



Universidad Nacional Autónoma de México

---

FACULTAD DE QUIMICA

# Determinación del Platino y su Familia por Espectrofotometría de Absorción Atómica

MONOGRAFIA  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A  
Gustavo Gerardo Martínez Rodríguez



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

residente Prof.		MANUEL BUENROSTRO GARCIA
/ocal	"	FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA
secretario	"	ALBERTO OBREGON PEREZ
1er. Suplente	"	SILVIA BELLO GARCES
2o. Suplente	"	CIRA PIÑA PEREZ

Sustentante : GUSTAVO GERARDO MARTINEZ RODRIGUEZ \_\_\_\_\_

Asesor del tema : ALBERTO OBREGON PEREZ \_\_\_\_\_

CON AMOR Y AGRADECIMIENTO PARA

MIS PADRES :

GUSTAVO MARTINEZ CORTES

Y

VICTORIA RODRIGUEZ DE M.

CON AGRADECIMIENTO Y ESTIMACION  
PARA MIS MAESTROS Y COMPAÑEROS.

CON MUCHO CARIÑO PARA  
MIS HERMANOS :  
JORGE Y VICTORIA.

PARA TODOS MIS AMIGOS.

# INDICE

	Pág.
PROLOGO .....	1
CAPITULO I.	
Generalidades sobre la familia del platino.	-
A) Historia .....	2
B) Minerales y Fuentes .....	5
C) Extracción .....	10
D) Propiedades y usos de cada elemento .....	13
(1) Platino .....	13
(2) Paladio .....	17
(3) Iridio .....	19
(4) Rodio .....	22
(5) Osmio .....	24
(6) Rutenio .....	25
E) Usos Generales .....	27
CAPITULO II.	
Generalidades sobre Espectrofotometría de Absorción Atómica.	
A) Teoría .....	32
B) Sistemas de Absorción Atómica .....	33
C) Quemadores .....	35
D) Lámparas de cátodos de elemento único ....	38
E) Monocromadores .....	41
F) Detectores de Resonancia .....	43
CAPITULO III.	
Determinación del Platino por Absorción Atómica, usando una flama de aire-acetileno.	
A) Generalidades.....	46
B) Experimento .....	48
C) Procedimiento General .....	49
D) Resultados y Discusión .....	50
E) Interferencias Catiónicas .....	53

F) Interferencias Aniónicas.....	60
G) Aplicaciones Analíticas.....	64
Referencias .....	69

## CAPITULO IV.

Determinación de Rodio (en concentrados de cromita) por Absorción Atómica.

A) Generalidades .....	72
B) Experimento .....	73
C) Resultados y Discusión .....	74
Referencias .....	76

## CAPITULO V.

Determinación de Iridio (en rocas macizas) por Absorción Atómica.

A) Generalidades .....	78
B) Experimento .....	79
C) Procedimiento .....	81
D) Resultados .....	82
Referencias .....	86

## CAPITULO VI.

Determinación de Paladio por Absorción Atómica.

A) Experimento .....	88
B) Procedimiento .....	90
C) Interferencias .....	93

## CAPITULO VII.

Determinación de Rutenio por Absorción Atómica.

A) Generalidades .....	97
B) Experimento .....	98
C) Procedimiento .....	100
D) Calibración y Sensibilidad .....	101
E) Resultados y Discusión .....	102
F) Conclusión .....	109
Referencias.....	110



CAPITULO VIII.

Determinación de Osmio por Absorción Atómica.

A) Generalidades..... 112

BIBLIOGRAFIA..... 114

## P R O L O G O .

En este trabajo recopilé de diferentes revistas los métodos utilizados para la determinación de platino, - paladio, rodio, rutenio, iridio y osmio por una de las materias más modernas en el campo del Análisis que - es la Espectrofotometría de Absorción Atómica.

En un principio traté de llevar éste trabajo a la - práctica, pero no encontré el material necesario para - hacerlo.

Espero que algún compañero de las próximas gene - raciones se interese por este tema y lo pueda hacer - prácticamente.

CAPITULO I

## GENERALIDADES SOBRE LA FAMILIA DEL PLATINO.

### A) HISTORIA.

Puesto que se presenta libre en la naturaleza, el platino se conoció en algunas partes del mundo en tiempos muy remotos. Antes del descubrimiento de América, los indios sudamericanos, especialmente en el Ecuador, hacían dijes de platino labrado con oro.

En depósitos aluviales, juntamente con oro, se halló platino; estos depósitos se encontraron en el río Choco, en Colombia. Sin embargo, el reconocimiento del platino como metal distinto de los demás no se verificó hasta mucho después. Es posible que éste metal fuera ya reconocido por el italiano Scaligero hacia el año 1557.

Los primeros trabajos científicos fueron realizados por Wood y Brownrigg, que estudiaron el platino de Colombia. Brownrigg y Watson dieron una descripción detallada del metal ante la Sociedad Real de Londres en 1750. El español Antonio de Ulloa, en una descripción de sus viajes por Sudamérica, mencionó el platino como un nuevo metal y dijo que en algunos yacimientos del Choco estorbaba la extracción del oro.

En Suecia, en 1752, Scheffer hizo una buena descripción del platino y descubrió que se disolvía en agua regia. Marggraff averiguó que era precipitado de la solución añadiendo cloruro de amonio.

El hecho de que el platino nativo es una mezcla compleja de los metales del grupo del platino y de otros metales, no se reconoció inmediatamente, y la complejidad y variabilidad de esa mezcla, así como su elevado punto de fusión, provocaron muchas dificultades en su uso. Hasta después de los experimentos de Wollaston, que condujeron a la producción de platino puro en polvo y a la compresión y aglomeración de este material en una masa homogénea, no resultó razonablemente fácil el trabajo del platino.

El paladio fué aislado del platino por Wollaston en 1803; esta separación fué posible gracias a la insolubilidad del cianuro paladioso.

En el mismo año, Wollaston aisló el rodio, dió al primero de los dos metales el nombre de paladio, tomándolo del asteroide Pallas, descubierto en 1802, y al segundo lo llamó rodio, por el bello color rosa de las soluciones de algunas de sus sales.

En 1803, un inglés del Yorkshire, Smithson Tennant estudió el residuo insoluble que quedaba de tratar platino impuro con agua regia. Este residuo se había tomado como grafito, pero en 1804 demostró Tennant que el polvo contenía dos metales nuevos: iridio y osmio. Por esa misma época Vauquelin averiguó que el tratamiento de ese residuo con un álcali producía un óxido volátil. El platino contaminado con uno de esos metales daba un precipitado de color con cloruro de amonio, y en algunas de las otras sales estaban también coloreadas intensamente, y por esta razón dió Tennant el nombre de iridio al metal al que se debía la coloración, y llamó osmio al metal que pro

ducía el óxido volátil, por el olor del óxido. Durante algún tiempo pareció que el platino natural había sido completamente separado en sus metales componentes, pero el rutenio fué descubierto por Klaus, trabajando con los residuos insolubles de platino, dándole el nombre de osmiridio. Su informe fué publicado en Rusia en 1844.

Simultáneamente con las investigaciones químicas antes indicadas, se hicieron diversas tentativas para hacer el platino en forma masiva. Durante algún tiempo, el método que obtuvo más éxito fué el de Wollaston; se obtenía platino puro en polvo por descomposición del cloroplatinato de amonio por medio del calor y se aglutinaba el polvo a temperaturas elevadas, lo que producía un metal muy dúctil.

Un método menos conveniente fué empleado por Achard, el cual en 1784, preparó el primer crisol del platino aleando el mismo con arsénico y calentando después por largo tiempo a temperatura elevada para oxidar y volatilizar el arsénico.

En 1802, Robert Hare, de Filadelfia, inventó el soplete oxhídrico, con el que consiguió fundir varias onzas de platino. Sin embargo, el procedimiento no tuvo éxito, porque no se disponía de un material refractario adecuado. En el año de 1856, Deville y Debray descubrieron que la cal era apropiada para este fin. Además, idearon hornos excelentes combinando este refractario con el soplete oxhídrico de Hare. Este procedimiento de fusión se generalizó en la industria y siguió empleándose hasta hace poco, en que reempla

zó por el horno eléctrico de inducción de alta frecuencia.

## B) MINERALES Y FUENTES.

Los miembros del grupo del platino se encuentran en la naturaleza en forma de aleaciones, principalmente en el estado metálico con la base de metales de cobre y hierro, y algunas veces con oro nativo. Sin embargo, el arseniuro de platino y los sulfuros de osmio y rutenio se encuentran en la naturaleza, pero son muy raros.

Entre los principales minerales están :

1) La "Sperrylita": es el principal mineral de platino. Su estructura cristalina es isométrica piritojedral. Su fórmula es  $PtAs_2$ .

Tiene brillo metálico muy intenso, blanco de estaño. Su peso específico es 10.6. Tiene raya negra.

Es un arseniuro de platino que además contiene paladio y pequeñas cantidades de rodio, fierro y antimonio. Fue hallado por primera vez en los yacimientos de pirrotita niquelífera del distrito de Sudbury en Canadá : en la actualidad se conoce de otros criaderos semejantes. Abunda especialmente en las localidades platiníferas del Bushvelds en Transvaal, y se obtienen - - hermosos cristales de las formaciones pegmatíticas de Tweefontein, en el distrito de Potgietersrust.

La sperrylita es la mena sulfurada de mayor resistencia a la meteorización.

2) La "Cooperita": Su fórmula es  $Pt(As,S)_2$ . Tiene estructu

tura ortorrómbica. Su color es gris de acero; lustre metálico; fractura conoidal; tiene una densidad de 9.5. Este mineral lo encontramos en Sudáfrica.

3) "Braggita":  $(Pt, Pd, Ni)S$ , sulfuro de platino, paladio y níquel básicamente. Color gris de acero; su forma cristalina es tetragonal. Contiene 58 a 60% de platino, 18-20% de paladio, y 2-4% de níquel. Fue el primero descubierto por el método de rayos "X". Lo encontramos en Sudáfrica.

4) "Platino Nativo": el platino nativo es un mineral muy raro y ha sido encontrado en cantidades provechosas solamente en pocas localidades. Tiene su origen en rocas ígneas básicas.

El platino nativo tiene un color blanco brillante y lustre metálico. Su forma cristalina es cúbica; contiene también pequeñas cantidades de otros metales del grupo del platino y además hierro.

5) "Porpozita":  $(Au, Pd)$ . Recibe éste nombre el mineral cuya base es oro y contiene paladio en un 10%, además de presentarse la plata, y trazas de cobre y hierro.

Se encuentra en Porpez, Brasil.

6) "Paladio": Pd. Granos pequeños y sueltos, raras veces en cristales; se le encuentra con platino y oropaladio en los placeres de Serra do Espinhaco y en Itabiriten en Brasil, en los aluviones de Santo Domingo y como mineral raro en los Montes Urales. Su color es gris acero.

7) "Alopaladio": un color casi blanco de plata. La modificación hexagonal del paladio, frágil, se ha encontrado solamente en laminillas hexagonales, de fuerte brillo, en los escombros de la gioberita de las diabasas de



Tilkerode, en el Harz, Alemania; verosímilmente también en Transvaal.

8) "Potarita": PdHg ó Pd<sub>3</sub>Hg<sub>2</sub>.

Es una aleación natural de platino y mercurio, de color blanco plata.

Investigaciones mineralográficas muestran que la potarita consiste de dos materiales, uno isométrico y el otro anizotrópico. Ambos son aparentemente compuestos de paladio y mercurio.

Este mineral se encuentra en el río Potaro, Guayana Inglesa, América del Sur.

9) "Laurita": RuS<sub>2</sub>; sulfuro de rutenio. Su estructura cristalina es cúbica. Granos pequeños, octahédricos, de color negro hierro; lustre metálico. Sus granos se confunden con los de la magnetita.

Se encuentra en asociación con platino en los depósitos de Borneo, Oregón, Colombia y Sudáfrica.

10) "Siserskita"; (Osmiridio).- Tiene un color gris acero.

Otra variedad del osmiridio es la nevyanskita, de color blanco de estaño, con iridio sobre un 40%. Duro, tenaz, pero dúctil; lustre metálico.

La siserskita y la nevyanskita son mezclas isomorfas hexagonales de iridio y osmio con adiciones de rutenio, platino y rodio. Se presenta en cristales tubulares de exfoliación básica. Su peso específico es de 19 a 21.

Su estructura es un empaquetamiento hexagonal denso. Se encuentra en los placeres de platino y oro de los Montes Urales, también en Bra

sil y en California.

El yacimiento principal radica en los conglomerados de Witwatersrand; también aunque muy variable en Tasmania.

Se emplea entre otras cosas, para las puntas de las plumas estilográficas.

Además de los lugares ya mencionados para cada uno de los minerales descritos, podemos encontrar algunos de ellos en los siguientes lugares:

En el monte Baubashat, en Rusia, se ha encontrado cromo y níquel, y ocasionalmente menas de platino fueron relacionadas a las intrusiones básicas y ultrabásicas de sus etapas primitivas.

El platino natural cubría hasta hace pocos años la totalidad del consumo de este metal; pero desde el descubrimiento de los yacimientos platiníferos sudafricanos, y a raíz de haberse logrado la obtención, como producto primario combinado en la sperrylita, y como producto secundario, las cantidades del metal en cuestión contenidas en piritas magnéticas níquelíferas de Sudbury (aproximadamente 1 gr. por ton. de mineral bruto; además, algo de paladio, 1/3 gr. de oro y 1/4 gr. de los demás metales del grupo del platino), la fuente de abastecimiento se ha desviado de aquel origen. Raras veces, y aún en pequeña cantidad, se encuentra el platino en yacimientos primarios como separación magnética de rocas eruptivas básicas, oliviníferas y cromíferas (perdotitas, dunitas y serpentinas, respectivamente) según ocurre en Nischne-Tagilsk y Nueva Zelandia.

Unicamente son beneficiables aquellos yacimientos consistentes - en placeres educidos por meteorización y enriquecimiento mecánico, en los cua-- les se asocian al platino la cromita, el oro nativo y, ocasionalmente, diamante y demás minerales propios de estos lavaderos. Tales son los múltiples yacimientos de los Urales, como Nischne-Tagilsk y Bisserk en la parte occidental y en la oriental Bogoslawsk, Huschwinsk, Newyansk, Miask, etc., y los riquísimos de Colombia.- También se haya en placeres, aunque de poca importancia, en la provincia de Minas Geraes, Brasil, en la Antilla Santo Domingo, en California, Canadá y Borneo. Forma especial, sin notables placeres, representa el yacimiento de platino en -- las "Pipes" de hortonolita -dunita del Busvelds en Transvaal (Mooihock, Onver- - wacht); en una masa casi exclusivamente constituida por hortonolita, que es una roca de olivino muy ferrífero, se ha encontrado elevada ley de platino y tam-- bién paladio. Es así mismo curiosa la presencia del platino en filones cuarzo-- sos (Antioquia, en Colombia, Nueva Zelandia y sobre todo en Farm Rietfon-- tein en Transvaal del Norte).

En España se ha encontrado escaso platino en las arenas del - Darro, en Peñafior (Sevilla) y en Nava de Jadraque (Guadalajara) y más -- abundante en las rocas de la serranía de Ronda, formación muy semejante a la del Ural y de extensión superior a 400 Km<sup>2</sup>. El metal no puede obtenerse, co-- mo siempre ocurre, de la roca viva; pero el estudio de los aluviones y tierras de descomposición procedentes de aquellas rocas ha revelado leyes de 3 mg. a 2 gr. por m<sup>3</sup>.

### C) EXTRACCION.

#### Generalidades.

El material a tratar puede ser desde concentrados de platino - crudo procedentes de depósitos de aluvión, que contienen 7 a 8% del metal, hasta lodos secundarios que sólo encierran un 2%, pasando por virutas y chatarra.

Por lo general estos materiales se encuentran por tratamiento con ácido seguido de fusión con fundentes de litargirio y carbón vegetal, en hornos-pequeños de revestimiento básico, con objeto de reunir los metales preciosos en el plomo y, al mismo tiempo, separar en las escorias la sílice y los metales base. La copelación posterior debe conducirnos a una aleación que contiene, como mínimo, un 50% de los metales del grupo del platino.

#### Separación y Purificación.

Generalmente, mena o aleación se someten a digestión previa con agua regia y solución resultante contiene la casi totalidad del platino y del paladio, así como oro y la mayor parte de metales base que se encuentran en el material. Como constituyentes menores, pueden estar el iridio, el rodio y, el rutenio, pero el osmio que se disuelve se escapa en la forma de tetróxido volátil.

Una parte de la totalidad o toda la plata pasa a la solución debido a la solubilidad del cloruro de plata en un medio tan fuertemente ácido.

Las aleaciones de osmio-iridio, así como otras en las que el iridio es componente principal, permanecen en el residuo insoluble junto con la mayor parte del rutenio, una elevada porción del rodio y gran parte del --

contenido de minerales no preciosos.

Primeramente se precipita la casi totalidad del platino con cloruro amónico. Para poder precipitar es necesario que el ácido nítrico y la mayor parte del ácido clorhídrico en exceso se eliminen por evaporación; diluir y filtrar para separar el cloruro de plata y otras materias insolubles; calentar a ebullición y el platino se precipita con cloruro de amonio como cloro platinato amónico  $(\text{NH}_4)_2 \text{PtCl}_6$ .

El paso siguiente depende de la naturaleza y proporción en que estén los otros metales. Si hay mucho oro, es conveniente separarlo adicionando una solución de sulfato ferroso. Esta separación es rápida y completa, y el oro obtenido bastante puro, pero lo más corriente es que se precipiten todos los metales que permanecen en la solución una vez que se ha precipitado el platino mediante la adición de zinc ó fierro.

Los metales precipitados se lavan por decantación, se disuelven en agua regia y se diluyen con un volumen de agua cuatro veces mayor.

Oro y paladio se disuelven pronto y el platino en un grado bastante marcado, mientras que iridio, rodio y rutenio en cantidades pequeñas. Si no se separó previamente el oro, se elimina por precipitación con sulfato ferroso y filtración. El filtrado se evapora para eliminar el ácido en exceso, y se diluye hasta concentración aproximada de 40 gr. de paladio por litro.

Para precipitar el paladio como cloruro complejo de paladodiamina se añaden a la solución hidróxido de amonio y, después ácido clorhídrico.

A continuación esta sal ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ), se descompone térmicamente para dar esponja de paladio.

Generalmente, el material insoluble en agua regia puede disolverse por fusión con hidróxido y peróxido sódicos. A menos que haya mucho -- más rodio que iridio, un método conveniente para efectuar la separación es precipitar este último, como cloroiridato amónico y descomponer térmicamente la sal filtrada y lavada, para obtener esponja de iridio.

El filtrado se diluye hasta concentración máxima de 40 a 50 -- gr. de rodio/litro., se calienta e ebullición y se trata con nitrito sódico. Este neutraliza el ácido presente y reacciona con el cloruro amónico. Este se descompone en la disolución caliente, para formar un precipitado de nitrito de rodio y de amonio ( $\text{NH}_4$ )<sub>3</sub> Rh(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> que puede descomponerse térmicamente para -- dar el metal.

Osmio y rutenio pueden separarse por destilación. En el osmio ésta se lleva a cabo en una solución concentrada de ácido nítrico y el tetróxido de osmio se condensa en matraces con una solución de sosa caústica. Separado el osmio, la solución se alcaliniza fuertemente con sosa saturada con cloro, con lo que el rutenio se convierte en tetróxido, que se destila fácilmente -- cuando la temperatura se eleva a unos 85°C. A continuación los óxidos recuperados pueden convertirse en cloruros, que, por descomposición térmica, dan -- esponjas metálicas.

## D) PROPIEDADES DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO.

## 1) Platino.

Propiedades físicas y químicas.

Su número atómico es 78; peso atómico 195,23; su punto de fusión es 1173°C; números ordinarios de valencia son 2 y 4.

Permanece brillante en el aire a todas las temperaturas, pero el oxígeno aumenta la rapidez de evaporación a temperaturas elevadas, se supone que a consecuencia de la formación de un óxido volátil.

El ácido sulfhídrico ataca muy poco al platino caliente; el azufre aleado con platino en proporciones superiores a 0.02% reduce la ductilidad a temperaturas ordinarias y elevadas.

El hidrógeno y otros gases reductores no son directamente perjudiciales para el platino; pero pueden provocar la reducción de elementos indeseables que rodean al platino como el fósforo, silicio, arsénico, estaño, bismuto, etc.

Debe evitarse la exposición del platino a llamas de gases fuertemente reductores.

El platino no es atacado por el mercurio y es insoluble en él, aunque es mojado por el mercurio, cualidad que se aprovecha en reveladores eléctricos especiales.

El platino resiste al vidrio fundido a las temperaturas de los crisoles para fundir el vidrio. Los álcalis fundidos son algo corrosivos para el platino, especialmente en presencia de oxígeno o de agentes oxidantes.

A la temperatura ordinaria, el platino resiste a todos los reactivos, salvo al agua regia y tal vez al bromo.

Los ánodos de platino muestran poca corrosión a la temperatura ordinaria en soluciones que contienen cloruros y sulfatos, y esos ánodos se utilizan para producir el ácido peroxidisulfúrico y los percloratos por oxidación anódica.

El platino es atacado por el cloro a temperaturas elevadas. Los compuestos de platino son fácilmente reducidos a platino metálico. Por ejemplo: casi todo el platino refinado es convertido en esponja calentando al rojo cloro platinato de amonio.

El platino puede ser reducido de una solución a temperatura ordinaria por medio de hidrógeno a presión; la hidrazina y las sales titanosas reducen al platino al estado metálico.

En soluciones alcalinas, el alcohol dá negro de platino.

#### Propiedades Físicas del Platino Puro.

Estructura	Cúbica de caras centradas.
Coefficiente de dilatación térmica	
lineal a 20°C, por °C.	$9.0 \times 10^{-6}$
Calor específico a 0°C., cal/gr.	0.032
Conductividad térmica a 20°C.,	
cal/(seg)(cm <sup>2</sup> )(°C/cm).	0.17
Presión de vapor a la temperatura de	
fusión, micras.	0.16



Resistividad eléctrica, microhmios-cm;

a 0°C.	9.8
a 20°C.	10.6
Resistencia a la tracción ( recocido), Kg/cm <sup>2</sup>	1400
Módulo Young de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup> .	1546 x 10 <sup>3</sup>
Alargamiento, %.	25-40
Dureza Vickers (recocido).	38-40

Usos :

Se usa casi exclusivamente en su estado metálico. Se usa principalmente como catalizador. Con el platino se usan diferentes soportes ( por lo general alúmina o carbón activado) en la hidrogenación de gran variedad de compuestos orgánicos, desde los antibióticos hasta el procedimiento "platforming" para producir gasolina de un octanaje elevado, benceno y tolueno.

Se emplea en la fabricación del ácido sulfúrico llevando como soporte gel de sílice, fibra de asbesto o sulfato de magnesio. Para la oxidación de amoníaco se prefiere la aleación de platino con 10% de rodio en forma de gasa. Casi puro o con una pequeña cantidad de iridio o rodio es el catalizador en la reacción entre el metano, el aire y el amoníaco, que da ácido cianhídrico.

El platino muy puro (99.9%) se emplea en la fabricación de termómetros de resistencia, pares termoeléctricos y ciertas aplicaciones catalíticas donde es necesaria una reproductibilidad extremada.

Estas calidades de platino son blandas y muy dúctiles. Para ha

cer las aleaciones más duras y con crecimiento del grano, puede añadirse 0.3 - 0.6% de iridio ó 3.5% de rodio.

La aleación de platino con 10% de rodio y el platino puro se utilizan para los arrollamientos de los hornos eléctricos de altas temperaturas.

En joyería se utiliza el platino aleado con 5-10% de iridio y 5% de rutenio, lo cual le dá mayor dureza.

Los ánodos de platino para producir ácido peroxidisulfúrico (y finalmente peróxido de hidrógeno) se hacen con platino puro o con una aleación pobre en iridio).

También es considerable el empleo de platino en aleaciones dentales con base de oro; más generalmente se usan platino más paladio, en cantidades hasta de 12%. La adición de platino aumenta la tenacidad, eleva la temperatura de fusión y mejora el resultado del tratamiento térmico.

Estas condiciones aclaran el color y mejoran la resistencia a la corrosión. Las aleaciones de este grupo se trabajan por lo general en frío y a muchas de ellas se les dá forma por vaciado.

El platino se suelda fácilmente al rojo con el martillo y puede unirse también por fusión.

Se alea con metales comunes para resistencias eléctricas de precisión y para aleaciones que tienen propiedades especiales magnéticas o de dilatación térmica.

Tal vez las aleaciones más útiles de platino con un metal son las de este metal con 0.8% de níquel, usada en hileras para la fabricación de fi-

bras de vidrio, y la aleación de platino con 4% de wolframio para electrodos - de bujías de encendido en los motores de los aeroplanos y para las rejillas de - los tubos de radar de alto servicio.

## 2) Paladio.

### Propiedades químicas.

El paladio adquiere un revestimiento superficial de óxido cuando se calienta en el aire entre 350 y 790°C.; por encima de esta temperatura se descompone el óxido en oxígeno y en metal brillante.

Se utiliza en contactos eléctricos y joyería debido a que los - compuestos de azufre presentes en la atmósfera de las ciudades no lo alteran.

El ácido sulfhídrico a temperaturas superiores a 600°C. ataca - al metal, produciendo una eutéctica de punto de fusión bajo.

El Hidrógeno es fácilmente absorbido por el paladio y se difunde rápida y selectivamente a través de él.

El paladio se disuelve anódicamente en soluciones ácidas calientes de cloruros, propiedad que se utiliza para mantener el contenido de paladio en los baños de galvanoplastia de sólo cloruro o de nitrito doble más cloruro potásico.

Es atacado también por el ácido nítrico, sobre todo si hay vestigios de cloruro, y se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y caliente a 300°C.

El ácido fosfórico a esa temperatura no ataca al paladio; tampoco lo atacan los nitratos de sodio y potasio.

Pequeñas cantidades de otros metales del grupo del platino in--

fluyen notablemente en su comportamiento para la corrosión. Por ejemplo: un pequeño porcentaje de platino elimina prácticamente el ataque por el ácido nítrico a la temperatura ordinaria.

El monóxido de carbono, ácido fórmico, el formaldehído, el hidrato de hidrazina, el cloruro y el sulfato titanoso, el etileno y el hidrógeno reducen a metal el cloruro o el hidróxido de paladio a temperaturas moderadas, reducción que se utiliza en procedimientos analíticos y para hacer catalizadores.

La fusión de paladio no se hace en refractarios de sílice porque introduce silicio en el metal y lo hace quebradizo.

#### Propiedades físicas del paladio puro.

Estructura cristalina.	Cúbica de caras centradas.
Coeficiente de dilatación térmica	
lineal a 20°C., por °C.	24-30
Calor específico a 0°C., cal/gr.	0.059
Conductividad Térmica a 20°C.,	
cal/(seg) (cm <sup>2</sup> ) (°C/cm).	0.17
Presión de vapor a la temperatura de fusión, micras..	
	8.7
Resistividad eléctrica, microhmios-cm;	
a 0°C.	10.0
a 20°C.	10.8
Resistencia a la tracción (recocido), Kg/cm <sup>2</sup> .	1680

Módulo Young de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup> .	1195 x 10 <sup>3</sup>
Alargamiento, %	24-30
Dureza Vickers ( recocido ).	37-39

#### Usos :

Se emplea en la hidrogenación o la deshidrogenación. Se emplea con soporte de carbón activado, que tiene la ventaja de ser eliminado fácilmente por combustión cuando se quiere recuperar el catalizador.

El paladio puro es tan blando como el platino puro y es muy dúctil en caliente y en frío. El uso más importante de paladio puro es para contactos eléctricos en equipo telefónico.

El paladio es endurecido con algunas unidades por ciento de rutenio; la aleación con 4.5% de éste metal se emplea en joyería.

Produce aleaciones dúctiles y homogéneas con el oro, la plata y el platino en todas proporciones, y forma aleaciones que se trabajan con bastante facilidad con diversos metales comunes entre ellos el cobre y el níquel.

Muchas de las aleaciones ternarias de paladio, plata y cobre, y otras aleaciones más complicadas que contienen oro, se endurecen por tratamiento térmico y se usan en odontología y en aparatos eléctricos. Otras son útiles para materiales de soldadura fuerte de alta temperatura.

### 3) Iridio.

#### Propiedades Químicas.

Cuando se calienta en el aire entre 600 y 1000°C. se oxida, -

pero a temperaturas más altas permanece brillante y pierde peso rápidamente por volatilización del óxido.

El iridio no es atacado por los ácidos ni por el agua regia, pero es atacado por sales fundidas, especialmente por el cloruro de sodio y el cianuro de sodio; es oxidado y se hace soluble en agua regia cuando se funde con peróxido de sodio o una mezcla de potasa caústica y nitrato de potasio.

No es atacado ni por el mercurio ni por el plomo a temperaturas moderadas. A altas temperaturas es ligeramente soluble en plomo.

El iridio puro, las aleaciones sintéticas ricas en iridio y algunos minerales, son fácilmente atacados por corrosivos acuosos, lo que representa un gran problema en la refinación y el análisis.

La fusión con plomo se emplea con frecuencia para atacar la aleación; quedan sin disolver el iridio, rutenio, el osmio y el hierro.

El residuo puede atacarse por fusión alcalina oxidante o calentando con cloruro de sodio y cloro.

Iridio metálico puede obtenerse calentando el cloroiridiato de amonio.

Muchas veces la reducción final debe hacerse con hidrógeno para obtener un producto exento de oxígeno. Los agentes reductores acuosos no reducen los compuestos de iridio al metal, sino al estado trivalente.

Puede separarse de la solución por cementación con zinc o magnesio, pero la operación es probable que sea incompleta.

Puro es muy duro; sólo puede trabajarse en caliente, e incluso

así con gran dificultad. Puede fundirse en crisoles de óxido de torio, pero normalmente no hay que fundir el metal puro, ya que la mayor parte de él se emplea en aleaciones de platino, al hacer las cuales el polvo de iridio se disuelve fácilmente en el platino fundido.

#### Propiedades físicas del iridio puro.

Estructura cristalina.

Cúbica de caras centradas.

Coefficiente de dilatación térmica.

lineal a 20°C., por °C.  $6.6 \times 10^{-6}$

Calor específico a 0°C., cal/gr. 0.031

Conductividad térmica a 20°C.,

cal/(seg)(cm<sup>2</sup>)(°C/cm). 0.14

Presión de vapor a la temperatura de fu

sión, micras. 3.5

Resistividad eléctrica, microhmios-cm:

a 0°C. 4.9

a 20°C. 5.3

Resistencia a la tracción (recocido), Kg/cm<sup>2</sup> 2530

Módulo Young de elasticidad, Kg/cm<sup>2</sup>.  $5343 \times 10^3$

Dureza Vickers (recocido). 220

Usos :

Se emplea principalmente aleado con el osmio y con el platino en la fabricación de las puntas de las plumillas de oro usadas en las estilográficas.

También se emplea en la fabricación de ejes de instrumentos de

precisión, y en la fabricación de crisoles.

#### 4) Rodio.

##### Propiedades Químicas.

Calentado en el aire se oxida lentamente a  $600^{\circ}\text{C}.$ ; la rapidez de oxidación alcanza un máximo a  $800^{\circ}\text{C}.$ ; a mayor temperatura disminuye y a  $1000^{\circ}\text{C}.$  el óxido desaparece. A temperaturas elevadas el oxígeno aumenta su volatilización.

Las aleaciones rodio-platino que contienen hasta 20% de rodio son preferidas en este grupo de metales para el servicio a temperaturas altas.

Puro resiste a gran variedad de agentes corrosivos a temperaturas moderadas. A  $100^{\circ}\text{C}.$  es atacado ligeramente por el ácido sulfúrico concentrado, el ácido bromhídrico y el hipoclorito de sodio. El sulfúrico caliente y los bisulfatos fundidos atacan al rodio con una velocidad suficiente para que sean útiles en la refinación; los halógenos libres reaccionan a temperaturas comprendidas entre  $200$  y  $600^{\circ}\text{C}.$

El cianuro fundido lo ataca a  $550^{\circ}\text{C}.$  más vigorosamente que a otros metales del grupo del platino.

Es soluble en plomo fundido (en contraste con la insolubilidad del iridio).

Es reducido a la forma metálica por los compuestos titanosos y por la hidrazina en solución ligeramente alcalina y caliente, y puede ser separado en estado algo impuro por cementación con zinc o magnesio.

El rodio puro posee una ductilidad considerable en caliente y -



una ductilidad apreciable en frío; pero se endurece muy rápidamente cuando se trabaja en frío y no es comparable al platino o al paladio en trabajabilidad. - Se trabaja mejor que el iridio y el rutenio, en tanto que el osmio no puede — trabajarse de ninguna forma.

#### Propiedades físicas del rodio puro.

Estructura cristalina.	Cúbica de caras centradas.
Coeficiente de dilatación térmica	
lineal a 20°C., por °C.	8.3 x 10 <sup>-6</sup>
Calor específico a 0°C., cal/gr.	0.059
Conductividad térmica a 20°C.,	
cal/(seg) (cm <sup>2</sup> ) (°C/cm).	0.21
Presión de vapor a la temperatura de <u>fu</u>	
sión, micras.	1.0
Resistividad eléctrica, microhmios-cm:	
a 0°C.	4.1
a 20°C.	4.5
Resistencia a la tracción (recocido), Kg/cm <sup>2</sup> .	5620
Módulo Young de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup> .	3515 x 10 <sup>3</sup>
Alargamiento, %.	15
Dureza de Vickers (recocido).	120

#### Usos :

Forjado tiene varios usos específicos, pero su principal aplicación es como elemento aleante del platino.

La aleación de platino con 10% de rodio es muy importante, y se emplea en la oxidación del amoníaco, en hileras para fibras textiles artificiales, - hileras para fibras de vidrio, en arrollamientos para hornos y en pares termoeléctricos.

Pocas cantidades tienen usos especiales como por ejemplo en - los oros líquidos brillantes usados para decorar el vidrio y la porcelana, en los que se necesita una pequeñísima cantidad de rodio para obtener un depósito brillante de grano muy fino.

También se utiliza en muy pequeñas cantidades junto con iridio o rutenio en aleaciones dentales para producir piezas vaciadas de grano muy fino.

#### 5) Osmio.

##### Propiedades Químicas.

El osmio se oxida muy fácilmente, produciendo el tetróxido volátil y venenoso.

A temperatura ambiente resiste a los ácidos no oxidantes, pero es inferior al rutenio en resistencia a la corrosión. El ácido nítrico lo oxida - convirtiéndolo en tetróxido volátil. Soluciones alcalinas atacan al osmio; también le ataca el peróxido de sodio fundido. Se disuelve por fusión con nitrato de potasio más hidróxido potásico.

El osmiato resultante tratado con cloro o ácido nítrico da tetróxido de osmio, que es destilado fácilmente y recuperado por absorción. En general, los compuestos de osmio son reducidos al metal calentándolos con hidró -

geno.

Propiedades físicas del osmio puro.

Estructura cristalina.	Hexagonal.
Coefficiente de dilatación térmica lineal a 20°C., por °C.	$5.8 \times 10^{-6}$
Presión de vapor a la temperatura de fu sión, micras.	13.5
Calor específico a 0°C., cal/gr.	0.031
Resistividad eléctrica, microhmios-cm:	
a 0°C.	8.8
a 20°C.	9.5
Módulo Young de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup> .	$5694 \times 10^3$
Dureza Vickers ( recocido ).	400

Usos :

Sus aleaciones se distinguen por su dureza; las aleaciones naturales y sintéticas de osmio se han usado para hacer las puntas de las plumas estilográficas y para hacer agujas y pivotes de larga duración para gramófonos. La más resistente de las aleaciones es la que contiene platino en un 15%. Se funde en atmósfera reductora para evitar pérdidas. El osmio ha sido en gran parte desplazado por el rutenio como endurecedor; hoy se utiliza en síntesis orgánicas.

6) Rutenio.

Propiedades Químicas.

El rutenio es muy resistente a los agentes químicos corrosivos a temperaturas moderadas; no es atacado por agua regia ni por los ácidos comunes a  $100^{\circ}\text{C}$ .

El agua de cloro, el agua de bromo y el yodo en alcohol lo atacan muy poco a la temperatura ordinaria. Es atacado por el peróxido de sodio fundido.

Por su comportamiento a temperaturas elevadas en el aire, el rutenio se parece al iridio más que al osmio, pues se oxida lentamente en el aire por encima de  $450^{\circ}\text{C}$ ., formando el dióxido que es poco volátil.

Cuando se tratan sales de rutenio con cloro o un bromato, se obtiene tetróxido de rutenio; este óxido es casi tan volátil y tan desagradable como el tetróxido de osmio, y además puede hacer explosión.

El rutenio metálico puede obtenerse por reducción del hexaclorurotenato (IV) de amonio,  $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ , calentado en hidrógeno. O bien, el tetróxido de rutenio disuelto en ácido clorhídrico es tratado con metanol para convertirlo en oxiclورو,  $\text{RuOCl}_2$ , que reducido en hidrógeno dá el metal.

#### Propiedades físicas del rutenio puro.

Estructura cristalina.	Hexagonal
Coefficiente de dilatación térmica lineal a $20^{\circ}\text{C}$ ., por $^{\circ}\text{C}$ .	$9.1 \times 10^{-6}$
Calor Específico a $0^{\circ}\text{C}$ ., cal/gr.	0.057
Presión de vapor a la temperatura de <u>fu</u> sión, micras.	9.8
Resistividad eléctrica, microhmios-cm;	

a 0°C.	6.6
a 20°C.	7.2
Módulo Young de elasticidad, Kg/cm <sup>2</sup> .	4218 x 10 <sup>3</sup>
Dureza Vickers ( recocido).	220

#### Usos :

El rutenio es muy duro, y sus aleaciones con un contenido elevado de rutenio, con osmio ó sin él, son resistentes al desgaste y se utilizan en las puntas de las plumas estilográficas y para pivotes no magnéticos en instrumentos.

La fusión de aleaciones ricas en rutenio exige precauciones para evitar pérdidas.

En la síntesis de hidrocarburos de cadena larga se usan catalizadores de rutenio. Pueden producirse electrodepositos de rutenio de un espesor considerable. Estos revestimientos son notables por su pureza y se usan para contactos eléctricos.

#### E) USOS GENERALES.

Los usos más antiguos se fundaron en su resistencia a la corrosión.

Las calderas de evaporación para concentrar el ácido sulfúrico y el material para el análisis por incuación se hicieron de platino. Los crisoles y los ánodos de platino son esenciales en los laboratorios analíticos.

Se hacen de platino los recipientes de reacción para la descomposición pirólítica en gran escala de sustancias complejas halogenadas.

Los metales más importantes de éste grupo como catalizadores son el platino y-

el paladio.

La actividad catalítica del platino se reconoció pronto, y después de salvar dificultades por impurezas en el gas, se llevó a cabo con éxito la síntesis del ácido sulfúrico por la oxidación del anhídrido sulfuroso sobre platino finamente dividido.

La capacidad del platino, o mejor, de una aleación de rodio y platino para catalizar la combustión parcial del amoníaco y formar óxido nítrico y finalmente ácido nítrico, fué descubierta después, y al introducirse la fabricación de amoníaco sintético por el procedimiento Haber, se utilizó universalmente el platino para producir ácido nítrico y también para obtener los óxidos de nitrógeno necesarios en la fabricación de ácidos sulfúrico en las cámaras de plomo, lo que eliminó completamente el método de las marmitas de nitro.

También se utiliza en la producción de ácido cianhídrico por la reacción entre el metano y el amoníaco con aire en contacto con una gasa de platino con 10% de rodio a una temperatura muy alta.

El uso de platino ha adquirido importancia en la industria de la refinación del petróleo para aumentar el número de octanos de la gasolina por el procedimiento "platforming", que usa como catalizador platino sobre un soporte.

En la producción de diversas vitaminas y adjuntos vitamínicos y en la preparación de ciertos antibióticos, son muy importantes el paladio y, en cierto grado también el platino.

Estos metales se usan en las síntesis orgánicas como catalizadores.

En la electricidad se utilizó el platino para hacer contactos y - para ánodos insolubles.

El platino se utilizó en las lámparas eléctricas incandescentes - en dos trozos pequeños, incrustados en vidrio, para conducir la corriente al filamento.

Después este platino fué substituido por alambre de hierro-níquel - revestido de cobre. Tanto el platino como el otro alambre tienen un coeficiente de dilatación suficientemente próximo al vidrio para asegurar un cierre hermético.

También se utilizó mucho platino en la industria telefónica, ya que se necesitaron contactos metálicos no oxidables ni atacables por el azufre y sus compuestos para interruptores y relevadores. Se usó mucho el platino, pero cuando su precio subió a consecuencia de la demanda, fué substituído durante - algún tiempo por una aleación de platino-plata-oro.

Finalmente, cuando se dispuso de paladio en cantidad suficiente este metal reemplazó a la aleación de oro, y todavía hoy es normal el uso de paladio en la industria telefónica.

También el platino y el paladio se utilizaron en aplicaciones ar tísticas. En 1828-1845, en Rusia se hicieron algunas monedas de platino.

En París, Bréant, jefe ensayador de la Casa de Moneda parece ser que fué el primero en utilizar el paladio con fines artísticos; en 1823 hizo una medalla de éste metal para Luis XVIII.

En 1906 empezaron a usarse cantidades apreciables de platino en joyería.

En el campo de las altas temperaturas, los metales del grupo del platino han sido siempre importantes, y con el descubrimiento del termómetro de resistencia de platino, de los pares termoeléctricos rodio-platino, y recientemente del par termoeléctrico rodio-iridio, adquirieron importancia en diversas aplicaciones de medición y control de la temperatura.

En los trabajos de laboratorio se usan cantidades considerables de platino.

El platino se emplea actualmente en la regulación del hidrógeno atómico.

Su uso más frecuente como ya hemos visto es de catalizador, ocupándose principalmente en la combustión de gases de escape; para la síntesis del amoníaco; para hidrogenación; en los electrodos de celda de combustión base níquel; para la oxidación de hidrocarburos; en prevención de corrosión del zirconio, en reactores nucleares; y muchos otros usos.



CAPITULO II

## GENERALIDADES SOBRE ABSORCION ATOMICA.

### A) TEORIA

La espectroscopía de absorción atómica se define como un método analítico para determinar la concentración de un elemento en una muestra - mediante la medida de la absorción de la radiación realizada por el vapor atómico procedente de la muestra, a una longitud de onda específica y característica del elemento en consideración.

En los métodos de emisión la muestra es excitada de alguna forma para hacerla emitir radiación de interés; la absorción atómica es el caso inverso, el elemento de interés no es excitado sino que solamente se disocia de sus uniones químicas y es colocado en un estado basal no excitado ni ionizado. La energía necesaria para esta disociación es suministrada por una flama en la cual se obtienen diversas temperaturas en función de la mezcla de combustibles.

Cuando ya se han dispersado los átomos y se encuentran en estado basal se aprovecha esta propiedad que consiste en poder aceptar energía - específica y pasar a un estado mayor de energía conocido como estado excitado.

La energía radiante proveniente de un átomo excitado, casi siempre está compuesta por bandas de diferentes longitudes de onda; esto se debe a - que un átomo tiende a emitir las formas de energía posibles, según sea la com-

plejidad electrónica del mismo.

Durante la absorción los electrones son desbalanceados en su contenido energético y tienden a contrarrestar la energía recibida por arreglo de su distribución orbital, dando lugar a un estado excitado en el átomo.

El diseño del quemador es uno de los factores críticos de la instrumentación de absorción atómica, y una gran parte de los esfuerzos han sido dedicados a ellos.

Las líneas de emisión que son absorbidas por la muestra son generalmente emitidas por una lámpara de cátodo hueco o vacío, es decir, una fuente llena con neón o argón a una baja presión, que tiene un cátodo hecho del elemento que se busca. Dicha lámpara emite solamente el espectro del elemento deseado, junto con aquél del gas que sirve para rellenar.

## B) SISTEMAS DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

1.- El sistema más simple es el de la figura (1). La luz de la lámpara pasa a través de la flama, después que la longitud de onda resonante es separada por un monocromador o filtro, y pasa al fotodetector. Este método se usó mucho tiempo comercialmente.

Recibe el nombre de sistema de rayo simple de corriente continua por que tanto la luz de la lámpara como la de la flama están sin separar y -- por tanto producen una corriente directa en el detector.

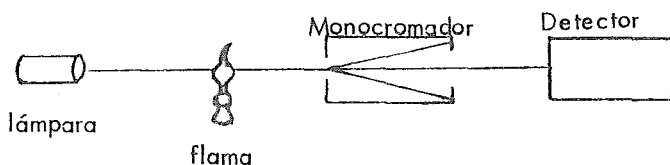


Figura 1.- Sistema de corriente continua.

2.- Un método que se utilizó poco después era aquél en el que la fuente de luz es modulada pero no la de la flama. La luz modulada produce una corriente alterna en el detector. (Figura 2)

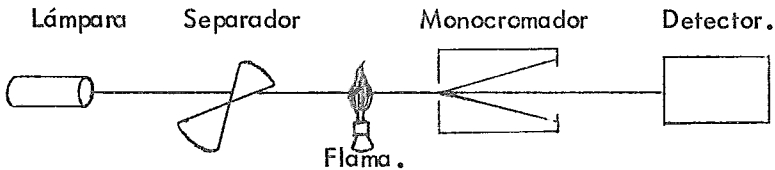


Figura 2.- Sistema de haz simple de corriente alterna.

Este sistema recibió el nombre de sistema de haz simple de corriente alterna.

Es el sistema más común para absorción atómica.

3.- Existe un sistema de doble haz de corriente alterna que se utiliza en algunos instrumentos de absorción atómica.

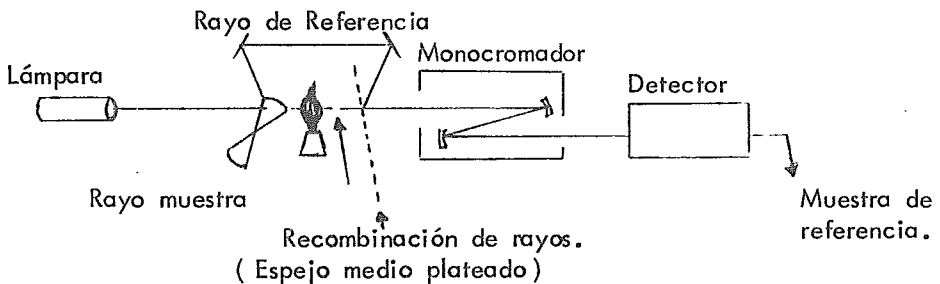


Figura 3.- Sistema de rayo doble de corriente alterna.

Aquí, la separación por rotación descansa en un espejo de sector giratorio, que pasa el rayo de la lámpara alternativamente a través de la flama (rayo muestra), y por último la flama (rayo de referencia). La muestra

y los rayos de referencia son combinados por un espejo medio plateado y pasan juntos a través del resto del sistema.

### C) QUEMADORES.

El sistema del quemador es probablemente el más importante y la porción más contenciosa de la instrumentación de absorción atómica.

Algunos requisitos que deben tener los quemadores son los siguientes:

a) Estabilidad.- La absorción para una concentración dada deberá permanecer constante, por lo menos durante el día.

b) Sensitividad.- Deberá tener una absorción para una absorción dada.

c) Silencioso.- El quemador deberá ser audible y quieto instrumentalmente, y no inducir flama vacilante en la producción total.

d) Posibilidad de analizar soluciones concentradas.

En muestras reales, en el límite de detección es a menudo estimada la concentración de solución que puede ser tolerada.

e) Libre de memoria.- El contenido de una muestra no deberá afectar el resultado de la siguiente.

f) Libre de fondo.- En cuanto a esto deberá absorber poco o nada de la misma flama, o de las soluciones que no contengan el elemento de interés.

g) Linealidad.- Las curvas de trabajo de concentración contra absorbencia deben ser rectas en un intervalo, tanto como sea posible el rango.

h) Versatilidad.- Un gran número de elementos y tipos de muestras deberán ser tratados con el mismo quemador.

i) Rapidez de respuesta.- Cuando la muestra es limitada, deberá establecerse una absorción rápida después de introducir la muestra.

j) Emisión mínima.- En un sistema de corriente alterna, la emisión del quemador no debe producir un error fotométrico.

Otros requerimientos obvios son: facilidad de limpieza, libre de corrosión y facilidad de ajuste.

Tipos de quemadores.

Existen dos tipos de quemadores utilizados en absorción atómica que son: el quemador de "consumo total" ó "quemador de difusión"; y el otro tipo es el "premix", que existe en variedad de diseños, en que la muestra, el combustible y el oxidante son mezclados en una cámara o gabinete después que entra la flama.

a) Quemador de consumo total.

Entre sus características principales están: el combustible, el oxidante y la muestra pasan a través de canales diferentes a una abertura única de la que emerge la flama. La flama es turbulenta y relativamente pequeña de sección transversal, con la porción más caliente a no más de un centímetro transversalmente.

b) Quemador Premix.

En éste quemador, en la cámara de mezclado, las gotas grandes son colectadas en las paredes y se purgan, mientras que las gotas pequeñas via-

jan a la flama.

El diseño del quemador premix también presenta ventajas y desventajas comparado con el de consumo total. La flama no es muy luminosa, y la turbulencia es mínima, así que para muchos elementos la flama no contribuye aparentemente a esparcir la producción total.

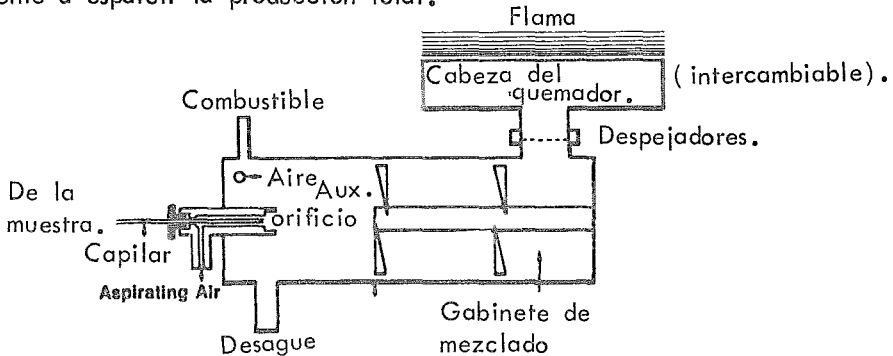


Figura 4.- Atomizador y Sistema del quemador.

Elementos refractarios: quemador de óxido nítrico.

Reciben el nombre de elementos refractarios, en absorción atómica, aquellos que requieren temperaturas muy altas, y que no son necesarias las que proporciona la flama de aire-acetileno para disociarlos de sus compuestos químicos.

La combinación aire-acetileno no es suficientemente caliente para disociar muchos compuestos. Disocia elementos tales como aluminio, boro y silicio; y hace disociación incompleta de metales como cromo, molibdeno y bario.

Los elementos refractarios presentan un problema, que son rápidos para formar óxidos estables.

Hace algunos años se descubrió que los elementos refractarios podrían ser hechos para absorber en una flama rica en combustible de oxiacetileno.

El oxígeno proporciona una temperatura muy alta, y el exceso de -

acetileno mantenía la flama suficientemente reductora para dilatar la recombinación.

La alta velocidad de encendido y el potencial explosivo de la flama de oxiacetileno hicieron difícil producir un quemador premix de oxiacetileno que se pudiera usar. Tampoco se pudo usar con buenos resultados en el quemador de consumo total.

El australiano John Willis descubrió que una combinación de óxido nitroso y acetileno disociaba compuestos refractarios, y además encontró que podrían usarse en los quemadores premix haciendo algunas modificaciones en ellos. La cabeza del quemador fué cambiada solamente en dos conductos: el material fué reforzado para resistir las más altas temperaturas y la ranura fué acortada para reducir al mínimo el potencial del encendido.

#### D) LAMPARAS DE CATODOS DE ELEMENTO UNICO.

La lámpara de cátodo de elemento único está compuesta de constituyentes activos tales como un cátodo de o forrado con el elemento de interés, generalmente en la forma de un cilindro cerrado en una extremidad, de casi un centímetro de profundidad y un centímetro transversalmente; y un ánodo que es simplemente un alambre recto de metal. (Figura 5)

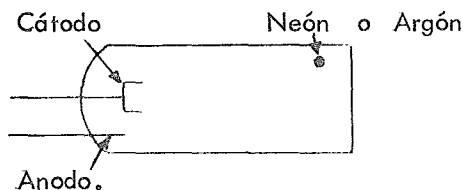


Figura 5.- Esquema de una lámpara de cátodo vacío.



Como gas relleno a unos pocos milímetros de presión se usa el argón o el neón. La parte frontal de la lámpara está hecha de cuarzo o de algún otro tipo de vidrio, dependiendo del rango de longitud de onda que debe transmitir y además depende de la preferencia del fabricante.

Cuando la corriente fluye, los átomos del metal son chisporroteados del cátodo en el área de adentro y en el frente de la copa. Colisiones -- con los iones del neón y argón causan una proporción de los átomos del metal -- para llegar a excitar y emitir sus radiaciones características. La elección del -- gas de relleno depende del elemento: plomo, hierro y níquel. Funcionan mucho mejor con neón que con argón; sin embargo, el neón no es estable con algunos elementos, tal como arsénico y litio, porque una fuerte línea de emisión de -- neón es cerrada a la mejor línea de resonancia.

Para muchos elementos no importe el gas que se use.

En la figura 6 se presentan las líneas de resonancia para la lámpara para de cátodo vacío.

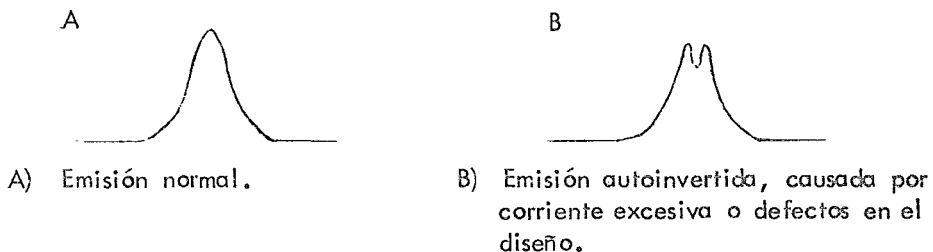


Figura 6.- Emisión de una línea de resonancia de una lámpara para de cátodo vacío.

A mediados de 1967 se hicieron grandes mejoras en las lámparas de cátodo vacío, produciendo unidades con mayor vida, emisión muy alta, y - pureza espectral muy grande que había sido aprovechada previamente. Se mejoró también la estabilidad de emisión.

Principalmente cuatro cambios fueron base para esas mejoras.

a) Protección.- Las nuevas lámparas están protegidas a lo largo de los electrodos y en el exterior de los cátodos, como se presenta en la figura 7.

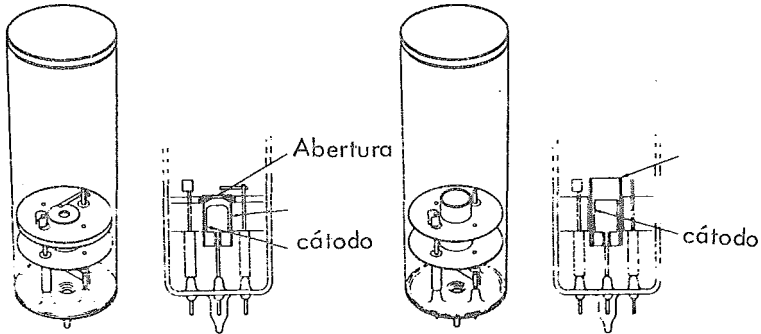


Figura 7.- Diagrama de una típica estructura de protección para una lámpara de cátodo vacío. Los platillos son de mica, mientras que los aisladores son de cerámica.

b) Cátodos fundidos.- Algunos elementos, tal como plomo, tienen el problema que cuando se pasa a través de ellos una corriente alta, los - cátodos se funden. En el lado opuesto, cuando la corriente es baja, hay poca - emisión.

En nuevos diseños las lámparas de plomo fueron hechas con revestimiento de plomo en el interior de una copa hecha de un metal fundido - menos fácilmente, tal como titanio. Ahora cuando se pasa una corriente alta a

través de la lámpara, el plomo se funde, se adhiere al titanio por tensión superficial, y sirve como fuente de emisión en el estado fundido.

c) Cambiaron las dimensiones del cátodo.

d) Han sido encontradas mejores aleaciones para algunos elementos, lo cual hace posible usar lámparas de corrientes muy altas sin sacrificar la vida de la lámpara.

## E) MONOCROMADORES.

La función principal del monocromador es separar la línea de resonancia del elemento de interés de todas las demás que son emitidas por la lámpara de cátodo vacío ( Figura 8 ).

Un monocromador de absorción atómica es necesario que tenga un buen poder de resolución y que tenga energía.

En absorción atómica la resolución se define como la habilidad del monocromador para distinguir entre dos líneas diferentes en longitud de onda por una cierta cantidad; esto es, un monocromador con una resolución de  $1 \text{ \AA}$  puede distinguir dos líneas que estén separadas  $1 \text{ \AA}$ .

La energía se define como la cantidad de luz que el monocromador es capaz de pasar; evidentemente alta energía es mejor.

La habilidad de la absorción atómica para distinguir entre elementos y evitar interferencias espectrales no dependen del monocromador. Ello depende del ancho de la línea de emisión de la lámpara de cátodo vacío ( típicamente  $0.02 \text{ \AA}$  ), y del ancho de la línea de absorción del elemento en la flama

(típicamente  $0.04 \text{ \AA}$ ).

Esos valores son muy superiores a la capacidad de resolución de monocromadores comumente aprovechables.

Experimentos efectuados durante algunos años indican que, para los elementos con el espectro más complicado, es necesaria una resolución de  $2\text{\AA}$ .

Si la resolución de un monocromador es inadecuada para el elemento que está siendo determinado, líneas no absorbables pasarán a través del instrumento.

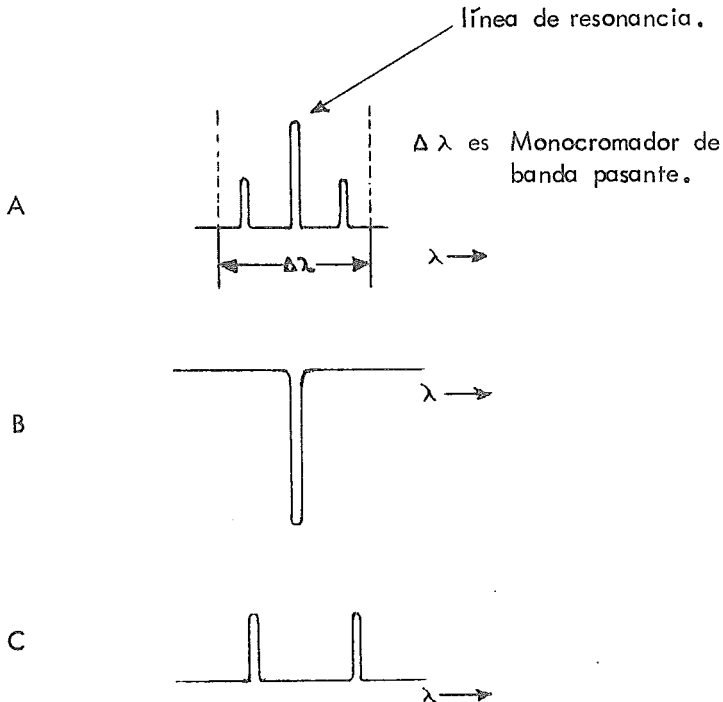


Figura 8.- A) Monocromador no resuelve dos líneas no resonantes de la línea de resonancia.  
 B) Muestra concentrada absorbe la línea de resonancia entera.  
 C) Detector continúa viendo radiación no absorbida.

Otro requerimiento del monocromador es que deberá ser capaz -

de usar anchas ranuras, es decir, pasar anchas bandas para elementos de los que los espectros de emisión están incompletos.

#### F) DETECTORES DE RESONANCIA.

Es un fotomultiplicador combinado con un sistema que responde solamente a la línea de resonancia del elemento para el cual está diseñado.

Un detector de resonancia puede reemplazar al monocromador en un instrumento de absorción atómica diseñado para medir solamente un elemento.

Un diseño típico basado en un detector de resonancia se presenta en la figura 9.

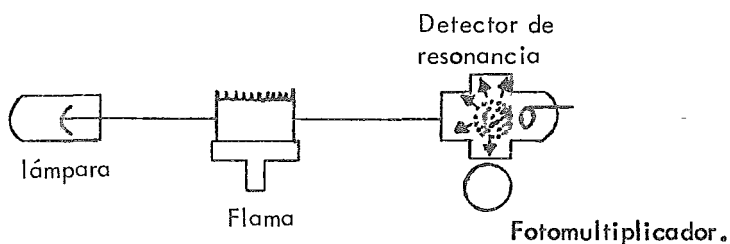


Figura 9.- Sistema de un detector de resonancia.

La luz de una lámpara de cátodo vacío es pasada a través de la flama de un modo convencional. Ello entonces recae sobre el detector de resonancia, que influye en un artefacto para producir una nube de átomos del elemento de interés.

Líneas no resonantes de la lámpara o de la flama no tendrán efecto en el detector de resonancia.

El detector de resonancia ofrece un sin número de atractivas posibilidades. Instrumentos diseñados alrededor de ello pueden ser toscos, puesto que no hay monocromadores armados para el efecto.

Para instrumentos de elemento simple, la ausencia del monocromador puede también reducir el costo.

Más importante, tal vez, es el potencial de una fila de detectores de resonancia como parte de un eventual instrumento de absorción de elemento múltiple.

CAPITULO III

DETERMINACION DE PLATINO POR ESPECTROSCOPIA  
DE ABSORCION ATOMICA.  
FLAMA DE AIRE-ACETILENO.

A) GENERALIDADES.

La espectroscopía de absorción atómica ha sido un método popular para la determinación de los metales nobles, y ha permitido el análisis de muy diferentes muestras de metales nobles.<sup>1-9</sup>

Con respecto al platino los métodos todavía no han sido desarrollados para eliminar todas las posibles interferencias.

Strasheim y Wessels<sup>3</sup> determinaron platino, paladio, rodio, plata y oro con un quemador de aire-butano'propano. Encontraron serias interferencias no solo de otros metales nobles, sino también de aluminio, calcio, cobalto, cobre, níquel, estroncio y zinc. La adición de sulfato de cobre causó un agudo decrecimiento inicial en la sensibilidad para el platino; concentraciones de sulfato de cobre arriba de 20,000 ppm. vencieron la interferencia por los otros metales nobles y el sodio.

Un procedimiento para la determinación de plata, platino, paladio y rodio con flama de aire-propano fué descrita por Ginzburg.<sup>4</sup> El efecto de los metales comunes y ácidos minerales fué estudiado; con ácido clorhídrico (2.9 M) y ácido nítrico (3.3 M) no había efecto. La sensibilidad del platino



fué disminuyendo en presencia de ácido sulfúrico 3.4 M y las sales de muchos metales incluyendo zinc y cobre.

Fué sugerido que una flama con alta temperatura tal como aire-acetileno podría reducir esos efectos.

Van Loon<sup>8</sup> describió un procedimiento para la determinación de platino, paladio y oro en botones de plata. Serias interferencias de paladio, oro y plata en platino fueron eliminadas por la adición de 1% de cloruro de lantano. Schnepfe y Grimaldi<sup>9</sup> determinaron platino y paladio por Absorción Atómica después de ensayar por vía seca la concentración en un botón de oro. Serias interferencias depresivas de interelementos fueron quitadas por las soluciones buffer con una mezcla de cadmio y sulfato de cobre con concentraciones de Cd y Cu cada una en proporción de 0.5%. Cantidades substanciales de Ag, Al, Au, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Te, V, Y, Zn y los otros metales del grupo del platino no interfirieron en la determinación. La sensibilidad de la absorción del platino disminuyó con el aumento de las concentraciones de HCl, HNO<sub>3</sub>, y especialmente ácido perclórico.

Había otras restricciones en el método de determinación: concentraciones arriba de 200 ppm de iridio, osmio, paladio y rutenio fueron toleradas.

A menos que cantidades mayores de cobre y cadmio fueran usadas, el rodio era restringido a 150 ppm. El oro bajó la absorbancia del platino en 1% por cada 100 ppm. de oro presente; por tanto el oro había de ser añadido a los estándares. A 10 ppm en proporción de platino, 1000 ppm. cada

uno de Hg, La, e Y y 400 ppm. de cromo no interfirieron; en 100 ppm. iguales de platino, se notó que solamente la mitad de la concentración para cada uno de esos elementos podría ser tolerada.

## B) EXPERIMENTO.

### Aparatos.

Un espectrofotómetro de absorción atómica modelo Techtron - - AA-4 con un indicador lineal Log Varicord 43 fué usado para todas las mediciones. Otros accesorios incluyendo una lámpara de platino de cátodo hueco Perkin Elmer, un quemador de aire-acetileno Techtron AB-51 y un calibrador fluviómetro Gilmont para aire y acetileno.

### Reactivos.

Soluciones estándar existentes de platino como ácido cloroplatínico fueron preparadas espectrográficamente con esponja pura de platino obtenida de las industrias Engerlhard. La esponja fué disuelta en agua regia y los óxidos nitrosos fueron desalojados por evaporaciones repetidas con ácido clorhídrico; las soluciones de platino fueron estandarizadas con tiofenol<sup>10</sup> y las soluciones almacenadas de oro fueron preparadas de lámina de oro y estandarizadas con hidroquinona.<sup>11</sup> Rodio, rutenio e iridio fueron obtenidos como sus sales de cloruro de amonio y sodio y disueltos en ácido clorhídrico 0.1M. Cada solución fué pasada a través de un regenerador Dowex 50 W-X 8 (20-50 mallas; forma hidrógeno) con resina intercambiadora de cationes en una columna estándar, en orden a eliminar los cationes de sodio y amonio interfiriendo. Las so-

luciones de rodio, rutenio e iridio fueron estandarizadas gravimétricamente por procedimientos tipo.<sup>10, 13</sup> Soluciones de cloruro de lantano fueron preparadas por disolución del óxido de lantano (III) altamente puro en una cantidad mínima de ácido clorhídrico.

### C) PROCEDIMIENTO GENERAL.

Para esta prueba desarrollada por el método de absorción atómica, se analizó por platino un metal precioso concentrado.<sup>12</sup>

Se pesa la muestra en un crisol de níquel de 25 ml. (0.2 gr. con esta mena). Añadir unas gotas de agua para humedecer la muestra y ensayada 5 ml. de ácido fluorhídrico. Calentar para expeler toda la sílice y el ácido fluorhídrico.

Mezclar íntimamente un exceso de peróxido de sodio (2 gr. para 0.2 gr. de muestra) con el residuo por medio de una varilla de vidrio y dejar limpia de muestra la varilla. Incrustar el material sobre una flama por 30 minutos y entonces fundir al rojo por 5 minutos. Enfriar el crisol y el contenido y colocarlo en un vaso cubierto de 250 ml. Añadir agua a llenar el crisol y después de 5 minutos, cuantitativamente transferir el contenido del crisol al vaso; finalmente lavar el crisol con una solución de ácido clorhídrico al 50%. Lentamente acidule la solución en el vaso con 20 ml de ácido clorhídrico concentrado y 5 ml de ácido nítrico concentrado; digerir en un baño de vapor y evaporar a 20 ml. Entonces destruir los nitratos por cuadro adiciones sucesivas de ácido clorhídrico concentrado seguido por evaporaciones después de cada

adición. Diluir la muestra a 75 ml. con duplicado de agua destilada y filtrar - en un matraz volumétrico de 50 ml junto con 1 ml de solución de cloruro de - lantano al 10%, y diluir hasta la marca del matraz con ácido clorhídrico 0.1 - M.

Determinar el platino contenido en la mena con el instrumento - paramétrico sugerido anteriormente.

#### D) RESULTADOS Y DISCUSION.

Factores que afectan la determinación del platino.

Factores como la altura del quemador, el gasto del combusti- - ble, la corriente de la lámpara y el ancho de la ranura tienen efectos impor- - tantes en la determinación de platino por absorción atómica en la flama de ai- - re-acetileno. En las figuras 10 y 11 se presentan el efecto de la altura del - - quemador y el gasto de combustible en la absorción de varias soluciones de pla- - tino (0.1 M. de ácido clorhídrico).

La sensibilidad óptima se obtuvo a una altura de 1cm arriba del extremo del quemador y un radio de flujo de acetileno a aire de 1:4; la ley - de Beer se obedeció en todo lugar. La sensibilidad del platino fué reducida - en las regiones de más alta temperatura de la flama, presumiblemente a causa - de la ionización parcial; reduciendo las flamas que tienen temperaturas liger- - mente más altas también se reduce marcadamente la sensibilidad.

La corriente de la lámpara y el ancho de la banda espectral - tenían un efecto considerable en el resultado; la tabla I indica corrientes de -

Lámpara bajas y pequeñas ranuras anchas mejorando un 30% la sensibilidad.

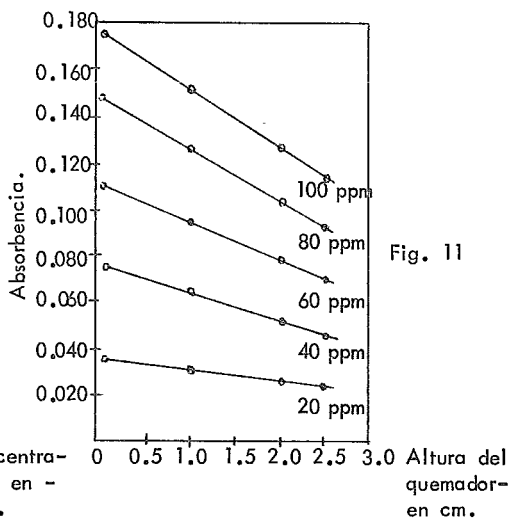
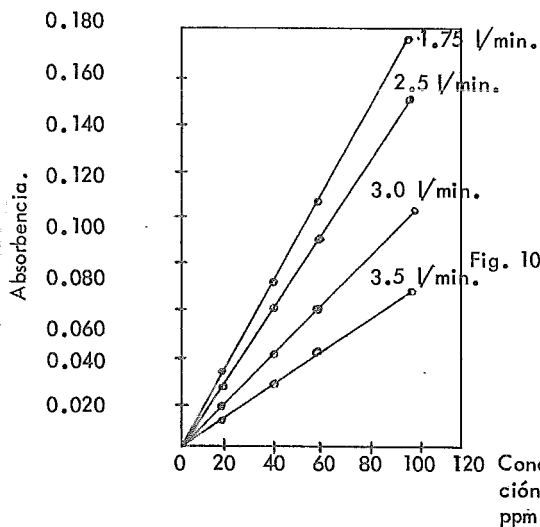


Fig. 10.- Efecto de varias velocidades de flujo de acetileno en la absorbencia del platino.  $\times 2$  expansión de escala; flujo de aire 7 l/min. - Ranura = 9.9 Å.

Fig. 11.- Efecto de la altura del quemador en la absorbencia de Pt.  $\times 2$  -- expansión de escala; flujo de aire = 7 l/min. Ranura = 9.9 Å.

TABLA I.

Absorbencia de platino con diferentes corrientes de lámpara y anchas bandas espectrales. (50 ppm).

Corriente de la lámpara (mA)	Anchura de la banda espectral (Å)			
	9.9	6.6	4.9	3.3
6	0.074	0.082	0.087	-
8	0.069	0.083	0.087	0.094
10	0.071	0.083	0.088	0.090
12	0.070	0.080	0.086	0.088
14	0.071	0.083	0.086	0.086

En la tabla II se tabulan las sensibilidades y los límites de detección del platino en varias líneas de absorción.

TABLA II.

Sensibilidades y límites de detección para el platino con una flama de aire acetileno.

Longitud de onda ( $\text{\AA}$ ).	Ancho de la ranura ( $\text{\AA}$ ).	Sensibilidad (ppm)	Límite de detección (ppm)	Composición de la solución
2659	3.3	1.4	0.5	Pt
2659	3.3	0.8	0.4	Pt + 2000 ppm La
2659	3.3	1.0	0.5	Pt + 20,000 ppm $\text{CuSO}_4$
3065	4.9	2.5	0.8	Pt
2175	9.9	10.0	4.0	Pt
2628	4.9	4.0	2.0	Pt
2830	4.9	4.4	2.0	Pt

La línea de 2659  $\text{\AA}$  fué usada para todas las medidas desde que la sensibilidad y los ruidos de fondo eran más bajos. Las soluciones de platino teniendo una concentración de 2000 ppm de cloruro de lantano incrementan la sensibilidad en aproximadamente 40% a 0.8 seg/ml/% en la Absorción. Este valor es comparado muy favorablemente con un valor de 1.0 ug/ml/% de absorción obtenido por métodos corrientes en que las soluciones de platino tienen una concentración de sulfato de cobre de 20,000 ppm.

Para condiciones normales de trabajo en este ensayo, una banda espectral ancha de 4.9  $\text{\AA}$  y una corriente de lámpara de 10 m  $\text{\AA}$  fueron usadas para disminuir el beneficio y por esto igualan los ruidos de fondo.

## E) INTERFERENCIAS CATIONICAS.

Un resumen completo de los efectos de interferencias de 23 cationes en soluciones estándar de platino en flamas de aire-acetileno es dado en las tablas III y IV; desde que los iones cloruro tienen pequeños efectos en la absorbencia del platino, todos los cationes fueron usados en forma de cloruros.

En orden a conseguir una mejor penetración en la naturaleza de esas interferencias catiónicas, se tomaron medidas indistintamente de diferentes rangos de concentración del concomitante (0 - 100 ppm., 250 - 1000 ppm., - 2000 - 8000 ppm.) para diferentes alturas del quemador y para diferente velocidad de flujo del combustible. Aunque la flama de aire acetileno es 400° más caliente que una de aire-propano, ocurrieron interferencias faltas de sistema similares a aquellas mencionadas por Strasheim y Wessels; interferencias de varios de los metales nobles (0 - 100 ppm.) en la absorbencia del platino eran similares a aquellas reportadas por Schnepfe y Grimaldi.<sup>9</sup>

Refiriéndose a la flama y parámetros del quemador en la tabla III y en la IV, las observaciones que pueden ser hechas incluyen: (a) había un agudo decrecimiento inicial en la absorbencia de las soluciones de platino con 25 - 250 ppm. de concomitante añadido excepto para amonio (I), oro (III), Sn (IV), Zn (II) y Hg (II); (b) arriba de 250 ppm. de concomitante, la absorbencia aún decrecía gradualmente y Au (III) que permanece relativamente constante; (c) en la mayoría de los casos, la interferencia fue reducida ligeramente a mayor altura del quemador donde la temperatura es mayor; (d) interferencias eran mucho mayores en flamas reductoras.

T A B L A III.

Interferencias catiónicas efectivas en la absorbencia de Pt (50 ppm).

Conc. (ppm)	Flujo de Combust.	Altura del quemador (cm)	Concomitante					
			NH <sub>4</sub> (I)	La (I)	Na (I)	K (I)	Mg(II)	Ca(II)
A <sup>a</sup> Estándar	1.75	0.1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130
25	1.75	0.1	0.138	0.083	0.076	0.079	0.102	0.107
50	1.75	0.1	0.138	0.083	0.076	0.070	0.100	0.107
75	1.75	0.1	0.130	0.081	0.080	0.070	0.098	0.107
100	1.75	0.1	0.130	0.080	0.080	0.072	0.098	0.107
250	1.75	0.1	0.130	0.076	0.081	0.072	0.094	0.106
500	1.75	0.1	0.116	0.074	0.079	0.072	0.091	0.107
750	1.75	0.1	0.116	0.072	0.077	0.072	0.089	0.106
1000	1.75	0.1	0.111	0.072	0.077	0.072	0.090	0.106
2000	1.75	0.1	0.091	0.076	0.070	0.072	0.095	0.096
4000	1.75	0.1	0.069	0.078	0.065	0.067	0.109	0.099
6000	1.75	0.1	0.050	0.085	0.063	0.063	0.121	0.104
8000	1.75	0.1	0.044	0.057	0.055	0.059	0.120	0.093
Estándar	1.75	0.5	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108
100	1.75	0.5	0.112	0.086	0.078	0.070	0.093	0.091
1000	1.75	0.5	0.097	0.083	0.072	0.066	0.089	0.093
8000	1.75	0.5	-c	-c	-c	0.060	-c	-c
Estándar	1.75	1.0	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
100	1.75	1.0	0.092	0.075	0.072	0.065	0.083	0.082
1000	1.75	1.0	0.089	0.070	0.068	0.066	0.082	0.082
8000	1.75	1.0	-	-	-	0.058	-	-
Estándar	1.75	1.5	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077
100	1.75	1.5	0.077	0.063	0.061	0.053	0.067	0.068
1000	1.75	1.5	0.069	0.060	0.059	0.051	0.065	0.067
8000	1.75	1.5	-	-	-	0.050	-	-
Estándar	3.0	0.1	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087
100	3.0	0.1	0.077	0.017	0.046	0.016	0.025	0.034
1000	3.0	0.1	0.074	0.017	0.038	0.010	0.016	0.027
8000	3.0	0.1	-	-	-	0.013	-	-
B <sup>b</sup> Estándar	1.75	0.1	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
100	1.75	0.1	0.170	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
1000	1.75	0.1	0.170	0.189	0.179	0.184	0.184	0.179
8000	1.75	0.1	-	-	-	0.185	-	0.180



## T A B L A III

( Continuación )

Conc. (ppm)	Flujo de Combust.	Altura del quemador (cm)	Concomitante					
			Cu (II)	Zn (II)	Hg (II)	La (III)	Sn (IV)	Pb (II)
A. Estándar	1.75	0.1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130
25	1.75	0.1	0.078	0.131	0.126	0.116	0.130	0.097
50	1.75	0.1	0.066	0.131	0.126	0.127	0.128	0.076
75	1.75	0.1	0.066	0.131	0.124	0.137	0.130	0.065
100	1.75	0.1	0.065	0.129	-	0.146	0.123	0.069
250	1.75	0.1	0.067	0.115	0.091	0.159	0.127	0.052
500	1.75	0.1	0.067	0.103	0.083	0.164	0.125	0.033
750	1.75	0.1	0.065	0.096	0.077	0.165	0.123	0.028
1000	1.75	0.1	0.067	0.093	0.074	0.169	0.121	0.031
2000	1.75	0.1	0.067	0.077	0.068	0.177	0.107	0.032
4000	1.75	0.1	0.066	0.071	0.062	0.178	0.090	0.032
6000	1.75	0.1	0.071	0.066	0.062	0.181	0.080	0.033
8000	1.75	0.1	0.080	0.063	0.063	0.181	0.078	0.033
Estándar	1.75	0.5	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108
100	1.75	0.5	0.067	0.109	0.111	0.128	0.102	0.068
1000	1.75	0.5	0.062	0.085	0.081	0.138	0.096	0.047
8000	1.75	0.5	0.075	0.065	0.073	0.139	0.064	0.053
Estándar	1.75	1.0	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
100	1.75	1.0	0.064	0.094	0.091	0.098	0.092	0.064
1000	1.75	1.0	0.067	0.078	0.074	0.122	0.084	0.050
8000	1.75	1.0	0.071	0.062	0.067	0.114	0.064	0.058
Estándar	1.75	1.5	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077
100	1.75	1.5	0.055	0.077	0.083	0.089	0.069	0.057
1000	1.75	1.5	0.055	0.064	0.071	0.090	0.058	0.035
8000	1.75	1.5	0.059	0.053	0.066	0.090	0.047	0.044
Estándar	3.0	0.1	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087
100	3.0	0.1	0.014	0.091	0.064	0.046	0.083	0.035
1000	3.0	0.1	0.014	0.057	0.012	0.052	0.068	-
8000	3.0	0.1	0.014	0.022	0.011	0.062	0.045	-
B. Estándar	1.75	0.1	0.180	0.180	0.180	-	0.180	0.180
100	1.75	0.1	0.180	0.181	0.180	-	0.182	0.183
1000	1.75	0.1	0.183	0.176	0.177	-	0.156	0.194
8000	1.75	0.1	0.183	0.170	0.180	-	0.157	0.180

## T A B L A III.

( continuación )

Conc. (ppm)	Flujo de Combust.	Altura del quemador ( cm ).	Concomitante					
			Sr(III)	Ba(II)	Cr (III)	Fe (III)	Co(II)	Ni (II)
A. Estándar	1.75	0.1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130
25	1.75	0.1	0.101	0.104	0.076	0.122	0.098	0.125
50	1.75	0.1	0.093	0.089	0.060	0.116	0.088	0.121
75	1.75	0.1	0.089	0.086	0.063	0.112	0.083	0.118
100	1.75	0.1	0.089	0.086	0.061	0.117	0.081	0.115
250	1.75	0.1	0.086	0.090	0.070	0.095	0.074	0.081
500	1.75	0.1	0.077	0.086	0.089	0.101	0.066	0.059
750	1.75	0.1	0.074	0.080	0.099	0.108	0.063	0.054
1000	1.75	0.1	0.071	0.075	0.108	0.110	0.059	0.054
2000	1.75	0.1	0.071	0.061	0.131	0.118	0.058	0.053
4000	1.75	0.1	0.067	0.056	0.151	0.125	0.056	0.053
6000	1.75	0.1	0.070	0.052	0.153	0.129	0.056	0.053
8000	1.75	0.1	0.066	0.044	0.151	0.130	0.046	0.054
Estándar	1.75	0.5	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108
100	1.75	0.5	0.086	0.080	0.059	0.114	0.081	0.098
1000	1.75	0.5	0.074	0.067	0.089	0.122	0.064	0.060
8000	1.75	0.5	-c	-c	-c	0.143	-c	0.062
Estándar	1.75	1.0	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
100	1.75	1.0	0.085	0.078	0.060	0.082	0.072	0.088
1000	1.75	1.0	0.071	0.068	0.085	0.088	0.057	0.062
8000	1.75	1.0	-	-	-	0.099	-	0.059
Estándar	1.75	1.5	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077
100	1.75	1.5	0.065	0.073	0.054	0.068	0.062	0.072
1000	1.75	1.5	0.059	0.066	0.071	0.071	0.053	0.049
8000	1.75	1.5	-	-	-	0.071	-	0.051
Estándar	3.0	0.1	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087
100	3.0	0.1	0.028	0.020	0.028	0.044	0.028	0.084
1000	3.0	0.1	0.020	0.019	0.045	0.047	0.021	0.014
8000	3.0	0.1	-	-	-	0.074	-	0.013
B Estándar	1.75	0.1	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
100	1.75	0.1	0.180	0.180	0.178	0.180	0.180	0.184
1000	1.75	0.1	0.184	0.181	0.186	0.777	0.180	0.176
8000	1.75	0.1	-	-	-	0.170	0.172	0.176

<sup>a</sup>A Absorbencia para 50 ppm de platino en solución de HCL 0.1 M (X 2 exp. de escala)

<sup>b</sup>B Absorbencia para soluciones de platino con 50 ppm en HCl 0.1 M con una concentración de 2000 ppm de  $LaCl_3$  ( x 2 expansión de escala.

T A B L A III.

( continuación )

Conc. (ppm)	Flujo de Combust.	Aítura del quemador ( cm ).	Concomitante					
			Sr (III)	Ba(II)	Cr (III)	Fe (III)	Co(II)	Ni (II)
A. Estándar	1.75	0.1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130
25	1.75	0.1	0.101	0.104	0.076	0.122	0.098	0.125
50	1.75	0.1	0.093	0.089	0.060	0.116	0.088	0.121
75	1.75	0.1	0.089	0.086	0.063	0.112	0.083	0.118
100	1.75	0.1	0.089	0.086	0.061	0.117	0.081	0.115
250	1.75	0.1	0.086	0.090	0.070	0.095	0.074	0.081
500	1.75	0.1	0.077	0.086	0.089	0.101	0.066	0.059
750	1.75	0.1	0.074	0.080	0.099	0.108	0.063	0.054
1000	1.75	0.1	0.071	0.075	0.108	0.110	0.059	0.054
2000	1.75	0.1	0.071	0.061	0.131	0.118	0.058	0.053
4000	1.75	0.1	0.067	0.056	0.151	0.125	0.056	0.053
6000	1.75	0.1	0.070	0.052	0.153	0.129	0.056	0.053
8000	1.75	0.1	0.066	0.044	0.151	0.130	0.046	0.054
Estándar	1.75	0.5	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108
100	1.75	0.5	0.086	0.080	0.059	0.114	0.081	0.098
1000	1.75	0.5	0.074	0.067	0.089	0.122	0.064	0.060
8000	1.75	0.5	-c	-c	-c	0.143	-c	0.062
Estándar	1.75	1.0	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
100	1.75	1.0	0.085	0.078	0.060	0.082	0.072	0.088
1000	1.75	1.0	0.071	0.068	0.085	0.088	0.057	0.062
8000	1.75	1.0	-	-	-	0.099	-	0.059
Estándar	1.75	1.5	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077
100	1.75	1.5	0.065	0.073	0.054	0.068	0.062	0.072
1000	1.75	1.5	0.059	0.066	0.071	0.071	0.053	0.049
8000	1.75	1.5	-	-	-	0.071	-	0.051
Estándar	3.0	0.1	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087
100	3.0	0.1	0.028	0.020	0.028	0.044	0.028	0.084
1000	3.0	0.1	0.020	0.019	0.045	0.047	0.021	0.014
8000	3.0	0.1	-	-	-	0.074	-	0.013
B Estándar	1.75	0.1	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
100	1.75	0.1	0.180	0.180	0.178	0.180	0.180	0.184
1000	1.75	0.1	0.184	0.181	0.186	0.777	0.180	0.176
8000	1.75	0.1	-	-	-	0.170	0.172	0.176

a<sub>A</sub> Absorbencia para 50 ppm de platino en solución de HCL 0.1 M ( X 2 exp. de escala

b<sub>B</sub> Absorbencia para soluciones de platino con 50 ppm en HCl 0.1 M con una concentración de 2000 ppm de LaCl<sub>3</sub> ( x 2 expansión de escala.

<sup>c</sup> Absorbencia omitida debido a particulas dispersadas en la flama.

T A B L A IV

Interferencias catiónicas efectivas de oro (III) y otros metales del grupo del platino en la absor**\_b**encia de platino ( 50 ppm ).

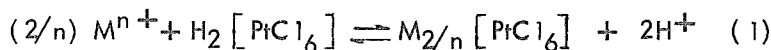
Conc. (ppm)	Flujo de Combust.	Altura del quemador. ( cm )	Concomitante				
			Ru(IV)	Rh(III)	Ir(III)	Pd ( III )	Au ( III )
A <sup>a</sup> Estándar	1.75	0.1	0.130	0.130	0.130	0.130	0.130
25	1.75	0.1	0.078	0.086	0.087	0.123	0.127
50	1.75	0.1	0.062	0.070	0.076	0.114	0.128
75	1.75	0.1	0.062	0.060	0.074	0.107	0.129
100	1.75	0.1	0.058	0.054	0.071	0.095	0.130
250	1.75	0.1	0.053	0.042	0.066	0.069	0.122
500	1.75	0.1	0.051	0.039	0.066	0.059	0.119
750	1.75	0.1	0.050	0.036	0.065	0.053	0.124
1000	1.75	0.1	-b	0.034	0.062	0.053	0.127
1250	1.75	0.1	-b	-b	0.062	0.054	0.120
1500	1.75	0.1	-b	-b	-b	0.052	0.117
Estándar	1.75	0.5	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108
100	1.75	0.5	0.056	0.045	0.060	0.083	0.109
500	1.75	0.5	0.049	0.038	0.058	0.081	0.101
1000	1.75	0.5	-	0.030	0.057	0.056	0.109
Estándar	1.75	1.0	0.095	0.095	0.095	0.095	0.095
100	1.75	1.0	0.052	0.044	0.056	0.077	0.098
500	1.75	1.0	0.046	0.036	0.054	0.062	0.093
1000	1.75	1.0	-	0.028	0.054	0.058	0.096
Estándar	1.75	1.5	0.077	0.077	0.077	0.077	0.077
100	1.75	1.5	0.045	0.097	0.045	0.065	0.077
500	1.75	1.5	0.035	0.031	0.045	0.050	0.071
1000	1.75	1.5	-	0.023	0.043	0.050	0.077
Estándar	3.0	0.1	0.087	0.087	0.087	0.087	0.087
100	3.0	0.1	0.024	0.017	0.021	0.048	0.084
500	3.0	0.1	0.033	0.017	0.021	0.026	0.080
1000	3.0	0.1	-	0.017	0.021	0.026	0.084

Conc. ppm	Flujo de Combust.	Altura del quemador. (cm)	Concomitante				
			Ru (IV)	Rh (III)	Ir (III)	Pd(III)	Au (III)
B <sup>a</sup> Estándar	1.75	0.1	0.180	0.180	0.180	0.180	0.180
25	1.75	0.1	0.177	0.183	0.179	0.179	0.181
50	1.75	0.1	0.177	0.181	0.176	0.179	0.182
100	1.75	0.1	0.176	0.177	0.172	0.180	0.179
200	1.75	0.1	0.173	0.170	0.168	0.178	0.180
250	1.75	0.1	-	0.160	0.169	-	-
1000	1.75	0.1	-	0.120	0.153	-	-

<sup>a</sup>A y B como en la tabla III.

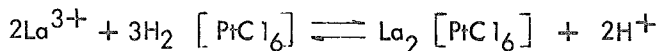
<sup>b</sup>Solución stock insuficientemente concentrada para permitir la preparación de la muestra.

La figura 12 proporciona algunas ideas en el tipo de interferencias que pueden ocurrir. Proyecciones de absorbencia contra  $\frac{[M^{n+}]}{[Pt^{4+}]}$  donde  $[M^{n+}]$  es la concentración del concomitante, muestra diferentes interrupciones en la depresión de la absorbencia en  $\frac{[M^{n+}]}{[Pt^{4+}]} = 2$  para sodio y potasio, y un valor de 1 para magnesio y calcio. Esto sugiere una interferencia química de fase condensada en que una sal de platino menos volátil es formada.



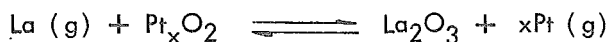
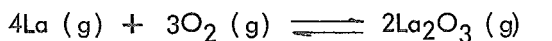
En este caso de los metales álcali y tierras alcalinas el desplazamiento a la derecha debe ser casi completo. En general, la interferencia por un catión dependerá de la extensión del desplazamiento en la ecuación (1) y la volatilidad de la sal de platino así comparada al  $H_2PtCl_6$ . Esto podría explicar por qué algunos cationes tales como amonio (I), Sn (IV) y Zn (II) proceden irregularmente; Au (III) que forma un anión cloro extremadamente estable no interfiere como sería de esperarse.

Como se presenta en la tabla III, 1 - 25 ppm. de lantano reducen la absorbencia del platino; en la figura 12b, la absorbencia de soluciones de platino con la adición de lantano (III), alcanzan un mínimo en  $\frac{[La^{3+}]}{[Pt^{4+}]}$  de 0.7. Esto otra vez puede ser debido a un desplazamiento de reacción similar.



Con exceso de concentración de La (III), la absorbencia de

soluciones de platino se incrementó gradualmente, y eventualmente las lecturas fueron incrementando hasta 38% (8000 ppm. La (III)). Esto significa que el La (III) suelta más platino para la determinación. No es ilógico suponer que algo de platino podría existir como especie de óxido volátil  $Pt_xO_2$  en flamas de aire-acetileno; los óxidos volátiles de platino se sabe que existen a altas temperaturas. En este caso, el lantano (III) podría también prevenir o prohibir la formación de formas de  $Pt_xO_2$  por una de las siguientes ecuaciones :



Cuando se añadieron juntas cantidades equimoleculares de concomitantes tales como sodio y lantano, el abatimiento y mejoramiento de la absorberencia del platino eran similares a aquellas de La (III) más bien que Na (I), que indica que  $La_2 [PtCl_6]_3$  era formado preferentemente.

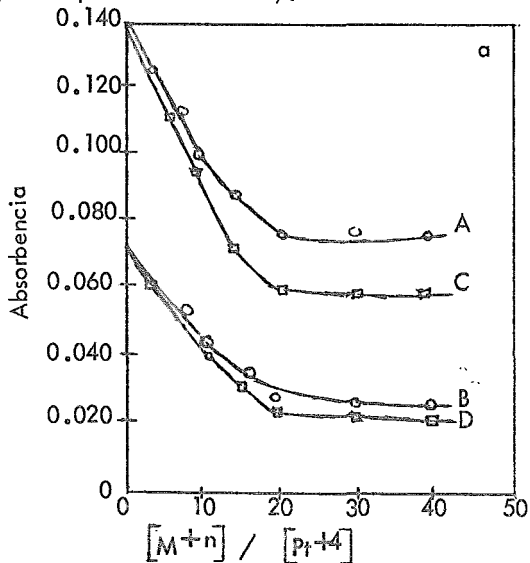
Cuando 2000 ppm de lantano(III) fueron añadidas a soluciones estándar de platino conteniendo varias concentraciones de concomitante interfiriendo, las interferencias eran realmente eliminadas (tabla III). La mayoría de las interferencias catiónicas eran eliminadas por la adición de La(III) con la excepción de Rh(III) e Ir(III) que empiezan a interferir con concentraciones en exceso de 100-200 ppm.; en adición, la ley de Beer era obedecida para 0-100 ppm. de platino (200 ppm. La (III)).

#### F) INTERFERENCIAS ANIONICAS.

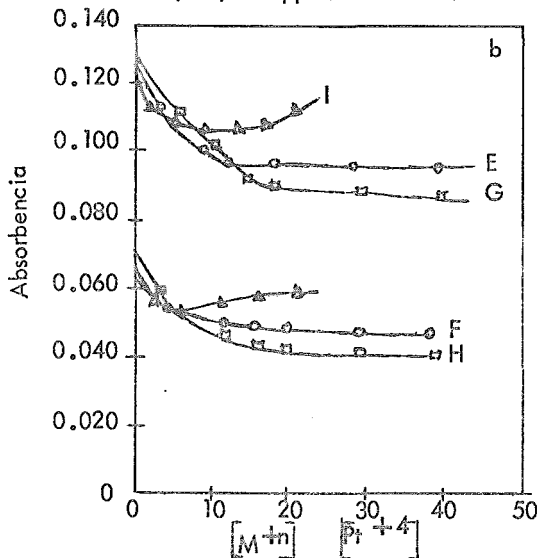
El estudio de interferencias aniónicas de platino fué algo limitado

Figura 12.- Depresión de absorbancia de platino con adición de concomitante.

(x 2 expansión de escala).



A) 50 ppm. Pt con Na; B) 25 ppm. Pt con Na; C) 50 ppm. Pt con K; D) 25 ppm. Pt con K.



E) 50 ppm. Pt con Mg; F) 25 ppm Pt con Mg; G) 50 ppm. Pt con Ca; H) 25 ppm. Pt con Ca; I) 50 ppm. Pt con La; J) 25 ppm Pt con La.



por la interferencia de más cationes; de este modo, la introducción de aniones como sales solubles no fué posible. Sin embargo, desde que el mismo ión hidrógeno tiene pequeños efectos en la disociación del  $H_2 PtCl_6$ , el efecto de aniones ácidos ocurriendo comunemente fué estudiado. Los resultados presentados en la tabla V pueden ser divididos en dos categorías; (a) ácidos que tenían pequeña interferencia en concentraciones bajas, pero interferencia física significativa en todas las concentraciones altas; y (b) ácidos que interfieren en todas las concentraciones.

TABLA V

Efecto de varios ácidos en la absorbencia de soluciones de platino con 50 ppm.

Concentración del ácido (N).	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HAc	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>	HBr
Estándar (H <sub>2</sub> O)	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140	0.140
0.1	0.134	0.134	0.104	0.135	0.084	0.119	0.116
0.5	0.133	0.136	0.089	0.134	0.051	0.099	0.114
1.0	0.134	0.121	0.085	0.133	0.040	0.090	0.111
3.0	0.125	0.122	0.069	0.139	0.018	0.079	0.100
6.0	0.097	0.112	0.059	0.137	0.017	0.067	0.076

El HCl, HNO<sub>3</sub> y CH<sub>3</sub>COOH fueron incluidos en la primera categoría. La disminución en la absorbencia del platino con concentraciones mayores que 1.0 M puede ser atribuida a cambios en las propiedades físicas de las soluciones que efectúa la eficiencia de transportación y atomización del analizador en la flama. Estos efectos eran un resultado de bajas velocidades de flujo de la muestra, cambios en la densidad de la solución y la viscosidad.

y partículas de diferentes dimensiones en la flama cuando se trabaja con soluciones concentradas.

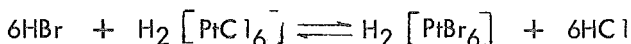
Acido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bromhídrico y ácido perclórico eran incluidos en la segunda categoría. Interferencias extensivas de la absorbencia del platino, aún en ácidos de bajas concentraciones, indica una interferencia química en que la especie,  $H_2 PtCl_6$ , reacciona con los aniones respectivos formando menos compuestos volátiles. La explicación de algunas de estas interferencias puede ser como sigue :

La evaporación de soluciones de ácido platínico en presencia de ácido sulfúrico es sabido que produce sulfato de platino ( $H_2 Pt (SO_4)_2 \cdot (OH)_2$ )<sup>14</sup>.

Aunque la reacción no puede ocurrir apreciablemente en la solución, la evaporación de  $H_2 PtCl_6$  en presencia de ácido sulfúrico en la flama pudo producir una considerable cantidad de sulfato de platino volátil.

Similarmente, la presencia de ácido fosfórico produce un polifosfato de platino no volátil en la flama. Aunque la naturaleza exacta de la reacción no es conocida, el polifosfato ha sido separado ( $PtP_2O_7$ )<sup>15</sup>.

El ácido bromhídrico reacciona con ácido platínico en solución para formar  $H_2 PtBr_6$ .



En solución, el color del anión hexacloroplatinato gradualmente cambia a un amarillo subido característico de las especies de bromuro; esta reacción no se va a completar a menos que la solución se evapore a sequedad -

con ácido bromhídrico.

Desde que el lantano forma sulfatos y fosfatos insolubles, su eficiencia en la eliminación de dichas interferencias aniónicas fué investigada.

Como se presenta en la tabla VI, el cloruro de lantano añadido en exceso del requerido al radio molar del lantano al anión, elimina completamente las interferencias causadas por los ácidos sulfúrico y fosfórico; un exceso de 200 ppm de lantano asegura el mejoramiento uniforme de la absorbencia del platino en orden a concordar con el estándar. Estos resultados dan credibilidad a las interferencias químicas para aniones, discutidos arriba.

#### G) APLICACIONES ANALITICAS.

Analíticamente, la adición de lantano a soluciones de platino proporciona un método más útil de absorción atómica; tablas VI y VII demuestran que platino puede ser determinado en presencia de soluciones sintéticas de metales nobles y metales base con considerable precisión, hasta en concentraciones de 5 ppm. Además, el lantano es uno de los pocos cationes, que no interfiere y que eliminará las interferencias potenciales de sulfato y fosfato.

Este procedimiento fué comparado con los métodos corrientes de absorción atómica para platino.

TABLA VI

Estudio de interferencias de sulfato y fosfato en presencia de Cloruro de —  
Lantano.

Composición de la solución			Absorbencia
Concentración del ácido	Radio Molar La (III): anión + exceso	Concentración de Pt ( ppm ).	
Estándar (H <sub>2</sub> O)	2000 ppm. La (III)	50	0.180
0.1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1.5+ 2000 ppm. La (III)	50	0.185
0.5N "	1:1.5+ 2000 ppm. La (III)	50	0.185
1.0N "	1:1.5+ 2000 ppm. La (III)	50	0.180
Estándar (0.5N HCl)	2000 ppm. La (III)	50	0.172
0.1NH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +0.5N HCl	1:1	50	0.149
0.1N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +0.5N HCl	1:1+2000 ppm. La (III)	50	0.169
0.1N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +0.5N HCl	2:1	50	0.176
0.5N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +0.5N HCl	1:1	50	0.174
0.5N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +0.5N HCl	1:1+2000 ppm. La (III)	50	0.176
0.5N H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +0.5N HCl	2:1	50	0.167

TABLA VII

Absorbencia de platino en presencia de metales nobles interfiriendo.

Concentración de elemento añadido en ppm. $\alpha(\bar{v})$ en 50 ml )						1 ml x 10% $\text{La}^{3+}$ Absorbencia	Equivalente ppm. Pt
PT	Au	Pd	Ru	Ir	Rh		
A <sup>b</sup>	50	-	-	-	-	0.180	50.0
	50	25	-	-	-	0.177	49.2
	50	25	25	-	-	0.180	50.0
	50	25	25	25	-	0.181	50.3
	50	25	25	25	25	0.177	49.2
	50	25	25	25	25	0.174	48.3
B <sup>c</sup>	5	-	-	-	-	0.021	5.0
	5	25	-	-	-	0.021	5.0
	5	25	25	-	-	0.021	
	5	25	25	25	-	0.021	
	5	25	25	25	25	0.021	5.0
	5	25	25	25	25	0.019	4.6

<sup>a</sup> 1.0 ml. de solución de  $\text{La}^{3+}$  al 10% por 50 ml. fué añadida.

<sup>b</sup>A. Medidas tomadas a X 2 expansión de escala.

<sup>c</sup>B. Medidas tomadas a x 5 expansión de escala.

La tabla VIII dá un sumario de resultados obtenidos por el procedimiento de Strasheim y Wessels con la adición de sulfato de cobre; 20,000-ppm. de  $\text{CuSO}_4$  hacen más efectiva la eliminación de interferencias. Sin embargo, concentraciones de Au (III) y Rh (III) arriba de 100 ppm no pueden ser toleradas; grandes concentraciones de hierro, que es un metal base que ocurre comúnmente, introduce interferencias significativas. El método similar presenta-

do por Grimaldi<sup>9</sup> usa una mezcla de cadmio y sulfato de cobre (0.5% de cada uno) para eliminar interferencias; además Au (III) y Rh (III) y en menor grado Hg (III), La (III) y Cr (III) introducen interferencias. Ninguno de los métodos anteriores elimina interferencias aniónicas:

El método propuesto para la determinación de platino con 0.2% de cloruro de lantano en flamas de aire-acetileno provee una provechosa alternativa con cuatro ventajas diferentes.

(a) Ello disminuye la concentración de sal efectiva necesaria, eliminando así tales efectos como obstrucción del quemador y dispersión de luz.

(b) Da una mejor sensibilidad para el platino (Ver tabla II).

(c) Ha demostrado efectividad para la determinación de platino en presencia de grandes concentraciones de metales base.

(d) Elimina completamente interferencias aniónicas de sulfatos y fosfatos.

El proceso general descrito arriba, fué aplicado a varias muestras de un metal precioso concentrado obtenido de Falconbridge Nickel Mines Ltd., quien tiene reportados los siguientes valores: 20.01% Ag, 0.25% Au, 1.36% Pt, 1.72 Pd, 4.72% Ru, 5.65% Rh y 2.80% Ir. Los resultados se presentan en la tabla IX.

TABLA VIII

Absorbencia de platino en presencia de algunos metales nobles y metales base - con adición de 20,000 ppm. de sulfato de cobre<sup>a</sup>.

Elemento añadido	Concentración ( ppm. )	Absorbencia neta.	Platino efectivo ( ppm. )
Estándar	-	0.148	50.0
Pd	50	0.143	48.3
Pd	100	0.145	49.0
Rh	50	0.146	49.3
Rh	100	0.142	48.0
Ir	50	0.149	50.3
Ir	100	0.149	50.3
Ru	50	0.148	50.0
Ru	100	0.148	50.0
Au	50	0.142	48.0
Au	100	0.134	45.2
Fe	2000	0.137	46.2
Fe	5000	0.127	42.9
Ni	2000	0.148	50.0
Ni	5000	0.148	50.0

<sup>a</sup> Todas las lecturas fueron comparadas con los preliminares, y la absorbencia-neta tomada ( x 2 expansión de escala ).

TABLA IX

Determinación de platino en un concentrado de metal precioso<sup>a</sup>.

Peso de la muestra ( g )	Mg platino encontrado	% de Platino	Desviación de la medida.
0.1950	2478	1.27	+ 0.2
0.2210	2811	1.27	+ 0.02
0.2208	2591	1.17	- 0.08
0.2349	2928	1.25	0.00
0.2089	2638	1.26	+ 0.01
0.2436	3044	1.25	0.00
Valor medio		1.25 <sup>+</sup> - 0.02	
Zachariassen y Beamish		1.21	
Falconbrige Nickel Mines Ltd.		1.36	

## REFERENCIAS.

- 1) R. Lockyer and G. E. Hames, *Analyst*, 84 ( 1959) 385
- 2) A. C. Menzies, *Anal. Chem.*, 32 ( 1960)898.
- 3) A. Strasheim and G. J. Wessels, *Appl. Spectry.*, 17 ( 1963) 65.
- 4) V. L. Ginzburg, D.M. Livshits and G. I. Satarina, *Z. Anal. Chem.*, - 214 ( 1965) 140.
- 5) I. Rubeska and J. Stupar, *At. Abs. Newsletter*, 5 ( 1966) 69.
- 6) P. B. Zeeman and J. A. Brink, *Analyst*, 93 ( 1968) 388.
- 7) H. C. Van Rensburg and P. B. Zeeman, *Anal. Chim. Acta*, 43 ( 1968) 173.
- 8) J. C. Van Loon, *Anal. Chem.*, 246 ( 1969) 122.
- 9) M. M. Schnepfe and F. S. Grimaldi, *Talanta*, 16 ( 1959) 591.



- 10) F. E. Beamish, *The Analytical Chemistry of the Noble Metals*, Pergamon-Press, Oxford, 1966.
- 11) T. T. Payne, *Analyst*, 85 (1960) 698.
- 12) J. C. Van Loon, *At. Abs. Newsletter*, 8 (1969).
- 13) R. R. Barefoot and F. E. Beamish, *Anal. Chem.*, 23 (1951) 514.
- 14) J. J. Berzelius, *Svenska Akad. Handl.* 201 (1813).
- 15) R. E. Barnett, *J. Chem. Soc.*, 67 (1895) 513.

CAPITULO IV

## DETERMINACION DE RODIO EN CONCENTRADOS DE CROMITA POR ABSORCION ATOMICA.

### A) GENERALIDADES.

En la determinación de rodio por absorción atómica se encuentran serias interferencias de elementos internos, en particular de los metales nobles. -- Strasheim y Wessels<sup>1</sup> usaron un método de adición para compensar las interferencias, pero el procedimiento no es de aplicación general.

Scarborough<sup>2</sup> encontró que el uranio ( 10 mg/ml) suprimía las interferencias causadas por el Mo, Pd y Ru en la determinación de rodio.

Schnepfe y Grimaldi<sup>3</sup> usaron una mezcla de cadmio y sulfatos de cobre para eliminar las interferencias de elementos internos en la determinación de paladio y platino, y notaron que el sulfato de lantano podría también ayudar en estas determinaciones. Este compuesto era el que mejor reducía las interferencias, y se utilizó para este estudio.

Se proponen dos procedimientos de concentración en los que el rodio, junto con el platino y el paladio, es colectado en un precipitado de telurio formado por reducción de un telurito con cloruro de Sn(II)<sup>(4)</sup>, o en un botón de oro obtenido de un ensaye de fusión y seguido de una copelación (3.5). Después de diluir el precipitado de telurio, el rodio se determina en --

una solución de sulfato de lantano por absorción atómica.

El límite de detección es aproximadamente de 0.07 ppm de rodio en una muestra de cromita de 3 gr.

## B) EXPERIMENTO.

### Reactivos y Aparatos.

Solución de sulfato de lantano.- Disolver 14.66 gr. de óxido de lantano en 2.5 ml. de ácido clorhídrico aproximadamente y añadir 15 ml. de ácido sulfúrico (1:1); evaporar la solución. Disolver el residuo en 125 ml. de ácido clorhídrico y diluir con agua a 500 ml.

2) Soluciones estándar de rodio.- Preparar de la sal de cloruro de amonio una solución valorada que contenga 1 mg. de rodio por mililitro de ácido clorhídrico al 2% V/V. Preparar otras soluciones por dilución por factores de 10 con ácido clorhídrico al 2% V/V.

### Parámetros de los instrumentos.

Se utilizó un aparato Perkin Elmer modelo 303 con las siguientes condiciones de operación:

Longitud de onda.	343.5 nm
Abertura.	0.3 mm.
Corriente del cátodo.	20 mA
Ajuste del flujo de acetileno.	6
Ajuste del paso de Aire.	6.8

Flama.	Oxidante.
Quemador.	Cabeza estándar.
Aspirador.	Ajuste para la compresión óptima.

Después de seguir alguno de los métodos de concentración mencionados, se añaden al residuo 2 ml. de solución de sulfato de lantano y se calienta brevemente en baño de vapor; transferir la solución a un matraz volumétrico y ajustar al volumen con agua. Determinar el rodio en todas las soluciones por absorción atómica.

### C) RESULTADOS Y DISCUSION.

El problema principal en la determinación de rodio por absorción atómica es la interferencia positiva del oro y las interferencias negativas de otros metales nobles. De estos, el rutenio es la interferencia más seria; por ejemplo, 100 ppm. de rutenio disminuyen la absorbencia de 25 ppm. de rodio en 40%. Como se vió el sulfato de lantano es el que mejor elimina las interferencias.

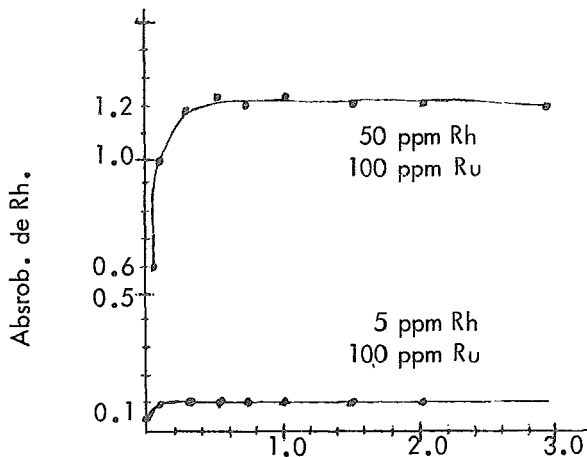


Fig. 13.- Efecto de la concentración de lantano en la absorbencia de 5 y 50 ppm. de rodio en soluciones que contienen 100 ppm de rutenio.

La concentración óptima de 1% P/V de lantano fué establecida como solución estándar para alguna de las dos muestras, 5 ó 50 ppm de rodio, 100 ppm de rutenio, y de 0 a 3% P/V de lantano, fig. 13.

Con una concentración de lantano al 1% P/V la absorbancia de rodio disminuye regularmente con incrementar la concentración de ácido clorhídrico. Para 5 y 50 ppm de rodio las cantidades disminuyen al 10% cuando la concentración de ácido clorhídrico varía de 5 a 40% V/V.

En la determinación de 5 a 50 ppm de rodio el método adoptado tolera separadamente (un error de 2%) 100 ppm de cada uno de los siguientes elementos: Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pd, Te, Ti, V, Y, y Zn, 500 ppm de Au, 200 ppm de Ir, 200 ppm de Pd y 20 ppm de Ag, el máximo ensayado.

La determinación de rodio en 5 ppm no es afectada por 200 ppm de Os ó Ru ó 150 ppm de Pt. En la determinación de 50 ppm de rodio se pueden tolerar separadamente 175 ppm de Os, 150 ppm de Pt y 100 ppm de Ru.

No se encontraron interferencias en la determinación de 5 ó 50 ppm de rodio en mezclas de soluciones que contienen 100 ppm de cada uno de Ir, Os, Pd, Ru, Pt y 20 ppm de Ag. Mayores cantidades de estos metales pueden ser toleradas aumentando la concentración de sulfato de lantano.

#### Curva Estándar.

La curva estándar referida a la red de absorbencia para una concentración de rodio a 343.5 nm es lineal ascendente para una concentración de 50 ppm de rodio, el máximo aprobado.

La región de concentración arriba de 2 ppm de rodio fué examinada detalladamente; no se encontró desviación en la linealidad.

La sensibilidad es de 0.17 mg. de rodio por mililitro para una absorbancia neta de 1%. Si bien el rodio puede ser detectado a una concentración de 0.07 ppm, el límite más bajo de detección para un error que no exceda en 15% es 0.04 ppm en solución ó 0.07 ppm en una muestra de 3 gramos.

#### R E F E R E N C I A S .

- 1) A. Strasheim y G. J. Wessels, *Appl. Spectr.*, 1963, 17, 65.
- 2) J.M. Scarborough, *Anal. Chem.*, 1969, 41,250.
- 3) M.M. Schnepfe y F.S. Grimaldi, *Talanta*, 1969, 16, 591.
- 4) *Idem*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 600-D, 1968, D-120.
- 5) J. Haffty y L.B. Riley, *Talanta*, 1968, 15, 111.

CAPITULO 3



## DETERMINACION DE IRIDIO EN ROCAS MACIZAS POR ABSORCION ATOMICA.

### A) GENERALIDADES.

El iridio se determina por absorción atómica después de concentrarlo por ensaye de fusión en un botón de oro. Las interferencias son eliminadas y la sensibilidad del iridio es aumentada por las soluciones "buffer" (soluciones reguladoras) con una mezcla de sulfatos de cobre y sodio. Cantidades substanciales de Ag, Al, Au, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hf, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Te, Ti, V, Y, Zn y metales del grupo del platino pueden ser toleradas en la determinación por absorción atómica. La sensibilidad y límites de detección son respectivamente 3.2 y 0.25 ppm de iridio.

Un gran avance en la determinación de iridio por absorción atómica fué hecho por Van Loon<sup>1</sup> quien encontró que en presencia de un mínimo de 500 ppm de cobre y 1000 ppm de Na en solución disminuían las interferencias de bases y metales nobles.

El procedimiento para esta determinación está basado en la preconcentración de iridio en un botón de oro resultante de un ensaye de fusión y copelación. Se aplica directamente a rocas macizas mineralizadas conteniendo un mínimo de 2.5 ppm de iridio.

Para disminuir las interferencias y aumentar la sensibilidad las medidas de la absorción atómica son hechas en soluciones reguladas con sulfa--



tos de sodio y cobre y con concentraciones de cobre y sodio mantenidas a aproximadamente 0.7% y 0.3% respectivamente. El límite de detección (dos veces la desviación estándar) es 0.25 ppm de iridio y la sensibilidad 3.2 ppm de iridio para 1% de absorción.

El ensaye de fusión, generalmente no es el procedimiento recomendado para la concentración del iridio. Por ejemplo, Beamish<sup>2</sup> cita pérdidas hasta de 5% en la copelación con plata como colector, y severas pérdidas a escorias básicas o de subsilicatos. Observaron que casi no había pérdidas para rocas macizas cuando se usaba suficiente oro como colector y clasificaciones de escorias de monosilicato a bisilicato en composición.

## B) EXPERIMENTO.

Reactivos y Aparatos.

Alambre de oro.- Para ensaye de fusión, 99.999% de pureza.

Solución de sulfato de cobre.- 7% P/V de cobre.- Disolver 27.5gr de sulfato de cobre pentahidratado en agua y diluir a 100 ml.

Mezcla de solución de cobre-sodio.- Disolver 13.75 gr. de sulfato de cobre y 4.64 gr. de sulfato de sodio en 50 ml. de ácido clorhídrico y completar a 100 ml. con agua.

Soluciones estándar de iridio.- Prepare del hexacloroiridato de amonio una solución concentrada conteniendo 1.000 mg. de iridio por mililitro en ácido clorhídrico al 2% V/V. Prepare otras soluciones por dilución con ácido clorhídrico al 2% V/V.

Estándares sintéticos.- Fueron preparados dos, usando U.S.G.S.- dunita DTS-1 como base. Análisis citados por Flamagan<sup>3</sup> lo presentan conteniendo cantidades insignificantes de metales del grupo del platino. El primer estándar fué hecho para contener 10 ppm de iridio y 10 ppm de rodio, y la segunda 10 ppm para cada uno de los siguientes: Ir, Os, Pd, Pt, Rh y Ru.

El contenido de iridio fué verificado por análisis de activación y los contenidos de Pt, Pd y Rh por el procedimiento de ensaye de fusión-absorción atómica<sup>4.5</sup>.

El osmio y el rutenio no fueron indagados para muestras pesadas, de dunita más fina que 200 mallas, en caserolas de porcelana; añadir agua para formar una pasta. Añadir las cantidades requeridas de las soluciones estándar de los metales del grupo del platino y mezclar. Evaporar la solución en un baño de vapor agitando las pastas frecuentemente. Secar los residuos en una estufa a 110° y enseguida calentar en la mufla a 450° por espacio de 30 minutos aproximadamente. Moler las muestras en un molino de cerámica con bolas de alúmina por tres horas.

Mezclar y embotellar.

#### PARA METROS DE LOS INSTRUMENTOS Y SUS ACCESORIOS.

Un intensitron Perkin Elmer de tubo de cátodo vacío con un instrumento Perkin Elmer Modelo 303.

Las condiciones eran las siguientes:

Longitud de onda	263.97 nm
Abertura	0.3 mm
Corriente del cátodo	30 mA
Combustible, presión de acetileno	69KN/m <sup>2</sup> ( 10 psi)
Ajuste del flujo	8.5
Oxidante, presión de aire.	190KN/m <sup>2</sup> ( 28 psi)
Ajuste del medidor de corriente	7.5
Flama	Oxidante
Quemador	Cabeza estándar
Aspirador	Ajustado para la compresión de aproximadamente 3 ml/min.

### C) PROCEDIMIENTO.

Se sigue para la separación el ensaye de fusión y copelación -- descrito por Bugbee<sup>6</sup>.

Después de separar de las interferencias por el ensaye de fusión, se toma una alícuota de 5 ml. y se traspara a un matraz volumétrico de 10 mililitros. Añadir 1 ml. de ácido clorhídrico (1:1) y 1 ml. de solución de sulfato de cobre. Ajustar al volumen con agua y mezclar. Preparar estándares de iridio y uno sin iridio, cada uno de ellos conteniendo 1 ml. de mezcla de solución Na-Cu en un volumen de 5 ml. Determinar el iridio en todas las soluciones por absorción atómica.

## D) RESULTADOS.

### Soluciones Reguladoras.

La interferencia del sulfato en el procedimiento de Van Loon's se explicó en la introducción. Por ejemplo la absorbencia de 200 ppm de iridio que también contiene 500 ppm de cobre y 1000 ppm de Na como cloruros - aumenta aproximadamente 10 y 40% en presencia de 10 y 100 ppm de sulfato - respectivamente. En la misma forma, cuando los sulfatos de sodio y cobre son - sustituidos, manteniendo las mismas concentraciones de los metales, la absor- bencia de 200 ppm de iridio aumenta aproximadamente 200%.

El potencial de varios sulfatos para reducir al mínimo la inter- ferencia de otros metales nobles fué determinada en soluciones prueba contien- do 200 ppm de iridio y de 100 a 500 ppm de cada uno de los varios metales - nobles. De las muchas sales probadas, los sulfatos de Cu, Na y Cd individual- mente o juntos en mezclas binarias y ternarias todos presentaron excelente re- ducción de interferencia. Mientras una dada sal o mezcla de sal podría resul- tar superior en la reducción de interferencia de un metal noble específico, me- jores resultados se obtuvieron con una mezcla de siete partes de cobre y tres - partes de Na en una concentración total de metal de 1000 ppm. Estas condi- ciones fueron adoptadas.

La mayor eficacia de la mezcla Na-Cu 7:3 sobre aquél de Na - ó Cu o solos en vencer la interferencia depresiva de 300 ppm de rodio en 200 - ppm de iridio, es ilustrada en la figura 14.

La figura 15 muestra que una concentración de 500 ppm de ro--

dio produce un 5% de error relativo en la determinación de 200 ppm de iridio.

La magnitud de este error es independiente del radio de carga de Cu a Na en el rango 1.5-4.

#### Efecto de la concentración del ácido clorhídrico.

La absorbencia de iridio disminuye aproximadamente 4% para cada 10% de incremento de volumen de concentración de ácido clorhídrico. Una concentración de ácido clorhídrico de 10% V/V fué adoptada.

#### Tolerancia para otros elementos .

En la determinación por absorción atómica de 20 a 200 ppm de iridio, el sistema Cu-Na tolera separadamente (error menor que 2%) 1000 ppm de cada uno de los siguientes elementos: Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, V, y o Zn, 500 ppm de Au, Pd, Pt, Os, Ru, y 20 ppm. de Ag, la máxima cantidad comprobada de cada elemento.

El rodio deberá ser restringido a 300 ppm. A un nivel de 20 ppm de iridio, 1000 ppm. de Te y 1000 ppm. de Ti no interfirieron, pero solamente la mitad de estas concentraciones pueden ser tolerada para 200 ppm. de iridio.

No se observaron interferencias en la determinación de 20 a 200 ppm. de iridio en soluciones que también contienen mezclas de 200 ppm. por cada uno de Au, Pd, Pt, Os, Rh y Ru.

#### Curva Estándar.

Una gráfica de absorbencia neta contra concentración de iridio a 264 nm. produce una línea curva hacia arriba a una concentración de 200 ppm. de-

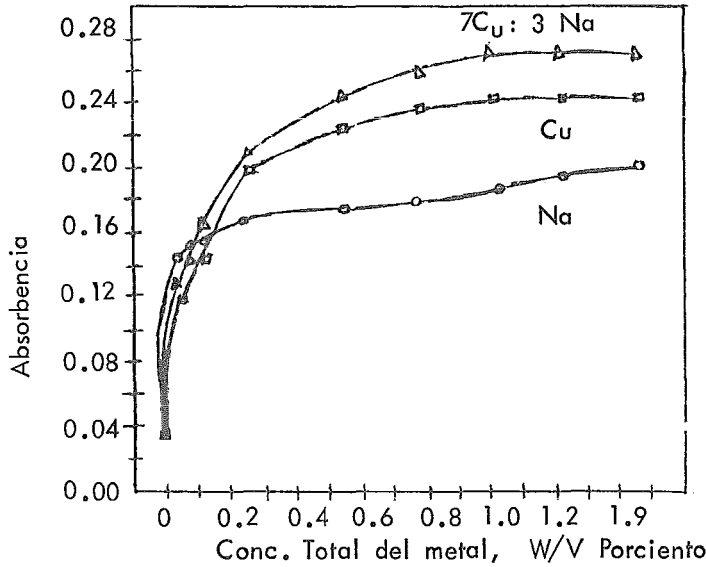


Fig. 14.- Efecto de la concentración de varios sulfatos en la absor**u**bencia de 200 ppm de iridio en presencia de 300 ppm de rodio en ácido clorhídrico al 10% V/V.

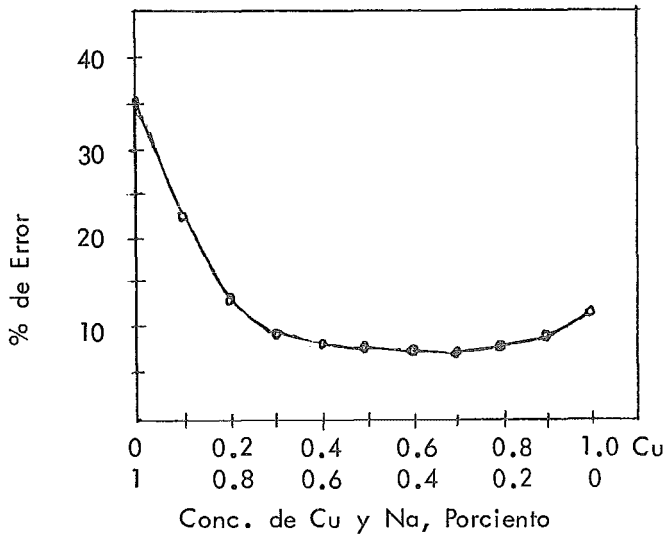


Fig. 15.- Errores en la absorción de 200 ppm de iridio causados

por 500 ppm de rodio, como una función de la velocidad del Na-Cu.

iridio, el máximo comprobado.

La sensibilidad es 3.2 ppm. de iridio para una absorbencia neta de 1%. El límite de detección (al doble la desviación estándar) es 0.25 ppm.

#### El ensaye a la flama.

Con 20 gr. de muestra de cada uno de los estándares de iridio-dunita preparados, un mínimo de 95% de iridio fué colectado cuando 30 mg. o más de oro eran usados como recolector en la copelación. Con 10 mg. de oro, iridio se recupera en promedio solamente un 87%. Se adoptaron 50 mg. de un botón de oro para el método recomendado. También se observó que un simple ensaye de fusión era suficiente para la recuperación cuantitativa de iridio, Pd, Pt y Rh. con escorias variando en composición de monosilicado a bilisicato.

En la separación del botón de oro con agua regia, iridio era in invariable y completamente insoluble lo mismo que el oro, Pd y Pt eran -- completamente solubles. La suerte del rodio dependía de la cantidad de oro usa do. Con 50 mg. de oro aproximadamente 91% del rodio se disolvía; con 30 -- mg. de oro 73% de rodio era soluble, y con 10 mg. de oro solamente 40% de rodio se disolvía.

#### Prueba del procedimiento total.

Quince estándares de dunita conteniendo 10 ppm. por cada uno - de Ir y Rh y quince conteniendo 10 ppm. por cada uno de todos los metales - del grupo del platino fueron tomados a través del procedimiento total.

En cuanto a los resultados obtenidos en cada serie no difiere



ron significativamente.

El promedio recuperado de iridio era 98.2% con una desviación estándar de 2.1%, asumiendo el contenido de iridio de las muestras a ser exactamente 10 ppm.

Para excluir la posibilidad de que los otros metales del grupo - del Pt fueran recolectados necesariamente con el iridio durante el ensaye a la flama, cuatro muestras de 20 gr. de dunita conteniendo 10 ppm de iridio sólo, fueron también procesadas. Diferencias no significativas fueron encontradas en la recuperación del iridio de éstas y de las muestras previas.

#### R E F E R E N C I A S .

- 1) J. C. Van Loon, *At. Absorption Newsletter*, 1969, 8, 6.
- 2) F.E. Beamish, *The Analytical Chemistry of The Noble Metals*, Pergamon, - Oxford, 1966.
- 3) F. J. Flanagan, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, 33, 81.
- 4) M.M. Schnepfe and F. S. Grimaldi. *Talanta*, 1969, 16, 591.
- 5) *Idem*, *Ibid.*, 1969, 16, 1461.
- 6) E. E. Bugbee, *A. Textbook of Fire Assaying*, 3er. Ed., Wiley, New - - York, 1940.

CAPITULO VI

## DETERMINACION DE PALADIO POR ABSORCION ATOMICA.

### A) EXPERIMENTO .

#### Aparatos :

Un espectrofotómetro de absorción atómica Techtron A/A' equipado con una lámpara de alta intensidad de cátodo vacío para paladio, un atomizador variable, y con un fotomultiplicador u<sup>v</sup>- sensitive HTV R106, fué acoplado a un registrador Hitachi-Perkin Elmer, modelo 165. La lámpara y el detector eran de onda cuadrada modulada a 285 Hz.

Para medir la emisión, se colocó un espejo esférico de aluminio enfrente de la entrada de la abertura del monocromador detrás de la flama.

La radiación de la flama fué enfocada con un condensador de cristal de cuarzo detrás de la entrada de la ranura del monocromador y marcado a 285 Hz con un marcador mecánico colocado entre la flama y la ranura -- del monocromador, para igualar la corriente alterna (a.c.) amplificando la frecuencia.

La fuente y el monocromador junto con sus accesorios entre los que estaban: una lámpara primaria con una corriente de 8 mA, un impulsador de corriente de 400 mA, una ranura de un ancho de 50 mm y una banda de un ancho de 0.17 nm, eran usados para medidas de absorción atómica.

### Quemadores y Flamas.

Quemadores con una abertura de Techtron AB-51 y AB-50 fueron usados para flamas de aire-acetileno y aire-hidrógeno, y flamas de óxido nítrico-hidrógeno y óxido nítrico-acetileno, respectivamente, en medidas de espectroscopía de absorción atómica.

Donde no se mencione otro caso, las medidas fueron tomadas inmediatamente arriba de la zona primaria de reacción. La proporción de la solución fue 4.8 ml. para proveer la flama de óxido nítrico.

### Reactivos.

Paladio metálico, grado analítico.

Unas 1000 ppm. de Pd en solución fueron preparadas por disolución de 0.5 gr. de metal en la mínima cantidad de agua regia, evaporando casi a sequedad, disolviendo el residuo en ácido clorhídrico (1 + 5) y diluyendo a 500 ml. con doble agua destilada.

Más soluciones estándar fueron hechas como se requería, por dilución apropiada del stock, tal que contuviera 1.5% de ácido clorhídrico.

Soluciones conteniendo menos que 5 ppm. de Pd deberían ser preparadas poco tiempo antes de usarlas a causa de la marcada absorción del metal en la superficie de los frascos.

La amonio pirrolidina ditiocarbamato (APDC) fue sintetizada por el método de Malissa y Schoeffmann. Soluciones acuosas de APDC (5%) para uso en extracciones de metil isobutil cetona (MIBK) fue siempre frescamente preparada.

Todas las otras soluciones fueron preparadas de reactivos analíticos químicamente clasificados.

## B) PROCEDIMIENTO.

Las curvas analíticas de trabajo fueron obtenidas por rociado de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 y 1000 ppm. soluciones de Pd en la flama deseada. Para el rango de concentración de 0.05-1.0 ppm., aumento completo y expansión de escala de (5X) fueron usados.

Para la extracción de APDC-MIBK, unos 2-1 alejando el embudo, fueron cubiertos con una emulsión de PTFE y recocidos en un horno a 450°C para obtener una película protectora homogénea. El procedimiento de extracción fué llevado como sigue: 1000 ml. de soluciones de Pd conteniendo de 0.005-1.0 ppm. de Pd en una solución media regulada (pH 2.8) fué preparada directamente en la separación del embudo. Después de la adición de 5 ml. de solución de APDC al 5%, la chelita de paladio fué extraída con APDC agitando por tres minutos con 35 ml. de MIBK (18 ml. de MIBK es disuelta). La fase inferior (acuosa) fué descartada y la fase orgánica fué transferida a un frasco volumétrico de 25 ml. con MIBK y rociado directamente en la flama. La velocidad de flujo del combustible fué reducida hasta que se obtuvo una flama inclinada. Las curvas analíticas de trabajo fueron llevadas al papel como señal de fluorescencia (absorción) relativa contra concentración tomando en cuenta la escala de expansión de (5x).

## Estudio de la absorción atómica.

### Sensitividad y líneas analíticas.

Ambas flamas, la de aire sostenida con acetileno y la de óxido nitroso sostenida con hidrógeno fueron probadas, exactamente bajo las mismas condiciones experimentales, con respecto a la sensitividad de la determinación del paladio. La tabla X presenta flamas pobres que proporcionan una sensitividad más alta que la de algunos combustibles ricos, y la sensitividad más alta es obtenida en una flama de aire-acetileno, mientras la sensitividad sostenida en la flama de óxido nitroso es sorprendentemente pequeña. Este interesante factor es muy difícil de explicar, para interferencias de ionización son sin importancia debido al alto potencial de ionización del paladio (8.33 eV). Es de interés hacer notar que también para cobre ambas flamas mantenidas de óxido nitroso proporcionan un significativo límite de detección más pobre que la flama de aire-acetileno.

En la tabla XI las siete más sensitivas líneas analíticas son en listadas en ambas flamas de aire sostenido. Con una alta intensidad de la lámpara de cátodo hueco, la línea de 244.78 nm. prevee algún límite de detección más bajo que la línea usada más a menudo 247.64 nm., debido a la supresión de la línea iónica cercana a 244.62 nm.

TABLA X

Sensitividad de la determinación de Pd por a.a.s. en varias --  
flamas en la línea de 244.79 nm<sup>a</sup>.

Flama	Absorbencia
	Pd ( 50 ppm. )
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -aire	0.465
H <sub>2</sub> -aire	0.250
H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	0.145
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> O	0.105

Trabajo condiciones óptimas para cada flama en un quemador de 5 cm AB-50; so-  
lución que alcanza una velocidad de 3.0 ml/min.

TABLA XI

Límites de detección para líneas de Pd analítico por a.a.s.

Línea	Nivel más bajo de energía.	Límite de Detección <sup>a</sup> .	
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -aire ( flama )	H <sub>2</sub> -aire ( flama )
244.79	0	0.03	0.15
247.64	0	0.04	0.25
276.31	0	0.15	0.60
340.46	0.814	0.15	0.80
324.27	0.814	0.25	1.5
363.47	0.814	0.25	1.8
360.96	0.961	0.50	3.0

<sup>a</sup> Señal : sonido = 2:1.

Las líneas originadas de estados metaestables también proveen - relativamente bajos límites de detección que indica una gran población de estos estados.

Este factor es más claro en fluorescencia atómica.

### C) INTERFERENCIAS.

En contraste a algunos reportes, varias interferencias químicas - significativas fueron observadas en la determinación de Pd en una flama calmada de aire hidrógeno, ejemplo del Al, Ni, Co, Fe, Au, HF y  $H_2SO_4$ , etc., aún cuando la concentración de ácidos en las soluciones investigadas era semejante.

La tabla XII presenta o muestra que ahí todavía restan algunas interferencias en la flama más caliente de aire-acetileno. El efecto del níquel - en el Pd fué investigado con todo detalle en las cuatro flamas y en varias posi\_ ciones en las mismas. Los resultados obtenidos en flamas de aire-hidrógeno y aire -acetileno son resumidas en las figuras 16 y 17.

TABLA XII. Interferencias químicas de ácidos inorgánicos y de 50 cantidades recogidas de otros elementos en la absorción atómica de Pd en - flama de aire-acetileno<sup>a</sup>.



Especies que interfieren.	Absorbencia Pd (50 ppm).	Pd (50 ppm) -LaCl <sub>3</sub> (0.5%)	Pd (50 ppm) -EDTA (0.01M)	Diferencia (%) contra Pd (50 ppm.)
Ninguno	0.462	0.468	0.468	-
Al <sup>3</sup>	0.427	0.468	0.460	-9 <sup>b</sup>
Co <sup>2</sup>	0.410	0.468	0.462	-11
Ni <sup>2</sup>	0.370	0.465	0.465	-20
HF (0.01M)	0.048	0.460	0.465	-89

<sup>a</sup> En un quemador de 5 cm. AB-50 y para la línea 244.79

<sup>b</sup> Errores mayores de 5% son considerados como una interferencia.

Estos resultados indican que la interferencia del Ni es más pronunciada en una flama rica en combustible y depende fuertemente de la altura de la flama.

A mayor altura de la flama, mayor señal de absorción y más pequeño es el efecto del níquel.

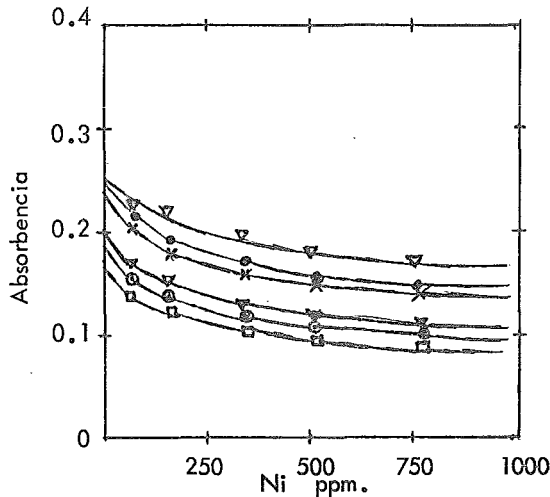


Fig. 16.- Efecto del níquel en la absorbancia del paladio en una flama de aire hidrógeno. Flama de pobre combustible, altura de la medición 3 mm (X), 8 mm (O), y 15 mm (∇); flama de rico combustible, altura de la medición 3 mm (□), 8 mm (⊙), y 15 mm (▽) arriba de la parte superior del quemador. Un quemador AB-50 (una ranura de 5-cm), paladio 50 ppm., 244.79 nm.

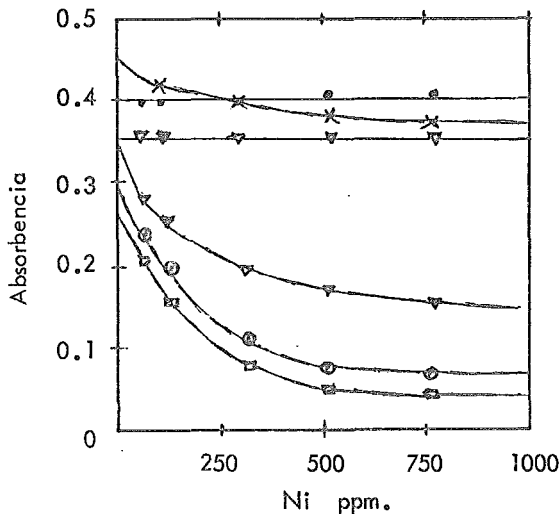


Fig. 17.- Efecto del níquel en la absorción del paladio en una flama de aire acetileno. Flama de pobre combustible, altura de la medición 3 mm (X), 8 mm (⊙), y 15 mm (∇); flama de rico combustible, altura de la medición 3 mm (□), 8 mm (⊙), y 15 mm (▽) arriba de la parte superior del quemador. Quemador AB-50, paladio 50 ppm., 244.79 nm.

CAPITULO VII

## DETERMINACION DE RUTENIO POR ABSORCION ATOMICA.

### A) GENERALIDADES.

En la determinación de rutenio por absorción atómica hay poca información, pero esta se debería aprovechar ya que ofrece una técnica más simple que los métodos comunes. Allan<sup>1</sup> publicó una técnica de detección para el rutenio, con otros veintisiete elementos; Scarborough<sup>2</sup> ha dado recientemente detalles de la determinación de productos de fisión del rutenio en aleaciones de uranio. En el trabajo descrito aquí se encontró que la conducta del rutenio en la absorción atómica era tan compleja como su solución química.

Todos los cuarenta iones examinados interfirieron; la flama de óxido nitroso-acetileno dió pequeñas mejoras en cuanto a interferencias y generalmente proveyendo sensibilidades más bajas. La concentración del óxido y el estado de oxidación también afectaron los resultados. Se hicieron intentos para tener correlación del estado de oxidación con la absorción atómica, por medición del espectro molecular en solución concurrente con la absorción atómica. Aún la correlación positiva no ha sido posible, debido a la complejidad del espectro molecular.

Mientras la volatibilidad del tetróxido de rutenio permite una simple y efectiva separación del rutenio de sus mezclas complejas, la separación es a veces consumida, y un aprovechamiento más directo podría ser venta

joso. Scarborough<sup>3</sup> encontró que los efectos de interelementos como el rodio, - paladio y molibdeno en la absorción atómica del rutenio eran eliminados por la presencia de exceso de uranio en las muestras.

Además del uranio, se estudiaron las siguientes especies para la supresión de interferencias: exceso de lantano y estroncio<sup>7.5</sup>, que son efectivos para óxidos de metales alcalinos (tierras de metales alcalinos), y el cloruro de hidróxilamina, el agente de reducción en el procedimiento de destilación. Los efectos del ácido perclórico, del sulfito de sodio y del nitrato de sodio también fueron examinados porque del acrecentamiento depende la absorción del rutenio.

De estos solamente el uranio eliminó interferencias, con la excepción de ese producido por titanio.

Aquí se describen los dos procedimientos que fueron adoptados:- (a) el uso de exceso de uranio cuando el titanio está ausente; y (b) destilación del tetróxido de rutenio de la mezcla de ácido sulfúrico y perclórico en una solución de ácido clorhídrico-cloruro de hidroxilamina.

## B) EXPERIMENTO.

### Aparatos:

Se usó un espectrofotómetro de absorción atómica Techtron AA-4 con un registrador digital y graficador. Se usó una lámpara de cátodo hueco - protegida por un enfriado desmontable como fuente de resonancia.

El cátodo fué hecho sinterizando rutenio q.p. espolvoreado en un electrodo de grafito. Las condiciones óptimas de operación son dadas en la-

tabla XIII.

TABLA XIII.

Condiciones óptimas de operación de la fuente de resonancia y del espectrofotómetro de absorción atómica.

Gas de relleno para la lámpara	Neón (5-6 mm Hg).
Corriente	30 mA (285 Hz).
Línea espectral	349.89 nm.
Ancho de hendidura	50 $\mu$ m (bandpass, 0.17 nm).
Flama	Reducida.
Quemador	Techtron AB-41, 10 cm.

Para diagramas esquemáticos, especificaciones y procedimientos de operación en aparatos de destilación consultar las referencias.<sup>7,8</sup>

#### Reactivos.

Todos los reactivos usados eran de calidad espectrográfica; se usó de principio a fin agua destilada desmineralizada.

La solución concentrada de rutenio fué preparada del tricloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) por disolución en ácido clorhídrico 3M.

La solución fué estandarizada por un método similar al que usaron Bank y O'Laughlin<sup>7</sup>, alícuotas evaporadas a sequedad, reducidas en hidrógeno a 600° y pesadas como metal.

El análisis se hace por triplicado ajustado de acuerdo a 10  $\mu$ g en una masa de 10 mg.

tabla XIII.

TABLA XIII.

Condiciones óptimas de operación de la fuente de resonancia y del espectrofotómetro de absorción atómica.

Gas de relleno para la lámpara	Neón (5-6 mm Hg).
Corriente	30 mA (285 Hz).
Línea espectral	349.89 nm.
Ancho de hendidura	50 $\mu$ m (bandpass, 0.17 nm).
Flama	Reducida.
Quemador	Techtron AB-41, 10 cm.

Para diagramas esquemáticos, especificaciones y procedimientos de operación en aparatos de destilación consultar las referencias.<sup>7,8</sup>

#### Reactivos.

Todos los reactivos usados eran de calidad espectrográfica; se usó de principio a fin agua destilada desmineralizada.

La solución concentrada de rutenio fué preparada del tricloruro de rutenio hidratado ( $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) por disolución en ácido clorhídrico 3M.

La solución fué estandarizada por un método similar al que usaron Bank y O'Laughlin<sup>7</sup>, alícuotas evaporadas a sequedad, reducidas en hidrógeno a 600° y pesadas como metal.

El análisis se hace por triplicado ajustado de acuerdo a 10  $\mu$ . g en una masa de 10 mg.

La solución concentrada fué diluída como se requería. Los resultados para soluciones diluídas hechas de soluciones preparadas un día antes eran muy variables, pero se obtuvieron resultados consistentes después que la solución había estado almacenada por dos días o más. Las soluciones diluídas se prepararon inmediatamente antes de usarse.

Un volumen de 20% (peso/vol.) de solución de uranio fué preparada por disolución de 42 gr. de nitrato de uranio hexahidratado en 100 ml de agua.

### C) PROCEDIMIENTO.

Medición directa cuando el titanio está ausente.- Preparar soluciones estándar y muestra de rutenio en el rango de concentración de 0 - 100  $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ , y añadir la solución de uranio para dar 4% (peso/volumen) en la solución final.

Comparar las absorbencias de los estándares y las muestras bajo las condiciones dadas en la tabla XIV.

Destilación previa del tetróxido de rutenio cuando el titanio está presente.- A la muestra (conteniendo 0-3.5 mg. de rutenio) dentro del frasco de destilación, añadir 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado y 2 ml. de ácido perclórico concentrado. Colocar 15 ml. de cloruro de hidroxilamina al 10% (peso/vol.) en una solución de ácido clorhídrico 3M (solución admitida) en el frasco receptor, refrescar en hielo, y conectar el gas de arrastre al frasco de destilación. Regule el flujo de gas acerca de dos burbujas por segun



do. Calentar el frasco y el contenido lentamente a ebullición y continuar el calentamiento por treinta minutos.

Durante este período se forma el tetróxido de rutenio y destilar en la solución de recibimiento. Calentar el destilado hasta que cambie el color de café a un color café más bajo, y ajustar el volumen a 25 ml. con la solución recibidora.

Preparar patrones similares y medir las absorbancias. Estos estándares son estables por un mes.

#### D) CALIBRACION Y SENSITIVIDAD.

Los procedimientos fueron verificados en el rango de concentración de 0 - 140  $\mu$ g de rutenio por mililitro.

Las curvas de calibración dadas en la figura 18 se obtuvieron para rutenio en presencia de 4% de uranio (como nitrato) ó cloruro de hidroxilamina en ácido clorhídrico 3M, ó ácido clorhídrico 3M. La curva final fué incluida para propósitos de comparación al mostrarse que ambas soluciones de uranio y la de cloruro de hidroxilamina, mejoraron la absorción atómica del rutenio.

Las sensibilidades para los tres tipos de solución fueron 0.88, 1.0 y 1.4, todos expresados como  $\mu$ g $\cdot$ ml $^{-1}$  para 1% de absorbencia.

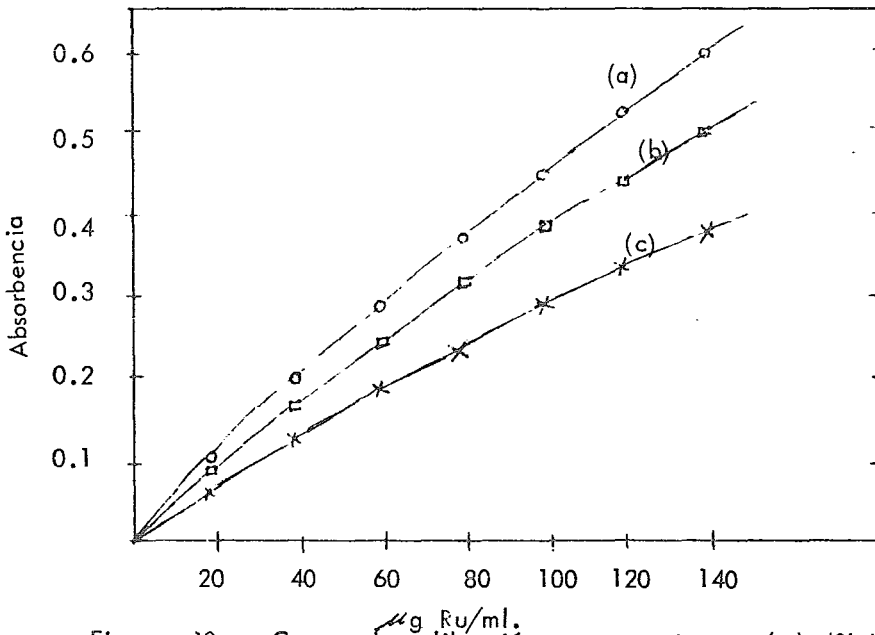


Figura 18.- Curvas de calibración para rutenio con (a) 4% U; (b) -- 10%  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  en  $\text{HCl}$  3 M; (c)  $\text{HCl}$  3m.

## E) RESULTADOS Y DISCUSION.

### Interferencias :

Cuarenta iones fueron examinados para sus efectos en la absorción atómica de los estándares de rutenio conteniendo  $60 \mu\text{g}$  de rutenio  $\text{ml}^{-1}$ , en ambas flamas aire-acetileno y óxido nitroso-acetileno. Los aniones fueron añadidos como sales de sodio y potasio, y los cationes como cloruros, nitratos o sulfatos. Estos efectos se presentan en las tablas XIV y XV.

TABLA XIV

Absorbencia de rutenio en presencia de varios aniones

(60  $\mu$ g de rutenio por ml; 200  $\mu$ g de anión por ml)

Sal añadida	Aire-acetileno		Oxido nitroso-acetileno	
	RuCl <sub>3</sub> en agua	RuCl <sub>3</sub> en HCl 3M	RuCl <sub>3</sub> en agua	RuCl <sub>3</sub> en HCl 3M
Ninguno	0.140	0.179	0.061	0.067
NaCl	0.135	0.179	0.064	0.079
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.208	0.228	0.081	0.094
NaNO <sub>3</sub>	0.204 <sup>a</sup>	0.241 <sup>a</sup>	0.088	0.088
NaNO <sub>2</sub>	0.206	0.217	0.081	0.086
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.164	0.186	0.059	0.062
NaBrO <sub>3</sub>	0.007	0.048	0.005	0.033
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.075	0.155	0.054	0.061
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.053	0.166	0.034	0.058
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0.212	0.250	0.095	0.086
Citrato de Na	0.001	0.009	0.016	0.017
Tartrato de Na	0.001	0.015	0.025	0.025
Oxalato de Na	0.001	0.108	0.019	0.038
NaF	0.093	0.221	0.049	0.059
KBr	0.078	0.108	0.038	0.038
KI	0.049	0.072	0.035	0.028
KSbO <sub>2</sub>	0.120	0.239	0.051	0.069
KCl <sub>4</sub>	0.200	0.230	0.085	0.090

<sup>a</sup> El ácido nítrico al nivel de 200  $\mu$ g por ml no tenía efecto virtual en la absorbencia del rutenio.

TABLA XV

Absorbencia del rutenio en presencia de varios cationes.

( 60  $\mu$  g de rutenio por ml; 200  $\mu$  g de catión por ml)

Sal añadida	Aire-acetileno		Ocido nitroso-acetileno	
	RuCl <sub>3</sub> en	RuCl <sub>3</sub> en	RuCl <sub>3</sub> en	RuCl <sub>3</sub> en
	Agua	HCl 3M	Agua	HCl 3M
Ninguno	0.140	0.179	0.061	0.067
LiNO <sub>3</sub>	0.185	0.234	0.071	0.093
NaCl	0.140	0.179	0.061	0.067
KCl	0.139	0.195	0.055	0.072
RbCl	0.157	0.214	0.055	0.064
CsCl	0.161	0.218	0.057	0.068
MgSO <sub>4</sub>	0.161	0.165	0.073	0.080
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.166	0.242	0.060	0.092
BaCl <sub>2</sub>	0.161	0.222	0.064	0.083
CoCl <sub>2</sub>	0.140	0.185	0.050	0.065
MnCl <sub>2</sub>	0.164	0.216	0.057	0.081
NiCl <sub>2</sub>	0.091	0.146	0.040	0.047
Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.092	0.135	0.053	0.056
FeSO <sub>4</sub>	0.052	0.058	0.038	0.046
CuSO <sub>4</sub>	0.047	0.111	0.074	0.072
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.190	0.234	0.068	0.063
UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.190	0.205	-	-
AlCl <sub>3</sub>	0.034	0.055	0.053	0.048
SnCl <sub>2</sub>	0.058	0.170	0.044	0.066
HgCl <sub>2</sub>	0.002	0.022	0.022	0.029
EDTA <sup>a</sup>	0.016	0.016	0.044	0.048
LaCl <sub>3</sub>	-	0.180	-	-
TiCl <sub>3</sub> /sol. de HCl	-	0.010	-	-

Todos los iones examinados afectaron la absorbencia del rutenio en ambas flamas. Sin embargo, con excepción de EDTA, se observaron interferencias no espectrales a una longitud de onda de 349.89 nm.

Presumiblemente mitades orgánicas de EDTA producidas en la flama causaron su interferencia.

Banks y O'Laughlin<sup>7</sup> observaron que el rutenio (III) y (IV), es tados comunes de oxidación en solución ácida, forman complejos disociados muy lentamente con muchos aniones. Las presentes observaciones muestran que las interacciones químicas complejas entre el rutenio y ambos aniones y cationes -- también existen en las flamas.

Esas interacciones afectan la población de átomos así como - la subsecuente medida de absorción atómica.

#### EFFECTOS DE ACIDOS FUERTES.

Los efectos de la concentración de ácido clorhídrico o ácido nítrico en la absorbencia de estándares de rutenio ( $60 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ) fueron examinados.

Estos son dados en la tabla XVI.

TABLA XVI

Efectos de ácidos fuertes en la absorción atómica del rutenio ( $60 \mu\text{g/ml}$ )

Molaridad	HCl	HCl más 4% (p/v) de U	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> más 4% (p/v) de U
0	0.140	0.280	0.144	0.288
3	0.180	0.285	0.054	0.280
6	0.128	0.278	0.028	0.285
9	0.080	0.180	0.017	0.175

El incremento en la absorbencia producido por el ácido clorhídrico 3M fué causado posiblemente por el ácido depolimerizado de algunas especies de rutenio.<sup>9</sup> No se observó incremento con ácido nítrico. Esto puede deberse a la oxidación natural del ácido afectando la formación subsecuente de átomos en la flama.

#### INTERFERENCIAS SUPRESORAS.

Los efectos de las posibles interferencias supresoras incluyendo -lantano como cloruro, estroncio como nitrato, cloruro de hidroxilamina, ácido -perclórico y uranio como nitrato fueron examinados. Estos efectos son enumerados en la tabla XVII.

TABLA XVII.

Efectos de interferencias supresoras en la absorción atómica del rutenio.  
(60  $\mu$ g/ml.)

Sal añadida	Interferencia supresora					
	HCl 3M	La (III) <sup>b</sup>	Sr(II) <sup>b</sup>	NH <sub>2</sub> OH HCl <sup>b</sup>	HClO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	U(VI) <sup>c</sup>
Ninguno	0.180	0.180	0.240	0.239	0.230	0.283
Tartrato de Na	0.015	0.006	0.010	0.114	0.380	0.283
KBr	0.108	0.210	0.269	0.184	0.372	0.279
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.166	0.162	0.268	0.198	0.381	0.280
HgCl <sub>2</sub>	0.022	0.100	0.116	0.169	0.100	0.285
TiCl <sub>3</sub> /HCl solution	0.010	0.021	0.074	0.030	0.100	0.268
NH <sub>2</sub> OH.HCl (2%)	0.239	-	0.263	-	0.201	-

<sup>a</sup>En todos los casos la solución final contuvo 60  $\mu$ g/ml; se añadieron de ión interferente 200  $\mu$ g por ml.

<sup>b</sup>2% (p/v) en la solución final.

<sup>c</sup>4% (p/v) en la solución final.

El sulfito de sodio y el nitrato también fueron examinados, pero eran pobres interferencias supresoras.

Los efectos de la concentración del uranio en la absorbencia - del rutenio (60  $\mu$ g/ml); con o sin especies interfiriendo se presenta en la figura 19. Las interferencias (200  $\mu$ g/ml) eran bromato de sodio, nitrato, yoduro y tartrato en un experimento, y cloruro de titanio en el otro.

Subsecuentemente, se examinaron los efectos de supresión del - U(VI) con todos los iones presentes. El uranio venció los efectos de casi to-

dos los cuarenta iones, siendo la excepción el titanio.

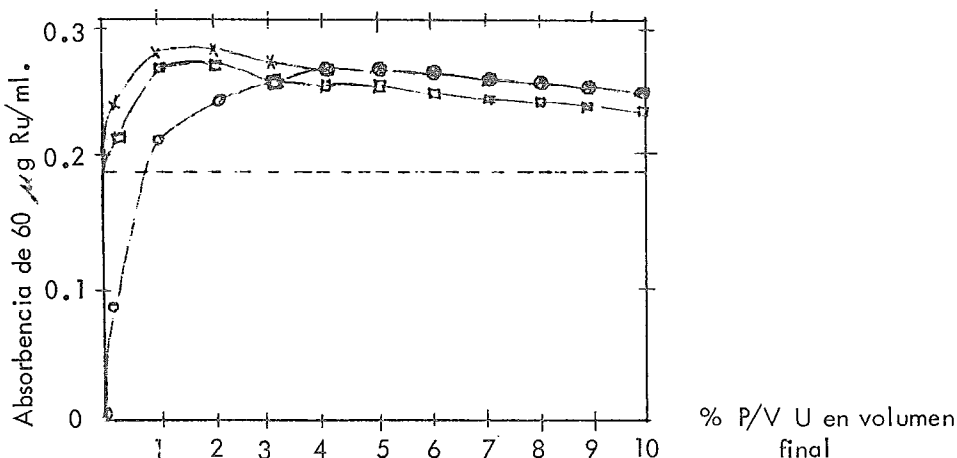


Figura 19.- Efectos de la concentración del uranio en la absorbancia de  $69 \mu\text{g Ru/ml}$  con y sin interferencias. (x) Ru + U, (o) Ru + U + interferencia, (□) Ru + U + Ti, (---)  $60 \mu\text{g Ru/ml}$ . en HCl 3M.

La presencia del uranio (4% p/v) también mejoró la absorción atómica del rutenio por 57%. Sin embargo, la adición de U (VI) eliminó los efectos de variación de ácidos fuertes, hasta 6M, aunque una acidez mayor causó todavía reducción en la absorbancia del rutenio (tabla IV). No se distingue o se sabe por qué el nitrato de uranilo podía ser así de efectivo en la supresión de interferencias y mejoraba la absorción del rutenio.

No se examinaron otras sales de uranio.

Aún con soluciones de uranio al 4% (peso/vol.), no se encontraron dificultades con el quemador debido a obstrucciones.

#### DESTILACION DEL TETROXIDO DE RUTENIO DE INTERFERENCIAS.

La volatilidad del rutenio, como tetróxido, de oxidación me--



dia <sup>10</sup> es bien conocida; esta propiedad es comúnmente utilizada en procedimientos de espectrofotometría para separar el rutenio de las interferencias. La posibilidad de usarlo en conjunción con absorción atómica condujo a examinarlo. Los estudios preliminares fueron hechos esencialmente con un aparato de destilación, esencialmente el mismo que aquel de Banks y O'Laughlin<sup>7</sup>.

Las recuperaciones obtenidas por destilación del tetróxido de rutenio del ácido sulfúrico-ácido perclórico en solución de ácido clorhídrico-cloruro de hidroxilamina fueron 80-2%; estos valores son similares a aquellos citados originalmente<sup>7</sup>. Bajo las mismas condiciones pero con un aparato descrito por Chung y Beamich<sup>8</sup>, las recuperaciones fueron de 98%-1.5%.

Las recuperaciones fueron determinadas por comparación de estándares disueltos directamente en 10% de una solución de cloruro de hidroxilamina y ácido clorhídrico 3M.

Inicialmente las absorbencias de los destilados cambiaron con el tiempo, y se concluyó que fué debido a cambios en el estado de oxidación. Cuando los destilados fueron calentados hasta que la solución se hizo menos coloreada, tal que todo el rutenio fué convertido a un estado de oxidación consistente, entonces no ocurrieron más cambios. Ninguno de los iones examinados interfirió con la absorción atómica del rutenio después de la destilación.

## F) CONCLUSION.

De las interferencias producidas por cuarenta iones en la absorción atómica del rutenio, todos, excepto el titanio fueron eliminados por la adi-

ción de exceso de uranio. Es todavía posible analizar el rutenio por absorción atómica en presencia de titanio, previendo que las concentraciones de titanio - de estándares y muestras sean semejantes. Sin embargo, la destilación de tetróxido de rutenio de oxidación ácida media prevee una separación efectiva de todas las especies interfiriendo y podría ser usada como una alternativa para el procedimiento del uranio, cuando son encontradas mezclas complejas.

#### R E F E R E N C I A S .

- 1.- J.E. Allan *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 259.
- 2.- J. M. Scarborough, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 250.
- 3.- J. P. Peterson y F. R. Smith, *Soc. Appl. Spectrosc.*, Abs. 8th National Meeting, Anahem, Calif., October, 1969.
- 4.- *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin-Elmer, Sept., 1968.
- 5.- T. V. Ramakrishna, J. W. Robinson and P. W. West, *Anal. Chim. Acta*, - 36 (1966) 57.
- 6.- B. Montford and S. C. Cribbs, Report AECL-3292, Atomic Energy of -- Canada limited, 1969.
- 7.- C.V. Banks and J. W. O'Laughlin, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1412.
- 8.- K. S. Chung and F. E. Beamish, *Talanta*, 15 (1968) 823.
- 9.- F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2nd - - Edn., Interscience, New York-London-Sydney, 1966, p. 998.
- 10.- C. Claus, *Bull. de l'Académie Impériale des Sciences de St. Peter- - bourg*, 1 (1860) 97.

CAPITULO VIII

## DETERMINACION DE OSMIO.

### A) GENERALIDADES.

La espectrofotometría de absorción atómica puede ser usada para detectar el osmio con una sensibilidad de 1 ppm. Esta es diez veces más sensible que los métodos de fotometría de flama y fluorescencia de rayos "X" y casi de la misma sensibilidad que otros métodos espectrofotométricos.

Thomas W. Osolinski de Upjohn Co's Biochemical Research Division en Kalamazco, Mich., describió el método en la Conferencia de la Asociación de Química Analítica, efectuada en Detroit.

Como un método general, el análisis de osmio por absorción atómica es aplicable a soluciones acuosas y no acuosas para concentraciones de 1 a 300 ppm.

Con ligeras modificaciones la técnica puede aplicarse para la determinación de osmio en sus complejos de Thiourea. Los resultados no son afectados por el estado de su valencia del osmio.

En su trabajo, Osolinski y sus colaboradores usaron un espectrofotómetro Jarrel-Ash modelo 82-526, con una retícula de 3000 Å y una lámpara de cátodo vacío de osmio.

Se utilizó un quemador para una flama de óxido nitroso-acetileno.

De las tres primeras líneas de resonancia del osmio, la máxima absorbencia fué a una longitud de onda de  $2909.0 \text{ \AA}$ . Sin embargo, la curva - absorbancia-concentración era más lineal para bajas concentraciones a  $3018.0 \text{ \AA}$ .

Para la determinación de osmio en complejos de ácidos de thio\_ urea, la forma en que usualmente se extrajo de soluciones orgánicas, el comple\_ jo debe ser destruído antes del análisis.

Químicos de Upjohn usaron una solución de agua oxigenada al - 30% y encontraron una relación de la solución de muestra al oxidante suficien\_ te para liberar el osmio en el rango de concentración estudiado.

Altas proporciones de peróxido provocaron un exceso de oxíge\_ no en la solución. El oxígeno actúa como un deprimente de absorbencia y pro\_ duce bajos resultados.

Según Osolinski, ésta parece ser la primera razón para que el - osmio no se determinara previamente por absorción atómica. En un sistema aire\_ hidrógeno u oxígeno-hidrógeno, los átomos del metal se reunirían con el oxíge\_ no y harían imposible el análisis.

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

Advances in Chemistry Series, No. 71 (A.A.). "Trace Inorganics in Water".

Analytical Chemistry, 41, No. 2 (1969).

Analytica Chimica Acta, 50 (1970) 181-194.

Analytica Chimica Acta, 52 (1970) 259-273.

Analytica Chimica Acta, 53 (1971) 101-108.

Chemical And Engineering News, 1967, 45 (44) 42.

Dana's Textbook of Mineralogy, W. E. Ford, John Wiley and Sons. Fourth Edition. 1966.

Enciclopedia de Tecnología Química, tomo 10.

Non-ferrous Metallurgy, Bray, New York, John Wiley and Sons. Second Edition. 1953.

Talanta, 16, No. 11 (1969) 1461-5.

Talanta, No. 7 (1970) 617-21.