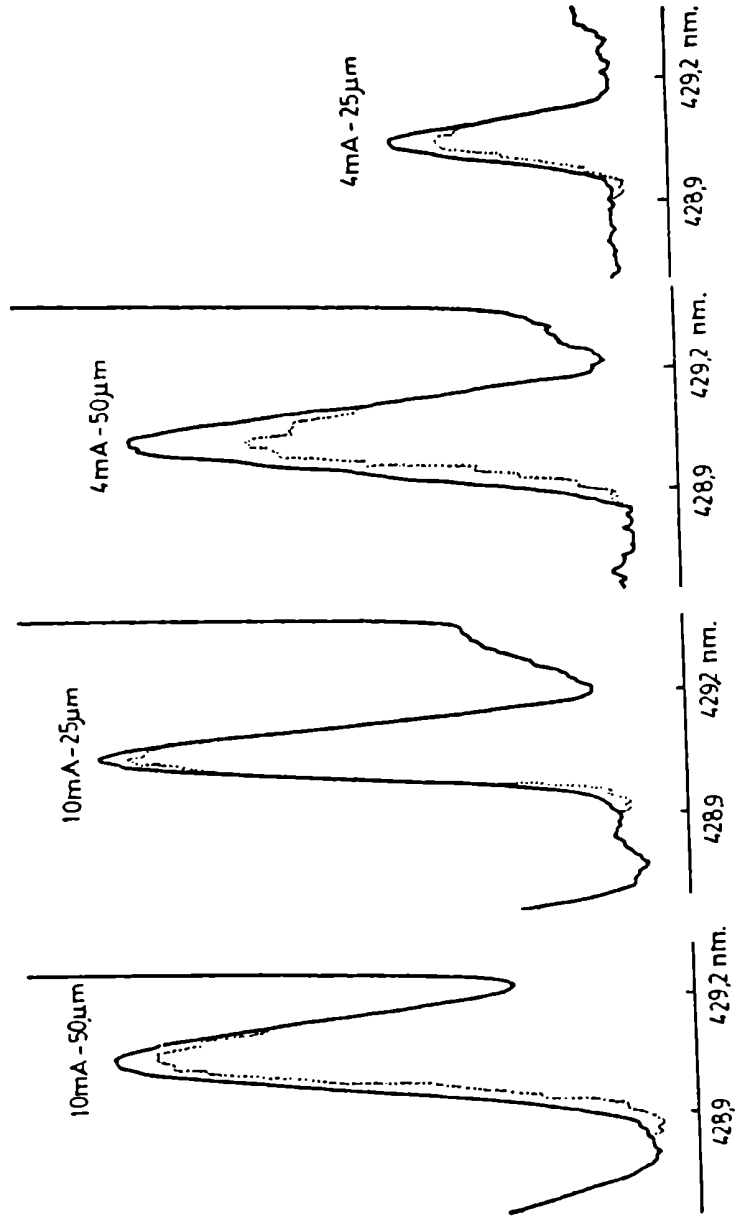


Fig. 6-12: Efecto del cromo sobre la línea de emisión de Ne (II) a 429,04 nm proveniente de la lámpara de ytrio (..... 100 mg Cr/L).

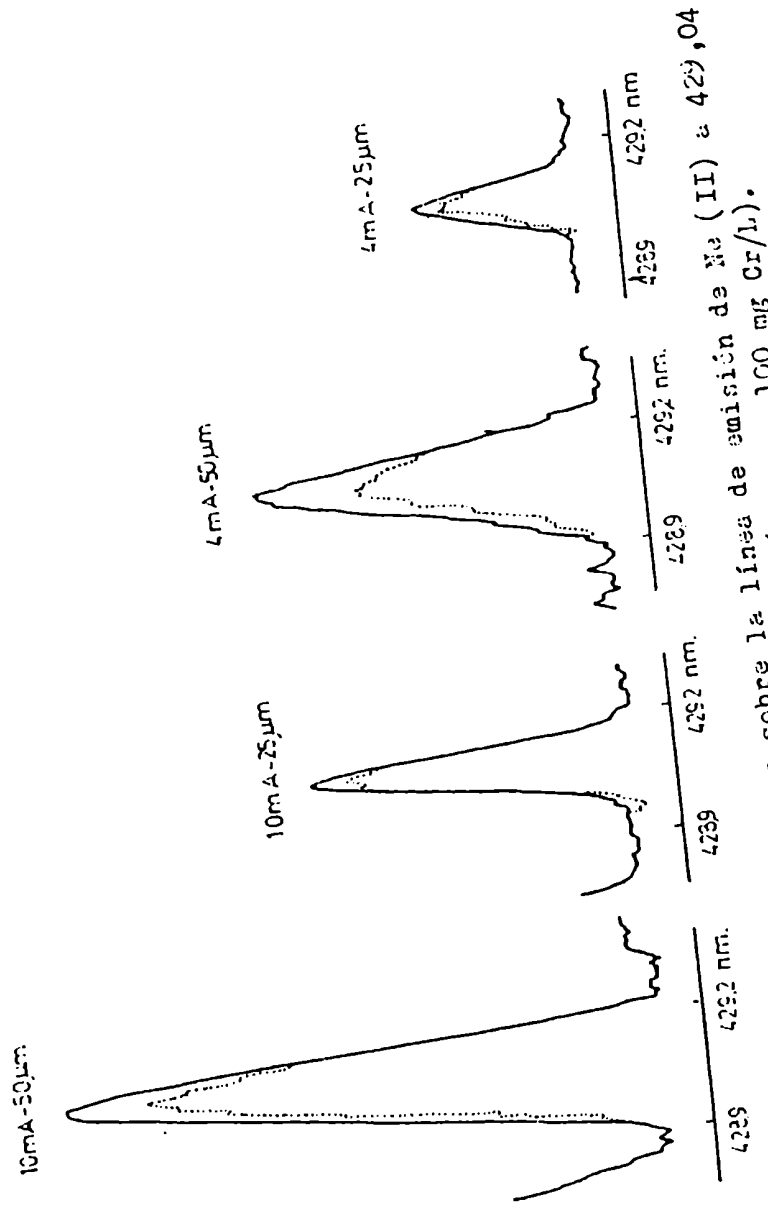


Fig. 6-13: Efecto del cromo sobre la línea de emisión de $\text{Sc}(\text{II})$ a $429,04$ nm proveniente de la fuente de escandio (..... 100 mg Cr/L).

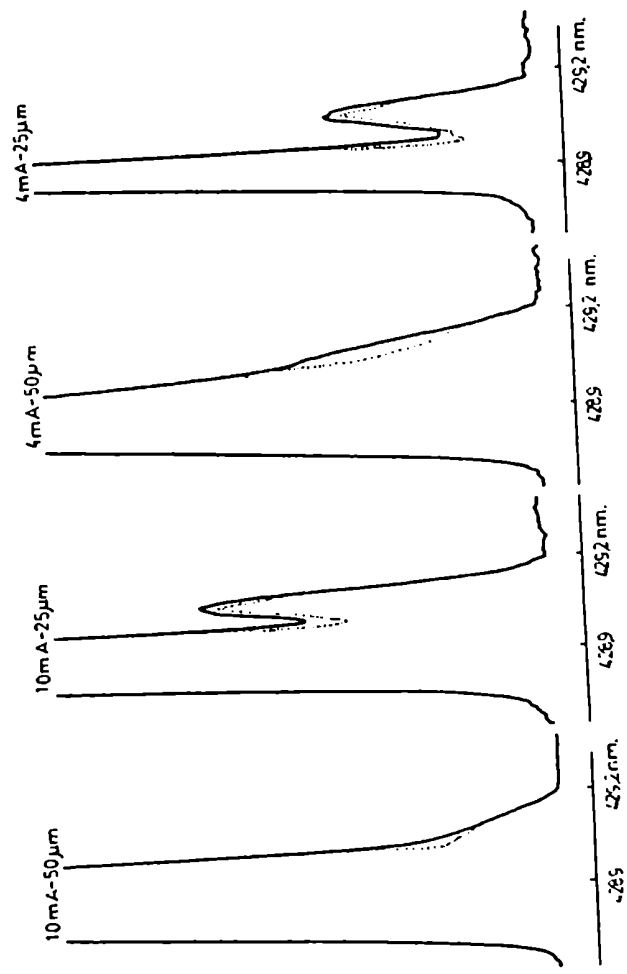


Fig. 6-14: Efecto del cromo sobre la línea de emisión de Fe (II) a 429,04 nm proveniente de la fuente de cadmio (..... 100 mg Cr/l).

Más severas aún son las interferencias observables al usar una lámpara de molibdeno (Fig. 6-15), puesto que



Fig. 6-15: Espectro de emisión de la lámpara de molibdeno en el ámbito de la línea de Ne(II) a 429,04 nm. Ranura 25 μ m; intensidad de corriente: 4 mA. Mo(I) 428,864; Mo(I) 428,942; Mo(I) 429,018; Ne(II) 429,040; Mo(I) 429,120; Mo(I) 429,213; Mo(I) 429,321 nm (Ref. 112).

en el ámbito de longitudes de onda de 428,8 nm a 429,4 nm, el molibdeno emite varias líneas de Mo(I) (112).

En la Fig. 6-16 se muestran las curvas de calibración para cromo que por las razones antes mencionadas no resultaron coincidentes para todas las lámparas ensayadas.

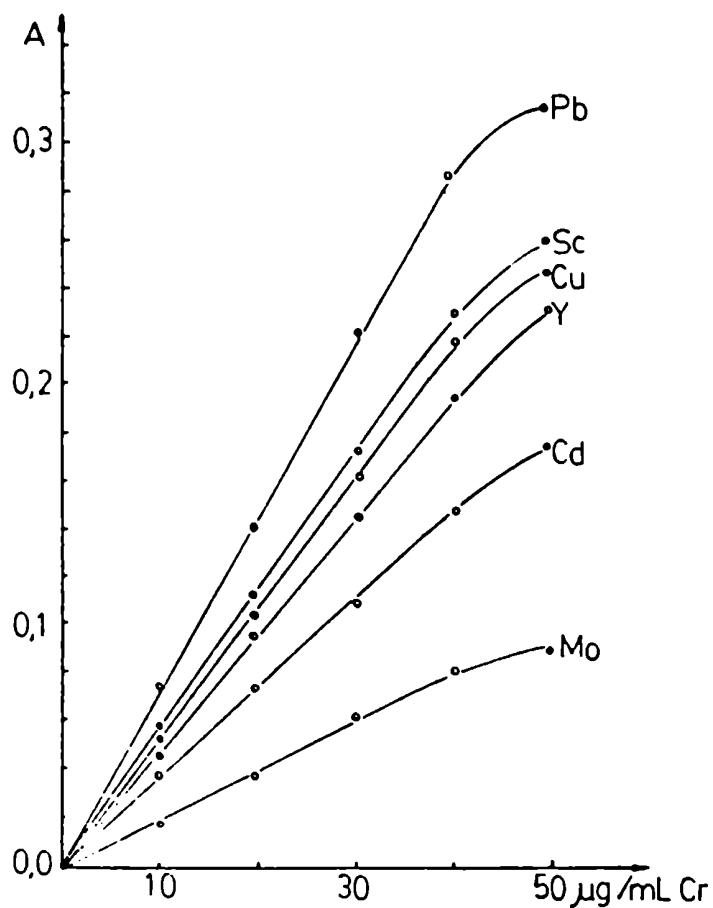


Fig. 6-16: Curvas de calibración con diferentes lámparas. λ : 429,04 nm; intensidad de corriente 4 mA; ranura 50 μ m; expansión de escala x2.

Con las fuentes de cadmio y molibdeno, obviamente, se logran las peores sensibilidades. Con las otras fuentes, aunque no existen líneas que interfieran, el perfil de emisión de la línea en estudio puede diferir en cada caso (Tabla 6-4), debido a la diferente presión del gas de re-

lleno, que puede variar además con la edad de la lámpara.

TABLA 6-4

Anchos de banda aparentes de intensidad media (c) de emisión de neón a 429,040 nm en diferentes condiciones instrumentales.

Fuente (a)	4 mA - 25 μ m	10 mA - 25 μ m	4 mA - 50 μ m	10 mA - 50 μ m
Pb	0,106 nm	– (b)	0,177 nm	– (b)
Sc	0,106 nm	0,106 nm	0,177 nm	0,181 nm
Cu	0,106 nm	0,110 nm	0,181 nm	0,185 nm
Y	0,106 nm	0,122 nm	0,185 nm	0,193 nm

(a): No se incluyeron las lámparas de Cd y Mo dada la imposibilidad de medir $\Delta\lambda/2$, por la existencia de otras líneas que interfieren.

(b): La máxima corriente de operación con fuente de Pb es de 6 mA.

(c): Los valores tabulados están afectados por una indeterminación en $\pm 0,004$ nm.

Región espectral de 520 nm

De las líneas de neón, cuyas transiciones se indican en la Fig. 6-1, las debidas a neón a 520,390 nm; 520,886 nm y 521,057 nm son las que también permiten ser utilizadas para la valoración de cromo con las fuentes de cobre y escandio.

En las cercanías de la línea de Cr(I) a 520,452 nm, con la fuente de escandio, el aporte de La(II) a 520,416 nm, es despreciable ya que los perfiles de emisión obtenidos con las lámparas de escandio y lantano son similares, teniendo su máximo a 520,39 nm, cuando se opera en condiciones análogas (intensidad de corriente, 10 mA y ancho de

banda espectral de 0,083 nm) (Fig. 6-17).

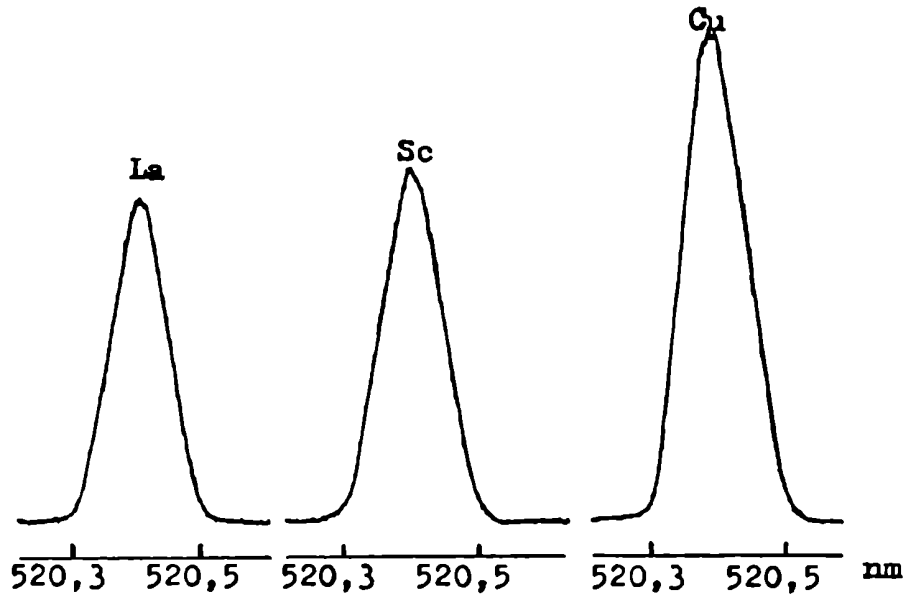


Fig. 6-17: Perfiles de emisión de las lámparas de cobre, escandio y lantano en la región espectral de - 520,4 nm. Velocidad de barrido 0,4 nm/min.

La curva de calibración es lineal hasta 1000 mg Cr/L (concentración máxima ensayada) operando con expansión de escala x2, a intensidad de corriente de 2 mA y a un ancho de banda espectral de 0,165 nm.

En la región de Cr(I) a 520,844 nm se obtiene un perfil de emisión asimétrico debido a la línea de Ne(I) a - 521,057 nm, junto con la de mayor intensidad a 520,886 nm operando con un ancho de banda espectral de 0,165 nm (Fig. 6-18).

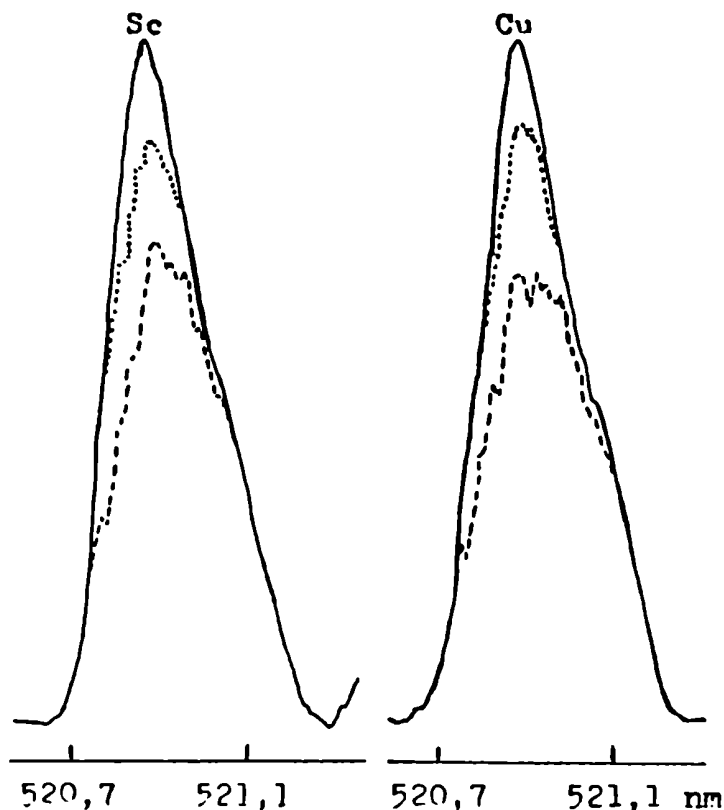


Fig. 6-18: Espectros de emisión de las lámparas de cobre y escandio en la región de 520 nm. Intensidad de corriente 2 mA; ancho de banda espectral: 0,165 nm. — agua;-----1000 mg Cr/L;250 mg Cr/L.

Perfiles similares se logran con las lámparas de cadmio, plata y zinc. A un ancho de banda espectral de 0,033 nm se resuelven las líneas de neón mencionadas (Fig. 6-19).

La curva de calibración es lineal hasta 800 mg Cr/L, operando en las mismas condiciones instrumentales que en la región de 520,4 nm.

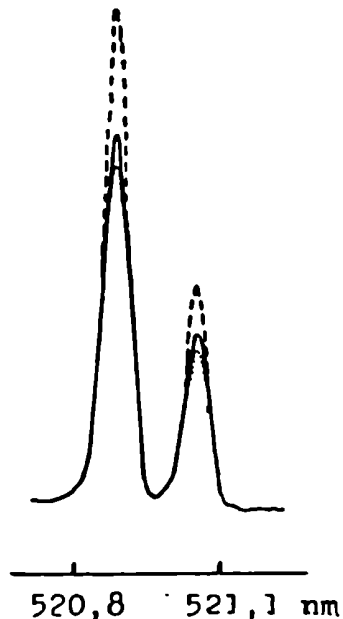


Fig. 6-19: Espectros de emisión de las lámparas de: (—) cadmio, (---) cobre y (-·-) zinc en la región espectral de 520,8 nm. Intensidad de corriente: 10 mA

Sensibilidades

En la Tabla 6-5 se indican algunas características de las líneas de neón empleadas para la valoración de cromo.

Puede observarse que la longitud de onda de 520,390 nm resulta de utilidad sólo cuando las concentraciones del analito son elevadas.

Los valores de sensibilidad o concentración característica alcanzados guardan aproximadamente la misma tendencia que los obtenidos con la fuente de cromo (Tabla 6-1).

TABLA 6-5

Características espectroscópicas de algunas líneas de neón y sensibilidades para cromo

longitud de onda de Ne (nm)	términos espectroscópicos (a)	energía (cm ⁻¹)	intensidad relativa (b)	sensibilidad (c)
359,353	3s' [1/2]° ₁ → 4p' [1/2]° ₂	135890-163710	2800	{ 0,4 (c) 0,9 (d)
427,466	3p [1/2]° ₁ → 6d' [1/2]° ₁	148260-171647	16	1
427,556	3p [3/2]° ₁ → 6d' [1/2]° ₂	148260-171642		
429,040	3d ⁴ F ₄ → 4f ⁴ G _{5/2}	280174-303476	60	{ 0,7 (e) 2,4 (f)
520,390	3p [1/2]° ₂ → 5d [2/2]° _{2,3}	150318-169528	100	64
520,896	3p [1/2]° ₂ → 5d [1/2]° ₂	150318-169511	47 } 24 }	8
521,057	3p [1/2]° ₂ → 5d [3/2]° ₃	150318-169504		

(a) Ref. 114 a

(b) Los valores de intensidad de emisión se han referido a la línea de Ne 520,390 nm

(c) Fuente de plomo, expansión de escala x10

(d) Fuente de cadmio o molibdeno, expansión de escala x10

(e) Fuente de plomo, expansión de escala x2

(f) Fuente de molibdeno, expansión de escala x2

Límites de detección

El límite de detección se define generalmente como la concentración o masa (del analito) mínima detectable a un nivel de confianza especificado. Sin embargo, resulta algo ambigua, y el utilizar las distintas definiciones que se hallan en la literatura conduce a la obtención de diferentes resultados, aún partiendo de los mismos datos experimentales

Las dos formas matemáticas más comunes de expresar el límite de detección derivan de admitir que la señal media (\bar{S}) es igual a la señal límite (S_L) o que la relación señal/ruido (S/R) es igual a S/R en el límite $(S/R)_L$, cuando S/R se calcula como S/\bar{C}_{m+b} donde los subíndices m y b indican muestra y blanco respectivamente.

Cuando se aplica el primero de estos criterios, surgen las ecuaciones:

$$S_L = z_{\alpha} \cdot \bar{C}_{m=0} / \sqrt{n} \tag{6.1}$$

donde $\bar{C}_{m=0} = \sqrt{2} \cdot \bar{C}_b$

n = número de pares muestra-blanco

$$S_L = t_{\alpha} \cdot s_{m=0} / \sqrt{n} \tag{6.2}$$

donde $s_{m=0} = \sqrt{2} \cdot s_b$

y cuando se emplea el segundo:

$$(S/R)_L = z_{\alpha} \cdot \sqrt{2} / \sqrt{n} \tag{6.3}$$

$$(S/R)_L = t_{\alpha} \cdot \sqrt{2} / \sqrt{n} \quad (6.4)$$

Los símbolos \bar{S} , s , t y Z tienen el significado habitual en el tratamiento estadístico de datos.

Tanto Z_{α} como t_{α} dependen del nivel de confianza deseado, pero en este último debe incluirse además los grados de libertad, $D = 2n - 2$.

Una vez calculada, por ejemplo, la relación S/R deseada por medio de las ecuaciones correspondientes, el químico analítico debe determinar la relación experimental S/R para la concentración de la muestra y observar si dicha relación, se halla por encima o por debajo de la $(S/R)_L$.

La determinación experimental se hace generalmente calculando \bar{S} y $s_{m=0}$ para una serie de soluciones conteniendo cantidades decrecientes del analito (115) estableciendo para cual concentración se cumple que:

$$S = S_L \quad \text{ó} \quad S/R = (S/R)_L$$

Winefordner (100. a), indica que los límites de detección son valores inherentemente imprecisos y que no son medidos directamente, sino extrapolados de concentraciones mayores, donde resulten fáciles de realizar las mediciones de la señal.

La forma más simple de expresar el límite de detección, es aquélla en la cual la relación S/R en el límite de detección se toma como un número fijo, 2 ó 3, considerando al ruido como el ruido "rms" (100 a), ya que éste es la medi

da más útil y equivalente a la desviación típica (100 a). El ruido "rms" puede también ser determinado por medio de la desviación típica de las n mediciones de la señal de la muestra con respecto a la del blanco (116).

El método más conveniente y el más usado para la medición del ruido es a través de la señal obtenida por medio de un registrador (100 a), del cual surge el ruido pi co a pico que se lo convierte en ruido "rms" dividiéndolo por 5 (100 a, 115-117).

Se ha observado (100 a) que, en general, los límites de detección mencionados en la literatura, cuando se proponen nuevas técnicas, se informan en condiciones ideales y con parámetros altamente optimizados. En consecuencia, dichos límites deben afectarse por un factor multiplicativo de 5 ó 10 (118) para su aplicación analítica.

Así mismo, debe tenerse en cuenta que el límite de de tección también depende de la matriz, de la composición del blanco y de la presencia de interferencias, las cuales ad más de modificar la pendiente de la curva analítica, pueden alterar la señal de fondo y/o las fluctuaciones de las mismas.

En realidad, resultaría más conveniente mencionar dos valores de límite de detección: i) uno que indique la míni ma concentración detectable en condiciones extremadamente exigidas, con los parámetros altamente optimizados, de tal

modo que permita asegurar que el analito sólo puede encontrarse en la muestra por debajo de ese límite de detección (ensayo límite) o valorarlo dentro del ámbito de linealidad de la curva de calibración que se obtiene en esas condiciones instrumentales. ii) otro que permita, bajo condiciones habituales de trabajo, determinar la concentración inferior de aplicabilidad de la curva analítica y valorarlo dentro de su ámbito de linealidad.

Se utilizaron las regiones espectrales a 359 nm y 429 nm para calcular los límites de detección según ii) para cromo en las formas antes mencionadas. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6-6.

TABLA 6-6

Concentración mínima detectable de cromo (mg/L).

Fuente	359.35 nm					429.04 nm				
	ranura (µs)	escala	S (1)	S/R (2)	S/R=2 (3)	ranura (µs)	escala	S (1)	S/R (2)	S/R=2 (3)
Mo	50	x10	1 ₉	1 ₇	2 ₉	50	x2	4 ₇	10 ₃	12 ₇
Cd	50	x10	4 ₂	3 ₄	7 ₅	50	x2	7 ₄	10 ₆	9 ₀
Se	50	x10	4 ₅	1 ₆	3 ₁	50	x2	7 ₀	10 ₈	10 ₃
I	50	x10	4 ₇	1 ₈	3 ₈	50	x2	5 ₇	10 ₆	9 ₄
Cu	50	x10	4 ₀	1 ₅	3 ₂	50	x2	4 ₇	10 ₄	5 ₃
Pb	50	x2	1 ₅	1 ₉	2 ₃	50	x2	2 ₃	3 ₇	4 ₄
Pb	100	x10	1 ₈	2 ₁	1 ₈	100	x10	5 ₄	7 ₃	5 ₈

Siendo S: señal; R: ruido; (1) y (2): Tres replicados y nivel de confianza del 95%; (3): Con registrador y calculando el ruido "ras" como lectura pico a pico del ruido/1.69 según Calzada Pensa "Métodos Estadísticos para la Investigación" pág. 77, tabla 3.9.1 y Crow, Davis y Mansfield "Statistics Manual" Tabla 12. (116, 120).

Se observa en esta Tabla la ambigüedad de los valores hallados a una dada longitud de onda, siendo por lo tanto necesario indicar el criterio empleado para su cálculo a fin de poder comparar límites de detección.

En este capítulo como en el posterior se utilizará como criterio de cálculo de límite de detección, L.D., el que resulta de emplear la relación $S/R = 2$, hallando el ruido "rms" como lectura pico a pico del ruido/1,69 (con tres replicados).

De este modo, el L.D. para cromo obtenido con la lámpara de cobre en la región de 359,3 nm fue de 3 mg/L; a 427,5 nm y 429,0 nm de 5 mg/L; en la zona de 520,8/520,1 nm de 20 mg/L y para 520,4 nm de 250 mg/L.

Comparación del comportamiento de las líneas de cromo y neón

Se consideró de interés comparar el comportamiento de las líneas de neón de mayor intensidad y más sensibles en la valoración de cromo, siendo ellas las debidas a Ne (I) 359,353 nm y Ne (II) 429,040 nm con las correspondientes a las de Cr (I) 359,349 nm y 428,972 nm.

Para ello se emplearon soluciones de 5 y 10 mg Cr/L y se midieron las absorbancias correspondientes en las mismas condiciones instrumentales, con excepción de la ganancia para (a), (Tabla 6-7).

Esos valores, aparentemente, muestran que operando en

TABLA 6-7

Comparación entre líneas de Ne (I) y (II) con las de Cr (I)

λ absorción teórica (nm)	λ absorción operacional (nm)	Lámpara de cobre (4 mA)		Lámpara de cromo (4 mA)			factor de ganancia	
		línea	5 μ g/mL A	10 μ g/mL A	línea	5 μ g/mL A		10 μ g/mL A
428.972	429.05	Ne (II)	0,022	0,044	-	-	-	100 x (a)
	428.97	-	-	-	Cr (I)	0,022	0,040	1 x
359.349	359.35	Ne (I)	0,007	0,012	-	-	-	1 x
	359.35	-	-	-	Cr (I)	0,090	0,160	1 x

la región de 429 nm, las señales para 5 y 10 mg Cr/L no presentan diferencias significativas entre ambas fuentes. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que esa analogía en las pendientes en las curvas de trabajo se logra con distintas ganancias y por ende, empleando la líneas de Ne (II) el ruido es unas 6 veces superior al que se obtiene cuando se utiliza la línea de cromo. Esto es consecuencia de la menor intensidad de la línea de Ne (II) como se observa en la Tabla 6-8.

En cambio, si se opera en la zona de 359 nm la pendiente de la curva de trabajo obtenida con la línea de cromo es mucho mayor que la correspondiente a la que se logra con la de neón (Tabla 6-7).

Además se comprobó que si se opera a 359,35 nm con la línea de Ne (I), la pendiente de la curva de trabajo aumenta al disminuir la intensidad de corriente de la lámpara.

TABLA 6-8

Intensidad de emisión de las líneas de Ne (I) y (II) y Cr (I) empleadas.

Lámpara	Longitud de onda (nm)	Intensidad	
		1 mA	2 mA
Cromo	359.35 Cr (I)	19	230
	428.97 Cr (I)	5.6	145
Cobre	359.35 Ne (I)	235	529(*)
	429.05 Ne (II)	5,2	25

(*) Calculado por extrapolación gráfica.

Esa pendiente es, a 0,5 mA, cinco veces mayor que cuando la intensidad de la corriente de alimentación es de 4 mA. Sin embargo, no es recomendable trabajar con una intensidad de corriente inferior a 1 mA.

Se observa, entonces, que no siempre se logra mayores sensibilidades en la señal cuando se emplean líneas más intensas de otro elemento, como ocurre en este caso, o del mismo elemento como se menciona en la literatura para lantano, a la longitud de onda de 357,45 nm correspondiente a La (I) (87).

En consecuencia, la especie emisora, neón, sirve como sustituto de cátodo de cromo ya que para las diferentes líneas de neón estudiadas, las sensibilidades logradas para la valoración de cromo se corresponden con las que se obtienen con la fuente propia. No obstante, cuando ambos componentes emitan juntos, provocará una distorsión en los perf

les de emisión-absorción, con el resultado de una curva analítica de menor ámbito de linealidad y sensibilidades inferiores a las que se alcanzan cuando sólo actúa el cromo.

APLICACIONES

1.- Amarillo de zinc

Este pigmento inorgánico cromato de zinc amarillo es muy usado en la industria como inhibidor de la corrosión para metales ferrosos y no ferrosos (121). La fórmula empírica propuesta por Brizzolara y col. (122) es $4ZnO \cdot 2CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$ aunque en realidad su composición puede variar de acuerdo al método de fabricación (121).

Por espectrometría de absorción atómica se valoraron las especies metálicas mayoritarias, cromo, zinc y potasio, con el empleo de una lámpara de cátodo hueco de zinc, que contenga cobre, componente habitual de dicho cátodo (26) y gas de relleno, neón, resultando dicha fuente como multielemento.

Para la valoración de cromo, zinc y potasio se partió de un gramo de amarillo de zinc comercial, se disolvió con 5 mL de HNO_3 (c.) p.a. y se llevó a 500 mL con agua bidestilada sobre cuarzo. Sobre alícuotas de la solución obtenida, diluidas convenientemente, se aplicó la técnica de agregado patrón múltiple para dichos analitos (100 a).

En el caso de cromo se utilizaron las líneas de neón

520,886 nm, 359,353 nm y 429,040 nm, obteniéndose un valor medio de 25,6% de cromo que resulta concordante con el valor 25,8% logrado por absorción molecular del ión dicromato a 348 nm, cumpliéndose así con la especificación ASTM (123) que establece un mínimo de 41% CrO_3 (o sea mínimo - 21,3% Cr) para este tipo de pigmento. A la longitud de onda de 427,556 nm, la absorción debida al cromo resulta anormalmente elevada como consecuencia de la presencia de zinc que interfiere espectralmente a esta línea.

Para la valoración de zinc se utilizó la línea resonante de Zn (I) a 307,590 nm, dando 28,4% Zn. ASTM especifica 35% - 40% ZnO (28,1% - 32,1% Zn).

La valoración de potasio se realizó empleando la línea de potasio a 404,414 nm proveniente de una lámpara de cátodo hueco de ese elemento, obteniéndose una concentración de potasio de 5,4%. Empleando la envolvente de las líneas de cobre a 404,350 nm y 404,375 nm (Tabla 5-1) se obtiene una concentración de potasio que concuerda satisfactoriamente con el valor hallado mediante el uso de la lámpara de cátodo hueco de potasio.

2.- Detergentes catiónicos que contengan grupos amonio cuaternarios

Los iones amonio cuaternarios forman dicromatos insolubles en agua: $(\text{R}_4\text{N})_2 - \text{Cr}_2\text{O}_7$ (124). Sobre esta base pueden valorarse a los agentes tensioactivos que contengan al gru-

po R_4N^+ . Spada y col. (125) disuelven el precipitado en H_2SO_4 al 30% y valoran cromo por comparación colorimétrica con patrones.

Otro procedimiento (126) consiste en determinar el exceso de dicromato, previa filtración y lavado, agregando solución al 5% de KI en medio H_2SO_4 , almidón y titulando el I_2 formado con solución de $Na_2S_2O_3$ 0,1 N.

Chinnick y Lincoln (127) establecieron que en una serie homóloga, la solubilidad de los dicromatos de amonio cuaternarios aumenta a medida que disminuye el peso molecular del tensioactivo catiónico. Obtienen resultados bajos con haluros de decil y dodecil piridonio.

En este trabajo se emplea un ión amonio cuaternario de elevado peso molecular (bromuro de cetil piridonio monohidrato p.a., peso molecular 402,47) que se precipita con dicromato de potasio p.a. y el exceso de cromo se valora por espectrometría de absorción atómica, utilizando la técnica del agregado patrón múltiple.

Para analizar bromuro de cetilpiridonio, se preparó en primer lugar una solución acuosa $5,00 \cdot 10^{-3}$ M. En un matraz de 100 mL se añaden 25 mL de dicha solución y se le agregan 25 mL de solución de dicromato de potasio, 1000 mg Cr (VI)/L. Se deja en reposo 30 minutos, se filtra, el precipitado se lava con pequeñas porciones de agua. El filtrado se lleva a volumen con agua. A tres matraces de 100 mL se adicionan 2

mL de dicha solución y 0; 1 y 2 mL de solución patrón de 1000 mg Cr (VI)/L llevándose a volumen con agua.

Independientemente, se valoró al tensioactivo catiónico arriba mencionado por titulación bifásica con solución acuosa de dodecil sulfato de sodio p.a., $3,00 \cdot 10^{-3}$ M, cuyo título se verificó con solución acuosa de Hyamine 1622, utilizando en ambos casos indicador mezcla (bromuro de dimidio azul de disulfina VN 150) (126, 128).

La concentración resultante del bromuro de cetil piridonio se obtuvo midiendo la absorción de cromo en las regiones espectrales a 359 nm y 427 nm, provenientes de la fuente de cobre y utilizando expansión de escala x10 y x2, respectivamente. En ambos casos se alcanza un valor de $4,99 \cdot 10^{-3}$ M en dicho agente tensioactivo, mientras que por titulación bifásica se obtiene $5,27 \cdot 10^{-3}$ M.

CAPITULO 7

VALORACION DE METALES ALCALINOS

Varios investigadores han indicado que pueden producirse superposiciones espectrales entre algunas líneas de metales alcalinos con las de otros elementos (Tabla 3-2). Lovett y col. (26) predicen que la línea a 421,55 nm, para valorar estroncio puede ser interferida por la de rubidio a 421,56 nm y la línea de litio a 670,78 nm con la correspondiente al segundo orden de la de neón a 335,50 nm (671,01 nm).

Norris y West (65) determinaron una sensibilidad característica de 200 mg/L en la valoración de litio a 323,26 nm mediante el empleo de la línea de antimonio a 323,25 nm.

En el presente capítulo se estudia la posibilidad de valorar a litio, sodio, potasio, rubidio y cesio en base a la proximidad de sus líneas de absorción con las de emisión provenientes de diferentes lámparas de cátodo hueco de varios elementos.

Aparatos y Reactivos

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Varian Techtron modelo AA5R y un registrador Varian Aero-graph, serie G-1000 cuyas características se indican en la Tabla 5-1.

Las fuentes de cátodo hueco que contienen neón como gas de relleno fueron: cadmio, cobre, escandio, lantano, molibdeno, plata y zirconio (mencionadas en la Tabla 5-2) además de litio (Jarrell Ash), níquel, potasio, sodio y zinc (Westinghouse) y titanio (Cathodeon). Se usó otra lámpara de cobre (Cathodeon) que posee argón como gas de relleno.

Se utilizó un mechero elongado de 10 cm para medidas de absorbancia y de tipo Meker para emisión, empleando en cada caso llama de aire-acetileno en condiciones oxidantes que conducen a máxima señal para los metales alcalinos.

Las soluciones concentradas (1000 mg/L en litio, sodio, rubidio y cesio) fueron obtenidas a partir de sus cloruros de calidad p.a. (Merck) a excepción de litio en la cual se empleó carbonato de litio p.a. (Carlo Erba) disuelto en cantidad mínima de ácido clorhídrico (c) p.a. (Merck). Las soluciones diluidas se prepararon en el momento de su uso con las soluciones patrones anteriores, empleando agua bidestilada sobre cuarzo.

Resultados y discusión

1.- Valoración de litio

Varios investigadores, al operar con una fuente de litio a la longitud de onda de 670,784 nm informan sensibilidades de 0,03 mg Li/L (14 b, 107) a 0,005 mg Li/L cuando se trabaja con expansión de escala (105). Si la lámpara de

litio contiene neón, se recomienda en la literatura el uso de un filtro de corte para evitar la interferencia de segundo orden debida al neón a 335,50 nm (108).

En este capítulo se usa, en parte, esa interferencia para valorar litio mediante el empleo de lámparas de cátodo hueco de plata, molibdeno y titanio.

En la región de 671 nm, las fuentes de plata y molibdeno presentan dos líneas (Fig. 7-1), una intensa a 671,010 nm (segundo orden de la línea de neón a 335,505 nm) y otra a 670,726 nm (segundo orden de la línea de neón a 335,363 nm)(112). Esta última no fue considerada como interferencia para litio por otros autores (26, 108). Se comprobó que la lámpara de plata está impurificada también con titanio. Este elemento presenta una línea debida a Ti (I) a 335,464 nm (utilizada para su valoración (129)) y que en el segundo orden de la red se solapa con las líneas de neón ya mencionadas (Fig. 7-1 a). El espectro obtenido con la lámpara de titanio (Fig. 7-1 c) pone en evidencia dicho solapamiento.

Se verificó en las fuentes usadas la ausencia de litio en el material catódico, ya que sus líneas de alta probabilidad de ocurrencia (regiones espectrales 274-275 nm; 323-324 nm y 610-611 nm)(111) no se detectan en los espectros de emisión.

Cuando se emplea la fuente de plata, la línea a 671,01

nm presenta un ancho de banda de intensidad media aparente $\Delta\lambda_{1/2}$, menor que en la lámpara de molibdeno ($\Delta\lambda_{1/2} \text{ Ag} = 0,063 \text{ nm}$; $\Delta\lambda_{1/2} \text{ Mo} = 0,079 \text{ nm}$). Ello puede atribuirse

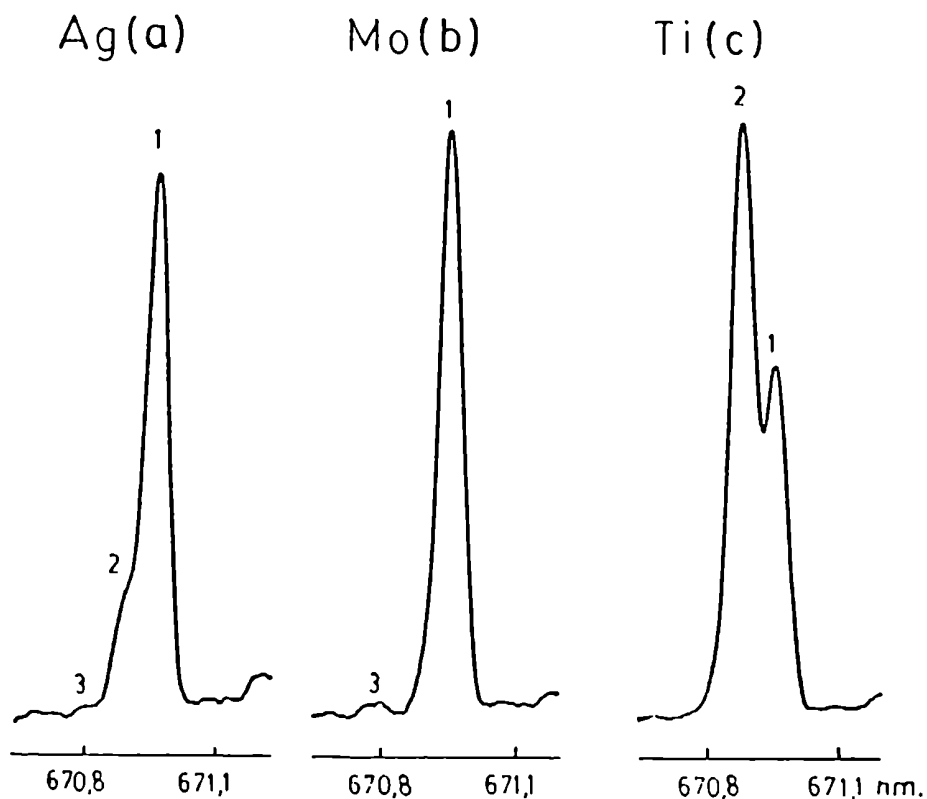


Fig. 7-1: Espectros de emisión de varias lámparas en la región espectral de 671 nm de absorción de litio. 1: Ne(I) 671,010 nm; 2: Ti(I) 670,928 nm; 3: Ne(I) 670,726 nm. Banda espectral 0,033 nm. Intensidad de corriente en Ag y Mo: 12 mA y en Ti: 8 mA.

a la mayor presión del gas de relleno en esta última, ya que, al medir los $\Delta\lambda_{1/2}$ de otras líneas intensas de neón (Ne (I) 588,189nm; 585,249 nm; 540,056 nm)(112), se verifica un comportamiento similar.

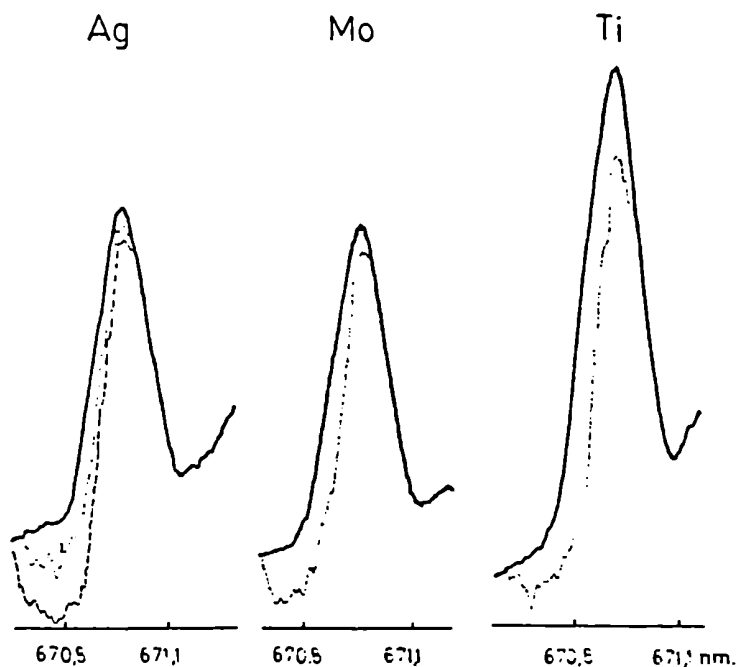


Fig. 7-2: Espectro de emisión de lámparas de plata, molibdeno y titanio en la región espectral de 671 nm, en presencia de trazas de litio en llama aire-acetileno. Banda espectral 0,165 nm.

— agua
..... 1 mg Li/L
----- 2 mg Li/L

En la Fig. 7-2 se representa la disminución asimétrica, hacia menores longitudes de onda en los perfiles de emisión, en presencia de pequeñas concentraciones de litio. La línea de Li (I) a 670,784 nm está desplazada hacia menores longitudes de onda que las correspondientes a los máximos de emisión de neón y titanio.

Con la lámpara de titanio se observa, lógicamente, una mayor absorción a medida que se opera a longitudes de onda cercanas a la del analito, con anchos de banda espectral pequeños. Sin embargo, en las proximidades de la línea del litio, la radiación emitida por la fuente es baja, requiriéndose condiciones muy exigidas para la medición. Por lo tanto, resulta más conveniente emplear anchos de banda espectral mayores y longitudes de onda ligeramente superiores a la del analito a fin de lograr una emisión intensa capaz de ser eficazmente absorbida.

En la Fig. 7-3 se muestran las curvas de calibración obtenidas con la lámpara de titanio. Puede observarse que, al operar con dicha fuente, dado que la línea de Ti (I) a 670,928 nm (segundo orden) es de alta probabilidad de ocurrencia ($gf=1,6$)(111) permite trabajar a longitudes de onda más próximas a la del litio (ca. 0,06 nm) (Fig. 7-3 a) lográndose una sensibilidad de 0,03 mg Li/L/1%A, mientras que a la longitud de onda de máxima emisión es de 0,2 mg Li/L/1%A, operando sin expansión de escala en ambos casos.

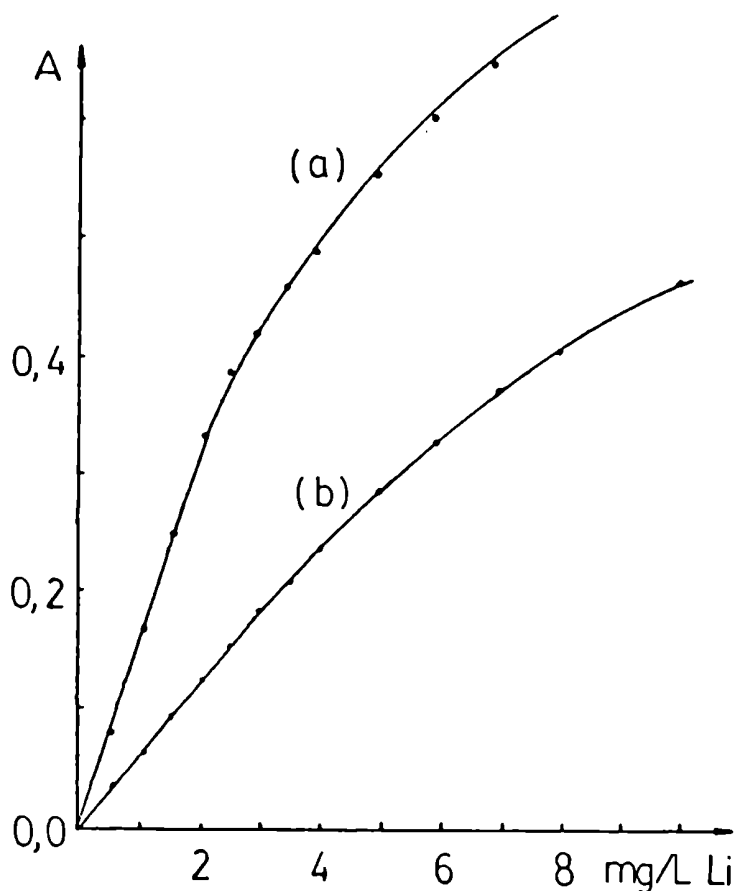


Fig. 7-3: Curvas de calibración de litio por superposición espectral con líneas de neón y titanio.

(a): Lámpara de Ti: $\Delta\lambda_{\text{Li-Ti}} \sim 0,06 \text{ nm}$. Expansión de escala x1. Sensibilidad (mg Li/L/1%A): 0,03. Intensidad de corriente 3 mA. (b): Lámpara de Ti a longitud de onda de máxima emisión. Expansión de escala x4. Sensibilidad: 0,045. Intensidad de corriente 2 mA.

Las sensibilidades alcanzadas en máxima emisión en las tres fuentes con expansión de escala x4 son de 0,04₅ (Ti), 0,05₀ (Ag) y 0,05₅ (Mo), explicándose el comportamiento diferencial en estas fuentes debido a la presencia de la lí-

nea de titanio ya que contribuye junto con la de neón a una mayor superposición espectral con la del analito.

2.- Valoración de sodio

El empleo del doblete del Na (I) en la región de 330 nm permite su valoración por absorción atómica, alcanzando una sensibilidad de 1,6-5 mg Na/L/1%A (14 b, 104, 107, 108).

Manning (88) empleando el doblete de Zn (I) 330,259/330,294 nm proveniente de una lámpara de cátodo hueco de zinc valoró sodio en el ámbito de 1000 a 10000 mg Na/L, obteniendo una curva de calibración no lineal. Se trató de estudiar el comportamiento de ese doblete para bajas concentraciones del metal alcalino como así también la potencial utilidad de otros solapamientos en dicha región espectral (Tabla 5-3).

Dado que la línea de zinc corresponde a una transición de alta probabilidad de ocurrencia (111) con baja intensidad de corriente de alimentación de la fuente, se logra una mayor proporción de la señal de emisión, absorbida. Cuando se opera a 3 mA la curva de calibración es lineal hasta 500 mg Na/L (coeficiente de correlación, $r=0,99$) siendo la sensibilidad de 24 mg Na/L/1%A, mientras que a 1 mA, la sensibilidad es de 8 mg Na/L/1%A trabajando en ambos casos con expansión de escala x2.

En ambas condiciones instrumentales, los límites de dede

tección son prácticamente los mismos (ca. 58 mg Na/L)(S/R = 2), debido a que al operar con la menor intensidad se incrementa el ruido instrumental (Fig. 7-4).

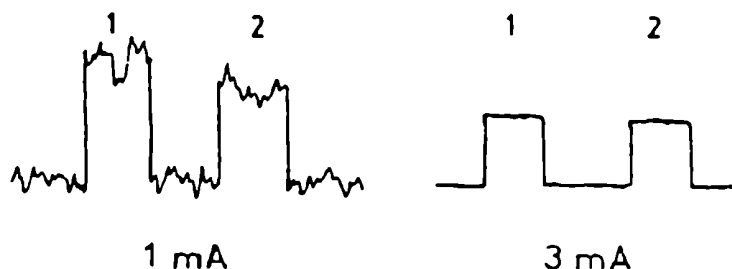


Fig. 7-4: Absorción de sodio con la fuente zinc. (1) 200 mg Na/L; (2) 100 mg Na/L.

En esta región espectral, el lantano presenta una línea correspondiente a La (II) 330,311 nm que permitiría valorar al sodio.

Al obtener el perfil de emisión con la fuente de lantano en dicha región, se observa la influencia de dos líneas de Ne (II) (329,774 nm y 330,978 nm) a ambos lados de la correspondiente a la de La (II). Dicho aporte contribuye a incrementar el área capaz de ser absorbida en el ancho de banda espectral seleccionado por el monocromador (Fig. 7-5).

En la Fig. 7-6 se muestra el perfil de emisión en presencia del analito.

Con esta fuente espectral la curva de calibración también da respuesta lineal ($r = 0,99$) hasta 500 mg Na/L.

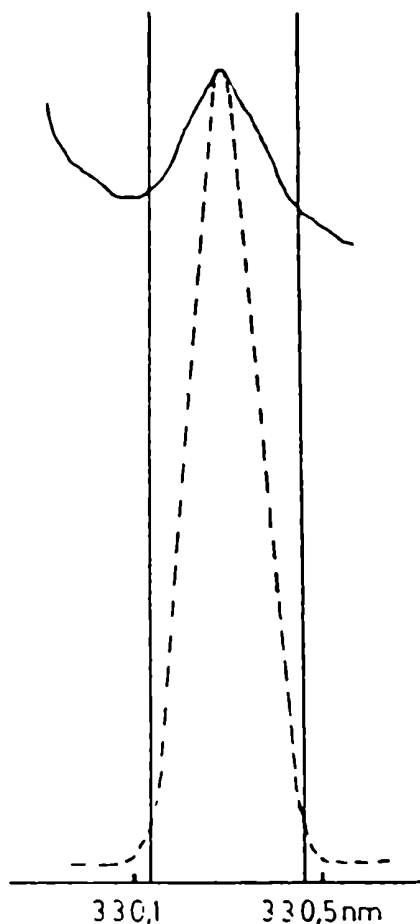


Fig. 7-5: Perfiles de e misión de la lámpara de lantano. — Línea de La(II) con aporte de las líneas de Ne(II).----- Línea hipotética de La(II) en ausencia de las corres pondientes de Ne(II). An cho de banda espectral del monocromador 0,165 nm (100 b).

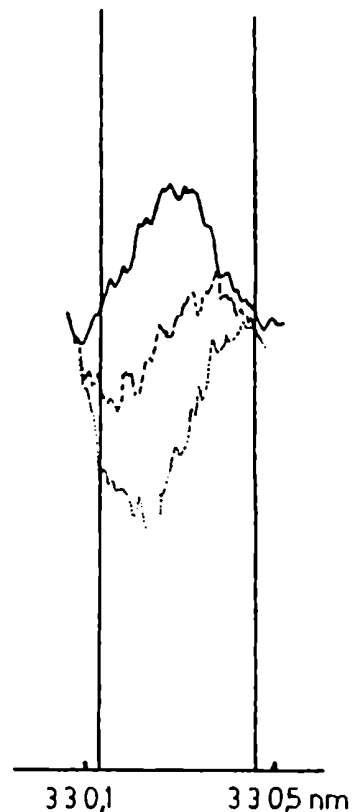


Fig. 7-6: Perfiles de e misión de la lámpara de lantano en presen- cia de: — agua; ---- 250 mg Na/L;1000 mg Na/L. Ancho de ban- da espectral del mono- cromador, 0,165 nm. (100 b).

La sensibilidad alcanzada es de 8 mg Na/L/1%A con límite de detección de 63 mg Na/L (S/R = 2) operando con expansión de escala x2 y a 5-6 mA. Sin embargo, a menores intensidades de corriente, como la señal de emisión de La(II) disminuye en mayor proporción que la de Ne (II), resulta impracticable analíticamente la valoración de sodio en esta condición.

De lo anterior surge que la sensibilidades características obtenidas con ambas lámparas resultan similares a la que se alcanza con la fuente propia.

3.- Valoración de potasio

La línea a 766,491 nm y el doblete 404,41/404,72 nm son utilizados habitualmente tanto en emisión como en absorción atómica, para valorar potasio (14 b, 104, 108, 130).

Región espectral de 766 nm

En la región espectral de 383-384 nm, existen, varias líneas de molibdeno que por el segundo orden de la red permitiría valorar potasio en la zona donde este elemento presenta la mayor sensibilidad en absorción atómica (Tabla 5-3).

Los espectros de emisión obtenidos con la lámpara de molibdeno en la región de 383 y 766 nm, a intensidad de corriente de 9 mA y ancho de banda espectral de 0,033 nm, se muestran en la Fig. 7-7.

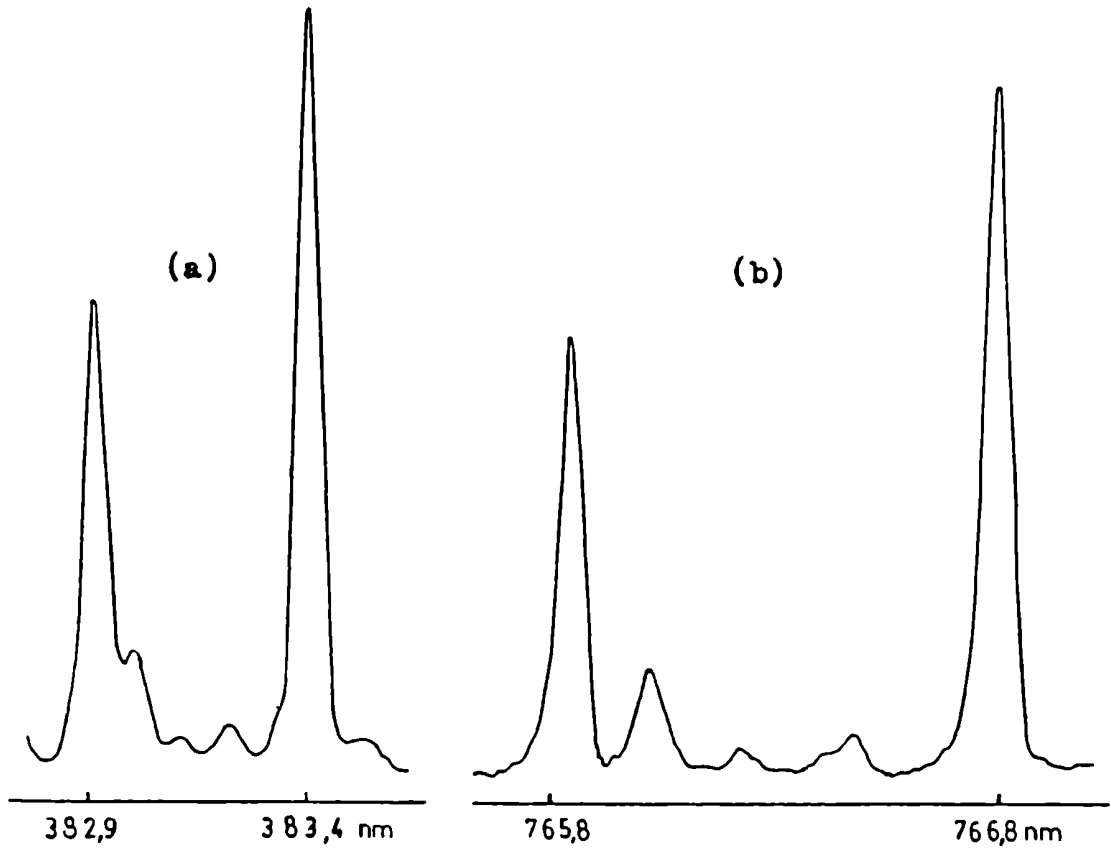


Fig. 7-7: Espectro de emisión de la lámpara de molibdeno. (a) y (b): en el primero y segundo orden de la red de difracción, respectivamente.

En la figura 7-8 se observa el efecto de varias concentraciones de potasio sobre el perfil de emisión. Las líneas de molibdeno a 766,422 nm (segundo orden de Mo (I) 383,211 nm) y 766,352 nm (segundo orden de Mo (I) 383,176 nm) son las responsables de la superposición espectral con la línea de potasio a 766,491 nm (112).



Fig. 7-8: Influencia de la concentración de potasio en el perfil de emisión de molibdeno..... 1 mg K/L; ---- 2 mg K/L. Intensidad de corriente de la fuente: 10 mA, ancho de banda espectral: 0,165 nm, expansión de escala xl, en presencia de 1000 mg Na/L como supresor de ionización.

En la figura 7-9 se muestra la curva de calibración en cual se observa respuesta lineal hasta 1 mg K/L. La sensibilidad es de 0,02 mg K/L/1%A, o sea, similar a la obtenida cuando se usa una lámpara de cátodo hueco de potasio (14 b, 104, 107, 108), siendo también el límite de detección de

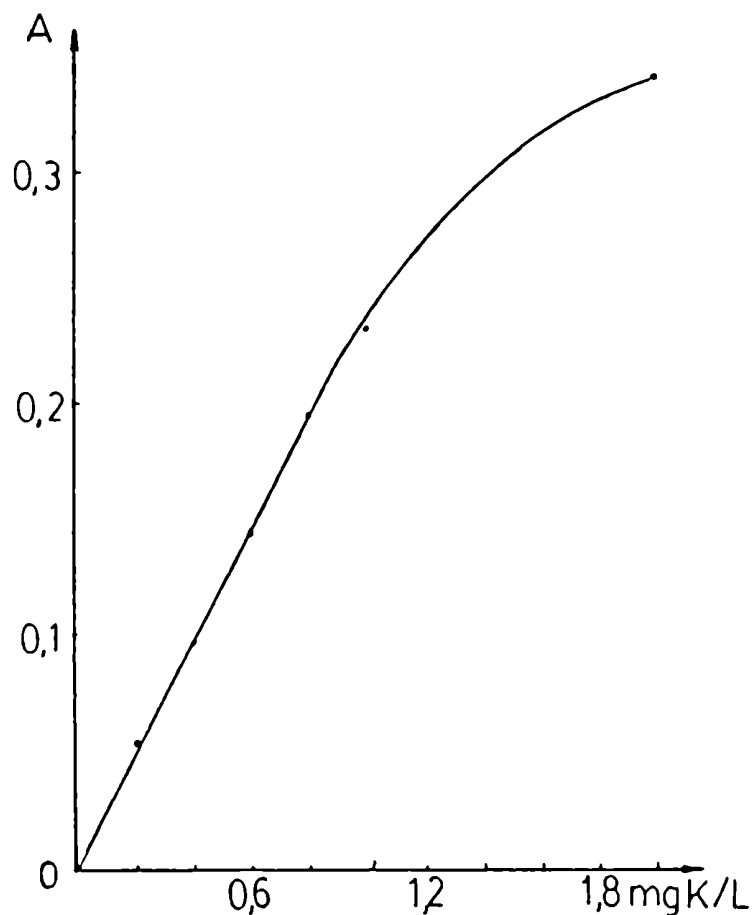


Fig. 7-9: Curva de calibración de potasio en la región 766 nm con la fuente de molibdeno en las condiciones instrumentales indicadas en la Fig. 7-8.

0,02 mg K/L (S/R =2), operando sin expansión de escala y con 1000 mg Na/L como supresor de ionización.

Región espectral de 404 nm

Cuando se emplean las fuentes de cobre, escandio, lan-

tano, molibdeno y zirconio, en la zona de 404,4 nm, cada una de ellas presenta su máximo de intensidad de emisión a la longitud de onda característica de esos elementos (Fig. 7-10 a y 7-10 b).

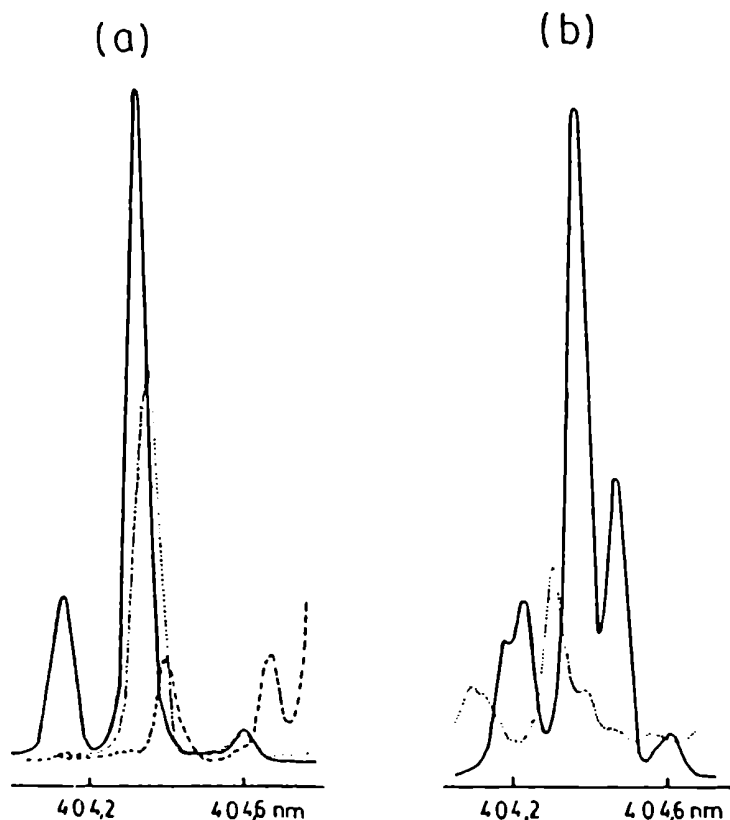


Fig. 7-10: Espectros de emisión de varias fuentes en la región de 404 nm. (a): — La; ---- Sc; Cu. (b): — Zr; Mo. Intensidad de corriente de las lámparas, 10 mA; ancho de banda espectral, 0,033 nm.

Las curvas de calibración para potasio mediante el uso

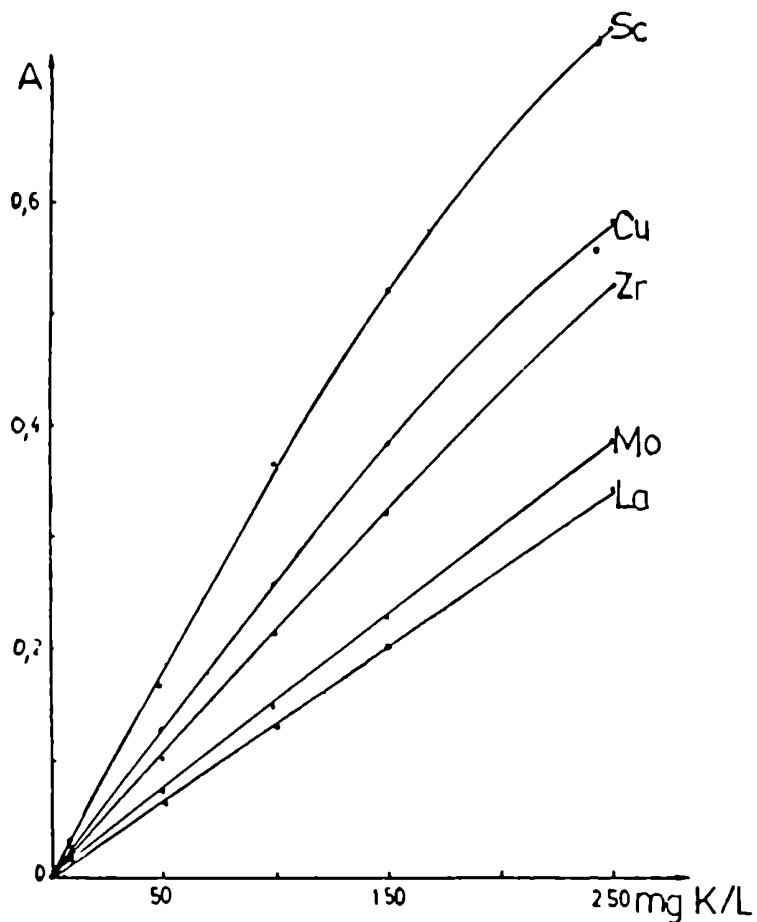


Fig. 7-11: Curvas de calibración de potasio en la región espectral de 404 nm. Ancho de banda espectral: 0,165 nm; expansión de escala x2; intensidad de corriente de lámpara: Sc, 10 mA; Cu, La y Mo, 6 mA; Zr, 3 mA.

de esas lámparas (Fig. 7-11) muestran respuesta lineal hasta 200 mg K/L aproximadamente.

Las sensibilidades analíticas están en correspondencia con el mayor o menor grado de superposición espectral entre

la línea del analito y la del elemento emisor (Tabla 7-1).

TABLA 7-1

<i>Emisor</i>	<i>Long. onda, λ de emisor (nm)*</i>	<i>$\Delta\lambda$ K-emisor (nm)</i>	<i>Sensibilidad mg K/L/1 %A</i>
Sc	404,380	0,034	1,3
Cu	404,350	0,064	1,8
	404,375	0,039	
Zr	404,358	0,056	2,2
Mo	404,327	0,087	3,0
La	404,291	0,123	3,4

(*) Ref. 112 ($\lambda_K = 404,414$ nm)

Se consideró la influencia de diferentes concentraciones de las especies químicas correspondientes al material catódico en cada fuente para las regiones espectrales antes mencionadas, trabajando hasta 1000 mg/L (en zirconio, lantano, molibdeno y cobre respectivamente). Se observa que el molibdeno no absorbe en las dos zonas ensayadas.

El zirconio, lantano y escandio, dado que se encuentran fundamentalmente como óxidos en la llama aire-acetileno, no absorben cuando se valora potasio.

El espectro de emisión obtenido en presencia de cobre o de potasio, en la región de 404-405 nm se muestra en la figura 7-12.

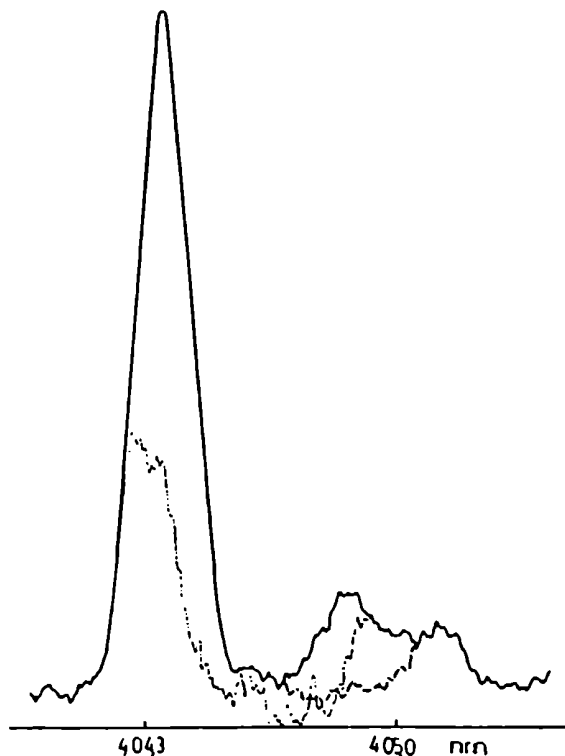


Fig. 7-12: Perfiles de emisión de la lámpara de cobre en presencia de:— agua;..... 1000 mg K/L;----- 1000 mg Cu/L.

En la zona de utilidad analítica para potasio, el cobre (1000 mg/L) no absorbe radiación, sin embargo es significativa hacia mayores longitudes de onda (ca. 405 nm). Ello podría atribuirse a la presencia de la línea de Cu (I) a 405,066 nm y/o al segundo orden de Cu (II) a 202,547 nm (112) y Cu (I) a 202,434 nm (112). Mediante el empleo de un filtro de corte, pudo comprobarse que la emisión es debida al segun

do orden de Cu (I) y Cu (II) mientras que la absorción es, fundamentalmente, atribuible a Cu (I) 202,434 nm (en su segundo orden).

En la lámpara de zirconio que contiene cobre como impureza (66) el perfil de emisión de interés puede atribuirse, fundamentalmente, a la línea de Zr (I) 404,358 nm (112) ya que su espectro de emisión no se modifica al emplear un filtro de corte que absorbe radiación por debajo de 280 nm.

4.- Valoración de rubidio

Para la valoración de rubidio por absorción atómica, son empleadas habitualmente las longitudes de onda de 420,185 nm, 780,023 nm y 794,760 nm usando lámparas de descarga de vapor o de cátodo hueco de dicho elemento (14 b, 104, 107, 108).

Región espectral de 420 nm

Cuando se utiliza una lámpara de rubidio se logran sensibilidades de 4 (108) a 10 mg Rb/L/1%A (104).

En esta zona espectral, el zirconio, molibdeno y níquel emiten líneas características que pueden ser utilizadas para valorar rubidio. En la Fig. 7-13 se muestra el espectro de emisión operando con un ancho de banda espectral del monocromador de 0,165 nm.

En la fuente de níquel, las líneas de Ni (I) a 420,172 nm y 420,046 nm (112), con intensidades similares, son las responsables del pico de emisión observado, aunque la prime

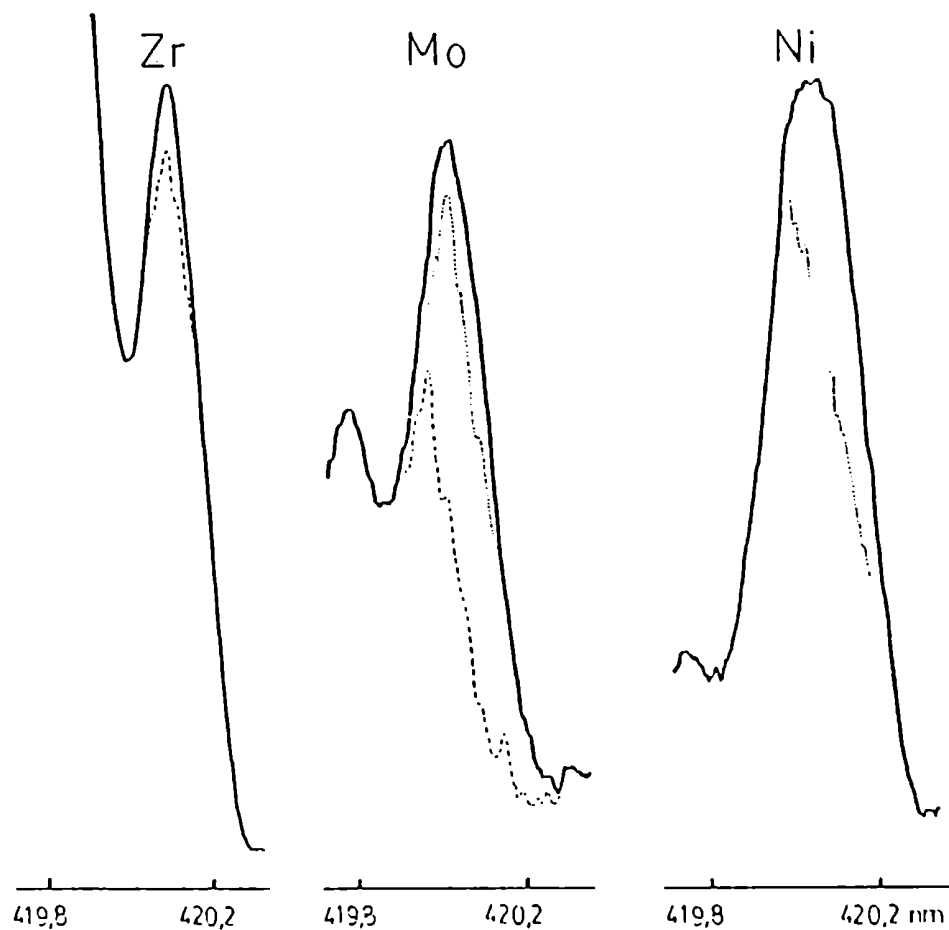


Fig. 7-13: Espectro de emisión de lámparas de zirconio, molibdeno y níquel en la región espectral de 420 nm de absorción de rubidio. 100 mg Rb/L y ---- 1000 mg Rb/L. Banda espectral 0,165 nm. Intensidad de corriente 6 mA.

ra es la línea de mayor aporte a la absorción.

Ello pudo ser confirmado operando con ancho de banda espectral de 0,033 nm con el cual se consigue resolverlas

de acuerdo al criterio de Rayleigh.

En cuanto a la lámpara de molibdeno, el espectro de emisión corresponde a la envolvente de varias líneas de Mo(I) principalmente a 420,057 nm; 420,118 nm; 420,132 nm y -- 420,222 nm (112), siendo las dos últimas las más cercanas a la de absorción del analito. Ello conduce a la asimetría del perfil de emisión cuando se aspiran soluciones de rubidio. A bajas intensidades de corriente (5 mA), la línea a 420,118 nm es la predominante y a medida que se incrementa (hasta 25 mA), se autoabsorbe, siendo en esas condiciones la línea a 420,132 nm la que sufre mayor solapamiento. Sin embargo, para altas intensidades, la sensibilidad para rubidio disminuye como consecuencia de un aumento del ancho de banda espectral resultante del perfil de emisión.

Con respecto a la fuente de zirconio, en esta región, presenta las líneas debidas a Zr (I) a 419,909 nm y 420,146 nm (112), siendo esta última la que sufre solapamiento espectral.

Las curvas de calibración obtenidas con las fuentes ensayadas son lineales en el ámbito de 50-500 mg Rb/L (Fig. 7-14). La sensibilidad obtenida en cada caso, es de 4,4; 5,1 y 90 mg Rb/L/1%A con la lámpara de níquel, molibdeno y zirconio, respectivamente y los límites de detección ($S/R = 2$) de 17,2; 16,0 y 112 mg Rb/L (en expansión de escala x2 y ancho de banda espectral de 0,165 nm).

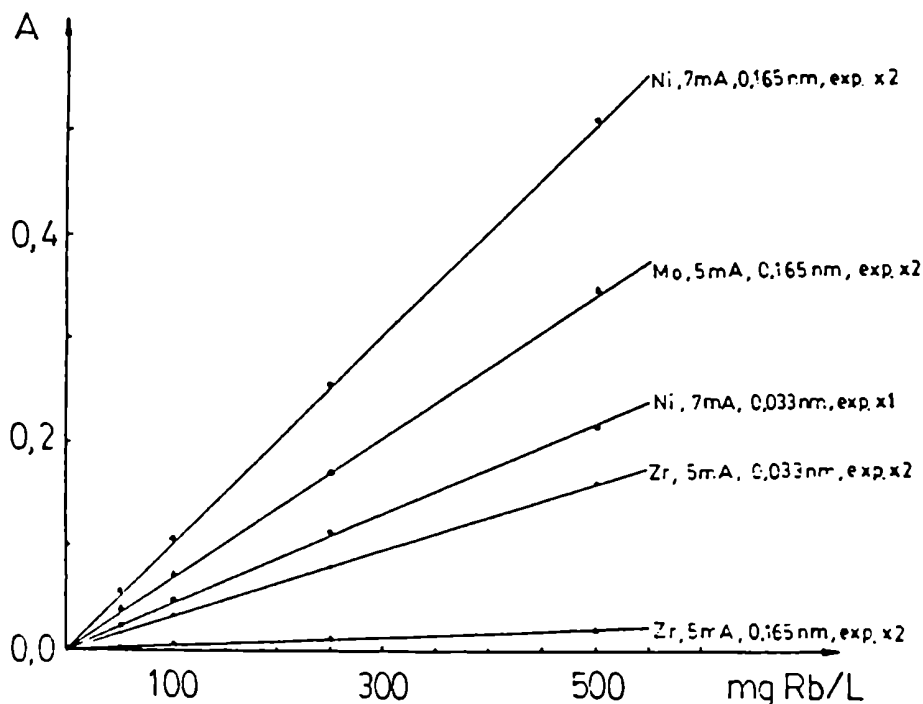


Fig. 7-14: Curvas de calibración de rubidio en la región de 420 nm con las lámparas de molibdeno, níquel y zirconio.

Al disminuir el ancho de ranura del monocromador, el aporte de la línea de Zr (I) a 419,909 nm es menor, conduciendo a un aumento en la sensibilidad (v.g. 14,4 mg Rb/L/1%A a 0,033 nm)(Fig. 7-14).

Región espectral de 780 nm

La línea de Rb (I) a 780,023 nm es la elegida cuando se desea valorar dicho elemento a bajas concentraciones en absorción atómica, alcanzando sensibilidades de ca. 0,05

mg Rb/L/1%A (14 b, 108), con la fuente propia del analito.

Cuando se utiliza una lámpara de cátodo hueco de cobre, la línea de Cu (II) a 260,027 nm (112), en el tercer orden de la red de difracción se encuentra desplazada a sólo 0,058 nm de la de Rb (I). En la Fig. 7-15 se muestra la influencia del ancho de ranura del monocromador en la cual puede obser

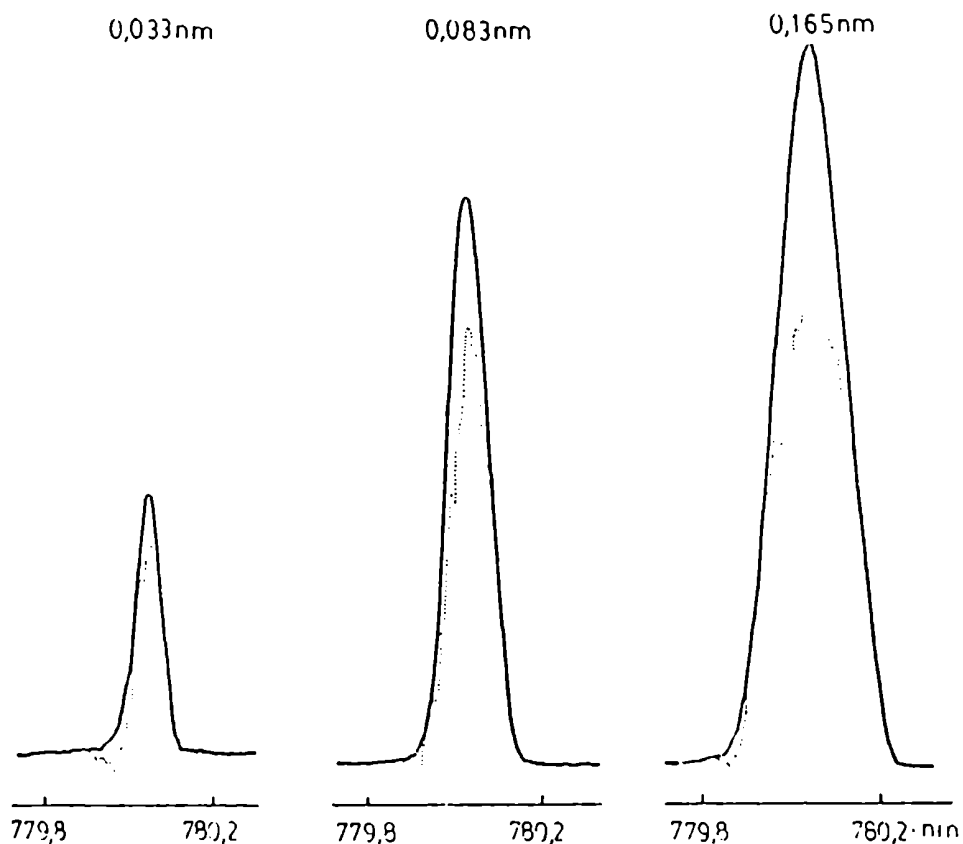


Fig. 7-15: Espectro de emisión de la lámpara de cobre en la región espectral de 780 nm a diferentes anchos de banda espectrales. en presencia de 50 mg Rb/L. Intensidad de corriente 6 mA.

vase que para un ancho de banda espectral de 0,083 nm, se logra una mayor absorción como consecuencia de un aumento en la relación de áreas entre los perfiles de emisión con y sin analito.

La curva de calibración es lineal hasta 10 mg Rb/L ($r=0,99$) empleando expansión de escala $\times 2$, con cloruro de sodio como supresor de ionización (1600 mg Na/L), siendo la sensibilidad de 0,10 mg Rb/L/1%A y el límite de detección de 0,24 ($S/R = 2$).

Al emplear una fuente de zinc, la línea de Zn (I) a 779,936 nm (112) podría ser de utilidad para valorar al rubidio, dado que soluciones de este elemento, en concentraciones y condiciones instrumentales análogas a las empleadas para la lámpara de cobre, mostraron absorción similar. Cuando se usa un filtro de corte, de tal modo que absorba radiación por debajo de 500 nm, no aparece la señal de emisión en la región de 780 nm operando a 6 mA. Ello se debe a que al estar impurificado el cátodo con cobre, la línea de Cu (II), arriba mencionada, es absorbida por el filtro, por lo tanto, la intensidad de la línea de zinc es pequeña respecto a la de cobre, siendo ésta la responsable de la absorción del analito.

El espectro de emisión obtenido con la lámpara de zirconio a 9 mA y con un ancho de banda espectral de 0,083 nm muestra una línea intensa de Zr (I) a 390,052 nm (112), que

en el segundo orden de la red, la distancia pico a pico entre ésta y la de Rb (I) es de 0,081 nm. Se comprobó que la presencia de cobre en el material catódico no modifica el perfil de emisión, ya que, al interponer en el paso de luz filtros de corte que absorban radiación por debajo de 280 nm y 500 nm, sólo se observa emisión en el primer caso.

La sensibilidad alcanzada es de 2,2 mg Rb/L/1%A y el límite de detección es de 3,3 mg Rb/L (S/R = 2) operando sin expansión de escala. La menor sensibilidad obtenida con esta fuente respecto de la de cobre es atribuible a la mayor separación entre el pico de emisión de zirconio y el de absorción de rubidio.

Región espectral de 795 nm

Con la línea de Rb (I) a 794,760 nm se obtienen sensibilidades intermedias (0,1 mg Rb/L/1%A)(14 b, 108) a las que se logran en las regiones de 420 nm y 780 nm.

En la zona de 795 nm es poco frecuente encontrar elementos, provenientes de lámparas de cátodo hueco que emitan intensa radiación (112). Es posible, sin embargo, mediante el uso del segundo orden de la red, valorar rubidio en esta región empleando las fuentes de molibdeno, níquel y zirconio (Fig. 7-16).

El espectro de emisión obtenido para molibdeno presenta dos líneas no resueltas correspondientes a Mo (I) 397,393

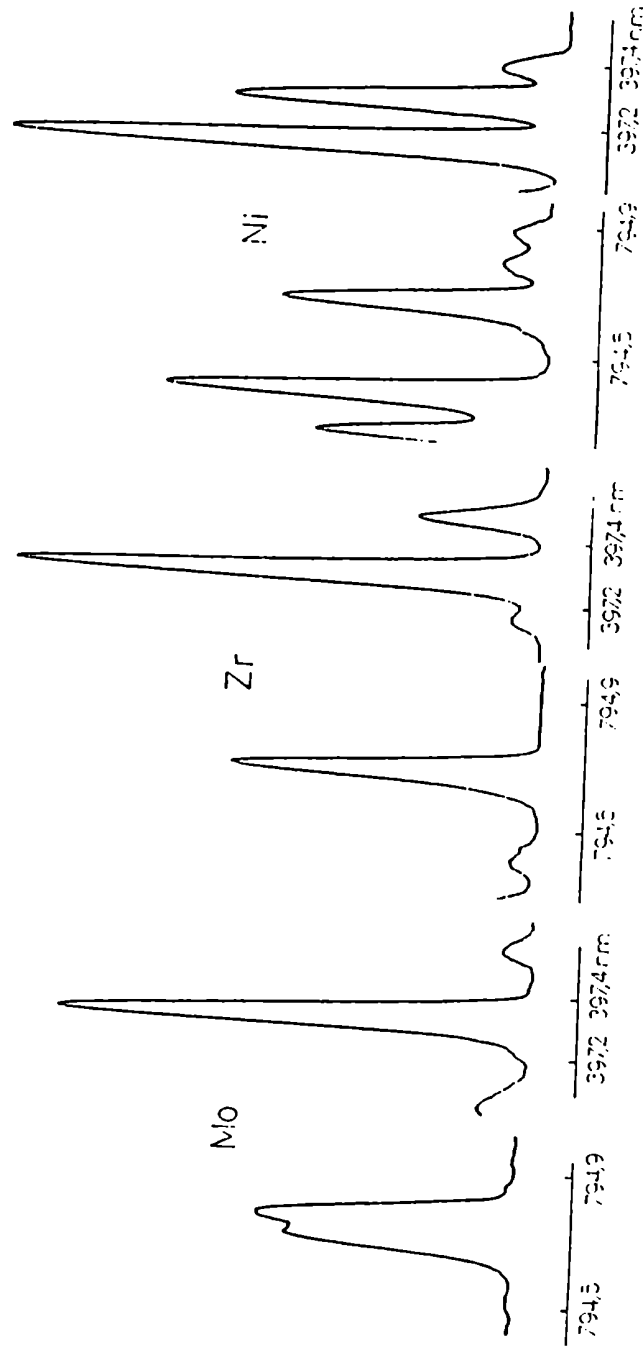


Fig. 7-16: Líneas de Molibdeno, Zirconio y Niquel en la región de 397 nm en el primero y segundo orden de la red de difracción. Ancho de banda espectral del monocromador 0,033 nm.

nm y 397,377 nm (112) las cuales en su segundo orden se su
perponen con el perfil de absorción del analito. Con zirco
nio, el segundo orden de la línea de Zr (I) a 397,350 nm
(112) podría también aplicarse analíticamente. En dicho per
fil existe un pequeño aporte debido a Zr (I) a 397,339 nm
(112) que, a pesar de tener una probabilidad de transición
mayor, parte de un nivel energético superior (111).

En lo que al níquel se refiere, de las dos líneas más
intensas en la zona de 397 nm: Ni (I) 397,217 nm y 397,356
nm (112), esta última en su segundo orden sería utilizable
para valorar a rubidio, estando desplazada de la correspon
diente a Rb (I) en 0,05 nm.

Con estas fuentes, las curvas de calibración son linea
les hasta 10 mg Rb/L, siendo la sensibilidad característica
de 0,06 mg Rb/L, operando con expansión de escala x2. El he
cho que con la lámpara de molibdeno no se obtenga una sensi
bilidad mayor a la lograda con las otras fuentes, puede de-
berse al mayor ensanchamiento del perfil de emisión por la
presencia de la línea de Mo (I) a 794,786 nm (segundo orden
de 397,393 nm) que se superpone con la línea de Mo (I) a
397,377 nm que en su segundo orden se halla más próxima a
la del analito.

5.- Valoración de cesio

Cuando se valora cesio con una lámpara de cátodo hueco
de dicho elemento, empleando la línea a 455,536 nm (segunda

línea sensible), la sensibilidad informada por diferentes autores varía entre 20 mg Cs/L (104, 105) y 5 mg Cs/L (108).

En el presente trabajo se obtuvieron los perfiles de emisión con las lámparas de cátodo hueco de cadmio, cobre, molibdeno, plata y zinc en dicha región espectral (Fig. 7-17).

El espectro obtenido con la fuente de molibdeno presenta un comportamiento diferencial a las restantes debido a la existencia de las líneas de molibdeno a 455,403 nm; -- 455,603 nm; 455,811 nm y 455,874 nm (112).

Se comprobó que los cátodos de las lámparas de cadmio, plata y zinc están impurificados con cobre, elemento que habitualmente acompaña a estas fuentes, el cual posee una línea a 455,592 nm (112), no detectándose su presencia en el cátodo de molibdeno, aún por vía espectrográfica. El gas de relleno neón emite a 455,482 nm y 455,539 nm, debido a Ne (I) (112).

En consecuencia, las líneas responsables de la absorción de cesio cuando se emplea la fuente de molibdeno son probablemente las correspondientes a neón y molibdeno, mientras que en las restantes puede atribuirse a neón, ya que al ensayar con una lámpara de cátodo hueco de cobre con argón como gas de relleno no se detecta señal.

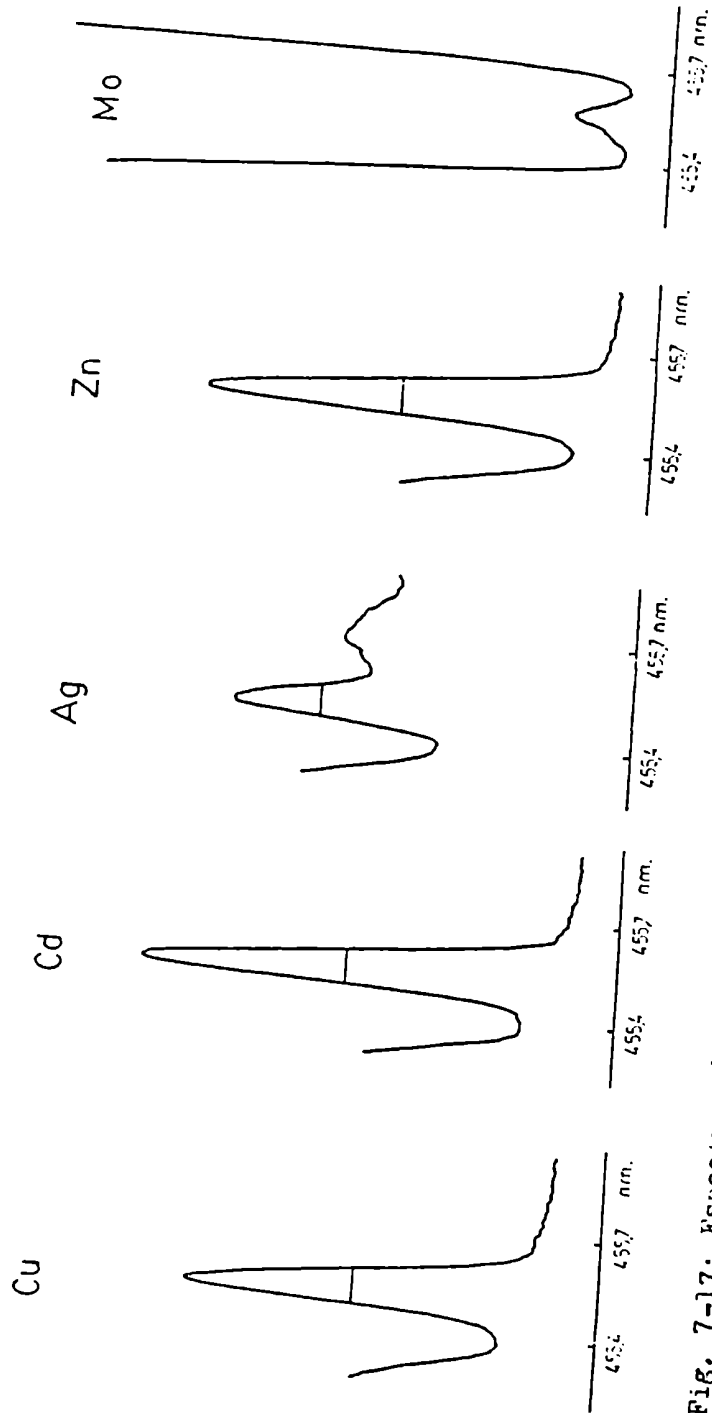


Fig. 7-17: Espectros de emisión de varias fuentes en la región espectral de 455 nm de absorción de cesio. Condiciones instrumentales: intensidad de corriente 8 mA, banda espectral 0,083 nm a excepción de lámpara de molibdeno, 20 mA y 0,033 nm respectivamente.

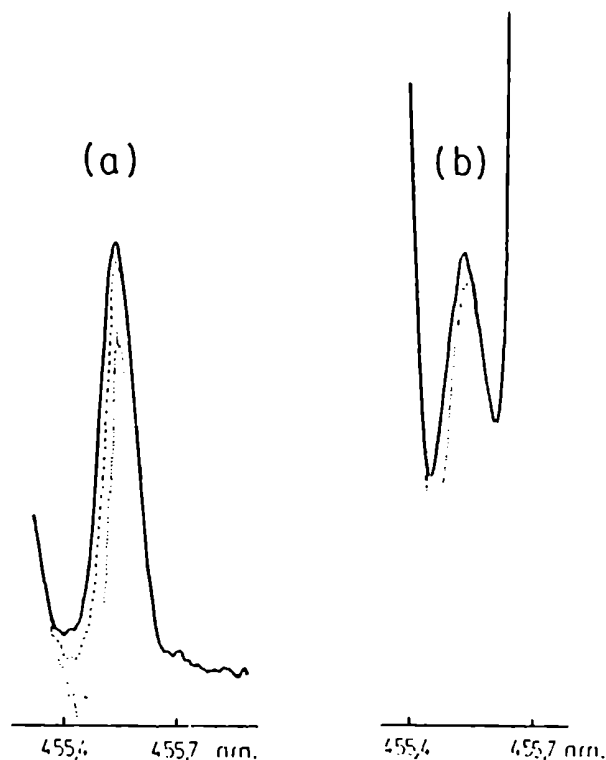


Fig. 7-18: Perfiles de emisión en la región espectral de 455 nm de absorción de cesio. (a): Lámpara de zinc a 8 mA banda espectral 0,083 nm.----- con 100 mg Cs/L y con 500 mg Cs/L. (b): Lámpara de molibdeno a 20 mA, banda espectral 0,083 nm. con 100 mg Cs/L.

En la Fig. 7-18 se muestran los perfiles de emisión con las fuentes de molibdeno y zinc con y sin analito. La absorción asimétrica observada con la lámpara de zinc se debe a las dos líneas no resueltas de neón antes mencionadas (Fig. 7-19), siendo la línea de neón a 455,482 nm la más intensa y la de mayor aporte, tanto en lo que respecta a emisión como a absorción. En el caso de la fuente de molibdeno, podrían también influir las líneas de molibdeno indicadas anteriormente

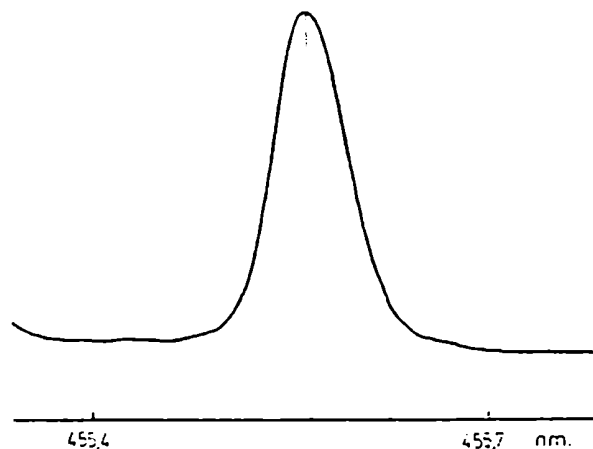


Fig. 7-19: Perfil de emisión debido a líneas de Ne(I) a 455,482 y 455,539 nm con lámpara de zinc a 15 mA, banda espectral 0,033 nm, velocidad de barrido 0,04 nm/cm.

te.

La curva de calibración (Fig. 7-20) presenta un comportamiento lineal hasta 400 mg Cs/L con ambas fuentes espectrales.

La sensibilidad alcanzada, es de 5 mg Cs/L/1% Δ y el límite de detección obtenido ($S/R = 2$) es de 27 mg Cs/L.

No se detectó absorción debido a cobre y molibdeno aún para concentraciones de 1000 mg/L en dichos elementos.

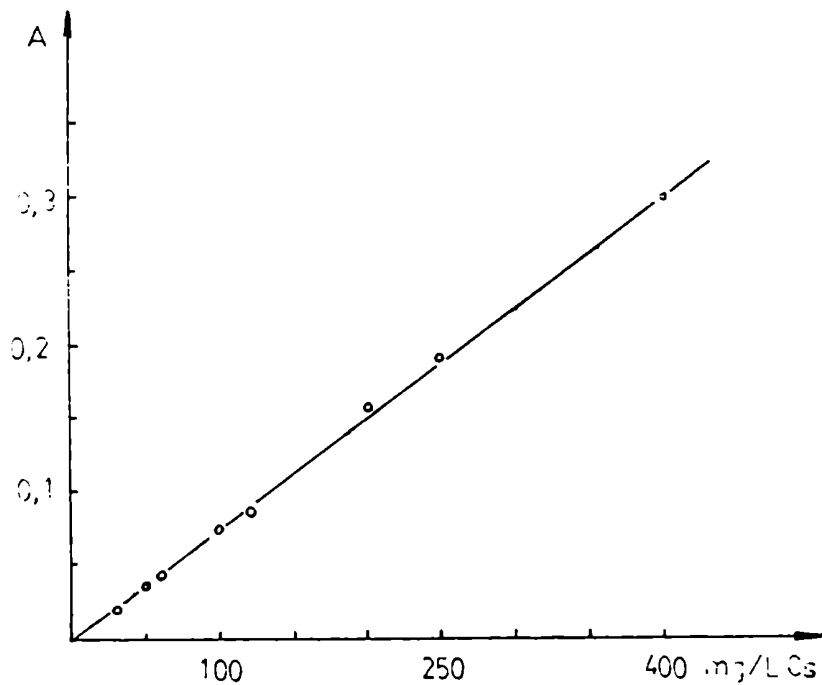


Fig. 7-20: Curva de calibración de cesio por solapamiento espectral con líneas de Ne(I) en la región de 455 nm. Lámpara de zinc con intensidad de corriente de 8 mA. Banda espectral 0,083 nm. Expansión de escala x2. [Na] : 900 mg/L.

APLICACIONES

1.- Litio en grasa lubricante

Una grasa lubricante está constituida fundamentalmente por un aceite de petróleo que puede contener un agente gelificante, siendo los más comunes las sales de ácidos grasos de litio, calcio, sodio, aluminio y bario en concentraciones de 8 a 25% en peso (131 a).

Las grasas de litio lo contienen a éste como jabón del ácido hidroxisteárico estando la concentración en el metal en el ámbito de 0,01 - 0,4% (132). Desde su producción comercial inicial en 1942, su uso se ha expandido para comprender ca. del 55% del mercado total.

Con el empleo de los diferentes espesantes se pueden obtener una amplia variación y características de las grasas lubricantes presentando la de litio una consistencia pastosa con un punto de goteo de 200°C, pudiendo ser utilizada hasta 120°C, posee resistencia al agua y una estabilidad mecánica bastante buena (131 a).

Se valoró litio en grasa lubricante. Para ello se mineralizó 1 g de grasa, de acuerdo a la técnica de ASTM (132), operándose por triplicado. Las cenizas sulfatadas se trataron con agua caliente y se llevó a volumen (100 mL) con agua destilada sobre cuarzo. Se practicó una dilución 1:10 y se valoró litio en presencia de 2000 mg Na/L, como supresor de

ionización. Se obtuvo una curva de calibración a partir de sulfato de litio (0,5-3,0 mg Li/L) con igual concentración de supresor que la empleada para la muestra. La concentración del analito en la grasa resultó de 0,19% siendo la desviación típica, s , de 0,03 con tres replicados y empleando la lámpara de plata en expansión de escala x4, sin rotación del mechero, mientras que con la fuente de litio fue de 0,198% ($s=0,003\%$), rotando el mechero 90° y trabajando sin expansión de escala. Si no se rotase el mechero con esta fuente se debería realizar mayores diluciones de la muestra para su medición.

2.- Litio en naftenato

Si bien las grasas lubricantes pueden conferir cierta resistencia a la corrosión, el agregado de aditivos tales como naftenatos salinos proveen una resistencia adicional contra la corrosión frente al agua y niebla salina. En la industria de la pintura es utilizado el naftenato de litio como catalizador en la fabricación de ciertas resinas (131 a).

Para la valoración de litio en naftenato de litio disuelto en nafta (comercializado ca. 0,3% de litio), se partió de 1,5 g de muestra, efectuándose tres extracciones sucesivas - con 10 mL de ácido clorhídrico concentrado por vez. El conjunto de los extractos inorgánicos se llevó a 500 mL con agua - destilada sobre cuarzo. Una dilución 1:10 con agua, conteniendo 2000 mg Na/L fue aspirada en la llama. La curva de calibración se obtuvo utilizando soluciones de cloruro de litio en

el mismo ámbito de concentraciones de litio que se usó para la muestra de grasa. Con la fuente de titanio, trabajando a la longitud de onda de máxima absorción, la concentración de litio obtenida coincide con la hallada a partir de la lámpara propia del analito (0,33% en litio), aunque el ruido en la medición de la absorbancia es superior, siendo su desviación típica, s_R , de 0,04 y 0,003; con 10 determinaciones para titanio y litio respectivamente.

3.- Sodio y potasio en fluidos biológicos

La distribución del agua en los líquidos extracelulares e intracelulares del organismo humano depende, en principio, de la concentración de los electrolitos disociados que se encuentran en esos compartimientos, desempeñando en dicha distribución un papel significativo la presión osmótica. Se determinó que el sodio produce casi la mitad de la presión osmótica del líquido extracelular (133) y una disminución en su concentración permite obtener en forma indirecta el grado de deshidratación. En el líquido intracelular el contenido de sodio es bajo y el de potasio es elevado, ocurriendo lo inverso en el extracelular. Esta diferencia es muy importante, ya que el funcionamiento de diversos procesos biológicos depende de ella (excitabilidad muscular y nerviosa, actividades enzimáticas y mecanismos de secreción) (134).

El nivel de sodio en suero sanguíneo es relativamente constante, considerándose un ámbito normal de 2.760-3.450

mg Na/L (108) y las desviaciones son utilizadas con fines diagnósticos. Valores bajos, se asocian generalmente con enfermedad de Addison, cetosis diabética, infecciones del tracto alimentario, etc., mientras que concentraciones elevadas están vinculadas con cirrosis, nefrosis, deficiencias cardíacas y renales. El contenido de sodio en orina varía con la dieta, estimándose en 2.989-4.943 mg Na/L (130) los valores normales excretados.

El ámbito normal de potasio sérico humano es 141-198 mg K/L (135) incrementándose en shock traumático o hemorrágico, insuficiencia suprarrenal y cardíaca, hipertiroidismo, infecciones, enfermedad de Addison, y se produce hipopotasemia, en hiperaldosteronismo, vómitos, diarreas, síndromes de Cushing y en el tratamiento insulínico de diabéticos (134).

La excreción urinaria de potasio en adultos es inferior a su ingesta y también depende de las condiciones alimentarias, considerándose valores normales 274-3910 mg K/L (130).

Para la valoración de potasio y sodio en orina se efectuaron diluciones 1:50 de la muestra fresca con agua destilada sobre cuarzo y con el fin de evitar interferencias por efecto de la matriz se recurrió a la técnica del agregado patrón múltiple, utilizándose 1600 mg Na/L como supresor de ionización en la valoración de potasio, no requiriéndose el agregado de supresor para sodio, ya que, su grado de ionización es sensiblemente inferior al de potasio y la concentra-

ción es apreciablemente elevada (100 μ).

En la figura 7-21 se establece la posibilidad de aplicación analítica mediante el empleo de las fuentes espectrales no convencionales anteriormente mencionadas.

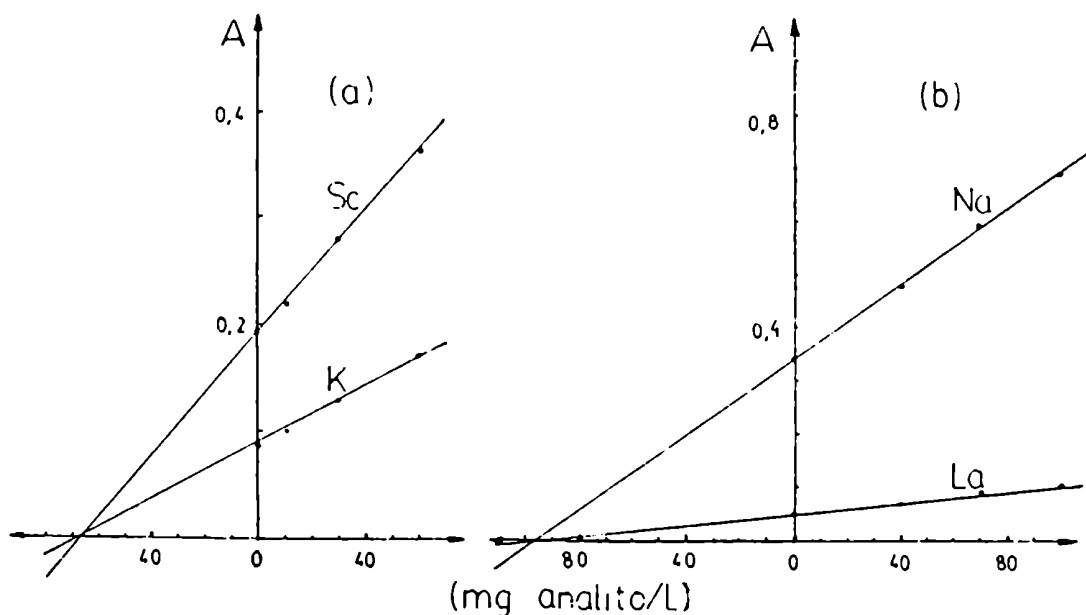


Fig. 7-21: Curvas analíticas por la técnica del agregado patrón múltiple en orina diluida 1:50. (a) Valoración de potasio con las fuentes de escandio (8 mA) y potasio (3 mA) en la región espectral de 404 nm. (b) Valoración de sodio con las lámparas de sodio (3 mA) y lantano (5 mA) en la zona de 330 nm. Expansión de escala x2.

La concentración de sodio y potasio de orina normal obtenidas a partir de las curvas analíticas fueron de 4800 mg

Na/L y 3300 mg K/L.

Es importante destacar que al usar una lámpara de cátodo hueco de escandio en la región de 404 nm, la mayor pendiente observada con dicha fuente, respecto de la de potasio, puede atribuirse a que el ancho de banda espectral de emisión en este caso deberá ser superior al correspondiente a escandio con la consiguiente disminución del área capaz de ser absorbida por el analito. Ello explicaría también que la sensibilidad que se logra para potasio por emisión atómica sea superior a la obtenida por absorción atómica.

En el suero, el sodio se encuentra en concentraciones - apreciablemente elevadas, pero dado que se dispone de fuentes que emiten en la región de 330 nm, para la cual la fuerza del oscilador del doblete de Na(I) es 0,014 veces del habitualmente usado resonante primario (589,0/589,6 nm) (136) se emplean menores diluciones (1:20) con la consiguiente disminución del error de dilución. Sin embargo, por efecto de la matriz no pueden utilizarse directamente soluciones acuosas de los patrones para valorar al analito por medio de una curva de calibración. Se recurre entonces a la técnica del agregado patrón múltiple o bien preparando soluciones que contengan los constituyentes salinos mayoritarios del suero humano (suero artificial). A tal fin fueron propuestos varios de ellos en la literatura (130 c, 137, 138). Esta variante es aconsejable cuando se dispone de poca muestra, aunque el comportamiento físico-químico del analito en dicha matriz no es estrictamente igual al que presenta en el suero.

El suero artificial fue preparado según Duncan (137) con cantidades variables de sodio entre 3000 y 3600 mg Na/L.

El contenido de sodio hallado por ambos caminos en presencia de 2000 mg K/L como supresor de ionización fue concordante, siendo de 2800 mg Na/L en suero normal.

Para la valoración de potasio sérico resulta innecesaria la adición de supresor de ionización (139). Los niveles normales de potasio en suero son inferiores a los de sodio y la presencia de éste en la matriz elimina la interferencia por ionización para potasio. La concentración obtenida mediante la técnica del agregado patrón múltiple, realizando diluciones 1:10 de la muestra, fue de 180 mg K/L en suero normal.

4.- Sodio y potasio en cerveza

Debido a la importancia del metabolismo hidroelectrolítico que desempeñan el sodio y el potasio en el organismo, resulta de interés la valoración de los mismos en determinadas bebidas, tales como cerveza.

Como el tenor de potasio en ésta es generalmente superior al de sodio (108, 131 b) no se aconseja su ingestión cuando se producen sudoraciones excesivas, vómitos o se desempeñan tareas en ambientes de altas temperaturas ya que provoca hiponatremia (140). Sin embargo, es recomendable para el tratamiento de afecciones, tales como alta presión sanguínea y falla cardíaca congestiva (131 b).

Por otra parte, en el tratamiento de acidosis diabética

con grandes dosis de insulina, se producen hipopotasemia, siendo necesario el suministro de potasio en la dieta (134).

La concentración de potasio y de sodio en cerveza, informada por algunos autores, según su procedencia es de: 400 mg K/L y 200 mg Na/L (108); 458 mg K/L y 125 mg Na/L (131 b); 160-480 mg K/L y 20-90 mg Na/L (140).

Frey (141) valora sodio y potasio en cerveza por absorción atómica utilizando lámparas de descarga de vapor de dichos elementos. Para ello, efectúa diluciones 1:10 y halla las concentraciones de los analitos por comparación con patrones acuosos.

En este trabajo se efectúa un tratamiento previo de la muestra (108) (cerveza blanca "León de oro" de Cervecería - Bieckert S.A.), practicándosele luego diluciones con agua bi destilada, siendo para potasio de 1:10 y para sodio de 4:10.

En el caso del potasio, se utilizó la técnica del agregado patrón (con 30, 40, 60 y 70 mg K/L), obteniéndose una concentración de potasio en la cerveza de 280 mg K/L. No se encontraron diferencias en la concentración de potasio de la muestra, aun cuando se utiliza una curva de calibración con patrones acuosos con agregado de sodio o sin éste como suprezor de ionización, o bien, cuando se emplea la fuente propia del analito.

Para la valoración de sodio, la concentración hallada es de 180 mg Na/L cuando se utilizan las fuentes de lantano, -

sodio y zinc, operándose con la técnica del agregado patrón múltiple (con 50, 100, 125, 150 y 200 mg Na/L). Dado que la dilución practicada en la muestra es pequeña, no es aconsejable el empleo de curva de calibración con patrones acuosos, a menos que éstos se preparen con un nivel de etanol y de potasio similar al de la muestra (108).

RESUMEN

El estudio de este trabajo estuvo centrado en la valoración de algunas especies en espectrometría de absorción atómica haciendo uso de las superposiciones espectrales como fuentes no convencionales.

Se hace una reseña de la espectroscopía de absorción atómica hasta que, a partir de 1955, se la comienza a utilizar como herramienta analítica.

Aunque en un primer momento se consideró que el método estaba libre de interferencias, posteriores investigaciones revelaron la existencia de muchas de ellas. Por tal motivo, se describen las diferentes causas de interferencias espectrales, haciendo hincapié en la de superposición espectral.

Hasta 1974 se habían encontrado 18 pares de elementos que mostraban interferencia espectral para algunas de sus líneas. Desde entonces, varios investigadores continuaron informando acerca de otros casos de este tipo de interferencia y algunos de ellos hicieron uso de ese efecto para extender la aplicabilidad de las fuentes de excitación ya sea para valorar elementos en altas concentraciones, varios analitos con una única fuente monoelemento, elementos poco frecuentes, como así también para predecir y corroborar mediciones de datos espectrales atómicos.

Se describe la metodología aconsejada para establecer experimentalmente el grado de solapamiento y la presencia

de contaminantes en el material de la fuente.

Se mencionan las líneas potencialmente útiles para la valoración de 35 analitos por solapamiento espectral que no fueron mencionadas en la literatura.

Con el empleo de lámparas de cátodo hueco que contengan neón como gas de relleno permiten valorar cromo en las regiones espectrales de 359 nm; 427 nm; 429 nm y 520 nm. Se indican las características espectroscópicas de las líneas de neón empleadas. La especie emisora, neón, sirve como un sustituto de cátodo de cromo.

Se analizan las diferentes formas matemáticas de expresar los límites de detección en absorción atómica. Dada la ambigüedad de los valores de límites de detección obtenidos para los mismos datos experimentales, resulta necesario especificar el criterio empleado para su cálculo con fines comparativos. Se utilizaron para ello las regiones espectrales de neón a 359 nm y 429 nm en la valoración de cromo.

Mediante el uso de lámparas de cátodo hueco de varios elementos pueden valorarse litio, sodio, potasio, rubidio y cesio a nivel de trazas aprovechando los solapamientos espectrales entre los perfiles de emisión de las fuentes y los de absorción de los analitos en las regiones donde éstos presentan sus líneas más sensibles.

En algunos casos, la resultante de la combinación de líneas espectrales conduce a un incremento en la absorción

del analito, como ocurre en la valoración de litio con lámpara de titanio o bien en la valoración de sodio con la fuente de lantano, conteniendo neón como gas de relleno en ambos casos.

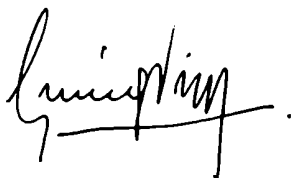
Se encontró que resulta posible el uso de los órdenes superiores de la red de difracción para la valoración de litio en la región de 671 nm por superposición con el segundo orden de líneas de neón y titanio; para potasio a 766 nm (con el segundo orden de líneas de molibdeno) y en la valoración de rubidio a 780 nm (la línea de zirconio a 390,052 nm en el segundo orden o cobre a 260,027 nm en el tercer orden) y a 795 nm con los segundos ordenes de líneas de molibdeno, zirconio o níquel.

Con las diferentes lámparas estudiadas, las concentraciones características logradas para la valoración de los analitos se corresponden con las que se obtienen con las fuentes propias. Sin embargo, los límites de detección son lógicamente superiores, debido al mayor ruido instrumental ya que debe operarse en condiciones más exigidas para lograr una efectiva superposición espectral. Las concentraciones límites detectables son en general de 3 a 4 veces mayores a los valores correspondientes de las concentraciones características.

Las superposiciones espectrales permiten ser aplicadas para la valoración indirecta de tensioactivos catiónicos de elevado peso molecular con grupos amonio cuaternarios por medio de la valoración directa de cromo. Además,

se analizó amarillo de zinc. En este caso particular cuando se utiliza la lámpara de zinc, ésta actúa como fuente multielemental, ya que con ella se logran valorar a las especies metálicas mayoritarias: cromo, zinc y potasio.

Esta alternativa de excitación en espectrometría de absorción atómica se aplicó también para valorar a sodio y potasio en el campo del laboratorio clínico (orina y suero) y en el bromatológico, en bebidas alcohólicas (cerveza). Asimismo, el uso de estas fuentes no convencionales permitió la valoración de litio en grasas lubricantes y en naftenato.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "G. Martínez".A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. L. Martínez".

BIBLIOGRAFIA

- 1.- I. Newton, "Optics, or a Treatise of the Reflections, Refractions, Inflections and Colours of Light", 1 st. Ed., 1704, reimpresso por Dover Publications, New York, 1952.
- 2.- W.H. Wollaston, Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 92, 365 (1802).
- 3.- D. Brewster, Report of 2 nd. Meeting of British Association, 320 (1832).
- 4.- G. Kirchoff, Phil. Mag., 20, 1 (1860).
- 5.- G. Kirchoff y R. Bunsen, Phil. Mag., 20, 89 (1860).
- 6.- G. Kirchoff y R. Bunsen, Phil. Mag., 22, 329 (1861).
- 7.- A.C.G. Mitchell y M.W. Zemansky, "Resonance Radiation and Excited Atoms", Cambridge Press, 1971.
- 8.- S. Rosseland, "Theoretical Astrophysics", Clarendon Press, Oxford, 1936.
- 9.- T.T. Woodson, Rev. Sci. Instr., 10, 308 (1939).
- 10.- A. Walsh, "Advances in Spectroscopy", Editor H.W. Thompson, vol. II, págs. 1-20, Interscience, 1961.
- 11.- R.B. King, B.R. Parnes, M.N. Davis y K.H. Olsen, J. Opt. Soc. Am., 45, 350 (1955).
- 12.- B.V. L'vov, "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis", Hilger, London, 1970, cap. I
- 13.- A. Walsh, Spectrochim. Acta 7, 108 (1955).
- 14.- G.P. Kirkbright y M. Sargent, "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy", Academic Press, London, 1974. a) cap. 3, págs. 57, b) cap. 13, págs. 541, c) cap. 12, págs. 507, d) cap. 2, págs. 17, e) cap. 11, págs. 441
- 15.- J.W. Robinson, Anal. Chem. 32, 17 A (1960).
- 16.- J.W. Robinson, The Industrial Chemistry 38, 362 (1962)

- 17.- J.A.F. Gidley, Hilger J. 5, 12 (1958).
- 18.- J.A.F. Gidley y J.T. Jones, Analyst 85, 249 (1960).
- 19.- P.T. Gilbert, Anal. Chem. 34, 210 R (1962).
- 20.- J.E. Allan, Spectr. Acta 18, 605 (1962).
- 21.- H.L. Kahn y W. Slavin, Int. Sci. Tech., Nov., 60 (1962).
- 22.- H.L. Kahn, J. Chem. Educ. 43, A 7 (1966).
- 23.- W. Slavin, Appl. Spectr. 20, 281 (1966).
- 24.- D.J. David, Analyst 85, 779 (1960).
- 25.- Appl. Chem. 45, 105 (1976).
- 26.- R.J. Lovett, D.L. Welch y M.L. Parsons, Appl. Spectr. 29, 470 (1975).
- 27.- L. de Galan y G.F. Samaey, Spectrochim. Acta 24 B, 679 (1969).
- 28.- J.D. Winefordner y T.J. Vickers, Anal. Chem. 36, 1947 (1964).
- 29.- G. Kortüm, "Kolorimetric, Photometric und Spectrometrie", 4^o edic., Springer, Berlin, 1962, pág. 41-47
- 30.- G.H.C. Primen, M. Outred y L.R. Morris, Spectrochim. Acta 35 B, 687 (1980).
- 31.- S.R. Koirtyohann y E.E. Pickett, Anal. Chem. 37, 601 (1965).
- 32.- S.R. Koirtyohann y E.E. Pickett, Anal. Chem. 38, 585 (1966).
- 33.- R.C. Rooney y J.W. Woolley, Analyst 103, 1100 (1978).
- 34.- K. Saeed y Y. Thomassen, Anal. Chim. Acta 130, 281 (1981).
- 35.- R. Höhn y E. Jackwerth, Anal. Chim. Acta 85, 407 (1976).
- 36.- H. Daidoji, Bunseki Kagaku 29, 389 (1980), C.A. 93: 212561 d, 1980.

- 37.- H. Daidoji, *Bunseki Kagaku* 29, 552 (1980), C.A. 93: 214769 b, 1980.
- 38.- K. Fuwa y B.L. Vallee, *Anal. Chem.* 41, 188 (1969).
- 39.- I.M. Kolthoff y P.J. Elwing, John Wiley & Sons, Inc. Parte I, vol. 5, cáp. 56, 1964.
- 40.- J.B. Willis, "Methods of Biochemical Analysis", ed. D. Glick, vol. XI, Wiley, N.Y., 1963.
- 41.- J.A. Gidley, "Limits of Detection in Spectrochemical Analysis", Hilgerand Watts Ltd., London, 1964.
- 42.- M.D. Anos y J.B. Willis, *Spectrochim. Acta* 22, 1325 (1966).
- 43.- J.D. Winefordner, *Anal. Chem.* 42, 206 R (1970).
- 44.- J.I. Dinnin, *Anal. Chem.* 40, 1733 (1968).
- 45.- K.E. Zacha, M.P. Bratzel, J.D. Winefordner y J.M. Mansfield, *Anal. Chem.* 40, 1733 (1968).
- 46.- P.L. Larkins y J.B. Willis, *Spectrochim. Acta* 29 B, 319 (1974).
- 47.- S.R. Koirtzjohann y E.E. Pickett, *Anal. Chem.* 38, 1087 (1966).
- 48.- M.L. Parsons, *J. Chem. Education* 46, 290 (1969).
- 49.- D.C. Manning, *At. Absorpt. Newslett.* 5, 127 (1966).
- 50.- M. Marinkovic, P.J. Slavin y T.J. Vickers, *Applied Spectroscopy* 25, 372 (1971).
- 51.- V.A. Fassel, J.O. Rasmuson y T.G. Cowley, *Spectrochim. Acta* 23 B, 579 (1968).
- 52.- J.D. Winefordner, S.G. Schulman y T.C. O'Haver, "Luminescence Spectrometry in Analytical Chemistry" Wiley Interscience, N.Y., 1972, nág. 25
- 53.- A.P. Thorne, "Spectrophysics", Halsted Press, N.Y., cáp. 8, nág. 249, 1974.

- 54.- A.C.G. Mitchell y M.W. Zemansky, "Resonance radiation and excited atoms", Cambridge University Press, 1971.
- 55.- J.D. Winefordner, W.W. McGee, J.M. Mansfield, M.L. Parsons y K.E. Zacha, Anal. Chim. Acta 36, 25 (1966).
- 56.- N.P. Penkin y L.N. Shabanova, Opt. Spectrosc. 25, 446 (1968).
- 57.- E.V. Condon y H. Odishaw, "Handbook of Physics", Parte 7: Atomic Physics, 2º edición, McGraw Hill, Brookling Co., 1967, cap. 2, pág. 7-50.
- 58.- M.L. Parsons, W.J. McCarthy y J.D. Winefordner, Applied Spectroscopy, 20, 223 (1966).
- 59.- G. Wibetoe, F.J. Langmyhr, Anal. Chim. Acta, 165, 87 (1984).
- 60.- F.J. Fernandez y M.M. Beaty, Spectrochim. Acta, Part B, 39 B, 519 (1984).
- 61.- R.A. Newstead, W.J. Price y P.J. Whiteside, Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., Vol. 1, pág. 278, 1978, Pergamon Press Great Britain.
- 62.- K. Yasuda, Anal. Chem., 38, 592 (1966).
- 63.- N.N. Sobolev, Spectrochim. Acta, 11, 310 (1957).
- 64.- C.W. Frank, W.G. Schrenk y C.E. Meloan, Anal. Chem., 38 1005 (1966).
- 65.- J.D. Norris y T.S. West, Anal. Chem., 46, 1423 (1974).
- 66.- L.O. Garcia Vior y J.F.P. de Albinati, Anales Asoc. Quim Arg., 64, 269 (1976).
- 67.- E.D. Salin y J.D. Ingle, Anal. Chem., 50, 1745 (1978).
- 68.- R.M. Dagnall, K.C. Thompson y T.S. West, Talanta, 14, 1467 (1967).
- 69.- R.S. Hobbs, G.F. Kirkbright y T.S. West, Talanta, 18, 859 (1971).
- 70.- K.C. Thompson, Analyst, 95, 1043 (1970).

- 71.- T. Maruta y G. Sudoh, Anal. Chim. Acta, 86, 277 (1976).
- 72.- A.T. Zander y T.C. O'Haver, Anal. Chem., 49, 838 (1977).
- 73.- A. Fulton, K.C. Thompson y T.S. West, Anal. Chim. Acta, 51, 373 (1970).
- 74.- J. Fazakas, Spectrochim. Acta, 38 B, 455 (1983).
- 75.- D.C. Manning y F. Fernandez, Atomic Absorpt. Newslett., 7, 24 (1968).
- 76.- V.K. Panday y A.K. Ganguly, Spectrosc. Lett., 9, 73 (1976)
C.A. 85:56197 s (1976).
- 77.- N. Omenetto y G. Rossi, Anal. Chim. Acta, 40, 195 (1968).
- 78.- D.C. Manning, Atomic Absorpt. Newslett., 10, 97 (1971).
- 79.- J.D. Norris y T.S. West, Anal. Chem., 45, 2148 (1973).
- 80.- J.M. Hall y C. Woodward, Spectrosc. Lett., 2, 113 (1969)
C.A. 71:66992 x (1969).
- 81.- W. Ooghe y F. Verbeek, Anal. Chim. Acta, 79, 285 (1975).
- 82.- W.R. Kelly y C.B. Moore, Anal. Chem., 45, 1274 (1973).
- 83.- N.J. Miller-Ihli y T.C. O'Haver, Anal. Chem., 54, 799,
(1982).
- 84.- J.E. Allan, Spectrochim. Acta, 24 B, 13 (1969).
- 85.- J.A. Krasowski y T.R. Copeland, Anal. Chem., 51, 1843
(1979).
- 86.- R.L. Cochran y G.M. Hleftje, Anal. Chem., 49, 98 (1977).
- 87.- L.O. Garcia Vier, Tesis Doctoral, Universidad de Buenos
Aires, 1979.
- 88.- D.C. Manning, Atomic Absorpt. Newslett., 6, 75 (1967).
- 89.- S. Slavin y T.W. Sattur, Atomic Absorpt. Newslett., 7,
99 (1968).
- 90.- R.A. Mostyn y A.F. Cunningham, Anal. Chem., 39, 433
(1967).
- 91.- N.B. Zorov, L.N. Minochkina y V.I. Fadeeva, Zh. Anal.

- Khim., 33, 955 (1978), C.A. 89:122502 y (1978).
- 92.- W. Ooghe y F. Verbeek, Anal. Chim. Acta, 73, 87 (1974).
- 93.- R.J. Lovett y M.L. Parsons, Anal. Chem., 46, 2241 - (1974).
- 94.- H. Koizumi, Anal. Chem., 50, 1101 (1978).
- 95.- J.J. Sotera, R.L. Stux y H.L. Kahn, Anal. Chem., 51, 1081 (1979).
- 96.- D.C. Manning, Atomic Absorpt. Newslett., 17, 107 (1978).
- 97.- K. Saeed, Y. Thomassen y F.J. Langmyhr, Anal. Chim. - Acta, 110, 285 (1979).
- 98.- F.J. Fernández y R. Giddings, Atomic Spectroscopy, 3, 61 (1982).
- 99.- H. Urbain y G. Carret, Analisis, 3, 110 (1975), C.A. 83:70973 g (1975).
- 100.- J.D. Winefordner Editor, "Trace Analysis: Spectroscopic methods for elements", John Wiley & Sons, New York, - 1976. a) cap. 2, pág. 15, b) cap. 5, pág. 107.
- 101.- R.J. Lovett y M.L. Parsons, Spectrochim. Acta, 35 B, 615 (1980).
- 102.- H.C. Wagenaar y L. De Galan, Spectrochim. Acta, 28 B, 157 (1973).
- 103.- J.W. Robinson, "Atomic Absorption Spectroscopy", Marcel Dekker, New York, 1966.
- 104.- W.T. Elwell y J.A.F. Gidley, "Atomic Absorption Spectro photometry", 2º Edition, Pergamon Press, London 1967.
- 105.- W. Slavin, "Atomic Absorption Spectroscopy", Interscience Publishers, New York 1968.
- 106.- J. Ramirez Muñoz, "Atomic Absorption Spectroscopy", - Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1968.
- 107.- G.D. Christian y F.J. Feldman, "Atomic Absorption Spectroscopy", Willey Interscience, 1970.
- 108.- Varian Techtron, "Analytical Methods for Flame Spec-

troscopy".

- 109.- M. Slavin, "Atomic Absorption Spectroscopy", 2^o Edition, Willey-Interscience, New York 1978.
- 110.- Handbook of Chemistry and Physics, Ed. 32, 2333, Chemical Rubber Co, Cleveland 1950.
- 111.- NBS Monograph 53, "Experimental Transition Probabilities for Spectral Lines of Seventy Elements", 1962.
- 112.- G.R. Harrison, "M.I.T." Wavelength Table, MIT Press., Cambridge Mass., 1969.
- 113.- K. Kinson, R.J. Hodges y C.B. Belcher, Anal. Chim. Acta, 29, 134 (1963).
- 114.- C.E. Moore, "Atomic Energy Levels", NBS, Circ. 467, (a) Vol. 1, (1949); (b) Vol. 2, (1952).
- 115.- J.D. Ingle Jr., J. Chem. Educ., 51, 103 (1974).
- 116.- P.A. St John, W.J. Mc Carthy y J.D. Winefordner, Anal. Chem., 39, 1495 (1967).
- 117.- J.D. Winefordner, W.J. Mc Carthy y P.A. St John, J. Chem. Educ., 44, 80 (1967).
- 118.- L.A. Currie, Anal. Chem., 40, 1439 (1970).
- 119.- E.L. Crow, F.A. Davis y M.W. Mansfield, "Statistics Manual", New York, Dover 1960.
- 120.- J. Calzada Benza, "Estadística General con énfasis en muestreo", Ed. Jurídica, Perú 1960.
- 121.- R.R. Myers y J.S. Long, "Treatise on coatings", Vol. 3, parte 1, "Pigments", Marcel Dekker, New York 1975.
- 122.- A.A. Brizzolara, R.R. Deslow y S.W. Rumbel, Ind. Eng.

Chem., 29, 656 (1937).

- 123.- Annual Book of ASTM Standards: Paints, Pigments, Resin and Polymers D 444-74; D 475-67 y D 478-49, - American Society of Testing Materials, Philadelphia, Pa, 1977.
- 124.- E. Flotow, Pharm. Zentralhalle, 83, 181 (1942), C.A. 37:48575 (1943).
- 125.- A. Spada, Farmaco (Paipa) 12, 582 (1957), C.A. 53: 17429 (1959).
- 126.- M.J. Rosen y H.A. Goldsmith, "Systematic Analysis of Surface Active Agents", Willey-Interscienc , 1972, pág. 448.
- 127.- C.C.T. Chinnick y C.A. Lincoln, Proceeding, 1º Inter. Congr. Surf. Act., 1, sección 1-4, 209 (1954).
- 128.- G.F. Longman, "The analysis of detergents and detergent products", John Willey & Sons, New York 1975, pág. 234-237.
- 129.- Y.S. Cartwright, C. Sebens y D.C. Manning, Atomic Absorpt. Newslett., 5, 91 (1966).
- 130.- J.A. Dean, "Flame Photometry", McGraw Hill, 1960, (a) pág. 167; (b) pág. 272.
- 131.- Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", 3º Edición, John Willey & Sons, 1978. (a) Vol. 14, pág. 501; (b) Vol. 3, pág. 696.
- 132.- Annual Book of ASTM Standards: Petroleum Products and Lubricants D 3340-79, Society of Testing Materials, Philadelphia, Pa, 1981.
- 133.- T.S. Danowski, Am. J. Med., 10, 468 (1951).
- 134.- E. I'ovine y A.A. Selva, "El Laboratorio en la Clí

nica", Editorial Médica Panamericana, Argentina, 2º edición, 1979.

- 135.- H.C. Damm y J.W. King, "Handbook of Clinical Laboratory Data", Chemical Rubber Co., Cleveland 1965.
- 136.- A. Filipov y W. Prokofieff., Z. Physik, 56, 458 - (1929).
- 137.- L. Duncan, "Clinical Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy", Varian Techtron Pty Ltd., Australia, 1970, pág. 226.
- 138.- R. Herrmann y C.T.J. Alkemade, "Chemical Analysis by Flame Photometry", Interscience Publishers, New York 1963, pág. 235.
- 139.- W. Klyne, Spectrochim. Acta, 4, 64 (1950).
- 140.- J. Racek, Prakt. Lek.,61, 95 (1981), C.A. 94:207120 a (1981).
- 141.- S.W. Frey, Atomic Absorpt. Newslett., 3, 127 (1964) C.A. 63:12279 a (1965).