



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUANTITLAN
U.N.A.M.**

**MECA:
Una Nueva Técnica de Análisis**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO**

P R E S E N T A

MARIO ARTURO MORALES DELGADO

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOSE LUIS GALVAN MADRID



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

| | | |
|-------|---|----|
| | OBJETIVO. | |
| 1. | ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD. | 1 |
| 1.1 | ANTECEDENTES HISTÓRICOS. | 1 |
| 1.2 | DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA. | 1 |
| 1.3 | DESCRIPCIÓN DE LOS APARATOS. | 2 |
| 1.3.1 | ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA - - EVANS ELECTROSELENIUM EEL-240. | 3 |
| 1.3.2 | ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA SP-900. | 3 |
| 1.3.3 | ESPECTROFOTÓMETRO MECA (PROTOTIPO Y APARATO COMERCIAL). | 4 |
| 1.4 | TIEMPO DE APARICIÓN DE LA EMISIÓN MÁXIMA. | 4 |
| 1.5 | CAVIDAD. | 5 |
| 1.5.1 | MATERIAL DE LA CAVIDAD. | 6 |
| 1.5.2 | FORMA, TAMAÑO Y VOLUMEN DE LA CAVIDAD. | 10 |
| 1.5.3 | POSICIÓN DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA. | 11 |
| 1.5.4 | DISTANCIA DE LA CAVIDAD SOBRE EL MECHERO. | 11 |
| 1.5.5 | DISTANCIA ENTRE LA CAVIDAD Y LA ZONA EXTERIOR DE LA FLAMA. | 11 |
| 1.6 | DISOLVENTE. | 12 |
| 1.7 | INTERFERENCIAS. | 12 |
| 1.8 | COLOCACIÓN DEL APARATO. | 13 |
| 2. | AZUFRE. | 14 |
| 2.1 | COMPUESTOS DE AZUFRE DETERMINADOS EN FORMA INDIVIDUAL. | 16 |
| 2.1.1 | SULFATO. | 16 |
| 2.1.2 | SULFITO Y METABISULFITO. | 24 |
| 2.1.3 | PEROXODISULFATO. | 25 |
| 2.1.4 | TIOCIANATO, SULFURO Y TIOSULFATO. | 25 |
| 2.1.5 | DISCUSIÓN. | 29 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.2 | DIÓXIDO DE AZUFRE. | 29 |
| 2.2.1 | ABSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE POR LA SÍLICA GEL. | 31 |
| 2.2.2 | CURVA DE CALIBRACIÓN. | 33 |
| 2.2.3 | INTERFERENCIAS. | 35 |
| 2.2.4 | DISCUSIÓN. | 37 |
| 2.3 | DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE ALGUNOS ANIONES DE AZUFRE EN UNA MEZCLA. | 38 |
| 2.3.1 | DETERMINACIÓN SIMULTÁNEA DE SULFITO Y SULFATO O TIOSULFATO. | 38 |
| 2.3.1.1 | DETERMINACIÓN DE SULFITO Y SULFATO EN UNA MEZCLA. | 38 |
| 2.3.1.2 | DETERMINACIÓN DE SULFATO Y TIOSULFATO EN UNA MEZCLA. | 39 |
| 2.3.1.3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 39 |
| 2.3.2 | DETERMINACIÓN DE ONCE MEZCLAS BINARIAS Y SEIS TERNARIAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE. | 43 |
| 2.3.2.1 | PROCEDIMIENTO GENERAL. | 43 |
| 2.3.2.2 | RESULTADOS. | 44 |
| 3. | SELENIO, TELURIO Y CADMIO. | 52 |
| 3.1 | INTRODUCCIÓN. | 52 |
| 3.2 | DETERMINACIÓN DE SELENIO. | 54 |
| 3.2.1 | OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE LA FLAMA. | 54 |
| 3.2.2 | INTERFERENCIAS. | 55 |
| 3.2.3 | ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS. | 58 |
| 3.2.4 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 60 |
| 3.2.4.1 | DETERMINACIÓN DE SELENIO EN COMPUESTOS ORGANOSÉLENICOS. | 60 |
| 3.3 | DETERMINACIÓN DE TELURIO. | 61 |
| 3.4 | DETERMINACIÓN DE CADMIO. | 62 |
| 3.4.1 | RESULTADOS. | 62 |
| 3.4.1.1 | OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE LA FLAMA. | 62 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 3.4.1.2 | CALIBRACIÓN PARA DIFERENTES CAVIDADES E INSTRUMENTOS. | 64 |
| 3.4.1.3 | INTERFERENCIAS. | 65 |
| 3.5 | DISCUSIÓN. | 68 |
| 4. | BORO Y SILICIO. | 71 |
| 4.1 | INTRODUCCIÓN. | 71 |
| 4.2 | DETERMINACIÓN DE BORO. | 73 |
| 4.2.1 | EXTRACCIÓN POR DISOLVENTE. | 75 |
| 4.2.2 | VOLATILIZACIÓN. | 80 |
| 4.2.3 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 83 |
| 4.2.3.1 | PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCIÓN CON DISOLVENTE. | 83 |
| 4.2.3.2 | DETERMINACIÓN DE BORO POR CONVERSIÓN A BORATO DE METILO. | 84 |
| 4.3 | DETERMINACIÓN DE SILICIO. | 87 |
| 4.3.1 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 87 |
| 4.3.1.1 | SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN. | 87 |
| 4.3.1.2 | CONDICIONES ÓPTIMAS DE REACCIÓN. | 88 |
| 4.3.1.3 | TIPO DE CAVIDAD EMPLEADA. | 90 |
| 4.3.1.4 | ESPECTRO DE EMISIÓN. | 91 |
| 4.3.1.5 | PROCEDIMIENTO GENERAL. | 97 |
| 4.3.1.6 | PREPARACIÓN DE LA GRÁFICA DE CALIBRA- CIÓN. | 98 |
| 4.3.1.7 | INTERFERENCIAS. | 100 |
| 4.4 | DISCUSIÓN. | 102 |
| 5. | ANTIMONIO Y ARSENICO. | 104 |
| 5.1 | INTRODUCCIÓN. | 104 |
| 5.2 | DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO. | 106 |
| 5.2.1 | GENERALIDADES. | 106 |
| 5.2.2 | INTERFERENCIAS. | 110 |
| 5.2.3 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 111 |
| 5.2.3.1 | EQUIPO. | 111 |
| 5.2.3.2 | SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN. | 112 |
| 5.2.3.3 | PROCEDIMIENTO. | 112 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| 5.2.3.4 | ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS | 113 |
| 5.3 | DETERMINACIÓN DE ARSENICO. | 114 |
| 5.3.1 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 114 |
| 5.3.1.1 | PROCEDIMIENTO. | 114 |
| 5.3.1.2 | SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN. | 115 |
| 5.3.1.3 | COMPOSICIÓN DE LA FLAMA Y TIPO DE PAPEL EMPLEADO. | 117 |
| 5.3.1.4 | SISTEMA DE REDUCCIÓN CON BOROHIDRURO DE SODIO. | 118 |
| 5.3.1.5 | EFFECTO DEBIDO A LA CANTIDAD DE ARSENICO. | 119 |
| 5.3.1.6 | EFFECTO DEBIDO A LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO DE PLATA. | 121 |
| 5.3.1.7 | EFFECTO DEBIDO A OTROS PARAMETROS. | 122 |
| 5.3.1.7.1 | AGUA Y LUZ. | 122 |
| 5.3.1.7.2 | TEMPERATURA. | 124 |
| 5.3.1.7.3 | OTRAS VARIABLES. | 124 |
| 5.3.1.8 | INTERFERENCIAS. | 126 |
| 5.4 | CONCLUSIONES. | 127 |
| 6. | COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS, HALOGENADOS Y CARBONILICOS. | 128 |
| 6.1 | DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS. | 128 |
| 6.1.1 | INTRODUCCIÓN. | 128 |
| 6.1.2 | PARTE EXPERIMENTAL. | 128 |
| 6.1.2.1 | REACTIVOS. | 128 |
| 6.1.2.2 | PROCEDIMIENTO GENERAL. | 129 |
| 6.1.3 | OPTIMIZACIÓN DE LOS PARAMETROS ANALÍTICOS. | 130 |
| 6.1.3.1 | COMPOSICIÓN DE LA FLAMA. | 130 |
| 6.1.3.2 | POSICIÓN DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA. | 130 |
| 6.1.3.3 | EFFECTO DE LA EVAPORACIÓN DEL DISOLVENTE. | 132 |
| 6.1.3.4 | CALIBRACIÓN. | 133 |
| 6.1.4 | DISCUSIÓN. | 134 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 6.1.4.1 | EFFECTO DEBIDO AL ENFRIAMIENTO DE LA - CAVIDAD. | 138 |
| 6.1.5 | DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRI- COS EN MEZCLAS. | 143 |
| 6.2 | DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS HALOGENADOS. | 144 |
| 6.2.1 | INTRODUCCIÓN. | 144 |
| 6.2.2 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 146 |
| 6.2.3 | RESULTADOS. | 147 |
| 6.2.3.1 | MANGANESO (II). | 147 |
| 6.2.3.2 | COBALTO (II). | 149 |
| 6.2.3.3 | NIQUEL (II). | 151 |
| 6.2.3.4 | PLOMO (II). | 151 |
| 6.2.3.5 | CADMIO Y MAGNESIO. | 152 |
| 6.2.3.6 | INDIO. | 156 |
| 6.2.3.7 | ESTAÑO. | 156 |
| 6.2.3.8 | FIERRO (II). | 157 |
| 6.2.3.9 | FLUORUROS METÁLICOS. | 157 |
| 6.2.3.10 | COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS. | 157 |
| 6.2.3.11 | COBRE (II). | 158 |
| 6.3 | DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS CARBONILICOS. | 159 |
| 6.3.1 | INTRODUCCIÓN. | 159 |
| 6.3.2 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 160 |
| 6.3.2.1 | DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO (2-750 µg) ACETALDEHÍDO (50-1 00µg) Y ACETO- NA (0.4-3.5 mg). | 160 |
| 6.3.2.2 | DETERMINACIÓN DE UNA MEZCLA DE FORMAL- DEHÍDO Y ACETONA. | 161 |
| 6.3.3 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 161 |
| 6.3.3.1 | EFFECTO DEL FLUJO DE GASES. | 162 |
| 6.3.3.2 | EFFECTO DEBIDO A LAS CONDICIONES DE - REACCIÓN. | 164 |
| 6.3.3.2.1 | ORDEN DE ADICIÓN DE REACTIVOS. | 154 |
| 6.3.3.2.2 | TIEMPO DE REACCIÓN. | 164 |

| | | |
|-----------|---|-----|
| 6.3.3.2.3 | CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO. | 164 |
| 6.3.3.3 | APLICACIONES ANALÍTICAS. | 166 |
| 6.4 | CONCLUSIONES. | 170 |
| 7. | ALGUNAS APLICACIONES DE MECA. | 172 |
| 7.1 | INTRODUCCIÓN. | 172 |
| 7.2 | DETERMINACIÓN DE SACARINA EN REFRESCOS. | 172 |
| 7.2.1 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 172 |
| 7.2.1.1 | PROCEDIMIENTO GENERAL. | 172 |
| 7.2.1.2 | CALIBRACIÓN (14-90 PPM DE SACARINA). | 173 |
| 7.2.1.3 | DETERMINACIÓN DE SACARINA (20-800PPM) EN REFRESCOS. | 174 |
| 7.2.1.4 | RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 174 |
| 7.3 | DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN LA ATMÓSFERA. | 178 |
| 7.3.1 | PROCEDIMIENTO GENERAL Y RESULTADOS. | 178 |
| 7.4 | DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL EN FERTILIZANTES. | 180 |
| 7.4.1 | INTRODUCCIÓN. | 180 |
| 7.4.2 | PROCEDIMIENTO GENERAL. | 180 |
| 7.4.3 | RESULTADOS Y CONCLUSIONES. | 181 |
| 7.5 | DETERMINACIÓN DE SILICE EN UN MINERAL DE HIERRO. | 183 |
| 7.5.1 | INTRODUCCIÓN. | 183 |
| 7.5.2 | CONDICIONES EXPERIMENTALES. | 184 |
| 7.5.2.1 | PREPARACIÓN DE LA MUESTRA. | 184 |
| 7.5.2.2 | CALIBRACIÓN. | 185 |
| 7.5.3 | RESULTADOS. | 188 |
| 8. | CONCLUSIONES. | 189 |
| 8.1 | SUGESTIONES PARA TRABAJOS FUTUROS. | 190 |
| 9. | APENDICE A. ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR. | 191 |
| 9.1 | ANTECEDENTES HISTÓRICOS. | 191 |
| 9.2 | EMISIÓN. | 193 |
| 9.3 | ESPECTRO DE EMISIÓN. | 194 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 9.4 | FUENTES DE ENERGÍA. | 194 |
| 9.4.1 | EXCITACIÓN ELÉCTRICA. | 194 |
| 9.4.2 | EXCITACIÓN TÉRMICA. | 195 |
| 9.5 | INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA A LA FLAMA. | 196 |
| 9.5.1 | ATOMIZACIÓN DE LA MUESTRA. | 198 |
| 9.6 | INCANDESCENCIA. | 198 |
| 9.7 | AUTOABSORCIÓN. | 198 |
| 9.8 | FOTÓMETRO DE FLAMA. | 199 |
| 10. | APENDICE B RESUMEN. | 201 |
| 11. | BIBLIOGRAFÍA. | 203 |

O B J E T I V O

EL OBJETIVO DE ESTA TESIS ES MOSTRAR EL INICIO, DESARROLLO Y LAS CAPACIDADES CUALITATIVAS Y CUANTITATIVAS DE LA TÉCNICA LLAMADA ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD (MECA).

ESTE OBJETIVO SE CUMPLIRÁ MEDIANTE LA DESCRIPCIÓN DE COMO ES QUE SE LLEVA A CABO LA DETERMINACIÓN DE AZUFRE, ASÍ COMO DE COMPUESTOS Y MEZCLAS DE ESTE ELEMENTO; ESTO, DEBIDO A QUE EL MÉTODO MECA SE DESARROLLÓ AL BUSCAR MEJORAR LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DEL MENCIONADO ELEMENTO.

EN ESTE MARCO SE HACE UNA COMPARACIÓN ENTRE LA TÉCNICA MECA Y CUALQUIER OTRA TÉCNICA QUE PUDIERA UTILIZARSE PARA ESTE FIN, DEMOSTRANDO QUE, EN TODOS LOS CASOS, MECA TIENE MAYORES VENTAJAS.

SE DESCRIBEN, ASÍ MISMO, ALGUNAS DE LAS MODIFICACIONES GENERALES QUE HA SUFRIDO EL MÉTODO Y QUE LO HACEN DE APLICACIÓN GENERAL PARA EL ANÁLISIS DE CUALQUIER OTRO ELEMENTO Y DE SUS COMPUESTOS.

A TRAVÉS DE EJEMPLOS, SE DESCRIBEN APLICACIONES ADICIONALES DE ESTE MÉTODO ANALÍTICO, AUNQUE ESTAS MUESTRAN SÓLO EN PARTE LA ENORME POTENCIALIDAD DE ESTA TÉCNICA.

1. ANALISIS DE EMISION MOLECULAR EN UNA CAVIDAD.

1.1 ANTECEDENTES HISTORICOS.

EL ANALISIS DE EMISION MOLECULAR EN UNA CAVIDAD, MECA, EN UN TIPO DE ANALISIS DE EMISION DE FLAMA QUE NACIO A PRINCIPIOS DE LA DECADA DE LOS SETENTAS. S.L. BOGDANSKI, R. BELCHER Y A. TOWNSHEND PUBLICARON, EN 1973, EL PRIMER REPORTE SOBRE ESTA TECNICA Y DESPUES HA CONTINUADO UNA LARGA CADENA DE ARTICULOS QUE RESEÑAN LOS LOGROS OBTENIDOS POR ELLOS Y POR UNA SERIE DE COLABORADORES DE DIFERENTES PAISES; DEBEN MENCIONARSE TAMBIEN LOS ARTICULOS DE DAGNALL, THOMPSON Y WEST (1967-1969) QUE CONTIENEN VALIOSAS APORTACIONES EN RELACION A LAS FLAMAS FRIAS Y A LA INCLUSION DE UN CUERPO FRIO A ELLAS.

1.2 DESCRIPCION DE LA TECNICA.

MUCHOS ELEMENTOS, ALGUNOS DE LOS CUALES PRESENTAN DIFICULTADES EN SU DETERMINACION CUANDO SE UTILIZAN TECNICAS ESPECTROFOTOMETRICAS CONVENCIONALES DE EMISION DE FLAMA, SON FACIL, Y EXACTAMENTE CUALIFICADOS POR MECA. LA TECNICA EMPLEA UNA PEQUEÑA CAVIDAD COLOCADA AL FINAL DE UN CILINDRO METALICO, DENTRO DE ESTA SE INTRODUCE LA MUESTRA (QUE PUEDE ESTAR EN ESTADO SOLIDO, LIQUIDO O GASEOSO) Y ESTE SISTEMA SE INTRODUCE, EN FORMA REPRODUCIBLE DENTRO DE UNA FLAMA (GENERALMENTE DE HIDROGENO-NITROGENO-AIRE) QUE SE HA COLOCADO EN LINEA RECTA - CON UN MONOCROMADOR Y UN DETECTOR, ESTE ULTIMO PARA REGISTRAR LA EMISION RESULTANTE. UNA VARIANTE DE ESTE TECNICA CONSISTE EN COLOCAR LA CAVIDAD - SOBRE EL MECHERO SIN ENCENDER, INTRODUCIR LA MUESTRA Y ENTONCES PRENDER - LA FLAMA.

PARA LA MAYORIA DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS, EXCEPTO EL AZUFRE, EL FOSFORO Y LOS HALOGENOS, LA EMISION APARECE EN LA FLAMA SOBRE LA CAVIDAD, A MENOS QUE SEA RESTRINGIDA AL INTERIOR DE ELLA USANDO UNA OXICAVIDAD (9,10; SECCION 1.4.1.). EN ESTA OXICAVIDAD SE INTRODUCE UN PEQUEÑO FLUJO DE OXIGENO PARA ESTIMULAR LA FORMACION DE LAS ESPECIES OXIDO-

EMISORAS DENTRO DE ELLA, Y AL MISMO TIEMPO OBTENER OTRAS EMISIONES DEBIDAS A DIFERENTES ESPECIES, COMO EL S_2 , HPO Y LOS HALUROS METÁLICOS.

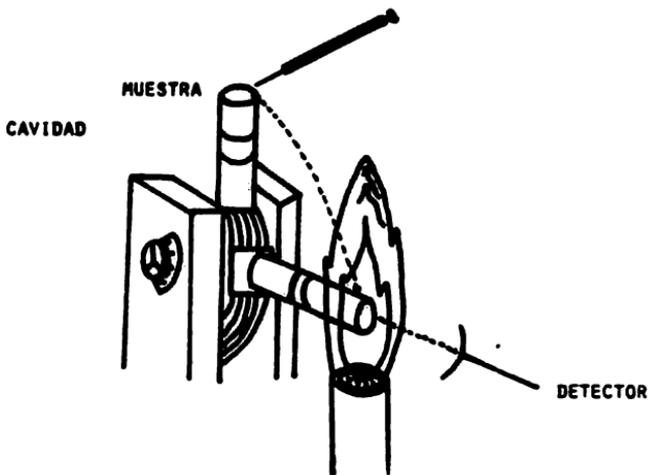


FIG. 1.1 INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA A LA FLAMA POR MEDIO DEL APARATO ADAPTADO A LA CAVIDAD.

1.3 DESCRIPCIÓN DE LOS APARATOS.

AL INICIO DE LAS INVESTIGACIONES SE EMPLEARON DIFERENTES APARATOS ADAPTADOS PARA FUNCIONAR CON UNA CAVIDAD EN SU INTERIOR Y NO FUE SINÓ HASTA 1977 CUANDO SE PUDO DISPONER DE UN ESPECTROFOTÓMETRO COMERCIAL ESPECIALMENTE DISEÑADO PARA TRABAJAR CON ESTE SISTEMA (ESPECTROFOTÓMETRO MECA-22, ANACON INSTRUMENTS ASHLAND, MASS., USA): ALGUNOS DE LOS TRABAJOS FUERON REALIZADOS CON PROTOTIPOS DE ESTE INSTRUMENTO. CABE MENCIONAR QUE, EN LA ACTUALIDAD, AUN SE UTILIZAN TODOS Y CADA UNO DE LOS APARATOS QUE SE DESCRIBEN A CONTINUACIÓN.

1.3.1. ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA EVANS ELECTROSELENIUM, EEL -240 (8.11).

EL SISTEMA QUE SOSTIENE A LA CAVIDAD FUE CONSTRUÍDO CONVENIENTEMENTE DENTRO DE ESTE ESPECTROFOTÓMETRO, DESPUÉS DE REMOVER EL SISTEMA DE ENFRIAMIENTO POR AGUA Y EL ENSAMBLAJE DE LA LÁMPARA DE VACIO. EL APARATO FUE OPERADO EN LA FORMA DE EMISIÓN Y EL ATOMIZADOR FUE BLOQUEADO PARA IMPEDIR LA INTRODUCCIÓN DE AIRE DENTRO DE LA FLAMA. SE UTILIZÓ UNA CABEZA DE MECHERO DE EMISIÓN MARCA EEL (DIÁMETRO DE 2.5 CM) CON UNA ABERTURA MÁXIMA.

LOS GASES DE LA FLAMA SE INTRODUJERON DE LA SIGUIENTE MANERA: EL HIDRÓGENO POR MEDIO DE LA VÍA NORMAL DE ENTRADA DE COMBUSTIBLE; EL NITRÓGENO POR MEDIO DEL SISTEMA DE GAS DE SOPORTE, Y EL AIRE, CUANDO ERA NECESARIO, POR MEDIO DEL SISTEMA SECUNDARIO DE GAS DE SOPORTE. TODOS LOS GASES FUERON PREMEZCLADOS ANTES DE ENTRAR AL MECHERO. EL EQUIPO SE ADAPTÓ PARA FUNCIONAR CON UN INSTRUMENTO DE BARRIDO DE LONGITUD DE ONDA ACOPLADO A UN MOTOR ELÉCTRICO, PARA EL CONTROL FINO DE LA MISMA. LA INTENSIDAD DE EMISIÓN FUE GRABADA CON UN GRAFICADOR SERVOS CRIVE (CON UN TIEMPO DE RESPUESTA DE 0.5 s) CONECTADO A LA SALIDA DE 10mV DEL DETECTOR. SE CONECTÓ UN INTEGRADOR DE PRECISIÓN HONEYWELL Y UN AMPLIFICADOR LINEAL EN PARALELO A LA GRÁFICA DE GRABADO.

1.3.2 ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA SP-900.

EL CILINDRO QUE SOSTIENE LA CAVIDAD FUE CONSTRUÍDO CONVENIENTEMENTE DENTRO DE ESTE APARATO (12). EL ESPECTROFOTÓMETRO SE OPERÓ EN LA FORMA DE EMISIÓN Y EL ATOMIZADOR FUE BLOQUEADO PARA PREVENIR LA INTRODUCCIÓN DE AIRE DENTRO DE LA FLAMA. SE EMPLEÓ UNA CABEZA DE MECHERO UNICAM DE DOS CENTÍMETROS DE DIÁMETRO EXTERIOR.

LOS GASES DE LA FLAMA SE INTRODUJERON COMO SIGUE: EL HIDRÓGENO POR EL SISTEMA DE SUMINISTRO DE COMBUSTIBLE; EL NITRÓGENO POR MEDIO DEL ATOMIZADOR, Y EL AIRE, CUANDO FUE NECESARIO, POR MEDIO DE UN HOYO PERFORADO EN LA CAMARA DE PREMEZCLADO. EN ESTE CASO LOS GASES SE MEZCLARON ANTES DE ENTRAR AL MECHERO.

EN ALGUNAS EXPERIENCIAS (13) SE USO UN ESPECTROFOTÓMETRO DE FLAMA PYE UNICAM SP-900 ACOPLADO CON UN GRAFICADOR DE CARTA J. J. CR 100 (J. J. LLOYD INSTRUMENTS, SOUTHAMPTON, ING.) CON UN GRAFICADOR SERVOSCRIBE 1S (14,15).

1.3.3 ESPECTROFOTOMETRO MECA (PROTOTIPO Y APARATO COMERCIAL).

ESTE APARATO TENÍA UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE) PREMEZCLADOS EN UN MECHERO AJUSTABLE TANTO EN SENTIDO VERTICAL COMO HORIZONTAL. LA PIEZA QUE SOSTIENE LA CAVIDAD SE INSERTÓ EN UN CILINDRO ROTATIVO, COLOCANDO LA ABERTURA DE LA MISMA HACIA ARRIBA (FIG.1.1), PARA ASÍ RECIBIR LA INYECCIÓN DE LA SOLUCIÓN MUESTRA, Y ENTONCES GIRAR EL CILINDRO 90° PARA PODER COLOCAR ESA CAVIDAD DENTRO DE LA FLAMA DE FORMA REPRODUCIBLE. LA INCLINACIÓN DE LA ABERTURA DE LA CAVIDAD SOBRE LA FLAMA SE PUDO AJUSTAR A UN VALOR ÓPTIMO AL MOVER EL CONTROL FINO DEL BLOQUE QUE SOSTENÍA EL CILINDRO PORTADOR. LA EMISIÓN OBTENIDA EN LA CAVIDAD SE PASÓ A TRAVÉS DE UNA ABERTURA DE 8.5 NM. Y DE UN ENREJADO MONOCROMADOR A UN FOTOMULTIFICADOR, CUYA SALIDA ALIMENTABA UN GRAFICADOR POTENCIOMÉTRICO OXFORD 3 000 (OXFORD ELECTRONIC INSTRUMENTS LTD., OXFORD, ING.) QUE TENÍA UN TIEMPO DE RESPUESTA DE 0.2 S PARA UN 90% F.S.D. EL APARATO SE ACOPLÓ A UN INTEGRADOR ELECTRÓNICO (13,16).

1.4 TIEMPO DE APARICION DE LA EMISION MAXIMA (T_M).

EL TIEMPO QUE TRANSCURRE ENTRE LA INTRODUCCIÓN DE LA CAVIDAD A LA FLAMA Y LA APARICIÓN DE LA INTENSIDAD MÁXIMA ES CARACTERÍSTICO DE CADA COMPUESTO INVESTIGADO, Y SE LE

DENOMINA T_M TAMBIÉN SE PUEDE DEFINIR EL VALOR DE T_M COMO EL TIEMPO - QUE TRANSCURRE ENTRE ENCENDER LOS GASES DE LA FLAMA, CUANDO LA CAVIDAD SE ENCUENTRA FIJA SOBRE EL MECHERO, Y LA OBTENCIÓN DE LA INTENSIDAD MÁXIMA.

ESTE T_M DEPENDE DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DE LOS GASES USADOS, DEL TAMAÑO FORMA Y TIPO DE CAVIDAD USADA, DE LA NATURALEZA DEL MATERIAL DE LA MISMA, DE LA COLOCACIÓN DE ELLA EN LA FLAMA, DE LA PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS, DE LA TEMPERATURA DE VAPORIZACIÓN/DESCOMPOSICIÓN DEL COMPUESTO, DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO; SIN EMBARGO, PARA UNA SERIE DE CONDICIONES ESTABLECIDAS, PERMANECE CONSTANTE PARA CUALQUIER MEDIDA DE UN COMPUESTO PARTICULAR (8, 15, 16.)

EL VALOR DE T_M TAMBIÉN DEPENDE DEL TIPO DE SOLUCIÓN DE FOSFATOS QUE SE AGREGA PARA MINIMIZAR LAS INTERFERENCIAS CATIONICAS, DE TAL FORMA QUE SU VALOR PUEDE AJUSTARSE PARA OBTENER UNA MEJOR RESOLUCIÓN CAMBIANDO LA SOLUCIÓN DE FOSFATOS USADA (15: SECCIÓN 1.7).

1.5 CAVIDAD.

LA CAVIDAD ES COMO UN PEQUEÑO CRISOL COLOCADO EN LA PUNTA DE UN TORNILLO ALLEN O DE UN CILINDRO DE ACERO INOXIDABLE. LA CAVIDAD EMPLEADA ORIGINALMENTE FUE CONSTRUIDA DE ACERO INOXIDABLE (8), EMPLEÁNDOSE EN LA ACTUALIDAD DIFERENTES MATERIALES (COBRE, ALUMINIO, ETC). LA FORMA, EL TAMAÑO Y EL VOLUMEN DE LA CAVIDAD SE PUEDEN ADAPTAR A LOS REQUERIMIENTOS DEL EXPERIMENTO DE QUE SE TRATE.

LA CAVIDAD AUMENTA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MOLECULAR POR:

- A) RETENER LAS ESPECIES EMISORAS; PERMITIENDO ASÍ ENFOCAR LA EMISIÓN QUE SERÁ MEDIDA POR UN SISTEMA RELATIVAMENTE LENTO (UN DETECTOR DE RESPUESTA GRABADOR);
- B) ACTUAR COMO UN CUERPO RELATIVAMENTE FRÍO (FENÓMENO SALET: QUE CONSISTE EN EL AUMENTO DE LA EMISIÓN DE UNA SUSTAN

CIA, CUANDO SE ENCUENTRA EN PRESENCIA DE UN CUERPO FRÍO (23);

C) POSIBLEMENTE ACTÚA COMO UN TERCER CUERPO EN LA SUBSIGUIENTE FORMACIÓN MOLECULAR Y/O EXCITACIÓN;

D) LOCALIZAR Y CONCENTRAR LA MUESTRA EN LA REGIÓN MÁS SENSIBLE DE LA FLAMA, Y

E) PERMITIR LA INTRODUCCIÓN DE LA MUESTRA SIN LA POSIBLE INTERFERENCIA DE UN DISOLVENTE.

1.5.1. MATERIAL DE LA CAVIDAD.

LAS PRIMERAS CAVIDADES USADAS FUERON CONSTRUÍDAS DE ACERO INOXIDABLE (8), CON UNA ABERTURA HEXAGONAL (DIAGONAL MÁXIMA DE 5mm.), COLOCADAS EN LA PUNTA DE UN TORNILLO ALLEN DE ACERO INOXIDABLE DE 3cm DE LARGO O PERFORADAS DIRECTAMENTE EN ÉL.

EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE LOS MATERIALES TÉRMICAMENTE ESTABLES, COMO VARIAS SALES DE SODIO, PERMANECEN INALTERADOS DESPUÉS DE TERMINAR SU ANÁLISIS, PORQUE LA TEMPERATURA MÁXIMA QUE SE LOGRA EN LA CAVIDAD ES DE APROXIMADAMENTE 1 000°C. EL INCRUSTAMIENTO GRADUAL DE ESPECIES NO VOLÁTILES AFECTA LAS PROPIEDADES REFLECTIVAS DE LA CAVIDAD Y CAUSA UNA DISMINUCIÓN GRADUAL DE LA EMISIÓN AL RETARDAR LA VOLATILIZACIÓN. ES DIFÍCIL REMOVER ESTOS MATERIALES DE LA CAVIDAD POR LAVADO, PORQUE PARECEN IMPREGNAR EL METAL.

LAS CARACTERÍSTICAS DEL METAL MISMO TAMBIÉN CAMBIAN DESPUÉS DE REPETIDOS CALENTAMIENTOS. SE NOTA QUE EL FRENTE DE LA SUPERFICIE DE LA CAVIDAD TIENE "POROS", ESTOS ES, DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE UNA MUESTRA, ALGO DE LA SOLUCIÓN "MOJA" EL

FRENTE DE LA CAVIDAD PROVOCANDO UN CAMBIO EN EL COMPORTAMIENTO DE ESTA MUESTRA CUANDO SE COLOCA EN LA FLAMA. ESTO HACE - QUE SE OBSERVEN DIVERSAS RESPUESTAS DEBIDAS UNAS A LA VOLATILIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL FRENTE DE LA SUPERFICIE INICIAL Y OTRAS A LA DE LA SOLUCIÓN CONTENIDA EN LA CAVIDAD MISMA. UNA CAVIDAD EN ESTAS CONDICIONES DEBE SER DESECHADA Y ESTO SUCEDE DESPUÉS DE 20 Ó 30 MEDIDAS, EN EL CASO DE UNA DE ACERO INOXIDABLE.

PARA REDUCIR LA TRANSFERENCIA DE CALOR ENTRE EL SOPORTE Y LA CAVIDAD SE PUEDE USAR UN ANILLO DE CERÁMICA PARA AISLAR A ÉSTA DEL SOPORTE Y LOGRAR QUE SE CALIENTE MÁS RÁPIDO.

UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE PUEDE MEJORAR SUS CARACTERÍSTICAS SI SE RECUBRE CON SÍLICA; ESTO SE LOGRA PERFORANDO EL CILINDRO Y HACIENDO CUATRO INCISIONES MUY FINAS EN LA PARED DE ACERO INOXIDABLE, DE MANERA QUE RODEEN EL RECUBRIMIENTO, PARA PERMITIR EL EFECTO DE EXPANSIÓN - CONTRACCIÓN Y EVITAR SU RUPTURA. EL RECUBRIMIENTO ESTÁ HECHO DE UNA PIEZA DE TUBO DE SÍLICA TRANSPARENTE. EL FONDO SE SELLA Y SE EXTIENDE EN UNA FLAMA Y DESPUÉS SE CORTA A UN TAMAÑO APROPIADO CON UNA RUEDA DE DIAMANTE. EL CILINDRO, CON EL RECUBRIMIENTO DE SÍLICA, SE FIJA A UN ADAPTADOR QUE PERMITA SU INSERCIÓN EN EL CILINDRO ROTABLE PARA INTRODUCIRLO A LA FLAMA (FIG. 1.2).

ESTE TIPO DE CAVIDAD CALIENTA MÁS LENTAMENTE QUE UNA DE ACERO DE TAMAÑO SIMILAR Y RETARDA LA RESPUESTA DE EMISIÓN, LO QUE ES UNA VENTAJA CUANDO SE ANALIZAN ANIONES DE RESPUESTA RÁPIDA O CUANDO SE RESUELVEN MEZCLAS.

UNA CAVIDAD RECUBIERTA CON SÍLICA ELIMINA LA PRESENCIA DE VARIAS EMISIONES DEBIDAS A LA VOLATILIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DEL FRENTE DE LA CAVIDAD, PORQUE LA MANTIENE ESTABLE HASTA SU COLOCACIÓN EN LA FLAMA. TAMBIÉN SE ENCONTRÓ QUE SE PUEDE LIMPIAR

EL INTERIOR DE ESTE TIPO DE CAVIDAD CON AGUA DESTILADA, EN EL CASO DE SOLUCIONES ACUOSAS, Y MANTENER FUNCIONANDO SATISFACTORIAMENTE LA MISMA AL MENOS POR 200-300 DETERMINACIONES.

ES CONVENIENTE QUE LAS CAVIDADES DE ACERO INOXIDABLE SEAN TRATADAS ANTES DE SU USO, CALENTÁNDOLAS POR DOS MINUTOS EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE PARA OBTENER RESULTADOS MÁS REPRODUCIBLES (13), PORQUE ELIMINA LA POSIBILIDAD DE QUE LA CAVIDAD PUEDA CONTENER ALGUNA SUSTANCIA AJENA QUE PUEDA PROPORCIONAR UNA EMISIÓN FALSA.

POR OTRO LADO, UNA CAVIDAD DE ALUMINIO (8,13,18) NO REQUIERE UN TRATAMIENTO PREVIO Y EN ALGUNOS CASOS PERMITE UNA EMISIÓN MÁS INTENSA QUE LA DE UNA DE ACERO INOXIDABLE. SE HA OBSERVADO QUE ÉSTA PERMITE VALORES DE T_M (SECCIÓN 1.4) MAYORES PARA FÓSFORO Y ALGUNOS COMPUESTOS DE AZUFRE (13,18). TAMBIÉN SE OBTIENE UNA EMISIÓN MÁS RÁPIDA Y UN AUMENTO DE LA SENSIBILIDAD PARA COMPUESTOS DE FÓSFORO EN COMPARACIÓN CON UNA DE ACERO INOXIDABLE, DEBIDO A LA MAYOR CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DEL ALUMINIO Y A LA MAYOR DENSIDAD DEL ACERO.



FIG. 1.2 CAVIDAD MECA RECUBIERTA CON SÍLICA.

UNA CAVIDAD DE ALUMINIO ENFRIADA CON AGUA PUEDE MEJORAR LA RESOLUCIÓN DE MEZCLAS COMPLEJAS, PUESTO QUE ACENTUA EL FENÓMENO SALET, RETARDANDO LA EMISIÓN E INCREMENTANDO LA INTENSIDAD DE LA MISMA EN ALGUNOS COMPUESTOS COMO EL AZUFRE. AUNQUE HAY ALGUNAS EXCEPCIONES, COMO EN EL CASO DEL FÓSFORO, LA EMISIÓN DE UNO DE LOS COMPONENTES DE UNA MEZCLA DESAPARECE Y LOS VALORES DE T_M SE INCREMENTAN LIGERAMENTE. EN GENERAL LOS COMPUESTOS QUE MUESTRAN UN AUMENTO EN LA INTENSIDAD DE SU EMISIÓN SON AQUELLOS QUE TIENEN UN PUNTO DE EBULLICIÓN BAJO Y LOS QUE SUPREN UNA SUPRESIÓN TOTAL DE LA EMISIÓN SON AQUELLOS CON UN PUNTO DE EBULLICIÓN ALTO, AUNQUE HAY SUS EXCEPCIONES. POR EJEMPLO EL TRIFENILFOSFITO (SECCIÓN 6.1.3). ESTE ENFRIAMIENTO TAMBIÉN SIRVE PARA DISMINUIR LA INCANDESCENCIA DE LAS PAREDES DE LA CAVIDAD Y PARA PROLONGAR LA VIDA DE LA MISMA (FIG. 1.3).

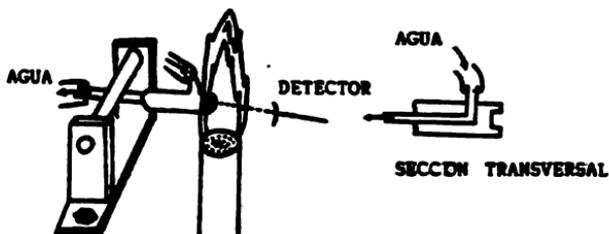


FIG. 1.3 CAVIDAD ENFRIADA CON AGUA. LA CAVIDAD TIENE 5MM DE PROFUNDIDAD Y 8 MM. DE DIÁM.

ALGUNAS VECES ES NECESARIO INTRODUCIR UN PEQUEÑO FLUJO DE OXÍGENO A LA CAVIDAD PARA LOGRAR QUE LA EMISIÓN SE OBTENGA EN EL INTERIOR DE ELLA Y NO EN EL EXTERIOR, YA QUE ESTO HACE

IRREPRODUCIBLE LA DETERMINACIÓN; EN ESTOS CASOS SE EMPLEA UNA OXICAVIDAD COMO LA QUE APARECE EN LA FIGURA 1.4.

PARA LA DETERMINACIÓN DE CADMIO (13) SE REPORTA EL USO DE UNA CAVIDAD DE CARBÓN PIROLÍTICO, AUNQUE MÁS BIEN SE UTILIZA PARA COMPARAR RESULTADOS QUE PARA MEJORAR LA DETERMINACIÓN. ESTA CAVIDAD DA UNA SENSIBILIDAD LIGERAMENTE MENOR QUE UNA DE ACERO INOXIDABLE.

SI SE QUIERE INTRODUCIR LA MUESTRA EN FORMA GASEOSA, V. GR.: LOS HIDRUROS VOLÁTILES; O BIEN MEDIR LA TEMPERATURA DE LA CAVIDAD INTRODUCIENDO UN TERMOPAR DE CROMOALUMINIO, LA CAVIDAD DEBE TENER ALGUNA OTRA PERFORACIÓN.

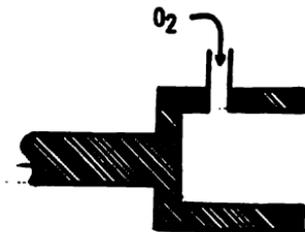


FIG. 1.4 DISPOSITIVO EMPLEADO PARA INTRODUCIR OXÍGENO A LA CAVIDAD (OXICAVIDAD).

1.5.2 FORMA, TAMAÑO Y VOLUMEN DE LA CAVIDAD.

LA FORMA DE LA CAVIDAD PUEDE SER HEXAGONAL O REDONDA, CON FONDO PLANO O CIRCULAR. EL TAMAÑO PUEDE VARIAR DE 5 A 8mm DE DIÁMETRO EXTERIOR (D.E.), CON UNA PROFUNDIDAD DE 3 A 6mm Y UN VOLUMEN DE 15 A 250 μ L. DEPENDIENDO DE LAS CONDICIONES DEL EXPERIMENTO.

1.5.3 POSICION DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA.

SE ENCONTRO QUE LA INCLINACIÓN DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA NO ES EXTREMADAMENTE CRÍTICA SI SOLO VARÍA ENTRE 5 Y 20° DEBAJO DE LA HORIZONTAL. UNA INCLINACIÓN MENOR DE 5° REDUCE SEVERAMENTE LA EMISIÓN, POSIBLEMENTE PORQUE HAY UNA MEZCLA LIMITADA DE LA MUESTRA CON LOS GASES DE LA FLAMA DENTRO DE LA CAVIDAD. UN ÁNGULO MAYOR DE 20° PARECE AUMENTAR LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL AIRE PERMITIDO DENTRO DE LA CAVIDAD Y ESTO TIENDE A DISMINUIR LA PRECISIÓN DE LAS MEDIDAS DE EMISIÓN. EN LA MAYORIA DE LAS DETERMINACIONES REPORTADAS EN ESTA TESIS SE UTILIZARON ANGULOS ENTRE 5 Y 7°.

1.5.4 DISTANCIA DE LA CAVIDAD SOBRE EL MECHERO.

LA DISTANCIA ENTRE LA CABEZA DEL MECHERO Y LA CAVIDAD TIENE UN EFECTO SECUNDARIO SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN. LA DISTANCIA ADECUADA DEBE ENCONTRARSE EMPÍRICAMENTE, PORQUE LOS MECHEROS USADOS SON DE DIFERENTES TIPOS Y TAMAÑOS, TENIENDO EN CUENTA QUE CUANDO LA DISTANCIA ES PEQUEÑA HAY UNA SÚBITA DISMINUCIÓN DE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN, PUESTO QUE LA CAVIDAD ENTRA EN LA ZONA FRÍA, DEBAJO DE LA ZONA DE REACCIÓN. LA DISMINUCIÓN REPENTINA EN LA INTENSIDAD DE EMISIÓN QUE OCURRE CERCA DEL MECHERO CORRESPONDE A UN INCREMENTO DEL T_H Y A UNA DISMINUCIÓN DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE LA CAVIDAD. LAS DISTANCIAS REPORTADAS VAN DE 10MM (17) A 31MM (19).

1.5.5 DISTANCIA ENTRE LA CAVIDAD Y LA ZONA EXTERIOR DE LA FLAMA.

LA CAVIDAD DEBE COLOCARSE EN EL CENTRO DE LA FLAMA PARA OBTENER UNA EMISIÓN MÁS RÁPIDA, AGUDA E INTENSA; TOMANDO EN CUENTA TAMBIÉN EL TAMAÑO Y LA FORMA DE LA FLAMA. LAS DISTANCIAS REPORTADAS VARÍAN DE 8 A 14MM (15,17).

1.6 DISOLVENTE.

SE HA ENCONTRADO (18) QUE ALGUNOS DISOLVENTES AUMENTAN LA EMISIÓN DEL COMPUESTO INVESTIGADO DEBIDO, ENTRE OTRAS COSAS, A LA QUIMILUMINISCENCIA (46). ASÍ MISMO, ALGUNOS OTROS DISOLVENTES LA SUPRIMEN; HAY VARIAS RAZONES POSIBLES PARA QUE APAREZCA ESTA SITUACIÓN: EN ALGUNOS CASOS LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO, NECESARIOS PARA FORMAR Y EXCITAR GRAN CANTIDAD DE COMPUESTOS, SE CONSUMEN EN LA DESCOMPOSICIÓN DEL DISOLVENTE ORGÁNICO O EN LA DEL AGUA; POR OTRO LADO, LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO EN LA LLAMA PUEDEN DISMINUIR AL FORMAR MOLÉCULAS DE HIDROCARBUROS. A ESTE EFECTO QUÍMICO, SE PUEDE AGREGAR UN PRONUNCIADO EFECTO FÍSICO DEBIDO A LA VAPORIZACIÓN DEL DISOLVENTE Y DE LA MUESTRA: EL GRAN VOLUMEN DE GAS LIBERADO AL VAPORIZARSE EL DISOLVENTE REDUCE EL TIEMPO DE RESIDENCIA DE CUALQUIER VAPOR DEL COMPUESTO ANALIZADO EN LA CAVIDAD. LA REDUCCIÓN DEL TIEMPO PUEDE TENER UN GRAN EFECTO SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE AQUELLOS COMPUESTOS QUE SON FÁCILMENTE VAPORIZADOS Y ADEMÁS INFLUYE SOBRE LA FORMACIÓN DE LAS ESPECIES EMISORAS (8, - 18, 19).

PARA ELIMINAR ESTE EFECTO SE DEBE EVAPORAR EL DISOLVENTE ANTES DE INICIAR EL ANÁLISIS DEL COMPUESTO DESEADO. EL DISOLVENTE PUEDE SER EVAPORADO AL CALENTAR LIGERAMENTE LA CAVIDAD O HACIENDO PASAR UN FLUJO DE NITRÓGENO SECO SOBRE LA MUESTRA.

1.7 INTERFERENCIAS.

GRAN CANTIDAD DE CATIONES, QUE RETRASAN Y DISMINUYEN LA EMISIÓN DE MUCHOS COMPUESTOS ANALIZADOS, SE PUEDEN ELIMINAR UTILIZANDO UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO (POR LO REGULAR EN CONCENTRACIÓN 0.1 M) O UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATOS (CON PH 7.0) PARA AQUELLOS COMPUESTOS QUE PUEDEN SER AFECTADOS POR EL ÁCIDO (SECCIÓN 2.2 Y 2.3).

ES PROBABLE QUE LA ADICIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO CAUSE

LA FORMACIÓN DE FOSFATOS METÁLICOS, MÁS REFRACTARIOS, DE TAL MANERA QUE EL ANIÓN DEL COMPUESTO ANALIZADO ES LIBERADO DE LA MUESTRA EN LA CAVIDAD. ÉSTA INTERPRETACIÓN SE DEDUCE DEL CAMBIO DE TIEMPO DE EMISIÓN DESPUÉS DE INTRODUCIR LA CAVIDAD A LA FLAMA; ADEMÁS ES REFORZADA POR LA TENDENCIA BÁSICA QUE EXISTE EN PCl_5 PARA FORMAR COMPUESTOS MÁS VOLÁTILES. EL ÁCIDO FOSFÓRICO PUEDE, POR OTRO LADO, AUMENTAR LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE ALGUNOS COMPUESTOS, POR EJEMPLO EL ÁCIDO SULFÚRICO Y EL SULFATO DE AMONIO, DISMINUYENDO LIGERAMENTE EL VAPOR DE T_m , LO QUE INDICA QUE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA ENTRE LA PARED DE LA CAVIDAD Y LA MUESTRA DEPOSITADA DENTRO SE VE AUMENTADA POR LA PRESENCIA DE UN REVESTIMIENTO LÍQUIDO DEL ÁCIDO.

EL ÁCIDO FOSFÓRICO PUEDE TENER OTRAS FUNCIONES. EL ESTUDIO DE RADICALES LIBRES UTILIZA A MENUDO UN RECUBRIMIENTO DE ÁCIDO FOSFÓRICO PARA REDUCIR LA VELOCIDAD DE RECOMBINACIÓN DE LOS ÁTOMOS DE NITRÓGENO, TAL FUNCIÓN EN LA CAVIDAD PUEDE LLEVAR A UN AUMENTO EN LA CONCENTRACIÓN DE ESTOS ÁTOMOS, AUMENTANDO, A SU VEZ, LA PRODUCCIÓN DE MOLÉCULAS DEL COMPUESTO INVESTIGADO.

1.8 COLOCACION DEL APARATO.

EL INSTRUMENTO DEBE COLOCARSE SIEMPRE EN UN CUARTO OSCURO, PARA ELIMINAR CUALQUIER POSIBLE INTERFERENCIA DEBIDA A LA LUZ AMBIENTAL.

2. AZUFRE.

LOS COMPUESTOS DE AZUFRE, CUANDO ESTÁN SUJETOS AL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD (MECA), PRESENTAN ALGUNAS DE LAS RESPUESTAS DE EMISIÓN MÁS SENSIBLES CON UNA COLORACIÓN AZUL CARACTERÍSTICA.

EN LA FIGURA 2.1 SE MUESTRAN ESPECTROS DE EMISIÓN TÍPICOS DE UNA MOLÉCULA QUE CONTIENE AZUFRE; CADA BANDA TIENE UNA GRAN CANTIDAD DE PICOS, PERO LAS EMISIONES MÁXIMAS SE ENCUENTRAN ENTRE 350 Y 410NM, CONSIDERÁNDOSE QUE LA EMISIÓN OBSERVADA A 384NM COMO LA ADECUADA PARA REALIZAR LA MAYORÍA DE LAS PRUEBAS. A ESTA LONGITUD DE ONDA, LA RADIACIÓN DE INCANDESCENCIA DE LA CAVIDAD NO SE PRESENTA A LA TEMPERATURA ESTUDIADA, MÁS DE 800°C COMO SE PUEDE VER EN LA FIGURA 2.2.

CADA COMPUESTO DE AZUFRE SE CARACTERIZA POR EL TIEMPO QUE TARDA EN ENCONTRAR LA MÁXIMA INTENSIDAD DE EMISIÓN (t_m), DESPUÉS DE INTRODUCIR LA CAVIDAD A LA FLAMA. LA INTENSIDAD MÁXIMA Y, MÁS PARTICULARMENTE, EL TIEMPO INTEGRADO DE LA EMISIÓN, ESTÁN RELACIONADOS CON LA CANTIDAD DE AZUFRE COLOCADA EN LA CAVIDAD (SECCIÓN 1.4).

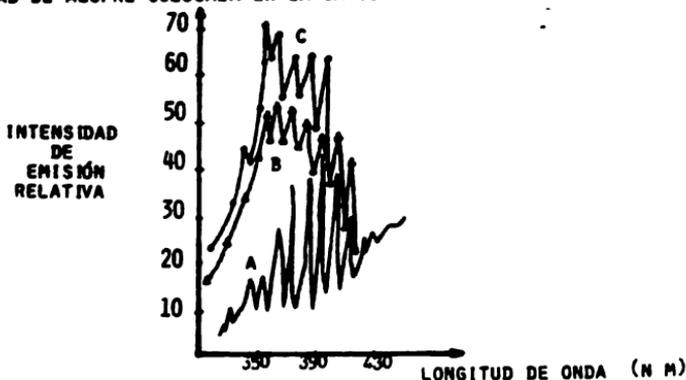


FIG. 2.1 ESPECTRO DE EMISIÓN TÍPICO DEL AZUFRE OBTENIDO DE TIUREA: A) POR ASPIRACIÓN DENTRO DE UNA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO; B) POR MECA, EN AUSENCIA DE AIRE, Y C) POR MECA CON UNA GRAN CANTIDAD DE AIRE (ESCALA 1/3).

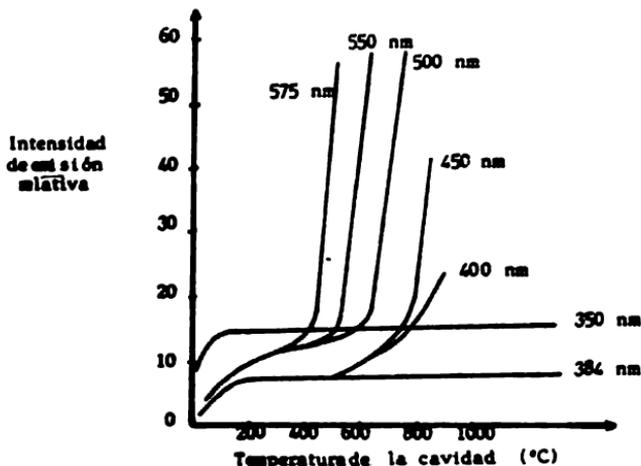


FIG. 2.2 EMISIÓN DE INCANDESCENCIA DE UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA, CUANDO SE CALIENTA EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO - NITRÓGENO - AIRE.

USANDO LAS MISMAS CONDICIONES EXPERIMENTALES EL TIEMPO DE RESPUESTA (T_R) DEPENDE DE LA VOLATILIZACIÓN Y/O DESCOMPOSICIÓN DE CADA COMPUESTO (SECCIÓN 2.5). ESTA CARACTERÍSTICA PERMITE LA DETERMINACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS O TERCIARIAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE. POR EJEMPLO: UNA MEZCLA BINARIA DE SULFATO O SULFITO, O DE SULFATO Y TIOSULFATO; O UNA MEZCLA TERCIARIA DE PERSULFATO, TIOCIANATO Y SULFITO, DESPUÉS DE TRATARLA CON ÁCIDO FOSFÓRICO. ÉSTE ÁCIDO REEMPLAZA EL SULFATO DE LA MUESTRA FORMANDO EL CORRESPONDIENTE FOSFATO CON EL CATION.

LA SENSIBILIDAD DE DETECCIÓN DE LA EMISIÓN DEPENDE DE LA VOLATILIZACIÓN DEL COMPUESTO DE AZUFRE ESTUDIADO. SIN EMBARGO, LOS LÍMITES DE DETECCIÓN DE TODOS LOS ANIONES DE AZUFRE SE ENCUENTRAN EN EL INTERVALO DE NANOGRAMOS

LA VOLATILIDAD DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS DE AZUFRE ES MÁS ALTA QUE LA DE LOS COMPUESTOS INORGÁNICOS Y POR LO TANTO LA SENSIBILIDAD TAMBIÉN ES MAYOR. SE HAN OBTENIDO LÍMITES DE DETECCIÓN DE APROXIMADAMENTE UN PICOGRAMO DE AZUFRE COMO SULFURO DE DIFENILO.

SE HAN DESARROLLADO MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN INDIRECTA DE NANOGRAMOS DE FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO Y ACETONA, ASÍ COMO EN UNA MEZCLA DE FORMALDEHÍDO Y ACETONA, BASADOS EN LA TENDENCIA DE ESTOS A FORMAR COMPUESTOS DE ADICIÓN DE AZUFRE CON EL SULFITO PARA DAR LA EMISIÓN AZUL EN LA FLAMA. EL SULFITO QUE NO REACCIONA APARECE COMO UN PRIMER PICO Y LOS DEMÁS QUE APARECEN SE DEBEN A LOS COMPUESTOS DE ADICIÓN. MIDIENDO LA ALTURA DEL SEGUNDO PICO DE LA EMISIÓN DE AZUFRE SE PUEDE DETERMINAR CUANTITATIVAMENTE AL COMPUESTO CARBONILICO (SECCIÓN 7.2).

SE PUEDE USAR ESTA TÉCNICA PARA DETECTAR LA CONCENTRACIÓN DE AZUFRE CONTENIDO EN LOS MEDICAMENTOS O EL CONTENIDO DE SACARINA EN BEBIDAS GASEOSAS.

2.1. COMPUESTOS DE AZUFRE DETERMINADOS EN FORMA INDIVIDUAL.

2.1.1 SULFATO.

LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE SULFATOS VARÍAN EN SU COMPORTAMIENTO EN MECA DEPENDIENDO DEL CATIÓN PRESENTE. LA RESPUESTA DEL SULFATO COMO ÁCIDO SULFÚRICO, ASÍ COMO LA DE LAS SALES DE SODIO, AMONIO, FIERRO (II) Y MANGANESO (II) HAN SIDO BIEN ESTUDIADAS (8,15,16,17). COMO SE APUNTO ANTERIORMENTE EL T_M AUMENTA CUANDO LA ESTABILIDAD TÉRMICA DEL COMPUESTO SE INCREMENTA, POR EJEMPLO: $Na^+ > Fe^{2+} > Mn^{2+} > NH_4^+ > H^+$ (TABLA 2.1); DEL MISMO MODO, LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DISMINUYE AL AUMENTAR EL T_M .

LA FIGURA 2.3 MUESTRA LA RESPUESTA DE EMISIÓN OBTENIDA PARA ÁCIDO SULFÚRICO, SULFATO DE FIERRO (II), SULFATO DE MANGANESO Y SULFATO DE SODIO, ASÍ COMO PARA TIUREA. PUESTO QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DISMINUYE PARA COMPUESTOS MENOS VOLÁTILES, LA CONCENTRACIÓN DE ÉSTOS SE AUMENTÓ PARA OBTENER LA RESPUESTA EN LA MISMA ESCALA.

EN LA FLAMA DE HIDRÓGENO DILUÍDO, EL ÁCIDO SULFÚRICO DA UNA BUENA RESPUESTA DE EMISIÓN, MIENTRAS QUE CANTIDADES EQUIVALENTES DE COMPUESTOS MÁS REFRACTARIOS COMO EL SULFATO DE FIERRO (II), DE MANGANESO (II) O EL DE SODIO DAN UNA RESPUESTA PEQUEÑA O NO DAN RESPUESTA BAJO ESTAS CONDICIONES.

EN EL CASO DE QUE SE HAGAN MEDIDAS SUCESIVAS EN LA MISMA CAVIDAD, LA RESPUESTA SE VE DISMINUÍDA RAPIDAMENTE.

LA FIGURA 2.4 MUESTRA LA RESPUESTA TÍPICA DEL SULFATO DE MANGANESO (II). EL SULFATO DE AMONIO DA APROXIMADAMENTE EL CINCUENTA POR CIENTO DE LA RESPUESTA DE UNA CANTIDAD EQUIVALENTE DE ÁCIDO SULFÚRICO (FIG. 2.5); LA ADICIÓN DE CLORURO DE SODIO AL SULFATO DE AMONIO HACE QUE ESTE DE LA MISMA RESPUESTA QUE EL SULFATO DE SODIO (QUE DA LA MENOR OBSERVABLE), Y QUE INDICA, POR LO TANTO, QUE EL AZUFRE, AL SER VAPORIZADO COMO EL COMPUESTO MENOS VOLÁTIL, PROPORCIONA LA RESPUESTA MENOS SENSIBLE EN MECA.

TAL EFECTO DEPRESIVO CAUSA SERIAS INTERFERENCIAS EN LA DETERMINACIÓN DEL IÓN SULFATO POR MECA, AL IGUAL QUE SUCEDE EN EL SISTEMA DE ATOMIZACIÓN.

TABLA 2.1 TEMPERATURA DE EMISION MAXIMA.

| Compuesto | Temperatura Aprox. (°C) | Temperatura de descomposición reportada (°C) |
|--|-------------------------|--|
| Fluoreo | 200 | 180 (descomp.) |
| H ₂ SO ₄ | 350 | 330 (Temp. eb) |
| CuSO ₄ | 580 | 598-910 (descomp) |
| FeSO ₄ | 550 | 720 (descomp) |
| CoSO ₄ - 2 H ₂ O | 530 | 820 (descomp) |
| MnSO ₄ - 4 H ₂ O | 640 | 940 |
| Na ₂ SO ₄ | 820 | 880 |

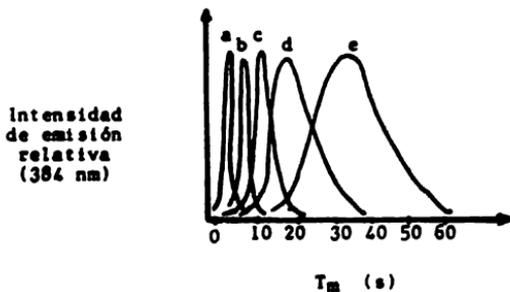


FIG. 2.3 EMISIÓN DE S_2 PARA: A) TIUREA; B) H_2SO_4 ; C) $FeSO_4$; D) $MnSO_4$; E) Na_2SO_4 . (NOTA: LAS INTENSIDADES NO ESTÁN A ESCALA PARA ILUSTRAR EL EFECTO DE VOLATILIDAD DE LA MUESTRA SOBRE LA MEDIDA DE EMISIÓN.)

SE PENSÓ QUE TAL EFECTO PUEDE SER ELIMINADO POR LA ADICIÓN DE UN ÁCIDO: EL ANIÓN DE ESTE ÁCIDO FORMARÁ UNA SAL TÉRMICAMENTE MÁS ESTABLE QUE EL SULFATO CON LOS CATIONES QUE INTERFIEREN, QUEDANDO, POR LO TANTO, EL SULFATO COMO ÁCIDO SULFÚRICO. SE AGREGÓ UNA SERIE DE ÁCIDOS A SOLUCIONES DE VARIAS SALES DE SULFATO. Y SE OBSERVÓ LA RESPUESTA QUE PRESENTAN EN MECA. LOS ÁCIDOS CLORHÍDRICO, FLUORHÍDRICO O NÍTRICO NO PRODUCEN EFECTO ALGUNO, MIENTRAS QUE EL ÁCIDO PERCLÓRICO PARECE TENER UN EFECTO NEGATIVO EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS, AL DISMINUIR LA YA DE POR SÍ PEQUEÑA EMISIÓN DEL AZUFRE MOLECULAR DEL SULFATO DE FIERRO (II), DE MANGANESO (II) (FIG. 2.4) Y DE AMONIO (FIG. 2.5); NO SE HA REPORTADO QUE TENGA ALGÚN EFECTO SOBRE LA EMISIÓN DE SULFATO DE SODIO. LA RESPUESTA DEL SULFATO DE AMONIO SE DIVIDE EN DOS PICOS (FIG. 2.5).

EL ÁCIDO FOSFÓRICO TIENE EL EFECTO DESEADO, PORQUE ES EL ÁCIDO MENOS VOLÁTIL Y FORMÁ LAS SALES MÁS REFRACTARIAS.

EL EFECTO DE AUMENTAR LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO SOBRE LA EMISIÓN DEL SULFATO DE FIERRO (II) SE MUESTRA EN LA FIGURA 2.6. CUANDO LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO AUMENTA EL PICO DE EMISIÓN, CON UN T_m TÍPICO PARA EL SULFATO DE FIERRO (II), ES REEMPLAZADO GRADUALMENTE POR UNO MÁS RÁPIDO, CON UNA RESPUESTA MÁS INTENSA Y UN T_m TÍPICO DEL ÁCIDO SULFÚRICO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES. CONCENTRACIONES MAYORES DE 0,07M DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO TIENEN UN EFECTO MAYOR SOBRE LA EMISIÓN DE UNA CANTIDAD DE SULFATO DE FIERRO (II) CONSTANTE. EN TODOS LOS EXPERIMENTOS EFECTUADOS LAS SOLUCIONES ESTUDIADAS CONTIENEN ÁCIDO FOSFÓRICO 0.10N.

SE ENCONTRÓ QUE EL ÁCIDO FOSFÓRICO TIENE EL MISMO EFECTO SOBRE LOS SULFATOS DE FIERRO (II), DE MANGANESO (II), DE SODIO Y DE AMONIO. TODOS DAN UN PICO INTENSO A $T_m = 8s$ (FIGS. 2.5 Y 2.4) IDENTICOS EN T_m Y ÁREA AL ÁCIDO SULFÚRICO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES (TABLA 2.II). EN SUMA, PARA REMOVER LAS INTERFERENCIAS CATIONICAS, EL ÁCIDO FOSFÓRICO ES IDEAL, PUESTO QUE DA PICOS LIGERAMENTE AGUDOS, SEMEJANTES AL DEL ÁCIDO SULFÚRICO CUANDO ÉSTE ES INTRODUCIDO SOLO DENTRO DE LA CAVIDAD.

LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA EL IÓN SULFATO, MEDIDAS PARA LOS DIFERENTES SULFATOS Y PARA EL ÁCIDO SULFÚRICO, EN PRESENCIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO SON IDENTICAS: TODAS DAN GRÁFICAS LINEALES DEL LOGARITMO DE LA INTENSIDAD CONTRA EL LOGARITMO DEL PESO DE AZUFRE, CON PENDIENTES DE 1.7 ± 0.1 , PARA MÁS DE $1\mu g$ DE AZUFRE, CON LA LÍNEA DE RESPUESTA TENDIENDO HACIA EL EJE DE PESOS A MAYORES CONCENTRACIONES DE SULFATO.

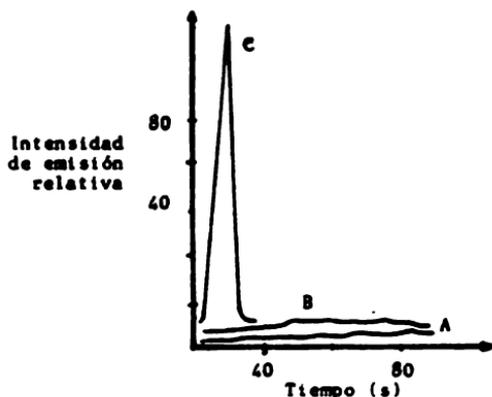


FIG. 2.4 RESPUESTA DEL SULFATO DE MANGANESO: A, CON ÁCIDO PERCLÓRICO; B, CON AGUA, Y C. - CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

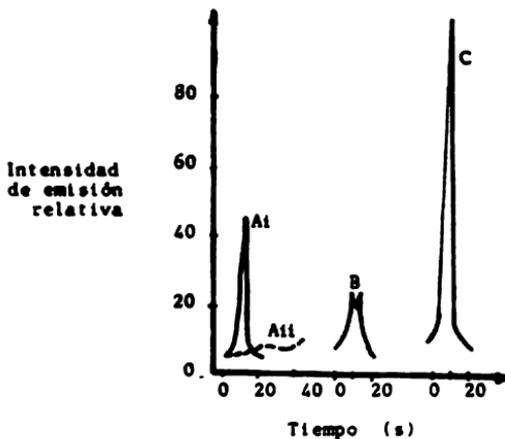


FIG. 2.5 RESPUESTA DEL SULFATO DE AMONIO: A1) EN SOLUCIÓN ACUOSA; A2) CON CLORURO DE SODIO; B) CON ÁCIDO PERCLÓRICO; C) CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

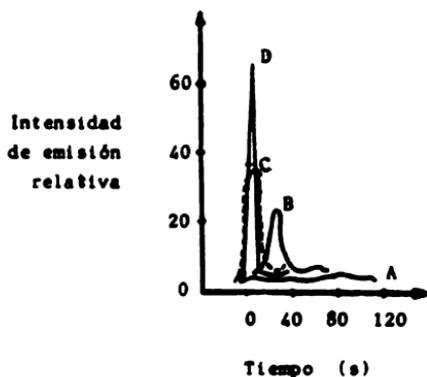


FIG. 2.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO SOBRE LA RESPUESTA DE EMISIÓN DE SULFATO DE FIERRO (II) 0.01 M; A) 0.0 M; B) 0.01 M; C) 0.03 M; D) 0.07 M.

HAY UNA PEQUEÑA DIFERENCIA EN EL PESO DEL AZUFRE A LA CUAL LA LINEARIDAD DISMINUYE PARA VARIOS SULFATOS (TABLA 2.II). EL LÍMITE DE DETECCIÓN BAJO ESTAS CONDICIONES ES APROXIMADAMENTE DE 1 PPM DE AZUFRE.

LA EMISIÓN DE S_2 A 384 NM PARA VARIOS VOLUMENES (1-10 ML) DE UNA SOLUCIÓN DE SULFATO DE FIERRO (II) 0.01 M, INYECTADOS DENTRO DE LA CAVIDAD SE MUESTRA EN LA FIGURA 2.7. LA EMISIÓN REGISTRADA ALCANZA UNA INTENSIDAD MÁXIMA Y ENTONCES REGRESA A LA LÍNEA BASE.

LA INTENSIDAD MÁXIMA O, MÁS EXACTAMENTE, EL TIEMPO INTEGRADO DE LA INTENSIDAD (ÁREAS BAJO LOS PICOS EN LA FIG. 2.7) REPRESENTA LA CANTIDAD TOTAL DEL COMPUESTO DADO DE AZUFRE LOCALIZADO EN LA CAVIDAD Y PUEDE SER USADO PARA EL ANÁLISIS CUANTITATIVO.

LAS CONDICIONES USADAS PARA REALIZAR ESTAS DETERMINACIONES SON LAS REPORTADAS POR BELCHER ET AL (17).

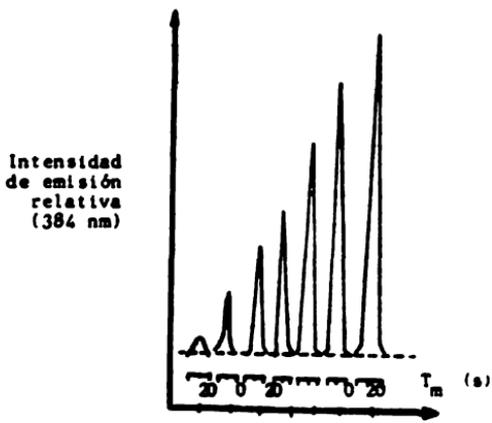


FIG. 2.7 GRÁFICA DE LA EMISIÓN DE S_2 CUANDO AUMENTA LA CANTIDAD DE SULFATO DE FIERRO (II).

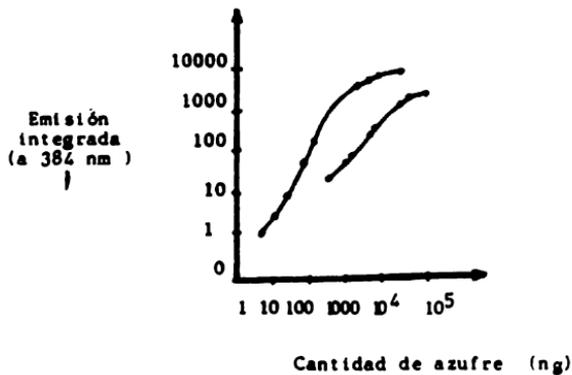


FIG. 2.8 GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA: A) $FeSO_4$ B) Na_2SO_4 CON UNA FLAMA DE NITRÓGENO-HIDRÓGENO DIL.

TABLA 2.II CARACTERÍSTICAS MECA DE ALGUNOS ANIONES DE AZUFRE (CON ÁCIDO FOSFÓRICO A MENOS QUE SE INDIQUE LO CONTRARIO)

| Compuesto | Límite máximo de linealidad ($\mu\text{g S}$) | Pendiente de la gráfica Log-log. | Tm (s) | Tm para muestras en solución acuosa (s) |
|-----------------------------------|---|----------------------------------|------------------|---|
| FeSO_4 | 1.2 | 1.7 | 8 | 40-60 ^c |
| MnSO_4 | 1.2 | 1.8 | 8 | 40-60 ^c |
| Na_2SO_4 | 1.2 | 1.6 | 8 | 40-60 ^c |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 1.3 | 1.7 | 8 | 11.0 |
| H_2SO_4 | 1.2 | 1.8 | 8 | 9.0 |
| $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 1.2 | 1.6 | 8 | 11.0 |
| Na_2SO_3 | 0.8 | 1.9 | 2.4 | 4.8 |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 0.6 | 2.0 | 1.7 | 3.5 |
| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ | 0.8 ^a | 1.7 ^a | 3.0 ^a | 4.0 |
| KSCN | 0.65 | 2.0 | 2.4 | 4.0 |
| Na_2S | 0.9 ^b | 1.4 ^b | 1.4 ^b | 3.5 |
| | 0.65 ^a | 2.2 ^a | | |

A) SOLUCIÓN AMORTIGUADORA 1:1 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

B) SOLUCIÓN ACUOSA

C) RESPUESTA MUY AMPLIA

2.1.2 SULFITO Y METABISULFITO.

LAS SALES DE CADA UNO DE ESTOS ANIONES DAN UNA EMISIÓN MUCHO MÁS ALTA QUE LA DEL SULFATO EN SOLUCIONES ACUOSAS.

AL IGUAL QUE SUCEDE CON EL SULFATO, LA PRESENCIA DE IONES SODIO DISMINUYE Y RETRASA LA EMISIÓN DEL S_2 DEL SULFITO COMPARADA CON LA DEL ÁCIDO SULFÚRICO (FIG. 2.9), PERO EL EFECTO ES MUCHO MENOR QUE EN EL CASO DEL ION SULFATO. SIN EMBARGO, AL IGUAL QUE PARA EL SULFATO, LA ADICIÓN DEL ÁCIDO FOSFÓRICO AUMENTA, AGUDIZA Y DA MAYOR VELOCIDAD A LA EMISIÓN OBSERVADA Y TAMBIÉN REMUEVE LA INTERFERENCIA DE LOS CATIONES METÁLICOS PRESENTES (SECCIÓN 1.7).

EL METABISULFITO DE POTASIO SE COMPORTA EN FORMA SIMILAR AL SULFITO DE SODIO, EXCEPTO QUE LA RESPUESTA DEL PRIMERO EN PRESENCIA Y AUSENCIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO ES LIGERAMENTE MÁS RÁPIDA QUE LA DEL SULFITO EN LAS MISMAS CONDICIONES (TABLA 2.II).

LAS CONDICIONES USADAS PARA REALIZAR ESTAS DETERMINACIONES SON LAS REPORTADAS POR AL - ABACHI ET AL (15).

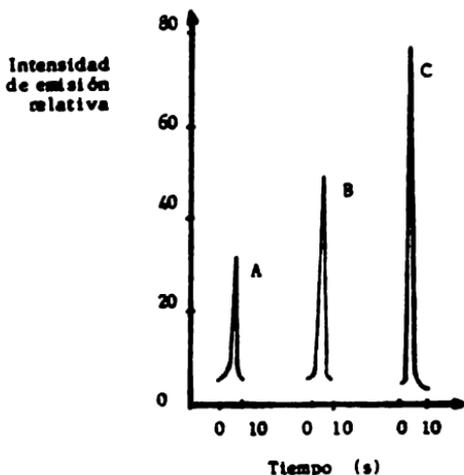


FIG. 2.9 RESPUESTA MECA DEL SULFITO DE SODIO: A) EN SOLUCIÓN ACUOSA; B) CON ÁCIDO PERCLÓRICO, Y C) CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

2.1.3 PEROXODISULFATO.

EL PEROXODISULFATO DE POTASIO SÓLO DA UNA DÉBIL EMISIÓN DE S_2 QUE SE VE INCREMENTADA Y ACELERADA POR LA ADICIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO (FIG. 2.10). EN PRESENCIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO 0.1 M LA RESPUESTA ES MUY SIMILAR A LA DEL ION SULFATO (TABLA 2.11).

2.1.4 TIOCIANATO, SULFURO Y TIOSULFATO.

EL TIOCIANATO DE POTASIO DA UNA AMPLIA RESPUESTA CON VARIOS PICOS CUANDO SE PRESENTA SOLO. LA ADICIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO PRODUCE UN SÓLO PICO AUMENTADO, BIEN MARCADO Y CON MAYOR RÁPIDEZ (FIG. 2.11).

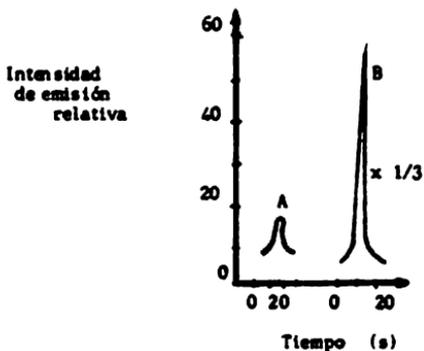


FIG. 2.10 RESPUESTA DEL PEROXODISULFATO DE POTASIO:
A) EN SOLUCIÓN ACUOSA; B) CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

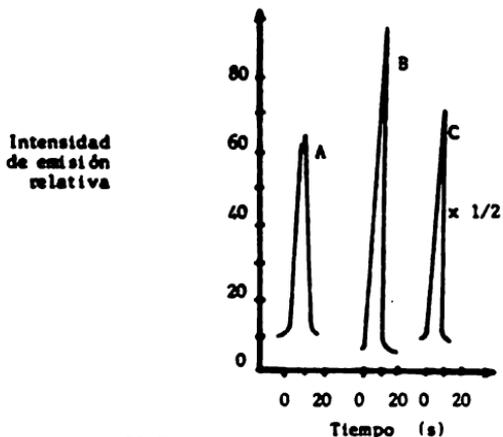


FIG. 2.11 RESPUESTA DEL TIOCIANATO DE POTASIO:
A) EN SOLUCIÓN ACUOSA; B) CON ÁCIDO PERCLÓRICO,
Y C) CON ÁCIDO FOSFÓRICO.

EL SULFURO DE SODIO SÓLO DA UN PICO MUY AMPLIO QUE APARECE MUY RAPIDAMENTE ($T_m = 1.4$ s). LA ADICIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO NO ES APROPIADA EN ESTE CASO, PORQUE LA PÉRDIDA DE SULFURO DE HIDRÓGENO NOS LLEVA A RESULTADOS IRREPRODUCIBLES. EL USO DE UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATO DE AMONIO DE PH 7 (DIMIDROORTOFOSFATO DE AMONIO-HIDROORTOFOSFATO DIAMÓNICO) TIENE UN EFECTO MÍNIMO SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA, PERO DA UN PICO AGUDO BIEN MARCADO.

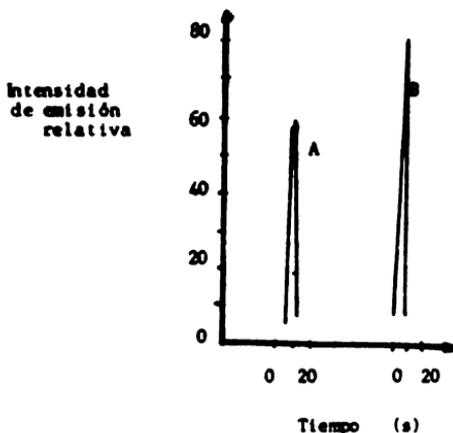


FIG. 2.12 RESPUESTA DEL TIOSULFATO DE SODIO:
A) EN SOLUCIÓN ACUOSA; B) CON SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATO DE AMONIO.

EL TIOSULFATO DE SODIO DA UNA RESPUESTA RÁPIDA DE EMISIÓN CON VARIOS PICOS CUANDO SE ENCUENTRA EN SOLUCIÓN ACUOSA.

LA ADICIÓN DE ÁCIDO PERCLÓRICO O FOSFÓRICO NO ES POSIBLE DEBIDO A LA DESCOMPOSICIÓN DEL TIOSULFATO EN MEDIO ÁCIDO. CUANDO SE AGREGA UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATOS DE PH 7 SE AUMENTA UN POCO LA INTENSIDAD DE EMISIÓN (FIG. 2.12).

EL LÍMITE MÁXIMO DE LINEARIDAD Y LAS PENDIENTES DE LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN LOGARITMO-LOGARITMO ESTÁN INCLUIDAS EN LA TABLA 2.1.

LA SENSIBILIDAD RELATIVA PARA VARIOS ANIONES DE AZUFRE SE MUESTRA EN LA TABLA 2.III.

TABLA 2.III INTENSIDAD DE EMISIÓN RELATIVA PARA VARIOS ANIONES DE AZUFRE.

| Compuesto | Cantidad de azufre inyectada (ng) | Intensidad por nano-gramo de azufre. ^a |
|--|-----------------------------------|---|
| KSCN ^b | 606 | 14.0 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ ^c | 589 | 8.3 |
| Na ₂ S ^c | 605 | 5.8 |
| Na ₂ S ₂ O ₅ ^b | 591 | 3.6 |
| Na ₂ SO ₃ ^b | 590 | 3.4 |
| H ₂ SO ₄ ^b | 600 | 1.0 |
| K ₂ S ₂ O ₈ ^b | 594 | 1.0 |

a Tomando al H₂SO₄ igual a 1.0 se relacionan todos los demás.

b En ácido fosfórico 0.1M.

c En una solución amortiguadora de H₂PO₄⁻-HPO₄²⁻ 0.01 M.

2.1.5 DISCUSION

LA PENDIENTE QUE SE HA ENCONTRADO PARA LOS COMPUESTOS REPORTADOS ANTERIORMENTE ESTÁ ENTRE 1 Y 2.2 DEPENDIENDO DEL TIPO DE CATION Y DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES. ESTAS VARIACIONES SE PUEDEN DEBER A DIFERENTES MECANISMOS DE FORMACION DE LA MOLÉCULA EXCITADA DE AZUFRE, S_2 , DEPENDIENTES DE LA TEMPERATURA USADA Y REFLEJAN LA CONCENTRACIÓN INSTANTÁNEA DE AZUFRE EN LA CAVIDAD DEL COMPUESTO QUE SEA ANALIZADO.

CUANDO ESTAN PRESENTES GRANDES CANTIDADES DE ANIONES DE AZUFRE LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN LOGARITMO-LOGARITMO (LOG-LOG) TIENDE HACIA EL EJE DE LA INTENSIDAD DEBIDO, CASI CON SEGURIDAD, A LA AUTOABSORCIÓN. PARA COMPUESTOS CON UN τ_{sp} MÁS CORTO SE PRESENTA UNA NO-LINEARIDAD A PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DEBIDO PROBABLEMENTE A UNA ALTA CONCENTRACIÓN RELATIVA INSTANTÁNEA DE S_2 EN LA CAVIDAD.

LA RESPUESTA DE EMISIÓN MÁS SENSIBLE PROVIENE DE LOS ANIONES EN LOS QUE EL ÁTOMO DE AZUFRE NO ESTÁ UNIDO A UN ÁTOMO DE OXÍGENO (SCN^- , S^{2-}), SIENDO MÁS SENSIBLE LA DEL TIOCIANATO. EL SULFITO Y EL METABISULFITO TIENEN UNA SENSIBILIDAD INTERMEDIA Y DAN LA MISMA INTENSIDAD PARA EL ÁTOMO DE AZUFRE; EL SULFATO Y EL PEROXODISULFATO TIENEN IDENTICA INTENSIDAD DE EMISIÓN EN PRESENCIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO, LO QUE INDICA QUE EL PEROXODISULFATO ES CONVERTIDO A SULFATO EN LA CAVIDAD ANTES DE FORMAR LA ESPECIE S_2 .

2.2 DIOXIDO DE AZUFRE.

EN LA ÚLTIMA DÉCADA SE HAN REPORTADO MUCHAS APLICACIONES ANALÍTICAS BASADAS EN LA EMISIÓN DE S_2 , TANTO PARA EL ANÁLISIS DE COMPUESTOS DE AZUFRE EN MUESTRAS DISCRETAS ATOMIZADAS DENTRO DE UNA FLAMA, COMO PARA EL ANÁLISIS ESPECÍFICO DE COMPUESTOS DE AZUFRE ELUIDOS EN CROMATOGRAFÍA DE GASES;

A) CRIDER (12), QUE REDESCUBRIÓ EL FENÓMENO SALET.

HA DESARROLLADO UN MÉTODO PARA ANALIZAR DIÓXIDO DE AZUFRE EN MUESTRAS DE AIRE. EL AIRE QUE CONTIENE DIÓXIDO DE AZUFRE SE INTRODUCE DIRECTAMENTE A UNA FLAMA DE HIDRÓGENO ALREDEDOR DE LA CUAL HAY UN TUBO DE VIDRIO DE BOROSILICATO PARA QUE EL FENÓMENO SALET SE PUEDA PRODUCIR. LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA EL DIÓXIDO DE AZUFRE SE OBTIENEN AL MEDIR LA RESPUESTA A LOS DOS MINUTOS (INTENSIDAD MÁXIMA DE EMISIÓN) COMO UNA FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE Y DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL AIRE. CADA COMPUESTO DE AZUFRE PRESENTE EN LA MUESTRA DE AIRE PRODUCIRÁ LA EMISIÓN DE S_2 . BRODY Y CHANEY (12) DESARROLLARON UN DETECTOR DE CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA COMPUESTOS DE AZUFRE BASADO EN ESTE MÉTODO.

b) DAGNALL ET AL (4) HAN OBTENIDO GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN EN EL INTERVALO DE 10^{-4} - 10^{-2} M PARA SOLUCIONES ACUOSAS DE DIÓXIDO DE AZUFRE ATOMIZADAS EN UNA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO, MIDIENDO LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE S_2 CONTRA EL CUADRADO DE LA CONCENTRACIÓN. LOS CATIONES METÁLICOS Y LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS PRESENTES EN LA SOLUCIÓN INTERFIEREN GRANDEMENTE Y POR LO GENERAL SUPRIMEN LA EMISIÓN DE S_2 .

c) TAMBIÉN SE HAN OBTENIDO GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN MECÁ. EN ÉSTA TÉCNICA SE INYECTAN DE 2 A 3 μ CL. DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE DIÓXIDO DE AZUFRE DENTRO DE LA CAVIDAD Y DESPUÉS ÉSTA SE INTRODUCE A LA FLAMA FRÍA DE NITRÓGENO- HIDRÓGENO Y SE REGISTRA LA EMISIÓN RESULTANTE.

CUANDO SE UTILIZAN MUESTRAS GASEOSAS, EL MÉTODO SE BASA EN LA ABSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE POR SÍLICA GEL, DESPUÉS ÉSTA SE DEPOSITA EN LA CAVIDAD; LA CAVIDAD SE INTRODUCE EN UNA FLAMA APROPIADA Y SE REGISTRA LA EMISIÓN DE S_2 RESULTANTE.

LOS ESTUDIOS PRELIMINARES MUESTRAN QUE LA SÍLICA GEL NO INTERFIERE CON LA EMISIÓN DE AZUFRE, PUDIENDOSE RELACIONAR ENTONCES LA INTENSIDAD CON LA CANTIDAD DE DÍOXIDO DE AZUFRE ABSORBIDO EN LA SÍLICA GEL.

2.2.1 ABSORCIÓN DEL DIOXIDO DE AZUFRE POR LA SILICA GEL.

LOS REACTIVOS, EL APARATO USADO ASÍ COMO LA COMPOSICIÓN DE LA FLAMA SON LOS REPORTADOS POR KOUINTZIS (12).

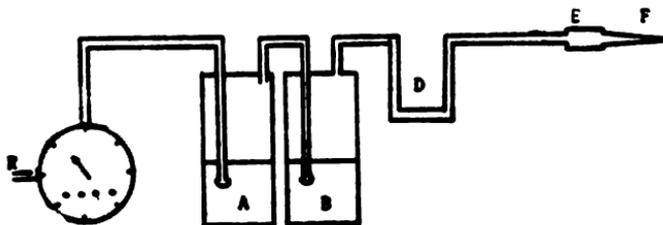
EL TREN DE ABSORCIÓN SE MUESTRA EN LA FIGURA 2.1 3a Y SE USÓ PARA LA PREPARACIÓN DE UNA CURVA PATRON.

EL REOMETRO HÚMEDO, R, FUE UN MODELO H, JURGENS. LOS BURBUJEADORES EN EL TREN FUERON DOS FRASCOS LAVADORES DE GASES DE 250 ML. EQUIPADOS CON DISCOS DE VIDRIO, ESMERILADO. EL BURBUJEADOR A CONTENÍA UNA SOLUCIÓN DE TETRACLOROMERCURIO (II) DE SODIO 0.1M, QUE SE UTILIZÓ PARA REMOVER CUALQUIER POSIBLE CONCENTRACIÓN DE DÍOXIDO DE AZUFRE O SULFURO DE HIDRÓGENO QUE EXISTIERA EN EL AIRE DEL LABORATORIO. EL SEGUNDO BURBUJEADOR, B, CONTENÍA ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO PARA REMOVER LA HUMEDAD DEL AIRE. EL BURBUJEADOR B ESTABA UNIDO A UN TUBO DE SECADO D EMPACADO CON PERCLORATO DE MAGNESIO, QUE SE PROLONGABA POR UNA UNIÓN DE VIDRIO EN T SELLADA CON UNA PEQUEÑA CAPA DE CERA PARA INYECTAR EL DÍOXIDO DE AZUFRE.

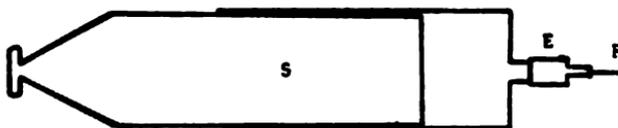
EL TUBO DE VIDRIO E SE EMPACÓ CON UN MATERIAL ADECUADO PARA REMOVER SUBSTANCIAS PRESENTES EN LA MUESTRA QUE PUDIERAN INTERFERIR CON LA EMISIÓN DE S_2 . AL FINAL DEL TREN DE ABSORCIÓN SE COLOCÓ EL TUBO DE ABSORCIÓN F. ESTE CONSISTÍA DE UN TUBO DE VIDRIO DE 10CM DE LARGO Y 1.5MM DE DIAMETRO INTERIOR EMPACADO CON 20 - 40MG. DE SÍLICA GEL PARA LA ABSORCIÓN DEL DÍOXIDO DE AZUFRE. LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL AIRE A TRAVÉS DEL SISTEMA SE CONTROLÓ POR MEDIO DE UNA VÁLVULA DE AGUJA SITUADA ENTRE EL SUPLEMENTO DE AIRE Y EL MARCADOR DE FLUJO R. LA VELOCIDAD DE FLUJO FUE APROXIMADAMENTE DE -

3 1/n.

EL TREN DE ABSORCIÓN QUE SE MUESTRA EN LA FIGURA 2. 13B FUE USADO PARA LA ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN MUESTRAS DE AIRE O PARA MEZCLAS DE GASES. EN ESTE CASO UN VOLUMEN APROPIADO DE LA MUESTRA SE TOMÓ CON UNA JERINGA, S, Y SE PASÓ A TRAVÉS DEL TUBO DE ABSORCIÓN, F, QUE SE EMPACÓ CON VARIOS MATERIALES Y SE USÓ COMO UNA TRAMPA PARA REMOVER INTERFERENCIAS.



(a)



(b)

FIG. 2.13 TREN DE ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE: A) PARA LA PREPARACIÓN DE UNA CURVA ESTANDAR, Y B) PARA LA DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN UNA MEZCLA DE GASES.

PARA EVITAR POSIBLES PÉRDIDAS DE DIÓXIDO DE AZUFRE POR ABSORCIÓN EN EL VIDRIO O EN EL MATERIAL USADO PARA REMOVER INTERFERENCIAS, EL TREN SE TRATÓ CON UNA MEZCLA DE AIRE-DIÓXIDO DE AZUFRE. DESPUÉS EL DIÓXIDO DE AZUFRE RESTANTE FUE REMOVIDO PASANDO GRANDES CANTIDADES DE AIRE PURIFICADO A TRAVÉS DE ÉL.

DESPUÉS DE LA ABSORCIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE SOBRE LA SÍLICA GEL ESTÁ SE DEPOSITÓ DENTRO DE LA CAVIDAD Y SE INTRODUJO A LA FLAMA. SE REGISTRÓ LA EMISIÓN DE S_2 OBTENIDA A 384mm.

BAJO LAS CONDICIONES DESCRITAS ANTERIORMENTE EL DIÓXIDO DE AZUFRE ES ABSORBIDO CUANTITATIVAMENTE POR LA SÍLICA GEL. SE PUEDE CHECAR ÉSTO COLOCANDO DOS TUBOS DE ABSORCIÓN EN SERIE Y COMPROBAR QUE EL DIÓXIDO DE AZUFRE ES ABSORBIDO COMPLETAMENTE EN EL PRIMER TUBO. SE PUEDE USAR DE 20 A 40 mg. DE SÍLICA GEL SIN AFECTAR LA EMISIÓN DE S_2 . LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE ESTA CANTIDAD DE SÍLICA GEL ES MUCHO MÁS QUE LA REQUERIDA PARA ABSORVER LA MAYOR CONCENTRACIÓN INVESTIGADA (120 mg).

2.2.2 CURVA DE CALIBRACION.

PARA OBTENER LA CURVA DE CALIBRACIÓN SE SIGUIÓ EL PROCEDIMIENTO DESCRITO EN LA PARTE 2.2.1 FIGURA 2.13A.

LA INTENSIDAD DE EMISIÓN VARIÓ CASI LINEALMENTE CONTRA EL CUADRADO DE LA CANTIDAD DE DIÓXIDO DE AZUFRE ABSORBIDO POR LA SÍLICA GEL, SOBRE EL INTERVALO DE 5-120mg. DE SO_2 . LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN SE MUESTRA EN LA FIGURA 2.14, SIENDO LA PENDIENTE DE LA CURVA DE 1.85.

LA EMISIÓN MÁXIMA DE S_2 APARECIÓ APROXIMADAMENTE ENTRE

15 y 20s DESPUÉS DE QUE LA CAVIDAD HABÍA SIDO INTRODUCIDA A LA FLAMA (FIG. 2.15).

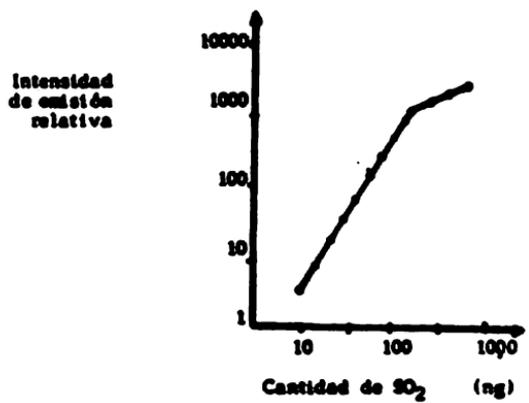


FIG. 2.14 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE.

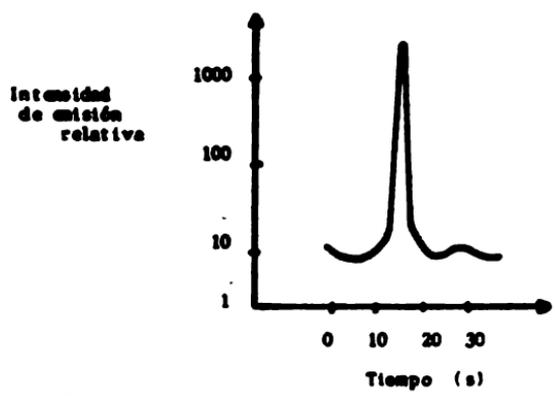


FIG. 2.15 RESPUESTA DEL DIÓXIDO DE AZUFRE.

2.2.3 INTERFERENCIAS. (12).

ES BIEN CONOCIDO QUE VARIOS COMPUESTOS INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS INTERFIEREN CON LA EMISIÓN DE S_2 . ESTO OCURRE TANTO EN LA TÉCNICA DE ATOMIZACIÓN CONVENCIONAL COMO EN LA TÉCNICA MECA; LA EXTINCIÓN SUCEDE POR REMOCIÓN DE LOS RADICALES CON FRAGMENTOS ORGÁNICOS O BIEN POR LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS QUE SON DE LENTA VOLATILIZACIÓN Y/O DESCOMPOSICIÓN. POR LO TANTO, SI ALGUNO DE ESTOS COMPUESTOS ES ABSORBIDO POR LA SÍLICA GEL ES POSIBLE QUE EXTINGAN LA EMISIÓN DE S_2 . LA PRESENCIA DE COMPUESTOS QUE CONTENGAN AZUFRE PUEDE, EN ALGUNOS CASOS, AUMENTAR LA EMISIÓN. EN AMBAS POSIBILIDADES LA DETERMINACIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE PUEDE SER AFECTADA Y ES NECESARIO EXAMINAR LAS DIFERENTES INTERFERENCIAS Y LA FORMA DE ELIMINARLAS.

EL SULFURO DE HIDRÓGENO NO ES ABSORBIDO APRECIABLEMENTE POR LA SÍLICA GEL. DE HECHO SE ESTABLECIÓ QUE SE ABSORBE TAN LENTAMENTE, QUE ES POSIBLE DEPURAR EL TUBO CON 0.5-1.0 l DE AIRE, QUITANDO TODO EL SULFURO DE HIDRÓGENO PRESENTE, SIN AFECTAR LA CONCENTRACIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE ABSORBIDO. SI NO SE ELIMINA EL SULFURO DE HIDRÓGENO DE LA SÍLICA GEL, PUEDE APARECER UNA EMISIÓN DE S_2 EXTRA, AGREGADA A LA DEL DIÓXIDO DE AZUFRE.

LOS VAPORES DE ÁCIDO SULFÚRICO Y DE MERCAPTANO, DEL AIRE SON ABSORBIDOS POR LA SÍLICA GEL Y DAN UNA EMISIÓN DE S_2 . EL MÁXIMO DE LA EMISIÓN APARECE APROXIMADAMENTE A UN T_M IGUAL A 60 s PARA EL ÁCIDO SULFÚRICO Y A UN T_M DE 40 s PARA EL MERCAPTANO DESPUES DE QUE LA CAVIDAD ES INTRODUCIDA A LA FLAMA (FIG. 2.16). AUNQUE LA EMISIÓN DE ESTOS COMPUESTOS NO SE TRASLAPA CON LA EMISIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE, A MENOS QUE LA PROPORCIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE SEA MUY ALTA, ES MEJOR REMOVERLOS DE LA MUESTRA. LOS VAPORES DE ÁCIDO SULFÚRICO

PUEDEN SER REMOVIDOS DE UNA MUESTRA GASEOSA PASANDOLA A TRAVÉS DE UN TUBO DE VIDRIO EMPACADO CON SULFATO DE COBRE O CON PIEDRA PÓMEZ.

SE ENCONTRÓ QUE LOS VAPORES DE VARIOS SOLVENTES ORGÁNICOS SON ABSORBIDOS POR LA SÍLICA GEL Y QUE INTERFIEREN CON LA EMISIÓN DE S_2 SÓLO CUANDO SU CONCENTRACIÓN ESTÁ POR ENCIMA DE CIERTOS VALORES. ÉSTAS CANTIDADES RELATIVAS A UNA CANTIDAD X DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN NANOGRAMOS SON COMO SIGUE: BENCENO 2x, HEXANO 3x, CICLOHEXANO 4x, ETANOL 100x Y 2-PROPANONA 100x. CUANDO LA CANTIDAD DE SOLVENTE ABSORBIDO EXCEDE ESTOS LÍMITES LOS VAPORES DEBEN SER REMOVIDOS DE LA MUESTRA. ESTO SE PUEDE LOGRAR PASANDO LA MUESTRA A TRAVÉS DE UN TUBO DE VIDRIO EMPACADO CON CERA DE PARAFINA Y PERCLORATO DE MAGNESIO.

SI HAY AGUA EN LA CAVIDAD ÉSTA PUEDE REMOVER LOS ÁTOMOS DE HIDRÓGENO DE LA FLAMA Y DISMINUIR LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEL S_2 . POR ESTA RAZÓN, LA SÍLICA GEL DEBE SER SECADA APROXIMADAMENTE A $200^{\circ}C$ PARA REMOVER CUALQUIER CANTIDAD DE AGUA ABSORBIDA; POR LA MISMA RAZÓN SE DEBE PASAR EL AIRE DE LA MUESTRA A TRAVÉS DE PERCLORATO DE MAGNESIO ANTES DE QUE PASE A TRAVÉS DEL TUBO DE ABSORCIÓN.

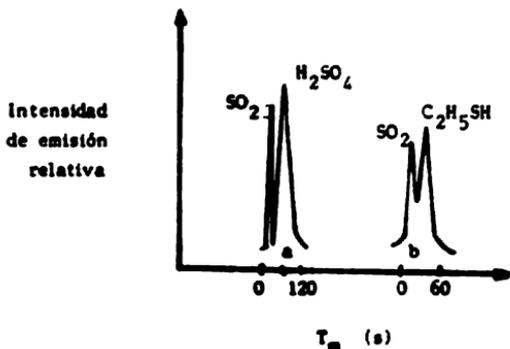


FIG. 2.16 EMISIÓN DE S_2 OBTENIDA DE: A) UNA MEZCLA DE SO_2 - H_2SO_4 Y B) UNA MEZCLA DE SO_2 - C_2H_5SH . TODOS LOS COMPUESTOS SON ABSORBIDOS EN SÍLICA GEL.

2.2.4 DISCUSION.

LA EMISIÓN MÁXIMA APARECE APROXIMADAMENTE DE 15 A 20 S DESPUÉS DE QUE LA CAVIDAD HA SIDO INTRODUCIDA A LA FLAMA.

ES EVIDENTE QUE HAY VARIOS PARÁMETROS QUE TIENEN QUE SER RECONOCIDOS Y CONTROLADOS ANTES DE QUE LA EMISIÓN DE S_2 PUEDA SER REPRODUCIBLE. LA PREPARACIÓN Y EL TRATAMIENTO PREVIO DE LA MUESTRA SON LOS MAYORES PROBLEMAS. ES ESENCIAL ESTANDARIZAR LAS CONDICIONES DE LA MUESTRA Y DE LA ABSORCIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN LA SÍLICA GEL PARA OBTENER UNA ABSORCIÓN CUALITATIVA CON RESULTADOS REPRODUCIBLES.

2.3 DETERMINACION SIMULTANEA DE ALGUNOS ANIONES DE AZUFRE EN UNA MEZCLA.

LA DETERMINACIÓN DE ANIONES DE AZUFRE EN MEZCLAS GENERALMENTE REQUIERE UN PROCEDIMIENTO DE SEPARACIÓN SELECTIVO PARA CADA ANIÓN, CON UNA CONSECUENTE PROLIFERACIÓN DE REACTIVOS Y EQUIPO, ADEMÁS DE UN TIEMPO APRECIABLE PARA COMPLETAR EL ANÁLISIS; CON EL PROBLEMA DE QUE POCOS DE ESTOS MÉTODOS SON APLICABLES PARA LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE. TALES MÉTODOS SON ESENCIALES EN EL ANÁLISIS DE AIRE Y CUANDO SE TIENEN QUE DETERMINAR IONES SULFITO, SULFATO O SULFURO, POR EJEMPLO.

EL SULFITO ES AMPLIAMENTE USADO EN BEBIDAS Y ALIMENTOS COMO UN ANTIOXIDANTE Y BACTERICIDA Y ES ESENCIAL UNA DETERMINACIÓN DE ESTE COMPUESTO EN TALES PRODUCTOS, ASÍ COMO DE SU PRODUCTO DE OXIDACIÓN: EL SULFATO.

LA TÉCNICA NECA HA DEMOSTRADO SER UN MEDIO ADECUADO PARA RESOLVER ESTE PROBLEMA (8,12,15,16). TAMBIÉN ES POSIBLE DETERMINAR SIMULTÁNEAMENTE MEZCLAS DE SULFATO CON SULFITO O TIOSULFATO ASÍ COMO DE OTRAS MEZCLAS BINARIAS Y TERCIARIAS.

2.3.1 DETERMINACION SIMULTANEA DE SULFITO Y SULFATO O TIOSULFATO

2.3.1.1 DETERMINACION DE SULFATO Y SULFITO EN UNA MEZCLA.

EL APARATO USADO, LA TÉCNICA EXPERIMENTAL Y LAS CONDICIONES DE TRABAJO SON IDENTICAS A LAS DESCRITAS POR BELCHER ET AL (39).

LA SOLUCIÓN DE PRUEBA PUEDE SER HECHA CON ÁCIDO FOSFÓRICO

CO 0.1 M PARA REMOVER LAS INTERFERENCIAS CATIONICAS, Y PUEDE CONTENER DE 3 A 100 PPM DE AZUFRE COMO SULFITO, Y DE 10 A 300 PPM DE AZUFRE COMO SULFATO. SE INYECTAN 3 μ L DE LA SOLUCIÓN EN UNA CAVIDAD CON RECUBRIMIENTO DE SÍLICA, FRÍA, Y SE INTRODUCE LA CAVIDAD A LA FLAMA. SE REGISTRA EL CAMBIO EN LA INTENSIDAD DE EMISIÓN, DESDE LA MÁS PEQUEÑA, HASTA QUE EL PICO DE SULFATO ESTÉ COMPLETO Y SE GRÁFICA CONTRA EL TIEMPO. SE SACA LA CAVIDAD DE LA FLAMA Y SE ENFRÍA A TEMPERATURA AMBIENTE O SE REEMPLAZA POR UNA CAVIDAD FRÍA ANTES DE INYECTAR LA SIGUIENTE MUESTRA. SE MIDE EL ÁREA BAJO LOS PICOS DEL SULFITO Y DEL SULFATO Y SE OBTIENEN LAS CONCENTRACIONES RESPECTIVAS EN LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN DE CADA COMPUESTO, OBTENIDAS POR SEPARADO DE SOLUCIONES ESTAN BAR BAJO LAS MISMAS CONDICIONES.

2.3.1.2 DETERMINACION DE SULFATO Y TIOSULFATO EN UNA MEZCLA.

LA SOLUCIÓN DE PRUEBA DEBE SER HECHA CON UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE DIHIDROFOSFATO DE AMONIO-HIDROFOSFATO DIAMONICO 0.01M, PH 7, PARA REMOVER LAS INTERFERENCIAS CATIONICAS SIN CAUSAR LA DESPROPORCIÓN DEL TIOSULFATO QUE PUEDE OCURRIR SI SE AGREGA ÁCIDO FOSFÓRICO. LA SOLUCIÓN PUEDE CONTENER DE 3 A 100PPM DE AZUFRE COMO TIOSULFATO Y DE 3 A 300 PPM DE AZUFRE COMO SULFATO. LA DETERMINACIÓN SE COMPLETA COMO SE DESCRIBE EN 2.3.1.1.

2.3.1.3 RESULTADOS Y DISCUSION.

TODAS LAS MEZCLAS DE SULFITO Y SULFATO DAN PICOS COMPLETAMENTE RESUELTOS A T_M IGUAL A 2.4 s Y 8.0 s RESPECTIVAMENTE EN LA FIGURA 2.17 SE MUESTRA UNA RESPUESTA TÍPICA PARA ESTE TIPO DE MEZCLAS, EL ÁREA DE CADA PICO ES INDEPENDIENTE DE

LA CONCENTRACIÓN DEL OTRO COMPONENTE DE LA MEZCLA EN TODOS LOS CASOS (TABLA 2.IV), SIN EMBARGO, DEBIDO A LA NO-LINEARIDAD DE LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN A ALTAS CONCENTRACIONES DE AZUFRE, LOS RANGOS ÓPTIMOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFITO Y SULFATO ES DE 3 A 100 PPM Y DE 10 A 300PPM, REPECTIVAMENTE. LA REPRODUCIBILIDAD ES SIMILAR A LA OBTENIDA PARA UNA SOLUCIÓN CON UN SÓLO COMPONENTE, LA GRÁFICA LOG-LOG DE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN CONTRA LA CANTIDAD DE AZUFRE SIGUE SIENDO LINEAL CON UNA PENDIENTE DE 1.95 PARA EL SULFITO Y DE 1.5 PARA EL SULFATO, QUE SON MUY SIMILARES A LAS OBTENIDAS PARA SOLUCIONES CON UN SÓLO COMPONENTE.

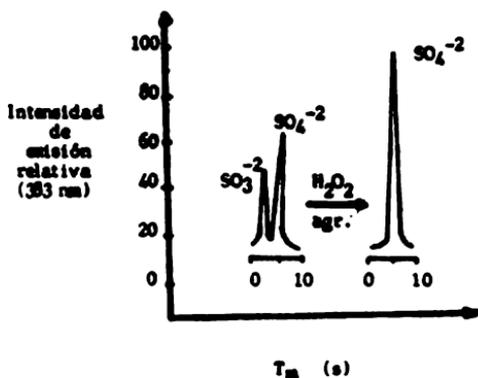


FIG. 2.17 RESPUESTA MECA PARA UNA MEZCLA QUE CONTIENE: 36 PPM DE AZUFRE COMO SULFITO DE SODIO, Y - 99 PPM DE AZUFRE COMO SULFATO DE AMONIO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO 0.1M.

UNA PRUEBA ADICIONAL DE QUE LOS PICOS MEDIDOS SON EN REALIDAD SULFITO Y SULFATO ES LA DE AGREGAR PERÓXIDO DE HIDRÓGENO A UNA MEZCLA DE AMBOS PARA OXIDAR EL SULFITO A SULFATO. EN CADA CASO, EL PRIMER PICO DESAPARECE Y EL PICO DE SULFATO TIENE UN CORRESPONDIENTE AUMENTO DE TAL FORMA QUE LA CANTIDAD TOTAL DE SULFATO ENCONTRADA CORRESPONDE A LA SUMA DE LAS CONCENTRACIONES INICIALES DE SULFITO Y SULFATO. LOS RESULTADOS ESTÁN DADOS EN LA TABLA 2.V Y EN LA FIGURA 2.17 SE INCLUYE UN PICO DESPUÉS DEL TRATAMIENTO CON PERÓXIDO DE HIDRÓGENO. ESTE TRATAMIENTO TAMBIÉN PROPORCIONA UNA FORMA RÁPIDA DE DETERMINAR EL AZUFRE TOTAL CONTENIDO EN UNA MEZCLA DE SULFITO Y SULFATO.

EL TIOSULFATO TIENE UN VALOR DE T_M (3.0s) SIMILAR AL SULFITO. SE HA ENCONTRADO QUE SU PICO EN MECA PUEDE SER OBTENIDO JUNTO CON EL DEL SULFATO, EN LA MISMA FORMA EN QUE SE OBTIENEN LOS DE SULFITO Y SULFATO. POR LO TANTO, LAS ÁREAS Y LA REPRODUCIBILIDAD DE CADA PICO ES INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN DEL OTRO COMPONENTE EN TODOS LOS CASOS (TABLA 2.V); POR ESTA RAZÓN LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN NO SE VEN AFECTADAS POR LA PRESENCIA DE UN SEGUNDO COMPONENTE Y LA PENDIENTE DE LA GRÁFICA LOG-LOG ES DE 1.9 Y 1.6 PARA EL TIOSULFATO Y EL SULFATO, RESPECTIVAMENTE, Y DE ACUERDO CON LAS MEDIDAS PREVIAS DE CADA COMPONENTE EN FORMA INDIVIDUAL.

LOS RESULTADOS ANTERIORES MUESTRAN QUE MEZCLAS DE SULFATO Y SULFITO O TIOSULFATO PUEDEN SER DETERMINADAS RÁPIDA Y CUANTITATIVAMENTE POR MECA.

TABLA 2.IV REPRODUCIBILIDAD DE LAS RESPUESTAS DEL SULFATO Y DEL SULFITO PRESENTES EN UNA MEZCLA.

| SO_3^{2-} inyectado ^a (μg de S) | SO_4^{2-} inyectado ^b (μg de S) |
|--|--|
| 0.06 \pm 0.01 | 0.06 \pm 0.01 |
| 0.18 \pm 0.02 | 0.12 \pm 0.01 |
| 0.30 \pm 0.02 | 0.18 \pm 0.03 |
| | 0.30 \pm 0.05 |

- a Desviación estandar de 12 medidas, en presencia de 60-302 ng de azufre como sulfato.
- b Desviación estandar de 16 medidas, en presencia de 60-426ng de azufre como sulfito.

Tabla 2.V Recuperación del sulfito como sulfato después del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

| | | | |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| gramos de S tomados ^a | 0.35 | 0.52 | 0.69 |
| gramos de S encontrados ^b | 0.37 \pm 0.01 | 0.50 \pm 0.01 | 0.67 \pm 0.02 |

- a Proporción de azufre en $\text{SO}_3^{2-} / \text{SO}_4^{2-} = 1.3$
- b Promedio de 4 resultados.

2.3.2 DETERMINACION DE ONCE MEZCLAS BINARIAS Y SEIS TERNARIAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE.

2.3.2.1 PROCEDIMIENTO GENERAL.

SE INYECTAN 5 μ L. DE LA SOLUCIÓN MUESTRA DENTRO DE LA CAVIDAD FRÍA COLOCADA ENCIMA DEL MECHERO. EL FLUJO DE GASES SE AJUSTA A SUS VALORES ÓPTIMOS Y LA FLAMA SE ENCIENDE INMEDIATAMENTE, MIDIENDO LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEL S_2 CONTRA EL TIEMPO, HASTA QUE CESE LA EMISIÓN. SE APAGA LA FLAMA Y LA CAVIDAD SE ENFRÍA A TEMPERATURA AMBIENTE CON UN FLUJO DE AIRE FRÍO ANTES DE INYECTAR LA SIGUIENTE MUESTRA. SE MIDE LA ALTURA O EL ÁREA, COMO SEA MÁS APROPIADO, DE CADA PICO. LA CONCENTRACIÓN DE UN ANIÓN PARTICULAR SE OBTIENE DE UNA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PREPARADA CON LOS RESULTADOS OBTENIDOS DE SOLUCIONES PATRÓN DEL ANIÓN BAJO LAS MISMAS CONDICIONES. EL ÁREA DEL PICO PUEDE SER MEDIDA POR TRIANGULACIÓN.

LOS VALORES DE τ_m DE LOS ANIONES DE AZUFRE PERMITEN AGRUPAR LA EMISIÓN DE ELLOS EN VARIOS GRUPOS: a) EMISIÓN MUY RÁPIDA (S^{2-}); b) RÁPIDA (SO_3^{2-} , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$), y c) LENTA (SO_4^{2-} , $S_2O_8^{2-}$). ASÍ, SE PUEDE ESPERAR QUE UNA EMISIÓN MUY RÁPIDA, COMO LA DEL SULFURO, PUEDA SER FÁCILMENTE RESUELTA JUNTO CON LA DE UN EMISOR LENTO, COMO EL SULFATO; PERO LA EMISIÓN DE OTROS COMPUESTOS RÁPIDOS, COMO EL TIOCIANATO, PUEDE REQUERIR QUE LAS FLAMAS FRÍAS SEAN CONTROLADAS MÁS CUIDADOSAMENTE (15). EL FLUJO DE GASES ÓPTIMO DE LA FLAMA, NECESARIO PARA ENCONTRAR UNA RESOLUCIÓN SATISFATORIA DE LOS PICOS PECA DE VARIAS COMBINACIONES BINARIAS O TERNARIAS DE ANIONES DE AZUFRE, RETENIENDO UNA ALTA SENSIBILIDAD, ESTAN DADOS EN LA TABLA 2.VI. PARA MEZCLAS DE ANIONES FACILMENTE VOLÁTILES ES ESENCIAL EL USO DE FLAMAS FRÍAS QUE NO CONTENGAN

AIRE, Y LA RESOLUCIÓN DE LOS PICOS DEPENDE MUCHO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DE LOS GASES, COMO SE PUEDE VER EN LA FIGURA 2.18. LA RESOLUCIÓN TAMBIÉN DEPENDE DE LA POSICIÓN DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA.

LA NATURALEZA DEL MATERIAL DE LA CAVIDAD TAMBIÉN AFECTA LOS VALORES DE T_M . EL USO DE LA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE RECUBIERTA CON SÍLICA DA LA MEJOR RESOLUCIÓN PARA TODAS LAS MEZCLAS INVESTIGADAS, AUNQUE SE PUEDE LOGRAR LA RESOLUCIÓN SATISFACTORIA DE UN NÚMERO REGULAR DE MEZCLAS BINARIAS CON CAVIDADES NO RECUBIERTAS COMO SE PUEDE OBSERVAR EN LA TABLA -- 2 .VII. LAS CAVIDADES RECUBIERTAS CON SÍLICA ADEMÁS TIENEN LA VENTAJA, DE QUE LAS SALES NO VOLATILES SE PUEDEN REMOVER DESPUÉS DE CADA EXPERIMENTO SIN AFECTAR LA REFLEXIBILIDAD DE LA SUPERFICIE DEL METAL DE LA CAVIDAD. LA CAVIDAD DE COBRE RECUBIERTA CON SÍLICA DA UNA RESOLUCIÓN SATISFACTORIA SÓLO PARA ALGUNAS MEZCLAS BINARIAS CON COMPONENTES QUE TIENEN UN VALOR DE T_M MUY DIFERENTE, POR EJEMPLO: SULFURO Y SULFATO.

2.3.2.2 RESULTADOS (8,15,16,17).

TODAS LAS MEZCLAS DE ANIONES DE AZUFRE REPORTADAS EN LA TABLA 2.VI DAN UN PICO DEFINIDO EN MECA. LAS GRÁFICAS DE EMISIÓN CONTRA TIEMPO PARA LAS MEZCLAS TERNARIAS DE SULFITO-TIOCIANATO PEROXODISULFATO Y SULFURO-SULFITO-SULFATO SE MUESTRAN EN LAS FIGURAS 2.19 Y 2.20, RESPECTIVAMENTE. LA FIGURA 2.21 MUESTRA LAS EMISIONES OBTENIDAS PARA SULFITO, SULFURO Y TIOCIANATO BAJO DIFERENTES CONDICIONES. EN LAS FIGURAS 2.19A Y 2.20B SE OBSERVA QUE LA EMISIÓN PARA EL SULFATO O PARA EL PEROXODISULFATO SE ENCUENTRA MUY POCO DEFINIDA, PERO SI SE AGREGA AIRE SE PUEDE ACELERAR LA RESPUESTA DE EMISIÓN.

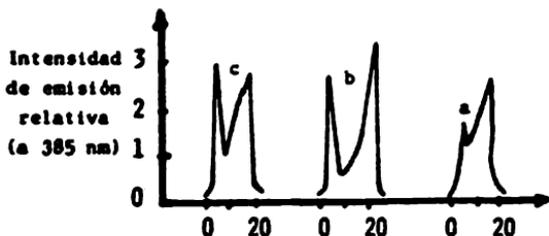


FIG. 2.18 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL
 HIDRÓGENO Y DEL NITRÓGENO SOBRE LA RESOLUCIÓN
 DE LOS PICOS DE SCN^- Y SO_3^{2-} , CON UNA CAVIDAD
 DE ACERO INOXIDABLE RECUBIERTA CON SÍLICA. --
 (A) $H = 2.9$ L/MIN, $N = 5.0$ l/min; (B) $H = 1.15$
 l/min, $N = 5.0$ l/min; (C) $H = 1.15$ l/min, $N =$
 2.5 l/min.

EN LA TABLA 2.VII SE MUESTRA EL INTERVALO DE CALIBRACIÓN LINEAL Y LA REPRODUCIBILIDAD PARA LA DETERMINACIÓN DE CADA COMPONENTE EN PRESENCIA DEL OTRO, MEDIDOS BAJO LAS CONDICIONES RECOMENDADAS. LA RESPUESTA DE CADA ANIÓN ES INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN DE LOS OTROS COMPONENTES DE LA MEZCLA Y LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN, POR LO TANTO, ES LA MISMA QUE AQUELLA OBTENIDA PARA SUSTANCIAS PURAS BAJO LAS MISMAS CONDICIONES. LOS LÍMITES DE DETECCIÓN OBTENIDOS EN UNA FLAMA FRÍA ($H_2 = 1.7$ l/min, $N_2 = 4.0$ l/min) ESTAN DADOS EN LA TABLA 2.VIII.

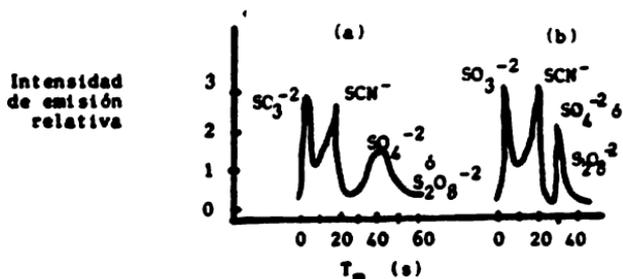


FIG. 2.19 RESPUESTA DE EMISIÓN MECA EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE CON RECUBRIMIENTO DE SÍLICA ($H_2=1.7$ l/MIN, $N_2=4.0$ l/MIN) DE: A) 20 PPM DE S COMO Na_2SO_3 + 20 PPM DE S_2 COMO $KSCN$ +40 PPM DE S COMO $(NH_4)_2 S_2O_8$ EN PRESENCIA DE H_3PO_4 0.1 M; B) COMO EN (A) PERO SE AGREGA AIRE (1.5 l/MIN) A LA FLAMA DESPUÉS DE QUE SE HA COMPLETADO LA EMISIÓN DEL TIOCIANATO.

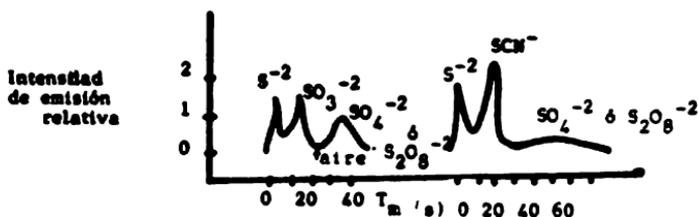
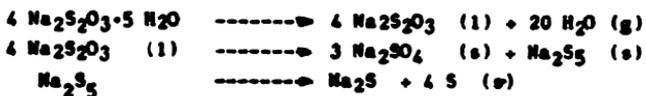


FIG. 2.20 RESPUESTA DE EMISIÓN MECA EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE RECUBIERTA CON SÍLICA ($H_2=1.7$ l/MIN, $N_2=4.0$ l/MIN) DE: (A) 10 PPM DE S COMO Na_2S +16 PPM DE S COMO Na_2SO_4 +40 PPM DE S COMO Na_2SO_4 EN PRESENCIA DE 0.01 M DE $(NH_4)_2HPO_4$; SE AGREGÓ AIRE (1.5 l/MIN) A LA FLAMA DESPUÉS DE QUE LA EMISIÓN DE SULFITO TERMINÓ; - (B) 14 PPM DE S COMO Na_2S +14 PPM DE S COMO $KSCN$ + 30 PPM DE S COMO $(NH_4)_2S_2O_8$ EN PRESENCIA DE $(NH_4)_2-HPO_4$ 0.006 M.

CUANDO SE USA UNA FLAMA FRÍA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO, EL TIOSULFATO DA DOS PICOS CON T_m DE 2 s Y DE 10 s, EN PRESENCIA DE UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATO (FIG. 2.22) PERO SI SE INTRODUCE AIRE A LA FLAMA ENTONCES APARECE UNA SECUENCIA DE TRES PICOS CON $T_m = 2, 4$ Y 8 s (FIG. 2.22). ESTOS TRES PICOS PUEDEN SURGIR DEBIDO A LA DESCOMPOSICIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO SIGUIENDO LA SECUENCIA DE REACCIÓN:



POR LO TANTO, LOS TRES PICOS PUEDEN CORRESPONDER, EN ORDEN ASCENDENTE DE T_m AL SULFURO, AL AZUFRE Y AL SULFATO. EL SULFATO DE SODIO DA UN PICO DE T_m SIMILAR AL TERCER PICO DEL TIOSULFATO (FIG. 2.22B) EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE, CONFIRMANDO QUE EL TERCER PICO DEL TIOSULFATO PROBABLEMENTE SURGE DEL SULFATO FORMADO POR LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA. DE ESTA FORMA EL TERCER PICO INTERFIERE EN LA DETERMINACIÓN DE SULFATO, COMO SE OBSERVA EN LA FIGURA 2.22C. EN UNA FLAMA FRÍA LOS DOS PICOS APARECEN MUCHO MÁS RÁPIDO QUE EL PICO DADO POR EL SULFATO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES, Y PUEDE DEBERSE A UN MECANISMO DE ROMPIMIENTO DIFERENTE AL OCURRIDO EN UNA FLAMA MÁS CALIENTE, POR EJEMPLO:



Tabla 2.VI Condiciones para la resolución de varias mezclas de anteos de azufre por MECA.

| Iones en mezcla con su valor de t_m | Velocidad de flujo de los gases de la flama (l/min). | | Tipo de cavidad ^a | Solución amortiguadora agregada (ml). |
|--|--|------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| | H ₂ | N ₂ | | |
| SO ₃ ⁻² (2 s)-SO ₄ ⁻² (17 s) | 3.2 | 7.0 | S.S | 2.5 A |
| SO ₃ ⁻² (2s)-S ₂ O ₈ ⁻² (17 s) | 3.2 | 7.0 | S.S. | 2.5 A |
| SCN ⁻ (6 s)-SO ₄ ⁻² (17 s) | 3.2 | 7.0 | S.S. | 2.5 A |
| SCN ⁻ (6 s)-S ₂ O ₈ ⁻² (17 s) | 3.2 | 7.0 | S.S | 2.5 A |
| S ₂ O ₃ ⁻² (2, 10s)-SO ₄ ⁻² (31s) | 3.2 | 7.0 | S.S./SiO ₂ | 3.5 B |
| S ₂ O ₃ ⁻² (2,10s)-S ₂ O ₈ ⁻² (31s) | 3.2 | 7.0 | S.S.-SiO ₂ | 2.5 B |
| S ⁻² (2s)-SO ₄ ⁻² (16 s) | 4.6 | 7.0 ^c | Cu-SiO ₂ | 2.5 C |
| S ⁻² (2s)-S ₂ O ₈ ⁻² (16 s) | 4.6 | 7.0 ^c | Cu-SiO ₂ | 1.5 C |
| SO ₃ ⁻² (2s)-SCN ⁻ (10s) | 1.15 | 5.0 | S.S.-SiO ₂ | 2.5 C |
| S ⁻² (2s) - SCN ⁻ (10s) | 1.15 | 5.0 | S.S. | 1.0 C |
| S ⁻² (2s) - SO ₃ ⁻² (10s) | 1.72 | 4.0 | S.S. | 1.0 C |
| SO ₃ ⁻² (2s) - SCN ⁻ (18s) - SO ₄ ⁻² (40 s) | 1.72 | 4.0 | S.S.-SiO ₂ | 2.5 A |
| SO ₃ ⁻² (2 s)-SCN ⁻ (18 s)-S ₂ O ₈ ⁻² (40 s) | 1.72 | 4.0 | S.S.-SiO ₂ | 2.5 A |
| S ⁻² (2 s)-SCN ⁻ (18 s) - SO ₄ ⁻² (40 s) | 1.72 | 4.0 | S.S.-SiO ₂ | 1.5 C |
| S ⁻² (2s) - SCN ⁻ (18 s) - S ₂ O ₈ ⁻² (40 s) | 1.72 | 4.0 | S.S.-SiO ₂ | 2.5 C |
| S ⁻² (2 s) - SO ₃ ⁻² (17 s) - SO ₄ ⁻² (40 s) | 1.72 | 4.0 | S.S.-SiO ₂ | 1.5 C |
| S ⁻² (2 s) -SO ₃ ⁻² (17 s) - S ₂ O ₈ ⁻² (40 s) | 1.72 | 4.0 | | |

^a S.S = Tornillo Allen de acero inoxidable. S.S.-SiO₂= Tornillo Allen con recubrimiento de sílica. Cu-SiO₂= Cavidad de cobre con recubrimiento de sílica.

^b A = H₃PO₄ 1M. B = Sol. amortiguadora de fosfatos 0.2M; C = (NH₄)₂HPO₄. El volumen dado se agrega a 25ml de solución.

y 4.5 l/min de aire.

Tabla 2.VII Límites de calibración y precisión para la determinación de mezclas de aniones de azufre por MECA

| Mezcla | Límite lineal (ng de S) | | precisión (ng de S) | |
|---|----------------------------|---------|------------------------|-----------------|
| | 1er. ion | 2o. ion | 1er. ion | 2o ion |
| $\text{SO}_3^{-2} - \text{SO}_4^{-2}$ | 25-150 | 50-250 | 75 ± 6.3^b | 150 ± 5.7^b |
| $\text{SO}_3^{-2} - \text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ | 25-150 | 50-250 | 100 ± 5.4^b | 100 ± 6.2^b |
| $\text{SCN}^- - \text{SO}_4^{-2}$ | 20-100 | 50-250 | 60 ± 1.9^b | 150 ± 5.1^b |
| $\text{SCN}^- - \text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ | 20-100 | 50-250 | 60 ± 1.1^b | 150 ± 4.5^b |
| $\text{S}^{-2} - \text{SO}_4^{-2}$ | 50-250 | 50-250 | 100 ± 5.0^c | 150 ± 3.2^a |
| $\text{S}^{-2} - \text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ | 50-250 | 50-250 | 125 ± 5.5^c | 200 ± 5.6^a |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{-2} - \text{SO}_4^{-2}$ | 25-150 | 50-250 | 100 ± 2.5^a | 125 ± 3.8^a |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{-2} - \text{S}_2\text{O}_8^{-2}$ | 25-150 | 50-250 | 100 ± 2.0^a | 150 ± 5.1^a |
| $\text{SO}_3^{2-} - \text{SCN}^-$ | 20-100 | 20-120 | 70 ± 1.4^c | 60 ± 2.6^c |
| $\text{S}^{-2} - \text{SCN}^-$ | 15-100 | 10-100 | 45 ± 1.9^c | 35 ± 1.0^c |
| $\text{S}^{-2} - \text{SO}_3^{-2}$ | 25-125 | 50-250 | 75 ± 2.2^c | 200 ± 6.0^c |
| $\text{SO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{-2}$ | 20-150 | 20-150 | 50 ± 1.8^c | 50 ± 1.4^c |

a Área del pico, promedio de siete medidas.

b Área del pico promedio de diez medidas.

c Altura del pico, promedio de siete medidas.

d Límite lineal: 50-250 ng de $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$.

e Reproducibilidad para $\text{S}_2\text{O}_8^{-2}$: $150 \pm 1.5\text{ng}^a$.

TABLA 2.VII LÍMITES DE DETECCIÓN (2σ) PARA ANIONES DE AZUFRE CON UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE RECUBIERTA CON SÍLICA. (H₂ = 1.7 l/min. N₂ = 4.0 l/min) (EN PRESENCIA DE (A) H₃PO₄ 0.1M; B) (NH₄)₂HPO₄ 0.006 M; (E) SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATOS - 0.02 M.)

| Anion | SCN ⁻ | S ²⁻ | SO ₃ ²⁻ | S ₂ O ₃ ²⁻ | SO ₄ ²⁻ | S ₂ O ₈ ²⁻ |
|-----------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| Límite de detección (g/5 l) | 5 ^a | 5 ^b | 6 ^a | 10 ^c | 20 ^a | 20 ^a |

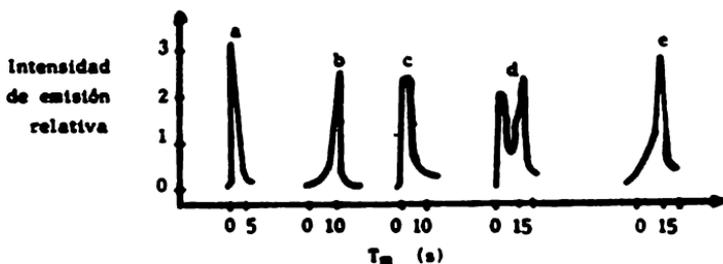


FIG. 2.21 RESPUESTA DE EMISIÓN MECA EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE DE: (A) 20PPM DE S COMO Na₂SO₃ EN PRESENCIA DE H₃PO₄ (H₂ = 3.2 l/min. N₂ = 7.0 l/min); (B) 30PPM DE S COMO Na₂SO₃; (C) 15PPM DE S COMO Na₂S; (D) 15 PPM DE S COMO Na₂S +30 PPM DE S COMO Na₂SO₃. (B), (C) Y (D) EN PRESENCIA DE --- (NH₄)₂HPO₄ 0.004 M CON H₂ = 1.7 l/min. N₂ 4.0 l/min (E) 15 PPM DE S COMO KSCN EN PRESENCIA DE (NH₄)₂HPO₄ 0.004 M (H₂ = 1.7 l/min. N₂ = 5.0 l/min).

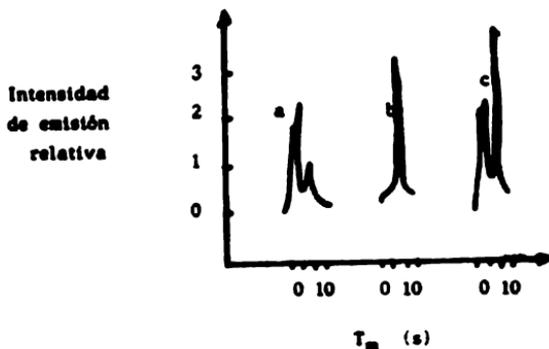


FIG. 2.22 RESPUESTA DE EMISIÓN EN MECA CON UNA CÁVIDAD DE ACERO INOXIDABLE Y UNA FLAMA DE $H_2 = 3.2$ l/min, $N_2 = 7.0$ l/min, AIRE = 4.0 l/min EN PRESENCIA DE UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATOS 0.028 N, PARA: (A) 20PPM DE S COMO $Na_2S_2O_3$; (B) 20 PPM DE S COMO Na_2SO_4 ; (C) 20 PPM DE S COMO $Na_2S_2O_3 + 10$ PPM DE S COMO Na_2SO_4 -

EN ESTE CASO, LOS DOS PICOS OBSERVADOS PUEDEN CORRESPONDER AL SULFITO Y AL AZUFRE. PARA RESOLVER UNA MEZCLA DE TIOSULFATO O PEROXODISULFATO SE PUEDE USAR UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE FOSFATOS Y UNA FLAMA FRÍA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO; EN LA FIGURA 2.21 SE ILUSTRAN LA EMISIÓN RESPECTIVA.

3.0 SELENIO, TELURIO Y CADMIO.

3.1 INTRODUCCION.

LA DETERMINACIÓN DE SELENIO Y TELURIO POR MEDIO DE LA ATOMIZACIÓN CONVENCIONAL EN FLAMAS FRÍAS PRESENTA CIERTAS DIFICULTADES; LA ATOMIZACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE UN COMPUESTO DE SELENIO EN UNA FLAMA FRÍA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO O EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE NO DA UNA EMISIÓN ATRIBUIBLE AL SELENIO, Y LA ATOMIZACIÓN DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE TELURIO DENTRO DE UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO SOLAMENTE DA UNA LIGERA EMISIÓN AZUL.

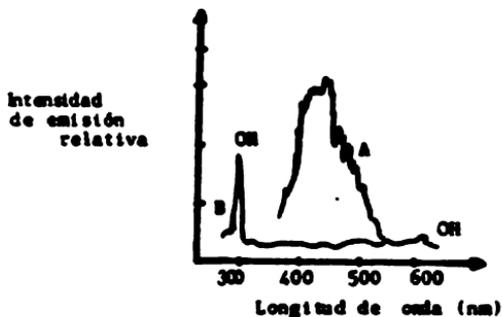


FIG. 3.1 (A) ESPECTRO DE EMISIÓN OBTENIDO PARA EL SeO_2 POR MECA CON UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO; (B) EMISIÓN DEBIDA A LA FLAMA (BACKGROUND).

CUANDO SE COLOCA SELENIO EN POLVO DENTRO DE LA CAVIDAD MECA Y SE USA UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO PUEDE OBSERVARSE UNA DÉBIL EMISIÓN AZUL. ÉSTA PUEDE AUMENTAR SE SI SE INTRODUCE AIRE A LA FLAMA. LOS COMPUESTOS DE

SELENIO, COMO EL DÍOXIDO DE SELENIO Y EL SELENATO DE SODIO DAN EL MISMO ESPECTRO DE EMISIÓN (FIG. 3.1). EL ÁCIDO TELÚRICO DA ORIGEN A UNA EMISIÓN VERDE DENTRO DE LA CAVIDAD, CON UNA EMISIÓN LIGERAMENTE AZUL EN LA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE SOBRE LA MISMA. EL ESPECTRO DE AMBAS EMISIONES SE MUESTRA EN LA FIGURA 3.2. EL ESPECTRO DE LA EMISIÓN VERDE PUEDE SER DEBIDO AL Te_2 O A LA ESPECIE TeO .

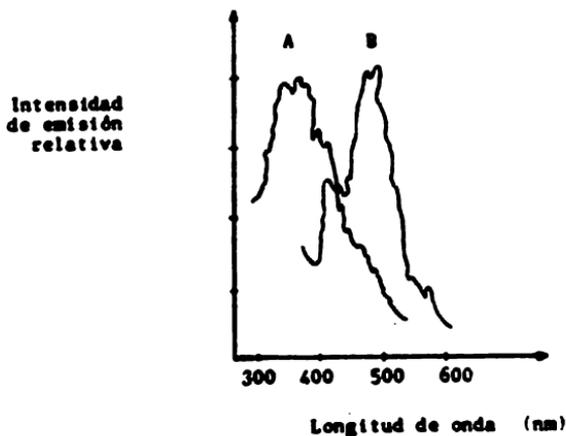


FIG. 3.2 ESPECTRO DE EMISIÓN DEL TELURIO OBTENIDO DEL TeO_2 : (A) EMISIÓN AZUL OBTENIDA SOBRE LA CAVIDAD; (B) EMISIÓN VERDE OBTENIDA DENTRO DE LA CAVIDAD; LA FLAMA ESTÁ COMPUESTA DE 5.0 l/min DE N_2 , 5.0 l/min DE AIRE Y 4.0 l/min DE HIDRÓGENO.

LAS SALES DE CADMIO DAN UNA INTENSA EMISIÓN ATÓMICA EN LA CAVIDAD MECA COLOCADA EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE. CUANDO SE USA UNA CAVIDAD DE CARBÓN O DE ACERO

INOXIDABLE SE PUEDEN DETERMINAR CANTIDADES ENTRE 10 Y 120NG DE CADMIO EN MUESTRAS DE S_{pl} . LAS INTERFERENCIAS ANIÓNICAS PUEDEN SER REMOVIDAS USANDO ÁCIDO SULFÚRICO. DE LOS CATIONES SÓLO INTERFIEREN SÉRIAMENTE EL FE (III), CR (III), MG. (II) Y EL SN (II).

SE HA ENCONTRADO QUE DENTRO DE LA CAVIDAD MECA MUCHOS DE LOS MALUROS DE METÁLES DE TRANSICIÓN DAN FÁCILMENTE BANDAS DE EMISIÓN DEBIDAS AL MALURO DE METAL (I). LA FORMACIÓN DE MOLÉCULAS EXCITADAS DE ESTOS MALUROS SE PUEDE LOGRAR A TEMPERATURAS RELATIVAMENTE BAJAS, ADEMÁS DE QUE HAY UNA CONCENTRACIÓN PEQUEÑA DE ESPECIES OXIGENADAS Y DE MALUROS DE HIDRÓGENO DENTRO DE LA CAVIDAD QUE TIENDEN A INHIBIR LA FORMACIÓN DE OTRAS MOLÉCULAS O ÁTOMOS QUE PUEDAN INTERFERIR O DISMINUIR LA EMISIÓN DEL COMPUESTO. SIN EMBARGO, CUANDO UNA CAVIDAD QUE CONTIENE MALURO DE CADMIO (II) SE INTRODUCE A LA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO, SÓLO SE DETECTA UNA INTENSA EMISIÓN ATÓMICA DE CADMIO A 326.1nm.

3.2 DETERMINACION DE SELENIO.

3.2.1 OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE LA FLAMA.

LA ADICIÓN DE AIRE A LA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO TIENE EL MISMO EFECTO SOBRE LA EMISIÓN DE SELENIO QUE SOBRE LA DE AZUFRE (FIG. 3.3).

ESTE EFECTO NO SE DEBE SOLAMENTE AL INCREMENTO DE LA TEMPERATURA, YA QUE LA INTENSIDAD MÁXIMA DE EMISIÓN OCURRE A UNA TEMPERATURA DE CAVIDAD APROXIMADA DE 315°C, QUE SE PUEDE OBTENER SIN ABREGAR AIRE A LOS GASES DE LA FLAMA, SINO A QUE EL DIÓXIDO DE SELENIO SE SUBLIMA A LOS 315°C, MIENTRAS QUE EL SELENIO SE VOLATILIZA A LOS 688°C. POR ESTA RAZÓN, PARECE QUE EL OXÍGENO PROMUEVE LA FORMACIÓN DE O AL MENOS

RESISTE LA REDUCCIÓN DE) DIÓXIDO DE SELENIO QUE ES MÁS VOLÁTIL Y QUE DESPUÉS ES CONVERTIDO A OTRAS ESPECIES EMISORAS DENTRO DE LA CAVIDAD.

LA POSICIÓN DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA ES MUY CRÍTICA. BAJO LAS CONDICIONES DE FLAMA USADA, LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA SE OBTIENE CON EL ORIFICIO DE LA CAVIDAD COLOCADO A 23MM. SOBRE EL CENTRO DEL MECHERO.

EN LA FIGURA 3.4 SE MUESTRAN LOS CAMBIOS EN LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MEDIDOS A 411 NM. CONTRA EL TIEMPO PARA UNA MUESTRA DE DIÓXIDO DE SELENIO.

EN LA FIG. 3.5 APARECE LA RESPUESTA DE EMISIÓN CONTRA EL TIEMPO PARA VARIAS CANTIDADES DE DIÓXIDO DE SELENIO; PARA UNA CANTIDAD DE 0.4 A 3.0 μ g DE SELENIO, UNA GRÁFICA DE LA ALTURA DE PICO CONTRA LA CANTIDAD DE SELENIO AGREGADA COMO DIÓXIDO DE SELENIO ES LINEAL. PARA CANTIDADES MAYORES, LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN MUESTRA QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN RELATIVA ES CASI CONSTANTE, DEBIDO POSIBLEMENTE A LA AUTOABSORCIÓN. UNA CANTIDAD DE SELENIO MENOR DE 0.4 μ g NO DA RESPUESTA. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR PARA LA DETERMINACIÓN DE 2.0 μ g DE SELENIO, COMO SeO₂, ES DE 0.1 μ g EN SIETE RESULTADOS.

3.2.2 INTERFERENCIAS.

EL T_m PARA VARIOS COMPUESTOS ORGÁNICOS E INORGÁNICOS DE SELENIO VARIA CON LA CONSTITUCIÓN DE CADA COMPUESTO, EN FORMA SIMILAR A LAS RESPUESTAS OBTENIDAS PARA COMPUESTOS DE AZUFRE. POR ESTO, ES NECESARIO HACER GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN POR SEPARADO A CADA COMPUESTO DE SELENIO INTRODUCIDO A LA CAVIDAD.

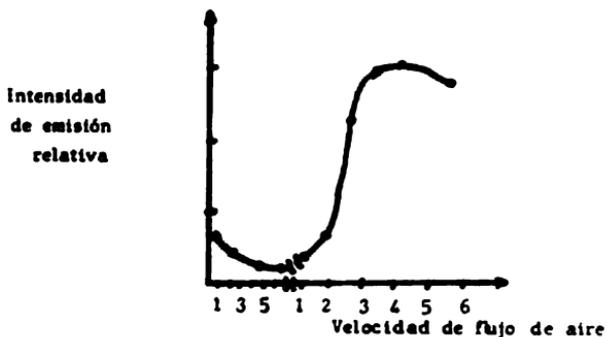


FIG. 3.3 EFECTO OBSERVADO CUANDO SE AGREGA AIRE (l/min.) A UNA FLAMA DE HIDRÓGENO (4.0 l/min.) DILUIDO CON NITRÓGENO (5.0 l/min) SOBRE UNA EMISIÓN DE ÁCIDO SELÉNICO A 411 nm.

SI SE TRATA PREVIAMENTE LA CAVIDAD CORRIENDO CUATRO O CINCO MUESTRAS DE SELENIO PARA LOGRAR UNA SUPERFICIE DE APARIENCIA NEGRA Y SUCIA LA DETERMINACIÓN SE VUELVE REPRODUCIBLE. LAS SOLUCIONES ÁCIDAS ATACAN ESTA SUPERFICIE PRETRATADA Y HACEN MENOS REPRODUCIBLE LA DETERMINACIÓN. EL EFECTO DE LOS ÁCIDOS PUEDE ELIMINARSE AJUSTANDO EL PH DE LA SOLUCIÓN DE PRUEBA ARRIBA DE 8, CON AMONIACO. UN EXCESO DE AMONIACO NO AFECTA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE UNA SOLUCIÓN ÁCIDA DE DIÓXIDO DE SELENIO. EN FORMA SIMILAR EL FLUORURO, NITRATO O CLORURO DE AMONIO NO INTERFIEREN EN LA EMISIÓN, AUNQUE SE ENCUENTREN EN UNA CANTIDAD 10 VECES MAYOR QUE EL PESO DE SELENIO EXISTENTE. EL TELURIO AZUFRE, ARSÉNICO Y FÓSFORO PUEDEN SER TOLERADOS AUNQUE SU CONCENTRACIÓN SEA MAYOR DE 40 VECES EL PESO DE SELENIO (19). LOS IONES METÁLICOS RETARDAN LA APARICIÓN DE LA EMISIÓN DE LOS IONES DE SELENITO Y SELENATO. EN FORMA SIMILAR A LA OBSERVADA CON LOS IONES DE AZUFRE.

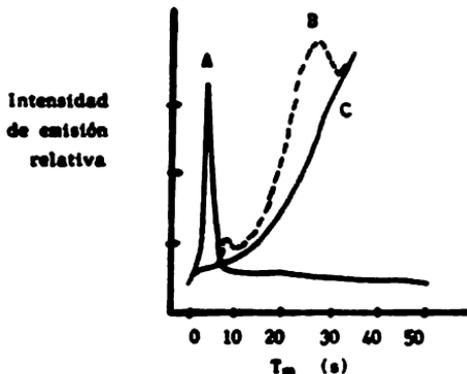


FIG. 3.4 EFECTO DEL TIEMPO DE EXPOSICIÓN DE UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE EN CONDICIONES ÓPTIMAS DE: (A) 1 μ g DE SELENIO (COMO ÁCIDO SELÉNICO) A 411 nm; (B) 10 μ g DE TELURIO (COMO ÁCIDO TELÚRICO) A 500 nm, Y (C) INCANDESCENCIA DE FONDO DEBIDA A LA CAVIDAD A 500 nm.

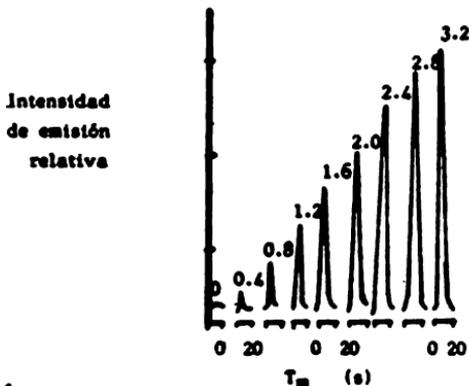


FIG. 3.5 RESPUESTA DE EMISIÓN PARA VARIAS CANTIDADES DE SELENIO (COMO ÁCIDO SELÉNICO) EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE EN CONDICIONES ÓPTIMAS. LOS NÚMEROS INDICAN μ g DE SELENIO.

3.2.3 ELIMINACION DE INTERFERENCIAS.

SE PUEDE USAR LA VOLATILIZACIÓN SELECTIVA, AUNQUE HAY QUE HACER UNA INVESTIGACIÓN COMPLETA PARA LOGRAR LOS EFECTOS DESEADOS. TAMBIÉN SE PUEDEN USAR LOS MÉTODOS QUE A CONTINUACIÓN SE DESCRIBEN. (19).

CUANDO EL EFECTO DE INTERFERENCIA ES DEBIDO A UNA MATRIZ ORGÁNICA Y NO A UN ELEMENTO INTERFERENTE ESPECÍFICO, LA MUESTRA PUEDE SER QUEMADA EN UN FRASCO DE OXÍGENO, Y LA SOLUCIÓN QUE SE OBTENGA DEBE SER MEDIDA DIRECTAMENTE EN NECA; SE DEBE USAR COMO ESTÁNDAR UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE DÍOXIDO DE SELENIO. ÉSTA TÉCNICA, RELATIVAMENTE RÁPIDA, SE UTILIZA SUCESIVAMENTE PARA DETERMINAR CANTIDADES MUY PEQUEÑAS (0.02 Y 0.04%) DE SELENIO EN FORMULACIONES DE SHAMPOO Y PARA DETERMINAR PORCENTAJES DE SELENIO EN COMPUESTOS ORGANOSELÉNICOS (TABLA 3.1). LOS ANÁLISIS DE CARBÓN E HIDRÓGENO PARA ESTOS COMPUESTOS TAMBIÉN ESTÁN INCLUIDOS EN LA TABLA JUNTO CON LA DETERMINACIÓN DE SELENIO LLEVADA A CABO POR ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. LA TABLA 3.1 MUESTRA TAMBIÉN QUE LOS COMPUESTOS ORGANOSELÉNICOS QUE CONTIENEN ARSÉNICO O BISMUTO PUEDEN SER ANALIZADOS POR NECA SIN SEPARAR EL SELENIO DE ELLOS. CUANDO ESTÁN PRESENTES OTROS IONES METÁLICOS EN CANTIDADES DETECTABLES, NO SE PUEDE APLICAR ESTA TÉCNICA (Te, S₂, ETC).

SI EXISTEN IONES QUE INTERFIERAN, LOS COMPUESTOS DE SELENIO DEBEN SER REMOVIDOS SELECTIVAMENTE DE LA SOLUCIÓN MUESTRA. LA FORMA MÁS EFECTIVA DE LOGRAR ESTO PUEDE SER LA REDUCCIÓN A SELENIO ELEMENTAL Y FILTRAR A TRAVÉS DE UN PAPEL FILTRO MUY FINO. USANDO UN EQUIPO DE FILTRACIÓN MUY PEQUEÑO SE PUEDEN COLECTAR CANTIDADES DE SELENIO MÍNIMAS, COMO 0.3 μ g. SI SE USA UN FILTRO CON BASE DE CELULOSA (Vgr: MILLIPORE VMMP, CON UN TAMAÑO DE PORO

DE 0.2 μ m) PARA FILTRAR, ESTE PUEDE SER QUEMADO EN UN FRASCO DE OXÍGENO Y DESPUÉS TOMAR UNOS POCOS MILILITROS DE LA SOLUCIÓN RESULTANTE E INYECTARLOS DIRECTAMENTE EN LA CAVIDAD. LA FILTRACIÓN A TRAVÉS DE UN FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO FINO, QUE RETIENE CUANTITATIVAMENTE PARTICULAS TAN GRANDES COMO 1 μ m DE DIÁMETRO, IGUALMENTE DA UNA EFICIENTE RECUPERACIÓN DE SELENIO, CON LA VENTAJA DE QUE ESTE FILTRO NO COMBUSTIBLE PUEDE SER INSERTADO DENTRO DE LA CAVIDAD Y MEDIR ASÍ LA EMISIÓN DE SELENIO DIRECTAMENTE. EL USO DE UN PAPEL FILTRO NORMAL EN LA CAVIDAD DA UNA EMISIÓN VERDE CUANDO ÉSTA ES INTRODUCIDA A LA FLAMA, MIENTRAS QUE LA FIBRA DE VIDRIO NO DA EMISIÓN APRECIABLE. EL PAPEL DE ASBESTO TAMBIÉN FUE INVESTIGADO, PERO SE ENCONTRÓ QUE DA UNA EMISIÓN APRECIABLE EN LA CAVIDAD DEBIDA A ELEMENTOS COMO EL SODIO.

TABLA 3.1 DETERMINACIÓN DE SELENIO EN COMPUESTOS ORGÁNOSOLENICOS.

| Compuesto | | C (%) | H (%) | Se (%) ^a | | |
|---|--------|-------|-------|---------------------|----|------|
| | | | | A | B | C |
| (C ₆ H ₅) ₂ SeCl ₂ | calc. | 47.2 | 3.3 | | 26 | |
| | encon. | 47.1 | 3.5 | 26 | 25 | 27.5 |
| As(SeC(=Se)N(C ₂ H ₅) ₂) ₃ | calc. | 22.5 | 3.8 | | 59 | |
| | encon. | 21.9 | 3.9 | 57 | 57 | 57 |
| As(SeC(=Se)N(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂) ₃ | calc. | 46.1 | 3.6 | | 40 | |
| | encon. | 46.4 | 3.9 | 39 | 38 | 41 |
| As(SeC(=Se)N(CH ₂ C(CH ₃) ₃) ₂) ₃ | calc. | 33.5 | 5.6 | | 49 | |
| | encon. | 33.2 | 5.8 | 48 | 48 | 49 |
| Bi(SeC(=Se)N(C ₂ H ₅) ₂) ₃ | Calc. | 19.3 | 3.2 | | 51 | |
| | encon. | 19.5 | 3.5 | 48 | 49 | 50 |
| O ₂ N-C ₆ H ₄ -SeCN | Calc. | 37.0 | 1.8 | | 35 | |
| | encon. | 36.7 | 1.7 | 34 | 35 | 33 |

^a A: FRASCO DE OXÍGENO, INYECCIÓN DIRECTA; B: FRASCO DE OXÍGENO, PRECIPITACIÓN; C: ABSORCIÓN ATÓMICA.

LA EFICIENCIA DEL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN-RECOLECCIÓN DE SELENIO PUEDE SER CHECADA ANALIZANDO COMPUESTOS ORGANOSELENICOS POR ESTE MÉTODO DESPUÉS DE SU COMBUSTIÓN EN UN FRASCO CON OXÍGENO. LA TABLA 3.1 MUESTRA QUE NO HAY DIFERENCIA SIGNIFICATIVA ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ESTE MÉTODO Y AQUELLOS OBTENIDOS POR INYECCIÓN DIRECTA DE LA SOLUCIÓN DEL FRASCO DE COMBUSTIÓN CON OXÍGENO. LO QUE INDICA UNA RECUPERACIÓN CUANTITATIVA. LA FILTRACIÓN TOMA APROXIMADAMENTE 30 MINUTOS. TAMBIÉN SE PUEDE APLICAR LA TÉCNICA DE PRECIPITACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE SELENIO EN MEZCLAS DE ÉSTE CON AZUFRE, CONOCIDAS COMO "SULFURO DE SELENIO". UTILIZANDO ESTA TÉCNICA SE ANALIZÓ UNA MUESTRA EN LA QUE SE HABÍA REPORTADO UN CONTENIDO DE 41.0-42.5% DE SELENIO, PERO QUE RESULTÓ CONTER 44.6% DE SELENIO (19).

3.2.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

3.2.4.1 DETERMINACION DE SELENIO EN COMPUESTOS ORGANOSELENICOS

QUEMAR LA MUESTRA, DE 2 A 5 MG. EXACTAMENTE PESADA, EN UN FRASCO CON OXÍGENO QUE CONTENGA 7ML. DE AGUA. DESPUÉS DE DISOLVER LOS GASES DE COMBUSTIÓN, AGREGAR UNAS GOTAS DE AMONIACO CONCENTRADO PARA OBTENER UNA SOLUCIÓN AMONICAL. LLEVAR EL VOLÚMEN A 10ML. (0 A 2 ML. SI LA CANTIDAD DE SELENIO ES MENOR DE 0.2 MG), EVAPORANDO LA SOLUCIÓN SI ES NECESARIO.

SI NO HAY ELEMENTOS QUE INTERFIERAN, INYECTAR EXACTAMENTE 5 μ L DE LA SOLUCIÓN CON UNA JERINGA AL INTERIOR DE LA CAVIDAD CALIENTE. DESPUÉS DE UN MINUTO, DURANTE EL CUAL TODA EL AGUA SE DEBE EVAPORAR, COLOCAR LA CAVIDAD EN LA FLAMA Y MEDIR LA INTENSIDAD MÁXIMA DE EMISIÓN A -

411 nm. DETERMINAR LA CANTIDAD DE SELENIO PRESENTE POR MEDIO DE UNA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PREPARADA AL MEDIR LA EMISIÓN DE 1, 2, 3 Y 4 μ L DE UNA SOLUCIÓN PATRÓN DE SELENIO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES (FIG. 3.5).

SI HAY ELEMENTOS QUE INTERFIERAN, TOMAR UNA ALÍCUOTA DE LA SOLUCIÓN QUE CONTENGA DE 0.4 A 4 μ G DE SELENIO, DILUIR SI ES NECESARIO, Y MEZCLAR CON ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO DE TAL FORMA QUE LA ACIDEZ SEA MAYOR DE - 6 N. AGREGAR DOS O TRES GOTAS DE UNA SOLUCIÓN DE CLORURO DE HIDRÓXILAMINA AL 10% O BURBUJEAR DÍOXIDO DE AZUFRE POR 15MIN. CALENTAR A 70°C POR UNOS POCOS MINUTOS. FILTRAR LA SOLUCIÓN CALIENTE A TRAVÉS DE UN FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO (DE 2-4 MM DE DIÁMETRO, WHATMAN GF/C) COLOCADO SOBRE UNA HOJA DE ASBESTO EN UN APARATO DE FILTRACIÓN MILLIPORE.

LAVAR EL PRECIPITADO CON UNOS POCOS MILILITROS DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 9M Y DESPUÉS CON AGUA CALIENTE. SECAR EL PAPEL FILTRO EN UN DESECADOR SOBRE SÍLICA GEL Y TRANSFERIRLO A LA CAVIDAD, CON EL DEPÓSITO DE SELENIO HACIA LA ABERTURA. MEDIR LA EMISIÓN DE SELENIO COMO ANTES Y DETERMINAR LA CANTIDAD DE SELENIO PRESENTE INTERPOLANDO EN LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN. LA CALIBRACIÓN PUEDE SER EFECTUADA INCLUYENDO EL PAPEL PORQUE ES MUY PEQUEÑA LA DIFERENCIA DE INTENSIDAD DE PICO OBTENIDA CON O SIN ÉL. ÉSTA DIFERENCIA SE PUEDE DEBER AL CAMBIO TÉRMICO DEL CONTACTO ENTRE LA MUESTRA Y LA SUPERFICIE DE LA CAVIDAD Y POR LA REFLEXIÓN DE LA LUZ POR EL COLOR BLANCO DEL PAPEL.

3.3 DETERMINACION DE TELURIO.

AL IGUAL QUE EL SELENIO, LA EMISIÓN DE TELURIO ES MÁS INTENSA CUANDO SE AGREGA UNA CANTIDAD RAZONABLE DE

AIRE A LA FLAMA. COMO LA CAVIDAD SE CALIENTA MÁS, APARECEN DOS PICOS AL MEDIRSE LA EMISIÓN DE ÁCIDO TELÚRICO A 500nm (FIG. 3.4). EL PRIMER PICO, QUE APARECE A UNA TEMPERATURA DE CAVIDAD DE CASI 500°C, SE PUEDE DEBER A LA VOLATILIZACIÓN DEL DÍOXIDO DE TELURIO QUE ESTÁ REPORTADA A 450°C (19); ESTE PRIMER PICO ES MUCHO MÁS PEQUEÑO QUE EL SEGUNDO Y PARA PODER UTILIZARLO SE DEBEN COLOCAR MÁS DE 10_{μg} DE TELURIO EN LA CAVIDAD. EL SEGUNDO PICO APARECE A UNA TEMPERATURA DE CAVIDAD APROXIMADAMENTE DE 780°C Y ESTA SUPERPUESTA SOBRE LA EMISIÓN DE INCANDESCENCIA DE LA CAVIDAD, QUE AUMENTA RÁPIDAMENTE EN ESTAS CONDICIONES. LAS MEDIDAS DE ESTE PICO, POR LO TANTO, REQUIEREN QUE SE TOME EN CUENTA LA EMISIÓN DE FONDO CONTÍNUA DE LA FLAMA. ASÍ SE PUEDEN DETERMINAR CANTIDADES DE TELURIO TAN PEQUEÑAS COMO 1_{μg}.

3.4 DETERMINACION DE CADMIO.

3.4.1 RESULTADOS.

3.4.1.1 OPTIMIZACION DE LAS CONDICIONES DE LA FLAMA.

EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL HIDRÓGENO SOBRE 0.5_{μg} DE CADMIO, COMO CLORURO, SE OBSERVA EN LA TABLA 3.11 PARA EL SP-900 CON UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE. EN LA FIGURA 3.6 SE MUESTRA EL EFECTO DEL FLUJO DE AIRE; LA INTENSIDAD DE EMISIÓN AUMENTA CUANDO EL FLUJO DE AIRE ES DE 4.75 L/MIN. ASÍ, LA MAYOR INTENSIDAD SE LOGRA CON UNA FLAMA QUE CONTIENE HIDRÓGENO, 3.25 L/MIN., NITRÓGENO, 8.25 L/MIN, Y AIRE, 4.75 L/MIN PUESTO QUE HAY UN POCO DE OXÍGENO LIBRE EN LA FLAMA, PROBABLEMENTE LA SENSIBILIDAD MÁS BAJA SE DEBE A LA PRODUCCIÓN DE MOLÉCULAS DE CdO A EXPENSAS DE LOS ÁTOMOS DE CADMIO. CUANDO SE INTRODUCE

UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE OXÍGENO DIRECTAMENTE DENTRO DE LA CAVIDAD, LA EMISIÓN DE CADMIO SE SUPRIME TOTALMENTE. SIN EMBARGO, LA EMISIÓN DE CdO NO SE PUEDE DETECTAR, PORQUE ES POSIBLE QUE EL ÓXIDO QUE SE FORMA NO ESTE EN ESTADO EXCITADO. ALTERNATIVAMENTE, EL EFECTO DE UN FLUJO DE AIRE SOBRE LA SENSIBILIDAD PUEDE SER ÚNICAMENTE AERODINÁMICO, RESULTADO DE UN CAMBIO DE EFICIENCIA DEL FLUJO DE GAS DENTRO DE LA CAVIDAD. PARA EL INSTRUMENTO ANACON, LAS CONDICIONES DE FLUJO ÓPTIMAS DE LA FLAMA SON: DE 6.0 L/MIN PARA HIDRÓGENO, NITRÓGENO Y AIRE; DANDO POR RESULTADO UNA FLAMA MUY CALIENTE PERO NO TURBULENTO.

TABLA 3.11 EFECTO DEL FLUJO DE HIDRÓGENO SOBRE LA EMISIÓN DE 0.5 μg . DE CADMIO COMO CLORURO. (EN EL SP -900: N_2 = 8.25 L/MIN; AIRE = 4.0 L/MIN.)

| | | | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Flujo de H_2 (l/min) | 2.40 | 2.55 | 2.85 | 3.05 | 3.25 | 2.45 |
| Intensidad de emisión (mV) | 4.56 | 5.50 | 5.70 | 5.70 | 6.25 | 5.80 |

CUANDO SE USA EL SP-900 CON UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE DE 40 μL , LA SENSIBILIDAD Y EL TIEMPO MÁXIMO DE EMISIÓN DEPENDEN DEL COMPUESTO DE CADMIO. LA TABLA 3.11 MUESTRA LA SENSIBILIDAD, EL PUNTO DE EBULLICIÓN, LOS VALORES DE T_M Y LA FUERZA DE LOS ENLACES PARA ALGUNOS COMPUESTOS DE CADMIO. PARECE NO HABER UNA RELACIÓN GENERAL ENTRE EL T_M Y LA SENSIBILIDAD; SIN EMBARGO, UN AUMENTO EN LA SENSIBILIDAD ES PARALELO A UNA DISMINUCIÓN EN LA FUERZA DEL ENLACE Y A UN AUMENTO EN LA VOLATILIDAD.

PARA EL CLORURO DE CADMIO AL T_m INDICADO, LA TEMPERATURA DE LA CAVIDAD ES APROXIMADAMENTE DE 600°C , O SEA COMO 360°C ABAJO DEL PUNTO DE EBULLICIÓN DEL CLORURO DE CADMIO. ESTO INDICA QUE LA GRAN INTENSIDAD DE EMISIÓN DEL ÁTOMO DE CADMIO A BAJAS TEMPERATURAS NO SE DEBE A UNA EXCITACIÓN TÉRMICA. GILBERT (13) HA NOTADO QUE LA CANTIDAD DE ÁTOMOS DE CADMIO EXCITADOS EN FLAMAS FRÍAS ES MUCHO MÁS GRANDE QUE LA QUE SE PUEDE PREDECIR POR CONSIDERACIONES DE EQUILIBRIO; POR EJEMPLO: EN UNA FLAMA DE AIRE-HIDRÓGENO SE ESTABLECIÓ QUE LA EMISIÓN DEL ÁTOMO DE CADMIO A 326.1nm ES 300 VECES MAYOR QUE LA INTENSIDAD ESPERADA. ES INTERESANTE NOTAR QUE EL VALOR DE T_m PARA EL SULFATO DE CADMIO ES DE 12 s EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE Y DE 20 s EN UNA DE ALUMINIO.

3.4.1.2 CALIBRACION PARA DIFERENTES CAVIDADES E INSTRUMENTOS.

EN LA FIGURA 3.7 SE MUESTRAN LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA EL CLORURO DE CADMIO EN UN INSTRUMENTO ANACON, CON UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE, Y PARA EL SP-900, CON UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE Y OTRA DE ALUMINIO. SE OBSERVA QUE UNA CAVIDAD DE CARBÓN DA UNA SENSIBILIDAD LIGERAMENTE MENOR QUE UNA CAVIDAD DE ACERO EN EL INSTRUMENTO ANACON. ÚNICAMENTE UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE EN UN APARATO SP-900 PRODUCE UNA GRÁFICA NO LINEAL. EN UN APARATO SP-900 UNA CAVIDAD DE ALUMINIO DA UNA EMISIÓN MAYOR QUE LA DE UNA DE ACERO, AUNQUE ESTO SE PUEDE DEBER A LAS DIFERENTES DIMENSIONES. LA SENSIBILIDAD LOGRADA CON EL INSTRUMENTO ANACON ES MAYOR QUE LA DEL SP-900 DEBIDO, PROBABLEMENTE, A QUE CON EL PRIMERO SE LOGRA UNA FLAMA MÁS CALIENTE. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA PARA SIETE INYECCIONES DE $0.5\mu\text{g}$ DE CADMIO COMO YODURO ES DE 3% USANDO UNA CAVIDAD DE ACERO EN EL SP-900; EN EL INSTRUMENTO ANACON SE LOGRA UNA PRECISIÓN SIMILAR PARA 75ng DE CADMIO (7 INYECCIONES) CON UNA CAVIDAD DE CARBÓN. LA CAVIDAD AISLADA -- CON CERÁMICA DA UNA DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA DE 8% PARA 75ng

DE CADMIO.

3.4.1.3 INTERFERENCIAS.

EXISTEN INTERFERENCIAS DEBIDAS A LOS COMPUESTOS NO VOLÁTILES FORMADOS A LA TEMPERATURA DE TRABAJO DE LA FLAMA, PUESTO QUE ESTA ES DE APROXIMADAMENTE 1000°C . MUY BAJA COMPARADA CON LOS $2\ 500^{\circ}\text{C}$. QUE PRODUCE UNA FLAMA DE AIRE-ACETILENO, QUE SE USA NORMALMENTE EN ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. LA FLAMA NO ES CAPAZ DE DESCOMPONER COMPUESTOS COMO SILICATOS O FOSFATO DE CADMIO. PUESTO QUE LA MUESTRA SE VAPORIZA EN UNA SUPERFICIE RELATIVAMENTE FRÍAS Y PROTEGIDA, HAY UNA DISMINUCIÓN DE LA INTERACCIÓN DE LA MUESTRA CON LOS RADICALES DE LA FLAMA. EN LA FIGURA 3.8 SE MUESTRA EL EFECTO DE LOS IONES SILICATO, SULFATO Y FOSFATO SOBRE LA EMISIÓN DE CADMIO COMO BROMURO. EN UNA CAVIDAD DE ACERO Y EN UN APARATO SP-900. TODOS ESTOS ANIONES SUPRIMEN LA EMISIÓN DE CADMIO, AUNQUE EL SULFATO Y EL SILICATO SON MENOS EFECTIVOS QUE EL FOSFATO.

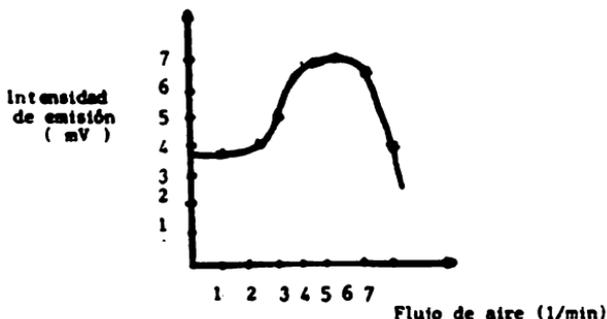


FIG. 3.6 EFECTO DEL FLUJO DE AIRE SOBRE LA EMISIÓN DE $0.5\mu\text{g}$ DE CADMIO, COMO CLORURO, EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO ($3.25\ \text{l/min}$)-NITRÓGENO ($8.25\ \text{l/min}$)-AIRE.

TABLA 3.III ALGUNOS DATOS FÍSICOS Y DE COMPORTAMIENTO EN MECA PARA DIFERENTES COMPUESTOS DE CADMIO.

| Compuesto de cadmio | Punto de ebullición (°C) | Fuerza del enlace Cd-X (Kcal/mol) | SP-900 ^a | | Anacon ^b | |
|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---------------------|----------------|---------------------|----------------|
| | | | sensibili- dad | t _m | Sensibili- dad | t _m |
| | | | (mV/μg) | (s) | (mV/μg) | (s) |
| CdI ₂ | 796 | 33 | 143 | 9 | 76 | 2.8 |
| CdBr ₂ | 863 | 38 | 70 | 13 | 68 | 2.9 |
| CdCl ₂ | 960 | 50 | 44 | 9 | 75 | 3.0 |
| Cd(NO ₃) ₂ | — | — | — | — | 61 | 3.2 |
| CdSO ₄ | — | — | — | — | 27 | 3.3 |

A CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE DE 40μL.

B CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE DE 15μL.

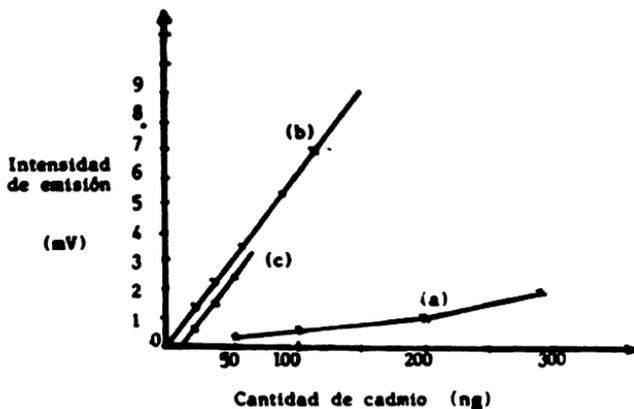


FIG. 3.7 GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PARA EL CLORURO DE CADMIO EN EL APARATO: (A) SP-900 (CAVIDAD DE ACERO); (B) ANACON (CAVIDAD DE ACERO), Y (C) SP-900 (CAVIDAD DE ALUMINIO).

EN LA FIGURA 3.9 SE MUESTRA EL EFECTO DE VARIOS CATIONES, - COMO CLORUROS, SOBRE LA EMISIÓN DE CADMIO EN LA CAVIDAD DE ACERO EN UN APARATO SP-900.

LA MAYORÍA DE LAS INTERFERENCIAS ANIÓNICAS Y CATIONICAS PUEDEN SER ELIMINADAS USANDO UNA FLAMA MÁS CALIENTE. SE INVESTIGÓ EL EFECTO QUE TIENE COLOCAR 25 VECES EL PESO DE 50NG DE CADMIO, COMO CLORURO, FOSFATO, SULFATO Y SILICATO EN UN INSTRUMENTO ANACON, Y SE ENCONTRÓ QUE APARECEN PICO AMPLIOS Y RETARDADOS (TABLA 3.IV) DEBIDO A LA LENTA VOLATILIZACIÓN DE LA MUESTRA. - EN LA TABLA 3.IV SE PUEDE OBSERVAR QUE LAS MEDIDAS RELATIVAS DE LAS ÁREAS DE LOS PICOS SON UN POCO MAYORES QUE LA MEDIDA DE LA ALTURA DE PICO EN PRESENCIA DE ESTOS ANIONES. SE PUEDEN ELIMINAR ALGUNOS EFECTOS DE INTERFERENCIA DE ANIONES RESIDUALES AGREGANDO ÁCIDO SULFÚRICO A LA SOLUCIÓN DE CADMIO USADA PARA EL ANÁLISIS; ESTO CONVIERTE TODO EL CADMIO PRESENTE A - SULFATO Y ENTONCES EL VALOR DE T_m Y LA SENSIBILIDAD (TABLA 3.V) NO SON AFECTADOS. POR EJEMPLO, 50 μ G DE CLORURO AGREGADO COMO ÁCIDO CLORHÍDRICO NO PRODUCE INTERFERENCIA EN LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE 0.5 μ G DE CADMIO, COMO SULFATO, EN PRESENCIA DE 5 μ G DE ÁCIDO SULFÚRICO (TABLA 3.V).

TABLA 3.IV EFECTO DE ALGUNOS ANIONES SOBRE LA EMISIÓN PRODUCIDA POR 50 NG DE CADMIO USANDO UNA CAVIDAD DE -

-----ACERO INOXIDABLE EN UN INSTRUMENTO ANACON-----

| Compuesto | Altura relativa del pico | Area relativa del pico | T_m (S^m) |
|-----------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------|
| Cd | 1.0 | 1.0 | 3.0 |
| Cd+SO ₄ ²⁻ | 0.60 | 0.87 | 4.0 |
| Cd+PO ₄ ³⁻ | 0.33 | 0.92 | 10.2 |
| Cd+SiO ₄ ⁴⁻ | 0.50 | 0.95 | 6.0 |

CUANDO SE USA EL INSTRUMENTO ANACON 50 VECES EL PESO DE LI, NA, K, BA, CA, NI, CU, PB O ZN (COMO CLORUROS) NO TIENEN EFECTO SOBRE LA EMISIÓN DE 50 NG DE CADMIO, COMO CLORURO, AUNQUE SI VARÍA EL VALOR DE T_m DE 2.0

s (Na y K) a 5.0 s (Li, Ba, y Ca). SE PUEDE TOLERAR 25 VECES EL PESO DE Co, Mn y Hg (II) ($T_M = 4.0, 3.0$ y 3.0 s RESPECTIVAMENTE). CANTIDADES MAYORES BAJAN LA EMISIÓN DE CADMIO.

TABLA 3.V EL EFECTO DEL CLORURO, AGREGADO COMO HCL, SOBRE LA EMISIÓN PRODUCIDA POR 0.5 μ G DE CADMIO (COMO SULFATO) EN PRESENCIA DE 5 μ G DE ÁCIDO SULFÚRICO - (POR CADA 5 ML DE MUESTRA).

| Solución analizada | Intensidad de emisión (mV). |
|--|-----------------------------|
| 0.5 μ G Cd | 3.25 |
| 0.5 μ G Cd + 5 μ G H ₂ SO ₄ | 3.30 |
| 0.5 μ G Cd + 5 μ G H ₂ SO ₄ + 0.25 μ G Cl ⁻ | 3.10 |
| 0.5 μ G Cd + 5 μ G H ₂ SO ₄ + 0.5 μ G Cl ⁻ | 3.00 |
| 0.5 μ G Cd + 5 μ G H ₂ SO ₄ + 5.0 μ G Cl ⁻ | 3.00 |
| 0.5 μ G Cd + 5 μ G H ₂ SO ₄ + 50.0 μ G Cl ⁻ | 3.15 |

3.5 DISCUSION (19.13).

LA DETERMINACIÓN DE SELENIO POR MEDIO DE LA MAYORIA DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE FLAMA USUAL ES RELATIVAMENTE DIFÍCIL. LA ABSORCIÓN ATÓMICA, CON UN SISTEMA DE ATOMIZACIÓN CONVENCIONAL, TIENE UNA SENSIBILIDAD MÁXIMA DE 0.5 μ G/ML PARA 1% DE ABSORCIÓN DE LA LÍNEA 196.0 NM DE SELENIO, CON UN SISTEMA ÓPTICO DE TRIPLE PASO. ADEMÁS, LA DETERMINACIÓN ESTÁ SUJETA A NUMEROSAS INTERFERENCIAS DE OTROS ELEMENTOS. EL USO DE UNA FLAMA DE NITRÓGENO-ÓXIDO NITROSO SEPARADO-ACETILENO DUPLICA LA SENSIBILIDAD Y PUEDE ELIMINAR MUCHAS DE LAS INTERFERENCIAS

SE HA PUBLICADO (20) UN MÉTODO INDIRECTO PARA DETERMINAR SELENIO.

EN ESTE MÉTODO EL SELENIO ES CONVERTIDO A NAFTO-(2,3-D)-2-SELEN O-1,3-DIAZOL Y DESPUÉS ES EXTRAÍDO COMO UN COMPLEJO DE PALADIO (II) EN CLOROFORMO; EL PALADIO SE DETERMINA POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA. EL MÉTODO PROPORCIONA UN ORDEN DE MAGNITUD MÁS PEQUEÑO QUE LA ABSORCIÓN ATÓMICA DIRECTA; LA INTERFERENCIA DE METALES ES REMOVIDA POR INTERCAMBIO IÓNICO.

BAJO LAS CONDICIONES PRESENTES LOS LÍMITES QUE PUEDEN SER DETERMINADOS POR LA TÉCNICA MECA SON: $0.4 \mu\text{g}$ DE SELENIO Y $1 \mu\text{g}$ DE TELURIO.

LA EMISIÓN ATÓMICA DE CADMIO DENTRO DE LA CAVIDAD MECA NO ES NADA USUAL PUESTO QUE ES MUY INTENSA, CONSIDERANDO QUE LA TEMPERATURA DE LA FLAMA ES RELATIVAMENTE BAJA Y QUE NO SE HAN FORMADO MOLECULAS EMISORAS. ESTO HACE POSIBLE DETERMINAR NANOGRAMOS DE CADMIO EN MUESTRAS DE $5 \mu\text{l}$. LA MAYORÍA DE LAS INTERFERENCIAS SON FÁCILES DE REMOVER YA SEA CALENTANDO MÁS RÁPIDAMENTE LA CAVIDAD O AGREGANDO ÁCIDO SULFÚRICO, ADEMÁS DE QUE SE PUEDE UTILIZAR LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTE (UNA SOLUCIÓN ALCALINA CON DITIZONA EN TETRACLORURO DE CARBONO).

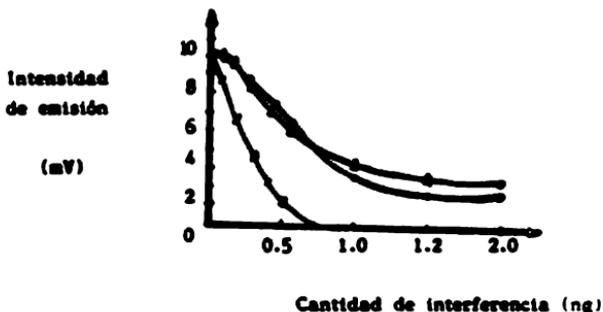


FIG. 3.8 EFECTO DEL SILICATO (Δ, COMO SAL SÓDICA), SULFATO (○, COMO H_2SO_4) Y FOSFATO (◻, COMO H_3PO_4) SOBRE LA EMISIÓN DE $0.5\mu g$ DE CADMIO, COMO BROMURO, EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE EN EL APARATO - SP 900 BAJO LAS CONDICIONES MÁS SENSIBLES DE LA FLAMA.

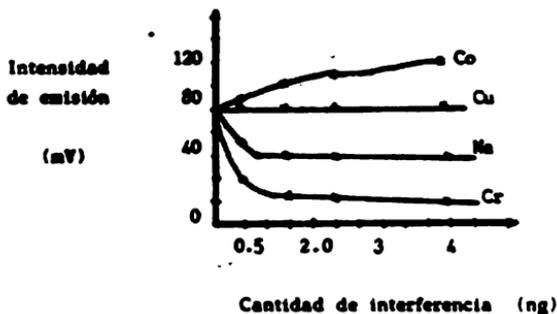


FIG. 3.9 EFECTO DE LOS IONES METÁLICOS (AGREGADOS COMO CLORUROS) SOBRE LA EMISIÓN DE $0.5\mu g$ DE CADMIO (AGREGADO COMO CLORURO) EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE EN EL APARATO SP-900 BAJO LAS CONDICIONES MÁS SENSIBLES DE LA FLAMA.

4.0 BORO Y SILICIO.

4.1 INTRODUCCION.

SE HAN ESTABLECIDO VARIOS MÉTODOS PARA DETERMINAR BORO POR FOTOMETRÍA DE FLAMA Y TODOS ELLOS SE BASAN EN LA MEDIDA DE LA EMISIÓN VERDE DEL RADICAL BO_2^- . DEAN Y THOMPSON (10), POR EJEMPLO, MIDIERON LA INTENSIDAD DE LA BANDA DE EMISIÓN DE BO_2^- A 518 NM EN UNA FLAMA DE OXÍGENO-ACETILENO Y EL INTERVALO ÓPTIMO DE APLICABILIDAD FUE DE 30 A 200 PPM DE BORO EN UNA MEZCLA DE AGUA-METANOL, 1:1. STHAL (10) FUE EL PRIMERO EN DISCUTIR ESTAS DETERMINACIONES Y EN PREPARAR BORATO DE METILO (REACCIONANDO ÁCIDO BÓRICO CON UNA MEZCLA DE METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO) INTRODUCIENDO EL PRODUCTO VOLÁTIL DENTRO DE UNA FLAMA BUNSEN. LA INTENSIDAD DEL COLOR FUE ESTIMADA VISUALMENTE CON LA AYUDA DE UNA ESCALA COLORIMÉTRICA; CON ESTE MÉTODO SE PUEDE DETECTAR HASTA 5 μ g DE ÁCIDO BÓRICO. STHAL TAMBIÉN ESTUDIÓ EL EFECTO DE: LA RAZÓN ÁCIDO BÓRICO-ALCOHOL, LA TEMPERATURA DE LA SOLUCIÓN Y LA CANTIDAD DE AGUA PRESENTE SOBRE LA COLORACIÓN DE LA FLAMA VERDE.

WEBER Y JACOBSON (10) SIMPLICARON EL APARATO DE STHAL E INTRODUCIERON EL GAS DENTRO DE UN MECHERO "COLA DE PESCADO". EL BORO, ENTRE 20 Y 100 μ g, SE DETERMINÓ MIDIENDO LA DURACIÓN DEL COLOR VERDE EN LA FLAMA. MAECK Y COL. (10) DETERMINARON SUBMILIGRAMOS DE BORO COMO TETRAFLUOROBORATO DE TETRABUTILAMONIO, DESPUÉS DE EXTRAERLO DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA CON METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK), PARA FINALMENTE ASPIRAR LA FASE ORGÁNICA DENTRO DE UNA FLAMA DE OXÍGENO-HIDRÓGENO.

YOSHIZAKI (10), QUE ESTABLECIÓ UN MÉTODO DE FOTOMETRÍA DE FLAMA PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGANOBÓRICOS. OBSERVÓ QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEPENDE, NO SÓLO DEL CONTENIDO DE BORO, SINO TAMBIÉN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DEL COMPUESTO INVESTIGADO. ESTE MÉTODO HACE NECESARIA LA COMPLETA DESCOMPOSICIÓN DE LOS COMPUESTOS DE BORO A ÁCIDO BÓRICO ANTES DE MEDIR LA EMISIÓN DEBIDA AL ELEMENTO EN CUESTIÓN. EXISTE UNA GRAN CANTIDAD DE MÉTODOS DE FOTOMETRÍA DE FLAMA PARA DETECTAR BORO, BASADOS EN LA EMISIÓN DEL RADICAL BO_2^- Y LA MAYORÍA DE ELLOS UTILIZAN FLAMAS DE OXIGENO-HIDRÓGENO O DE OXÍGENO-ACETILENO Y OCASIONALMENTE FLAMAS DE AIRE-HIDRÓGENO.

POR OTRO LADO LA DETERMINACIÓN DEL SILICIO CONTENIDO EN SILICATOS NATURALES Y SINTÉTICOS, EN MINERALES, EN METALES FERROSOS Y NO FERROSOS, COMPUESTOS ORGANOSILÍCICOS Y EN OTRAS SUBSTANCIAS QUE LO CONTENGAN ES MUY NECESARIA. LOS COMPUESTOS DE SILICIO SON CONTAMINANTES MUY COMUNES DEL AIRE Y DEL CUERPO HUMANO. LA PROLONGADA INHALACIÓN DE POLVOS QUE CONTENGAN SILICIO LIBRE PUEDE DAR LUGAR A UNA FIBROSIS PULMONAR CONOCIDA COMO SILICOSIS. LA EXPOSICIÓN AL SILICIO OCURRE EN LAS CANTERAS, FUNDICIONES EN LA MANUFACTURA DE PORCELANA Y ALFARERÍA, EN LA FABRICACIÓN DE LADRILLOS REFRACTARIOS, ETC. ADEMÁS, LA SÍLICA SE EMPLEA COMO ADITIVO ALIMENTICIO EN ALIMENTOS Y BEBIDAS DE ANIMALES Y/O PARA EL TRATAMIENTO DE ALIMENTOS PARA EL CONSUMO HUMANO.

A NIVELES INDUSTRIALES LA DETERMINACIÓN DEL SILICIO SE REALIZA POR LOS TEDIOSOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS Y DE TITULACIÓN.

LOS AVANCES HECHOS EN LA INDUSTRIA DE LOS SILICATOS Y EN LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE COMPUESTOS ORGANOSILÍCICOS

AUMENTA LA NECESIDAD DE DISPONER DE MÉTODOS ANALÍTICOS EXACTOS, RÁPIDOS Y SENSIBLES PARA DETERMINAR PEQUEÑAS CANTIDADES DE SILICIO.

SOLAMENTE SE DISPONE DE ALGUNOS MÉTODOS PARA LA DETERMINACIÓN DE SILICIO A NIVEL DE MICROGRAMOS AUNQUE DEJAN ALGO QUE DESEAR. LOS MÁS SENSIBLES SON LOS MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS DE ABSORCIÓN ATÓMICA (9) Y DE FLUORESCENCIA ATÓMICA (9), QUE CONSISTEN EN INTRODUCIR, POR MEDIO DE ATOMIZACIÓN DIRECTA A LA FLAMA, LA MUESTRA EN SOLUCIÓN Y EN EXCITAR EL ÁTOMO DE SILICIO (LÍNEA DE RESONANCIA A 251.6NM) POR MEDIO DE UNA LÁMPARA CON CÁTODO DE VACÍO EN UN TUBO DE DESCARGA SIN ELECTRODO, RESPECTIVAMENTE. EN AMBOS MÉTODOS HAY UNA SERIE DE IONES QUE INTERFIEREN EN LA DETERMINACIÓN. DAGNALL ET AL (9) HAN DETERMINADO SILICIO EN FORMA DE TETRAFLUORURO DE SILICIO, PASÁNDOLO A TRAVÉS DE UNA COLUMNA CROMATOGRÁFICA Y LUEGO INTRODUCIÉNDOLO A LA FLAMA; LA INTENSIDAD DE EMISIÓN SE MIDE A 436 NM.

SI SE INYECTA DIRECTAMENTE UNA SOLUCIÓN DE SILICIO, POR EJEMPLO SILICATO, A LA CAVIDAD MECA NO APARECE NINGUNA EMISIÓN POR LO QUE ES NECESARIO GENERAR EL TETRAFLUORURO DE SILICIO CALENTANDO LA MUESTRA CON UN EXCESO DE FLUORURO EN PRESENCIA DE ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO. EL OBTENIDO DEBE SER PASADO DIRECTAMENTE A LA CAVIDAD MECA COLOCADA EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO. LA VOLATILIZACIÓN ES UNA DE LAS TÉCNICAS MÁS USADAS PARA LA SEPARACIÓN DE LOS IONES QUE INTERFIEREN Y EN ESTE CASO TAMBIÉN SIRVE PARA CONCENTRAR EL SILICIO.

4.2 DETERMINACION DE BORO.

BELCHER ET AL (10), ENCONTRARON QUE AL INYECTAR UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO BÓRICO DENTRO DE UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE E INTRODUCIENDO ÉSTA A UNA FLAMA, APARECE UNA EMISIÓN VERDE, PRINCIPALMENTE EN LA PARTE DE LA FLAMA QUE ESTÁ POR ENCIMA DE ELLA, PROBABLEMENTE DEBIDO A QUE

HAY UNA INSUFICIENCIA DE OXÍGENO EN EL INTERIOR PARA FORMAR MUCHOS RADICALES EXCITADOS DE BO_2^- , QUE SON LA ESPECIE EMISORA. CUANDO SE INTRODUCE² UN FLUJO LENTO DE OXÍGENO A TRAVÉS DE UN ORIFICIO PERFORADO EN UNA PARED DE LA CAVIDAD (FIG. 1.4) LA EMISIÓN SE RESTRINGE AL INTERIOR DE LA MISMA. BAJO ESTAS CONDICIONES, DESPUÉS DE INYECTAR UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO BÓRICO APARECE LA EMISIÓN DE -- BO_2^- DENTRO DE LOS 5 SEGUNDOS POSTERIORES A LA IGNICIÓN DE LA FLAMA Y CONTÍNUA INCREMENTÁNDOSE HASTA QUE SE ENTRELAZA CON LA EMISIÓN DE INCANDESCENCIA DE LA MISMA. (FIG. 4.1). LA EMISIÓN DE BO_2^- DEL BORATO DE SODIO NO PUEDE SER OBSERVADA SATISFACTORIAMENTE PORQUE ESTA INCANDESCENCIA APARECE APRECIABLEMENTE ANTES DE QUE OCURRA LA EMISIÓN DEL BORO (FIG. 4.2), POR ESTA RAZÓN EL BORATO DE SODIO REQUIERE UNA TEMPERATURA ALTA PARA CONSEGUIR SU DESCOMPOSICIÓN. PARA SOLUCIONAR ESTE PROBLEMA ES NECESARIO INTRODUCIR LA MUESTRA DE BORO COMO UN PRODUCTO MÁS VOLÁTIL PARA QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN PUEDA SER MEDIDA DENTRO DE LOS 10 S POSTERIORES A LA INTRODUCCIÓN DE LA CAVIDAD A LA FLAMA. PARA OBTENER ESPECIES MÁS VOLÁTILES SE PUEDE UTILIZAR UN PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN POR DISOLVENTE, EN EL QUE EL BORO ES QUELATADO CON 2-ETILHEXANO-1, 3-DIOL Y EXTRAÍDO CON MIBK DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA (SECCIÓN 4.2.1).

TAMBIÉN EL BORATO DE METILO, PRODUCIDO POR LA REACCIÓN - DE ÁCIDO BÓRICO O UN BORATO METÁLICO CON ÁCIDO SULFÚRICO Y - METANOL, PUEDE SER ACARREADO POR UN FLUJO DE NITRÓGENO A LA - CAVIDAD POR MEDIO DE UN ORIFICIO PERFORADO EN EL FONDO DE ÉSTA, COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 4.2. ESTE SISTEMA TAMBIÉN DA LA EMISIÓN FUERA DE LA CAVIDAD A MENOS QUE SE AGREGUE UN PEQUEÑO FLUJO DE OXÍGENO DIRECTAMENTE AL INTERIOR DE LA MISMA, A TRAVÉS DE UN HOYO COMO SE MUESTRA EN LA FIGURA 4.2. ESTE SISTEMA ES MUY APROPIADO PARA ANALIZAR MILIGRAMOS DE BORATO DE METILO

LA VELOCIDAD DE TRANSFERENCIA DEL BORATO DE METILO A LA CAVIDAD BAJO ESTAS CONDICIONES ES CONSTANTE POR AL MENOS 3 MIN. DE TAL FORMA QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN PERMANECE CONSTANTE SOBRE ESTE PERIODO. EL ESPECTRO DE EMISIÓN DEL BO_2^- OBTENIDO POR ESTE MÉTODO SE MUESTRA EN LA FIGURA 4.3. EL BORO DA EL PICO DE EMISIÓN MÁS INTENSO A 518nm Y ESTE ES USADO EN TODOS LOS EXPERIMENTOS.

4.2.1 EXTRACCION POR DISOLVENTE.

SE USARON LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN ESTABLECIDAS POR PAU, PICKETT Y KOIRTYOMANN (10). EXPERIMENTOS PRELIMINARES MOSTRARON QUE MICROLITROS DEL EXTRACTO ESTÁNDAR, QUE NO CONTIENE BORO, DAN UNA EMISIÓN AZUL EN LA CAVIDAD. PARA EVITAR UNA INTERFERENCIA SIGNIFICATIVA DEBIDA AL DISOLVENTE ES CONVENIENTE EVAPORARLO ANTES DE COLOCAR LA CAVIDAD A LA FLAMA. PARA LOGRAR ESTO, SE DEBE INYECTAR LA MUESTRA EN UNA CAVIDAD CALIENTE. EL EFECTO DE EVAPORACIÓN SE MUESTRA EN LA TABLA 4.1 PARA OBTENER UNA EMISIÓN DE FONDO CONTÍNUA DEBIDA AL DISOLVENTE RELATIVAMENTE BAJA, ÉSTE DEBE SER EVAPORADO DURANTE 2.5min EN UNA CAVIDAD PREVIAMENTE CALENTADA POR 30s BAJO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE LA FLAMA Y DEJÁNDOLA ENFRIAR POR 60s.

LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA, EN PRESENCIA DE OXÍGENO DENTRO DE LA CAVIDAD, SE PUEDE LOGRAR COLOCANDO LA ABERTURA DE LA CAVIDAD 14mm DENTRO DE LA FLAMA, CON RESPECTO A LOS BORDES EXTERIORES DE ELLA (FIG. 4.4), EL CENTRO DE LA CAVIDAD SE COLOCA A 31 mm SOBRE EL MECHERO, AUNQUE LA ALTURA A QUE SEA COLOCADA NO ES MUY CRÍTICA.

CUANDO SE AGREGA AIRE A LA FLAMA SE REDUCE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEL BORO. ES IMPORTANTE CONTROLAR EL FLUJO DE OXÍGENO PORQUE UN EXCESO AUMENTA LA EMISIÓN DE FONDO CONTINUA; LA VELOCIDAD DE FLUJO ÓPTIMA DEL OXÍGENO ES

ES DE 3.3-3.5 l/MIN A UN FLUJO DE NITRÓGENO DE 5.5 l/MIN.

LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN SE PUEDEN OBTENER DE DOS FORMAS: (A) POR LA EXTRACCIÓN DE UNA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE BORO Y LA INYECCIÓN DE DIFERENTES VOLUMENES DEL EXTRACTO (DE 1 A 5 μ l); (B) POR LA EXTRACCIÓN DE UNA SERIE DE SOLUCIONES ESTÁNDAR E INYECTANDO VOLÚMENES FIJOS DE CADA EXTRACTO (5 μ l).

POR AMBOS MÉTODOS SE OBTIENEN GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN LINEALES (CANTIDAD DE BORO CONTRA INTENSIDAD DE EMISIÓN) EN EL INTERVALO DE 5 A 80 ng.

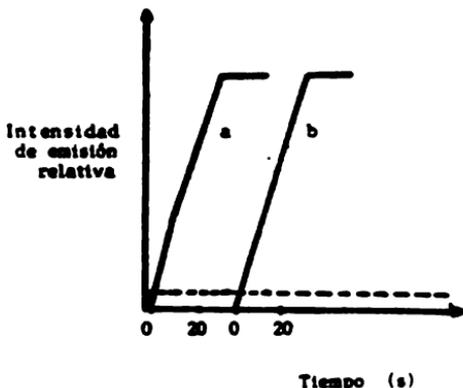


FIG. 4.1 EMISIÓN-TIEMPO DE RESPUESTA PARA: (A) ÁCIDO BÓRICO; (B) BORATO DE SODIO, O (--) UNA CAVIDAD VACÍA BAJO LAS CONDICIONES RECOMENDADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE BORO DESPUÉS DE SU EXTRACCIÓN CON DISOLVENTE.

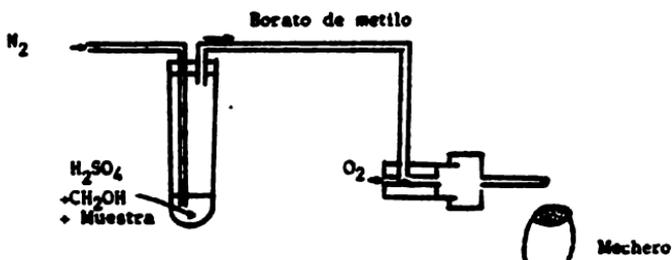


FIG. 4.2. SISTEMA PARA GENERAR BORATO DE METILO Y LLEVARLO A UNA CAVIDAD. EL FRASCO DE REACCIÓN - ES UN PEQUEÑO TUBO DE ANÁLISIS (6 CM DE ALTO).

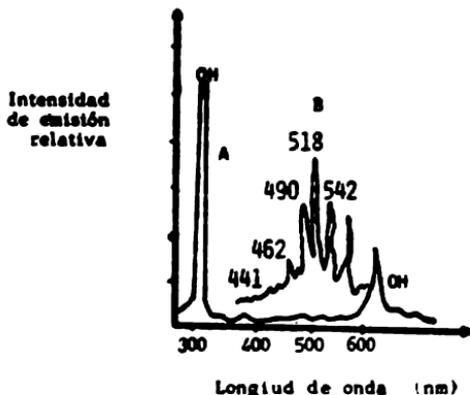


FIG. 4.3 ESPECTRO OBTENIDO: (A) PARA EL BORATO DE METILO, Y (B) PARA LA CAVIDAD EN AUSENCIA DE BORO. VELOCIDAD DE FLUJO, EN L/MIN: $H_2 = 3.4$; $N_2 = 5.5$, y $O_2 = 0.09$. CON UNA ABERTURA DE 0.39MM.

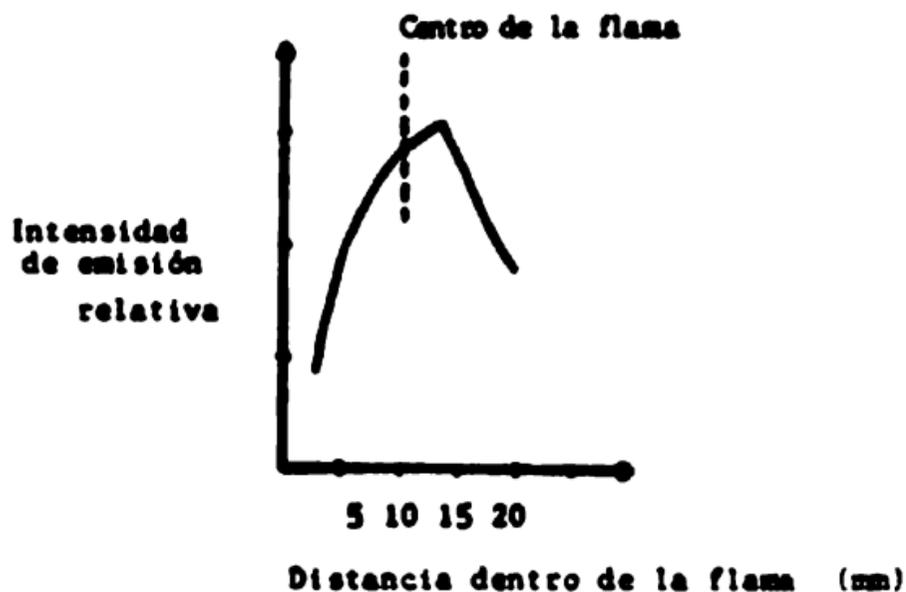


FIG. 4.4 EFECTO DE EL DESPLAZAMIENTO HORIZONTAL DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEL BORO (LA VELOCIDAD DE FLUJO ES IDENTICA A LA DE LA FIG. 4.3)

TABLA 4.I EFECTO DEL TIEMPO DE EVAPORACIÓN SOBRE LA EMISIÓN DE FONDO CONTINUA.

(25 ML DE AGUA + 5 ML DE HCL 6 M EXTRAÍDOS CON 10 ML DE 2-ETIL-HEXANO-1,3-DIOL AL 20% EN MIBK; EXTRACTO DILUIDO A 50 ML CON MIBK; EN CADA EXPERIMENTO SE USARON 5 μ L DEL EXTRACTO).

| Tiempo de calentamiento de la cavidad (s) | Tiempo de enfriamiento. (s) | Tiempo de evaporación (s) | Emisión de fondo continua (mV) |
|---|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 16.0 |
| 30 | 45 | 30 | 6.5 |
| 30 | 60 | 60 | 6.0 |
| 30 | 60 | 120 | 5.0 |
| 30 | 60 | 150 | 3.2 |
| 30 | 60 | 300 | 3.0 |

TABLA 4.II INTENSIDAD DE EMISIÓN (mV) DEL BORO PROVENIENTE DE ÁCIDO BÓRICO Y BORATO DE SODIO DESPUÉS DE SU CONVERSIÓN A BORATO DE METILO.

| 10 μ g de boro como | | 20 μ g de boro como | |
|-------------------------|--------|-------------------------|--------|
| ácido | borato | ácido | borato |
| 4.0 | 4.2 | 8.1 | 8.0 |
| 4.1 | 4.4 | 8.0 | 7.9 |
| 4.0 | 4.1 | 8.3 | 8.2 |

LA FIGURA 4.5 MUESTRA LA GRÁFICA DE EMISIÓN-TIEMPO DE RESPUESTA PARA DIFERENTES VOLÚMENES DEL EXTRACTO QUE TIENEN LA MISMA CONCENTRACIÓN DE BORO; EN LA MISMA FIGURA APARECE LA EMISIÓN PARA VOLÚMENES SIMILARES DE DIFERENTE CONCENTRACIÓN DEL EXTRACTO DEL BLANCO. LA FIGURA 4.6 CONTIENE LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN OBTENIDAS.

CUANDO SE CORREN DIFERENTES VOLÚMENES DEL EXTRACTO SE DEBE RESTAR EL VALOR DEL BLANCO PARA CADA VOLUMEN PARTICULAR; AUNQUE SÓLO ES SIGNIFICATIVO PARA VOLÚMENES MAYORES DE 2 μ L DEL EXTRACTO. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR EN EL INTERVALO DE 5 A 80 NG ES DE APROXIMADAMENTE CUATRO POR CIENTO. BELCHER Y COL. (10) ESTUDIARON EL EFECTO QUE CAUSAN DIFERENTES CATIONES Y ANIONES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE 200 NG DE BORO EN 20 ML DE SOLUCIÓN ACUOSA Y ENCONTRARON QUE 1 NG DE As (III), Sb (III), Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{+2} , Na^{+} , Ca^{2+} , Cl^{-} , NO_3^{-} Y PO_4^{-3} NO INTERFIEREN. ADEMÁS, ENCONTRARON QUE ÚNICAMENTE 100 μ G DE FLUORURO INTERFIEREN SUPRIMIENDO LA EXTRACCIÓN, APROXIMADAMENTE EN UN 10%, PUESTO QUE 50 μ G DE FLUORURO NO TIENEN NINGÚN EFECTO.

4.2.2 VOLATILIZACIÓN.

STHAL (10) RECOMIENDA EL USO DE UNA MEZCLA DE METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO (5+1) PARA LA PREPARACIÓN DEL BORATO DE METILO. A UNA TEMPERATURA MENOR DE 60°C. PARA LAS DETERMINACIONES REALIZADAS EN ESTE TRABAJO SE USÓ UNA TEMPERATURA DE 40°C. SE DEBE EVAPORAR TODA EL AGUA PRESENTE PARA EVITAR QUE DISMINUYA LA CANTIDAD DE BORATO DE METILO PRODUCIDA. EL EFECTO DE LOS GASES DE LA FLAMA Y DE LA POSICIÓN DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE BO_2^{-} PARA EL BORATO DE METILO

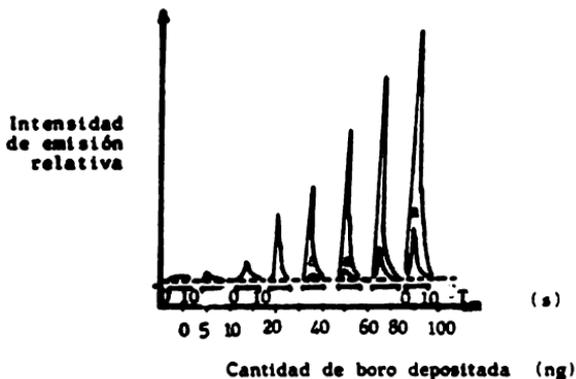


FIG. 4.5 EMISIÓN-TIEMPO DE RESPUESTA DE VARIOS VOLUMENES DE UN EXTRACTO CONTENIENDO $20\mu\text{g}$ DE BORO POR ML. LOS PICOS MÁS PEQUEÑOS (A) SON PARA EL MISMO VOLUMEN DE UN EXTRACTO DEL BLANCO.

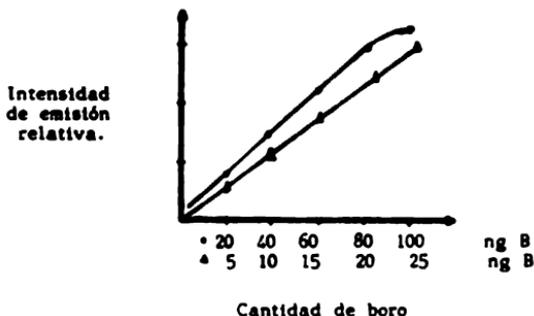


FIG. 4.6 GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA EL BORO POR EL MÉTODO DE EXTRACCIÓN (•) Y POR EL MÉTODO DE VOLATILIZACIÓN (▲),

ES SIMILAR A LA OBTENIDA POR EL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN POR DISOLVENTE, POR LO QUE LAS CONDICIONES DE EXTRACCIÓN SON LAS MISMAS. SE ENCONTRÓ QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE CANTIDADES IGUALES DE BORO COMO ÁCIDO BÓRICO Y BORATO DE SODIO ES LA MISMA CUANDO SE USA ESTE PROCEDIMIENTO (TABLA 4.II).

CUANDO NO SE CONSIGUE UNA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA DENTRO DE LOS DOS PRIMEROS MINUTOS ES NECESARIO DEJAR LA CAVIDAD EN LA FLAMA POR UN TIEMPO MAYOR. EN ESTOS CASOS ES CONVENIENTE UTILIZAR UNA CAVIDAD DE BRONCE PORQUE TIENE UNA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA MAYOR QUE UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE; PUESTO QUE LA CAVIDAD NO ALCANZA TEMPERATURAS TAN ALTAS NO APARECE NINGUNA INCANDESCENCIA QUE INTERFIERA CON LA EMISIÓN DE BORO. SIN EMBARGO, HAY UNA EMISIÓN DE FONDO CONTÍNUA DEBIDA A LA PRESENCIA DE METANOL. ES NECESARIO AJUSTAR EL FLUJO DE NITRÓGENO A TRAVÉS DE LA CAVIDAD DE MANERA QUE EL PASO DEL BORATO DE METILO SEA RAZONABLEMENTE RÁPIDO, PERO EVITANDO UN ACARREO EXCESIVO DE METANOL. CON EL PROCEDIMIENTO DE VOLATILIZACIÓN SE OBTIENE UNA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN LINEAL (FIG. 4.6) EN EL RANGO DE 2 A 30 μg DE BORO CON UNA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE APROXIMADAMENTE 3%. EN LA FIGURA 4.7 SE OBSERVA LAS CURVAS TÍPICAS DE EMISIÓN.

TAMBIÉN SE INVESTIGÓ EL EFECTO CAUSADO POR DIFERENTES ANIONES Y CATIONES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE 10 μg DE BORO EN ESTAS CONDICIONES Y SE ENCONTRÓ QUE 100 μg DE Ga^{3+} , Ba^{2+} , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} Y F^- NO INTERFIEREN.

4.2.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

4.2.3.1 PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION CON DISOLVENTE.

LOS REACTIVOS Y LAS CONDICIONES OPTIMAS DE LA FLAMA SON LAS REPORTADAS BELCHER ET AL (10).

PROCEDIMIENTO. EN UN EMBUDO DE SEPARACIÓN SE COLOCA UN VOLUMEN APROPIADO DE LA SOLUCIÓN DE PRUEBA (ENTRE 10 Y 100 ML) QUE CONTENGA NO MENOS $10\mu\text{g}$ DE BORO, SEGUIDO POR 5 ML DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 6 M POR CADA 25 ML DE SOLUCIÓN DE PRUEBA. EXTRAER DOS VECES CON 5 ML. DE UNA SOLUCIÓN AL 10 POR CIENTO DE 2-ETILHEXANO-1,3-DIOL EN MIBK Y COMBINAR LOS EXTRACTOS EN UN FRASCO VOLUMÉTRICO DE 10 ML. SI ES NECESARIO SE PUEDE AGREGAR MIBK PARA COMPLETAR EL VOLUMEN. DETERMINAR EL BORO COMO SE DESCRIBE ANTERIORMENTE.

CALIBRACIÓN CON UNA SOLUCIÓN ESTANDAR. MEZCLAR 25 ML DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA QUE CONTENGA $200\mu\text{g}$ DE BORO COMO ÁCIDO BÓRICO Y 5 ML DE HCL 6 M. EXTRAER COMO SE DESCRIBE ANTERIORMENTE. PREPARAR UN EXTRACTO DEL BLANCO BAJO LAS MISMAS CONDICIONES. MANTENER LA CAVIDAD EN LA FLAMA POR 30 S Y DESPUÉS DEJAR QUE SE ENFRIE EN UN FLUJO DE NITRÓGENO POR 60 S ANTES DE INYECTAR UNA ALICUOTA DEL EXTRACTO ($0.25\text{-}5\mu\text{L}$). DEJAR QUE EL DISOLVENTE SE EVAPORE POR APROXIMADAMENTE 2.5 MIN. COLOCAR LA CAVIDAD EN LA FLAMA Y REGISTRAR LA INTENSIDAD MÁXIMA O LA INTENSIDAD DE EMISIÓN INTEGRADA A 518 NM. SACAR LA CAVIDAD Y DEJAR ENFRIAR. REPETIR EL PROCEDIMIENTO PARA CADA ALICUOTA DEL EXTRACTO ESTÁNDAR. EFECTUAR EL MISMO PROCEDIMIENTO INYECTANDO IDÉNTICOS VOLUMENES DEL EXTRACTO DEL BLANCO Y RESTAR LA MEDIDA DE INTENSIDAD DE EMISIÓN DE AQUELLA OBTENIDA PARA LOS EXTRACTOS DE BORATO. TRAZAR UNA GRÁFICA DE LA CANTIDAD DE BORO CONTRA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN CORREGIDA.

CALIBRACIÓN CON UNA SERIE DE SOLUCIONES PATRON.

PREPARAR LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR QUE CONTENGAN 0.10, 20, 40, 50, 80 Y 100 μ g DE BORO COMO ÁCIDO BÓRICO EN 25 ML DE SOLUCIÓN ACUOSA. AGREGAR 5 ML DE HCL 6 M A CADA SOLUCIÓN. SEGUIR EL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN RESEÑADO ANTERIORMENTE. INYECTAR CADA VEZ, USANDO LA SECUENCIA DE ENFRÍAMIENTO Y CALENTAMIENTO SEÑALADA ANTERIORMENTE, 5 μ L DE CADA EXTRACTO Y MEDIR EL PICO O LA INTENSIDAD DE EMISIÓN INTEGRADA A 518 NM. RESTAR LA EMISIÓN DEL BLANCO ANTES DE CONSTRUIR LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN.

4.2.3.2 DETERMINACIÓN DE BORO POR CONVERSIÓN A BORATO DE METILO.

LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL NITRÓGENO EN EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN SE AJUSTA PARA DAR UNA EMISIÓN DE FONDO CONTINUA MÁXIMA DE 4.5 mV PARA METANOL Y OXÍGENO. ESTO SE COMPARA CON UN PICO DE 2.4 mV PRODUCIDO POR 10 μ g DE BORO.

AL FRASCO DE REACCIÓN SE AÑEHA UN VOLUMEN APROPIADO, POR EJEMPLO 1.5 ML, DE LA SOLUCIÓN DE PRUEBA QUE CONTENGA DE 2 A 30 μ g DE BORO.

EVAPORAR A SEQUEDAD EN UNA ESTUFA A MENOS DE 150°C Y AGREGAR 2.5 ML DE UNA MEZCLA METILANTE (PREPARADA ANTES DE SER USADA CON METANOL Y ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO, 5 μ L). CONECTAR EL TUBO AL SISTEMA DE FLUJO DE NITRÓGENO; ENCENDER LA FLAMA Y CALENTAR EL FRASCO DE REACCIÓN EN UN BAÑO DE AGUA A 40°C HASTA QUE LA EMISIÓN DE BORO ALCANCE SU MÁXIMA INTENSIDAD Y EMPIECE A DISMINUIR (APROXIMADAMENTE A LOS DOS MINUTOS).

EL TIEMPO REQUERIDO PARA EL COMPLETO DESARROLLO DEL BORATO DE METILO BAJO ESTAS CONDICIONES ES DE APROXIMADAMENTE 8 MIN (FIG. 4.7).

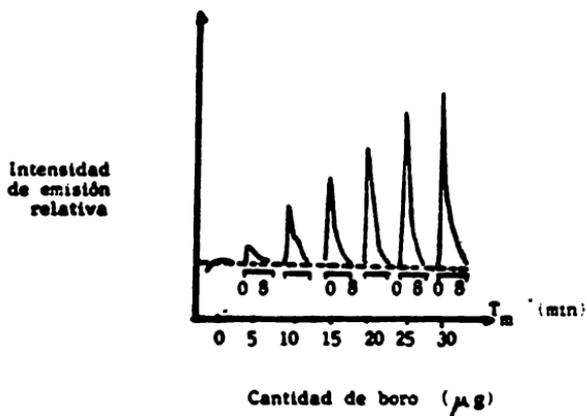


FIG. 4.7 EMISIÓN-TIEMPO DE RESPUESTA DE VARIAS CANTIDADES DE BORO POR EL PROCEDIMIENTO DE VOLATILIZACIÓN. EL EJE DEL TIEMPO REPRESENTA EL TIEMPO DESDE EL INICIO DEL CALENTAMIENTO DEL TUBO DE REACCIÓN. LA CANTIDAD DE BORO DETERMINADA ES LA QUE SE COLOCÓ INICIALMENTE EN EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN.

4.3 DETERMINACION DEL SILICIO.

4.3.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES.

EL APARATO, LOS REACTIVOS Y LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES SON LOS REPORTADOS POR BURGUERA. (9).

4.3.1.1. SISTEMA DE VOLATILIZACION.

EL GAS PUEDE OBTENERSE POR LA ACCIÓN DEL FLUORURO SOBRE SILICIO O SOBRE CIERTAS MATERIAS QUE LO CONTENGAN (9).

EN LA FIGURA 4.8 SE OBSERVA EL DIAGRAMA DEL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN EMPLEADO PARA OBTENER EL TETRAFLUORURO DE SILICIO. EL GENERADOR CONSISTE DE UN TUBO DE REACCIÓN DE TEFLÓN (10 CM DE LARGO X 10 CM DE DIAM. INTERIOR) COLOCADO EN UN BAÑO DE ACEITE PARA MANTENER UNA TEMPERATURA CONSTANTE. EN LA BOCA DEL TUBO SE COLOCA UN TAPÓN DE POLIETILENO TRIHORADADO; POR UNO DE LOS HOYOS SE INYECTA EL ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO, POR OTRO PASA EL GAS DE ARRASTRE (NITRÓGENO) Y POR EL ÚLTIMO SALEN LOS GASES RUMBO A LA CAVIDAD.

SE COLOCAN 0.2 ML DE UNA MEZCLA DE SILICATO Y FLUORURO EN EL GENERADOR Y LUEGO SE AGREGAN 0.8 ML DE ÁCIDO CLORHÍDRICO CONCENTRADO A TRAVÉS DEL HOYO ADECUADO. DESPUÉS SE COLOCA EL GENERADOR EN UN BAÑO DE ACEITE A 135°C. LOS PRODUCTOS VOLÁTILES FORMADOS DURANTE EL CALENTAMIENTO (35 s) SE LLEVAN A LA CAVIDAD POR MEDIO DE UN FLUJO DE NITRÓGENO SECO. ANTES DE INTRODUCIR EL NITRÓGENO AL TUBO GENERADOR SE HACE PASAR A TRAVÉS DE UN TUBO DE SECADO

DE 10CM EMPACADO CON DRIERITA. LA RECUPERACIÓN CUANTITATIVA DEL TETRAFLUORURO DE SILICIO VOLATILIZADO SE COMPLICA DEBIDO A SU FUERTE AFINIDAD POR EL AGUA. POR LO TANTO, LA CONSTRUCCIÓN Y USO DEL SISTEMA DE VAPORIZACIÓN DEBE SER TAL QUE EL SiF_4 PUEDE SER TRANSFERIDO A LA CAVIDAD SÓLO CON ALGO DE VAPORES DE ÁCIDO CLORHÍDRICO Y SULFÚRICO SIN ABSORBER ALGÓN CONDENSADO ACUOSO. PARA LOGRAR ESTE OBJETIVO EL TUBO DE TEFLÓN QUE CONECTA EL GENERADOR CON LA CAVIDAD DEBE SER CUBIERTO CON UNA RESISTENCIA VARIABLE VARIAC.

LA TEMPERATURA DEBE SER MANTENIDA ARRIBA DE LOS 100°C PARA EVITAR CONDENSADOS. DESPUÉS DE PASAR EL TUBO DE CALENTAMIENTO, EL TETRAFLUORURO DE SILICIO GENERADO Y LOS VAPORES DE ÁCIDO ATRAVIEZAN UNA TRAMPA DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 98% (10 ML) A TEMPERATURA AMBIENTE, PARA QUE SE ABSORBA EL AGUA Y LOS VAPORES. FINALMENTE, EL TETRAFLUORURO DE SILICIO SE INTRODUCE A LA CAVIDAD.

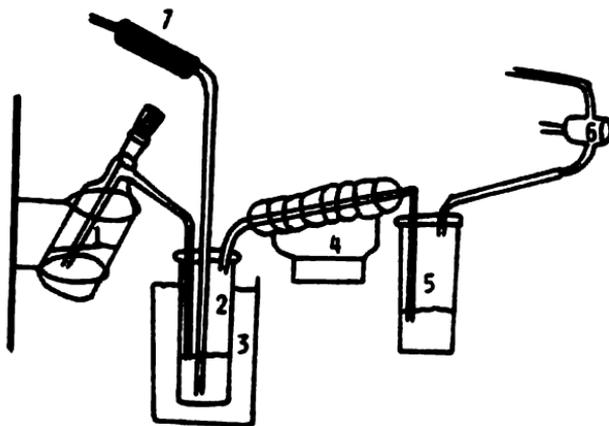


FIG. 4.8 SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN PARA EL SILICIO.
 1. RESERVA DE H_2SO_4 ; 2. TUBO GENERADOR CONTIENIENDO LA MUESTRA; 3. BAÑO DE ACEITE; 4. RESISTENCIA; 5. -- TRAMPA DE H_2SO_4 ; 6. CAVIDAD DE ALUMINIO, Y 7. TUBO DE SECADO.

4.3.1.2 CONDICIONES OPTIMAS DE REACCION.

LAS CONDICIONES NECESARIAS PARA LOGRAR LA COMPLETA EVOLUCIÓN DEL COMPUESTO DE TETRAFLUORURO DE SILICIO, EN EL MENOR TIEMPO POSIBLE SON:

A) DISOLVER EL SILICIO Y EL FLUORURO EN UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO 1 N O EN UNA DE CLORURO DE SODIO, 2.0 MG/ML (TABLA 4.III):

B) AGREGAR UNA CANTIDAD GRANDE DE FLUORURO PARA LOGRAR LA FORMACIÓN COMPLETA DEL COMPUESTO DE TETRAFLUORURO DE SILICIO

(FIG. 4.14);

C) EL TIEMPO NECESARIO PARA COMPLETAR LA REACCIÓN DEPENDE DE LA TEMPERATURA DEL BAÑO DE ACEITE; SE RECOMIENDA EL USO DE UNA TEMPERATURA DE 135°C CONSTANTE PARA OBTENER UN TIEMPO DE REACCIÓN DE 35 S EN TODAS LAS DETERMINACIONES QUE SE EFECTUEN;

D) PARA DETERMINAR DE 10 A 100_{µg} DE SILICIO ES SUFICIENTE AGREGAR 0.8 ML DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 98% AL TUBO DE REACCIÓN PARA OBTENER LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA;

TABLA 4.III EFECTO DE LA CANTIDAD DE CLORURO SOBRE LA RESPUESTA DEL BLANCO.

| Cantidad de cloruro (mg) | 0.5 | 0.8 | 1.0 | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Respuesta del blanco sobre la emisión de fondo continua de la flama. (mV) | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.5 | 7.0 |

E) ES NECESARIO CAMBIAR LA TRAMPA DE ÁCIDO SULFÚRICO CADA DIEZ DETERMINACIONES PARA EVITAR CUALQUIER CONTAMINACIÓN;

F) PUESTO QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEPENDE DE LA TEMPERATURA DE LA FLAMA, Y QUE LA CAVIDAD DE ALUMINIO SE DEFORMA A ALTAS TEMPERATURAS, ES NECESARIO UTILIZAR UNA MEZCLA DE GASES APROPIADA PARA LA FLAMA; BURGUERA (9) RECOMIENDA EL USO DE LA SIGUIENTE COMBINACIÓN: 4.7 l/min DE NITRÓGENO Y 1.2 l/min DE HIDRÓGENO PARA OBTENER LOS MEJORES RESULTADOS (TABLA 4.V);

g) CUANDO LA TEMPERATURA DE LA CAVIDAD AUMENTA, LA INTENSIDAD DE EMISIÓN ES MAYOR, POR LO QUE HAY QUE MANTENER LAS MISMAS CONDICIONES DE CALENTAMIENTO PARA TODAS LAS DETERMINACIONES; SE RECOMIENDA ENCENDER LA FLAMA POR 35 s Y DEPUÉS APAGARLA PARA ENFRIAR LA CAVIDAD POR 60 s;

h) LA VELOCIDAD DE FLUJO ÓPTIMA PARA EL OXÍGENO QUE SE INTRODUCE A LA CAVIDAD ES DE 80 ML/MIN;

i) LA VELOCIDAD DE FLUJO ÓPTIMA PARA EL NITRÓGENO UTILIZADO COMO GAS DE ARRASTRE ES DE 140 ML/MIN PARA CANTIDADES PEQUEÑAS DE SILICIO Y DE 100 ML/MIN PARA CANTIDADES MAYORES.

4.3.1.3 TIPO DE CAVIDAD EMPLEADA.

PUESTO QUE LA EVOLUCIÓN DEL TETRAFLUORURO DE SILICIO TIENE LUGAR A TEMPERATURAS ALTAS, TAMBIÉN SE FORMAN VAPORES DE ÁCIDO SULFÚRICO. CUANDO LA MEZCLA DE GASES ES PASADA A UNA CAVIDAD MECA NORMAL, APARECE LA EMISIÓN AZUL DEBIDA AL S_2 QUE INTERFIERE EN LA DETERMINACIÓN DEL SILICIO; ESTO HACE NECESARIO EL USO DE UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE MODIFICADA QUE PERMITA LA ENTRADA DE OXÍGENO (OXICAVIDAD, FIG. 4.9A) (9, 10, 22). ESTA CAVIDAD TIENE DOS PERFORACIONES PRACTICADAS EN LADOS OPUESTOS, SIRVIENDO UNA PARA INTRODUCIR EL OXÍGENO Y LA OTRA ESTÁ CONECTADA AL TUBO DE VAPORIZACIÓN.

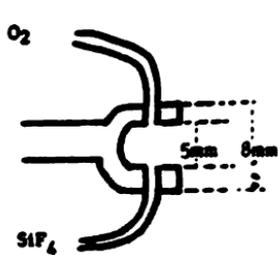
CUANDO SE USA EL BAÑO DE ACEITE A $135^{\circ}C$ Y SE DEJA EL NITRÓGENO DURANTE EL PERIODO DE CALENTAMIENTO, SE OBTIENE UNA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE COLOR VERDE EN LA CAVIDAD DESPUÉS DE 30 s Y QUE CONTINUA HASTA QUE LA INTENSIDAD CORRESPONDE SOLO A LA FLAMA (FIG. 4.10A). SE PIENSA QUE LA EMISIÓN APARECE PORQUE LOS VAPORES DE H_2SO_4 REACCIONAN

CON EL MATERIAL DE LA SOLDADURA, QUE CONTIENE COBRE, Y QUE POR LO TANTO SE DETECTA LA EMISIÓN DEL CuO . POR ESTO, SI SE PREPARA LA SOLUCIÓN DE SILICIO Y FLUORURO EN ÁCIDO CLORHÍDRICO, COMO SE DESCRIBE EN LA SECCIÓN DE REACTIVOS, SE OBTIENEN DOS PICOS. EL PRIMERO SE DEBE A LA EMISIÓN AZUL DEL SiO , SEGUIDO POR LA EMISIÓN VERDE DEL CuO (O CuCl , FIG. 4.10b); EN ESTE CASO LOS DOS PICOS NO DEBEN SER DEFINIDOS POR EL DETECTOR MECA. LA FIGURA 4.10c MUESTRA QUE UNA CAVIDAD DE ALUMINIO (FIG. 4.9c) NO ES AFECTADA POR LOS VAPORES ÁCIDOS Y QUE SÓLO DA UN PICO.

4.3.1.4 ESPECTRO DE EMISION.

EN LA FIGURA 4.11 SE ENCUENTRAN LOS ESPECTROS DE EMISIÓN DE UNA SOLUCIÓN BLANCO Y DE UNA DE ÓXIDO DE SILICIO, OBTENIDOS ENTRE 280 Y 700 NM. EL ESPECTRO DE EMISIÓN DEL BLANCO FUE OBTENIDO DE 0.5 ML DE UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE 2MG DE FLUORURO EN ÁCIDO CLORHÍDRICO (FIG. 4.11a). PARA OBTENER EL ESPECTRO DE EMISIÓN DEL SILICIO SE INTRODUJO AL GENERADOR 0.5 ML DE UNA SOLUCIÓN ACIDIFICADA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO 1 N CONTENIENDO 0.5 MG DE SILICIO Y 2 MG DE FLUORURO, DESPUÉS SE INYECTÓ 1.0 ML DE H_2SO_4 AL 98% CON UN FLUJO DE NITRÓGENO, COMO GAS DE ARRASTRE, DE 60ML/MIN PARA OBTENER UNA EMISIÓN CONSTANTE POR AL MENOS DOS MINUTOS (FIG. 4.11b). TAMBIÉN SE REGISTRÓ LA LONGITUD DE ONDA MÁXIMA PARA 20 μg DE SILICIO EN EL RANGO DE 400 A 600NM, MIDIENDOLA A INTERVALOS DE 5NM (FIG. 4.11c).

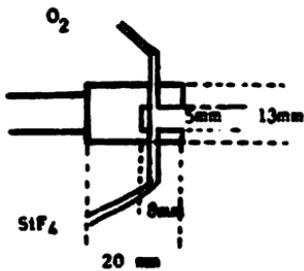
EN LA FIGURA 4.12 SE ENCUENTRA EL ESPECTRO OBTENIDO PARA EL TETRAFLUORURO DE SILICIO TOMANDO ENTRE 250 Y 700 NM Y QUE FUE REPORTADO POR DAGNALL ET AL (9).



a. Sección cruzada



b. Vista de frente.



a. Sección cruzada

d. Vista de frente
id. a 4.9b

FIG. 4.9 TIPOS DE CAVIDAD EMPLEADOS:
(A) Y (B) DE ACERO INOXIDABLE; (C) Y
(D) DE ALUMINIO.

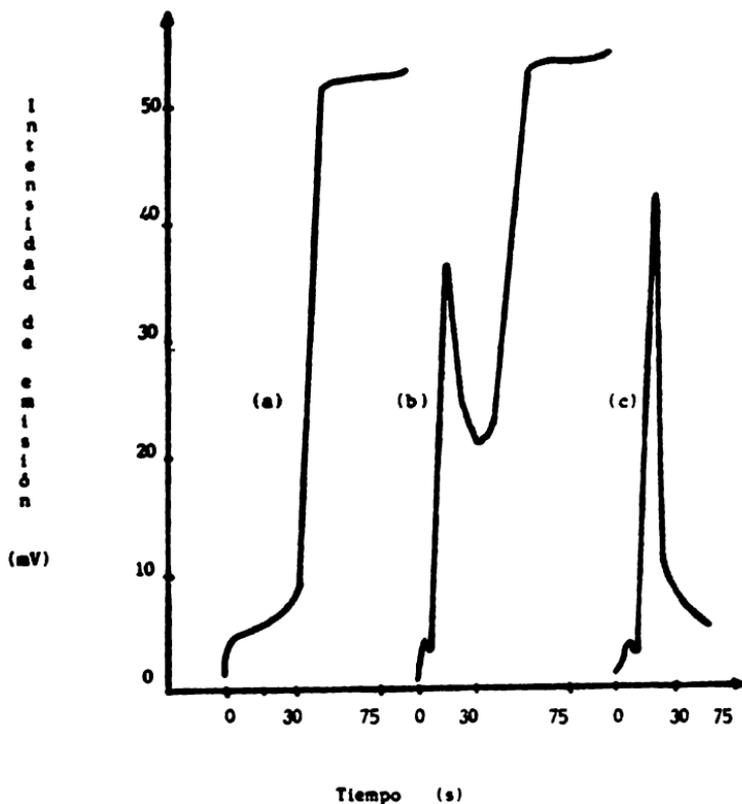


FIG. 4.10 RESPUESTAS DE EMISIÓN OBTENIDAS UTILIZANDO: (A) UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE, SOLUCIONES NEUTRAS; (B) CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE, SOLUCIONES ÁCIDAS; (C) CAVIDAD DE ALUMINIO, SOLUCIONES ÁCIDAS; PARA LA DETERMINACIÓN DE $5\mu\text{s}$ DE Si, $\lambda = 436\text{nm}$, SIN LA TRAMPA DE ÁCIDO SULFÚRICO.

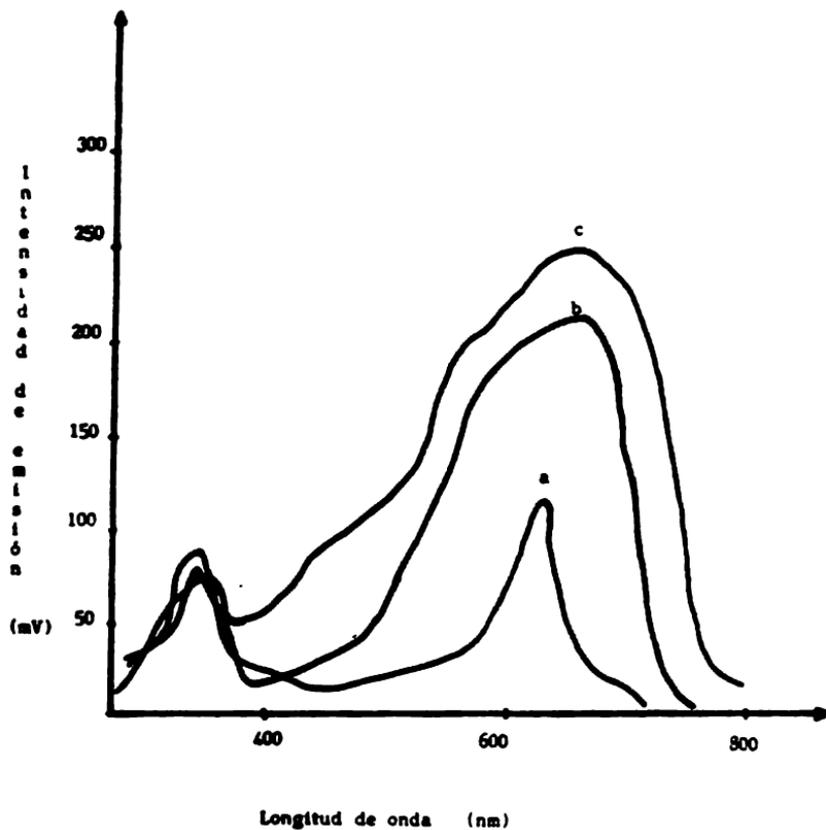


FIG. 4.11 ESPECTROS DE EMISIÓN OBTENIDOS DE: (A) UNA SOLUCIÓN DEL BLANCO; (B) Y (C) SOLUCIONES DE TETRAFLUORURO DE SILICIO (DIFERENTES CONCENTRACIONES).

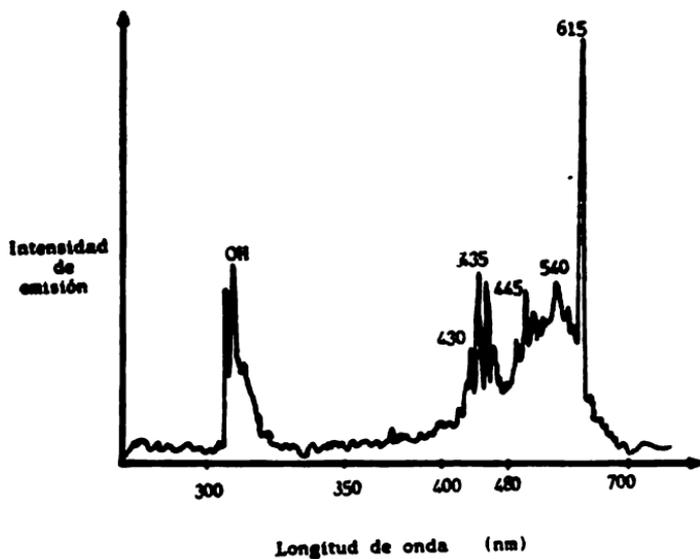


FIG. 4.12 EMISIÓN DEL SILICIO EN UNA FLAMA CON TEMPERATURA BAJA.

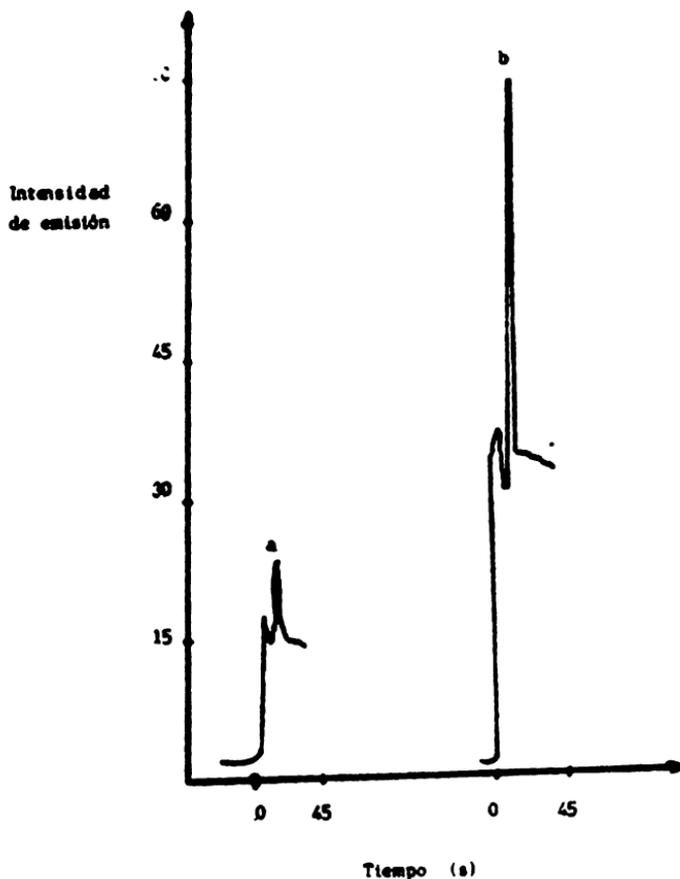


FIG. 4.13 DOS DIFERENTES RESPUESTAS DE EMISIÓN PARA 40 μ s DE SILICIO A: (A) 436nm. Y (B) A -- 540nm.

EN LA FIGURA 4.13 APARECEN LAS RESPUESTAS DE EMISIÓN PARA $40\mu\text{g}$ DE SILICIO A 436 Y 540 NM. LA SENSIBILIDAD SE INCREMENTA AL DOBLE CUANDO LAS MEDIDAS SE EFECTUAN A 540 NM CON UNA BANDA DE PASO DE 1.50 NM, AUNQUE CUALQUIER LONGITUD DE ONDA ENTRE 540 Y 660 NM PUEDEN SER EMPLEADAS.

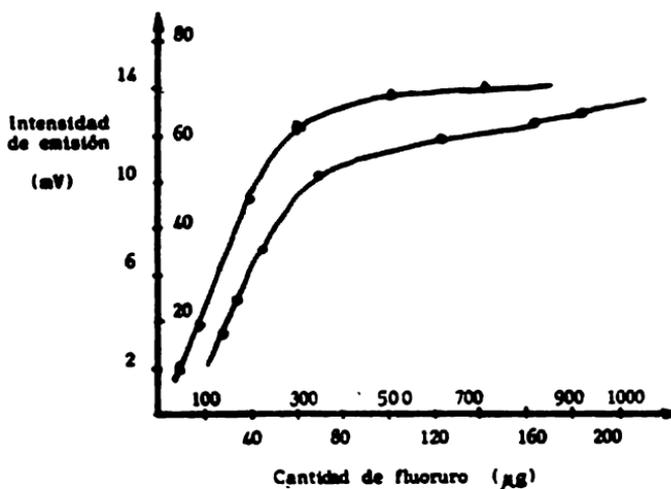


FIG. 4.14 CANTIDAD ÓPTIMA DE FLUORURO NECESARIA PARA LA DETERMINACIÓN DE: ▲ $20\mu\text{g}$ DE SILICIO, Y ● $100\mu\text{g}$ DE SILICIO.

4.3.1.5 PROCEDIMIENTO GENERAL.

PARA CADA EXPERIMENTO SE TRANSFIEREN 0.2 ML DE UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE SILICIO ($0.5\text{-}500\mu\text{g}$), FLUORURO ($200\mu\text{g}$ A 2 MG) Y CLORURO DE SODIO (2.0 MG/ML), AL TUBO DE

REACCIÓN. DESPUÉS SE INYECTA 0.8 ML DE ÁCIDO SULFÚRICO AL 98% Y SE COLOCA EN UN BAÑO DE ACEITE PREVIAMENTE CALENTADO A 135°C. DESPUÉS DE 35 s DE CALENTAMIENTO SE HACE PASAR EL NITRÓGENO PARA ARRASTRAR A LA CAVIDAD EL TETRAFLUORURO DE SILICIO FORMADO. LA INTENSIDAD DE EMISIÓN SE REGISTRA A 540 NM POR UN PERÍODO DE 20 s. LA COMPOSICIÓN DE LA FLAMA USADA ES DE 1.2 l/min DE HIDRÓGENO Y 4.7 l/min DE NITRÓGENO; LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL NITRÓGENO USADO COMO GAS DE ARRASTRE ES DE 100-140 ml/min Y LA DEL OXÍGENO INTRODUCIDO A LA CAVIDAD ES DE 80 ml/min. ANTES DE CADA DETERMINACIÓN LA FLAMA SE ENCIENDE 35 s Y DESPUÉS SE APAGA. LA CAVIDAD SE ENFRÍA POR 60 s. EN CADA DETERMINACIÓN SE ENCIENDE LA FLAMA 15 s ANTES DE QUE EL NITRÓGENO DE ARRASTRE LLEVE LOS GASES A LA CAVIDAD. A LA INTENSIDAD DE EMISIÓN OBTENIDA SE DEBE RESTAR LA INTENSIDAD DE EMISIÓN QUE CORRESPONDE AL BLANCO.

4.3.1.6 PREPARACION DE LA GRAFICA DE CALIBRACION.

PARA OBTENER LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN DEL SILICIO SE PREPARA UNA SERIE DE SOLUCIONES ESTÁNDAR CON UNA CONCENTRACIÓN DE 0, 100, 200, 300, 400, Y 500 $\mu\text{g/ml}$ DEL ELEMENTO. SE TRANSFIEREN DIFERENTES VOLUMENES (0, 5, 10, 15, 20 Y 25 ml) DE UNA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE SILICATO DE SODIO, CON 1 000 $\mu\text{g/ml}$ DE SILICIO, A MATRACES VOLUMÉTRICOS DE POLIETILENO. A CADA MATRAZ SE AGREGAN 5ml DE UNA SOLUCIÓN DE FLUORURO DE SODIO QUE CONTENGAN 10 mg/ml DE FLUORURO Y 5ml DE UNA SOLUCIÓN NEUTRA DE CLORURO DE SODIO DE 100 $\mu\text{g/l}$ DE CLORURO. LA CONCENTRACIÓN FINAL DE FLUORURO Y CLORURO DEBE SER DE 500 $\mu\text{g/ml}$ Y 10mg/ml, RESPECTIVAMENTE. EN CADA MATRAZ VOLUMÉTRICO. LA SOLUCIÓN SE DILUYE A VOLUMEN CON AGUA BIDESTILADA.

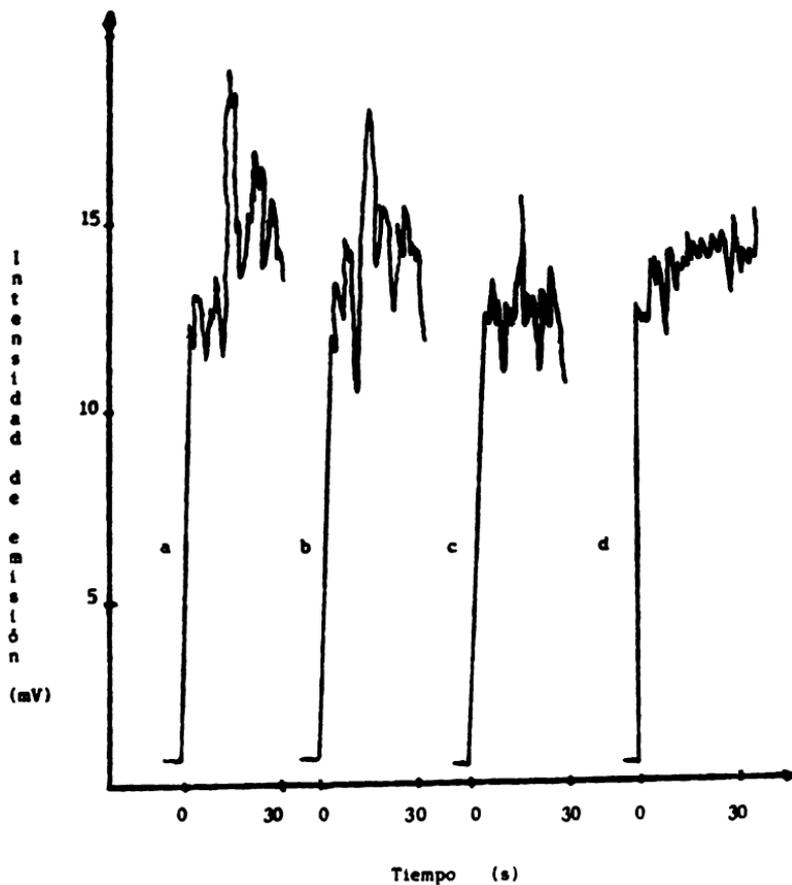


FIG. 4.15 LÍMITES DE DETECCIÓN PARA EL SILICIO. (A) $1\mu\text{g}$; (B) $0.5\mu\text{g}$; (C) $0.25\mu\text{g}$. LA COMPOSICIÓN DE LA FLAMA ES DE $\text{H}_2 = 4.7 \text{ l/min}$; $\text{H}_2 = 1.2 \text{ l/min}$; O_2 EN LA CAVIDAD = 80 ml/min ; GASES DE ARRASTRE = 140 ml/min . ABERTURA DE ENTRADA = 0.5 ; SALIDA DE GRABADO = 20mV .

PARA CADA DETERMINACIÓN SE TRANSFIEREN 0.2 ML DE SOLUCIÓN AL TUBO DE REACCIÓN Y SE EFECTÚA EL MISMO PROCEDIMIENTO INDICADO EN LA SECCIÓN 4.3.1.7.

SE MIDE LA ALTURA DE PICO MÁXIMA PARA CADA CONCENTRACIÓN DE SILICIO Y SE TRAZA LA GRÁFICA CORRESPONDIENTE (INTENSIDAD MÁXIMA CONTRA CANTIDAD DE SILICIO). SE RESTA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN QUE CORRESPONDE AL BLANCO A CADA MEDIDA OBTENIDA ANTES DE CONSTRUIR LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN.

SI SE QUIERE OBTENER UN RANGO DE TRABAJO MÁS PEQUEÑO SE PUEDEN PREPARAR SOLUCIONES ESTÁNDAR DE MENOR CONCENTRACIÓN, 0 A $30 \mu\text{g}/\text{ML}$, Y SE REALIZAN LAS MEDIDAS EN FORMA IDENTICA A LA RESEÑADA EN EL PARRAFO ANTERIOR.

LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR REPORTADA (9) PARA 7 DETERMINACIONES USANDO 0.2 ML DE SOLUCIÓN CONTIENDO $20 \mu\text{g}$ DE SILICIO ES DE 2.3 %. EL LÍMITE DE DETECCIÓN, CONSIDERADO COMO LA CANTIDAD ABSOLUTA DE SILICIO REQUERIDA PARA DAR UN VALOR DE DOS A LA RAZÓN SEÑAL-RUIDO, ES DE $0.5 \mu\text{g}$ DE SILICIO EN 0.2 ML DE SOLUCIÓN (FIG. 4.16).

4.3.1.7 INTERFERENCIAS.

SE PROBARON (9) VARIOS CATIONES Y ANIONES PARA VER SI INTERFERÍAN EN LA DETERMINACIÓN DE $20 \mu\text{g}$ DE SILICIO.

SE REGISTRÓ LA INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA $20 \mu\text{g}$ DE SILICIO EN 0.2 ML DE SOLUCIÓN ANTES Y DESPUÉS DE REGISTRAR LA INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA $20 \mu\text{g}$ DE SILICIO MÁS EL ION QUE FUE INVESTIGADO (EN CONCENTRACIÓN DE 10 A 1 000 μg). EN CADA CASO SE AGREGÓ UNA SOLUCIÓN QUE CONTENÍA 1 000 μg DEL ION EN CUESTIÓN EN AUSENCIA DE SILICIO PARA

OBTENER LA EMISIÓN RESULTANTE. EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS NO APARECE EMISIÓN ALGUNA EN ESTAS CONDICIONES, EXCEPTO EL ARSÉNICO Y EL AMONÍACO QUE PRODUCEN UNA FUERTE INTERFERENCIA POSITIVA.

LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR, EN 7 DETERMINACIONES, PARA $20 \mu\text{g}$ DE SILICIO FUE DE 2.5 %. UNA INTERFERENCIA FUE DEFINIDA COMO SIGNIFICATIVA SI LA SEÑAL DE SILICIO ES DIFERENTE POR MÁS DEL DOBLE DE LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR (9), POR EJEMPLO 5 %, OBTENIDA PARA UNA SOLUCIÓN DE SILICIO SIN EL IÓN INTERFERENTE. LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE ENCUENTRAN EN LA TABLA 4.VI. EL HIDRÓGENO, NITRATO Y FLUORURO NO TIENEN EFECTO ALGUNO SOBRE LA DETERMINACIÓN DE SILICIO.

TABLA 4.VI EFECTO DE DIFERENTES IONES SOBRE LA DETERMINACIÓN DE $20 \mu\text{g}$ DE SILICIO COMO TETRAFLUORURO DE SILICIO.

| Cantidad del ion agregado (μg) | Cambio en la intensidad de emisión (%) | | | | | | |
|---|--|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| | Ion interferente. | | | | | | |
| | Co^{2+} | Ni^{2+} | Mn^{2+} | Zn^{2+} | Ba^{2+} | Cr^{3+} | Al^{3+} |
| 10 | -6 | -2 | 8 | 5 | -3 | 6 | 0 |
| 100 | -4 | 2 | 60 | 35 | -5 | 25 | 2 |
| 1000 | -8 | 5 | 100 | 100 | -6 | 100 | 15 |
| | $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ | ClO_4^- | PO_4^{3-} | SO_2^{2-} | SO_3^{2-} | BO_3^{3-} | AsO_3^{3-} |
| 10 | -5 | 3 | -34 | 2 | 4 | 4 | 80 |
| 100 | -7 | 4 | -37 | 6 | 7 | 6 | 100 |
| 1000 | -32 | 6 | -100 | 10 | 15 | 37 | --- |

4.4 DISCUSION.

EL MÉTODO DESCRITO AQUÍ PARA LA DETERMINACIÓN DE BORO ES SIMPLE Y SENSIBLE, Y AUN SE PUEDE AUMENTAR LA SENSIBILIDAD APLICANDO LAS TÉCNICAS DE CONCENTRACIÓN (EXTRACCIÓN CON SOLVENTE O EVAPORACIÓN DE AGUA) A GRANDES VOLUMENES DE MUESTRA.

EL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD HA DEMOSTRADO SER LA TÉCNICA ADECUADA PARA LA DETERMINACIÓN DE SILICIO A NIVEL DE MICROGRAMOS EN FORMA RÁPIDA Y SENSIBLE. EL ÉXITO DEL PROCEDIMIENTO DE EVAPORACIÓN EMPLEADO EN LA GENERACIÓN DEL TETRAFLUORURO DE SILICIO DEPENDE DE ALGUNOS FACTORES IMPORTANTES COMO SON:

- 1.- BURBUJEAR NITRÓGENO SECO COMO GAS DE ARRASTRE AL TUBO GENERADOR.
- 2.- EVITAR LA CONDENSACIÓN ENTRE LA SALIDA DEL TUBO GENERADOR Y LA CAVIDAD, PARA QUE EL TETRAFLUORURO DE SILICIO NO SEA ABSORBIDO PREMATURAMENTE.
- 3.- MANTENER UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 135°C DURANTE EL EXPERIMENTO PARA OBTENER UNA RÁPIDA EVOLUCIÓN DEL GAS.
- 4.- CONTROLAR CUIDADOSAMENTE LA COMPOSICIÓN DEL MEDIO DE REACCIÓN ASÍ COMO LA CANTIDAD DE ÁCIDO SULFÚRICO AGREGADA.
- 5.- DEBIDO A LA GRAN DEPENDENCIA DE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN CON LA COMPOSICIÓN DE LA FLAMA, SE CREE QUE LA SENSIBILIDAD Y PRECISIÓN DEL MÉTODO PUEDE SER MEJORADA CON UN CONTROL MÁS CUIDADOSO DE LA TEMPERATURA DE LA CAVIDAD. ÉSTO SE PUEDE LOGRAR EMPLEANDO UNA CAVIDAD ENFRIADA CON AGUA (9). ÉSTA CAVIDAD TIENE DOS VENTAJAS SOBRE LA OXICAVIDAD NORMAL USADA; UNA ES EL CONTROL CONSTANTE DE LA TEMPERATURA

DE LA CAVIDAD Y LA OTRA ES LA CAPACIDAD DE REMOVER LAS INTERFERENCIAS DE SODIO AL MEZCLAR PREVIAMENTE LOS GASES CON OXÍGENO EN UNA CÁMARA DE MEZCLADO, ANTES DE ALCANZAR LA FLAMA.

5.0 ANTIMONIO Y ARSENICO.

5.1 INTRODUCCION.

LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO POR ESPECTROMETRÍA ATÓMICA DE FLAMA PRESENTA ALGUNAS DIFICULTADES PORQUE LOS ÁTOMOS EN ESTADO BASAL DE ESTE ELEMENTO SON DIFÍCILES DE EXCITAR POR MEDIOS TÉRMICOS. SIN EMBARGO, SE HAN REALIZADO ESTUDIOS DE EMISIÓN ATÓMICA DE ÉL (21) MIDIENDO SU EMISIÓN DE QUIMOLUMINISCENCIA EN LA ZONA DE REACCIÓN DE UNA FLAMA DE OXÍGENO-ACETILENO, INTRODUCIENDO AL MISMO TIEMPO UN DISOLVENTE ORGÁNICO. WEST ET AL (21), REPORTAN LÍMITES DE DETECCIÓN DE 0.05 PPM EN FLUORESCENCIA ATÓMICA A 217 NM.

VARIOS ARTÍCULOS HAN REPORTADO EL USO DE ESTIBINA PARA LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO POR ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA COMO UN MEDIO DE OBTENER MAYOR SENSIBILIDAD. BRAMAN ET AL (21), DESCRIBEN UN MÉTODO DE EMISIÓN ATÓMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO A 252.5NM EN UN TUBO DE DESCARGA, BASÁNDOSE EN LA EVOLUCIÓN DE LA ESTIBINA EN UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE BOROHIDRURO DE SODIO AL 1%; EN ESTE CASO NO ES NECESARIA UNA REDUCCIÓN PREVIA DEL ANTIMONIO Y EL LÍMITE DE DETECCIÓN FUE DE 1.0NG. YAMAHOTO ET AL (21), DESCRIBEN UN MÉTODO DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO A 231 NM EN UNA FLAMA DE ARGÓN-HIDRÓGENO; EL ANTIMONIO (III) EN UNA SOLUCIÓN ÁCIDA FUE CONVERTIDO A ESTIBINA CON TABLETAS DE CINC HECHAS POLVO DE CINC (200 MALLAS) Y AGUA, Y LA SENSIBILIDAD OBTENIDA FUE DE APROXIMADAMENTE 0.004 PPM DE ANTIMONIO.

POR OTRO LADO EL ARSÉNICO ES UN COMPUESTO TÓXICO QUE SE PRESENTA EN MUY BAJAS CONCENTRACIONES PARA SU DETERMINACIÓN EN AGUAS NATURALES E INDUSTRIALES, EN MUESTRAS BIOLÓGICAS Y EN GRAN CANTIDAD DE PRODUCTOS FARMACEUTICOS, Y LOS MÉTODOS ANALÍTICOS EMPLEADOS PARA SU CUANTIFICACIÓN

ESTAN BASADOS EN ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA Y DE SOLUCIONES.

LA ESPECTROFOTOMETRÍA DE SOLUCIONES ES SENSIBLE PERO TEDIOSA Y ESTÁ SUJETA A SERIAS INTERFERENCIAS. LOS LÍMITES DE DETECCIÓN PARA EL ARSÉNICO EN LOS MÉTODOS DE ABSORCIÓN ATÓMICA ESTÁN ENTRE 0.5 Y 1.0 PPM PARA MUESTRAS ATONIZADAS.

LA CONVERSIÓN DE ARSÉNICO A ARSINA Y SU POSTERIOR INTRODUCCIÓN A UNA FLAMA DE ARGÓN-HIDRÓGENO ELIMINA ALGUNAS DE LAS INTERFERENCIAS Y MEJORA LOS LÍMITES DE DETECCIÓN (SUBMICROGRAMOS). USANDO CINC O BOROHIDRURO DE SODIO COMO AGENTE REDUCTOR SE PUEDE COLECTAR EL HIDRURO EN UN DEPÓSITO PURIFICADOR Y DESPUÉS INTRODUCIRLO A LA FLAMA DEL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA. LA PRECISIÓN DE LAS DETERMINACIONES DEPENDE EN GRAN MEDIDA DE LA HABILIDAD DEL ANALISTA YA QUE GRAN PARTE DE LAS OPERACIONES SON MANUALES.

BELCHER ET AL (21.11), APLICARON EL SISTEMA DE REDUCCIÓN CON BOROHIDRURO DE SODIO PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO Y ANTIMONIO POR MEDIO DEL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD CON UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO. SE PIENSA QUE LA EMISIÓN MOLECULAR SE DERIVE DEL AsO Y DEL SbO QUE SE FORMAN EN EL INTERIOR DE LA CAVIDAD NECA CUANDO SE PROPORCIONA UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE OXÍGENO A LOS HIDRUROS QUE HAN SIDO VAPORIZADOS Y CONDUCTIDOS HASTA ELLA; SE HAN PODIDO DETERMINAR DE 0.5-5 μ G DE ARSÉNICO Y DE 1-10 μ G DE ANTIMONIO EN MUESTRA DE SOLO UN MILILITRO.

LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA PARA EL ARSÉNICO Y EL ANTIMONIO ES DE 400 Y 355 NM, RESPECTIVAMENTE.

SE PUEDE MEJORAR LA SENSIBILIDAD Y LA SELECTIVIDAD

DEL MÉTODO MECA PARA LA DETERMINACIÓN DE ARSÉNICO USANDO UNA TÉCNICA ALTERNATIVA BASADA EN LA ABSORCIÓN DE LA ARSINA EN UN PEQUEÑO DISCO DE FIBRA DE VIDRIO QUE CONTENGA NITRATO DE PLATA (9). LA ARSINA FORMA UN COMPLEJO AMARILLO CUANDO ES BURBUJEADA A TRAVÉS DE UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE NITRATO DE PLATA Y SE CREE QUE EL MISMO COMPLEJO SE FORMA SOBRE EL DISCO DE FIBRA DE VIDRIO. DESPUÉS DE LLEVAR A CABO LA REACCIÓN, USANDO UN SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN PARA GENERAR LA ARSINA, EL DISCO DE FIBRA DE VIDRIO SE COLOCA EN LA CAVIDAD Y SE REGISTRA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN EN LA FLAMA, CONTRA EL TIEMPO. SE ESPERA OBTENER LA EMISIÓN AZUL ATRIBUÍDA A LA ESPECIE OXIDADA DEL ARSÉNICO.

ESTA TÉCNICA NO SÓLO ELIMINA LAS INTERFERENCIAS ESPECTRALES OBTENIDAS CON LOS SISTEMAS DE VOLATILIZACIÓN NORMALES, SINO QUE TAMBIÉN AUMENTA LA SENSIBILIDAD AL CONCENTRAR EL ARSÉNICO EN UNA PEQUEÑA SUPERFICIE.

5.2 DETERMINACION DE ANTIMONIO.

5.2.1 GENERALIDADES.

EN LA TÉCNICA MECA LA MUESTRA SE COLOCA DENTRO DE UNA CAVIDAD SITUADA AL FINAL DE UN CILINDRO; DESPUÉS SE INTRODUCE A UNA FLAMA DE HIDRÓGENO - NITRÓGENO, DE TAL FORMA QUE EL FLUJO DE ESTOS GASES PASE CASI VERTICAL A LA CAVIDAD. LA MUESTRA EN LA CAVIDAD SE VAPORIZA Y EMITE BANDAS DE EMISIÓN CARACTERÍSTICAS DEL ANTIMONIO. CUANDO EL ANTIMONIO ES ATOMIZADO COMO CLORURO, EN UNA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO, SE OBTIENE UNA EMISIÓN LIGERAMENTE AZUL-BLANCA. SI ESTA MUESTRA SE COLOCA EN LA CAVIDAD, APARECE UNA EMISIÓN SIMILAR EN LA FLAMA QUE RODEA A ÉSTA.

SIN EMBARGO, CUANDO SE INTRODUCE OXÍGENO A LA CAVIDAD, LA EMISIÓN QUEDA RESTRINGIDA AL INTERIOR DE ELLA. PARA

DISMINUIR EL NÚMERO DE INTERFERENCIAS. ESPECIALMENTE DE IONES METÁLICOS, SE HA APLICADO UN SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN. EL ANTIMONIO ES REDUCIDO POR EL BOROHIDRURO DE SODIO Y LOS GASES OBTENIDOS SON ARRASTRADOS AL INTERIOR DE LA CAVIDAD MECA POR MEDIO DE UN FLUJO LENTO DE NITRÓGENO. LA CAVIDAD DEBE ESTAR COLOCADA EN LA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO. SE REGISTRA LA INTENSIDAD DE LA BANDA DE EMISIÓN QUE APARECE EN LA CAVIDAD EN FUNCIÓN DEL TIEMPO A 355nm.

EL BOROHIDRURO DE SODIO FUE ELEGIDO COMO REDUCTOR PORQUE ES LO BASTANTE PODEROSO COMO PARA REDUCIR EL ANTIMONIO A SUS HIDRUROS. TAMBIÉN SE PUEDEN USAR GRÁNULOS DE CINC PARA GENERAR LA ESTIBINA, AUNQUE ESTE REQUIERE UN PASO DE REDUCCIÓN PREVIO. ES PREFERIBLE EL USO DEL BOROHIDRURO DE SODIO DADO QUE NO REQUIERE NINGUN PASO PREVIO DE REDUCCIÓN Y SÓLO NECESITA UN PEQUEÑO TUBO DE REACCIÓN EN EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN.

CON ESTE SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN SE PUEDE REGISTRAR EL ESPECTRO DE EMISIÓN MOLÉCULAR DEL ANTIMONIO DESPUÉS DE INYECTAR 1ml DE MUESTRA (1ng) DENTRO DEL TUBO DE REACCIÓN QUE CONTIENE EL BOROHIDRURO DE SODIO (30 mg), DESPUÉS SE PASA EL FLUJO LENTO DE NITRÓGENO A TRAVÉS DEL TUBO PARA ARRASTRAR LOS GASES PRODUCIDOS A LA CAVIDAD. ASÍ SE OBTIENE UNA INTENSIDAD DE EMISIÓN CONSTANTE POR APROXIMADAMENTE DOS MINUTOS. EN LA FIGURA 5.1 SE MUESTRA EL ESPECTRO DE EMISIÓN OBTENIDO. SE ENCONTRÓ QUE EL ANTIMONIO DA UN ESPECTRO MUY AMPLIO CUBRIENDO EL INTERVALO DE 330 A 550nm, CON SU PICO MÁS INTENSO A 355nm. DAGNALL ET AL (33), HAN REPORTADO EL ÚNICO ESPECTRO DE EMISIÓN CONTÍNUO DEL ANTIMONIO OBTENIDO EN UNA FLAMA, Y SE PUEDE OBSERVAR QUE LA MAYOR PARTE DE ÉL CAE EN LA REGIÓN VISIBLE CON UN MÁXIMO A 578nm. LA EMISIÓN MOLÉCULAR SE ATRIBUYE A

LA ESPECIE SbO .

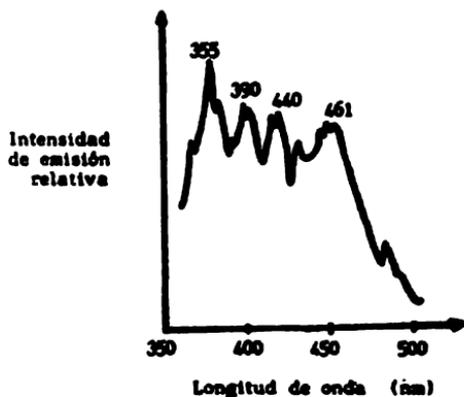


FIG. 5.1 ESPECTRO DE EMISIÓN DEL ANTIMONIO. $H_2 = 3.4$ 1/MIN; $N_2 = 5.5$ 1/MIN; O_2 EN LA CAVIDAD = 110ML/MIN.

SE ESTUDIÓ EL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LOS GASES DE LA FLAMA SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA $50 \mu g$ DE ANTIMONIO A DOS DIFERENTES VELOCIDADES DE FLUJO (21) Y SE ENCONTRÓ QUE LAS VELOCIDADES DE FLUJO ÓPTIMAS PARA EL HIDRÓGENO Y EL NITRÓGENO SON DE 1.7 Y 3.5 1/MIN, RESPECTIVAMENTE. TAMBIÉN SE ESTUDIÓ EL EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL NITRÓGENO UTILIZADO COMO GAS DE ARRASTRE SOBRE LA RESPUESTA DE EMISIÓN Y SE ENCONTRÓ QUE UNA VELOCIDAD DE FLUJO ALTA DEL GAS REDUCE EL TIEMPO REQUERIDO PARA LLEVAR EL HIDRURO A LA CAVIDAD Y, POR LO TANTO, AUMENTA EL PICO DE INTENSIDAD DE EMISIÓN. LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA PARA 1ML DE MUESTRA SE OBTIENE CUANDO LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL NITRÓGENO DE ARRASTRE ES DE 160-200ML/MIN. USANDO ESTE PROCEDIMIENTO Y ESTAS CONDICIONES EXPERIMENTALES

SE OBTIENEN GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN LINEALES EN EL RANGO DE 0.5 A 5 PPM DE ANTIMONIO (FIG. 5.2), CON UNA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE 0.14 PPM. SE PUEDE AUMENTAR LA SENSIBILIDAD PARA EL ANTIMONIO USANDO HELIO EN LUGAR DE NITRÓGENO TANTO EN LA FLAMA COMO EN EL SISTEMA DE ARRASTRE (FIG. 5.2). PROBABLEMENTE ESTO SE DEBA A LA DISMINUCIÓN DE LOS CHOQUES ENTRE LA ESTIBINA Y EL HELIO MONOATÓMICO.

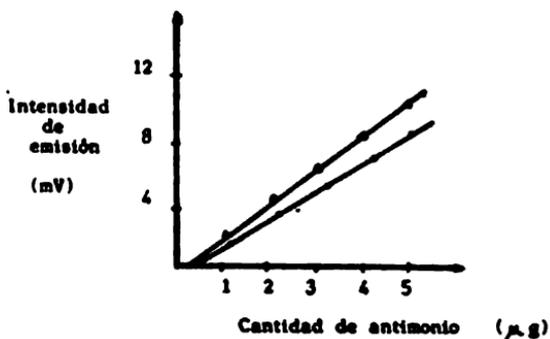


FIG. 5.2 GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PARA EL ANTIMONIO:
(*) CON UNA FLAMA DE $\text{He}_2\text{-H}_2$. Y (•) CON UNA FLAMA
DE $\text{N}_2\text{-H}_2$.

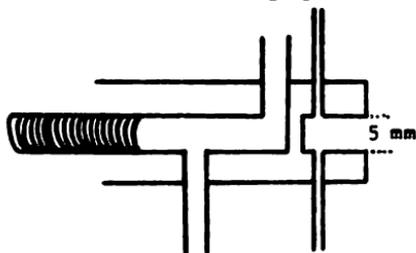


FIG. 5.3 SECCIÓN TRANSVERSAL DE LA CAVIDAD.

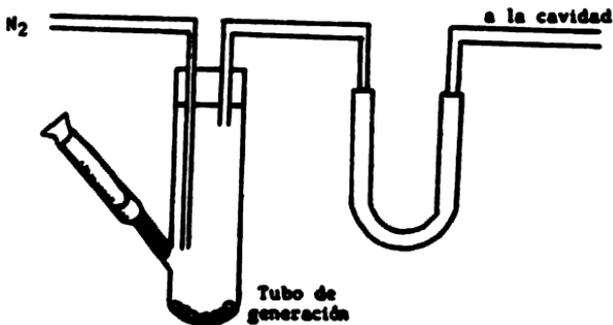


FIG. 5.4 SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN COMPLETO PARA LA DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO.

5.2.2 INTERFERENCIAS.

GRAN CANTIDAD DE IONES METÁLICOS REACCIONAN CON EL BOROHIDRURO DE SODIO PARA PRODUCIR BORUROS METÁLICOS O SUSPENSIONES DE METALES LIBRES. VARIOS CATIONES Y ANIONES FUERON INVESTIGADOS Y SE ENCONTRÓ QUE 20MG DE Al^{3+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , Hg^{4+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , Cl^{-} , NO_3^{-} , SO_3^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{2-} ó $COOH^{-}$, NO INTERFIEREN EN LA DETERMINACIÓN DE 4 MG DE ANTIMONIO; 10MG DE Cu^{2+} O Ag^{+} DISMINUYEN LA RESPUESTA DE EMISIÓN DEL ANTIMONIO APROXIMADAMENTE UN 25%, PERO 4MG DE ELLOS NO INTERFIEREN. LA INTERFERENCIA, EN ESTE CASO, SE PUEDE DEBER A LA FORMACIÓN DE ANTIMONURO DE COBRE O PLATA. EL ARSÉNICO INTERFIERE -- CON EL ANTIMONIO DEBIDO AL CASI ENTRELAZAMIENTO DE AMBOS ESPECTROS. EL ESTAÑO, A ESTA LONGITUD DE ONDA, DA UNA EMISIÓN EN LA CAVIDAD Y POR ELLO INTERFIERE POSITIVA-

MENTE. EL Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} Y EL Cd^{2+} SUPRIMEN TOTALMENTE LA EMISIÓN DEL ANTIMONIO (11, 21, 34, 35).

5.2.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

5.2.3.1 EQUIPO .

EL APARATO ES EL REPORTADO POR BELCHER ET AL (11). EN LA FIGURA 5.3 SE ILUSTR A UNA VISTA DE LA SECCIÓN CRUZADA DE LA CAVIDAD (DE ACERO INOXIDABLE CON 8MM DE DIÁMETRO Y 5MM DE PROFUNDIDAD) Y ENFRIADA CON AGUA.

TABLA 5.1 EFECTO DEBIDO A LOS IONES QUE INTERFIEREN Y AL EDTA SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DEL ANTIMONIO.

| Ion agregado | Cambio en la intensidad de emisión (%) ^a | |
|------------------|---|-----------------------------|
| | Antimonio (25 ppm) | Antimonio EDTA ^b |
| Co^{2+} | -27 | 4 |
| Ni^{2+} | -65 | 3 |
| Zn^{2+} | 0 | 1 |
| Fe^{3+} | -16 | 0 |
| Bi^{3+} | -14 | 1 |
| Cd^{2+} | -9 | 3 |
| Cu^{2+} | -14 | 4 |
| Ag^+ | -23 ^b | 2 |

- A COMPARADA CON LA EMISIÓN EN AUSENCIA DEL ION INTERFERENCIA.
- B PRECIPITADO DE AgCl ; INYECTAR EL SOBRENADANTE. EN HNO_3 0.1 N LA PRESIÓN ES DE 39% PARA EL ANTIMONIO.
- SOLUCIÓN DE PRUEBA HECHA EN EDTA 0.01M.

EL ENFRIAMIENTO DE LA CAVIDAD SIRVE PARA PREVENIR LA INCANDESCENCIA DEL MATERIAL DE ELLA Y PARA AUMENTAR LA EMISIÓN DEL ANTIMONIO. EL OXÍGENO Y EL GAS DE ARRASTRE SON INTRODUCIDOS POR MEDIO DE TUBOS CAPILARES DE ACERO INOXIDABLE QUE ENTRAN TANGENCIALMENTE A TRAVÉS DE DOS HOYOS (0.8 MM DE DIÁME-

METRO) PERFORADOS EN LOS LADOS DE LA PARED DE LA CAVIDAD; - COLOCANDOSE ESTA A 6° DEBAJO DE LA HORIZONTAL Y ENFRIADA CON UN FLUJO DE 40 ML/MIN DE AGUA.

5.2.3.2 SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN.

LOS REACTIVOS Y LA VELOCIDAD ÓPTIMA DE LOS GASES USADOS SON LOS DESCRITOS POR BELCHER ET AL (11).

EN LA FIGURA 5.4 SE MUESTRA EL SISTEMA COMPLETO DE VOLATILIZACIÓN PARA LA GENERACIÓN DE LA ESTIBINA. EL TUBO DE GENERACIÓN ES DE VIDRIO (TUBO DE REACCIÓN), DE 13 CM DE LARGO Y 2CM DE DIÁMETRO, CON UN BRAZO LATERAL. SE UTILIZÓ UNA JERINGA DE VIDRIO CON UNA AGUJA DE TEFLÓN PARA INTRODUCIR LA MUESTRA AL TUBO DE REACCIÓN. LA AGUJA FUÉ FIJADA EN EL HOYO POR UN TAPÓN DE GOMA QUE DESPUÉS FUE ADAPTADO AL BRAZO LATERAL DEL TUBO DE REACCIÓN.

LA ABERTURA SUPERIOR DEL TUBO DE REACCIÓN FUE CERRADA CON UN TAPÓN DE GOMA QUE TIENE DOS HOYOS, PARA LA ENTRADA Y SALIDA DEL GAS DE ARRASTRE. AMBOS TAPONES FUERON CUBIERTOS CON UNA CINTA DE TEFLÓN. EL PRODUCTO DE REACCIÓN FUE SECADO HACIÉNDOLO PASAR A TRAVÉS DE UN TUBO DE PVC EN FORMA DE U DE 10CM DE LARGO EMPACADO CON DRIERITA ENTRE DOS TAPONES DE ALGODÓN, ANTES DE QUE ENTRE A LA CAVIDAD.

5.2.3.3 PROCEDIMIENTO.

PRIMERO SE HACE PASAR UN FLUJO CONSTANTE DE NITRÓGENO

PARA QUITAR EL AIRE DEL SISTEMA (30 s). SE INYECTA UN MILILITRO DE LA SOLUCIÓN DE PRUEBA (0.1 A 5MG DE Sb) AL TUBO DE REACCIÓN QUE CONTIENE 30MG DE BOROHIDRURO DE SODIO. SE DEJA QUE SE EFECTÚE LA REDUCCIÓN POR UN MINUTO Y ENTONCES SE INTRODUCE EL GAS DE ARRASTRE PARA QUE LOS GASES OBTENIDOS - SEAN LLEVADOS A LA CAVIDAD. LAS MEDIDAS SE REALIZAN A 355NM; LA EMISIÓN ES CONSTANTE POR 1-2 s. LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN SON PREPARADAS TOMANDO UNA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE ANTIMONIO (1 ML) Y REALIZANDO EL MISMO PROCEDIMIENTO. ÉSTA GRÁFICA ES LINEAL PARA 2-30 MG DE ANTIMONIO EN UN MILILITRO DE SOLUCIÓN. (FIG. 5.2).

5.2.3.4 ELIMINACION DE INTERFERENCIAS.

COMO SE APUNTO EN LA SECCIÓN 5.2.2 HAY UNA CIERTA CANTIDAD DE IONES QUE INTERFIEREN EN LA DETERMINACIÓN DE LA EMISIÓN DEL ANTIMONIO (TABLA 5.1) (22). SI LA SOLUCIÓN DE PRUEBA SE PREPARA CON EDTA 0.01 M, LOS EFECTOS SUPRESIVOS SON CASI ELIMINADOS (TABLA 5.1). CUANDO ESTAN PRESENTES ELEMENTOS QUE INTERFIEREN, LA REDUCCIÓN CON BOROHIDRURO DE SODIO DA UN PRECIPITADO, POR LO GENERAL NEGRO, DEBIDO PROBABLEMENTE AL METAL FORMADO QUE SE ENCUENTRA FINAMENTE DIVIDIDO. EN PRESENCIA DEL EDTA NO OCURRE LA PRECIPITACIÓN EN SOLUCIONES QUE CON TENGAN Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} O Fe^{3+} , AUNQUE EL Bi^{3+} , Ca^{2+} Y EL Ag^{+} FORMAN EL PRECIPITADO. DE ESTO SE PUEDE DEDUCIR QUE EL EDTA PARECE PREVENIRLO, PARA LOS TRES ÚLTIMOS IONES. DISMINUIR, LA REDUCCIÓN DE LOS IONES QUE INTERFIEREN, PERMITIENDO LA TOTAL REDUCCIÓN DEL ANTIMONIO A ESTIBINA. EL EDTA NO TIENE NINGÚN EFECTO SOBRE LA INTERFERENCIA DEL ESTAÑO.

5.3 DETERMINACION DE ARSENICO.

5.3.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

5.3.1.1. PROCEDIMIENTO.

TODAS LAS MEDIDAS SE REALIZARON EN UN ESPECTROFOTÓMETRO DE FLAMA DE ABSORCIÓN ATÓMICA UNICAM SP-900 MODIFICADO (SECCIÓN 1.3.2) (8). SE UTILIZA UNA ABERTURA DE 0.5MM QUE CORRESPONDE A UNA BANDA DE PASO DE 0.6 NM A 400 NM. LA CAVIDAD EMPLEADA TIENE UNA FORMA HEXAGONAL CON UN DIÁMETRO INTERIOR DE 5 MM.

EL PROCEDIMIENTO USADO PARA DETERMINAR EL ARSÉNICO CONSTAN DE TRES PASOS:

- 1) GENERACIÓN DEL HIDRURO POR REDUCCIÓN CON BOROHIDRURO DE SODIO.
- 2) ABSORCIÓN DEL GAS SOBRE UN FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO IMPREGNADO CON NITRATO DE PLATA.
- 3) REGISTRAR LA SEÑAL DE EMISIÓN CUANDO SE COLOCA EL FILTRO EN LA CAVIDAD NECA.

5.3.1.2 SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN.

SE USA EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN PARA DETERMINAR BORO (SECCIÓN 4.2) CON ALGUNAS MODIFICACIONES (FIG. 5.5). ESTE SISTEMA CONSTA DE:

I. EL GENERADOR DE HIDRURO ESTA COMPUESTO POR UN TUBO DE REACCIÓN DE VIDRIO (1), DE 12CM DE LARGO Y 2.5 CM DE DIÁMETRO INTERIOR (D.I.), PROVISTO DE UN BRAZO LATERAL DE 2CM DE LARGO Y 1.5CM DE D.I. COLOCADO A 3CM DEL FONDO DEL TUBO. AMBAS BOCAS DEL TUBO DE REACCIÓN ESTÁN CERRADAS CON TAPONES DE GOMA SELLADOS CON TEFLÓN (3). A TRAVÉS DEL TAPÓN DE GOMA COLOCADO EN EL BRAZO DEL TUBO DE REACCIÓN SE EXTIENDE UN TUBO DE TEFLÓN DE 3CM DE LARGO CONECTADO A LA JERINGA DE VIDRIO (2). EN EL TAPÓN SUPERIOR HAY DOS TUBOS DE TEFLÓN (9), QUE SIRVEN: UNO PARA INTRODUCIR EL NITRÓGENO Y EL OTRO PARA REMOVER EL HIDRURO GASEOSO FORMADO DURANTE LA REACCIÓN.

II. EL GENERADOR DE ARSINA SE CONECTA AL TUBO DE SECADO (5), QUE SE PREPARA DE LA SIGUIENTE FORMA: EL TUBO DE PROPILEMO DE 1.6 MM DE D.I. POR 20CM DE LARGO SE LLENA CON SULFATO DE CALCIO ANHIDRO CON INDICADOR (DRIERITA) DE MALLA 8 COLOCADO ENTRE DOS TAPONES DE ALGODÓN (4). AL TUBO SE LE DA LA FORMA DE U POR MEDIO DE UN ALAMBRE (10) Y SE CONECTA AL GENERADOR DE ARSINA. SE PREPARAN VARIOS TUBOS DE LA MISMA MANERA. Y SE REEMPLAZAN DESPUÉS DE 8 A 10 DETERMINACIONES, CUANDO LA DRIERITA HA CAMBIADO DE AZUL A ROSA.

COMO LA REACCIÓN ENTRE LA SOLUCIÓN ACUOSA DE EL ARSÉNICO Y EL BOROHIDRURO DE SODIO ES EXOTÉRMICA, LOS GASES CALIENTES PUEDEN DESCOMPONER EL COMPLEJO ARSÉNICO-PLATA QUE SE ESTÉ FORMANDO SOBRE EL FILTRO. PARA DISMINUIR ESTE EFECTO SE SUMERGE EL TUBO DE SECADO EN UN BAÑO DE HIELO (6) PARA ENFRIAR EL GAS ANTES DE QUE LLEGUE AL FILTRO.

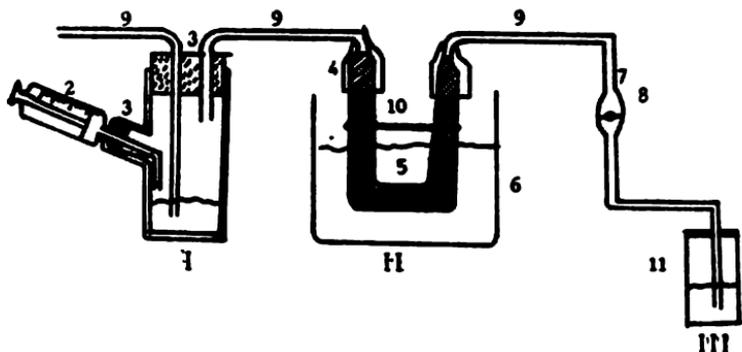


FIG. 5.5 SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN PARA EL ARSÉNICO.

III. EL PORTAFILTROS MILLIPORE (7), CONECTADO AL FINAL DEL TUBO DE SECADO, CONTIENE EL DISCO DE PAPEL FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO DE 5MM DE DIÁMETRO (8). LOS GASES LLEGAN, FINALMENTE, A UN TUBO DE REACCIÓN QUE CONTIENE UNA SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA AL 20% (11).

5.3.1.3 COMPOSICION DE LA FLAMA Y TIPO DE PAPEL EMPLEADO.

SE UTILIZA UNA FLAMA FRÍA DE 1.2 L/MIN DE HIDRÓGENO; 5.5 L/MIN DE NITRÓGENO Y SE INTRODUCE A LA CAVIDAD UN FLUJO DE 110ML/MIN DE OXÍGENO; LA TEMPERATURA LOGRADA CON ESTA MEZCLA EVITA QUE EL FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO SE FUNDA, Y PERMITE SACARLO FACILMENTE DE LA CAVIDAD DESPUÉS DE REALIZARSE LA DETERMINACIÓN; ESTE FILTRO SIRVE PARA MÁS DE 20 DETERMINACIONES.

EL TIPO DE PAPEL USADO INFLUYE EN LA DETERMINACIÓN PORQUE LA MAYORÍA DE ELLOS DA UNA EMISIÓN AMARILLO-ROJIZA DEBIDA PROBABLEMENTE, AL SODIO QUE CONTIENEN. EL PAPEL FILTRO WHATMAN NO SE PUEDE USAR PORQUE TIENE UN ALTO CONTENIDO DE SODIO Y CARBÓN. EL FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO ES MEJOR PORQUE NO ES COMBUSTIBLE.

PARA REMOVER EL SODIO QUE CONTIENEN LOS DISCOS DE FIBRA DE VIDRIO ES NECESARIO UN TRATAMIENTO PREVIO ESPECIAL; ESTE SE REALIZA DESPUÉS DE CORTAR EL FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO EN DISCOS DEL MISMO DIÁMETRO QUE EL D. I. DE LA CAVIDAD (5mm), DESPUÉS SON EMPAPADOS EN ÁCIDO NÍTRICO 1 N POR 2HRS. Y PUESTOS A SECAR.

REALIZADO ESTE TRATAMIENTO EL FILTRO SE COLOCA EN LA OXICAVIDAD MECA Y SE PUEDE OBSERVAR QUE APARECE UNA RÁPIDA EMISIÓN AZUL, QUE SE CREE ES DEBIDA AL ÁCIDO NÍTRICO (FIG. 5.6A). SI LA CONCENTRACIÓN DEL ÁCIDO NÍTRICO ES MAYOR, LA INTENSIDAD DE EMISIÓN AUMENTA (FIG. 5.6B). PARA ELIMINAR ESTE EFECTO DEL DISCO DE FIBRA DE VIDRIO TRATADO SE REMOJA EN AGUA BIDEUTILADA POR UNA HORA Y SE SECA POR MEDIO DE UN FLUJO DE AIRE. DESPUÉS DE ESTO EL DISCO NO MUESTRA NINGUNA EMISIÓN (FIG. 5.6C) Y SE COLOCA HORIZONTAL DENTRO DEL PORTAFILTROS.

PERMITIR QUE SE RECIBA UN FLUJO LENTO Y CONSTANTE SOBRE ÉL.

CUANDO SE INYECTAN 0.5 ML DE UNA SOLUCIÓN ÁCIDA DE ARSÉNICO DE 100 μ ML DENTRO DE 5ML DE SOLUCIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO AL 2% SE OBTIENE UNA MANCHA AMARILLO CANARIO SOBRE EL FILTRO. EL DISCO ES COLOCADO DENTRO DE LA OXICAVIDAD QUE SERÁ INTRODUCIDA POSTERIORMENTE A UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE PARA OBTENER UN SOLO PICO DEBIDO AL COMPLEJO AMARILLO.

TODAS LAS MEDIDAS DE INTENSIDAD DE EMISIÓN SE REALIZAN A 400NM. LA ESPECIE RESPONSABLE DE LA EMISIÓN NO SE CONOCE CON CERTEZA, PERO SE SUPONE QUE ESTA PUEDE SER DEBIDA AL ÓXIDO DE ARSÉNICO (I) FORMADO EN LA OXICAVIDAD.

5.3.1.4 SISTEMA DE REDUCCION CON BOROHIDRURO DE SODIO.

SE HA ENCONTRADO QUE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO AMARILLO DE NITRATO DE PLATA-ARSENURO DE PLATA SOBRE EL FILTRO SE VE AFECTADA POR VARIOS FACTORES: EL HIDRÓGENO GENERADO JUNTO CON LA ARSINA, LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO DE PLATA, EL AGUA, LA LUZ Y LA TEMPERATURA.

SE HA RECOMENDADO (9) EL USO DE BOROHIDRURO DE SODIO SÓLIDO, DEBIDO A LA RÁPIDEZ Y TOTAL EVOLUCIÓN DE LA ARSINA EN SOLUCIONES ÁCIDAS. EL HIDRÓGENO FORMADO DURANTE LA REACCIÓN NO INTERFIERE EN LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE LA ARSINA CUANDO ESTA ES INTRODUCIDA DIRECTAMENTE A LA CAVIDAD. SIN EMBARGO, EN LA REACCIÓN DE LA ARSINA CON EL NITRATO DE PLATA SOBRE EL FILTRO

NO ES DESEABLE LA PRESENCIA DE HIDRÓGENO PORQUE REDUCE LOS IONES PLATA A PLATA METÁLICA. EL GAS OBTENIDO AL INYECTAR 0.5ML DE SOLUCIÓN DE ARSÉNICO (100 μ G/ML) DENTRO DEL MATRAZ DE REACCIÓN QUE CONTIENE APROXIMADAMENTE 40MG DE BOROHIDRURO DE SODIO SÓLIDO FUE ABSORBIDO SOBRE UN FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO IMPREGNADO CON SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA AL 20% DURANTE UN MINUTO. EL PAPEL SE PONE NEGRO Y NO SE OBSERVA ALGUNA EMISIÓN CUANDO SE INTRODUCE A LA FLAMA. EL MISMO RESULTADO SE OBTIENE CUANDO SE INYECTA EL MISMO VOLUMEN DE UNA SOLUCIÓN ÁCIDA QUE NO CONTIENE ARSÉNICO. EL HIDRÓGENO O EL DIBORANO (B_2H_6) GENERADOS EN EL SISTEMA REDUCEN CLARAMENTE EL NITRATO DE PLATA, POR LO QUE ES NECESARIO INVESTIGAR EL USO DE UNA SOLUCIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO PARA VER SI ES POSIBLE REDUCIR LA CANTIDAD DE HIDRÓGENO FORMADO DURANTE LA EVOLUCIÓN DE UNA CANTIDAD ADECUADA DE ARSINA. DESPUÉS DE QUITAR DEL SISTEMA EL AIRE CON UN FLUJO DE NITRÓGENO (100 ML/MIN) POR 15 S. SE INYECTARON 0.5 ML DE UNA SOLUCIÓN ÁCIDA DE ARSÉNICO (100MG/ML) AL MATRAZ DE REACCIÓN QUE CONTENÍA 5ML DE UNA SOLUCIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO AL 2%, Y SE OBTUVO UNA MANCHA AMARILLO CANARIO SOBRE EL FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO SECO QUE AL SER INTRODUCIDA A LA FLAMA DA UNA EMISIÓN AZUL.

5.3.1.5 EFECTO DEBIDO A LA CANTIDAD DE ARSENICO (21.34).

PARA ESTABLECER LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE LOS DISCOS DE FIBRA DE VIDRIO SE INYECTARON DIFERENTES CANTIDADES DE ARSÉNICO CONTENIDOS EN 0.5ML DE SOLUCIÓN ÁCIDA A UNA SOLUCIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO AL 2% Y SE ENCONTRÓ QUE PARA CANTIDADES MENORES DE 5MG DE ARSÉNICO LOS DISCOS SE PONEN NEGROS Y NO DAN EMISIÓN. EN LA FIGURA 5.7 SE MUESTRAN LOS PICOS OBTENIDOS PARA 100, 50, 25, 10 Y 5MG DE ARSÉNICO Y EN LA TABLA 5.VIII SE ENCUENTRAN LAS CORRESPON-

TABLA 5.VII VARIACIONES EN LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DESPUÉS DE LA PRIMERA Y SEGUNDA INYECCIÓN EN LA MISMA PORCIÓN DE SOLUCIÓN DE NaBH_4 AL 2%.

| Número de inyecciones. | Intensidad de emisión (mV) | Valor medio | Desviación estándar (%) |
|------------------------|----------------------------|-------------|-------------------------|
| 1 | 34,31,33,38 37, 32,27. | 35 | 8 |
| 2 | 15,33,17,23 26,31,29. | 25 | 27 |

TABLA 5.VIII ALTURA DEL PICO CORRESPONDIENTE A DIFERENTES CANTIDADES DE ARSÉNICO.

| Cantidad de arsénico (μg) | 100 | 50 | 25 | 10 | 5 |
|--|-----|----|----|----|---|
| Altura del pico de intensidad de emisión (mV). | 40 | 27 | 18 | 13 | 6 |

5.3.1.6 EFECTO DEBIDO A LA CONCENTRACION DE NITRATO DE PLATA (9, 21)

NITRATO DE PLATA AFECTA LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO AMARILLO. A CONCENTRACIONES MENORES DEL 20% EL COLOR DEL FILTRO CAMBIA A CAFÉ Y SI LA CONCENTRACIÓN AUMENTA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN TAMBIÉN AUMENTA. POR LO TANTO, ES NECESARIO USAR UNA SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA AL 20%. EN LA TABLA 5.IX Y EN LA FIGURA 5.8 SE MUESTRAN ESTOS RESULTADOS.

TABLA 5.IX RESPUESTA DE EMISIÓN OBTENIDA DE 10MG DE -
ARSÉNICO USANDO DIFERENTES CANTIDADES DE NITRATO DE -
PLATA SOBRE LOS FILTROS.

| Concentración de nitrato de plata (%) | 5 | 10 | 20 | concentrado |
|---------------------------------------|---|----|----|-------------|
| Intensidad de emisión (mV) | 6 | 10 | 14 | 15 |

5.3.1.7 EFECTO DEBIDO A OTROS PARAMETROS.

5.3.1.7.1 AGUA Y LUZ.

LOS EFECTOS QUE PRODUCEN EL AGUA Y LA LUZ SÓLO SE HAN ESTUDIADO POR OBSERVACIÓN VISUAL (9). CUANDO SE EMPLEAN DISCOS HÚMEDOS, TRATADOS PREVIAMENTE CON ÁCIDO NÍTRICO 1 N, AGUA BIDEFILADA Y NITRATO DE PLATA AL 20%, SÓLO SE OBTIENEN DISCOS NEGROS CUANDO LA ARSINA PASA A TRAVÉS DE ELLOS. ESTO QUIZÁ SE DEBA A QUE EL AGUA DESCOMPONE EL COMPLEJO FORMANDO PLATA METÁLICA Y ÁCIDO ARSENIOSO:



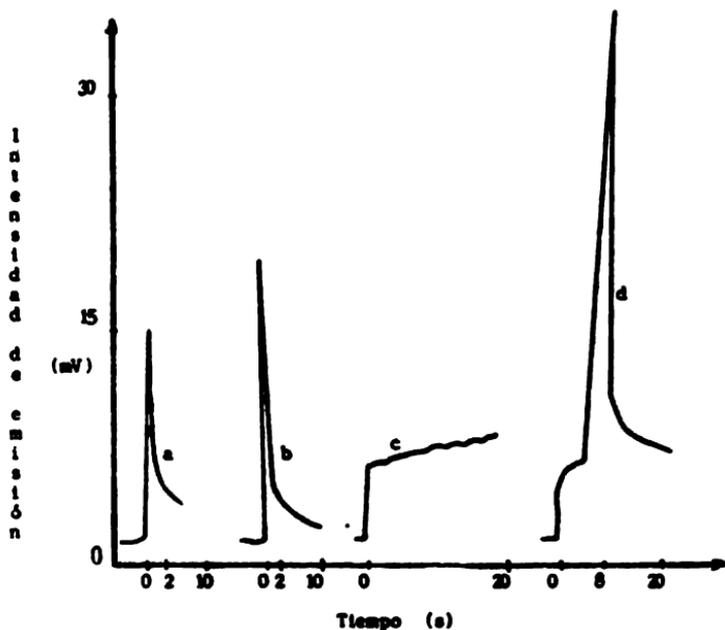


FIG. 5.6 RESPUESTA OBTENIDA EN LA FLAMA, DE LOS FILTROS DE FIBRA DE VIDRIO TRATADOS CON: (A) HNO_3 1 N; (B) HNO_3 2 N; (C) HNO_3 1N LAVADO CON AGUA; - (D) AgNO_3 AL 20% + AgH_3 GENERADO POR $50\mu\text{s}$ DE AS. LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SON: 1.2 l/min H_2 5.5 l/min N_2 ; 110 ml/min O_2 EN LA CAVIDAD; 400nm. CON UNA ABERTURA ESPECTRAL DE 0.6mm.

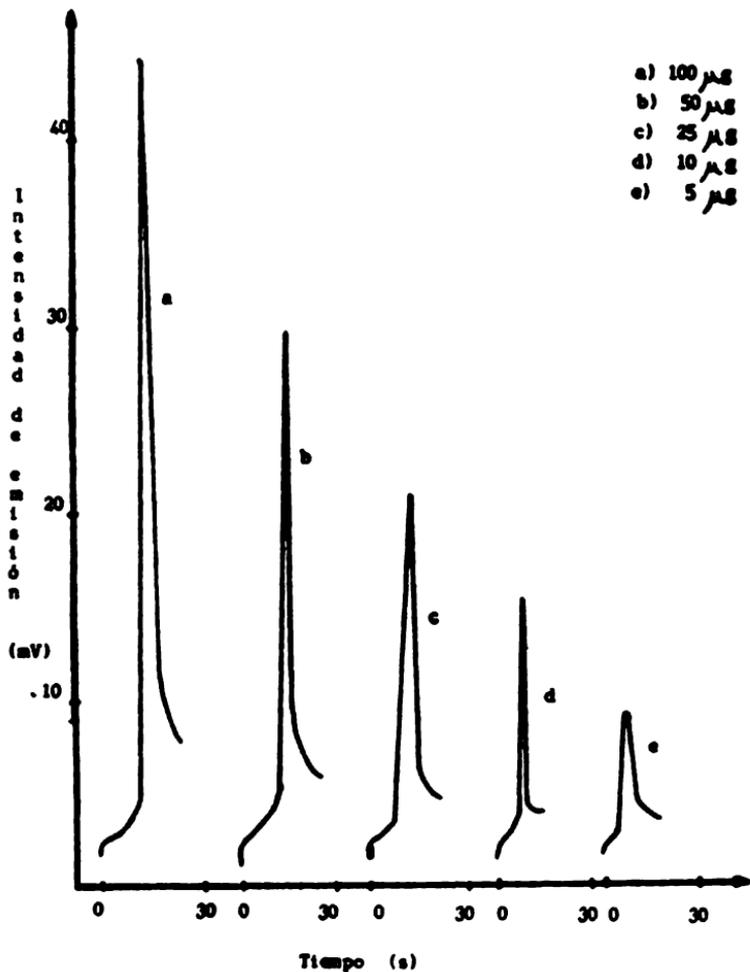


Fig. 5.7 PICOS OBTENIDOS USANDO DIFERENTES CANTIDADES DE ARSÉNICO.

SECO, DESPUÉS DE SER SUMERGIDO EN LA SOLUCIÓN DE NITRATO DE PLATA AL 20%, SE OBTIENE UNA MANCHA AMARILLO CANARIO.

LOS DISCOS SE OSCURECEN CUANDO SON EXPUESTOS A LA LUZ Y LA HÚMEDAD ATMOSFÉRICA DEL LABORATORIO EN MENOS DE 2 MINUTOS.

SE HA INVESTIGADO LA POSIBILIDAD DE UTILIZAR LA MISMA SOLUCIÓN DE BOROHIDRURO DE SODIO PARA VARIAS INYECCIONES, PERO SE DETERMINÓ QUE NO ES POSIBLE HACERLO, PORQUE LAS LECTURAS DE EMISIÓN NO SON REPRODUCIBLES. ES NECESARIO UTILIZAR SIEMPRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS DESPUÉS DE LA PRIMERA INYECCIÓN (FIG. 5.7).

5.3.1.7.2 TEMPERATURA.

A TEMPERATURAS ALTAS EL COMPLEJO SE DESCOMPONE FORMANDO ÓXIDO DE PLATA (I). PARA ELIMINAR EL EFECTO DEBIDO A LA ALTA TEMPERATURA DE LOS GASES GENERADOS EN LA REACCIÓN EXOTÉRMICA ENTRE LA SOLUCIÓN ÁCIDA Y EL BOROHIDRURO DE SODIO SOBRE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO AMARILLO SOBRE EL DISCO, SE USÓ UN BAÑO DE HIELO PARA ENFRIAR EL TUBO DE SECADO Y LOS GASES QUE PASEN A TRAVÉS DE ÉL.

5.3.1.7.3 OTRAS VARIABLES.

DESPUÉS DE TOMAR TODAS ESTAS PRECAUCIONES SE EFECTUARON 7 MEDIDAS DE INYECCIONES CONSECUTIVAS EN SOLUCIÓN DE BOROHIDRURO RECIEN PREPARADA Y SE OBTUVO UNA DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE 8% PARA 50 μ g DE ARSÉNICO. ESTA PRECISIÓN TAN BAJA SE PUEDE ATRIBUIR A OTRAS VARIABLES: LA INCONSISTENCIA DE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO ARSÉNICO-PLATA SOBRE EL DISCO, VARIACIÓN DE LA POSICIÓN DEL DISCO SOBRE LA CAVIDAD, TIEMPO ENTRE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO Y SU

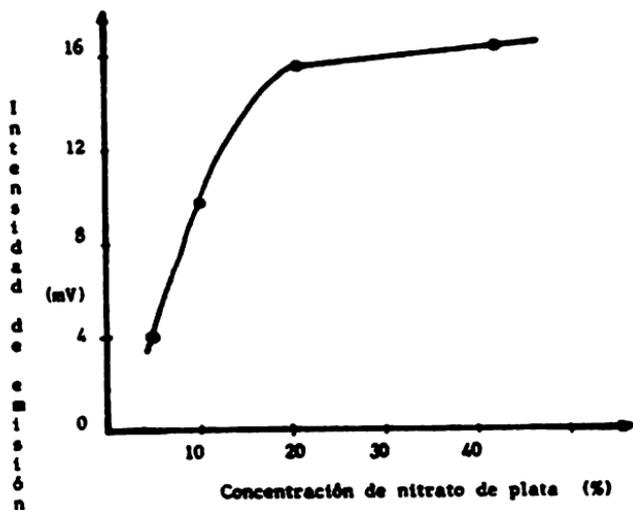


FIG. 5.8 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL NITRATO DE PLATA SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE $10\mu\text{g}$ DE AS.

5.3.1.8 INTERFERENCIAS.

SE ENCONTRÓ QUE VARIOS CATIONES COMO EL CO (II), NI (II), ZN (II), FE (III), BI (III), CD (II), CU (II) Y AG (I) IMPIDEN LA DETECCIÓN DE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN. ESTAS INTERFERENCIAS FUERON ELIMINADAS POR UNA SOLUCIÓN VALORADA DE EDTA 0.01 M (22).

OTROS ELEMENTOS COMO EL SE, TE, SN O SB PUEDEN FORMAR HIDRUROS AL REDUCIRSE CON BOROHIDRURO DE SODIO Y DAR ORIGEN A INTERFERENCIAS ESPECTRALES.

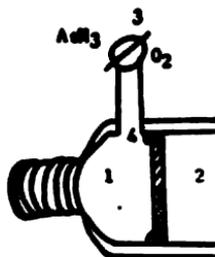


FIG. 5.9 CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE MODIFICADA: 1. MALLA DE ACERO INOXIDABLE; 2. FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO - IMPREGNADA CON AgNO_3 ; 3. LLAVE DE PASO DE DOBLE VÍA; 4. ANILLO METÁLICO - EN O.

5.4 CONCLUSIONES.

LA TÉCNICA NECA HA DEMOSTRADO SER ADECUADA PARA LA DETERMINACIÓN DEL ANTIMONIO EN CONCENTRACIONES QUE VAN DE 2 A 30 MICROGRAMOS, AUNQUE ESTOS LÍMITES PUEDEN SER MEJORADOS AL INVESTIGAR MÁS DETALLADAMENTE TODOS LOS FACTORES QUE INTERVIENEN EN ELLA.

EN EL CASO DEL ARSÉNICO TAMBIÉN SE RECOMIENDA UNA INVESTIGACIÓN DETALLADA TANTO EN EL USO DE LA CAVIDAD COMO EN EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN.

COMO LA REACCIÓN SE EFECTÚA PRIMERO DE LA CÁMARA DEL PORTAFILTROS Y LUEGO EL DISCO ES TRANSFERIDO A LA CAVIDAD NECA, EL COMPLEJO SE PUEDE DESCOMPONER UN POCO POR LA LUZ; PARA EVITAR ESTO, SE PUEDEN HACER PASAR LOS GASES DE REACCIÓN DIRECTAMENTE A UN FILTRO COLOCADO EN LA CAVIDAD (19). PARA LOGRAR ESTE OBJETIVO N. BURGUEIRA (9) PROPONE LA CAVIDAD MOSTRADA EN LA FIGURA 5.9. ESTA CAVIDAD ESTÁ COLOCADA AL FINAL DE UN TORNILLO ALLEN Y ESTÁ ADAPTADA CON UN TUBO LATERAL QUE PERMITE LA ENTRADA DE ARSÍNA Y OXÍGENO POR MEDIO DE UNA VÁLVULA DE DOS PASOS. EL FILTRO ES SOSTENIDO POR MEDIO DE UN DISCO-MALLA DE ACERO INOXIDABLE DEL MISMO DIÁMETRO QUE LA CAVIDAD (5MM).

SE PUEDE MODIFICAR EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN PARA EVITAR QUE EL HIDRÓGENO LLEGUE AL COMPLEJO DE ARSÉNICO -PLATA COLOCANDO UNA TRAMPA DE NITRÓGENO LÍQUIDO ENTRE EL TUBO DE SECADO Y LA CAVIDAD QUE CONTIENE EL DISCO DE FIBRA DE VIDRIO.

SI SE REALIZAN ESTAS ADAPTACIONES AL SISTEMA, SE PUEDE MEJORAR LA SENSIBILIDAD DE $5\mu\text{g}$ A $0.5\mu\text{g}$ DE ARSÉNICO.

6.0 COMPUESTOS ORGANOFOSFORICOS, HALOGENADOS Y CARBONILICOS.

6.1 DETERMINACION DE COMPUESTOS ORGANOFOSFORICOS.

6.1.1 INTRODUCCION.

LAS LINEAS DE RESONANCIA ATÓMICA PRINCIPALES DEL FÓSFORO SE ENCUENTRAN A 177.5 Y 213.6 NM; PERO NO ES POSIBLE DETERMINAR TALES LÍNEAS PORQUE HAY UNA ABSORCIÓN DE ESAS LONGITUDES DE ONDA POR LOS GASES DE LA FLAMA Y POR EL AIRE DEL AMBIENTE QUE HACE IMPOSIBLE DETERMINAR ESTE ELEMENTO SENSIBLEMENTE POR EMISIÓN ATÓMICA O POR LO DIFERENTES TIPOS DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLAMA. LOS MÉTODOS MÁS RECIENTES DE FOTOMETRÍA DE FLAMA (18), PARA LA DETERMINACIÓN DE FÓSFORO, SE BASAN EN LA MEDIDA DE EMISIÓN QUE PRODUCE LA MOLÉCULA DE HPO FORMADA EN UNA FLAMA FRÍA RICA EN HIDRÓGENO, A 528 NM. DE ESTA FORMA SE HAN DETERMINADO PARTES POR BILLON DE COMPUESTOS DE FÓSFORO ORGÁNICOS E INORGÁNICOS POR ATOMIZACIÓN DE MUESTRAS LÍQUIDAS EN LA FLAMA.

SIMULTÁNEAMENTE SE HAN DESARROLLADO DETECTORES ESPECÍFICOS DE CROMATOGRAFÍA DE GASES PARA ESTOS COMPUESTOS BASADOS EN LA EMISIÓN DE HPO. AUNQUE LA EMISIÓN VERDE CARACTERÍSTICA HA SIDO OBSERVADA POR MÁS DE UN SIGLO, FUE HASTA 1936 CUANDO SE DETERMINÓ POR PRIMERA VEZ QUE LA FUENTE DE LA EMISIÓN ES UNA ESPECIE EMISORA HPO. ÉSTA EMISIÓN HA SIDO DETECTADA DENTRO DE LA CAVIDAD PECA CUANDO SE INTRODUCE EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO (8).

6.1.2 PARTE EXPERIMENTAL.

6.1.2.1 REACTIVOS.

LOS COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS USADOS SE ENCUENTRAN

ENLISTADOS EN LA TABLA 6.V SE DEBE PREPARAR UNA SOLUCIÓN VALORADA QUE CONTENGA 1 000 PPM DE FÓSFORO PARA CADA COMPUESTO; LOS DISOLVENTES USADOS SON: ETANOL, PARA COMPUESTOS ALIFÁTICOS, BENCENO, PARA COMPUESTOS AROMÁTICOS, Y METIL ISOBUTIL CETONA (MIBK) PARA CUALQUIER COMPUESTO, EXCEPTUANDO LA NICOTINAMIDA ADENIDA DINUCLEOTIDO (NAD) QUE SÓLO SE DISUELVE EN AGUA. TODAS LAS DETERMINACIONES CON MEZCLAS FUERON REALIZADAS EN SOLUCIONES ETANÓLICAS. LAS SOLUCIONES QUE CONTIENEN UNA BAJA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO SE PREPARAN HACIENDO LAS DILUCIONES NECESARIAS.

6.1.2.2 PROCEDIMIENTO GENERAL.

EL APARATO USADO ES EL ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA EVANS ELECTROSELENIUM REPORTADO POR BELCHER ET AL (18).

SE INYECTA A LA CAVIDAD UNA ALÍCUOTA DE 5 μ L DE SOLUCIÓN VALORADA DE FÓSFORO, YA SEA SOLO O EN UNA MEZCLA, Y SE EVAPORA EL DISOLVENTE POR MEDIO DE UN FLUJO DE NITRÓGENO Y AIRE SOBRE LA CABEZA DEL MECHERO POR UN TIEMPO DETERMINADO EN FUNCIÓN DE ÉSTE. DESPUÉS SE ABRE EL FLUJO DE HIDRÓGENO Y SE ENCIENDE LA FLAMA. SE REGISTRA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN, ASÍ COMO LA ALTURA DEL PICO OBTENIDO EN EL ESPECTRO (10MV EN LA ESCALA DE DEFECCIÓN LLENA). EL FLUJO ÓPTIMO DE LOS GASES ES DE 5.3 l/MIN PARA EL HIDRÓGENO, 4.1 l/MIN PARA EL NITRÓGENO Y DE 6.2 l/MIN PARA EL AIRE.

EL HIDRÓGENO SE INTERRUMPE DESPUÉS DE 30 s, O SEA DESPUÉS QUE LA EMISIÓN HA CESADO, DEJANDO EL AIRE Y EL NITRÓGENO Y AGREGANDO AIRE FRÍO PARA ENFRIAR LA CAVIDAD DURANTE 3 MIN. REPETIR ESTE PROCEDIMIENTO PARA CADA MUESTRA INYECTADA.

6.1.3 OPTIMIZACION DE LOS PARAMETROS ANALITICOS.

6.1.3.1 COMPOSICION DE LA FLAMA.

PARA ESTUDIAR EL EFECTO DEBIDO A LA COMPOSICIÓN DE LA FLAMA SOBRE LA EMISIÓN DE HPO, SE VARIÓ LA VELOCIDAD DE FLUJO DE LOS GASES CONSTITUYENTES. EN CADA DETERMINACIÓN SE INYECTÓ DENTRO DE LA CAVIDAD UNA ALICUOTA DE 5 μ L DE UNA SOLUCIÓN DE TRI-N-BUTILO (CONTENIENDO 20PPM DE FÓSFORO) EN ETANOL. EL DISOLVENTE SE DEJA EVAPORAR DURANTE 10 S Y SE REGISTRA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN. EN LAS TABLAS 6.I Y 6.II SE ENCUENTRAN LOS RESULTADOS OBTENIDOS. LA COMPOSICIÓN DE FLUJO ÓPTIMA ENCONTRADA ES DE 4.1 L/MIN DE NITRÓGENO, 5.3 L/MIN DE HIDRÓGENO Y 6.2 L/MIN DE AIRE.

6.1.3.2 POSICION DE LA CAVIDAD EN LA FLAMA.

LA CAVIDAD ES COLOCADA A 7° DEBAJO DE LA HORIZONTAL Y SE INTRODUCE 9MM DENTRO DE LA FLAMA (TABLA 6.III) Y A 25MM SOBRE EL MECHERO (TABLA 6.IV), PARA OBTENER LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE TRABAJO. PARA MEZCLAS DE COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS SE COLOCA LA CAVIDAD A 30MM SOBRE EL MECHERO, PORQUE ESTO PROPORCIONA UNA MEJOR RESOLUCIÓN AUNQUE DISMINUYA UN POCO LA SENSIBILIDAD.

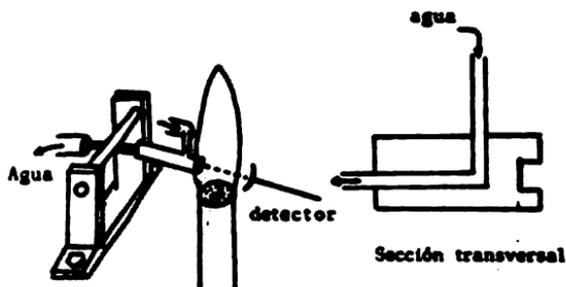


FIG. 6.1 CAVIDAD ENFRIADA CON AGUA. LA CAVIDAD TIENE 5mm DE PROFUNDIDAD Y 8mm DE DIÁMETRO.

TABLA 6.1 EFECTO DE LOS FLUJOS DE HIDRÓGENO Y NITRÓGENO SOBRE LOS PICOS DE INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA EL FOSFATO DE TRI-N-BUTILO (AIRE = 5.4 l/min; RESULTADOS EN mV).

| Nitrógeno | Hidrógeno (l/min) | | | | |
|-----------|-------------------|------|------|------|------|
| | 2.0 | 3.5 | 5.3 | 7.0 | 9.0 |
| 0.0 | 2.5 | 3.0 | 4.3 | 13.0 | 9.8 |
| 2.8 | 5.3 | 13.3 | 20.0 | 22.0 | 10.3 |
| 4.1 | 8.0 | 18.3 | 31.0 | 3.8 | 0.0 |
| 5.5 | 4.3 | 24.0 | 21.5 | 0.3 | 0.0 |

TABLA 6.11 EFECTO DEL FLUJO DE AIRE SOBRE EL PICO DE INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA EL FOSFATO DE TRI-N-BUTILO. ($N_2=5.4$ l/min; $H_2= 5.3$ l/min).

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Flujo de aire (l/min) | 0.0 | 3.0 | 4.0 | 4.5 | 5.4 | 5.2 | 7.0 |
| Intensidad (mV) | 0.0 | 0.0 | 7.0 | 15.0 | 28.8 | 30.8 | 25.0 |

6.1.3.3 EFECTO DE LA EVAPORACION DEL DISOLVENTE.

SE ESTUDIÓ PRIMERO LA VARIACIÓN DE LA RESPUESTA DE EMISIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO UTILIZADO PARA EVAPORAR EL DISOLVENTE EN CAVIDADES DE ALUMINIO Y DE ACERO INOXIDABLE. EN LA FIGURA 6.2 SE MUESTRA COMO VARÍA LA INTENSIDAD Y EL T_m CON RESPECTO AL TIEMPO DE EVAPORACIÓN DEL DISOLVENTE PARA FOSFITO DE TRIMETILO EN MIBK Y ETANOL. SI NO SE EVAPORA EL DISOLVENTE, LA EMISIÓN DEL COMPUESTO SE VE INHIBIDA. LA INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA DEL HPO SE OBTIENE, DESPUÉS DE EVAPORAR EL DISOLVENTE, EN AMBAS CAVIDADES, POR 20 S PARA EL MIBK Y 10 S PARA EL ETANOL O BENCENO.

LA MAYOR SENSIBILIDAD SE OBTIENE CON ETANOL COMO DISOLVENTE Y UTILIZANDO UNA CAVIDAD DE ALUMINIO.

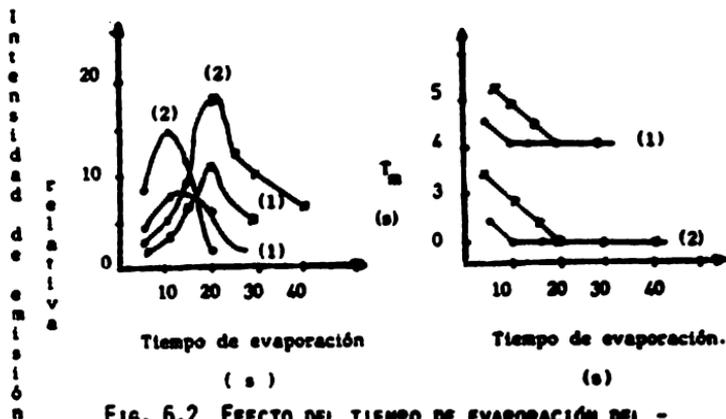


FIG. 6.2 EFECTO DEL TIEMPO DE EVAPORACIÓN DEL -
 DISOLVENTE SOBRE LA EMISIÓN DEL FOSFITO DE TRI--
 METILO EN (•) MIBK Y (■) ETANOL (0.25 μ g P) EN: -
 UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE Y (2) EN UNA CA-
 VIDAD DE ALUMINIO.

6.1.3.4 CALIBRACION.

LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN SE PREPARAN PARA TODOS
 LOS COMPUESTOS INVESTIGADORES, BAJO LAS CODICIONES ÓPTIMAS
 OBTENIDAS PARA EL FOSFITO DE TRIMETILO EN SOLUCIONES
 DE ETANOL, BENCENO Y MIBK; USANDO LOS TIEMPOS DE EVAPORACIÓN
 YA INDICADOS.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS ESTÁ RESUMIDOS EN LA TABLA
 6.V, DONDE LA SENSIBILIDAD ESTÁ DADA POR LA PENDIENTE
 DE LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN. LAS GRÁFICAS DE ALTURA
 DE PICO CONTRA CONCENTRACIÓN DE FÓSFORO SON LINEALES

PARA CADA COMPUESTO PARA AL MENOS UN ORDEN DE MAGNITUD; EN LA FIGURA 6.3 SE DAN ALGUNAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN. EL PROCEDIMIENTO DESCRITO PUEDE SER USADO PARA DETERMINAR LOS COMPUESTOS MÁS SENSIBLES EN EL INTERVALO DE 0.5 A 10PPM DE FÓSFORO Y LOS MENOS SENSIBLES EN EL RANGO DE 5 A 200PPM.

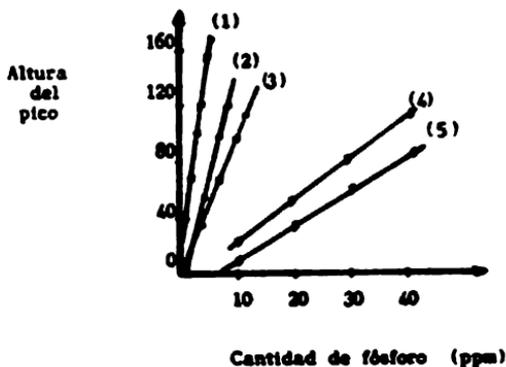


FIG. 6.3 GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PARA: (1) TRIFENILFOSFINA; (2) FOSFATO DE TRI-N-BUTILO; (3) ÓXIDO DE TRIFENILFOSFINA; (4) FOSFITO DE TRIFENILO, Y (5) FOSFATO DE TRIETILO. SE USÓ UNA CAVIDAD DE ALUMINIO.

6.1.4 DISCUSION.

LA TABLA 6.V MUESTRA QUE LA RESPUESTA DE EMISIÓN EN MECA PARA COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS DEPENDE DE LA NATURALEZA DEL COMPUESTO, DEL DISOLVENTE Y DEL MATERIAL DE LA CAVIDAD UTILIZADOS. EN LA MAYORÍA DE LOS CASOS

SE OBTIENE UNA MEJOR SENSIBILIDAD EN ETANOL O BENCENO QUE EN MIBK, Y CON UNA CAVIDAD DE ALUMINIO QUE CON UNA DE ACERO INOXIDABLE.

EL ORDEN DE SENSIBILIDAD RELATIVA A LOS DIFERENTES GRUPOS DE COMPUESTOS, TANTO EN UNA CAVIDAD DE ALUMINIO COMO EN UNA DE ACERO, GENERALMENTE ES: FOSFINA \gg ÓXIDO DE FOSFINA $>$ FOSFITO $>$ FOSFATO, O SEA QUE LA SENSIBILIDAD AUMENTA CUANDO DISMINUYE EL CONTENIDO DE OXÍGENO EN EL COMPUESTO. PROBABLEMENTE ESTO SEA UNA CONSECUENCIA DEL ENLACE FORMADO ENTRE EL FÓSFORO Y EL OXÍGENO ($P=O \approx 140$ KCAL/MOL; $P-O \approx 95$ KCAL/MOL). UNA FLAMA CON UN CONTENIDO BAJO DE HIDRÓGENO TIENE DIFICULTADES PARA ROMPER ESTOS ENLACES, DE TAL FORMA QUE UN COMPUESTO CON MÁS DE UN ÁTOMO DE OXÍGENO UNIDO AL FÓSFORO ES MÁS DIFÍCIL DE CONVERTIR A SU ESPECIE HPO QUE AQUELLOS QUE NO CONTIENEN ÁTOMOS DE OXÍGENO O QUE SÓLO CONTIENEN UNO. UN ENLACE $P-C$ ES MUCHO MÁS DÉBIL (63 KCAL/MOL) Y POR ESTO, ES MUCHO -- MÁS FÁCIL ROMPERLO PARA FORMAR LAS MOLÉCULAS DE HPO .

EN LA TABLA 6.V SE MUESTRA QUE HAY UNA PEQUEÑA DIFERENCIA DE SENSIBILIDADES CUANDO SE USA ETANOL (P. E. 78.5°C) O MIBK (P. E. 119°C) COMO DISOLVENTE DE COMPUESTOS CON UN PUNTO DE EBULLICIÓN MAYOR O MENOR QUE LOS DE ESTOS; EN EL CASO DE TENER UN COMPUESTO CON UN PUNTO DE EBULLICIÓN MENOR QUE EL DEL DISOLVENTE, AL EVAPORARSE ESTE, SE PUEDE EVAPORAR TAMBIÉN ALGO DEL DISOLVENTE, DISMINUYENDO ASÍ LA SENSIBILIDAD DEL COMPUESTO, AUNQUE LA TRIFENILFOSFINA ES UNA EXCEPCIÓN A ESTA REGLA. EN TODOS LOS CASOS SE PUEDE OBTENER UNA EMISIÓN RÁPIDA Y MAYOR EN UNA CAVIDAD DE ALUMINIO QUE EN UNA DE ACERO, CON FACTORES QUE AUMENTAN EL PICO DESPUÉS DE LA EVAPORACIÓN DEL DISOLVENTE, DE APROXIMADAMENTE 3 VECES PARA LA TRI-N-BUTIL FOSFINA A MÁS DE 20 VECES PARA EL FOSFATO DE TRI-N-BUTILO. ESTO

INDICA QUE LA CAVIDAD DE ALUMINIO SE CALIENTA MÁS RÁPIDO QUE UNA CAVIDAD DE ACERO DE IDÉNTICAS DIMENSIONES COMO RESULTADO DE LA MAYOR CONDUCTIVIDAD DEL ALUMINIO Y DE LA MAYOR DENSIDAD DEL ACERO. EL LÍMITE MÁS PEQUEÑO ES DE 0.1 PPM Y SE OBTIENE PARA EL FOSFORO COMO TRIPENILFOSFINA, TRI-N-BUTIL FOSFATO, AUNQUE LA SENSIBILIDAD DE ESTE COMPUESTO DIFIERE. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA ES DE 2 A 3% (10 RESULTADOS) PARA TODOS LOS COMPUESTOS INVESTIGADOS EN EL INTERVALO DE 10 A 15mg.

TABLA 6.III EFECTO DE LA POSICIÓN HORIZONTAL DE LA CAVIDAD SOBRE EL PICO DE INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA EL FOSFATO DE TRI-N-BUTILO (DIÁM. ÓPTIMO DE LA FLAMA = 18mm, A 25mm SOBRE EL MECHERO).

| distancia dentro de la flama con respecto al filo exterior (mm) | 3.0 | 6.0 | 9.0 | 12.0 | 15.0 |
|---|------|------|------|------|------|
| Intensidad (mV) | 19.0 | 32.0 | 40.0 | 38.0 | 32.0 |
| T _m (s) | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 2.0 |

TABLA 6.IV EFECTO DE LA DISTANCIA ENTRE LA CAVIDAD Y EL MECHERO SOBRE EL PICO DE INTENSIDAD DE EMISIÓN PARA EL FOSFATO DE TRI-N-BUTILO. (EN LA FLAMA ÓPTIMA, CON UNA CAVIDAD 9MM DENTRO DE LA FLAMA).

| Distancia (mm) | 15.0 | 20.0 | 25.0 | 30.0 | 35.0 | 40.0 |
|--------------------|------|------|------|------|------|------|
| Intensidad (mV) | 1.5 | 19.5 | 39.0 | 31.0 | 21.0 | 17.0 |
| T _m (s) | 2.0 | 2.0 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |

TABLA 6.V EMISIÓN DEL HPO PARA VARIOS COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS.

| Compuesto | P.E. (°C) | Cavidad de acero | | Cavidad de Al | | | |
|-----------------------------|-----------|--------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | Sols. en MIBK | | Sols. en etanol (e) o benceno (b) | | Soluciones etanólicas | |
| | | T _m (s) | Sensibilidad (mV/ppm) | T _m (s) | Sensibilidad (mV/ppm) | T _m (s) | Sensibilidad (mV/ppm) |
| Fosfato de trimetilo | 197.2 | 4.0 | 0.02 | 4.0e | 0.01 | 2.0 | 0.06 |
| Fosfato de trietilo | 216.0 | 4.5 | 0.01 | 4.0e | 0.02 | 2.0 | 0.26 |
| Fosfato de tri-n-butilo | 209.0 | 5.0 | 0.08 | 4.5e | 0.08 | 2.5 | 1.63 |
| Fosfato de trifenilo | 245.0 | 13 | 0.02 | 12.b | 0.03 | 5.0 | 0.22 |
| Fosfato de tritolil | 244.0 | 13 | 0.02 | 13.b | 0.03 | 8.0 | 0.12 |
| Fosfato de di-(2-etilhexil) | — | 14 | 0.01 | 13.5b | 0.02 | 11 | 0.16 |
| Fosfito de trimetilo | 111.2 | 4.0 | 0.01 | 4.0e | 0.25 | 2.0 | 0.30 |
| Dietyl fosfito | 87.0 | 4.0 | 0.09 | 4.0e | 0.25 | 2.0 | 0.36 |
| Fosfito de trifenilo | 360.0 | 4.0 | 0.20 | 4.0b | 0.17 | 3.0 | 0.34 |
| Tri-n-butilfosfina | 236.0 | 4.0 | 0.43 | 3.0e | 0.64 | 2.5 | 1.82 |
| Trifenilfosfina | 377.0 | 4.5 | 0.13 | 4.0b | 0.39 | 2.5 | 2.92 |
| Oxido de trifenilfosfina | 360.0 | 7.0 | 0.15 | 6.5b | 0.16 | 5.0 | 1.12 |

TAMBIÉN SE REALIZÓ UN ESTUDIO PRELIMINAR DE LA RESPUESTA DEL NAD EN MECA Y SE ENCONTRÓ QUE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE ÉL, CONTENIENDO 500 PPM DE FÓSFORO, DA UNA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE 2 mV Y UN T_m DE 20 s EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE. LA RESPUESTA TAN POBRE SE PUEDE RELACIONAR DIRECTAMENTE CON EL VALOR TAN ALTO DE T_m Y CON LA RESISTENCIA DEL NAD AL ROMPIMIENTO TÉRMICO.

6.1.4.1 EFECTO DEBIDO AL ENFRIAMIENTO DE LA CAVIDAD.

SALET (9, 23) FUE EL PRIMERO EN OBSERVAR UN AUMENTO EN LA EMISIÓN DE UN COMPUESTO, EN ESTE CASO HPO, EN UNA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO, CUANDO SE ENCUENTRA CERCA DE UNA SUPERFICIE FRÍA INTRODUCIDA A LA FLAMA, DESPUÉS SE HA CONFIRMADO Y APLICADO ANALÍTICAMENTE. ASÍ SE INVESTIGÓ QUE EFECTO PRODUCE ENFRIAR LA CAVIDAD DE ALUMINIO CON AGUA, SOBRE LA EMISIÓN DE LOS 12 COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS ENLISTADOS EN LA TABLA 6.V. EN LA FIGURA 6.1 SE OBSERVA UNA SECCIÓN CRUZADA DE LA CAVIDAD DE ALUMINIO ENFRIADA CON AGUA. EN LAS FIGURAS 6.4 Y 6.5 SE MUESTRAN LOS EFECTOS DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL AGUA Y LA CONSIGUIENTE DISMINUCIÓN DE LA TEMPERATURA DE LA SUPERFICIE DE LA CAVIDAD SOBRE LA EMISIÓN CARACTERÍSTICA DE ALGUNOS COMPUESTOS.

LA FIGURA 6.5 MUESTRA QUE LAS EMISIONES DE HPO DEL FOSFATO DE TRIMETILO, FOSFITO DE TRIFENILO, FOSFITO DE TRIMETILO SE VEN AUMENTADAS POR UN ENFRIAMIENTO EXTERNO Y QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN PERMANECE CONSTANTE CUANDO EL FLUJO DE AGUA ES MAYOR DE 5ML/S. CUANDO SE ENFRIA LA CAVIDAD TAMBIÉN AUMENTA EL T_m . EN EL CASO DEL FOSFITO DE DIETILO SE OBSERVA UN AUMENTO DE LA EMISIÓN CUANDO EL ENFRIAMIENTO ES MODERADO, PERO SI ESTE AUMENTA, ENTONCES DISMINUYE LA EMISIÓN. LOS RESULTADOS OBTENIDOS PARA FOSFATO DE TRITOLIL, FOSFATO DE TRIFENILO, FOSFATO DE DI-(2-ETILHEXILO), FOSFATO

DE TRI-N-BUTILO, TRIFENIL FOSFINA Y ÓXIDO DE TRIFENILFOSFINA (FIG. 6.5) MUESTRAN QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE ESTOS COMPUESTOS DISMINUYE Y EVENTUALMENTE SE EXTINGUE SI AUMENTA EL ENFRIAMIENTO DE LA CAVIDAD.

EN GENERAL LOS COMPUESTOS QUE MUESTRAN UN AUMENTO EN SU EMISIÓN SON AQUELLOS QUE TIENEN UN PUNTO DE EBULLICIÓN BAJO, Y LOS QUE SUPREN UNA SUPRESIÓN SON LOS QUE TIENEN UN PUNTO DE EBULLICIÓN ALTO; PERO AUNQUE EL FOSFITO — DE TRIFENILO TIENE UN PUNTO DE EBULLICIÓN ALTO SU EMISIÓN AUMENTA CON EL ENFRIAMIENTO. ÉSTO MUESTRA QUE UNA CAVIDAD ENFRIADA NO ES CAPAZ DE VOLATILIZAR LAS MUESTRAS QUE NO DAN EMISIÓN. PARA CONFIRMAR ESTO, SE REMOVIÓ EL AGUA FRÍA DESPUÉS DE CORRER UN COMPUESTO MENOS VOLÁTIL (FOSFATO DE TRITOLIL O DE DI-(2-ETILHEXILO)) Y AUNQUE NO SE OBSERVA UNA EMISIÓN BAJO LAS CONDICIONES DE ENFRIAMIENTO, LA EMISIÓN APARECE CUANDO EL ENFRIADOR ES REMOVIDO.

SE PUEDE USAR UNA CAVIDAD ENFRIADA CON AGUA PARA AUMENTAR LA SENSIBILIDAD, DE 2 A 6 VECES, PARA LOS COMPUESTOS DESCRITOS ANTERIORMENTE. BAJO ESTAS CONDICIONES LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN PERMANECEN LINEALES.

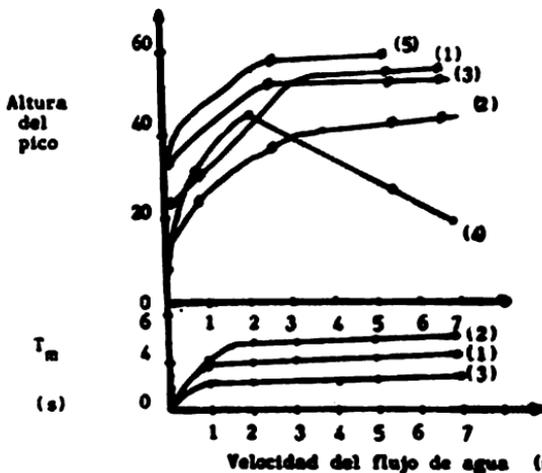


FIG. 6.4 EFECTO DEL ENFRIAMIENTO CON AGUA SOBRE LA RESPUESTA NECA CARACTERÍSTICA DE: (1) FOSFATO DE -- TRIMETILO (100ppm P); (2) FOSFITO DE TRIMETILO (20 PPM P); (3) FOSFATO DE TRIETILO (25 PPM P); (4) FOSFITO DE DIETILO (12PPM P); (5) FOSFATO DE TRIFENILO (20ppm P).

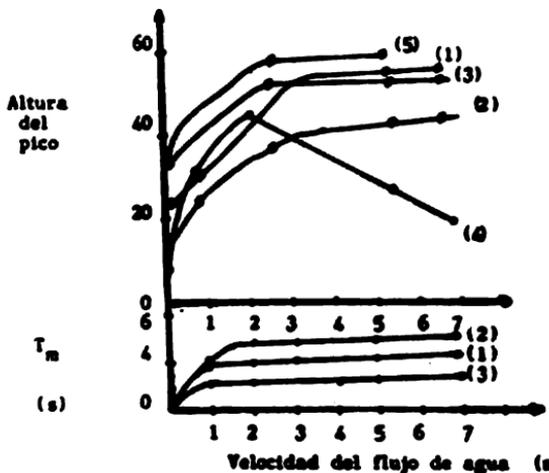


FIG. 6.4 EFECTO DEL ENFRIAMIENTO CON AGUA SOBRE LA RESPUESTA NECA CARACTERÍSTICA DE: (1) FOSFATO DE -- TRIMETILO (100ppm P); (2) FOSFITO DE TRIMETILO (20 PPM P); (3) FOSFATO DE TRIETILO (25 ppm P); (4) FOSFITO DE DIETILO (12ppm P); (5) FOSFATO DE TRIFENILO (20ppm P).

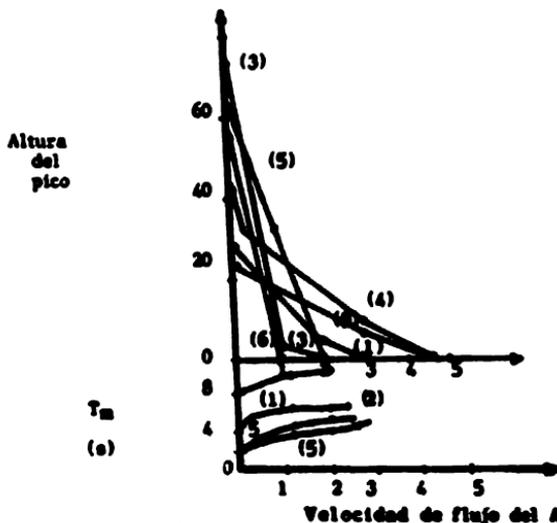


FIG. 6.5 EFECTO DEL ENFRIAMIENTO CON AGUA SOBRE LA RESPUESTA NECA CARACTERÍSTICA DE: (1) FOSFATO DE TRITOLIL (50ppm P); (2) FOSFATO DE TRIFENILO (50ppm P); (3) FOSFATO DE DI-(2-ETILHEXILO) (100ppm P); (4) FOSFATO DE TRI-N-BUTILO (5ppm P) (5) TRIFENIL FOSFINA (5ppm P); (6) ÓXIDO DE TRIFENILFOSFINA (40 ppm P).

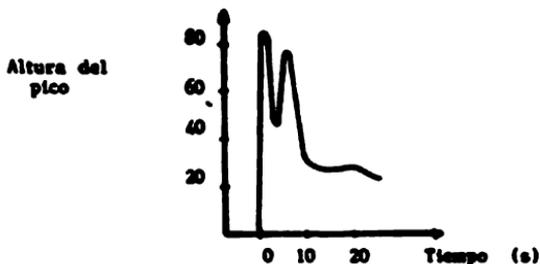


FIG. 6.6 RESPUESTA EN NECA PARA UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIMETILO (100 ppm P; $T_m = 2.0$ s) Y FOSFATO DE TRIFENILO (60 ppm P; $T_m = 7.0$ s).

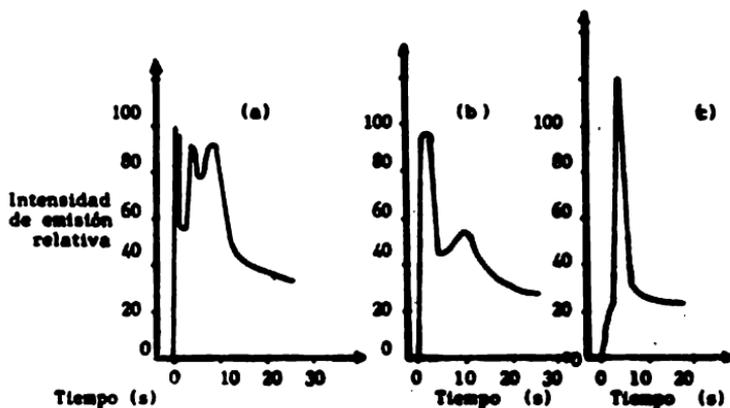


FIG. 6.7 EFECTO DEL ENFRIAMIENTO CON AGUA SOBRE LA RESPUESTA NECA DE UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIME TILO (100 PPM P), FOSFATO DE TRIFENILO (50 PPM P) Y DI-(2-ETILHEXIL) FOSFATO (50 PPM P): (A) SIN FLUJO DE AGUA; (B) FLUJO DE AGUA = 1 ML/S; (C) FLUJO DE AGUA = 10ML/S.

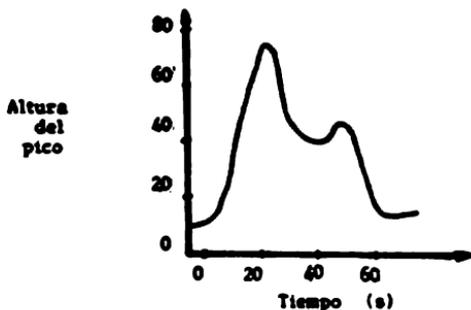


FIG. 6.8 EMISIÓN DE HPO OBTENIDA DE UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIFENILO Y DI-(2-ETILHEXIL) FOSFATO -- CUANDO SE DETIENE EL FLUJO DE AGUA.

6.1.5 DETERMINACION DE MEZCLAS DE COMPUESTOS ORGANOFOSFORICOS.

SE PUEDE LOGRAR LA RESOLUCIÓN COMPLETA DE CIERTAS MEZCLAS DE COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS UTILIZANDO UNA CAVIDAD DE ALUMINIO. LA FIGURA 6.6 MUESTRA LOS PICOS RESUELTOS PARA UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIMETILO ($T_m = 2.0$ s) Y DE DI-(2-ETILHEXIL) FOSFATO ($T_m = 11.5$ s) Y SE OBSERVA LA RESOLUCIÓN DE AMBOS PICOS. TAMBIÉN SE PUEDE RESOLVER UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIMETILO ($T_m = 2.0$ s) Y FOSFATO DE TRITOLIL ($T_m = 9.0$ s) O FOSFATO DE TRIFENILO ($T_m = 7.0$ s) AUNQUE EN ESTE CASO HAY UNA LIGERA SOBREPOSICIÓN DE LOS PICOS. ESTE RESULTADO INDICA QUE DEBE HABER UNA DIFERENCIA DE T_m DE 5.0 s PARA PODER RESOLVER PICOS DE NANOGRAMOS DE COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS. CUANDO LOS COMPUESTOS INVESTIGADOS TIENEN UN VALOR DE T_m ALTO, ES NECESARIO QUE HAYA UNA DIFERENCIA DE T_m MAYOR DE 4.5 s PARA RESOLVER SATISFACTORIAMENTE LOS PICOS; UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIFENILO ($T_m = 7.0$ s) Y FOSFATO DE DI-(2-ETILHEXILO) ($T_m = 11.5$ s) MUESTRA UNA POBRE RESOLUCIÓN; SIN EMBARGO LA FIGURA 6.7A MUESTRA QUE CUANDO ESTÁ PRESENTE EL FOSFATO DE TRIMETILO SE RESUELVEN PARCIALMENTE LOS OTROS DOS COMPUESTOS.

CUANDO SE RESUELVEN LOS PICOS NO HAY PROBLEMAS DE QUE LA ALTURA DE UN PICO INTERFIERA CON LA DE OTROS COMPUESTOS, Y LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN COINCIDEN CON LAS OBTENIDAS PARA COMPUESTOS INDIVIDUALES.

CUANDO NO ES POSIBLE RESOLVER ALGUNA DE ESTAS MEZCLAS EN UNA CAVIDAD NORMAL DE ALUMINIO, SE PUEDE UTILIZAR UNA CAVIDAD ENFRIADA CON AGUA.

LA FIGURA 6.7 MUESTRA EL CAMBIO EN LOS PERFILES DE EMISIÓN PARA UNA MEZCLA DE FOSFATO DE TRIMETILO, FOSFATO

DE TRIFENILO Y DI-(2-ETILHEXIL) FOSFATO CUANDO AUMENTA EL FLUJO DE AGUA OBSERVANDOSE TAMBIÉN QUE LA RESPUESTA DEL FOSFATO DE TRIMETILO AUMENTA, MIENTRAS QUE LA DE LOS OTROS DOS COMPUESTOS DISMINUYE HASTA DESAPARECER CUANDO EL FLUJO ES DE 10ML/S.

CUANDO SE INTERRUMPE ESTE FLUJO DE AGUA SE VUELVEN A OBTENER LOS PICOS DE LOS OTROS COMPUESTOS, AUNQUE SÓLO EN FORMA PARCIAL (FIG. 6.8). ESTOS PICOS APARECEN MUY AMPLIOS DEBIDO AL AGUA DE EMPRIAMIENTO PRESENTE, QUE AUNQUE NO FLUYA, SE DEJA SENTIR EN LA CÁMARA DE ENFRIAMIENTO. NO HAY INTERFERENCIA DE LOS COMPUESTOS MENOS VOLÁTILES SOBRE LA RESPUESTA DEL FOSFATO DE TRIMETILO.

6.2 DETERMINACION DE COMPUESTOS HALOGENADOS.

6.2.1 INTRODUCCION.

SE HA OBSERVADO REPETIDAMENTE QUE CUANDO SE INTRODUCEN GRANDES CANTIDADES DE HALOGENOS A UNA FLAMA, DONDE SE ENCUENTREN COLOCADOS METALES O SUS SALES, APARECE UNA EMISIÓN DEBIDA A LOS HALUROS METÁLICOS. EN 1863, DIACON (24) PRODUJO LA EMISIÓN DE UN CLORURO METÁLICO EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-CLORO. ANDRADE (24) TAMBIÉN OBTUVO LA EMISIÓN DEBIDA A LOS CLORUROS DE NIQUEL, COBALTO, FIERRO Y COBRE. EN ÉPOCAS MÁS RECIENTES (5) SE HAN OBSERVADO BANDAS DE EMISIÓN DE CLORURO Y BROMURO DE ESTAÑO EN UNA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO, CUANDO LAS SOLUCIONES INVESTIGADAS CONTENÍAN ÁCIDO CLORHÍDRICO O BROMHÍDRICO 0.1M. HAY MUY POCOS REPORTES SOBRE LA EMISIÓN DE HALUROS METÁLICOS EN FLAMAS QUE NO SEAN RICAS EN HIDRÓGENO. SIN EMBARGO, HONNA (24) PUBLICÓ UN MÉTODO PARA DETERMINAR CLORUROS EN AGUA DE MAR, BASADO EN LA EMISIÓN DE CLORURO DE COBRE (1) EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-OXÍGENO.

LAS FLAMAS DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO SON LAS MÁS FRÍAS DE LAS FLAMAS USADAS ANALÍTICAMENTE, PERO NI CON ELLAS ES POSIBLE OBTENER FÁCILMENTE LA EMISIÓN DE LOS HALUROS METÁLICOS ATOMIZANDO SUS SOLUCIONES. POR EJEMPLO, CUANDO SE INTRODUCE CLORURO O BROMURO DE ESTAÑO (II) SÓLO SE OBSERVA LA EMISIÓN DEL SnCl O SnBr EN UNA PEQUEÑA REGIÓN PEGADA A LA BASE DE LA FLAMA, PORQUE LA MAYOR PARTE DE LA EMISIÓN SE DEBE A LA ESPECIE SnH , ROJA, EN EL INTERIOR DE LA FLAMA Y AL SnO , AZUL, EN EL EXTERIOR DE ELLA. LOS HALUROS DE INDIO (III) SON UNA EXCEPCIÓN A ESTE PATRÓN GENERAL DEBIDO A LA GRAN ESTABILIDAD DEL ENLACE INDIO-HALÓGENO; EN UNA FLAMA DE NITRÓGENO-HIDRÓGENO DILUIDO SE OBTIENE EN MAYOR PROPORCIÓN LA EMISIÓN DEL HALURO DE INDIO (I) QUE LA EMISIÓN DE LAS ESPECIES InO E InH .

GILBERT (27) Y DESPUÉS DAGNALL ET AL (25), MOSTRARON QUE LAS DETERMINACIONES MÁS SENSIBLES DE CLORUROS, FLUORUROS Y YODUROS SE OBTIENEN AL REGISTRAR LA EMISIÓN A 360, 376 Y 410 NM, RESPECTIVAMENTE.

FRECUENTEMENTE, LA PRESENCIA DE UN ION HALURO AUMENTA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN EN UNA FLAMA QUE CONTIENE LOS METALES. ESTE AUMENTO, SIN EMBARGO, SE DEBE MÁS A LA RÁPIDA VOLATILIZACIÓN DEL ANALITO, QUE A LA PRODUCCIÓN DE LA EMISIÓN DEL HALURO METÁLICO. SIN EMBARGO, LA EMISIÓN SURGE PRINCIPALMENTE DE LAS BANDAS DE CuOH EN LA REGIÓN DE 535-555NM, DE CuO A 445-491 NM Y LA BANDA CENTRAL DE CuH A 429NM.

EL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD (MECA) ESTIMULA LA EMISIÓN MOLECULAR DENTRO DE LA CAVIDAD PARA GRAN CANTIDAD DE COMPUESTOS.

SE ENCONTRÓ QUE LOS HALUROS DE COBRE (II) (26), ESTAÑO

El cloruro, bromuro o yoduro de mercurio (II) no dan emisión en la cavidad MECA.

**TABLA 6.VIII LONGITUD DE ONDA DE LOS PICOS MECA
MAYORES PARA LOS HALUROS DE PLOMO (II).**

| | Cloruro | | | Bromuro | | | Yoduro | | |
|-----|------------------|-----|-----|------------------|-----|-----|--------|------------------|--|
| 355 | 448 | 535 | 335 | 452 | 535 | 330 | 412 | 385 ^a | |
| 370 | 460 | 545 | 350 | 460 | 548 | 335 | 422 | 500 ^a | |
| 375 | 470 | 567 | 360 | 467 | 557 | 345 | 430 | 522 ^a | |
| 390 | 485 ^a | | 365 | 475 | 567 | 352 | 435 | 527 | |
| 415 | 500 ^a | | 380 | 485 | | 365 | 445 | 550 | |
| 428 | 525 | | 410 | 502 ^a | | 375 | 467 | 560 | |
| 435 | 530 | | 437 | 527 | | 405 | 470 | 577 | |

^a
Picos más intensos.

(II) (2426) e INDIO (III) (24) DAN UNA EMISIÓN DEBIDA AL HALURO METÁLICO (I) EN LA CAVIDAD, CON UNA PEQUEÑA EMISIÓN DEBIDA A ESPECIES OXIGENADAS. ÉSTO SE ATRIBUYE A QUE EL INTERIOR DE LA CAVIDAD ES UNA ZONA RELATIVAMENTE FRÍA QUE CONTIENE POCOS RADICALES ACTIVOS DE LA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO. LA RESPUESTA DEL HALURO DE INDIO ES PARTICULARMENTE SENSIBLE Y PERMITE LA DETERMINACIÓN DE 2.5 NG DE CLORUROS O BROMUROS Y DE 50 NG DE YODUROS.

6.2.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

EL EQUIPO ESPECTROSCÓPICO MECA SE DESCRIBE EN LA PARTE 1.2.1. PARA INVESTIGAR LAS CARACTERÍSTICAS MECA DE LOS HALUROS METÁLICOS SE HAN REALIZADO POCOS EXPERIMENTOS, POR LO QUE NO ESTAN BIEN DEFINIDAS TODAS LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL TRANSCURSO DE LAS PRUEBAS. SE REPORTÓ, A GRANDES RASGOS, LA SIGUIENTE TÉCNICA: EN UNA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE SE COLOCAN APROXIMADAMENTE 10MG DE POLVO DEL COMPUESTO QUE VA A SER ANALIZADO (COMO CLORURO, BROMURO O YODURO) Y SE AGREGAN 0.5_{ml} DE AGUA. SE CALIENTA EL EXTREMO POSTERIOR DEL TORNILLO ALLEN QUE CONTIENE LA CAVIDAD EN UNA FLAMA BUNSEN HASTA QUE HIERVA LA SOLUCIÓN QUE SE ENCUENTRA EN LA CAVIDAD Y ENTONCES SE RETIRA EL MECHERO; AL ENFRIARSE LA CAVIDAD ESTA APARECE CUBIERTA UNIFORMEMENTE POR UNA CAPA DELGADA DEL HALURO METÁLICO.

LA CAVIDAD SE INTRODUCE A UNA FLAMA DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO-AIRE (3.25, 8.25 Y 4.0 l/min, RESPECTIVAMENTE) Y DESPUÉS SE MIDE LA EMISIÓN. CUANDO SE USAN GRANDES CANTIDADES DE MUESTRA LA EMISIÓN TARDA 1.5MIN EN LOGRAR SU MÁXIMO Y PERMANECE APROXIMADAMENTE CONSTANTE POR 1.5

A 15 MIN DEPENDIENDO DE QUE SAL SE TRATE. LA ABERTURA ESPECTRAL VARÍA DE 2NM A 250NM, 14NM A 450 Y HASTA 38NM A 650NM. CON LAS CONDICIONES DE FLAMA USADAS HAY UNA INCANDESCENCIA DESPRECIABLE DEBIDA A LA CAVIDAD.

LAS MUESTRAS DE HALURO DE INDIO PUEDEN SER PREPARADAS DISOLVIENDO NITRATO DE INDIO EN EL ÁCIDO CORRESPONDIENTE (HCL O HBR) (28) Y DESPUÉS SE INYECTA A LA CAVIDAD UNA ALÍCUOTA DE 5 μ L. EN TODOS LOS CASOS SE PUEDEN INTRODUCIR SOLUCIONES DE LOS COMPUESTOS A DETERMINAR, EN LUGAR DE PREPARARLAS COMO SE INDICA ANTERIORMENTE.

6.2.3 RESULTADOS.

6.2.3.1 MANGANESO (II).

LOS ESPECTROS DEL CLORURO O BROMURO DE MANGANESO OBTENIDOS POR ESTA TÉCNICA SE PRESENTAN EN LA FIGURA 6.9 Y EN LA FIGURA 6.10 ESTÁ EL ESPECTRO DE EMISIÓN DEL YODURO DE MANGANESO. LOS ESPECTROS MUESTRAN DISTINTAS SIMILITUDES. LA EMISIÓN AGUDA OBTENIDA A 403 NM PARA ÁTOMOS DE MANGANESO, Y LA DE 589 NM PARA IMPUREZAS DE SODIO PUEDEN SER OBTENIDAS POR ATOMIZACIÓN DE SALES DE MANGANESO. EN LA FIGURA 6.10b SE OBSERVA EL ESPECTRO DEL YODURO DE MANGANESO OBTENIDO POR ATOMIZACIÓN DE UNA SOLUCIÓN MUESTRA PARA EFECTOS DE COMPARACIÓN CON LA TÉCNICA PECA. EN LA TABLA 6.VI SE MUESTRAN LOS PICOS MAYORES OBTENIDOS EN ESTA REGIÓN PARA EL CLORURO, BROMURO Y YODURO Y PUEDEN DEBERSE A LA ESPECIE HALURO DE MANGANESO (I). POR EJEMPLO, HAYES (24) OBSERVÓ FUERTES BANDAS DE MnBr ALREDEDOR DE 499NM Y 508NM, Y BANDAS DE MnCl ENTRE 496 Y 503 NM EN UN TUBO DE DESCARGA DE ALTA FRECUENCIA. EN ESTA REGIÓN DEL ESPECTRO NO SE HA OBSERVADO ALGUNA OTRA ESPECIE EMISORA DE MANGANESO, APARTE DE LAS MENCIONADAS

Y LA DEL MnH A 475nm. LA EMISIÓN MECA PARA LOS TRES HALUROS ES DE UN COLOR VERDE PÁLIDO.

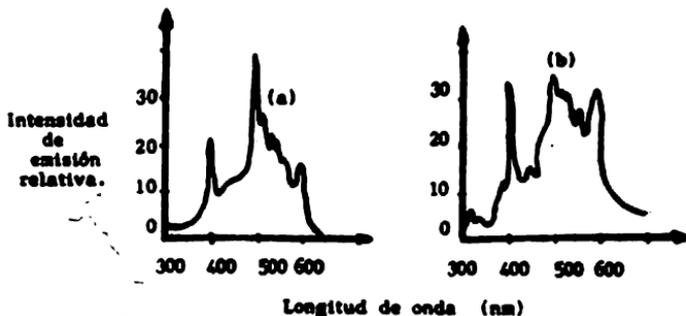


FIG. 6.9 ESPECTRO MECA DE: (A) $MnCl_2$. (B) $MnBr_2$.

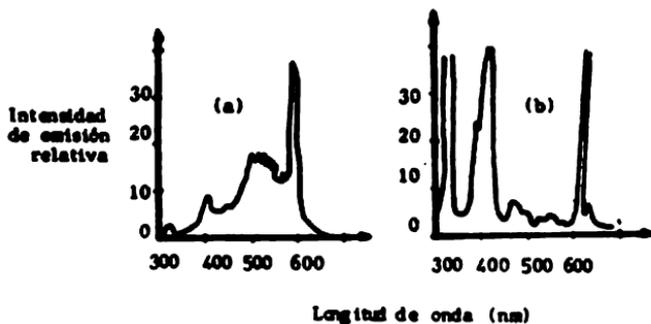


FIG. 6.10 ESPECTRO DEL MnI POR: (A) MECA, Y (B) POR ATOMIZACIÓN.

TABLA 6.VI LONGITUD DE ONDA DE LOS MAYORES PICOS
MECA PARA LOS HALUROS DE MANGANESO (II).

| Longitud de onda (nm) | | |
|-----------------------|------------------|------------------|
| Cloruro | Bromuro | Yoduro |
| 435 | 450 | 472 |
| 445 | 495 | 480 |
| 500 ^a | 507 ^a | 495 ^a |
| 520 | 525 | 520 |
| 535 | 532 | 530 |
| 550 | 545 ^a | 562 ^a |

^a Pico más alto.

6.2.3.2 COBALTO (II).

EN LA FIGURA 6.11 SE ENCUENTRA EL ESPECTRO DE EMISIÓN MECA DEL YODURO DE COBALTO (II), EL YODURO, BROMURO Y CLORURO DE COBALTO (II) DAN BANDAS DE EMISIÓN PRONUNCIADAS ENTRE 360 Y 570 NM. LA LONGITUD DE ONDA DE LOS PICOS MAYORES DEL BROMURO Y YODURO ESTÁN DADOS EN LA TABLA 6.VII. LA EMISIÓN DEL CLORURO ES MUY DÉBIL. LA EMISIÓN QUE APARECE A 345NM (FIG. 6.11) SE DEBE A ÁTOMOS DE COBALTO. REPORTES PREVIOS SOBRE LA EMISIÓN DEL COBR EN UN TUBO DE DESCARGA DE ALTA FRECUENCIA (24) SEÑALAN QUE LAS BANDAS MÁS FUERTES APARECEN A 544 Y 535 NM, CON UNA SERIE DE PICOS ALARGANDOSE A 434NM. EN ESTE CASO, LA EMISIÓN ESTÁ EN LA MISMA REGIÓN ESPECTRAL QUE LA EMISIÓN MECA PERO HAY UNA DISCREPANCIA ENTRE LA LONGITUD DE ONDA DE LOS PICOS. LA EMISIÓN DEL BROMURO DE COBALTO ES AZUL Y VISUALMENTE ES UNA DE LAS MÁS INTENSAS QUE SE REPORTAN AQUÍ.

TABLA 6.VII LONGITUD DE ONDA DE LAS MAYORES PICOS MECA
 PARA LOS HALUROS DE COBALTO (II), BROMURO DE NIQUEL --
 (II) CLORURO DE FIERRO (II).

| Longitud de onda (nm) | | | | | |
|-----------------------|------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CoCl | CoBr | CoI ₂ | NiBr ₂ | FeCl ₂ | |
| | 376 | 460 | 360 | 425 | 365 ^a |
| | 390 | 490 ^a | 510 | 440 | 382 |
| | 400 | 510 | 523 | 460 | 410 |
| | 420 | 540 | 535 ^a | 473 ^a | 428 |
| ca; 500 | 425 | 550 | | 500 | 470 |
| | 430 | 570 | | 510 | 478 |
| | 440 | | | 530 | 500 |
| | | | | | 515 ^a |
| | | | | | 522 |
| | | | | | 535 |

^a Pico más intenso.

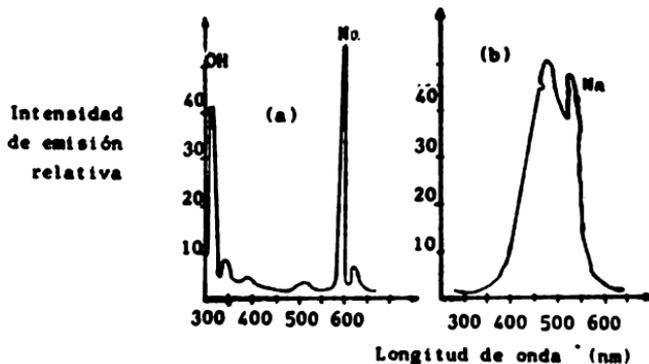


FIG. 6.11 ESPECTRO DEL COI₂ POR: (A) ATOMIZACIÓN
 (B) POR MECA.

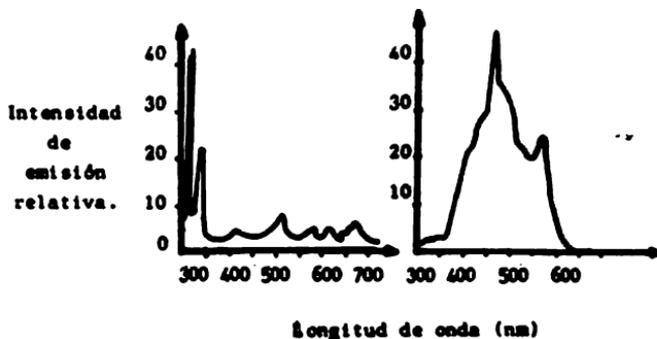


FIG. 6.12 ESPECTRO DE: (A) NiCl_2 POR ATOMIZACIÓN.
(B) NiBr_2 POR MECA.

6.2.3.3 NIQUEL (II).

EL BROMURO DE NIQUEL EN LA CAVIDAD MECA DA UNA AMPLIA BANDA DE EMISIÓN ENTRE 300 Y 600 NM (FIG. 6.12). LAS LONGITUDES DE ONDA DE LOS PICOS MAYORES SE DAN EN LA TABLA 6.VII. EL ESPECTRO DE EMISIÓN MECA PUEDE DEBERSE A LA EMISIÓN DEL NiO , FORMADO EN EL EXTERIOR DE LA CAVIDAD, Y POSIBLEMENTE A LA EMISIÓN DEL NiBr . SE HA OBSERVADO QUE EL NiO DA VARIAS BANDAS ENTRE 438 Y 639 NM, CON LAS BANDAS MÁS INTENSAS CENTRADAS A 634, 613, 553 Y 517NM. SE HAN OBSERVADO BANDAS DE NiBr OBTENIDAS POR DESCARGAS DE ALTA FRECUENCIA A 411, 420, 435, 442, 459 Y 466 NM.

EL CLORURO DE NIQUEL SÓLO DA UNA PEQUEÑA EMISIÓN EN MECA, MIENTRAS QUE EL YODURO DE NIQUEL DA UNA AMPLIA EMISIÓN CARACTERÍSTICA ENTRE 400 Y 700 NM.

6.2.3.4 PLOMO (II).

EN LA CAVIDAD MECA EL CLORURO, BROMURO O YODURO DE

PLOMO (II) DAN UNA BANDA BIEN ESTRUCTURADA ENTRE 350 Y 600 NM. LAS BANDAS DEL CLORURO Y BROMURO SON SIMÉTRICAS (FIG. 6.13), CON EL ESPECTRO DEL BROMURO OCUPANDO UNA LONGITUD DE ONDA LIGERAMENTE MAYOR QUE LA DEL CLORURO. EL ESPECTRO DEL YODURO (FIG. 6.14) NO ES SIMÉTRICO Y ALCANZA SU MÁXIMO A UNA LONGITUD DE ONDA MAYOR QUE LA DEL CLORURO O BROMURO. LA LONGITUD DE ONDA DE LOS PICOS DE EMISIÓN ESTA DADA EN LA TABLA 6. VIII. SE HA MOSTRADO QUE EL CLORURO DE PLOMO DA UN PICO DEBIDO AL $PbCl_2$, TANTO EN UN TUBO DE DESCARGA A ALTA FRECUENCIA, COMO EN ABSORCIÓN ATÓMICA EN LA REGIÓN DE 436-536NM: LOS PICOS A 466, 483, 499 Y 526NM CORRESPONDEN APROXIMADAMENTE EN LONGITUD DE ONDA CON LOS PICOS MÁS INTENSOS OBSERVADOS. SIMILARMENTE EL ESPECTRO DE ABSORCIÓN DEL $PbBr_2$ MUESTRA BANDAS EN LA REGIÓN DE 448-532 NM, CON LAS BANDAS A 487 Y 500 NM MUY SIMILARES A LAS OBTENIDAS EN MECA.

6.2.3.5 CADMIO Y MERCURIO.

EL ESPECTRO DE EMISIÓN OBTENIDO EN MECA PARA EL CLORURO DE CADMIO (FIG. 6.15b) MUESTRA QUE SÓLO APARECE UNA LÍNEA INTENSA A 326NM DEBIDA AL CADMIO ATÓMICO (SECCIÓN 3.4).

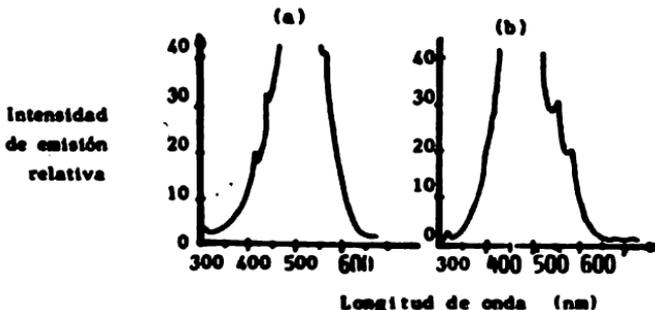


FIG. 6.13 ESPECTRO MECA DE: (A) $PbBr_2$, Y (B) $PbCl_2$.

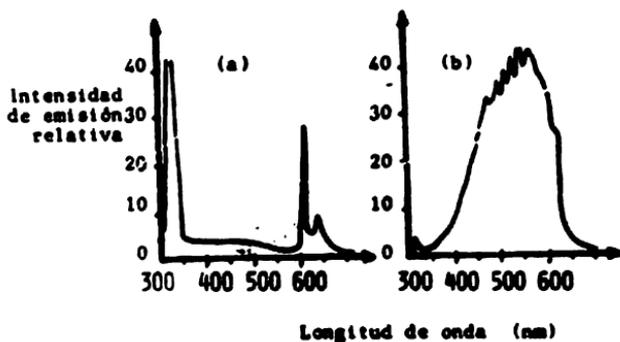


FIG. 6.14 ESPECTRO DEL PbI_2 OBTENIDO POR:
 (A) ATOMIZACIÓN, Y (B) NECA.

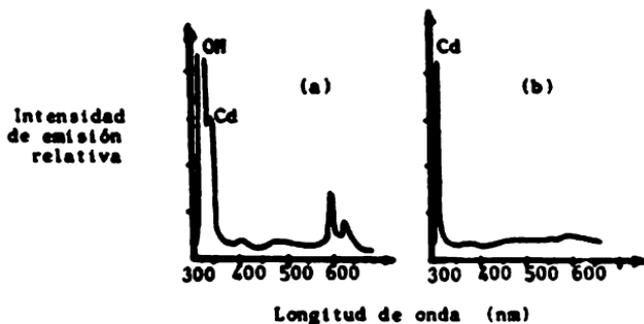


FIG. 6.15 ESPECTRO DEL $CdCl_2$ OBTENIDO
 POR: (A) ATOMIZACIÓN, Y (B) NECA.

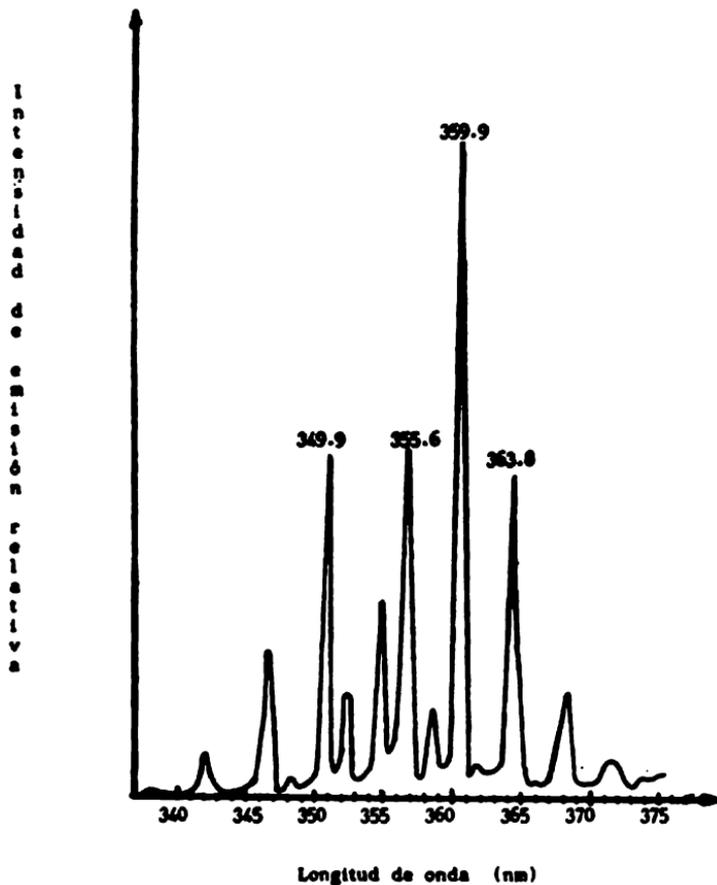


FIG. 6.16 ESPECTRO DE EMISIÓN DEL INCL EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO.

6.2.3.6 INDIO.

EN LA FIGURA 6.16 SE MUESTRA EL ESPECTRO DE EMISIÓN DEL CLORURO DE INDIO. ESTE DA UNA EMISIÓN A 345.7, 349.9, 355.6, 359.9 Y 363.8 NM. A LONGITUDES DE ONDA MAYORES (368-400 NM) LA EMISIÓN SE DEBE A MOLÉCULAS DE INDIO (In_2). EL BROMURO DE INDIO DA UN ESPECTRO DE EMISIÓN BIEN RESUELTO, CENTRADO A 376 NM Y EL YODURO DE INDIO DA UNA BANDA A 410 NM. LA BANDA DEL InI ESTÁ SEPARADA DE LA LONGITUD DE ONDA MENOR DE LA EMISIÓN DE In_2 , PERO ESTA ÚLTIMA COINCIDE, CASI EXACTAMENTE, CON LA LONGITUD DE ONDA DE LA EMISIÓN DEL $InBr$.

6.2.3.7 ESTAÑO,

EL BROMURO DE ESTAÑO (II) DA UNA EMISIÓN VERDE DENTRO DE LA CAVIDAD Y UNA AZUL FUERA DE ELLA, MIENTRAS QUE EL CLORURO DE ESTAÑO (II) DA UNA EMISIÓN AZUL TANTO DENTRO DE LA CAVIDAD COMO FUERA DE ELLA. LA EMISIÓN OBTENIDA EN EL INTERIOR DE LA CAVIDAD SE DEBE A ESPECIES $SnBr$ Y $SnCl$, Y AMBOS COMPUESTOS DAN UNA BANDA DE EMISIÓN MUY AMPLIA ENTRE 400 Y 550NM CON SUS PICOS DE INTENSIDAD DE EMISIÓN MÁXIMA A 495 Y 440 NM, RESPECTIVAMENTE (FIG. 6.17).

PARA LA DETERMINACIÓN DEL BROMURO SE ENCONTRÓ QUE MIDIENDO LA EMISIÓN DEL $SnBr$ A 495 NM E INYECTANDO 1 μ L DE UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO BROMHÍDRICO DENTRO DE UNA CAVIDAD DE ESTAÑO RECUBIERTA CON ALUMINIO SE OBTENDRÍA UNA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN LINEAL PARA 0.2-1 μ G DE BROMURO EN MUESTRAS DE 5 μ L (29).

TAMBIÉN SE PUEDE OBTENER LA EMISIÓN DEL ESTAÑO POR MEDIO DE LA GENERACIÓN DEL ESTANATO.

6.2.3.8 FIERRO (II).

EL CLORURO DE FIERRO DA UN ESPECTRO NECA CON UNA BANDA ANCHA DE EMISIÓN CENTRADA A 515 nm. EN LA TABLA 6.VII SE DA LA LONGITUD DE ONDA DE LOS PICOS MAYORES. LOS PICOS CENTRADOS A 365 Y 382 nm SE DEBEN, PROBABLEMENTE, A ÁTOMOS DE FIERRO Y A LA EMISIÓN DE $FeOH$, PERO LOS QUE APARECEN A 470, 478 Y 500nm CORRESPONDEN COMPLETAMENTE AL $FeCl$.

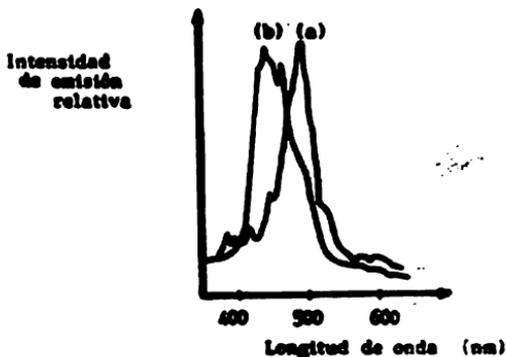


Fig. 6.17 Espectro NECA DE: (A) $SnBr$, y (B) $SnCl$.

6.2.3.9 FLUORUROS METÁLICOS.

LOS FLUORUROS DE COBALTO (II), ESTAÑO (II), COBRE (II), CALCIO Y PLOMO NO DAN UNA EMISIÓN VISIBLE EN NECA.

6.2.3.10 COMPUESTOS ORGANOCLORADOS.

MUCHOS DE LOS COMPUESTOS ORGANOCLORADOS, COMO EL

$CuCl_2$, DAN UNA INTENSA EMISIÓN VERDE EN MECA, CON PICOS AMPLIOS CENTRADOS A 431 nm (CH), 463 y 516 nm (C_2). SE HA MOSTRADO PREVIAMENTE QUE LOS HALUROS METÁLICOS AUMENTAN LA EMISIÓN DEL C_2 EN RELACIÓN A LA EMISIÓN DEL CH EN UNA FLAMA DE HIDRÓGENO.

6.2.3.11 COBRE (II).

LA FIGURA 6.18 MUESTRA EL ESPECTRO DE EMISIÓN DEL CLORURO DE COBRE. EL BROMURO Y EL YODURO DE COBRE (II) DAN ESPECTROS SIGNIFICATIVAMENTE DIFERENTES EN LA CAVIDAD (TABLA 6.IX). EL SULFITO Y EL NITRATO DE COBRE NO DAN EMISIÓN EN LA CAVIDAD.

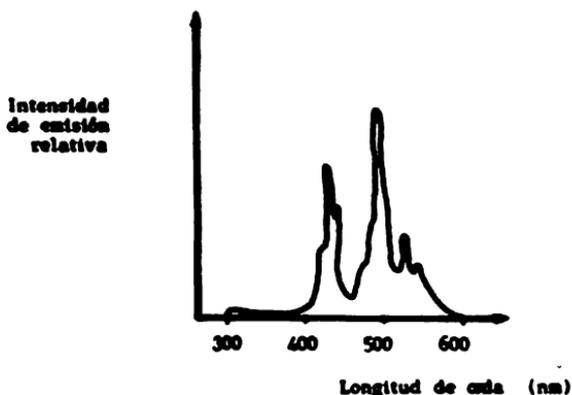


FIG. 6. 18 ESPECTRO MECA DEL $CuCl$ EN UNA FLAMA DE DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO- NITRÓGENO.

TABLA 6.1X LONGITUD DE ONDA, EN NM. DE LOS PICOS MAYORES EN EL ESPECTRO IRCA DE LOS COMPUESTOS HA LOGENADOS DE COBRE.

| CuCl | CuBr | CuI |
|-----------------------|------|---------|
| 425 (4) | 437 | 437 |
| 437 (8) | --- | --- |
| 442 (5) | --- | --- |
| 475 (4) | --- | --- |
| 488 (10) ^a | --- | --- |
| 497 (6) | 480 | 509-511 |
| 515 (3) | 488 | 514 |
| 527 (5) | 496 | 520 |
| 539 (3) | 503 | 528 |

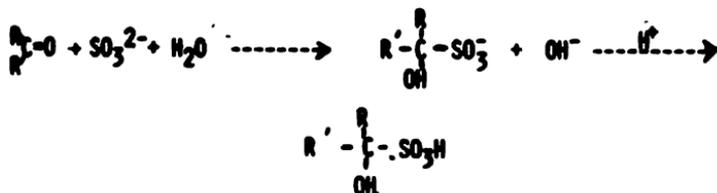
^a Pico más intenso.

() EL NÚMERO ENTRE PARÉNTESIS CORRESPONDE A LA INTENSIDAD RELATIVA.

6.3 DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍLICOS.

6.3.1 INTRODUCCIÓN.

GRAN CANTIDAD DE ALDEHÍDOS Y CETONAS FORMAN COMPUESTOS DE ADICIÓN CON BISULFITO EN PRESENCIA DE UN EXCESO DE SULFITO DE SODIO:



SCHWARTZ Y WEINRAUCH (14), POR EJEMPLO, USAN ESTA

REACCIÓN PARA EL AISLAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CONSTITUYENTES DE PRODUCTOS NATURALES, HACIENDO PASAR MICROMOLECULAS DE COMPUESTOS CARBONÍlicos DISUELTOS EN HEXANO O TETRACLORURO DE CARBONO A TRAVÉS DE UNA COLUMNA EMPACADA CON CELITE E IMPREGNADA CON BISULFITO DE SODIO. DE ESTA FORMA SE EXTRAEN RÁPIDA Y CUANTITATIVAMENTE ALDEHÍDOS ALIFÁTICOS; Y AROMÁTICOS.

EN LA SECCIÓN 2.0 DE ESTA TESIS SE HA MOSTRADO QUE ES POSIBLE DETERMINAR TRAZAS DE COMPUESTOS DE AZUFRE INORGÁNICOS Y ORGÁNICOS UTILIZANDO LA EMISIÓN DE S_2 QUE APARECE A 384nm POR MEDIO DE MECA. SE HA ENCONTRADO QUE EL FORMALDEHÍDO, EL ACETALDEHÍDO Y LA ACETONA RETRASAN LA EMISIÓN DEL BISULFITO EN PRESENCIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO. CUANDO ESTÁ PRESENTE UN EXCESO DE SULFITO DE SODIO PRIMERO APARECE UN PICO DEBIDO AL SULFITO QUE NO HA REACCIONADO Y DESPUÉS APARECE EL PICO DEBIDO AL ENLACE DE BISULFITO. MIDIENDO LA ALTURA DE PICO DE LA SEGUNDA EMISIÓN SE PUEDE DETERMINAR NANOGRAMOS DE COMPUESTOS CARBONÍlicos.

6.3.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES (APARATO, REACTIVO, CAVIDAD) SON LOS DESCRITOS POR AL-ABACHI ET AL (14).

6.3.2.1 DETERMINACION DE FORMALDEHIDO (2-750 μ g), ACETALDEHIDO (50-1 000 μ g) Y ACETONA (0, 4-3.5 mg).

PARA PROPÓSITOS DE CALIBRACIÓN SE AGREGA, A CADA UNO DE LA SERIE DE FRASCOS CON VOLUMEN DE 25ML, 5ML DE LA SOLUCIÓN DE SULFITO DE SODIO (500 PPM DE S) SEGUIDOS DE UNA ALÍCUOTA DE 0.2-12.5 ML DE SOLUCIÓN DE FORMALDEHÍDO DE 50PPM, O DE 0.5-10.0 ML DE UNA SOLUCIÓN DE ACETALDEHÍDO CON 100PPM, O DE 1.0-17.5 ML DE SOLUCIÓN DE ACETONA DE 200 PPM DE S.

SE DEJA REPOSAR LA SOLUCIÓN POR 15 MIN (PARA FORMALDEHÍDO O ACETALDEHÍDO) O POR DOS HORAS (PARA ACETONA). AGREGAR A CADA FRASCO 1.5 ML DE ÁCIDO FOSFÓRICO 1 M Y DILUIR A 25 ML -- CON AGUA DESTILADA. INYECTAR 5 μ L DE CADA SOLUCIÓN DENTRO DE LA CAVIDAD, QUE DEBE ESTAR FIJA Y EN POSICIÓN SOBRE EL MECHERO. INMEDIATAMENTE SE ENCIENDE LA FLAMA - ($N_2 = 1.7$ l/min, $N_2 = 4.0$ l/min) Y SE REGISTRA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN A 384nm Y EL TIEMPO QUE DURA LA EMISIÓN. APAGAR LA FLAMA Y ENFRIAR LA CAVIDAD A TEMPERATURA AMBIENTE CON UN FLUJO DE AIRE FRÍO. MEDIR LA ALTURA DE LOS PICOS OBTENIDOS Y DESPUÉS TRAZAR UNA GRÁFICA DE LA CONCENTRACIÓN DEL COMPUESTO CARBÓNICO CONTRA LA ALTURA DEL PICO. PARA ANALIZAR MUESTRAS DESCONOCIDAS SE TOMAN CANTIDADES MENORES Ó IGUAL A 17.5 ML DE LA MUESTRA ACUOSA Y SE SIGUE EL MISMO PROCEDIMIENTO.

6.3.2.2 DETERMINACION DE UNA MEZCLA DE FORMALDEHIDO Y ACETONA.

SE USA EL PROCEDIMIENTO DESCRITO ANTERIORMENTE PARA ACETONA, EXCEPTO QUE DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE 5 μ L DE LA SOLUCIÓN ACUOSA DENTRO DE LA CAVIDAD SE ESPERA 25 S ANTES DE ENCENDER LA FLAMA. MEDIR LA ALTURA DE PICO PARA EL COMPUESTO SULFITO-FORMALDEHÍDO Y EL ÁREA DE PICO PARA EL COMPUESTO SULFITO-ACETONA. PARA MUESTRAS DESCONOCIDAS LA SOLUCIÓN MUESTRA DEBE CONTENER, CANTIDADES MENORES Ó IGUALES A 500mg DE FORMALDEHÍDO Y 4mg DE ACETONA. LA CONCENTRACIÓN DE CADA COMPUESTO SE OBTIENE EXTRAPOLANDO LOS RESULTADOS EN UNA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN OBTENIDA CON LAS MEDIDAS INDIVIDUALES DE SOLUCIÓN ES ESTÁNDAR BAJO LAS MISMAS CONDICIONES.

6.3.3 RESULTADOS Y DISCUSION.

EL FORMALDEHÍDO, EL ACETALDEHÍDO Y EL ACETONA FORMAN COMPUESTOS DE ADICIÓN DE SULFITO CUANDO SE MEZCLAN CON UN EXCESO DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE SULFITO DE SODIO

EN PRESENCIA DE ÁCIDO FOSFÓRICO 1 M. EN LA FIGURA 6.19 SE MUESTRAN LOS PICOS OBTENIDOS POR ESTA TÉCNICA. LA EMISIÓN DE AZUFRE RESULTANTE, PARA CADA COMPUESTO DE ADICIÓN, TIENE UN VALOR DE T_m CARACTERÍSTICO. LOS VALORES DE T_m PARA FORMALDEHÍDO, ACETALDEHÍDO Y ACETONA SON 18, 18, Y 8 S, RESPECTIVAMENTE (FIG. 6.19). EL VALOR DE T_m PARA EL SULFITO EN LAS MISMAS CONDICIONES ES DE 2 S (SECCIÓN 2.1.2) Y POR LO TANTO ES POSIBLE DIFERENCIAR EL SULFITO QUE NO REACCIONÓ DE LOS COMPUESTOS DE ADICIÓN DE SULFITO FORMADOS BAJO LAS MISMAS CONDICIONES RECOMENDADAS.

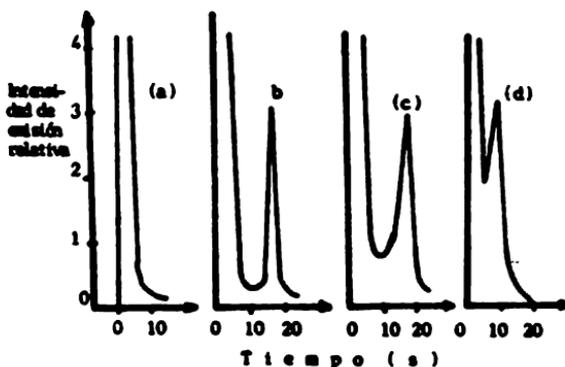


FIG. 6.19 RESPUESTA MECA OBTENIDA CON 500 NG DE AZUFRE COMO Na_2SO_3 : (A) SÓLO; (B) CON 25 NG DE FORMALDEHÍDO; - (C) CON 80 NG DE ACETALDEHÍDO; (D) CON 400 NG DE ACETONA.

6.3.3.1 EFECTO DEL FLUJO DE GASES.

LA VARIACIÓN DEL FLUJO DE LOS GASES DE LA FLAMA AFECTA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN Y EL VALOR DE T_m (TABLA 6.X). UN AUMENTO EN EL FLUJO DE NITRÓGENO ENFRÍA LA FLAMA.

DE TAL FORMA QUE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN (COMO UNA MEDIDA DE LA ALTURA DE PICO) SE REDUCE, MIENTRAS QUE EL VALOR DE T_m AUMENTA. SI SE INCREMENTA EL FLUJO DE HIDRÓGENO GENERALMENTE DISMINUYE LA INTENSIDAD Y EL VALOR DE T_m . LAS CONDICIONES ÓPTIMAS PARA CONSEGUIR UNA SENSIBILIDAD RAZONABLE Y UNA BUENA SEPARACIÓN DE LOS PICOS DE LOS COMPUESTOS DE ADICIÓN Y EL SULFITO SON: PARA NITRÓGENO UN FLUJO DE 4.0 l/min Y PARA HIDRÓGENO UN FLUJO DE 1.7 l/min. NO ES RECOMENDABLE USAR UN FLUJO DE NITRÓGENO MENOR DE 4.0 l/min PORQUE LA FLAMA SE VUELVE INESTABLE Y DIFÍCIL DE ENCENDER.

TABLA 6.X EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO DE LOS GASES SOBRE EL PICO DE EMISIÓN DEL S_2 DEL FORMALDEHÍDO-SULFITO.

| | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|
| Vel de flujo ^b del H_2 (l/min) | 1.15 | 1.70 | 2.30 | 2.90 | 3.4 |
| Intensidad de emisión (mV) | 8.4 | 8.5 | 7.2 | 7.2 | 6.8 |
| T_m (s) | 19.0 | 18.5 | 14.0 | 13.5 | 13.5 |
| Vel de flujo ^c del H_2 (l/min) | 1.50 | 3.0 | 4.0 | 5.5 | 7.0 |
| Intensidad de emisión (mV) | 9.2 | 9.8 | 8.5 | 5.8 | 2.2 |
| T_m (s) | 14.0 | 16.5 | 18.5 | 20.0 | 18.0 |

A OBTENIDO DE UNA SOLUCIÓN QUE CONTIENE Na_2SO_3 (5ML DE 100PPM DE S), 5 ML DE 0.002M DE FORMALDEHÍDO Y 2.5 ML DE H_3PO_4 1M, DILUIDO A 25ML.

B CON UNA VELOCIDAD DE FLUJO DE 4.0 l/min PARA EL NITRÓGENO.

... DE 1.7 l/min PARA EL NITRÓGENO.

6.3.3.2 EFECTO DEBIDO A LAS CONDICIONES DE REACCION.

6.3.3.2.1 ORDEN DE ADICION DE REACTIVOS.

LA FIGURA 6.20 MUESTRA QUE SI SE AGREGA EL ÁCIDO FOSFÓRICO A LA SOLUCIÓN DE SULFITO ANTES QUE EL FORMALDEHÍDO HAY UNA LENTA FORMACIÓN DEL COMPUESTO DE ADICIÓN, COMO SE DEDUCE POR EL LENTO CRECIMIENTO DEL PICO MECA, MIENTRAS QUE EL PICO SE FORMA INMEDIATAMENTE Y PERMANECE CONSTANTE SI EL ÁCIDO FOSFÓRICO SE AGREGA AL FINAL.

6.3.3.2.2 TIEMPO DE REACCION

LOS ALDEHÍDOS GENERALMENTE SUPLEN UNA ADICIÓN NUCLEOFÍLICA CON SULFITO MÁS FACILMENTE QUE LAS CETONAS. ESTA DIFERENCIA EN REACTIVIDADES PARECE DEBERSE A UNA COMBINACIÓN DE FACTORES ELECTRÓNICOS Y ESTÉRICOS.

LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR MECA MUESTRAN QUE EL FORMALDEHÍDO Y EL ACETALDEHÍDO REACCIONAN MÁS RÁPIDO QUE EL ACETONA CON EL BISULFITO (TABLA 6.XI). LA REACCIÓN CON ACETALDEHÍDO SE COMPLETA CASI INSTANTÁNEAMENTE, MIENTRAS QUE PARA EL FORMALDEHÍDO TARDA 5MIN, PERO EL ACETONA REQUIERE 2 HRS SI SE AGREGA EL ÁCIDO FOSFÓRICO AL FINAL. ÉSTO SE DEBE AL IMPEDIMENTO ESTÉRICO DEL SEGUNDO GRUPO METILO DE EL ACETONA. EL GRUPO METIL DEL ACETALDEHÍDO HACE AL CARBÓN DEL CARBONILO OBTENER UNA DENSIDAD DE CARGA POSITIVA MAYOR QUE LA DEL FORMALDEHÍDO, Y ESTO PERMITE QUE EL ACETALDEHÍDO REACCIONE MÁS RÁPIDO QUE EL FORMALDEHÍDO.

6.3.3.2.3 CONCENTRACION DE ACIDO FOSFORICO.

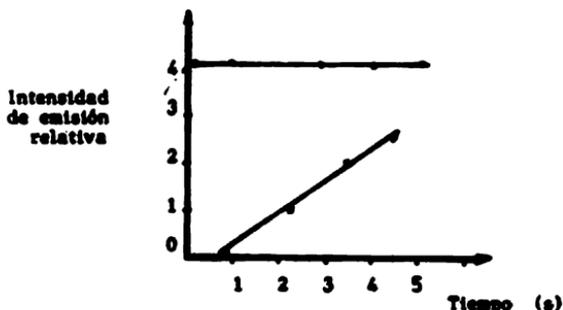


FIG. 6.20 EFECTO DEL ORDEN DE ADICIÓN DE LOS REACTIVOS (SOLUCIÓN FINAL DE $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 6.3 \times 10^{-4}$ Y H_3PO_4 0.1 M); AGREGANDO EL ÁCIDO FOSFÓRICO A LA SOLUCIÓN DE SULFITO ANTES (x) Y DESPUÉS (·) DE AGREGAR EL FORMALDEHÍDO (4×10^{-4} Y 2.8×10^{-4} M, RESPECTIVAMENTE).

TABLA 6.XI EFECTO DEL TIEMPO SOBRE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE VARIOS COMPUESTOS DE ADICIÓN.

| tiempo (min) | Intensidad de emisión relativa (altura de pico, mV). | | |
|--------------|--|---------------------------|----------------------|
| | Formaldehído ^a | Acetaldehído ^b | Acetona ^c |
| 0 | 4.6 | 16.0 | 0.9 |
| 5 | 15.7 | 16.0 | 2.7 |
| 10 | 15.7 | 15.0 | 2.7 |
| 30 | 16.1 | 15.0 | 3.3 |
| 60 | 15.9 | 16.0 | 4.3 |
| 90 | — | — | 5.0 |
| 105 | — | — | 6.0 |
| 120 | 15.5 | 15.8 | 6.6 |
| 240 | — | — | 6.6 |

A Na_2SO_3 (5ML DE 500PPM S), 1.5ML DE FORMALDEHÍDO CON 125PPM Y 1.5ML DE H_3PO_4 1M EN 25ML. B Na_2SO_3 (5ML DE SOL. DE 500PPM DE S). 5ML DE ACETALDEHÍDO CON 100PPM Y 1.5 ML DE H_3PO_4 1M EN 25 ML DE SOL. ←

CIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO (AGREGADO DESPUÉS DE 15MIN DE LA MEZCLA DE ALDEHÍDO-SULFITO) SOBRE LA ALTURA DEL PICO DEL COMPUESTO DE ADICIÓN. CUANDO SE ABREGA EL ÁCIDO FOSFÓRICO EL COMPUESTO DE ADICIÓN SE CONVIERTE A SU FORMA ÁCIDA.

6.3.3.3 APLICACIONES ANALITICAS

ES POSIBLE DETERMINAR DE 0.4 A 150MG DE FORMALDEHÍDO, DE 10 A 200MG DE ACETALDEHÍDO Y DE 80 A 700MG DE ACETONA, MIDIENDO LA ALTURA DE PICO DEL COMPUESTO DE ADICIÓN DE SULFITO QUE SE FORMA AL UTILIZAR UNA ALÍCUOTA $5\mu\text{L}$. EN LA FIGURA 6.22 SE MUESTRAN LAS GRÁFICAS DE CALIBRACIÓN. EN LA TABLA 6.XII SE DAN LOS LÍMITES DE SENSIBILIDAD, PRECISIÓN Y DETECCIÓN.

ES INTERESANTE ANOTAR QUE EL VALOR DE T_m DE LOS COMPUESTOS DE ADICIÓN AUMENTA CUANDO ES MAYOR LA ESTABILIDAD DE ESTOS. DE ESTA FORMA LAS MEZCLAS DE FORMALDEHÍDO (10-100MG, $T_m = 18\text{s}$) Y ACETONA (80-800MG, $T_m = 8\text{s}$) EN MUESTRAS DE $5\mu\text{L}$, DAN 2 PICOS COMPLETAMENTE RESUELTOS, ADEMÁS DEL PICO OBTENIDO DEL SULFITO QUE NO REACCIONA. EN LA FIGURA 6.23 SE OBSERVA UNA RESPUESTA DE EMISIÓN TÍPICA PARA UNA MEZCLA DE COMPLEJOS DE FORMALDEHÍDO-SULFITO Y ACETONA-SULFITO. PARA ELIMINAR LA PEEQUEÑA SOBREPOSICIÓN DEL PICO DE SULFITO CON EL DE ACETONA-SULFITO ES CONVENIENTE ENCENDER LA FLAMA 25s DESPUÉS DE INYECTAR LA SOLUCIÓN DENTRO DE LA CAVIDAD, PARA DAR TIEMPO A QUE SE VOLATILICE GRAN PARTE DEL SULFITO QUE NO REACCIONÓ (FIG. 6.24). EL PICO DE SULFITO QUE NO REACCIONÓ DESAPARECE DESPUÉS DE 20s. LA ALTURA DEL ÁREA DE CADA PICO ES INDEPENDIENTE DE LA CONCENTRACIÓN DEL OTRO COMPONENTE DE LA MEZCLA EN TODOS LOS CASOS. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA, PARA DETERMINAR FORMALDEHÍDO EN PRESENCIA DE ACETONA Y VICEVERSA, ES DE 5% (SIETE MEDIDAS).

LAS MEZCLAS DE ACETALDEHÍDO Y ACETONA SÓLO DAN PICOS PARCIALMENTE RESUELTOS, AUNQUE ESTA RESOLUCIÓN SE PUEDE MEJORAR USANDO UNA CAVIDAD ENFRIADA CON AGUA.

CON ESTOS RESULTADOS SE PUEDE CONSTATAR QUE ESTE PROCEDIMIENTO SE PUEDE

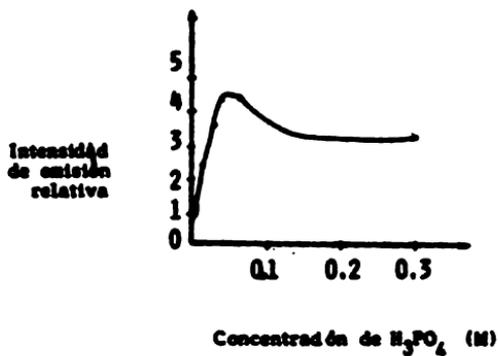


FIG. 6.21 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO FOSFÓRICO SOBRE LA EMISIÓN (ALTURA DE PICO) DEL COMPUESTO SULFITO-FORMALDEHÍDO. (CONC. DE 6.3×10^{-4} M DE Na_2SO_3 Y DE 2.8×10^{-4} M DE FORMALDEHÍDO).

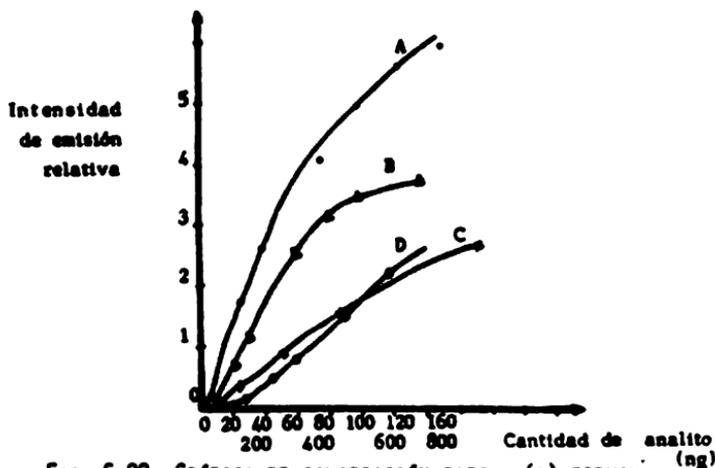


FIG. 6.22 GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PARA: (A) FORMALDEHÍDO (B) SULFITO (COMO NG DE S); (C) ACETALDEHÍDO; (D) ACETONA (50-700 NG). LA ESCALA SUPERIOR ES PARA (A), (B), Y (C) Y LA INFERIOR PARA (D).

TABLA 6.XII LÍMITES DE SENSIBILIDAD, DETECCIÓN Y PRECISIÓN PARA ALGUNOS COMPUESTOS CARBÓNICOS DE ADICIÓN.

| Compuesto | P. de E. (°C) | T _m (s) | Lím de detec. (2 σ) (ng/5μl) | Sensibil- dad (mV/mg) | Precisión |
|--------------|---------------|--------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|
| Formaldehído | -21 | 18 | 2 | 0.5 | 50 ± 2ng ^a |
| Acetaldehído | 20 | 18 | 10 | 0.15 | 50 ± 2ng ^a |
| Acetona | 56 | 8 | 40 | 0.031 | 400 ± 9ng ^a |

A DESVIACIÓN ESTÁNDAR PARA SIETE MEDIDAS.

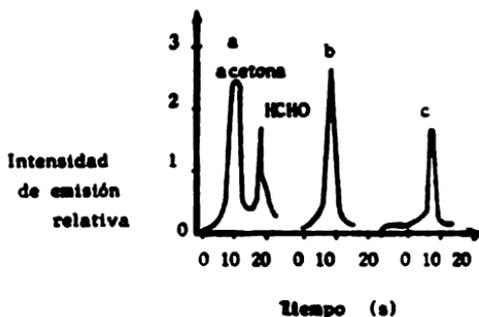


FIG. 6.23 RESPUESTA MECA PARA: (A) UNA MEZCLA DE FORMALDEHÍDO (40NG) Y ACETONA (400NG); (B) ACETONA (400NG); (C) FORMALDEHÍDO (40NG), DESPUÉS DE LA EVAPORACIÓN DE UN EXCESO DE DIÓXIDO DE AZUFRE

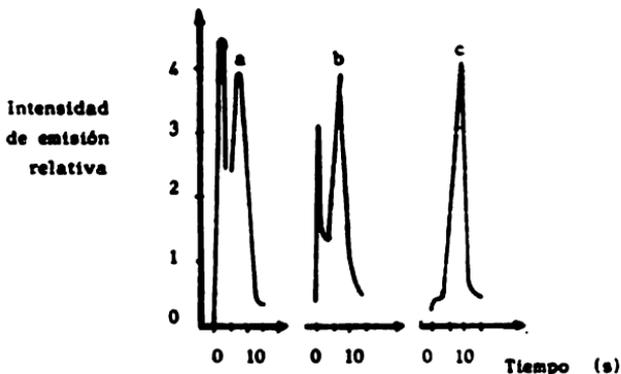


FIG. 6.24 EFECTO DEL TIEMPO DE EVAPORACIÓN DE UN EXCESO DE DIÓXIDO DE AZUFRE SOBRE EL PICO DE ACETONA (Na_2SO_3 (500 NG DE S) Y ACETONA (480 NG)) -- (A) 0 s; (B) 10 s, y (C) 20 s.

DE MALAPRADE. DESPUÉS DE LA OXIDACIÓN SE AGREGA UN EXCESO DE SULFITO, Y ENTONCES EL PERYODATO Y EL YODATO OXIDAN PARTE DEL SULFITO A SULFATO, DE TAL FORMA QUE APARECEN TRES PICOS EN MECA, UNO PARA EL SULFITO LIBRE, OTRO PARA EL COMPUESTO DE ADICIÓN Y UNO MÁS PARA EL SULFATO.

ESTE PROCEDIMIENTO SE PUEDE USAR PARA LA DETERMINACIÓN DE SULFITO (10-140 NG DE S), MIDIENDO LA RESPUESTA DEL COMPUESTO DE FORMALDEHÍDO, CON UNA DESVIACIÓN ESTÁNDAR RELATIVA DE 3.6% (7 MEDIDAS). ESTE PROCEDIMIENTO PUEDE USARSE CUANDO EL PICO DE SULFITO NECESITA SER TRANSLADADO PARA QUE NO SE ENRELECE CON OTROS PICOS DE ANIONES DE AZUFRE.

6.4 CONCLUSIONES.

LA SENSIBILIDAD Y RÁPIDEZ DE ESTA TÉCNICA PUEDE SER ÚTIL PARA DETERMINAR Y DETECTAR TRAZAS DE UNA AMPLIA VARIEDAD DE COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS EN PESTICIDAS, FUNGICIDAS Y FRACCIONES DE PETRÓLEO.

EN EL CASO DE LOS COMPUESTOS HALOGENADOS AUNQUE SE HA ENCONTRADO QUE MUCHOS HALUROS METÁLICOS DAN UNA EMISIÓN CARACTERÍSTICA EN LA CAVIDAD MECA, BAJO LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES REPORTADAS (24) LA MAYORÍA DE ELLAS SON DÉBILES Y REQUIEREN GRANDES CANTIDADES DE MUESTRA, POR LO QUE SE DEBEN HACER MÁS ESTUDIOS PARA MEJORAR ESTO. HASTA QUE SE LOGRE IMPLEMENTAR ESTAS CONDICIONES NO ES POSIBLE DAR UNA APLICACIÓN ANALÍTICA IMPORTANTE. SIN EMBARGO, LAS EMISIONES DE INDIO, ESTAÑO, CADMIO (3,4) Y LOS COMPUESTOS ORGANOCOLORADOS SON EXCEPCIONES A ESTA REGLA Y PUEDEN PROPORCIONAR LAS BASES PARA MÉTODOS ANALÍTICOS SENSIBLES, TANTO PARA ESTAS ESPECIES COMO PARA CLORURO, BROMURO Y YODURO.

LA IDENTIDAD DE LAS ESPECIES EMISORAS ES DIFÍCIL DE ESTABLECER SIN LUGAR A DUDAS, PORQUE APARECE LA TRANSICIÓN DE LOS HALUROS METÁLICOS. SE CREE QUE LA MAYORÍA DE ESTAS ESPECIES TIENEN LA FÓRMULA MX CON M = METAL Y X .

HALÓGENO.

EN CONCLUSIÓN, EL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD PROPORCIONA UN MÉTODO SIMPLE DE GENERAR LA EMISIÓN MOLECULAR DE HALUROS METÁLICOS EN FASE GASEOSA. AUNQUE TAL EMISIÓN ES DE UTILIDAD ANALÍTICA EN POCOS CASOS, LA TÉCNICA PUEDE SER DE VALOR EN LA INVESTIGACIÓN DE LOS ESPECTROS DE EMISIÓN DE LOS HALUROS METÁLICOS SIN NECESIDAD DE UN EQUIPO MAYOR (TUBOS DE DESCARGA, SISTEMAS DE VACIO, ETC).

7.0 ALGUNAS APLICACIONES DE MECA.

7.1 INTRODUCCION.

EN EL TRANSCURSO DE ESTA TESIS SE HA MOSTRADO LA AMPLIA GAMA DE POSIBILIDADES QUE PRESENTA ESTA TÉCNICA, TANTO PARA EL ANÁLISIS CUALITATIVO COMO PARA EL CUANTITATIVO.

7.2 DETERMINACION DE SACARINA EN REFRESCOS.

EN AÑOS RECIENTES SE HA EXTENDIDO EL USO DE EDULCORANTES ARTIFICIALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTICIA. DESDE QUE FUERON RETIRADOS DEL MERCADO LOS CICLAMATOS, PORQUE UNA SERIE DE EXPERIMENTOS CON ANIMALES REVELÓ SUS PROPIEDADES CARCINÓGENAS, LA SACARINA HA RECUPERADO SU POSICIÓN COMO EL PRIMER EDULCORANTE SINTÉTICO. LA SACARINA, UNA SULFAMIDA BENZOICA, ES USADA GENERALMENTE EN LA FORMA DE SU SAL SÓDICA SOLUBLE EN AGUA. SE HAN REPORTADO UNA VARIEDAD DE TÉCNICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE SACARINA QUE INCLUYEN LA GRAVIMETRÍA, ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA, INFRARROJO, Y VISIBLE, ASÍ COMO LA CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO. LA SACARINA PUEDE SER DETERMINADA EN BASE A SU CONTENIDO DE AZUFRE POR MECA DESPUÉS DE SU EXTRACCIÓN EN ACETATO DE ETILO. ESTA SECCIÓN DESCRIBE LA APLICACIÓN DE MECA A LA DETERMINACIÓN DE SACARINA EN REFRESCOS. (30).

7.2.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SON LAS DESCRITAS POR BELCHER, ET AL (30).

7.2.1.1 PROCEDIMIENTO GENERAL.

EN ACETATO DE ETILO A LA CAVIDAD MECA. LA CAVIDAD SE INTRODUCIÓ INMEDIATAMENTE A LA FLAMA. SE REGISTRÓ LA INTENSIDAD DE EMISIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

LA EMISIÓN AZUL DEL S_2 EMPIEZA 1.5 s DESPUÉS DE INTRODUCIR LA CAVIDAD A LA FLAMA, LOGRANDO SU INTENSIDAD MÁXIMA A LOS 2.0 s Y DESPUÉS DISMINUYE RÁPIDAMENTE HASTA REGRESAR A CERO DESPUÉS DE 4.0 s. LA CAVIDAD FUE SACADA DE LA FLAMA Y LAVADA CON AGUA DESTILADA Y POSTERIORMENTE CON ACETONA, DESPUÉS SE SECÓ CON UN FLUJO DE AIRE FRÍO POR UN MINUTO ANTES DE INYECTAR LA SIGUIENTE ALÍCUOTA. SE MIDIÓ LA ALTURA DE PICO MÁXIMA.

7.2.1.2 CALIBRACION (14-90 PPM DE SACARINA).

SE TOMAN VARIOS EMBUDOS DE SEPARACIÓN DE 125ML Y A CADA UNO DE ELLOS SE INYECTÓ UNA ALÍCUOTA DE 2-12ML, MEDIDOS EXACTAMENTE, DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE SACARINA SÓDICA DIHIDRATADA QUE CONTENGA 143 PPM DE ELLA Y DESPUÉS SE AGREGA AGUA DESTILADA HASTA UN VOLUMEN EXACTO DE 20ML. LA SOLUCIÓN SE ALCALINIZA CON 2ML DE SOLUCIÓN DE NaOH 10N. SE MEZCLA COMPLETAMENTE Y (SI ES NECESARIO*) SE EXTRAE CON 12 PORCIONES DE 25ML CADA UNA DE ÉTER DIETÍLICO. SE JUNTAN TODOS LOS EXTRACTOS Y SE LAVAN CON 20ML DE AGUA. DESECHAR LOS EXTRACTOS Y COMBINAR EL LAVADO CON LA CAPA ACUOSA ORIGINAL. ACIDIFICAR LA SOLUCIÓN CON 5ML DE HCl 5N, MEZCLAR COMPLETAMENTE Y EXTRAER CON 25ML DE ACETATO DE ETILO CON AGITACIÓN VIGOROSA POR 2 MIN. DEJAR QUE LAS CAPAS SE SEPAREN, TRANSFERIR LA CAPA DE ACETATO DE ETILO A UN TUBO DE CENTRIFUGA Y CENTRIFUGAR POR UN MINUTO A 2000 REV/MIN. INYECTAR 5 μ L DEL EXTRACTO A LA CAVIDAD MECA

* ESTE PASO PUEDE SER OMITIDO SI LA MUESTRA NO CONTIENE ALGÚN ADITIVO ADICIONAL QUE PUEDE INFLUIR EN LA MEDIDA FINAL.

Y REGISTRAR LA EMISIÓN OBTENIDA COMO SE DESCRIBE EN 7.2.1.5 SE PREPARA LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN GRAFICANDO LA ALTURA DE PICO CONTRA LA CONCENTRACIÓN.

7.2.1.3 DETERMINACION DE SACARINA (20-800 PPM) EN REFRESCOS.

SE USA EL PROCEDIMIENTO DE EXTRACCIÓN Y MEDIDA DESCRITOS EN EL PARRAFO ANTERIOR. TOMAR UNA MUESTRA DE 20ML DEL REFRESCO, SI ESTE CONTIENE MENOS DE 90 PPM DE SACARINA, O UNA MUESTRA DE 2ML DILUIDA A 20ML, PARA CONCENTRADOS QUE CONTIENEN MÁS DE 90PPM DE SACARINA. DETERMINAR EL CONTENIDO DE SACARINA EN LA MUESTRA INTERPOLANDO EN LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN.

7.2.1.4 RESULTADOS Y DISCUSION.

CUANDO LA MUESTRA DEL REFRESCO SE TRATA DIRECTAMENTE EN MECA NO SE DETECTA ALGUNA EMISIÓN DEBIDA AL S_2 BAJO LAS CONDICIONES DESCRITAS EN ESTE INCISO. SIN EMBARGO, SE ENCONTRÓ QUE LA SACARINA PUEDE SER DETERMINADA INDIRECTAMENTE MIDIENDO LA EMISIÓN DE S_2 AL SOMETER LA SOLUCIÓN DE SACARINA EN ACETATO DE ETILO A MECA. SI LA SACARINA SE EXTRAE CON ACETATO DE ETILO SE ELIMINA LA POSIBILIDAD DE QUE ALGUN OTRO COMPUESTO INTERFIERA CON LA EMISIÓN DE S_2 . PARA REMOVER CUALQUIER OTRO COMPONENTE QUE PUEDA SER EXTRAIDO CON LA SACARINA E INTERFIERA EN LA DETERMINACIÓN, SE EFECTUÓ UNA EXTRACCIÓN PREVIA CON ÉTER DIETÍLICO. EL REFRESCO FUE ACIDIFICADO CON HCL Y NO CON H_2SO_4 PARA EVITAR QUE EL AZUFRE DE ÉSTE INTERFIERA.

EN LA FIGURA 7.1 SE MUESTRA LA RESPUESTA DE EMISIÓN PARA DIFERENTES CONCENTRACIONES DE SACARINA DISUELTA EN ACETATO DE ETILO. A CONCENTRACIONES MAYORES DE 90 PPM

**TABLA 7.II DETERMINACIÓN DE SACARINA EN CON-
CENTRADOS DE REFRESCOS.**

| Muestra | Contenido de sacarina (ppm) | | |
|---------------------|-----------------------------|------------|-----------|
| | Citado | Encontrado | |
| | | Muestra 1 | Muestra 2 |
| Refresco de naranja | 400 | 410 | 410 |
| Refresco de limón | 390 | 420 | 400 |
| Cebada de limón | 280 | 250 | 260 |
| Jugo de lima | 760 | 740 | 740 |
| Ginger Ale seco | 27 | 26 | 27 |

PARA DETERMINAR LA VALIDEZ DEL PROCEDIMIENTO, SE EFECTUÓ LA MEDIDA DE SACARINA AGREGADA EN VARIOS REFRESCOS QUE NO LA CONTIENEN Y SE COMPARÓ CON UNA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PREPARADA COMO EN 7.2.2.4. ESTE PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN FUE NECESARIO PORQUE LA EXTRACCIÓN DEL COMPUESTO FUE LIGERAMENTE INCOMPLETA. LOS RESULTADOS OBTENIDOS SE DAN EN LA TABLA 7.I. LA FLUCTUACIÓN DE LAS RESPUESTAS VA DE 98.5 A 101.5% CON UN VALOR PROMEDIO DE 100.6%. LA DESVIACIÓN ESTÁNDAR PARA EL PROCEDIMIENTO TOTAL, INCLUYENDO LAS MÚLTIPLES MEDIDAS MECA, FUE DE 2.5% PARA LAS 15 DETERMINACIONES DADAS EN LA TABLA 7.I. SI EN LA MUESTRA HAY DÍOXIDO DE AZUFRE DESPUÉS DE LA EXTRACCIÓN PUEDE HABER QUEDADO ALGO DE ÉL. SIN EMBARGO, NO HAY INTERFERENCIA ALGUNA EN LA DETERMINACIÓN DEL REFRESCO PORQUE ÉSTE, PROBABLEMENTE, ES ELIMINADO JUNTO CON LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS QUE SE VOLATILIZAN EN LA CAVIDAD.

TAMBIÉN FUERON ANALIZADOS LOS CONCENTRADOS EMPLEADOS PARA LA PREPARACIÓN DE LOS REFRESCOS QUE CONTIENEN UNA CANTIDAD CONOCIDA DE SACARINA. LA TABLA 7.II MUESTRA QUE NO HAY UNA DIFERENCIA SIGNIFICATIVA ENTRE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN MECA Y AQUELLOS CITADOS (OBTENIDOS POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA PRECISIÓN). EL ANÁLISIS DE DIFERENTES REFRESCOS DISPONIBLES EN EL MERCADO PROPORCIONA LOS RESULTADOS ENLISTADOS EN LA TABLA 7.III. LOS NIVELES DE SACARINA DETERMINADOS VAN DE 19 A 240 PPM.

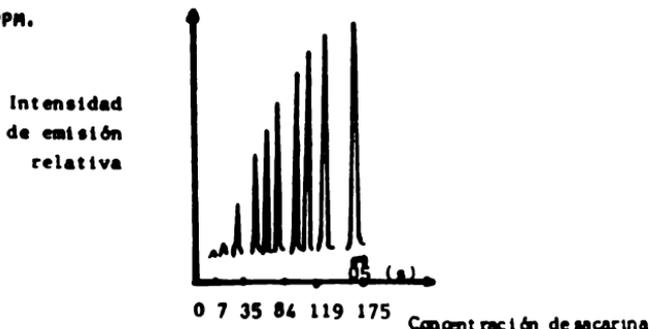


FIG. 7.I RESPUESTA DE EMISIÓN PARA VARIAS CONCENTRACIONES DE SACARINA.

CADA CAVIDAD DE ACERO INOXIDABLE PUEDE SER USADA PARA MÁS DE 400 DETERMINACIONES PUESTO QUE NO HAY INCRUSTACIONES DE MATERIALES TÉRMICAMENTE ESTABLES PUESTO QUE EL SODIO ES REMOVIDO POR LA CENTRIFUGACIÓN DE LOS EXTRACTOS DE ACETATO DE ETILO.

ESTE MÉTODO TIENE VARIAS VENTAJAS SOBRE OTROS EXISTENTES. ES UN PROCEDIMIENTO TAN SENSIBLE COMO LA ESPECTROFOTOMETRÍA ULTRAVIOLETA O VISIBLE Y NO REQUIERE LA ADICIÓN DE AGENTES CROMÓGENOS QUE SON NECESARIOS PARA ESTOS MÉTODOS. LOS MÉTODOS DE INFRARROJO SON MENOS SENSIBLES Y LOS DIFERENTES MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS SON RELATIVAMENTE LABORIOSOS.

EL PROCEDIMIENTO MECA ES RÁPIDO Y SENSIBLE Y ES MÁS SELECTIVO PORQUE SOLO MIDE UNA ESPECIE AZUFRADA. SI ES NECESARIO, ESTA TÉCNICA PUEDE SER UTILIZADA PARA LA DETERMINACIÓN DE CICLAMATOS.

7.3 DETERMINACION DE DIOXIDO DE AZUFRE EN LA ATMOSFERA.

EL MÉTODO RESEÑADO EN LA PARTE 2.2 FUE APLICADA A LA DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN LA ATMOSFERA (12).

7.3.1 PROCEDIMIENTO GENERAL Y RESULTADOS.

SE HIZO PASAR UN VOLUMEN APROPIADO DE AIRE (QUE CONTENGA DE 5 A 120 MG DE SO_2) A TRAVÉS DEL TREN DE ABSORCIÓN DE LA FIGURA 2.13b. LAS INTERFERENCIAS FUERON REMOVIDAS POR UNA TRAMPA EN EL TUBO E, QUE CONTIENE PERCLORATO DE MAGNESIO, UN PAPEL FILTRO DE FIBRA DE VIDRIO Y PARAFINA. EL DIÓXIDO DE AZUFRE QUE ESTABA EN EL AIRE FUE ABSORBIDO POR LA SÍLICA GEL DEL TUBO DE ABSORCIÓN.

CON ESTE ARREGLO ES POSIBLE EL PROCESO Y ANÁLISIS DE MUCHAS MUESTRAS DE AIRE POR EL SIMPLE CAMBIO DEL TUBO DE ABSORCIÓN CON CADA MUESTRA.

LOS TUBOS DE ABSORCIÓN DEBEN SER GUARDADOS EN UN DESECADOR PARA EVITAR LA ABSORCIÓN DE LA HUMEDAD DEL AIRE. LA SÍLICA GEL DE CADA TUBO SE DEPOSITA ENTONCES EN LA CAVIDAD PARA SU ANÁLISIS. LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DE S_2 OBTENIDA SE COMPARA, FINALMENTE, CON LA CURVA DE CALIBRACIÓN. LOS RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE DEL AIRE DE UNA CALLE DE THESSALONIKI, GRECIA, OBTENIDOS POR ESTE MÉTODO SE ENCUENTRAN ENLISTADOS EN LA TABLA 7.IV. LA MISMA DETERMINACIÓN FUE REALIZADA POR EL MÉTODO DE WEST Y GAERE (31).

TABLA 7.IV DETERMINACIÓN DEL DIÓXIDO DE AZUFRE
DE LA ATMOSFERA.

| Tiempo de muestreo | Método usado. | Volumen de aire tomado | Dióxido de azufre. | Concentración del dióxido de azufre. |
|--------------------|---------------|------------------------|--------------------|--------------------------------------|
| | | (l) | (μ g) | (ppb; v/v) |
| 11.00 | a | 0.5 | 48 | 36.6 |
| | b | 20. | 1960 | 37.5 |
| 13.00 | a | 0.5 | 62 | 47.3 |
| | b | 20.5 | 2500 | 27.8 |
| 19. 30 | a | 0.5 | 32 | 24.4 |
| | b | 20.0 | 1432 | 27.1 |
| 21.00 | a | 0.5 | 42 | 32.1 |
| | b | 20;5 | 1770 | 33.8 |

a Por el método MECA propuesto.

b

COMPARANDO ESTOS RESULTADOS SE OBSERVA QUE COINCIDEN CON LAS CONCENTRACIONES REPORTADAS, LO QUE DEMUESTRA QUE ESTE MÉTODO ES APROPIADO PARA REALIZAR TALES DETERMINACIONES.

7.4 DETERMINACION DE NITROGENO AMONIACAL EN FERTILIZANTES.

7.4.1 INTRODUCCION.

ESTA DETERMINACIÓN SE REALIZA CONVIRTIENDO LOS COMPUESTOS DE NITRÓGENO A AMONÍACO, QUE ES VOLATILIZADO Y TRANSPORTADO A LA CAVIDAD NECA POR UN FLUJO DE OXÍGENO, EN DONDE SE PRODUCE UNA BANDA DE EMISIÓN BLANCA (LONGITUD DE ONDA MÁXIMA A 500 NM). EN LA FIGURA 7.2 SE MUESTRA EL ESPECTRO DE EMISIÓN OBTENIDO.

7.4.2 PROCEDIMIENTO GENERAL.

EL APARATO DE VOLATILIZACIÓN USADO PARA LA GENERACIÓN DEL AMONÍACO SE MUESTRA EN LA FIGURA 7.3. EL SISTEMA DE VOLATILIZACIÓN COMPRENDE UN TUBO DE REACCIÓN CON 0.5-0.6 G DE HIDRÓXIDO DE SODIO SÓLIDO CERRADO CON UNA TAPA DE TEFLÓN ADAPTADA A DOS TUBOS DE ACERO INOXIDABLE Y UN SEPTO. A TRAVÉS DEL SEPTO SE INTRODUCE UNA ALÍCUOTA DE 0.2 ML DE SOLUCIÓN ACUOSA DE LA MUESTRA. SI SE PUEDE OBTENER EL AMONÍACO DIRECTAMENTE NO SE NECESITAN OTROS REACTIVOS. EL CALOR GENERADO POR LA DISOLUCIÓN DE LA SOSA AUMENTA LA RÁPIDEZ DE LA VOLATILIZACIÓN DEL AMONÍACO. A TRAVÉS DE LOS TUBOS DE ACERO SE INTRODUCE EL OXÍGENO, 40ML/MIN, QUE ARRASTRARÁ EL AMONÍACO A LA CAVIDAD. UNO DE ELLOS ESTÁ ADAPTADO A UN ALAMBRE DE ACERO INOXIDABLE, QUE RODEA LA ENTRADA DEL OXÍGENO, PARA ROMPER LAS BURBUJAS QUE EMERGEN DE LA SOLUCIÓN ALCALINA. EL AMONÍACO ES LLEVADO POR EL FLUJO DE OXÍGENO (A TRAVÉS DEL OTRO TUBO DE ACERO) A LA CAVIDAD (6MM DE DIÁMETRO) PERFORADA EN

UN CILINDRO DE ALUMINIO Y ENFRIADA CON AGUA.

EL ENFRIAMIENTO PREVIENE LA EMISIÓN DE SODIO EN LA CAVIDAD. LA INTENSIDAD DE EMISIÓN ES MEDIDA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO A 500nm (ABERTURA ESPECTRAL DE 68nm), EN UN ESPECTROFOTÓMETRO PECA-22. LA ALTURA DEL PICO ES UNA MEDIDA DE LA CANTIDAD DE AMONÍACO PRODUCIDO. LA MEDIDA COMPLETA DE LA EMISIÓN TARDA APROXIMADAMENTE 5min.

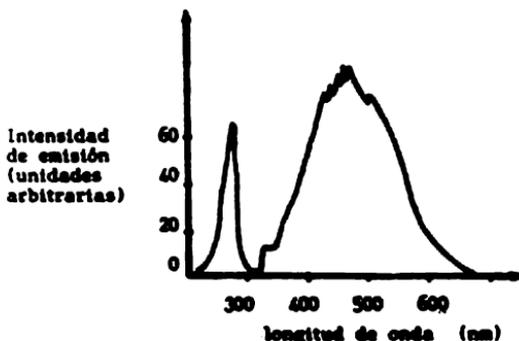


FIG. 7.2 ESPECTRO DE EMISIÓN OBTENIDA DEL AMONÍACO INTRODUCIDO EN UNA CAVIDAD PECA.

7.4.3 RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

EL MÉTODO PROPORCIONA UNA CALIBRACIÓN LINEAL PARA 10 PPM-1.0% M/V DE AMONÍACO EN 0.2 ML DE SOLUCIÓN ACUOSA, CON UNA REPRODUCIBILIDAD DE 2% A UN NIVEL DE 100PPM Y CON UN LÍMITE DE DETECCIÓN DE APROXIMADAMENTE 1PPM. TAMBIÉN SE PUEDEN DETERMINAR CONCENTRACIONES MAYORES (ARRIBA DEL 10%), PERO ENTONCES LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN TIENDE HACIA EL EJE DE LAS ABCISAS. LA MISMA RESPUESTA SE PUEDE OBTENER PARA SOLUCIONES DE ACETATO, CLORURO Y NITRATO DE AMONIO

A LA MISMA CONCENTRACIÓN MOLAR. NO HAY INTERFERENCIA EN LA DETERMINACIÓN DE 100 PPM DE AMONÍACO CUANDO ESTÁN PRESENTES ALGUNOS DE LOS SIGUIENTES IONES (EN CONCENTRACIÓN HASTA 9 VECES MAYOR QUE LA DEL AMONÍACO): Co^{3+} , Cd^{2+} , $-Cr^{6+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{2+} , Fe^{2+} , Ag^{+} , SU_4^{2-} , $-PO_4^{3-}$, NO_3^{-} O UREA.

ESTE PROCEDIMIENTO FUE APLICADO A DIFERENTES FERTILIZANTES DISPONIBLES EN EL MERCADO. LOS RESULTADOS (TABLA 7.V) SE COMPARAN CON AQUELLOS OBTENIDOS POR EL MÉTODO CLÁSICO DE DESTILACIÓN-TITULACIÓN.

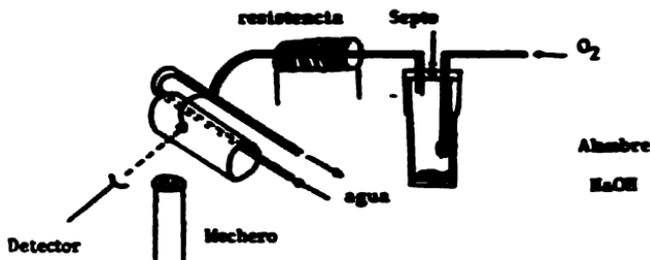


FIG. 7.3 SISTEMA EMPLEADO PARA LA DETERMINACIÓN DE AMONÍACO POR PECA (NO ESTÁ A ESCALA).

**TABLA 7.V DETERMINACIÓN DE NITRÓGENO AMONICAL
EN FERTILIZANTES POR MECA.**

| Nitrógeno amoniacal (%) | |
|-----------------------------|-------------------|
| Método clásico ^a | Por medio de MECA |
| 0.88 | 0.88 |
| 2.03 | 2.12 |
| 4.7 | 4.6 |
| 4.7 | 4.5 |
| 5.0 | 4.8 |
| 5.4 | 5.5 |
| 6.4 | 6.3 |
| 8.4 | 8.1 |
| 9.4 | 9.4 |
| 13.1 | 13.1 |

A REFERENCIA 32

7.5 DETERMINACION DE SILICE EN UN MINERAL DE HIERRO.

7.5.1 INTRODUCCION.

SE APLICÓ LA TÉCNICA MECA RESEÑADA EN LA SECCIÓN 4.3.1 PARA LA DETERMINACIÓN DE SÍLICA EN UN MINERAL DE HIERRO QUE FUE PREPARADO POR EL BUREAU OF ANALYSED SAMPLES LTD. DE INGLATERRA (9). EL MATERIAL PARA ESTA PRUEBA FUE PREPARADO BAJO RIGUROSAS CONDICIONES DE LABORATORIO Y VARIOS ANALISTAS HAN DETERMINADO EL CONTENIDO DE SÍLICE GRAVIMÉTRICAMENTE. SE REPORTÓ QUE LA MUESTRA CONTIENE OTROS ELEMENTOS COMO SON: FIERRO, ALUMINIO, TITANIO, MANGANESO, CALCIO, MAGNESIO, AZUFRE, FOSFORO, VANADIO ADEMÁS DEL SILICIO.

PARA ELIMINAR CUALQUIER EFECTO DEBIDO A ELEMENTOS PRESENTES EN LA DETERMINACIÓN DEL SILICIO, ESTE ELEMENTO

FUE SEPARADO COMO SÍLICE INSOLUBLE.

7.5.2 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

7.5.2.1 PREPARACION DE LA MUESTRA.

LOS SILICATOS SOLUBLES SON, EN GRAN PARTE, HIDROLIZADOS EN SOLUCIONES ACUOSAS DONDE EL ÁCIDO SILÍCICO EXISTE EN FORMA COLOIDAL. CUANDO SE AGREGA UN ÁCIDO FUERTE, EL ÁCIDO SILÍCICO SE COAGULA, AUNQUE NO COMPLETAMENTE NI AUN POR EBULLICIÓN. SE REQUIERE UN TRATAMIENTO ESPECIAL PARA SEPARAR COMPLETAMENTE LA SÍLICE HIDRATADA DE SUS SOLUCIONES COLOIDALES, ES NECESARIO EVAPORAR LA SOLUCIÓN ÁCIDA A SECADO Y CALENTAR POR ALGÚN TIEMPO A 100°C. EL PROCEDIMIENTO USADO ES EL SIGUIENTE:

SE COLOCAN 0.5 G DEL MINERAL DE HIERRO EN POLVO EN UNA CÁPSULA DE PORCELANA Y SE TRATA CON 10.0 ML DE HCL CONCENTRADO. LA SOLUCIÓN DE LA MUESTRA DESCOMPUESTA SE EVAPORA A SECADO SOBRE UNA PLACA CALIENTE, PARA SEPARAR LA SÍLICE COMO $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ INSOLUBLE. SE DEBE TENER CUIDADO DE NO LLEVAR LA SOLUCIÓN A EBULLICIÓN. CUANDO EL CONTENIDO DEL DISCO DE PORCELANA HA SECADO, EL RESIDUO SE CALIENTA A 110°C POR AL MENOS UNA HORA.

LA CAPSULA DE PORCELANA SE ENFRÍA Y SE HUMEDECEN LAS CENIZAS CON 10ML DE HCL AL 10%, CALIENTE, PARA DISOLVER EL FIERRO, EL ALUMINIO Y LAS SALES DE LOS METALES ALCALINOS QUE PUEDAN ESTAR PRESENTES. EL RESIDUO FUE FILTRADO SOBRE UN PAPEL FILTRO WHATMAN DE VELOCIDAD MEDIA, NÚMERO 40, Y LAVADO CON 5ML DE HCL AL 1%, FRIO. SE EFECTUA UNA SEGUNDA EVAPORACIÓN Y DESHIDRATACIÓN PARA OBTENER LA PEQUEÑA CANTIDAD DE SÍLICE QUE HA ESCAPADO A LA PRIMERA SEPARACIÓN. EL

RESIDUO FUE TRATADO CON 10ML DE HCL AL 1%, FRÍO, Y LA SEGUNDA PORCIÓN DE SÍLICE FUE FILTRADA EN UN NUEVO FILTRO. EL PRECIPITADO FUE LAVADO CON 5ML DE HCL AL 1%, FRÍO.

LOS DOS PRECIPITADOS LAVADOS CONTIENEN PRACTICAMENTE TODA LA SÍLICE PRESENTE ORIGINALMENTE EN LA MUESTRA Y FUERON DISUELTOS EN 5ML DE HCL AL 48% FRÍO. LA SOLUCIÓN FUE TRANSFERIDA CUANTITATIVAMENTE A UN MATRAZ VOLUMÉTRICO DE 100ML Y AFORADO CON AGUA BIDEFILADA, DESPUÉS DE AGREGAR 10ML DE UNA SOLUCIÓN DE CLORURO DE SODIO DE 100 $\mu\text{g}/\text{l}$. SE PREPARA UNA SOLUCIÓN SIMILAR CON UN GRAMO DEL MINERAL.

7.5.2.2 CALIBRACION.

EL PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN EMPLEADO PARA LA DESHIDRATACIÓN DE LA SÍLICE EN UN MINERAL DE HIERRO SE HA SEGUIDO PARA MUESTRAS QUE CONTIENEN CANTIDADES CONOCIDAS DE SÍLICE. LA CANTIDAD DE SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE SÍLICATO DE SODIO FUE CALCULADA DE TAL FORMA QUE SE OBTENGA UNA CONCENTRACIÓN FINAL DE 0, 100, 200, 300, 400 Y 500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ DE SILICIO, RESPECTIVAMENTE EN 100ML DE SOLUCIÓN. SE TRANSFIEREN VOLUMENES DE 0, 10, 20, 30, 40 Y 50ML DE LA SOLUCIÓN ESTÁNDAR DE SILICATO CONTIENIENDO 1 000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ DE SILICIO A 6 CAPSULAS DE PORCELANA Y SE SIGUE EL PROCEDIMIENTO RESEÑADO EN 7.5.2.1. SE TRANSFIERE UNA PORCIÓN DE 0.2ML DE LAS SOLUCIONES OBTENIDAS FINALMENTE AL TUBO DE REACCIÓN. DESPUÉS DE LA INYECCIÓN DE 0.8ML DE H_2SO_4 (VER SECCIÓN 4.3.1) SE CALIENTA EL TUBO DE REACCIÓN EN EL BAÑO DE ACEITE POR 35 s. EL NITRÓGENO DE ARRASTRE SE INTRODUCE AL SISTEMA Y SE REGISTRA LA INTENSIDAD DE EMISIÓN. EN LA TABLA 7. VI SE MUESTRAN LOS VALORES DE LA INTENSIDAD DE EMISIÓN DESPUÉS DE RESTARLES LA EMISIÓN DEL BLANCO; Y EN LA FIGURA 7.4 SE MUESTRA LA GRÁFICA CORRESPONDIENTE.

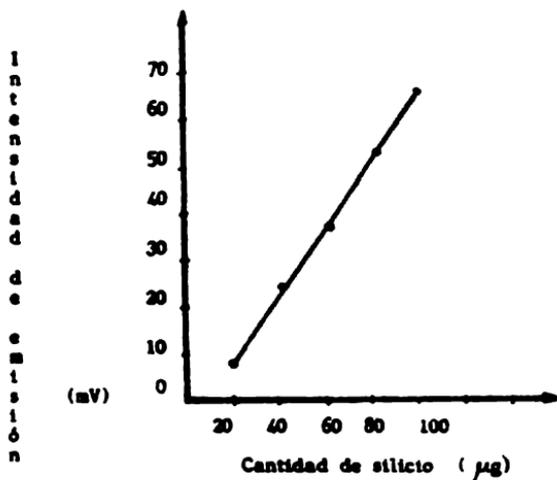


FIG. 7.4 GRÁFICA DE CALIBRACIÓN PARA EL SILICIO EN EL RANGO DE 20-100 μg POR MEDIO DE LA DESHIDRATACIÓN DE LA SÍLICE.

**TABLA 7.VI RESULTADOS PARA LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN
CONSTRUIDA USANDO LA SOLUCIÓN DE SILICIO DESPUÉS DE
DESHIDRATACIÓN DE LA SÍLICE.**

| | | | | | |
|---|-----|----------------------|------|----------------------|------|
| Cantidad de Si (μ g) | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| Pico de intensidad ^a de emisión neta (mV) | 8.1 | 24.3 | 36.8 | 51.5 | 76.4 |
| Promedio de la emisión neta de silicio (mV) | 8.0 | 24.2 | 37.0 | 51.2 | 67.7 |
| cantidad de muestra (g) | | 0.5 | | 1.0 | |
| Intensidad de emisión neta (mV) | | 23.6 23.8 24.0 | | 53.0 52.0 52.7 | |
| Promedio (mV) | | 23.8 | | 52.7 | |

A EL PROMEDIO DE LA LECTURA DE SEIS BLANCOS FUE DE 1.5mV.

**TABLA 7.VII CANTIDAD DE SÍLICE EN UN MINERAL DE HIERRO
OBTENIDA POR MEDIOS GRAVIMÉTRICOS Y POR MEDIO DE MECA.**

| Gravimetría | Analista | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Promedio |
|-------------|-----------------------|---|------|------|------|------|----------|
| | % de SiO ₂ | | 8.46 | 8.58 | 8.47 | 8.61 | 8.50 |

| M E C A | Cantidad de muestra (g) | 0.500 | 1.00 | Promedio |
|---------|-------------------------|-----------------------|------|----------|
| | | % de SiO ₂ | 8.34 | 8.50 |

EN LA TABLA 7.VII SE HACE UNA COMPARACIÓN DE LOS VALORES OBTENIDOS POR MECA Y LOS OBTENIDOS GRAVIMÉTRICAMENTE POR VARIOS ANALISTAS.

SI LA GRÁFICA DE CALIBRACIÓN SE CONSTRUYE DE UNA MANERA DIF-

RENTE A LA DE LA MUESTRA (PARTE 4.3.1.8) SE OBTIENEN VALORES BAJOS PARA EL SILICIO. ESTO QUIZÁ SE DEBA A QUE UNA PEQUEÑA CANTIDAD DE SÍLICE SE PIERDE DURANTE EL PROCESO DE DESHIDRATACIÓN, DEBIDO A QUE ES DIFÍCIL REMOVER TODA LA SÍLICE DE LA CÁPSULA, PORQUE SE ADHIERE TEMAZMENTE A LA PORCELANA, O PORQUE TIENDE A AUMENTAR LA SÍLICE COLOIDAL DURANTE EL PROCESO DE LAVADO.

7.5.3 RESULTADOS.

EL MÉTODO DESCRITO PUEDE SER APLICADO A LA DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE SILICIO EN DIFERENTES MATERIALES, EN EL AGUA O EN EFLUENTES INDUSTRIALES.

EL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD ES UN MÉTODO FACIL DE REALIZAR Y DA UNA PRECISIÓN BASTANTE ALTA PARA EL ANÁLISIS DEL SILICIO, AHORRANDO UNA CANTIDAD APRECIABLE DE TIEMPO.

CONCLUSIONES.

EL ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD ES UNA TÉCNICA QUE HA DEMOSTRADO, A LO LARGO DE ESTA TESIS, CARACTERÍSTICAS QUE LO HACEN ADECUADO TANTO PARA EL USO EN UN LABORATORIO COMO EN UNA INDUSTRIA.

SUS PRINCIPALES VENTAJAS SON:

A) FACILIDAD DE MANEJO.- CUALQUIER PERSONA FAMILIARIZADA CON EL MANEJO DE UN ESPECTROFOTÓMETRO DE FLAMA PUEDE REALIZAR LAS DETERMINACIONES EN ESTA NUEVA TÉCNICA.

B) FACILIDAD DE ADAPTAR UN ESPECTROFOTÓMETRO DE EMISIÓN NORMAL A LA MODALIDAD MECA.- COMO QUEDÓ ASENTADO EN EL INCISO 1.3 ES FÁCIL REMOVER LAS PARTES NO ÚTILES DEL ESPECTROFOTÓMETRO PARA COLOCAR EN SU LUGAR LA CAVIDAD.

C) ENORME POTENCIAL PARA LA DETERMINACIÓN DE GRAN CANTIDAD DE ELEMENTOS.- ADÉMÁS DE TODOS LOS ELEMENTOS Y COMPUESTOS REPORTADOS AQUÍ, EXISTEN MUCHOS OTROS QUE PUEDEN SER ANALIZADOS POR MEDIO DE MECA (VER 8.2).

D) REPRODUCIBILIDAD.- PUESTO QUE LA EMISIÓN ES CARACTERÍSTICA PARA CADA ELEMENTO ES FÁCIL OBTENER RESULTADOS REPRODUCIBLES YA SEA PARA COMPUESTOS INDIVIDUALES O EN MEZCLAS.

E) ALTA SENSIBILIDAD.- LA SENSIBILIDAD OBTENIDA CON ESTA TÉCNICA ES MUY ALTA, PUESTO QUE ES POSIBLE DETECTAR CANTIDADES DE MUESTRA TAN PEQUEÑAS COMO $0.04 \mu\text{g}$ (PARA TELURIO).

F) VERSATILIDAD.- CON ESTA TÉCNICA ES POSIBLE ANALIZAR MUESTRAS EN ESTADO SÓLIDO, POR EJEMPLO EL SELENIO; LÍQUIDO, VGR: EL FÓSFORO, O GASEOSOS, COMO EL BORO. TAMBIÉN ES

FACTIBLE EL ANÁLISIS DE ELEMENTOS, COMPUESTOS O MEZCLAS.

g) AHORRO DEL TIEMPO DE ANÁLISIS.- EL TIEMPO QUE TARDA EL ANÁLISIS DE UN COMPUESTO CUALQUIERA ES MUY PEQUEÑO, PUESTO QUE ES POSIBLE REALIZAR EN CUESTIÓN DE MINUTOS VARIAS DETERMINACIONES DEL MISMO COMPUESTO.

h) FACTIBILIDAD DE EMPLEAR PEQUEÑAS CANTIDADES DE MUESTRA.- EN TODOS LOS CASOS LA CANTIDAD DE MUESTRA A ANALIZAR ESTÁ EN EL INTERVALO DE LOS MICROGRAMOS.

8.1 SUGESTIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

AÚN QUEDA MUCHO POR HACER PARA CULMINAR EL DESARROLLO DE ESTE MÉTODO ANALÍTICO Y APROVECHAR EN SU TOTALIDAD EL POTENCIAL DEL MISMO. ASÍ, BASANDONOS EN LO PLANTEADO EN ESTA TESIS PODEMOS SUGERIR:

- CONTINUAR LA INVESTIGACIÓN REFERENTE A LOS PARAMETROS QUE INTERVIENEN EN LA DETERMINACIÓN DE LOS DIFERENTES ELEMENTOS Y COMPUESTOS; COMO POR EJEMPLO: EL EFECTO QUE CAUSAN LOS OTROS ELEMENTOS QUE FORMAN COMPUESTOS VOLÁTILES O LA CANTIDAD MÍNIMA TOLERABLE DE LOS IONES QUE INTERFIEREN;

- DETERMINAR LA POSIBILIDAD DE CUANTIFICAR INDIRECTAMENTE ELEMENTOS COMO EL URANIO, AZUFRE, SELENIO, TELURIO, BORO, ASTATINIO, WOLFRAMIO Y RENIO AL MEDIR LA EMISIÓN QUE PROPORCIONAN SUS FLUORUROS VOLÁTILES A LA FLAMA, PUESTO QUE ES POSIBLE LA DETERMINACIÓN INDIRECTA DE ESTOS AL MEDIR LA EMISIÓN DEL SiO OBTENIDA CUANDO UNA CANTIDAD CONOCIDA DEL IÓN FLUORURO REACCIONA CON UN EXCESO DE SILICIO.

- ESTUDIAR LAS POSIBLES VENTAJAS DEL EMPLEO DE OTRAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS, POR EJEMPLO LA CROMATOGRAFÍA DE GASES, EN COMBINACIÓN CON MECA.

9. APENDICE. ANALISIS DE EMISION MOLECULAR.

9.1 ANTECEDENTES HISTORICOS.

LA PRIMERA FUENTE DE ENERGÍA LUMINOSA USADA PARA EL ANÁLISIS ESPECTROQUIMICO FUE UNA FLAMA DE GASES. LOS PRIMEROS INVESTIGADORES SABÍAN QUE CIERTOS IONES METÁLICOS IMPARTEN UN COLOR A LA FLAMA, PERO NO FUE SINO HASTA 1860 CUANDO BUNSEN Y KIRCHHOFF INICIARON EL ESTUDIO DE LAS FLAMAS A TRAVÉS DE UN ESPECTRÓMETRO, MIDIENDO LAS LÍNEAS EMITIDAS POR LOS METALES ALCALINOS Y DEMOSTRARON LAS POSIBILIDADES DEL ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO. AL FINAL DE LA DÉCADA DE LOS AÑOS VEINTES, LUDEGARTH (1) DESARROLLÓ UN MECHEERO EN EL QUE SE ATOMIZABA LA MUESTRA, PERO LAS GOTAS DE SOLUCIÓN ERAN ATRAPADAS Y SÓLO PASABA A LA FLAMA UNA NIEBLA DE AIRE SATURADO; ESTO PRODUJO UNA FLAMA CALIENTE QUE FUE FOTOGRAFIADA POR ÉL CON UN ESPECTRÓGRAFO DE CUARZO. EN LA DÉCADA DE LOS AÑOS TREINTAS ESTE SISTEMA FUE EMPLEADO PARA ANALIZAR TIERRAS ALCALINAS Y MUCHOS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN, CON UNA BUENA SENSIBILIDAD Y RESULTADOS CUANTITATIVOS, ASÍ COMO CON UNA REPRODUCIBILIDAD SATISFACTORIA. EN LA DÉCADA DE LOS AÑOS CUARENTAS SE INTRODUJO LA FOTOMETRÍA DE FLAMA SIMPLE PARA EL ANÁLISIS DE SODIO Y POTASIO AUNQUE TAMBIÉN PODIA MEDIR EL LITIO Y EL CALCIO. ESTE APARATO CONSISTE DE UN QUEMADOR, UN FILTRO, UNA FOTOCELDA MULTIPLICADORA Y/O UN GALVANOMETRO O UN MEDIDOR. ESTOS INSTRUMENTOS DESPLAZARON RAPIDAMENTE A LOS MÉTODOS QUÍMICOS PARA EL ANÁLISIS DE SODIO, POTASIO Y LITIO.

EN LA DÉCADA DE LOS CINCUENTAS SE EMPLEARON ESPECTROFOTÓMETROS CON UNA ALTA RESOLUCIÓN, LOGRANDO AISLAR LINEAS DEL ESPECTRO. FOTOMULTIPLICADORES Y AMPLIFICADORES DE GRAN AUMENTO FUERON PROPORCIONANDO MEDIOS DE MEDIR NIVELES DE LUZ MUCHO -- MÁS BAJOS. ÉSTO HIZO POSIBLE IDENTIFICAR Y MEDIR POR PRIMERA VEZ. EN FORMA RÁPIDA Y CUANTITATIVA, GRAN CANTIDAD

DE ELEMENTOS METÁLICOS EN SOLUCIÓN CUANDO ERAN ATOMIZADOS EN LA FLAMA.

EL ESPECTROFOTÓMETRO PUEDE SER EMPLEADO PARA BARRER UN GRAN INTERVALO DE LONGITUDES DE ONDA Y ASÍ OBTENER EL ESPECTRO DE EMISIÓN COMPLETO QUE SE PRODUCE EN LA FLAMA. GILBERT (2) HA PUBLICADO ESTOS ESPECTROS DE EMISIÓN PARA ALGUNOS ELEMENTOS PUROS. EL MISMO ARTÍCULO INCLUYÓ UNA TABLA DE CONDICIONES EMPLEADAS PARA MEDIR 64 ELEMENTOS TANTO DIRECTAMENTE COMO INDIRECTAMENTE A TRAVÉS DE LA FORMACIÓN DE UN SISTEMA DE BANDAS, GENERALMENTE DEBIDAS A LOS ÓXIDOS, Y MIDIENDO LA BANDA MAYOR. SE INCLUYEN DATOS REFERENTES A LAS FLAMAS DE AIRE-HIDRÓGENO, OXÍGENO-HIDRÓGENO, OXÍGENO-ACETILENO Y OXÍGENO-CIANÓGENO. LAS FLAMAS MÁS CALIENTES, OXÍGENO-ACETILENO Y OXÍGENO-CIANÓGENO, SON USADAS PARA EXCITAR MÁS ENERGICAMENTE LOS ELEMENTOS QUE LO REQUIERAN, COMO EL CINC. OTRA TÉCNICA AUXILIAR, DESARROLLADA AMPLIAMENTE POR DEAN (3), ES EL USO DE UN DISOLVENTE ORGÁNICO EN LUGAR DE UNA SOLUCIÓN ACUOSA PARA PRODUCIR TEMPERATURAS ELEVADAS Y UNA EXCITACIÓN COMPLETA, INCREMENTANDO EN ALGUNOS CASOS HASTA POR UN FACTOR DE 100 VECES LA SENSIBILIDAD.

EN 1951, WALSH (1) PROPUSO QUE LA CONCENTRACIÓN DE UN ELEMENTO EN UNA SOLUCIÓN PUEDE SER DETERMINADO CON GRAN SENSIBILIDAD MIDIENDO LA LUZ QUE ÉSTE EMITE. EL SEÑALA QUE EL NÚMERO DE ÁTOMOS EN UNA FLAMA QUE ESTAN EN ESTADO BASAL, Y QUE PUEDEN ABSORBER LA ENERGÍA, ES MUCHAS VECES MAYOR (DE $100x$ A 10^6x) QUE EL NÚMERO DE ÁTOMOS QUE SON CAPACES DE EMITIR. TAMBIÉN SEÑALÓ QUE LAS MEDIDAS DE ABSORCIÓN SE VEN MENOS AFECTADAS POR LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE LA FLAMA QUE LAS MEDIDAS DE EMISIÓN. LA TÉCNICA DE ABSORCIÓN ATÓMICA FUE DESARROLLADA EN AUSTRALIA

... CINCUENTAS. PERO NO FUE SIEMPRE

HASTA EL INICIO DE LOS AÑOS SESENTAS CUANDO SE INTRODUJO A LOS ESTADOS UNIDOS DE NORTEAMERICA. DESDE ENTONCES EL USO DE LA ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA SE HA EXTENDIDO MUY RAPIDAMENTE, DE TAL FORMA QUE AHORA, JUNTO CON LA ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN, SON, CASI SIEMPRE, LOS MÉTODOS MÁS RÁPIDOS, SENSIBLES, EXACTOS Y REPRODUCIBLES PARA ANALIZAR 68 ELEMENTOS.

A PRINCIPIOS DE LOS AÑOS SETENTAS SE INICIÓ EL ESTUDIO DE UNA NUEVA TÉCNICA DE ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR UTILIZANDO UNA CAVIDAD PARA COLOCAR E INTRODUCIR LA MUESTRA EN LA FLAMA EN LUGAR DE LOS SISTEMAS DE ATOMIZACIÓN QUE SE EMPLEABAN GENERALMENTE. ESTA TÉCNICA SE HA DESARROLLADO EN INGLATERRA, PRINCIPALMENTE EN LA UNIVERSIDAD DE BIRMINGHAM, Y HA RECIBIDO EL NOMBRE DE ANÁLISIS DE EMISIÓN MOLECULAR EN UNA CAVIDAD (MOLECULAR EMISIÓN CAVITY ANALYSIS) CUYAS SIGLAS EN INGLES SON MECA Y QUE ES EL NOMBRE CON EL QUE GENERALMENTE SE CONOCE ESTA TÉCNICA.

9.2 EMISION.

CUALQUIER SUBSTANCIA M CON SUS ELECTRONES EN ESTADO BASAL PUEDE SER FORZADA A ADQUIRIR UN ESTADO INESTABLE POR MEDIO DE LA EXCITACIÓN DE LOS ÁTOMOS O MOLECULAS USANDO MEDIOS ELÉCTRICOS O TÉRNICOS.

PUESTO QUE PARA CADA ESPECIE QUÍMICA EXISTE GRAN NÚMERO DE ESTADOS EXCITADOS POSIBLES, SE PRODUCIRAN RADIACIONES DE DIFERENTES FRECUENCIAS AL REGRESAR A SU ESTADO BASAL O A NIVELES MÁS ESTABLES. ESTAS RADIACIONES PUEDEN SER EMITIDAS EN LA REGIÓN ULTRAVIOLETA O EN LA VISIBLE. LA ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ESTA RELACIONADA CON LA CARACTERIZACIÓN DE LA LONGITUD DE ONDA Y DE LA INTENSIDAD DE LA RADIACIÓN PRODUCIDA DE ESTA MANERA.

9.3 ESPECTRO DE EMISION.

LA COLECCIÓN DE RADIACIONES EMITIDAS POR UNA ESPECIE QUÍMICA RECIBE EL NOMBRE DE ESPECTRO DE EMISIÓN. EXISTEN --- TRES FORMAS DE ESPECTROS DE EMISIÓN: (A) ESPECTROS CONTÍNUOS, COMO LOS PRODUCIDOS POR SÓLIDOS INCANDESCENTES; (B) ESPECTROS DE BANDAS, COMO LOS PRODUCIDOS POR MOLÉCULAS, Y (C) ESPECTROS DE LÍNEAS, QUE SON OBTENIDOS DE LOS ÁTOMOS.

9.4 FUENTES DE ENERGIA.

EL PROBLEMA CENTRAL DE LA ESPECTROSCOPÍA DE EMISIÓN ANALÍTICA ES LA GRAN INFLUENCIA QUE TIENE LA FUENTE DE ENERGÍA SOBRE EL TIPO Y LA INTENSIDAD DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES PRODUCIDAS POR UNA ESPECIE QUÍMICA. ES EVIDENTE QUE LA FUENTE DEBE EJERCER DOS FUNCIONES. PRIMERO, DEBE PROPORCIONAR SUFICIENTE ENERGÍA PARA VOLATILIZAR LA MUESTRA Y CONVERTIR LOS COMPONENTES INDIVIDUALES EN ÁTOMOS O IONES GASEOSOS; EN ESTE PROCESO ES ESENCIAL QUE LA DISTRIBUCIÓN DE LOS COMPONENTES EN EL VAPOR SE RELACIONEN REPRODUCIBLEMENTE CON LA CONCENTRACIÓN DE LA ALICUOTA TOMADA. LA SEGUNDA FUNCIÓN ES LA DE PROPORCIONAR SUFICIENTE ENERGÍA PARA PROVOCAR UNA EXCITACIÓN ELECTRÓNICA DE LAS PARTÍCULAS ELEMENTALES DEL GAS, TAMBIÉN EN FORMA REPRODUCIBLE.

COMO SEÑALAMOS EN 9.2 LA EXCITACIÓN DE LOS ÁTOMOS O MOLÉCULAS SE PUEDE LOGRAR POR MEDIOS ELÉCTRICOS O TÉRMICOS, Y PUESTO QUE ÉSTA TÉCNICA EMPLEA UNA FUENTE TÉRMICA LA EXPLICACIÓN DE ELLA SERÁ MAYOR.

9.4.1 EXCITACION ELECTRICA.

LAS DESCARGAS ELÉCTRICAS SON MUY EFECTIVAS PARA LA EXCITACIÓN Y EXCITACIÓN DE MUESTRAS, DEPENDIENDO

DE SUS PROPIEDADES ESPECÍFICAS Y DEL MEDIO POR EL QUE SE OBTIENEN SE CLASIFICAN EN: ARCO, CHISPA O SIMPLEMENTE DESCARGAS. LA ÚLTIMA CATEGORÍA NO ESTÁ BIEN DEFINIDA Y ALGUNOS PROCEDIMIENTOS PUEDEN SER CLASIFICADOS TANTO COMO MÉTODOS DE ARCO O DE CHISPA. CONVENCIONALMENTE SE RECONOCEN LOS ARCOS COMO DESCARGAS CUANDO: (A) SE PUEDE INICIAR POR UNA CHISPA AUXILIAR O POR UNA COEXIÓN MECÁNICA MOMENTANEA A TRAVÉS DEL VACÍO, Y (B) DAN RELATIVAMENTE POCAS LÍNEAS REPRESENTANDO UN ESPECTRO IÓNICO Y UNA ENERGÍA DE TRANSICIÓN ALTA. LAS CHISPAS DAN UN ESPECTRO RICO EN LÍNEAS DE ALTA ENERGÍA.

9.4.2 EXCITACION TERMICA.

SE HAN EMPLEADO DIVERSOS GASES COMO POSIBLES COMBUSTIBLES EN EL ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO POR EMISIÓN MOLECULAR. EN UN PRINCIPIO SE USARON LAS FLAMAS DE GASES PREMEZCLADOS PARA OBTENER TEMPERATURAS ENTRE 2.000 Y 3.000°C; PORQUE EN LA TÉCNICA DE ATOMIZACIÓN GENERALMENTE EMPLEADA ESTA TEMPERATURA ES SUFICIENTE PARA EL ANÁLISIS DE UNA GRAN CANTIDAD DE ELEMENTOS. LA COMPOSICIÓN DE ESTAS FLAMAS PUEDE SER MUY DIVERSA DEPENDIENDO DE LA TEMPERATURA QUE SE QUIERA LOGRAR (TABLA 9.1).

DAGNALL ET AL (4) ENCONTRARON QUE EL USO DE TEMPERATURAS MÁS BAJAS (280-900°C) PROPORCIONA UNA DISMINUCIÓN DE LA EMISIÓN DE FONDO CONTÍNUA Y LA EXCITACIÓN DE ELEMENTOS ALCALINOS, ADEMÁS DE PROMOVER LA FORMACIÓN DE COMPUESTOS QUE GENERALMENTE NO SE OBSERVAN EN OTRAS FLAMAS CON TEMPERATURAS MAYORES.

PARA REDUCIR LA TEMPERATURA DE LAS FLAMAS MÁS CALIENTES SE HA DILUIDO LA MEZCLA DE GASES CON UN GAS INERTE, COMO ARGÓN O NITRÓGENO (4). ESTO NO SÓLO REDUCE DRÁSTICAMENTE

LA TEMPERATURA DE LA FLAMA, SINO TAMBIÉN LA EMISIÓN DE FONDO CONTÍNUA DE ESPECIES COMO EL OH^- Y RESTRINGE SEVERAMENTE EL INGRESO DE OXÍGENO, DISMINUYENDO DE ESTA MANERA LA COMBINACIÓN DEL ELEMENTO ANALIZADO CON ÉSTE EN LA REGIÓN INTERIOR DE LA FLAMA. ÉSTAS FLAMAS SON INCOLORAS, TRANSPARENTES, INVISIBLES Y TIENEN GRANDES PROPIEDADES REDUCTORAS. LA TEMPERATURA DEL CENTRO DE LA FLAMA ES DE 300 A 400°C. AUNQUE SE ENCONTRÓ QUE LA PRESENCIA DE PARTÍCULAS DE POLVO PUEDEN -- DAR DESTELLOS DE LUZ Y QUE EL HIDRÓGENO PUEDE DAR LUGAR A EFECTOS CATALÍTICOS QUE PUEDEN CAUSAR TEMPERATURAS ALTAS Y FALSAS.

SE HA ENCONTRADO (4,5) QUE LA TEMPERATURA VARÍA DEPENDIENDO DE LA COLOCACIÓN DENTRO DE LA FLAMA (DE ARRIBA A ABAJO O DE AFUERA AL CENTRO).

LA TEMPERATURA OBTENIDA EN EL CENTRO DE LA FLAMA ES LA TEMPERATURA MÍNIMA OBTENIDA POR MOVIMIENTOS LATERALES DE UNA CAVIDAD EN UNA PRUEBA A ALTURA CONSTANTE, MIENTRAS QUE EN LOS EXTREMOS SE OBTIENEN LAS TEMPERATURAS MÁXIMAS. LA TEMPERATURA DEL CENTRO DE LA FLAMA ESTÁ ENTRE 240° Y 390°C. (TABLA 9.II) (6).

CUANDO SE INTRODUCE OXÍGENO A LA FLAMA DE HIDRÓGENO-AIRE O HIDRÓGENO-NITRÓGENO LA TEMPERATURA PUEDE ELEVARSE HASTA 1577°C (7).

9.5 INTRODUCCION DE LA MUESTRA EN LA FLAMA.

LA MUESTRA PUEDE SER INTRODUCIDA A LA FLAMA EN FORMA DE UNA NIEBLA DE GOTITAS DE SOLUCIÓN (ATOMIZACIÓN) O COLOCADA EN UNA PEQUEÑA CAVIDAD E INTRODUCIDA A LA FLAMA (SECCIÓN 1.2)';

**TABLA 9.I TEMPERATURA OBTENIDA CON DIFERENTES
MEZCLAS DE GASES. (TEMPERATURA EN °C)**

| Gas combustible | con aire | con oxígeno | con óxido nítrico |
|-----------------|----------|-------------|-------------------|
| Metano | 1 800 | 2 700 | — |
| Propano | 1 950 | 2 800 | 2 850 |
| Butano | 1 900 | 2 900 | — |
| Hidrógeno | 2 050 | 2 650 | 2 650 |
| Acetileno | 2 150 | 3 100 | 2 950 |
| Cianógeno | 2 330 | 4 500 | — |

**TABLA 9.II TEMPERATURA APROXIMADA DE UNA FLAMA DE -
DIFUSIÓN DE HIDRÓGENO-NITRÓGENO DURANTE LA ATOMIZACIÓN
DE AGUA DESTILADA.**

| distancia sobre el mechero (cm) | Temperatura en el centro de la flama (mínima, °C) | Temperatura en la parte exterior de la flama (máxima, °C). |
|------------------------------------|---|--|
| 1 | 280 | 810 |
| 2 | 330 | 830 |
| 3 | 370 | 840 |
| 4 | 410 | 850 |
| 5 | 450 | 850 |
| 6 | 480 | 850 |

9.5.1 ATOMIZACION DE LA MUESTRA.

CUANDO SE INTRODUCEN SOLUCIONES ATOMIZADAS, CONTENIENDO IONES O COMPUESTOS METÁLICOS, DENTRO DE UNA FLAMA, GENERALMENTE EL METAL SE CONVIERTE EN GAS ATÓMICO O EN MOLÉCULAS SIMPLS COMO ÓXIDOS, HIDRÓXIDOS E HIDRUROS. EL ESPECTRO DE EMISIÓN QUE SE OBTIENE EN ESTAS FLAMAS ESTÁ, POR LO REGULAR, RESTRINGIDO A LÍNEAS ATÓMICAS DE ENERGÍA RELATIVAMENTE BAJA Y A BANDAS EN LAS ESPECIES MOLECULARES. LA EMISIÓN ASÍ OBTENIDA SE COMPARA CON LA EMISIÓN OBTENIDA PARA UNA SOLUCIÓN DE CONCENTRACIÓN CONOCIDA DEL COMPUESTO ANALIZADO, PARA OBTENER RESULTADOS CUANTITATIVOS EN GENERAL SE REQUIERE LA PREPARACIÓN DE UNA CURVA DE CALIBRACIÓN CON SOLUCIONES DE CONCENTRACIÓN CONOCIDA.

9.6 INCANDESCENCIA.

SE DICE QUE LOS MATERIALES PRESENTAN UNA INCANDESCENCIA CUANDO TIENEN LUMINOSIDAD PROPIA CAUSADA POR UNA TEMPERATURA ALTA. TALES SUBSTANCIAS PRODUCEN UN ESPECTRO DE EMISIÓN CONTÍNUO CUBRIENDO UN AMPLIO INTERVALO DE LONGITUDES DE ONDA TANTO EN LA REGIÓN ULTRAVIOLETA COMO EN LA DEL INFRARROJO. EN ALGUNOS CASOS SE PARECE A LA DE UN CUERPO NEGRO Y ESE MATERIAL PUEDE SER EMPLEADO COMO UNA FUENTE DE ENERGÍA PARA OBTENER LOS ESPECTROS DEL INFRARROJO.

9.7 AUTOABSORCION.

LA RADIACIÓN EMITIDA POR UNA PARTÍCULA EXCITADA ES FÁCILMENTE ABSORBIDA POR UNA ESPECIE SIMILAR EN ESTADO NO EXCITADO. ASÍ, LA AUTOABSORCIÓN PUEDE EVITAR QUE UN FOTÓN EMITIDO LLEGUE AL DETECTOR. PUESTO QUE EN CUALQUIER INSTANTE SÓLO UNA PEQUEÑA FRACCIÓN DE LOS ÁTOMOS GASEOSOS SE ENCUENTRA EN ESTADO EXCITADO, LAS LÍNEAS QUE INTERVIENEN

EN TRANSICIONES AL ESTADO FUNDAMENTAL (LÍNEAS DE RESONANCIA) ESTAN MÁS SUJETAS A LA AUTOABSORCIÓN Y PUEDEN PROVOCAR INTERFERENCIAS Y FALSAS LECTURAS DE EMISIÓN.

EL CENTRO DE MUCHAS FUENTES ESTÁ MÁS CALIENTE QUE EL EXTERIOR, POR LO TANTO, LA ESPECIE EMISORA DEL CENTRO TIENDE A RODEARSE DE UNA CAPA DE ÁTOMOS NO EXCITADOS QUE PUEDEN APROVECHARSE PARA LA AUTOABSORCIÓN.

9.8 FOTOMETRO DE FLAMA.

EN UN FOTÓMETRO DE FLAMA, DE CUALQUIER TIPO, SE PUEDEN DISTINGUIR TRES SISTEMAS FUNDAMENTALES:

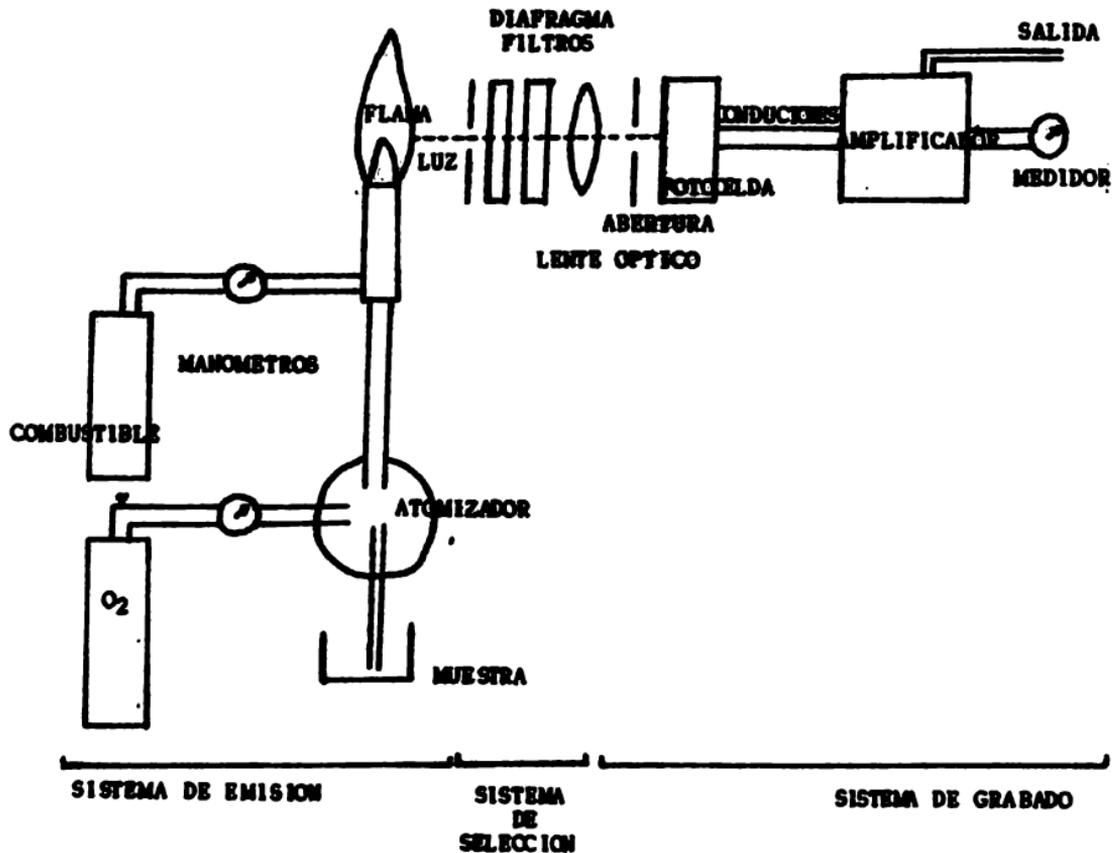
A) SISTEMA DE EMISIÓN. CONSISTE DE LA FLAMA, QUE ES EN REALIDAD LA FUENTE DE EMISIÓN; EL MECHERO, QUE ES EL DISPOSITIVO QUE RECIBE LA MEZCLA DE GASES DE COMBUSTIÓN; EL ATOMIZADOR, QUE CONSISTE DE UN ROCIADOR Y DE LA CÁMARA DE ATOMIZACIÓN DONDE SE PRODUCE EL AEROSOL QUE SERÁ INTRODUCIDO A LA FLAMA Y, FINALMENTE, EL SISTEMA DE ALIMENTACIÓN, CON SU RESPECTIVA RESERVA DE COMBUSTIBLE, COMPRESORES, REGULADORES, MEDIDORES DE PRESIÓN, ETC.

B) SISTEMA DE SELECCIÓN. COMPRENDE EL SISTEMA ÓPTICO DE SELECCIÓN DE LONGITUD DE ONDA: FILTROS Y MONOCROMADORES, LENTES, DIAFRAGMAS, ABERTURAS, ETC.

C) SISTEMA DE REGISTRO. CONSISTE DE LOS MEDIOS DE DETECCIÓN (CELDA, FOTOTUBOS, FOTOMULTIPLICADORES), LOS APARATOS ELECTRÓNICOS DE AMPLIFICACIÓN Y LOS APARATOS ELÉCTRICOS DE MEDIDA Y REGISTRO DIRECTO QUE SON USADOS PARA LAS LECTURAS EXPERIMENTALES.

EL ESQUEMA GENERAL PARA TODO EL APARATO QUE FORMA EL FOTÓMETRO DE FLAMA SE MUESTRA EN LA FIGURA 9.1.

FIG. 9.1 ESQUEMA GENERAL DE UN FOTOMETRO DE FLAMA.



10. APENDICE B. RESUMEN:

EN ESTE APENDICE APARECE UN TABLA QUE ENLISTA TODOS LOS ELEMENTOS Y COMPUESTOS QUE PUEDEN SER DETERMINADOS POR MECA ASÍ COMO SUS CARACTERÍSTICAS DE EMISIÓN (9).

TABLA B.1 ELEMENTOS Y COMPUESTOS DETERMINADOS POR MECA Y SUS CARACTERÍSTICAS DE EMISIÓN.

| ELEMENTO | FORMA EN QUE ES INTRODUCIDA A LA CAVIDAD | SISTEMA DE INTRODUCCIÓN | ESPECIE EMISORA | LONGITUD DE ONDA (NM) | COLOR DE LA EMISIÓN | LÍMITE DE DETECCIÓN |
|-------------------------|--|-----------------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| ANTIMONIO | ESTIBINA | VOLATILIZACIÓN | SbO | 355 | --- | 1.0 |
| AMINAS | AMINAS Y CS ₂ | INYECCIÓN | S ₂ | 384 | AZUL | 5 |
| AMINOÁCIDOS | ÁCIDOS DITIOCARBÁMICOS | INYECCIÓN | S ₂ | 384 | AZUL | 5 |
| ARSÉNICO | ARSINA | VOLATILIZACIÓN | AsO | 400 | AZUL | 0.2 |
| BORO | BORATO DE METILO O SOLUCIONES ACUOSAS U ORGÁNICOS. | VOLATILIZACIÓN INYECCIÓN | BO ₂ | 518 | VERDE | 2 5.0 |
| CARBÓN | DIÓXIDO DE CARBONO | VOLATILIZACIÓN | CH | 413.5 | AZUL | 100 |
| COMPUESTOS CARBONÍLICOS | COMPUESTOS DE ADICIÓN CON BISULFITO | INYECCIÓN | S ₂ | 384 | AZUL | 0.4-8 |
| COBRE | QUELATO DE COBRE (II) | VOLATILIZACIÓN | CuO | 490 | VERDE | 1.0 |
| CADMIO | SOLUCIONES ACUOSAS | INYECCIÓN | Cd | 326.2 | ---- | 2 |
| GERMANIO | SOLUCIÓN ACUOSA | INYECCIÓN | GeCl | 456 | AZUL | 8 |
| TELURO | SOLUCIÓN ACUOSA | INYECCIÓN | Te ₂ /TeO | 500 | VERDE | 1.0 |

TABLA B.1 CONTINUACIÓN.

| ELEMENTO | FORMA EN QUE ES INTRODUCIDO A LA CAVIDAD. | SISTEMA DE INTRODUCCIÓN | ESPECIE EMISORA | LONGITUD ONDA (NM) | COLOR DE LA EMISIÓN | LÍMITE DE DETECCIÓN. (MG) |
|-----------|---|-------------------------|-----------------|--------------------|---------------------|---------------------------|
| HALUROS | CLORURO DE SODIO | INYECCIÓN | INCL | 360 | ----- | 2.5 |
| | BROMURO DE SODIO | " " | INCL | 376 | ----- | 2.5 |
| | YODURO DE SODIO | " " | INCL | 410 | VIOLETA | 10.0 |
| | PESTICIDA ORGANOCOLORADO | " " | INCL | 360 | ----- | --- |
| FÓSFORO | ACIDO FOSFÓRICO | INYECCIÓN | HPO | 528 | VERDE | 10.0 |
| | COMPUESTOS ORGANOFOSFÓRICOS | " " | " | 528 | VERDE | 0.1 |
| | DETERGENTES | " " | " | 528 | VERDE | --- |
| PALADIO | QUELITO DE PALADIO (II) | VOLATILIZACIÓN | S ₂ | 384 | AZUL | 10.0 |
| NITRÓGENO | AMONIACO | VOLATILIZACIÓN | NO | 500 | BLANCO | 1.0 |
| | NITRATO | " " | NH | 500 | BLANCO | 1.0 |
| | " " | " " | NH | 526 | BLANCO | 1.0 |
| SELENI | HIDRUROS | VOLATILIZACIÓN | Se ₂ | 411 | AZULOSA | 0.1 |
| | SELENI METÁLICO. | PRECIPITACIÓN | " | 411 | " " | 0.4 |
| | SOLUCIONES ACUOSAS | INYECCIÓN | " | 411 | " " | 0.4 |
| AZUFRE | SALES INORGÁNICAS | INYECCIÓN | S ₂ | 384 | AZUL | 0.1 |
| | COMPUESTOS ORGÁNICOS | INYECCIÓN | " | 384 | AZUL | 0.1 |
| | SULFURO DE HIDRÓGENO | VOLATILIZACIÓN | " | 384 | AZUL | 0.04 |
| | DIÓXIDO DE AZUFRE | VOLATILIZACIÓN | " | 324 | AZUL | 0.02 |
| | SULFUROS METÁLICOS | PRECIPITACIÓN. | " | 364 | AZUL | --- |
| | DROGAS EN SOLUCIÓN | INYECCIÓN | S ₂ | 384 | AZUL | 0.04-0.4 |
| | SACARINA | INYECCIÓN | " | 384 | AZUL | --- |
| | AGUA | INYECCIÓN | " | 384 | AZUL | --- |
| | POLVO | INYECCIÓN | " | 384 | AZUL | --- |
| | AIRE | INYECCIÓN | " | 384 | AZUL | 3 |
| ESTAÑO | HIDRURO DE ESTAÑO | VOLATILIZACIÓN | SnO | 485 | AZUL/VERDE | 0.1 |
| | HALURO DE ESTAÑO | INYECCIÓN | " | 485 | AZUL/VERDE | 0.01-0.1 |
| | COMP. ORGÁNICOS DE ESTAÑO | INYECCIÓN. | SnO | 485 | AZUL/VERDE | 0.05-0.5 |

B I B L I O G R A F I A . *

- 1.- CONSIDINE, DOUGLAS M. EDITOR. ENCYCLOPEDIA OF INSTRUMENTATION AND CONTROL. MCGRAW-HILL BOOK CO. USA (1971) PP 276-278.
- 2.- GILBERT, P. T. ANALYTICAL FLAME PHOTOMETRY SYMPOSIUM ON ESPECTROSCOPY ASTMS SPEC. TECH. PUBL. 268 USA (1959).
- 3.- DEAN, JOHN A. FLAME PHOTOMETRY. MCGRAW-HILL BOOK CO. NUEVA YORK (1960).
- 4.- DAGMALL, R. M.; THOMPSON, K.C. Y WEST, T. S. "MOLECULAR-EMISSION SPECTROSCOPY IN COOL FLAMES. PART I: THE BEHAVIOR OF SULPHUR SPECIES IN HYDROGEN-NITROGEN DIFFUSION FLAMES AND IN AIR-HYDROGEN FLAME". ANALYST 92, 506-12 (1967).
- 5.- DAGMALL, R. M.; THOMPSON, K. C.; Y WEST, T.S. "MOLECULAR-EMISSION SPECTROSCOPY IN COOL FLAMES. PART II: THE BEHAVIOR OF PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUNDS." ANALYST 93, 72-8 (1968).
- 6.- ANDO, ATSUSHI; SUZUKI, MASAMI, FUWA, KEIICHIRO, Y WALLEE, BERT. "ANALYSIS OF ARSENIC IN NITROGEN-(ENTRAINED AIR)-HYDROGEN FLAMES." ANAL. CHEM. 41, 1974 (1969).
- 7.- SMITH, R.; STAFFORD, C. M.; Y WINNFORDNER, J. D. "SOME INTERFERENCE EFFECTS OCCURRING IN THE HYDROGEN-NITROGEN-ENTRAINED AIR FLAME." ANAL. CHIM. ACTA 42, 523-31 (1968).
- 8.- BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L., Y TOWNSHEND, A. "MOLECULAR EMISSION CAVITY ANALYSIS: A NEW FLAME ANALYTICAL TECHNI-

QUE. PART. I. DESCRIPTION OF THE TECHNIQUE AND THE DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE DETERMINATION OF SULPHUR." ANAL. CHIM. ACTA 67, 1-16 (1973).

- 9.- BURGUERA, MARCELA PASCU DE. "MOLECULAR EMISSION CAVITY ANALYSIS FOR ARSENIC AND SILICON." M. SC. THESIS. BIRMINGHAM UNIVERSITY, 1977.
10. BELCHER, R.; GHOMAIM, S.A.; y TOWNSHEND, A. "MECA: A NEW ANALYTICAL TECHNIQUE. PART III. THE DETERMINATION OF BORON." ANAL. CHIM. ACTA 71, 255-62 (1974).
11. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; HENDEN, E. y TOWNSHEND, A. "MECA. PART X. THE SEPARATION AND SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ARSENIC AND ANTIMONIUM BY HYDRIDE GENERATION." ANAL. CHIM. ACTA 92, 33-41 (1977).
12. KOUMITZIS, TH. A. "SULPHUR DIOXIDE DETERMINATION BY MECA." ANAL. CHIM. ACTA 88, 303-311 (1977).
13. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; RIX, I. H. B., y TOWNSHEND, A. "MECA. PART VII.: THE DETERMINATION OF CADMIUM." ANAL. CHIM. ACTA 83, 119-25 (1976).
14. AL-ABACHI, M.Q.; BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L., y TOWNSHEND, A. "MECA. PART XI. THE DETERMINATION OF CARBONYL COMPOUNDS." ANAL. CHIM. ACTA 92, 293-300 (1977).
15. AL-ABACHI, M. Q.; BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; y TOWNSHEND, A. "MECA. PART IX. THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF SULPHUR ANIONS IN ADMIXTURE." ANAL. CHIM. ACTA 86, 139-146 (1976).

16. KNOWLESS, D. J. "THE BEHAVIOR OF SOME SULFUR ANIONS IN THE MECA CAVITY," PROC. ANAL. DIV. CHEM. SOC. 1975, 12(7), 209-210.
17. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; KNOWLESS, D. J. y TOWNSHEND, A. "MECA, PART V. THE DETERMINATION OF SOME SULFUR ANIONS," ANAL. CHIM. ACTA 77, 53-63 (1975).
18. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; OSIBANJO O. y TOWNSHEND, A. "MECA PART VIII. THE DETERMINATION OF ORGANOPHOSPHORUS COMPOUNDS." ANAL. CHIM. ACTA 84, 1-13 (1976).
19. BELCHER, R.; KOUMITZIS, TH. A., y TOWNSHEND, A. "MECA: A NEW FLAME ANALYTICAL TECHNIQUE. PART II. THE DETERMINATION OF SELENIUM AND TELLURIUM." ANAL. CHIM. ACTA 68, 297-304 (1974).
20. LAU, H. K. Y. y LOTT, P. F. TALANJA 18, 303 (1971).
21. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; GHONAIM, S. A. y TOWNSHEND A. "MECA: A NEW ANALYTICAL TECHNIQUE. PART IV. THE DETERMINATION OF ARSENIC AND ANTIMONIUM." ANAL. CHIM. ACTA 72, 183-187 (1974).
22. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; HENDEN, E., y TOWNSHEND A. "ELIMINATION OF INTERFERENCES IN THE DETERMINATION OF ARSENIC AND ANTIMONY BY HYDRIDE GENERATION USING MECA". ANALYST 100, 522-523 (1975).
23. VEILLON, C. y PARK, J. Y. "USE OF THE SALET PHENOMENON IN THE DETERMINATION OF SULFUR AND PHOSPHORUS IN AQUEOUS AND ORGANIC SAMPLES." ANAL. CHIM. ACTA 60, 293-301 (1972).

24. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; RIX, I. H. B. Y TOWNSHEND A. "MECA: STIMULATION OF METAL HALIDE EMISSIONS." ANAL. CHIM. ACTA 81, 325-336 (1976).
25. DAGNALL, R. M.; THOMPSON, K. C. Y WEST, T. S. "MOLECULAR-EMISSIONS SPECTROSCOPY IN COOL FLAMES. PART IV. THE DETERMINATION OF CHLORIDE, BROMIDE AND IODIDE BY THERMAL-EMISSION SPECTROSCOPY IN THE PRESENCE OF INDIUM SALTS." ANALYST (LONDON) 94, 643-652 (1969).
26. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; GHONAIM, S. A., Y TOWNSHEND A. "PRODUCTION OF COPPER (I) HALIDE EMISSION SPECTRA BY MECA." NATURE 248, 326-327 (1974).
27. GILBERT, P. T. "FLAME-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHLORINE BY INDIUM CHLORIDE BAND EMISSION." ANAL. CHEM. 38 1920-1922, (1966)
28. STILES, D. A. "THE DETERMINATION OF HALOGEN BY MECA USING INDIUM AS AN ACTIVADOR." PROC. SOC. ANAL. CHEM. 1974. 11(6) 141-3.
29. GHONAIM, S. A. "SOME RECENTS DEVELOPMENTS IN MECA." PROC. SOC. ANAL. CHEM. 1974, 11(7), 167-9.
30. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; SHEIK, R. A. Y TOWNSHEND, A. "DETERMINATION OF SACHARIN IN SOFT DRINKS BY MECA." ANALYST 101, 562-565 (1976).
31. WEST, P. W. Y GAEKE, G. C. ANAL. CHEM. 28, 1816 (1956).
32. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; CALOKERINOS, A. C.; TOWNSHEND, A. "DETERMINATION OF AMMONIACAL NITROGEN IN FERTILISER BY MECA." ANALYST 102, (1212), 220-221 (1977).

33. DAGNALL, R. M.; FLEET, B.; RISBY, T. H. y DEANS, D. R. *TALANTA* 18, 155 (1971).
34. GHONAIM, S.A. "SOME MODIFICATIONS AND APPLICATIONS OF MECA FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC, ANTIMONIUM AND BORO." *PROC. SOC. ANAL. CHEM.* 1974, 11(6), 138-40.
35. STROBEL, HOWARD A. *CHEMICAL INSTRUMENTATION*. ADDISON-WESLEY PUBLISHING Co. INC. USA (1960).
36. WILLARD, H. H.; MERRITT LINNE, L. JR.; y DEAN, J.A. *INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS*. 4A. ED. D. VAN NOSTRAND Co. INC. USA (1965).
37. SKOOG, DOUGLAS A. y WEST, DONALD M. *PRINCIPLES OF INSTRUMENTAL ANALYSIS*. HOLT, RINEHART AND WINSTON, INC. USA (1971).
38. MELOAN, CLIFTON E. y KIREN, ROBERT M. *PROBLEMAS Y EXPERIMENTOS EN ANÁLISIS INSTRUMENTAL*. ED. REVERTE MEXICANA S. A.; MÉXICO. (1973).
39. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; KNOWLESS, D.J. y TOWNSHEND, A. "MECA: A NEW FLAME ANALYTICAL TECHNIQUE. PART VI, THE SIMULTANEOUS/ DETERMINATION OF SULPHATE AND SULPHITE OR -THIOSULPHATE IONS." *ANAL. CHIM. ACTA* 79, 292-95 (1975).
40. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; BURGUERA, M.; HENDEN, E. y TOWNSHEND, A. "MECA. PART 12. EVALUATION FOR GAS CHROMATOGRAPHIC DETECTION." *ANAL. CHIM. ACTA* 100, 515-30 (1978).
41. BURRIEL MARTÍ, F. y RAMIREZ MUÑOZ, J. *FLAME PHOTOMETRY*. ELSEVIER PUB. Co. HOLANDA (1957).

42. BAIN, EDWARD J. INTRODUCTION TO CHEMICAL INSTRUMENTATION, MCGRAW HILL BOOK CO. INC, NUEVA YORK (1962).
43. DENNEY, R. C. A DICTIONARY OF SPECTROSCOPY. MACMILLAN PERKIN-ELMER. LONDON (1973).
44. PRUVOT, PIERRE. SPECTROPHOTOMETRIE DE FLAMMES. GAUTHIER-VILLARS EDITEUR, PARIS (1972).
45. CONSIDINE, DOUGLAS M. EDITOR. CHEMICAL AND PROCESS TECHNOLOGY ENCYCLOPEDIA. MCGRAW-HILL BOOK CO, USA (1974).
46. BUELL, B. E. ANAL. CHEM. 34, 635, (1962).
47. BELCHER, R. "NEWS METHODS FOR THE DETERMINATION OF ELEMENTS IN TRACE AMOUNTS." FRESERIUS'Z ANAL. CHEM. 263(4), 257-63 (1973).
48. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; GHONAIM, S., Y TOWNSHEND, A. "MOLECULAR EMISSION ANALYSIS USING A HOLLOW FLAME-HEATED ROD. PRINCIPLE OF THE METHOD AND USE." USP. ANAL. KHIM. (1974), 353-358.
49. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S GHONAIM S.A Y TOWNSHEND A. "MECA SPECTROSCOPY. NEW FLAME ANALYTICAL TECHNIQUE." ANAL. LETT. 7(2), 133-46, (1974).
50. BELCHER, R.; TOWNSHEND, A.; Y BOGDANSKI, S. "FLAME-EMISSION SPECTRAL ANALYSIS." BRIT. APPL. 39, 443/72, 24 AUG. 1972, 31 P.
51. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L., Y TOWNSHEND, A. "CAVITY MOLECULAR EMISSION SPECTROSCOPY. FLAME ANALYSIS TECNNIQUE." INF. CHIM. 137 197-203, (1974).

52. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; KASSIR, Z.M.; STILES, D.A., Y TOWNSHEND, A. "PRELIMINARY STUDY OF HALIDE DETERMINATION BY MECA." ANAL. LETT. 7(11), 751-61, (1974).
53. BELCHER, R. "RECENTS APPLICATIONS OF COMPLEX FORMATION IN ANALYTICAL CHEMISTRY." WISS. Z., KARL-MARK UNIV., LEIPZIG, MATH-NATURWISS, REIHE 24(4), 403-8, (1975).
54. AKPOFURE, C. O.; BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L., Y TOWNSHEND, A. "DETERMINATION OF NANOGRAM AMOUNTS OF INORGANIC AND ORGANIC TIN COMPOUNDS BY MECA." ANAL. LETT. 8(12), 921-9, (1975).
55. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; GHONAIM, S. A.; STILES, D.A.; Y TOWNSHEND, A. "ANALYSIS BY CAVITY MOLECULAR EMISSION. NEW ANALYTICAL FLAME TECHNIQUES." REV. CHIM. (BUCHAREST), 25(1), 59-64, (1975).
56. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S.L.; Y TOWNSHEND, A. "DEVELOPMENT OF MECA SPECTROSCOPY." ZH. ANAL. KHIM. 32(2), 386-9, (1977).
57. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S. L.; RIX, I.H.B., Y TOWNSHEND, A. "A REVIEW OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF SULFATE IN URINE." MIKROCHIM. ACTA 2(1-2), 81-90, (1977).
58. BELCHER, R.; BOGDANSKI, S.L.; RIX, I.H.B., Y TOWNSHEND, A. "THE DETERMINATION OF INORGANIC SULFATE IN URINE BY MECA." MIKROCHIM. ACTA 2(1-2), 91-6, (1977).

* LA BIBLIOGRAFÍA QUE VA DEL NÚMERO 1 AL 46 FUE CONSULTADA AMPLIAMENTE, Y LA DEL 47 AL 58 SÓLO SE ADJUNTA COMO BIBLIO-

GRAFÍA COMPLEMENTARIA PUESTO QUE NO FUE POSIBLE CONSEGUIR ESTOS ARTÍCULOS.