

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



DESARROLLO Y APLICACION DE ESPECTRO-
FOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA PARA
LA DETERMINACION DE COBRE, PLOMO Y ZINC
EN MINERALES.

386

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

JOAQUIN RODRIGUEZ ESPINOSA

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

... LAS TESIS 1976
... DE M.C.
FECHA _____
PREC _____
368



03/08/76

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE PROF.	ALBERTO OBREGON PEREZ
VOCAL PROF.	CARLOS ROMO MEDRANO
SECRETARIO PROF.	PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ
1er. SUPLENTE PROF.	ARTURO PEREZ ALONSO
2do. SUPLENTE PROF.	ROBERTO F. RODRIGUEZ VAZQUEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

CONSEJO DE RECURSOS MINERALES.

SUSTENTANTE JOAQUIN RODRIGUEZ ESPINOSA

ASESOR DEL TEMA PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ

A mis queridos padres:
Sr. Javier Rodríguez Sánchez y
Sra. Guillermina Espinosa de R.
con cariño, respeto y gratitud.

A mis queridos hermanos:
Lic. Javier Rodríguez y Esposa,
Sra. Patricia Rodríguez y Esposo.
Georgina y Daniel.

A mis queridos Tíos:
Dr. Antonio Rodríguez y
Sra. Margarita Escobedo de R.
por su estímulo en el
transcurso de mi carrera.

A mi novia Ma. del Pilar Aquino M.
que con su cariño y comprensión me
impulso a la culminación de mi ca--
rrera.

CONTENIDO

CAPITULO I. - GENERALIDADES.

- I. 1. 0. - Evolución histórica de los aparatos espectrales.
- I. 2. 0. - Tendencias de desarrollo en la construcción de aparatos espectrales ópticos.
- I. 3. 0. - La misión de los aparatos espectrales ópticos.
 - I. 3. 1. - La realización científica y los principios de medición.
 - I. 3. 2. - La realización técnica.
 - I. 3. 3. - La realización económica.
- I. 4. 0. - Etapas de desarrollo de un aparato espectral.

CAPITULO II. - TEORIA.

- II. 1. 0. - Principio de la absorción atómica.
- II. 2. 0. - Relación de absorción atómica a concentración atómica.
- II. 3. 0. - Variaciones en la forma y anchura de las líneas espectrales atómicas.
- II. 4. 0. - Interferencias.
- II. 5. 0. - Instrumentación.
 - II. 5. 1. - Fuentes de luz.
 - II. 5. 2. - Quemador de la muestra.
 - II. 5. 3. - Selector de longitud de onda.
 - II. 5. 4. - Parte electrónica.
- II. 6. 0. - Arreglo general de un espectrofotómetro de absorción atómica.

CAPITULO III. - EXPERIMENTACION.

III. 1. 1. - Procedencia de las muestras.

III. 2. 0. - Procedimientos analíticos "

III. 3. 0. - Preparación de las muestras por el procedimiento "A".

III. 4. 0. - Calibración del espectrofotómetro para la determinación de cobre.

III. 4. 1. - Parámetros de operación del espectrofotómetro.

III. 5. 0. - Resultados obtenidos en el cobre.

III. 6. 0. - Calibración del espectrofotómetro para la determinación de plomo.

III. 6. 1. - Parámetros de operación del espectrofotómetro.

III. 7. 0. - Resultados obtenidos en el plomo.

III. 8. 0. - Calibración del espectrofotómetro para la determinación de zinc.

III. 8. 1. - Parámetros de operación del espectrofotómetro.

III. 9. 0. - Resultados obtenidos en el zinc.

III. 10. 0. - Preparación de las muestras por el procedimiento "B".

III. 11. 0. - Calibración del espectrofotómetro para la determinación de cobre, plomo y zinc.

III. 12. 0. - Resultados obtenidos en el cobre.

III. 13. 0. - Resultados obtenidos en el plomo

III. 14. 0. - Resultados obtenidos en el zinc.

CAPITULO IV. - CONCLUSIONES

APENDICE.

CAPITULO V. - BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

GENERALIDADES

La espectrofotometría de absorción atómica, es una técnica que en los últimos años a llegado a su completo desarrollo y ha sido aceptada como un método espectroscópico con una variedad amplia de aplicaciones en la química analítica.

Todos los aparatos espectrales se basan en el experimento fundamental de Newton (1675) Fig. No. 1, cuyo único elemento óptico fue un prisma de vidrio, al cual le hizo pasar un rayo de luz, para obtener un espectro. más tarde basados en el descubrimiento de Fraunhofer (1814) y en el deseo de determinar la posición de las líneas espectrales con toda precisión Bunsen y Kirchhoff (1860), Fig. No. 2. construyeron el primer aparato espectroscópico.

El crecimiento de la industria electrónica aceleró la tecnología nueva, teniendo como consecuencia una sofisticación en los espectrofotómetros de absorción atómica. Mucho de este crecimiento puede ser atribuido a un extenso rango de aplicaciones dentro de las industrias tales como: agricultura, bioquímica, metalurgia, productos alimenticios, análisis industriales, petroquímica, plásticos y fibras, farmacéutica y cosméticos, e investigación del medio ambiente.

Debido a estas aplicaciones, la Espectrofotometría de absorción atómica, no solo es importante en las técnicas de análisis encaminadas a obtener resultados más precisos, si no que también en el perfecciona-

miento de las técnicas ya establecidas.

1.1.0. - EVOLUCION HISTORICA DE LOS APARATOS ESPECTRALES.

Kirchhoff (1861) aumentó con un espectroscópio Fig. 3, la dispersión aplicando varios prismas. Las configuraciones técnicas de un espectrógrafo de tres prismas que aproximadamente se construyó en 1937 y otro en 1957 Fig. 3b y 4, muestran el progreso alcanzado. El espectrógrafo para los químicos de los años veintes, fue relevado en 1936 por el "Q24", --- CARL ZEISS JENA, que todavía en la actualidad da buenos resultados, como ejemplo de un moderno espectrógrafo de red mencionaremos el "PGS 2", CARL ZEISS JENA.

El estado actual de los análisis rutinarios con espectrómetros de emisión se refleja en los aparatos simultáneos y secuenciales. En cuanto a aparatos de evaluación para espectros fotográficos, señalaremos los proyectores de espectros construidos aproximadamente en los años 1936 y 1955. - Fig. 5 y 6, así como el comparador de ABBE (1938) Fig. 7 y (1952) Fig. 8. - Partiendo del registro fotográfico, con ayuda de elementos fotométricos para simplificar el análisis, el espectrógrafo no demostró ser el aparato óptimo para el análisis espectral de absorción, debido al tiempo excesivo que se necesitaba para la medición, pero incluso el espectrofotómetro visual, - de preferencia el de König y Martens Fig. No 9, que todavía en los años --- treinta se utilizaba en los laboratorios industriales sólo contribuyó en forma limitada a la difusión de los métodos espectrofotométricos.

El espectrodensitógrafo de Goldberg (1910), sólo alcanzó una insufi-

ciente exactitud espectral y fotométrica. Después de la realización de espectrofotómetros fotoeléctricos por Von Halban (1920) ó bien Vierordt, el primer espectrofotómetro registrados de Hardy (1935) marcó un hito en el desarrollo que, sin embargo, se ha utilizado relativamente poco en Europa. La introducción de los espectrofotómetros fotoeléctricos con medición por puntos, se llevo a efecto en Estados Unidos hasta 1941, en Europa más tarde, debido a la guerra.

Los actuales aparatos UV-VIS han alcanzado una determinada perfección técnica. Unicamente en el campo del análisis rutinario automatizado con impresión de los resultados y con vistas a mayores posibilidades de aplicación se espera obtener todavía notables perfeccionamientos.

Con respecto al infrarrojo, se dieron los primeros pasos para desarrollar un espectrofotómetro de rutina de Lehrer (1940), después de las investigaciones básicas llevadas a cabo por Coblenz (1905). Fué solamente gracias a Lehrer que se inició en Estados Unidos aún durante la segunda guerra mundial un vertiginoso desarrollo, que llegó a Europa con gran retraso. Contrariamente a lo que ocurre en la zona espectral de ondas cortas, aquí sólo se puede utilizar un aparato de doble haz, debido a la absorción perturbadora del vapor de agua y del anhídrido carbónico, el cual debe ser registrado, porque debe analizar zonas espectrales siempre más anchas.

Esta breve reseña demuestra que la evolución de los aparatos espectrales desde el equipo de investigación al aparato de rutina, al principio tuvo lugar con extraordinaria lentitud si se sigue el camino de

Newton pasando por Bunsen y Kirchhoff hasta el autómatas espectral de vacío, pero que luego aumentaba cada vez más el ritmo del desarrollo. La aplicación práctica del moderno rayo laser tuvo lugar muy poco tiempo -- después en el microanálisis espectral, Fig. No. 12, debido a que aquí se había efectuado un trabajo preparatorio con métodos clásicos y existía una verdadera necesidad por parte de los mineralogistas y los metalurgistas. Con igual rapidez, se ha introducido el análisis de fluorescencia por rayos X.

El hecho de que el usuario y el constructor de aparatos estén en contacto repercute esencialmente en la aceleración de la introducción de un nuevo aparato.

La evolución se produce también en la construcción de aparatos espectrales en función del tiempo según una función exponencial.

I. 2. 0. - TENDENCIAS DE DESARROLLO EN LA CONSTRUCCION DE APARATOS ESPECTRALES OPTICOS.

La representación de las tendencias de desarrollo en la construcción de aparatos espectrales ópticos es una tarea extensa y compleja, ya que depende directamente del desarrollo de los componentes constructivos que son condición sine qua non para la producción de aparatos espectrales y que influyen intensamente en su concepción, como son las fuentes de radiación, dispersantes y receptores.

La misión del desarrollo es encontrar el componente constructivo idóneo que con una vida larga y un dispendio mínimo suministre los resultados más seguros con la precisión y sensibilidad adecuadas. Al dispendio

mínimo ha de agregarse un peso lo más reducido posible, unas dimensiones mínimas, así como un entretenimiento mínimo para la instalación del aparato.

El problema planteado permite en muchos casos el desarrollo de componentes constructivos nuevos o el desarrollo ulterior de otros ya conocidos. No obstante, es absolutamente necesario que, independientemente de exigencias propias al problema, se lleve a cabo un desarrollo continuo de los componentes constructivos, con el fin de conocerlos y poder disponer de ellos, pudiendo utilizarlos de ser preciso. Se puede favorecer así un desarrollo óptimo de los aparatos.

Un desarrollo de los componentes constructivos necesarios que solo se realice con vistas a un aparato particular, retrasará la conclusión del desarrollo en medida no justificable.

✕ La tendencia actual en el desarrollo de los aparatos espectrales es:

- 1). - Cubrir la totalidad de la zona espectral óptica con sensibilidad suficiente.
- 2). - Aumentar la reproducibilidad de los resultados de medición.
- 3). - Perfeccionar la linealidad de la medición de la intensidad.
- 4). - Aumentar el poder resolutivo.
- 5). - Reducir la luz dispersa.

1.3.0. - LA MISION DE LOS APARATOS ESPECTRALES OPTICOS.

La misión de los aparatos espectrales ópticos consistió primera-

mente en permitir la descripción de los espectros de emisión y de absorción. De un estudio concluido se obtuvieron conocimientos sobre la relación entre la frecuencia de las líneas de emisión y las bandas de absorción por un lado y las propiedades de los átomos y la estructura de las moléculas, por el otro, que condujeron al análisis espectral cualitativo como aplicación práctica. La aplicación de la fotometría llevo al conocimiento de la relación cuantitativa entre la intensidad de la emisión y absorción espectrales y la concentración de la sustancia analizada, así como las fuerzas de enlace molecular. De ello se deduce la aplicación práctica para el análisis cuantitativo y para la determinación de la estructura. Mientras que la investigación tiene que exigir normalmente el máximo a los aparatos, con el fin de obtener resultados hasta ahora desconocidos, en las mediciones de rutina en la industria el problema se limita a lo conocido y, teniendo en cuenta puntos de vista económicos, debe ser solucionado con aparatos que trabajen no con tanta precisión como sea posible, sino con tanta precisión como sea necesaria, y que así sean -- construidos con economía óptima.

La relación de lo que hoy en día se exige a un aparato espectral revela una subdivisión de tales requisitos en científicos, técnicos y económicos. La observación de estos requisitos permite obtener los resultados necesarios en el tiempo más corto posible con pocos gastos de personal y dinero. Los resultados van frecuentemente en una dirección distinta a la que corresponde al análisis espectral puro. Los valores obtenidos por éste son entonces sólo medios auxiliares para juzgar un mando -

de procesos que han de garantizar el máximo rendimiento posible de un producto que cumpla determinados parámetros de calidad.

La concepción de los aparatos espectrales tiene por lo tanto hoy en día diferente aspecto que en anteriores etapas del desarrollo. También en la investigación se va exigiendo mayor información con menos trabajo, así como la posibilidad de un procesamiento posterior de los datos.

I.3.1. - LA REALIZACION CIENTIFICA Y LOS PRINCIPIOS DE MEDICION.

En la realización de los aparatos, se refleja el conocimiento de los fundamentos físicos y técnicos. Su estructura revela el grado de dominio de las leyes físicas y hace reconocibles los componentes constructivos de que se dispone.

Todos los aparatos espectrales se basan en el experimento de Newton, que permite la observación simultánea de todo el espectro; mientras que la estructura de Bunsen y Kirchhoff determina el espectro de forma esencial.

El principio de los aparatos simultáneos está realizado en el espectrógrafo. Este puede realizarse rigurosamente tan sólo por medio de un receptor de radiación que al mismo tiempo registre el conjunto del espectro: La placa fotográfica es uno de tales receptores con muchos canales, cuyo número es limitado por el tamaño del grano de la emulsión fotográfica.

Ópticamente, se exige que el conjunto de la zona espectral quede tan bien grabado en la superficie receptora que se aproveche completamente

el número de canales con el fin de obtener la máxima precisión para la posición de las líneas espectrales.

La concepción fundamental de los aparatos simultáneos es aprovechada en el examen cualitativo, en el que predominantemente interesa el lugar en el espectro determinándose los hechos de forma simultánea. Una solución tal es necesaria para los procesos rápidos. Limitando el número de canales, puede sustituirse la capa fotográfica por receptores fotoeléctricos de indicación directa.

Los espectrómetros rápidos recientes emplean tubos Vidikon con un oscilógrafo de haz electrónico postconectado, prescindiendo de una resolución óptica máxima a favor de una mayor resolución en el tiempo, la cual se consigue por la elevada velocidad de exploración del haz electrónico.

La limitación a un número de canales aún más reducido aplicando receptores fijos discretos que registran simultáneamente los datos que interesan en el espectro proyectado, es realizada por los modernos aparatos industriales de canales múltiples. El caso extremo simplificado lo constituye, si se prescinde de un aparato monocanal sin el valor de referencia absolutamente necesario, un aparato de dos canales que forma el cociente entre dos intensidades espectrales con longitud de onda dada.

Los aparatos secuenciales se derivan del espectroscopio, en el que se produce una exploración u observación sucesiva del espectro. De acuerdo con las dos posibilidades de realización ha de dimensionarse el sistema óptico. Si al dispersante se le inclina, hay que preocuparse de

que en la rendija de salida fija se produzca una imagen bien definida de la rendija de entrada, independiente de la longitud de onda. Si la rendija de salida junto con el receptor se mueve por encima del espectro fijo, desde el punto de vista óptico ha de exigirse esencialmente lo mismo que en los espectrógrafos. Con respecto al aplanamiento de los espectros, pueden adoptarse compromisos en el caso de que la rendija receptora se lleve siempre exactamente en la superficie de imagen. La tercera posibilidad de mover la rendija de entrada, no se ha realizado hasta la fecha en aparatos comercializados.

La inclinación del dispersante o también del haz de rayos que lo atraviesa, como en un sistema de Litrow con rendija de salida fija, nos lleva a la concepción óptica del monocromador como aparato espectral. Un aparato secuencial muy sencillo es un aparato monocanal, o sea que mide simultáneamente tan sólo en una longitud de onda única. Dividiendo el haz de rayos en tiempo y espacio fuera del aparato espectral, éste se convierte en un aparato de doble haz. El aparato secuencial es el aparato indicado para el análisis espectral de absorción de procesos lo suficientemente lentos. El tipo de aparato con el espectrofijo permite, mediante separación espacial del haz de rayos dentro del aparato espectral, la comparación de dos longitudes de onda diferentes, de las cuales una puede mantenerse fija o que pueden ser variadas de manera idéntica. Tal sistema es adecuado para el análisis de los espectros de emisión óptico y de rayos X.

Representa un verdadero aparato de dos canales que trabaja en dos

longitudes de onda diferentes. Como consecuencia de la división horizontal del dispersante del monocromador y del desplazamiento angular de las dos partes, pueden iluminarse también las mitades superior e inferior de la rendija de salida con dos longitudes de onda diferentes, ajustables si se desea, y enviar los dos haces de rayos bajo distinto ángulo a través del dispersante. Existe toda una serie de formas de transición entre los dos tipos básicos de aparatos.

El aparato secuencial clásico con el ojo como receptor de radiación, se utiliza todavía en la actualidad como aceroscopio para determinaciones cualitativas y semicuantitativas, y para mediciones fotoeléctricas. El espectrómetro de precisión es incluso hoy insustituible en la técnica de las mediciones ópticas.

En el análisis de absorción, se ha impuesto el aparato monocanal de uno o dos haces, según la misión a cumplir.

En el análisis cualitativo de emisión, el aparato secuencial es adecuado para espectros pobres en líneas, por ejemplo en la fotometría de llama o también en la fluorescencia de rayos X. Exigiéndose más el poder resolutivo, no puede, por motivos de sensibilidad, sustituir en todos los casos el aparato fotográfico simultáneo.

Para el análisis cuantitativo de emisión, tiene el aparato secuencial la gran ventaja de poderse adaptar rápida y fácilmente a distintos problemas del programa de análisis.

Las dimensiones de un aparato secuencial son menores que las de un aparato simultáneo de un mismo número de canales, debido a que sólo se necesita dos receptores en lugar del número mayor correspondiente al

número de canales, en el aparato simultáneo. La dispersión del aparato - necesaria para una misma resolución espectral utilizable analíticamente - es más reducida. Un aparato de esta clase puede conseguir más fácilmente una estabilidad mecánica y térmica que un aparato simultáneo. En lo que al tiempo se refiere, el aparato secuencial se halla en desventaja con respecto al aparato simultáneo, debido a que sólo un receptor ha de detectar sucesivamente todas las longitudes de onda, mientras que el aparato simultáneo efectúa esto al mismo tiempo. Pero como quiera que en la mayoría de los casos el proceso de medición propiamente dicho sólo requiere una parte reducida del tiempo total necesario para el análisis, en general se puede soportar este inconveniente teniendo en cuenta la ventaja que representa la movilidad del programa.

El tipo secuencial también es apropiado en la espectrometría rápida. En realidad, un aparato con exploración electrónica del espectro ya pertenece a este tipo.

Los anteriores espectrómetros rápidos destinados al análisis de absorción y que indicaban inmediatamente el espectro en el tubo de Braun, - tal como un desarrollo norteamericano de hace unos quince años, han encontrado hoy en día su sucesor en el "espectroscopio rápido", en el cual el espectro es llevado sobre el receptor mediante un espejo oscilante.

Al requerirse una velocidad máxima de registro, como en la espectrometría de flash, se tienen que utilizar los aparatos simultáneos. En su ma se puede ciertamente hablar de sectores de aplicación preferencial de los aparatos simultáneos y secuenciales, pero no de tales que se imponen-

automáticamente.

Al examinar la concepción óptica de los aparatos espectrales, ya se consideró tácitamente la intensidad como magnitud decisiva a determinar adicionalmente y que es la que hace del análisis espectral la valiosa herramienta que es hoy en día. Sólo después de Bunsén y Kirchhoff (1861) fue aprovechada la intensidad espectral de la emisión y absorción para determinar la concentración y la estructura. Mientras que las leyes de Bouguer-Lambert-Beer se aplican en colorímetros ya desde 1852, y no había más que adaptarla a análisis espectrales, el análisis espectral cuantitativo no se pudo utilizar prácticamente en el sector de la emisión hasta las investigaciones de Gerlach y Schweitzer (1930).

Lo esencial en los aparatos espectrales es que no se realizan mediciones absolutas, sino siempre mediciones relativas. Ha de medirse por lo tanto un valor de referencia, ya sea simultáneamente con intensidad inconstante de la fuente de radiación, ya sea en una sucesión muy rápida con intensidad suficientemente constante. Debido a las fluctuaciones periódicas en los análisis de emisión, ha de integrarse por un determinado período de tiempo, siendo en principio indiferente si la integración se efectúa antes o después de la lectura de los valores medidos.

La integración ulterior de cada uno de los valores informa al mismo tiempo sobre los procesos en la propia medición. La posibilidad de la integración es independiente del principio de un aparato simultáneo o secuencial y sólo depende de la concepción electrónica de la elaboración de las señales después de la detección de radiación.

El integrador ideal es la placa fotográfica, no siéndole inferior, en el caso de tiempos no demasiado largos, el condensador que se carga con la corriente fotoeléctrica del receptor de radiación.

Con la introducción de la fotometría en los problemas del análisis-espectral, se exigieron nuevos requisitos a los aparatos espectrales:

Había que mejorar la constancia e intensidad de la fuente de radiación, la linealidad, la relación señal-ruido, la constancia local, temporal y espectral de los receptores de radiación. También había que reducir la luz dispersa de gammas espectrales inoportunas. La luz dispersa reduce la relación señal-ruido del aparato espectral y con ello, también el poder-resolutivo efectivo, el cual es determinado por la calidad de reproducción del sistema óptico. Puede reducirse por filtrado previo mediante filtros de absorción o por monocromadores aplicados delante o detrás, entre los cuales se cuenta también el pre-analizador de los espectrógrafos de red. Además falsea la medición de la intensidad por la superposición de las radiaciones provenientes de otras zonas espectrales.

A la exigencia de una mayor intensidad de la radiación a medir, se ha de añadir el aumento de potencia de los aparatos de excitación para los análisis de emisión o bien de las fuentes de radiación en los análisis de absorción, pero también el aumento de la abertura del sistema óptico.

Esto no fue factible hasta que la producción de redes mayores y más fuertes permitiera sustituir por éstas los prismas de dimensiones limitadas debido a las propiedades de los materiales. La tecnología de fabricación de espejos esféricos permitió su utilización para mayores aberturas.

tarse así como aprovechar las ventajas de la independencia con respecto a la longitud de onda de la óptica catóptrica.

Sobre todo en el sector del análisis de absorción, se siguieron en los últimos años nuevas orientaciones en lo que a la concepción de los espectrómetros se refiere.

La medición fotométrica de la intensidad en función de la longitud de onda y la posibilidad de que aquí resulta para la determinación cuantitativa de las concentraciones, así como de las propiedades moleculares, hace necesario recoger y tratar los datos de medición obtenidos directamente. La misión del aparato espectral propiamente dicho queda terminado con el suministro de los valores de medición. Pero ya para aumentar la relación señal-ruido o bien para mejorar el contenido informativo en condiciones de intensidad desfavorables, se necesita una formación automática de los valores medios aprovechando al mismo tiempo las propiedades estadísticas del ruido, acaso mediante acumuladores de espectros.

Los datos de medición suministrados por el aparato espectral han de recogerse en forma adecuada y almacenarse si es necesario. El manuscrito se ha sustituido hace mucho por el registro.

La impresión presupone una transformación digital de los valores analógicos. Los valores digitales pueden almacenarse en cinta perforada o cinta magnética para introducirlos luego en un ordenador que trabaje en servicio "on-line" u "off-line". Un aparato espectral completo tal como puede emplearse en el proceso de producción puede poseer la siguiente estructura esquemática:

I.3.2. - LA REALIZACION TECNICA.

En la realización técnica de los aparatos ocupó el lugar del artesano creador el mecánico que trabajaba con arreglo a instrucciones precisas. El resultado requerido no se garantiza ya por la destreza del realizador, sino solamente por la esmerada preparación del trabajo y por la calidad de los documentos de trabajo.

De la ejecución interior y exterior de un aparato se puede deducir también hoy en día la fecha de creación y el fabricante, lo mismo que antes se podía reconocer el taller y el maestro. La configuración que, en comparación con la época en que un aparato científico debía de ser al mismo tiempo una obra maestra de estética, había sido descuidada largo tiempo, vuelve a merecer hoy en día considerable atención incluso por parte de países que hasta la fecha le había dedicado muy poca.

La realización técnica se halla ligada a la tecnología existente, tal como la mecanización de la fundición y de la chapa, y a los componentes constructivos prescritos, tales como los transistores o componentes microelectrónicos. Hoy en día ha de procurarse especialmente que en los grupos constructivos de un aparato se compongan a ser posible de muchas piezas ya normalizadas o empleadas también en otros sitios, o de piezas utilizadas varias veces en el mismo aparato.

La construcción se valora en la técnica de la fabricación según el grado de repetición de las piezas. Este es extraordinariamente importante para el trabajo racional y económico de una empresa productora. Para la cual cada aparato nuevo que entre en fabricación representa una carga adicional, ya que contiene componentes nuevos que limitan la capacidad tec

nológica y de fabricación. Precisamente en la construcción de aparatos -- científicos, los aparatos de nueva concepción no suelen relevar a los antiguos, sino que amplían el surtido de aparatos.

Por las mismas causas, hay que procurar que sea lo más reducido posible el número de las modificaciones ulteriores durante la fabricación corriente. Como hay que informar a muchísimos puestos de mecanizado, cada reforma exigirá un notable esfuerzo en la organización; además, existe el peligro de que haya que rechazar piezas en preparación o ya acabadas. Esto puede conducir a que los perfeccionamientos de un aparato que requiere un costo en apariencia reducido, no pueden ser introducidos en la fabricación hasta mucho más tarde, hecho que a los de afuera les parece a menudo del todo incomprensible.

En la realización técnica, hay que considerar en una fase muy inicial cuál va a ser la configuración del aparato a desarrollar. Hay que decidir -- entre dos posibilidades fundamentales: el aparato modular y el aparato de uso único.

El usuario puede utilizar el aparato modular para las más diversas misiones con ayuda de unidades independientes completas.

Un ejemplo es el pequeño espectrofotómetro Spekol, del cual puede hacer el usuario un fluorímetro, un nefelómetro, un titulómetro, un brillómetro u otra cosa. Con el fin de aprovechar del todo la capacidad de un aparato semejante, la preparación técnica del usuario debe ser elevada.

El aparato de uso único está concebido para un caso de aplicación rutinaria particular. En contraposición al aparato modular y que se prefiere-

para fines de investigación, es un típico aparato industrial.

Desde el punto de vista del constructor de aparatos es necesario - trabajar con grupos constructivos que se repitan y que puedan fabricarse - en mayor número de unidades. El aparato de uso único, en cambio con- - viene mejor en sentido estético y de la utilización rutinaria. Las dos exi- - gencias quedan satisfechas por la serie tipificada de aparatos que repre- - senta una solución óptima para el fabricante y el usuario. El desarrollo - de tal serie de aparatos coloca al fabricante ante el difícil problema de -- tener que adoptar decisiones en un momento en que por cualquier circuns- - tancia no se pueden reconocer todavía todos los detalles de la serie com- - pleta.

1.3.3. - LA REALIZACION ECONOMICA.

Mientras que el investigador, que emplea aparatos, al exigir uno - nuevo considera como meta sobre todo el cumplimiento de una función de- - terminada con el fin de poder continuar con la investigación en la direc- - ción deseada, para el científico que desarrolla los aparatos el problema - es mucho más difícil. Ya al concebir el aparato deberá saber si el apar- - to a utilizar satisfará las exigencias del mercado, y por cierto no sólo en el momento de iniciarse su desarrollo, sino también después de haber si- - do lanzado de la producción. Habrá de saber si existirá una demanda sufi- - ciente del aparato proyectado en aquel momento posterior, si los paráme- - tros técnicos previstos satisfarán entonces todavía las exigencias del usua- - rio y si se aceptará el precio del aparato, no sólo en el país, sino también

en el mercado internacional.

La realización económica de un aparato presupone un cuidadoso estudio de rentabilidad ya antes de comenzar con el desarrollo propiamente dicho, así como una comprobación constante de las soluciones más racionales. Los ingresos obtenidos por el aparato no sólo han de cubrir los gastos de desarrollo sino que además deben aportar un beneficio suficiente. La decisión de si se inicia el desarrollo, sólo resultará relativamente sencilla cuando se trata de un aparato que ya se aplica industrialmente en alguna otra forma.

Al tratarse de la introducción de aparatos que llevan a la práctica métodos completamente nuevos, el riesgo es notablemente mayor. Un punto de vista esencial en el proyecto de un aparato es la determinación de la duración del desarrollo. Únicamente si existen posibilidades de realización absolutamente seguras, puede calcularse este tiempo con bastante seguridad.

Si ha de desarrollarse en corto tiempo un aparato que permita diferentes soluciones, pero de las cuales no se sepa si conducirán al fin deseado, se deberán recorrer varias o todas las direcciones posibles simultáneamente con el fin de acortar el tiempo. Recorrerlas una tras otra traería como consecuencia una notable pérdida de tiempo.

La dirección más favorable se sigue entonces hasta el final. En lugar del mayor dispendio de tiempo aparece ahora un mayor gasto. Como quiera que para conseguir una mayor seguridad hay que seguir simultáneamente más direcciones de lo que sería necesario haciéndolo sucesivamente.

el gasto es mayor para un desarrollo breve. El desarrollo rápido de un aparato es siempre más caro que uno de curso normal. Por otro lado, un desarrollo lento o demorado eleva el precio del aparato, porque durante el trabajo progresa el desarrollo técnico general.

Soluciones anticuadas han de ser eliminadas por lo tanto durante el desarrollo con elevados gastos y ser sustituidas por otras nuevas. Los gastos de desarrollo recorren un mínimo en un tiempo que se considerará como óptimo. Puede establecerse una fórmula en esta forma:

$$K = K_0 + a/t (t-t_0)^2$$

En donde K_0 y t_0 son los gastos y tiempos óptimos, el factor "a" depende, como K_0 y t_0 , del problema. Es misión de los economistas el realizar aquí análisis exactos.

I.4.0. - ETAPAS DE DESARROLLO DE UN APARATO ESPECTRAL.

1. - Experimento principal
2. - Objetivo científico.
3. - Planteamiento constructivo.
4. - Presentación.
5. - Diseño.
6. - Preparación tecnológica.
7. - Fabricación de herramientas y de instrumentos de comprobación
8. - Fabricación
9. - Ajuste.

10. - Pruebas
11. - Control
12. - Control oficial con respecto a la seguridad de los trabajadores
y a la supresión de interferencias.
13. - Confección del folleto.
14. - Aplicación.
15. - Distribución.
16. - Servicio técnico.

CAPITULO II

II.1.0. - PRINCIPIO DE LA ABSORCION ATOMICA.

El principio de la absorción atómica y su aplicación en el análisis de metales fué descrito por Walsh, Alkemade y Milatz (1955). Una muestra es convertida en vapor atómico, usualmente por una flama, e irradiada por la luz de una fuente cuyas líneas de emisión provienen del metal, - que se va a determinar.

La absorción de la luz por la muestra vaporizada es relativa a la concentración del metal deseado, la aplicación del método tiene que ser - limitado principalmente para metales cuya línea de resonancia está en el U.V. y regiones visibles del espectro electromagnético.

Un átomo es capaz de absorber la luz, si las longitudes de onda -- son iguales, las cuales estarán normalmente emitidas si son excitadas. - Si una solución conteniendo un elemento metálico. es aspirada dentro de - la flama, una gran proporción de átomos del metal, eventualmente poblarán la flama, en el estado fundamental ó átomos neutros, pasándole un - rayo de luz monocromática a través de la flama, el cual resultará con una reducción de su intensidad por absorción de una porción de la luz.

Puesto que la absorción es proporcional a la concentración de los - átomos neutros en la flama, la medición de la absorción puede ser usada - como medida cuantitativa de la concentración del elemento metálico en la - solución original.

A causa de las mediciones hechas. con base en la reducción de una intensidad grande, se ha hecho una instrumentación para completar este -

fin, y se llegó al completo desarrollo del Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

II. 2.0. - RELACION DE ABSORCION ATOMICA A CONCENTRACION ATOMICA.

Restringiendonos a las más fundamentales relaciones físicas y a las líneas de absorción atómica no poseidas de una estructura muy fina.

Asumiendo un rayo radiante paralelo de intensidad " I_{0v} " a la frecuencia " ν " que pasa a través de un vapor atómico denso " l " cm.

Si I_v es la intensidad del rayo transmitido, el coeficiente de absorción K_v , a la frecuencia " ν " es definido por:

$$I_v = I_{0v} \exp (-K_v l)$$

La dependencia de K_v , sobre " ν " es determinada por la capa electrónica de transición durante la absorción y sobre tales condiciones como temperatura, presión y campo eléctrico que afectan los átomos; la relación entre concentración y el coeficiente de absorción integrado esta dado por:

$$\int K_v \, d\nu = \frac{\pi^2 e^2}{mc} N_v f$$

donde " f " es la fuerza oscilatoria (número promedio de electrones por átomo, estos pueden ser excitados por la radiación incidente), N_v que es el número de átomos por cm^3 , los cuales son capaces de absorber en el rango de frecuencia " ν " a " $d\nu$ ", " c " es la velocidad de la luz, " m " es la masa electrónica, y " e " es la carga electronica.

Considerando una transición desde un estado "i" a "E_i" de energía de excitación, el número de átomos por cm³ capaces de absorber "N_v" es relativo al número total de átomos por cm³ "N" y esta dado por:

$$N_v = N \frac{P_i \exp(-E_i/KT)}{\sum_j P_j \exp(-E_j/KT)}$$

donde P_i y P_j son los pesos estadísticos de la energía inicial y otros estados de energía respectivamente, "K" es la constante de Boltzmann, "T" es la temperatura absoluta en °K, y la suma es por todos los estados de energía posible.

Walsh (1955) demostró que la fracción del total de átomos aprovechables los cuales existen en el estado excitado llegan a ser apreciables solo para átomos con potencial de ionización bajo y a altas temperaturas.

La mayoría de los elementos tienen sus líneas de resonancia fuertes a longitudes de onda alrededor de 6000 Å, y puesto que las mediciones de absorción atómica son usualmente hechas a temperaturas de flama alrededor de 3000°, el número de átomos en el estado fundamental generalmente pueden ser tomados igual al número de átomos o sea N_v = N.

Las líneas de resonancia son aquellas líneas espectrales absorbidas por átomos en el estado basal. Puesto que la gran mayoría de los átomos se encuentran en el estado basal, un inherente crecimiento de sensibilidad es acumulado, si la absorción de la línea de resonancia es medida.

Bajo estas condiciones, N_v en la ecuación anterior puede ser reem

plazada por "N". Esto nos conduce a una simple relación lineal entre concentración y el coeficiente de absorción integrada. Aunque el coeficiente de absorción integrado no pueda ser establecido satisfactoriamente por dificultades experimentales asociadas con la medición de las variaciones características en espectros atómicos, el procedimiento usual es medir el punto máximo de absorción, en lugar de la absorción integrada.

II.3.0. - VARIACIONES EN LA FORMA Y ANCHURA DE LAS LINEAS ESPECTRALES ATOMICAS.

Debido a que la línea de absorción tiene una anchura finita del orden de 10^{-2} Å, el valor del coeficiente de absorción varía con la frecuencia. Afortunadamente, no es necesario medir el perfil de una línea de absorción mientras la fuente provea de una línea suficientemente clara del orden de 10^{-4} Å, varios factores originan el ensanchamiento de la emisión y de la línea de absorción, siendo los principales:

1. - Ensanchamiento Doppler.

Considerando una línea de longitud de onda " λ ", la anchura Doppler " D_λ ", ó la línea de ensanchamiento resultante de los átomos tendrán componentes de velocidad a través de la línea de observación y esta dada por:

$$D_\lambda = 1.67 \frac{\lambda}{c} (2RT/M)^{1/2}$$

donde M es el peso atómico, T la temperatura absoluta en °K, R es la constante universal de los gases, y C es la velocidad de la luz. Ya que D_λ es una función de $T^{1/2}$, las fluctuaciones menores en la temperatura de la fl

ma no son un problema en la espectrofotometría de absorción atómica, el ensanchamiento Doppler es del orden de 0.01-0.05 Å.

2. - Ensanchamiento Debido a la Presión de los Gases Exteriores.

La perturbación de absorción o emisión de átomos por la flama de gas, causa ensanchamiento de las líneas espectrales atómicas y -- con un incremento en el contenido de gas de la flama, el pico de la línea cambia a mayores longitudes de onda.

Como una primera aproximación, la magnitud de cada uno de estos efectos es linealmente p roporcional a la presión del gas, y varía para diferentes elementos, gases diferentes y diferentes líneas atómicas.

Esto también tiene lejos de probar lo imposible de calcular la magnitud verdadera de el efecto en algunos casos. Una regla de trabajo sería para las líneas de resonancia intensas, el ensanchamiento causado por una atmosfera de un gas particular está en el rango de 0.01 a 0.1 Å. a temperaturas de 1500-3000 °K, el ensanchamiento de presión está en el orden de magnitud como el ensanchamiento Doppler. Durante el análisis de los estándars, el ensanchamiento de presión sera un factor constante proporcional a una disminución constante de absorción, esto es que la relación lineal entre la absorción y la concentración será mantenida, pero la sensibilidad analítica será reducida.

3. - Ensanchamiento por la Resonancia.

El ensanchamiento por la resonancia es un tipo especial de ensanchamiento por la presión resultando a través de la perturbación de la emisión o absorción de átomos por un átomo del mismo tipo. El ensancha

miento por la resonancia es más de un problema en el análisis de la absorción atómica que es normal al ensanchamiento por la presión, con un incremento en la concentración de la muestra evaporada, habiendo una reducción correspondiente en proporción a la absorción, la reducción no es una función lineal de la concentración y por lo tanto destruirá la relación lineal entre la concentración y la absorción puede ser reducido por el uso de fuentes grandes y concentraciones de vapor, las cuales reducen la absorción consigo por lo grande de la fuente. La autoabsorción es un tipo especial de ensanchamiento, esto ocurre cuando la fuente es rodeada por una cubierta de vapor y da como resultado una absorción selectiva del centro de la línea.

5. - Ensanchamiento Total.

La división de una línea espectral particular en líneas múltiples, la cual ocurre cuando la materia emitida es puesta en un campo eléctrico fuerte, este término es el ensanchamiento total, la separación de las líneas aumenta con los campos fuertes. Cuando el campo eléctrico es pequeño en procedimientos de absorción atómica, generalmente no es una causa seria del ensanchamiento de la línea.

6. - Ensanchamiento Zeeman.

La división de una línea espectral en diversos componentes dispuestos simétricamente, lo cual ocurre cuando la fuente de luz es puesta en un campo magnético fuerte, este término se conoce como efecto Zeeman. Estos efectos son solamente apreciables bajo la aplicación de campos exteriores fuertes y son insignificantes bajo las condiciones analíticas estándar de absorción atómica.

II.4.0. - INTERFERENCIAS.

Las interferencias en absorción atómica son clasificadas en cinco tipos: interferencias químicas, interferencias por ionización, interferencias de matrices, interferencias de espectros e interferencias por absorción molecular. Cuando las interferencias mencionadas ocurren en la determinación de un elemento específico, esto tiene que ser considerado para la preparación del estándar para dicho elemento.

1. - Interferencias Químicas.

Las interferencias químicas también se refieren a la interferencia de la fase condensada, ocurre cuando el elemento de interés se combina con algún catión o anión en solución para formar un compuesto el cual influye en el grado de reducción para átomos de metales neutros usados en la flama. Como resultado, el número de átomos en la flama capaz de absorber por resonancia radiaciones es cambiado, y la sensibilidad de la absorción atómica también es cambiada. Como la interferencia normalmente no se presenta en la solución estándar, el resultado analítico debe ser erróneo.

Las interferencias químicas pueden ser normalmente vencidas o controladas de dos maneras: Usando altas temperaturas en la flama ó adicionando un agente que ponga en libertad a la solución de la muestra y del estándar.

Un agente libertador también puede ser llamado catión competitivo, esto es una especie química, la cual cuando es añadida a la solución de la muestra, decide preferentemente reaccionar con el elemento de interés o

de interferencia, removiendo dicha interferencia.

2. - Interferencias por Ionización.

Las interferencias por ionización ocurren cuando la temperatura de la flama es suficientemente alta para generar la eliminación de un electrón de un átomo neutro, provocando un ión cargado positivamente, aunque el ión es capaz de absorber radiaciones, pero en diferentes longitudes de onda del átomo original. La interferencia por ionización puede ser generalmente controlada por la adición para ambas soluciones de muestra y estandar por un exceso del elemento de fácil ionización, para éste propósito, los metales alcalinos los cuales tienen un bajo potencial de ionización y son fácilmente ionizados en flamas de aire acetileno y óxido nitroso-acetileno son normalmente usados, típicamente se añaden de 1000 a 2000 $\mu\text{g/ml}$ a la muestra y al estandar.

3. - Interferencias de Matrices.

Las interferencias de matrices son también conocidas como interferencia de masas, son una causa frecuente de error en las determinaciones de absorción atómica. Esto ocurre cuando las características físicas de la muestra y las soluciones estandar difieren considerablemente, esto puede pasar cuando la solución de la muestra contiene una alta concentración de sales disueltas o ácidos, también cuando son usados diferentes solventes para muestra y solución estandar, ó cuando la muestra y la solución estandar tienen una diferencia apreciable de temperatura.

La interferencia de matrices puede ser controlada por dilución de la solución de la muestra para reducir el efecto de las sales disueltas ó ácidos,

cuando se usan solventes orgánicos, el estandar y la solución de la muestra deben hacerse con el mismo sistema de solvente y todas las soluciones deberán tener la misma temperatura antes de empezar una determinación.

4. - Interferencias de Espectros.

Este tipo de interferencia puede ser particularmente molesto para la geoquímica, porque la mayoría de las muestras incluyen un número grande de elementos, si las líneas espectrales de un solo elemento no pueden ser resueltas por parte del elemento a ser determinado, resulta un error analítico positivo por la adición de dos señales.

Sin embargo, en absorción atómica generalmente se hacen mediciones de las líneas de resonancia con una anchura de 0.01 \AA . Esta resolución es para mejorar más los métodos de emisión y proporciona resultados libres de interferencias espectrales, el uso de una fuente de luz modulada evita las dificultades de medición de la emisión de el elemento el cual será determinado, si la fuente de luz no es modulada disminuirá la señal de absorción.

Las interferencias espectrales pueden ocurrir cuando se usan las lámparas de cátodo hueco multielemento, porque otros elementos pueden emitir radiaciones cercanas a la longitud de onda del elemento particular en estudio, también suele suceder que cuando se usan lámparas de cátodo hueco simple, estas pueden contener impurezas en el material del cátodo y está actua como lámpara multielemento.

5. - Interferencia por Absorción Molecular.

Este tipo de interferencia espectral puede ser particularmente molesto para los geoquímicos, cuando desean determinar trazas de elementos en soluciones de alto contenido de sales, de los elementos que interfieren. el calcio parece ser el más efectivo, porque absorbe algo de la luz -- que pasa a través de la flama, dando como resultado un error positivo en la medición de la absorción.

Inicialmente, el fenómeno fue explicado asumiendo que las partículas de sal en la flama impiden el paso de luz y se le llamo con el término de "luz dispersada" pero aun no se ha descifrado si este término es el adecuado por lo cual se usa el término de absorción molecular. Lo grave del efecto es que generalmente aumenta con la disminución de la longitud de onda, con el aumento de la molaridad de la mayoría de los elementos y es dependiente de los parámetros de la flama, con excepción del bario, cadmio y zinc las correcciones satisfactorias pueden ser hechas por la medición del efecto de absorción molecular sobre una línea no absorbida muy cercana a la línea de resonancia. Otra forma es la de preparar estandar puros o sea libres de interferencia para el elemento a determinar, midiendo este sobre la línea de resonancia y se conoce la cantidad del elemento que interfiere en la muestra restando la señal equivalente de la señal total. Este método se puede usar si más de un elemento interfiere, se ha demostrado que las interferencias son aditivas.

II. 5. 0. - INSTRUMENTACION

La simple naturaleza de la instrumentación requerida para el trabajo

jo básico en la absorción atómica ha permitido la reunión de una gran cantidad de datos en accesorios contruidos para el equipo diseñado originalmente y para otros usos. Mejores fuentes de radiación, existen una gran cantidad de monocromadores, cada uno de ellos adecuado a la aplicación de algunos metales, el fotodetector y la electrónica pueden ensamblarse fácilmente a los materiales disponibles.

Sin embargo, el número tan grande de aplicaciones ha hecho que gradualmente se construya la instrumentación que sea más precisa, más versátil, rápida y más conveniente al uso de los aparatos utilizados en el pasado. Además de los primeros trabajos en la absorción atómica la inestabilidad y ruido de la flama fueron los factores que limitaron la precisión de la técnica. Avances recientes en el diseño del quemado de la muestra han alcanzado que esté sea más estable y menos ruidoso.

En otras palabras, han surgido los componentes constructivos para un instrumento diseñado específicamente para la absorción atómica y éste es el espectrofotómetro, el cual consiste básicamente de: Una fuente de luz que emita las líneas espectrales del elemento por determinarse, un método para producir vapor atómico de la muestra por ser analizada, un selector de longitudes de onda para aislar las líneas de resonancia, un detector, amplificador, y un sistema de medición.

II. 5. 1. - FUENTE DE LUZ.

La fuente de luz es generalmente una bombilla incandescente para las regiones visibles y ultra-violeta, o una lámpara de hidrógeno o deute

rio para longitudes de onda más cortas. Esta fuente tiene que proveer luz de suficiente poder de radiación para que la respuesta del fotodetector sea adecuada para el dispositivo de medición, sin necesidad una amplificación confusa. Además, debe tener suficiente estabilidad, la cual puede lograrse tomando la corriente eléctrica para la lámpara de un transformador de voltaje constante u otro dispositivo similar, de tal manera que las fluctuaciones de corriente se reduzcan al mínimo.

Es conveniente que la luz sea emitida por una fuente tan pequeña -- como resulte posible, idealmente un punto para lograr un haz de luz prácticamente paralelo.

Para los elementos más volátiles, tales como el talio, mercurio y todos los alkalis, la fuente de luz usual es la lámpara de vapor espectral, en la cual se forma un arco entre dos electrodos en el vapor del metal causando así la emisión de la longitud de onda deseada, al disminuir la autoiónización la lámpara normalmente sera operada a corrientes bajas la cual dará una descarga estable.

Hasta ahora las fuentes de luz más satisfactorias para elementos menos volátiles son las lámparas de cátodo hueco, la cual consiste en un ánodo y un cátodo contenidos en un cilindro hueco, alineados con el metal cuyo espectro es deseado, estos electrodos estan en un tubo sellado, con una ventana de vidrio o cuarzo y llenos con un gas inerte a presiones bajas. Este tubo es conectado a una fuente de corriente eléctrica, la descarga se efectúa dentro del cátodo hueco y el bombardeo por los átomos del gas inerte causa átomos libres al chisporrotear dentro del cátodo.

Estos átomos son excitados por las colisiones con los átomos del gas inerte y emiten la línea fuerte deseada del espectro.

La lámpara de cátodo hueco es tal vez el componente más importante de un espectrofotómetro ya que la utilidad de un análisis dado depende directamente de la brillantez, pureza espectral y estabilidad de la lámpara, también la economía ya que el equipo de absorción atómica está ligado estrechamente a la vida de la lámpara.

La causa más común del debilitamiento de una lámpara es la adsorción del campo de gas inerte sobre las paredes o dentro de los componentes de la lámpara, la vida de la lámpara es proporcional al volumen del gas contenido en el cilindro de dos pulgadas de diámetro por cinco y media de longitud.

La lámpara de cátodo hueco multi-elemento es similar en su funcionamiento a la convencional, solo que el problema que tiene es la resolución de las líneas de resonancia deseadas debido a que produce un espectro muy complejo, esta lámpara es producida comercialmente por las ventajas económicas que representa.

II. 5. 2. - QUEMADOR DE LA MUESTRA.

La función del quemador es presentar una muestra atomizada al rayo de luz, los átomos deben estar en el estado fundamental, no ionizados, por lo tanto la temperatura es la que produce la disociación de todas las moléculas en la muestra la cual contiene el elemento a ser determinado.

El sistema de quemado de la muestra es también de lo más impor-

tante y discutido en la instrumentación del espectrofotómetro de absorción atómica, y el trabajo activo sobre este sistema a dado varios mejoramientos los cuales son:

1. - Estabilidad.

La absorción para una concentración dada, debe permanecer constante, generalmente debe ser uniforme día a día.

2. - Sensibilidad.

La absorción para una concentración dada debe ser alta.

3. - Silencioso.

El quemador será audible e instrumentalmente silencioso y no inducir un ruido seco a la salida.

4. - Habilidad para Quemar Soluciones Concentradas.

En muestras reales, el límite de detección es muchas veces -- determinado por la concentración de la solución que puede ser tolerada.

5. - Libertad de Memoria.

El contenido de una muestra, no afectará el resultado de la siguiente.

6. - Libre de Fondo.

Esto se debe a la pequeña o no absorción de la misma flama, o soluciones blancas libres del elemento interesado.

7. - Linearidad.

Las curvas de trabajo, concentración contra absorbancia serán rectas de arriba en un rango tan alto como sea posible.

8. - Versatilidad.

Un número grande de elementos y tipos de muestra serán mane

ados con el mismo quemador.

9. - Rápidez de Respuesta.

En situaciones de limitación de muestra, la absorción completa será establecida rápidamente después de introducirla.

10. - Emisión Mínima.

En un sistema de corriente alterna la emisión del quemador no produce error fotométrico. No obstante la alta emisión contribuirá al flameo de la salida, porque el ruido de la corriente a través del fotomultiplicador detector aumenta como una función de la luz total de salida. Una flama buena en brillantez tenderá por lo tanto a producir fluctuaciones a la salida.

Otros requerimientos obvios tales como: que sean fáciles de limpiar, ajustar y libres de corrosión.

Hasta ahora el quemador premix que es producido por diferentes manufacturas es el que cumple los requisitos necesarios, lo caracteriza una cámara de quemado en la cual la muestra, combustible y oxidante son mezclados antes de entrar a la flama, tal quemador usualmente nos conduce a menor turbulencia y pequeños obstáculos con soluciones de alto contenido de sales y a una menor dependencia sobre la velocidad de flujo de la muestra.

II. 5. 3. - SELECTOR DE LONGITUD DE ONDA.

Los requerimientos básicos de un selector de longitud de onda es la de separar la línea de resonancia deseada de otras líneas de emisión de la fuente. Para espectros conteniendo un poco de líneas de resonancia del-

espectro de un alkali, un simple filtro es suficiente, para análisis en la -- región del espectro ultra-violeta y particularmente para espectros complejos, es más usual como selector un monocromador, el cual puede ser del tipo de rejilla o de prisma, cualquiera de ellos proporciona un espectro que se proyecta sobre una rendija de salida, al hacer girar la rejilla ó el prisma, se puede dejar salir la banda de longitudes de onda deseada. El espectro que se obtiene con una rejilla es uniforme; es decir, cada centímetro -- del espectro comprende el mismo número de milimicras. En contraste el -- espectro de un prisma, se comprime progresivamente al aumentar la longitud de onda.

El grado de monocromacidad de un determinado espectro depende -- de la anchura de la rejilla, que en muchos instrumentos es ajustable, mientras más pequeña sea la banda de longitudes de onda que se permita pasar, mayor será la monocromacidad, en teoría la monocromacidad absoluta se obtendría con una anchura de cero, pero la rendija no dejaría pasar la luz, por consiguiente, es necesario contar con una anchura de rendija tan pequeña como sea posible, para lograr una banda estrecha pero suficientemente ancha para que la luz llegue al fotodetector y produzca la señal para la medición, el monocromador tiene una longitud de 400 mm, dando una dispersión recíproca de 13 Å/mm en el rango visible y 6.5 Å/mm en el ultra-violeta.

II. 5. 4. - PARTE ELECTRONICA

La parte electrónica se puede subdividir en tres subsistemas: 1. - Detector y Preamplificador. 2. - Separador de Señales. 3. - Sistema de --

Medición, Suministro de Potencia.

Esto es un requerimiento general de la electrónica de un espectrofotómetro de absorción atómica, el aspecto electrónico no tiene limitaciones en el funcionamiento del instrumento, desde que el procedimiento y condiciones son básicamente ópticos en naturaleza, la electrónica no puede aumentar el funcionamiento fotométrico, propiamente designado, pero puede abstenerse de degradarlo.

1. - Detector y Preamplificador.

Las fotoceldas son satisfactorias para los espectros simples de alta intensidad, sin embargo, un fotomultiplicador es esencial para resultados más exactos en la determinación de metales pesados, generalmente los dos fotomultiplicadores disponibles son: Bi-O-Ag ó el de Cs-Sb del tipo cátodico.

Los geoquímicos interesados en el espectro ultravioleta lejano obtendrán mayor sensibilidad usando el fotomultiplicador Bi-O-Ag. Los dos tipos de fotomultiplicadores dan resultados similares entre la región de 2.200 Å y 5.000 Å, esto hace posible que en la espectrofotometría de absorción atómica se hagan mediciones abajo de los 3,500 Å, pero usando corriente directa y alimentando la salida del detector al galvanómetro, en el espectro ultravioleta la emisión de la flama es tan insignificante que puede ser compensada, no obstante la fuente de luz debe ser modulada por un "chopper" o supliendo la fuente con corriente alterna ó directa modulada. La salida del detector es entonces alimentada a un amplificador de corriente alterna y su salida es rectificada y alimentada a un medidor. Por estos métodos de modulación, la señal resultante por la emisión de la flama es -

rechazada.

La luz es separada con una frecuencia de 60 cps, con espacios oscuros de 60 grados eléctricos, así separando el rayo de referencia y el rayo de la muestra. El espacio oscuro tiene dos funciones: Estabilizar la luz a un nivel cero, con el cual la intensidad del rayo puede ser comparado y también proporcionar un espacio neutral durante el cual la electrónica pueda separar las señales.

El preamplificador debe tener una frecuencia de respuesta que no degrade la forma de ondulación, minimizar la amplificación de ruido de la alta frecuencia que ocurre en el detector. Un amplificador el cual retenga un 70% de este aumento a 0.5 y 700 cps es adecuado. El fotomultiplicador carga una resistencia de 1 M, suficiente para lograr la máxima señal de radio-ruido para la cual el detector estará capacitado, pero no tan grande para introducir muchos problemas.

2. - Separador de señales.

El preamplificador de una señal, será separada en el canal de referencia y el canal de la muestra. Una boquilla vibradora interruptora maneja primero los circuitos de las líneas de frecuencia cortas en un canal y el otro a tierra.

La boquilla es puesta en fase, así la interrupción ocurre durante la porción oscura de la señal.

La impedancia de los capacitores a 50 cps es grande comparada a la impedancia de la fuente, la cual minimiza el cruzamiento entre los dos canales. Las salidas de los capacitores irán separadas de los cátodos, la unidad de amplificación deberá aislar la salida de la entrada.

Para mantener la estabilidad en la electrónica de un sistema de doble haz, es importante la separación de los dos canales por una trayectoria corta, tomando la mínima amplificación cuando los rayos son separados, y es preferible no intentar la conversión de la frecuencia de corriente alterna a corriente directa. Cualquier señal extraña en la operación es separada, agregándose a las intensidades relativas.

3. - Sistema de Medición, Suministro de Potencia.

El mecanismo de medición normal es un galvanómetro el cual se puede, si se desea, ser anulado manualmente ó electronicamente, el mecanismo de anulación puede ser conectado con un medidor digital el cual nos dará el porcentaje de absorción, ó también la señal del galvanómetro puede ser conectada a un graficador.

Otro sistema de medición, es un sistema electrónico que integra la señal amplificada que proviene del fotomultiplicador, los integradores son usados para acumular los datos con un incremento de la señal-ruido.

El voltaje es operado dividiendo los radios de la señal computada, la ecuación de absorción de Lambert Beer es resuelta por un potenciómetro no lineal y la concentración es dada directamente en forma digital.

Tal sistema remueve el error de la lectura por el operador y disminuye el tiempo analítico que usa el operador en la lectura de la curva ó haciendo cálculos que no son necesarios. Actualmente se ha desarrollado un digitizador que mide la concentración a la cual incorpora la supresión del ruido, escala de expansión y la compensación de la curvatura.

La potencia es suministrada por tres funciones distintas: la electrónica, el fotomultiplicador y las lámparas de cátodo hueco. La potencia

electrónica suministrada es regulada en contraste de la línea y los cambios de carga de una manera convencional. El fotomultiplicador requiere de corrientes negativas bajas las cuales varían entre 300 y 1200 volts dependiendo de los factores del instrumento. La ganancia del detector cambia grandemente al suministrarle voltaje diferente, así que el control de voltaje en el suministro del detector es solamente el control de la ganancia necesaria en el instrumento. Los cambios de voltaje indeseables podrán ser regulados rectificando la salida por un oscilador de alto voltaje que opera a través de 3 Kc/seg. esto tendrá dos ventajas comparadas con un suministro a 60 cps: las filtraciones de los componentes son verdaderamente bajas, y cualquier variación no afecta la exactitud fotométrica.

Las lámparas de cátodo hueco requieren de una corriente directa del orden de 100 volts, diferentes lámparas tienen diferentes rangos y lámparas individuales del mismo metal pueden encontrar sus mejores puntos de operación en diferentes corrientes, por lo consiguiente se requiere que la corriente pueda ser variada por un operador.

II. 6. 0. - ARREGLO GENERAL DE UN ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA.

El arreglo general de un espectrofotómetro de absorción atómica -- Fig. No. 13, no es diferente de uno de emisión excepto en la adición de una fuente de luz, analizando un espectrofotómetro de doble haz y tiempo compartido tenemos que la emisión de la fuente de luz se divide en dos haces -- por medio de un espejo giratorio de sectores reflectantes y transparentes -- alternados por porciones opacas, el espejo giratorio tiene una velocidad --

sincronizada de 1800 rpm que es la frecuencia cortante de 60 cps. Un haz es dirigido a través de la flama que emerge del quemador de muestras, - en tanto que el otro haz se desvia de él, los dos haces después de ser re-combinados por un espejo semitransparente pasan a través de un mono-- cromador. luego a un detector y por último a un preamplificador, después de lo cual la señal se separa hacia los canales de la muestra y de referen-- cia respectivamente por medio de un cortador de lámina vibrante en se-- guida el voltaje de referencia es atenuado por medio de una resistencia de cursor ó sea el potenciómetro de reducción cero y re combinado con el -- voltaje de la muestra de tal manera que sólo permanece la diferencia en-- tre ellos, esta diferencia de voltaje es amplificada, rectificada y alimen-- tada a un microamperímetro.

El operador voltea la resistencia de cursor hasta que el medidor - de cero. la cantidad de atenuación requerida es equivalente al porcentaje de absorción en el haz de la muestra.

En este sistema de doble haz las pequeñas variaciones en la señal de la fuente se compensan automáticamente ya que la fuente modulada con un amplificador sincronizado en el circuito detector superará en exceso - los efectos procedentes de la emisión de la flama. la modulación se efec-- túa cortando el haz de luz. cuando la emisión de la fuente es estable y re-- lativamente intensa se suprime electricamente la señal de las emisiones de la matriz y de la flama

CAPITULO IIIIII. 1. 0. - EXPERIMENTACIÓN

El rápido desarrollo industrial y económico de nuestro país, unido al aumento demográfico, hace indispensable el máximo aprovechamiento de nuestros recursos minerales. En la espectrofotometría de absorción atómica, los geólogos y los químicos tienen una simple y rápida medición de las concentraciones de cobre, plomo y zinc en minerales. La aplicación de la espectrofotometría de absorción atómica al estudio de metales contenidos en los minerales es solo limitado por el requerimiento de que la muestra debe estar en solución, esto raramente es problema, cuando se disponen de procedimientos rápidos y sencillos, una vez que los minerales están en solución prevalecen pocos problemas.

Las técnicas estándar de la espectrofotometría de absorción atómica están reemplazando rápidamente los métodos clásicos de gravimetría y volumetría, el método mismo es tan simple, que la mayor parte de las discusiones se concentrarán sobre la preparación de la muestra a causa de las variaciones en diferentes tipos de minerales. La muestra matriz puede dictar las modificaciones apropiadas de los procedimientos.

El procedimiento más efectivo para una muestra proveniente de una área dada, será determinado por el tipo de mineral conteniendo a los elementos cobre, plomo y zinc, el mejor método para muestras específicas tendrá que ser determinado por el analista.

III.1.1. - PROCEDENCIA DE LAS MUESTRAS.

Las muestras proceden del estado de Durango, el cual constituye una de las entidades del país cuyas características geológicas han determinado la existencia de innumerables yacimientos de minerales.

III.2.0. - PROCEDIMIENTOS ANALITICOS

Los procedimientos discutidos enseguida son propios para todas las posibles determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica.

Poner la muestra bajo una solución que pueda ser fácilmente aspirada a través de un nebulizador, la concentración del metal para ser determinado deberá proveer entre 0.1 a 0.5 unidades de absorbancia y una mínima solución de dos mililitros deberá ser aprovechada para cada medición.

Preparar soluciones estandar que tengan una concentración conocida del metal que va a ser determinado en condiciones similares a la preparación de la muestra.

Las concentraciones de los estandars deberán ser agrupadas en concentraciones esperadas en las muestras, estandars muy diluidos son necesarios para períodos más largos de un día, deben prepararse soluciones en concentraciones mayores de 500 ppm, la existencia de estas soluciones servirán para preparar estandars haciendo la dilución correspondiente evitando cambios en las concentraciones.

Cuando las muestras y soluciones estandar han sido preparados se determinan los valores de la absorbancia para la muestra y soluciones estandars son analizados al principio y final de los análisis, y periódicamente

te cuando se trata de análisis de series grandes, también se tiene que leer un blanco después de una muestra, es decir que entre muestra y muestra se lea un blanco, para verificar la estabilidad de la línea base.

El método de las determinaciones de la concentración depende del tipo de instrumento que se use, con instrumentos que leen directamente en absorbancia o en concentración, las lecturas pueden ser calibradas al leer directamente la concentración, si la concentración de la muestra y estandar están en el rango de trabajo lineal, la calibración puede hacerse entonces con un blanco y un estandar si es superior al rango de concentración lineal. Una calibración de la curva puede entonces ser preparada en un punto en que la absorbancia varíe sobre la concentración.

Para determinaciones donde la concentración de la muestra y soluciones estandar están en el rango de concentración lineal, solamente un estandar y un blanco se necesitan usar a través de la linealidad de la curva, la cual deberá ser comprobada periódicamente con un estandar intermedio. Si la calibración de la curva se extiende más allá del rango de trabajo lineal, se deberán usar estandares adicionales, la curva de trabajo puede cambiar un poco de un día a otro, por lo consiguiente deberá calibrarse para cada conjunto ó serie de muestras.

Para algunas muestras en las cuales se dificulte la preparación de los estandares similares a ellas, debido a que las muestras contienen una alta y variable concentración de matrices de materiales ó cuando las muestras tienen un alto contenido de sólidos los cuales afectan la absorción y son difíciles de duplicar. en tales circunstancias se deberá usar el método de

adiciones.

Esté método consiste en tomar tres alícuotas de la muestra, se diluye la primera a un volumen conocido, la segunda y tercera alícuota se diluyen al mismo volumen pero con estándares conocidos en concentración.

Determinar la absorbancia para cada solución y construir una gráfica de absorbancia contra adiciones de la concentración, luego se extrapolan los resultados y la intersección con los ejes de concentración nos dará la concentración del metal en la solución de la muestra diluida para una determinación más exacta por el método de adiciones, la curva de trabajo debe ser lineal sobre el rango de concentración para la muestra más las adiciones.

III. 3. 0. - PREPARACION DE LAS MUESTRAS POR EL PROCEDIMIENTO "A"

Pesar 0.2 g de muestra finamente pulverizada.

Agregar 1.0g de bisulfato de potasio y mezclar.

Fundir hasta tener una fusión homogénea, manteniéndola durante 10 min.

Lixiviar con una solución de 4 ml de ácido clorhídrico 1 M en baño caliente durante 2 hrs.

Enfriar.

Agregar 5 ml de agua desmineralizada y mezclar, después aforar a 10 ml.

Dejar asentar.

Pipetear 8 ml de la solución y colocarlos en tubos de absorción atómica.

Analizar Cu, Pb y Zn por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Reactivos:

1. - Bisulfato de Potasio (KHSO_4)

2. - Acido clorhídrico (HCl) 1M. (40 ml de ácido concentrado grav. esp. 1.18 en 400 ml de agua), y 0.5 M (20 ml de ácido clorhídrico concentrado grav. esp. 1.18 en 420 ml de agua)

III. 4. 0. - CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO PARA LA DETERMINACION DE COBRE.

Las soluciones analíticas estandar serán preparadas a partir de una solución patrón de 1000 ppm de cobre, la cual se obtiene disolviendo 1.2518 g de óxido cuproso (Cu_2O) en 20 ml de ácido clorhídrico 0.5 M y -- aforarlo a 1000 ml.

Preparar por dilución de la solución patrón los estandars de cobre conteniendo respectivamente 5, 10, 15 y 20 ppm de cobre. El rango óptimo de trabajo para el cobre es de 2 a 20 ppm.

III. 4. 1. - PARAMETROS DE OPERACION DEL ESPECTROFOTOMETRO.

Longitud de onda	3247 Å
Abertura	1 mm, 7 Å
Fuente de luz	15 mA
Oxidante	aire
Combustible	acetileno

Para las condiciones estandar descritas, la sensibilidad es a través de 0.10 ppm de Cu para 1% de absorción y un estandar que contiene --

5 ppm de Cu típicamente dará una lectura de absorbancia de 0.2 (alrededor de 37% de absorción) y el límite de detección es de 0.005 ppm de Cu.

III. 5. 0. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL COBRE.

<u>Muestra</u>	<u>P. P. M.</u>
1	77
2	123
3	25
4	51
5	71
6	92
7	1875
8	370
9	255
10	107
11	60
12	2275
13	125
14	525
15	740
16	2700
17	2550
18	69
19	1775
20	91

III. 6. 0. - CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO PARA LA DETERMINACION DE PLOMO.

Las soluciones analíticas estándar serán preparadas a partir de una solución patrón de 1000 ppm de plomo, la cual se obtiene disolviendo 1.2896 g de carbonato de plomo ($PbCO_3$) en 20 ml de ácido clorhídrico - 0.5 M y aforarlo a 1000 ml.

Preparar por dilución de la solución patrón los estándares de plomo conteniendo respectivamente 5, 10, 20, 30 y 40 ppm de plomo. Ya que el rango óptimo de trabajo para el plomo es de 4 a 40 ppm.

III. 6. 1. - PARAMETROS DE OPERACION DEL ESPECTROFOTOMETRO.

Longitud de onda	2833 Å
Abertura	1 mm, 7 Å
Fuente de luz	8 mA
Oxidante	aire
Combustible	acetileno

Para las condiciones estandar descritas, la sensibilidad es a través de 0.5 ppm de Pb para 1% de absorción y un estandar que contiene 10 ppm- de Pb típicamente dará una lectura de absorbancia de 0.1 (alrededor de 20% de absorción) y el límite de detección es de 0.05 ppm de Pb.

III. 7. 0. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL PLOMO

<u>Muestra</u>	<u>P. P. M.</u>
1	241
2	380
3	94
4	91
5	210
6	370
7	400
8	490
9	360
10	248
11	227
12	230
13	455
14	205
15	115
16	162
17	172
18	350
19	142
20	238

III. 8. 0. - CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO PARA LA DETERMINACION DE ZINC.

Las soluciones analíticas estandar serán preparadas a partir de una solución patrón de 1000 ppm de zinc la cual se obtiene disolviendo 1.2447 g de óxido de zinc (ZnO) en 20 ml de ácido clorhídrico 0.5 M y aforarlo a 1000 ml.

Preparar por dilución de la solución patrón los estandars de zinc con teniendo respectivamente 0.5, 1, 2 y 3 ppm de zinc ya que el rango óptimo de trabajo para el zinc es de 0.2 a 3 ppm.

III. 8. 1. - PARAMENTROS DE OPERACION DEL ESPECTROFOTOMETRO.

Longitud de onda	2139 Å
Abertura	1 mm, 7 Å
Fuente de luz	15 mA
Oxidante	aire
Combustible	Acetileno

Para las condiciones estandar descritas, la sensibilidad es a través de 0.015 ppm de zinc para 1% de absorción y un estandar que contiene 0.5-ppm de zinc típicamente dará una lectura de absorbancia de 0.15 (alrededor de 30% de absorción) y el límite de detección es de 0.005 ppm de zinc.

III. 9. 0. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ZINC.

<u>Muestra</u>	<u>P. P. M.</u>
1	775
2	500
3	215
4	262
5	275
6	240
7	4600
8	1550
9	425
10	275
11	450
12	51250
13	550
14	8950
15	14000
16	33000
17	29000
18	290
19	40000
20	340

III. 10. 0. - PREPARACION DE LAS MUESTRAS POR EL
PROCEDIMIENTO "B"

Pesar 1 g de muestra finamente pulverizada, pasar a un vaso de 100 ml.

Atacar con 20 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y 10 ml de ácido nítrico concentrado y cubrirlo con un vidrio de reloj.

Digerir durante 45 minutos a una temperatura aproximada de 300°C.

Llevar a sequedad, quitando el vidrio de reloj.

Recuperar con 10 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl) y 200 ml de agua destilada, calentar durante 15 minutos Filtrar la solución, lavando con agua destilada caliente.

Desechar el precipitado y aforar la solución a 100 ml.

Analizar Cu, Pb y Zn por Espectrofotometría de Absorción Atómica.

Reactivos:

1. - Acido clorhídrico concentrado (HCl) grav. esp. 1.18
2. - Acido nítrico concentrado (HNO₃) grav. esp. 1.42
3. - Agua desmineralizada.

III.11.0. - CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO PARA LA DETERMINACION DE COBRE, PLOMO Y ZINC.

Se usan todas las condiciones ya propuestas, o sea que los parámetros de operación son idénticos a los que se emplearon en el procedimiento "A".

Y también se usan las mismas soluciones estandar analíticas, la sensibilidad es la misma a igual que los límites de detección para los elementos Cu, Pb y Zn.

III.12.0. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL COBRE

<u>Muestras</u>	<u>P. P. M.</u>
1	87
2	125
3	26
4	57
5	78
6	107
7	1890
8	370
9	269
10	178
11	80
12	2350
13	126
14	522
15	780
16	2720
17	2930
18	82
19	1830
20	100

III. 13. 0. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL PLOMO

<u>Muestra</u>	<u>P. P. M.</u>
1	300
2	467
3	92
4	98
5	220
6	390
7	4050
8	1200
9	323
10	237
11	232
12	26500
13	426
14	3450
15	8100
16	19800
17	21100
18	349
19	16900
20	240

III. 14. 0. - RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ZINC.

<u>Muestra</u>	<u>P. P. M.</u>
1	710
2	470
3	208
4	290
5	250
6	240
7	4550
8	1500
9	390
10	280
11	430
12	48750
13	490
14	10000
15	14000
16	27000
17	30000
18	290
19	35000
20	380

CAPITULO IV

IV.1.0. - CONCLUSIONES

La observación de las tendencias de desarrollo en la construcción de aparatos ópticos espectrales, muestra que estas tendencias se sitúan en planos diferentes y que afectan los campos científico, técnico y económico, y que la construcción de los aparatos espectrales, así como en resumidas cuentas de los aparatos científicos, encierra amplios problemas de organización. Se ve que hoy en día, en contraposición a tiempos pasados, esta construcción de aparatos no es una labor individual, sino la -- aportación colectiva de un grupo muy grande de colaboradores, de los -- cuales cada uno ha de contribuir a la tarea general aportando todo su esfuerzo personal. La actitud ética para con el trabajo ha alcanzado un nivel superior.

Es importante esta representación del desarrollo de los aparatos científicos y sus problemas, ya que despertará interés y comprensión en el usuario de los mismos y darle una explicación de porqué en casos individuales no se pueden obtener todos los requisitos.

Los requerimientos básicos para un instrumento que intenta llevar a cabo de la mejor manera posible los resultados en el análisis por Espectrofotometría de Absorción Atómica pueden definirse de la siguiente manera:

La estabilidad es uno de los más importantes criterios ya que uno de los grandes beneficios de la espectrofotometría de absorción atómica-

es la precisión de los resultados que se obtienen, esto se lleva a cabo mediante una cuidadosa regulación de la electrónica asociada con la fuente, fotodetector, y el sistema de medición.

Las líneas de resonancia de muchos metales importantes, están muy apartadas de otras líneas de emisión, sin embargo hay un grupo de metales, en los cuales sus espectros son muy complejos y cuyas líneas de resonancia están interferidas por otras líneas espectrales, entonces el monocromador tendrá que ser una unidad de alta-dispersión, para analizar satisfactoriamente este grupo, pero debe tener la capacidad de cambiar las aberturas según las características del metal.

La emisión de la flama y la de los átomos excitados que puedan estar dentro de ella, no deberán afectar la fotometría esto es fácilmente efectuado interrumpiendo la luz que proviene de la fuente.

Muchos de los diseños requeridos para la espectrofotometría de absorción convencional pueden ser usados para la absorción atómica, desde entonces las líneas espectrales angostas de la fuente eran medidas, la presencia en el monocromador de luz desviada es mucho menos importante, además el 100% de la línea no podrá ser trazada sobre un rango de longitudes de onda, hay la pequeña necesidad de igualar la trayectoria larga de cada rayo, porque la línea de resonancia para cada metal puede ser sintonizadas.

Todos los análisis con el espectrofotómetro de absorción atómica son:

Rápidos. - La calibración del instrumento para un análisis toma me-

nos de cinco minutos, cada muestra se puede determinar en unos pocos segundos.

Simples. - Las medidas son tan fáciles como lo es el insertar un capilar en la muestra líquida y leer los valores en forma digital. Instrucciones precisas indican al operador cuales son las mejores condiciones instrumentales para su análisis.

Precisos. - En análisis típicos los coeficientes de variación son alrededor del 1% de la cantidad presente.

Exactos. - Los análisis son tan exactos como sean los patrones usados para la calibración.

Libres de Interferencias. - Las interferencias tan comunes en otras técnicas instrumentales, o en métodos químicos clásicos, son eliminadas la mayoría de las veces. La presencia de otros elementos tienen poco, o ningún efecto en las determinaciones.

Estables. - El sistema de doble haz cancela automáticamente las fluctuaciones, debidas tanto a la fuente de intensidad, como a las características eléctricas o a la sensibilidad del fotodetector.

	P. P. M. COBRE		P. P. M. PLOMO		P. P. M. ZINC	
	A	B	A	B	A	B
1	77	87	241	300	775	710
2	123	125	380	467	500	470
3	25	26	94	92	215	208
4	51	57	91	89	262	290
5	71	78	210	220	275	250
6	92	107	370	390	240	240
7	1875	1890	400	4050	4600	4550
8	370	370	490	1200	1550	1500
9	255	269	360	323	425	390
10	107	178	248	237	275	280
11	60	80	227	232	450	430
12	2275	2350	230	26500	51250	48750
13	125	126	455	426	550	490
14	525	522	205	3450	8950	10000
15	740	780	115	8100	14000	14000
16	2700	2720	162	19800	33000	27000
17	2550	2930	172	21100	29000	30000
18	69	82	350	349	290	290
19	1775	1830	142	16900	40000	35000
20	91	100	238	240	340	380

De los resultados anteriores que se obtuvieron en los análisis de cobre, plomo y zinc por los procedimientos "A" y "B" respectivamente, se puede estimar que hay diferencias significativas en el plomo, mientras que en el cobre y zinc hay un rango de variación aceptable.

Los valores obtenidos de las muestras preparadas por el procedimiento "A" son confiables para el elemento cobre y para el elemento zinc, pero no para el plomo cuando las concentraciones de cobre y zinc sobrepasan en 1000 veces la concentración de éste, mientras que los valores obtenidos de las muestras preparadas por el procedimiento "B" son confiables para cobre, plomo y zinc no importa el rango de concentración de los elementos en las muestras.

Por lo tanto, se concluye que en las determinaciones de cobre, plomo y zinc en minerales por espectrofotometría de absorción atómica, la preparación de la muestra es muy importante y que el mejor método para usar en particular es el procedimiento "B" porque da resultados satisfactorios y confiables con un rango de variación de 5% a 10% como máximo.

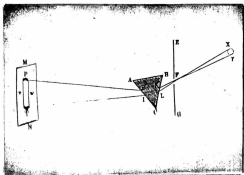


Figura No. 1
Experimento de Nexton, (1675)

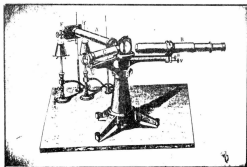


Figura No. 2
Espectroscopio de Bunsen y Kirchhoff
construido por Steinheil, (1860).

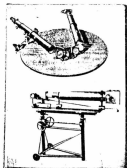


Figura No. 3a
Espectroscopio de varios prismas de Kirchhoff
(1861).

3b
Espectrógrafo de tres prismas, Carl Zeiss Jena
(1937).

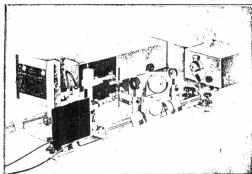


Figura No. 4
Espectrógrafo de tres prismas, Carl Zeiss Jena (1957).



Figura No. 5
Proyector de espectros. (1936).



Figura No. 6
Proyector de espectros. (1955)

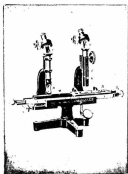


Figura No. 7
Comparador de Abbe. (1938).

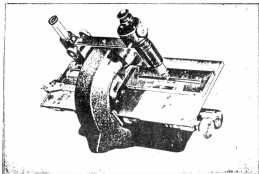


Figura No. 8
Comparador de Abbe. (1952).

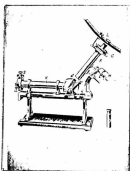


Figura No. 9
Espectrofotómetro de König
y Martens. (1925).

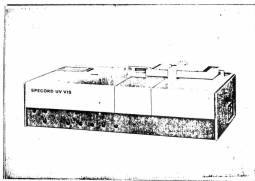


Figura No. 10
Espectrofotómetro Specord UV-VIS. (1967)

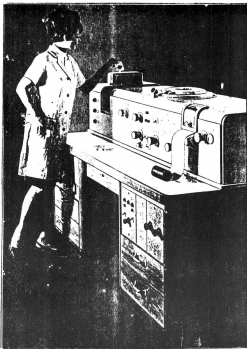


Figura No. 11
Espectrofotómetro infrarrojo "UR 20" (1966).



Figura No. 12
Microanalizador espectral de laser "LMA 1", (1966).

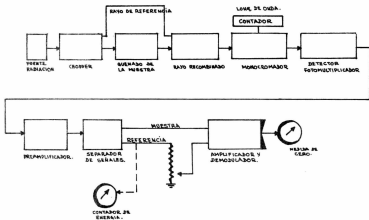


FIGURA No. 13 DIAGRAMA DE BLOQUES DE UN ESPECTROFOTOMETRO DE ABSORCION ATOMICA.

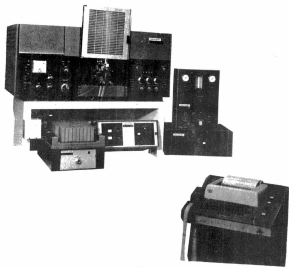


Figura No. 14
Espectrofotómetro de Absorción Atómica. Perkin-Elmer
Modelo "403"



Figura No. 15
Espectrofotómetro de Absorción Atómica
Perkin-Elmer, Modelo "303"



Figura No. 16
Espectrofotómetro de Absorción Atómica
Perkin-Elmer, Modelo "290 B"

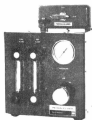
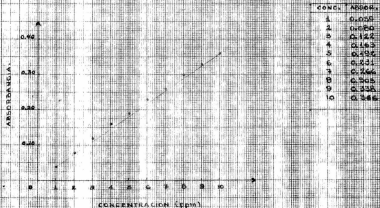


Figura No. 17
Regulador de la presión del aire y del
combustible.

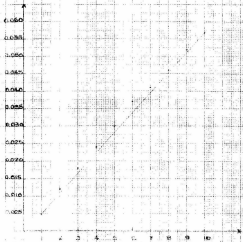


Figura No. 18
Medidor digital de la concentración
"DCR 1"

CURVA DE CALIBRACION
DE COPOL.



ABSORBANCIA

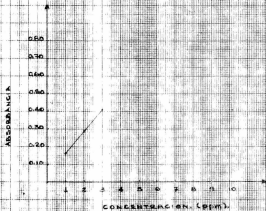


CONCENTRACION (ppm)

CURVA DE CALIBRACION DE PLOMO

CONC.	ABSOR.
1	0.005
2	0.012
3	0.018
4	0.024
5	0.030
6	0.037
7	0.044
8	0.050
9	0.057
10	0.064

CURVA DE CALIBRACION
DE ZINC.



CONC.	ABSOR.
1	0.159
2	0.292
3	0.412
4	0.494
5	0.559
6	0.613
7	0.662
8	0.702
9	0.754
10	0.792

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA

1. - A. Walsh., *Spectrochim. Acta*, 7, 108 (1955)
2. - C. T. J. Alkemade y J. M. W. Milatz., *J. Amer Opt. Soc.*,
45, 583, (1955)
3. - A. Walsh y HiWi Thompson., *Advances in Spectroscopy*.
Interscience. New York, Vol II., (1961).
4. - J. B. Willis., *Methods of Biochemical Analysis* Interscience,
New York. Vol. XI. (1962).
5. - G. F. Box y A. Walsh., *Spectrochim. Acta*, 16, 255 (1960).
6. - W. Slavin., *Perkin-Elmer Absorption Newsletter*., February. (1963)
7. - M. W. Leen y J. G. Atwood. *Pittsburgh Conference*. March (1961)
8. - B. V. L. Vov., *Spectrochim. Acta*, 17 761 (1961).
9. - B. M. Gatehouse y A. Walsh., *Spectrochim. Acta*, 16, 602 (1960).
10. - W. Slavin y D. C. Manning., *Anal. Chem.*, 35, 253 (1963).
11. - W. Fastie., *J. Amer Opt. Soc.*, 42, 641 (1952).
12. - H. L. Khan., *Paper presented at Eastern Photomultiplier Symposium*.,
Boston. October (1962).
13. - C. S. Rann y A. N. Hambly., *Anal. Chem.*, 37, 879 (1965).
14. - K. Fuwa y B. L. Vallee., *Anal. Chem.*, 35 942 (1963).
15. - A. C. Menzies., *Anal. Chem.*, 32, 898 (1960).
16. - J. W. Robinson., *Anal. Chem.*, 33, 1067 (1961).
17. - P. T. Gilbert., *Anal. Chem.*, 34 270 (1962).

18. - W. T. Elwell y J.A.F. Gidley., Atomic Absorption Spectrophotometry. Pergamon Press. (1960).
19. - W. Slavin. Atomic Absorption Spectroscopy., Chemical Analysis', Vol. XXV. Interscience Publishers., John Wiley & Sons (1968).
20. - J.W. Robinson., Atomic Absorption Spectroscopy., Marcel Dekker Inc. (1966).
21. - J. Ramfrez-Muñoz. Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis by absorption flame Photometry. Elsevier Publishing Co. (1968).
22. - E. E. Angino y G.K. Billings., Atomic Absorption Spectrometry in Geology. Elsevier Publishing Co. (1967).
23. - J.D. Winefordnes y T.J. Vichers., Anal. Chem., 46, 192 (1974).