



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

DETERMINACION DE BARIO EN BARITAS POR FOTOMETRIA DE FLAMA.

179

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

Guadalupe García Monroy



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.

Tesis
1976
U.T.
182



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE :

Presidente.....Helio Flores Ramírez
Vocal.....Alicia Benitez de Altamirano.
Secretario.....Alberto Obregón Pérez.
1er. Suplente.....Martha Rodríguez Pérez.
2o. Suplente.....Elvia Martínez Izaguirre.

Esta tesis fué desarrollada en el Instituto de Geología de -
la UNAM por GUADALUPE GARCIA MONROY con la asesoría
del Ing. Alberto Obregón Pérez para obtener el título de Químico

Con Amor:

A mi Esposo y Mis Hijos.

Con Gratitude:

A Mis Padres.

Con Afecto:

A Mis Compañeros .

Con Agradecimiento

A Mis Maestros .

Quiero dejar patente mi Agradecimiento al

Ing. Alberto Obregón

Por su guía y dirección en la presente tesis.

"DETERMINACION DE BARIO EN BARITAS POR FOTOMETRIA -
DE FLAMA"

- I) Generalidades sobre flamometria .
- II) Métodos de análisis de bario en baritas .
- III) Método propuesto .
- IV) Estudio de interferencias .
- V) Datos experimentales .
- VI) Conclusiones .
- VII) Bibliografía .

1) GENERALIDADES SOBRE FLAMOMETRIA.

Los comienzos de la fotometría de flama datan de la mitad del siglo XVIII en que Geoffroy, Melvill y Marggraf describieron los colores impartidos a la flama de alcohol y de velas por sales metálicas, y usaron esas coloraciones para distinguir diferentes materiales. Estos estudios fueron largamente ignorados hasta principios del siglo XIX en que la mayoría de las flamas usadas eran incandescentes, de bajas temperaturas y altas luminosidades, que estaban lejos de poder detectar líneas espectrales débiles, y además, la pureza de las sustancias químicas disponibles dejaba mucho que desear.

Las búsquedas de Kirchhoff y Bunsen de nuevos elementos hicieron que se pusiera más atención en el análisis a la flama. En 1855 Bunsen desarrolló su mechero con flama incolora y caliente, desde entonces la flama fué universalmente reconocida como un medio de análisis cualitativo. Entre los dos desarrollaron un espectroscopio de excepcional eficiencia para ése tiempo, y demostraron que las líneas espectrales visibles no eran debidas a los compuestos, sino a los elementos. Esto constituyó médula de la espectroquímica.

Ambos descubrieron por medio de su espectro, el cerio y el rubidio, más tarde el talio fué descubierto por Crookes, después se descubrieron el indio y el galio, todos por espectroscopía.

Champion, Pellet y Grenier desarrollaron un espectrofotómetro para la determinación cuantitativa de sodio usando la flama bunsen.

Gouy introdujo un atomizador, y en 1930 se introdujo el arco y la chispa eléctrica; después hubo grandes avances en óptica. Lundegardh introdujo la fotografía.

En 1935 Jansen, Heyes y Richer mejoraron considerablemente el espectrofotómetro y lo hicieron constar de un monocromador, una fotocelda y un electrómetro. Schuhknecht introdujo los filtros, los cuales tenían la suficiente eficiencia óptica como para permitir el uso de la capa-barrera de selenio de la fotocelda de Lange en lugar del fototubo; así fué como se abrió el camino para el uso extensivo de la fotometría de flama.

El rango de aplicación de la fotometría de flama era ya muy considerable en 1949 con la aparición de espectrofotómetros comerciales, los cuales, además de su baja luminosidad, estaban mejor equipados con mecheros atomizadores, flamas calientes y detectores de radiación muy sensitivos, especialmente fotomultiplicadores. Esto hizo posible la determinación de elementos teniendo un espectro relativamente débil, rico en líneas o localizado en el ultravioleta, y el número de elementos sometidos a la rutina del análisis aumentó.

Los mecheros-atomizadores abrieron nuevas posibilidades pues sustancias combustibles como gasolinas y aceites podían ser esparcidas directamente en la flama, por lo que aparecieron nuevas aplicaciones en la industria del petróleo y combustibles.

En años recientes se ha visto un gran progreso en la adaptación de la fotometría de flama al micro y ultramicroanálisis por medio de la introducción de instrumentos con multifiltros, métodos de integración e innovaciones electrónicas; y hasta la fecha siguen siendo objeto de mejoras cada una de las partes del espectrofotómetro.

Bases de la flamometría:

Las bases de la flamometría son dos :

- a) Emisión de una radiación característica a cada elemento, al ser introducido en una flama.

b) Correlación de la intensidad de la emisión con la concentración de tal elemento.

La muestra que va a analizarse se prepara en solución y se rocía bajo condiciones adecuadas y controladas dentro de una flama, se aísla la región deseada del espectro y se mide su intensidad. Después de calibrar el flamómetro con soluciones de composición y concentración conocidas, se puede correlacionar la intensidad de la línea espectral de un desconocido con la cantidad de elemento presente que emite una radiación particular.

Flama y Temperatura de Flama.

Una flama puede ser definida como un gas vuelto luminoso por liberación de energía química.

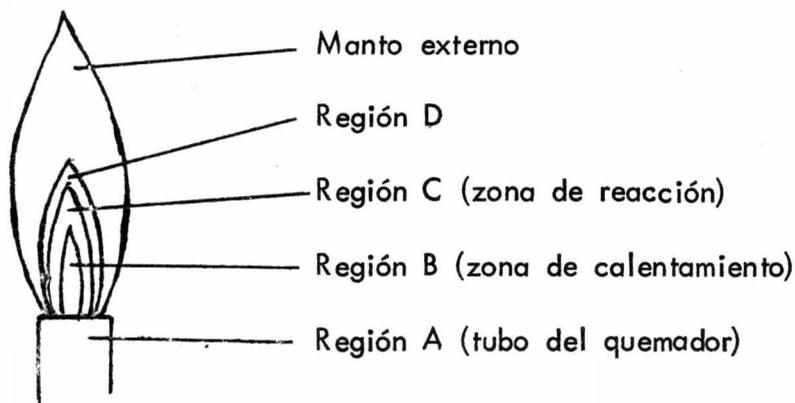


Diagrama de una Flama.

Los gases salen de la región A a la zona de calentamiento libre B, de ahí pasan a la zona de reacción C en que se tienen los gases CO_2 , H_2O , H y O dependiendo de la composición inicial del gas. El equilibrio térmico se alcanza en D (1 mm de espesor); y en el manto externo ocurre el efecto principal que es la reducción del exceso de radicales hasta el equilibrio en condiciones isotérmicas. Las zonas C y D constituyen los gases interconales. La emisión de los radicales de interés para la flamometría tiene lugar en el manto externo y comienza inmediatamente encima de la zona D, aunque algunos elementos cuyo espectro es muy débil se pueden determinar en la zona de reacción, pero esto es poco usual.

Los dos requisitos para que una flama sea satisfactoria son:

- 1) Que tenga la temperatura adecuada para que cumpla con sus funciones que son:

- a).- Transformar la muestra que se va a analizar de un estado-sólido o líquido al gaseoso.
 - b).- Descomponer el compuesto molecular del elemento investigado en moléculas mas simples o átomos.
 - c).- Para excitar éstas últimas y obtener de ellas una emisión de luz.
- 2).- Que el espectro de la flama no interfiera con el que se - está mediendo .

Espectro de Emisión.

Cuando un aerosol entra uniformemente en una flama ocurre lo siguiente:

- 1).- El solvente se evapora dejando diminutas partículas de sal seca.
- 2).- La sal se evapora y las moléculas se disocian para dar átomos que son potencialmente especies emisoras.
- 3).- Algunos átomos libres, o unidos con otros radicales o átomos de los gases de la flama se introducen en el manto externo de la flama.
- 4).- Los vapores de los átomos neutros del metal, o de las moléculas conteniendo el metal son excitados por la energía térmica de la flama y puede ocurrir la ionización o excitación de esos átomos en algún grado.
- 5).- De los niveles de excitación del átomo, molécula o ión se lleva a cabo una reversión al estado electrónico basal, parte por impactos con otras especies, parte espontáneamente con emisión de luz.

Los espectros de los elementos caen dentro de tres clases:

- a).- De radiación: resulta de un electrón que se encuentra a un nivel electrónico mas alto y es seguido por una pérdida de una discreta cantidad de energia bajo la forma de energía radiante al ir cayendo el electrón a su estado basal. Se observa como un espectro continuo, ausente de cualquier tipo de líneas francamente definidas y es emitido por sólidos incandescentes.
- b).- De banda: se origina de transiciones electrónicos involucrando moléculas. Las moléculas poseen energía de vibración interna al igual que niveles de excitación electrónica y para cada

transición electrónica habrá involucrado un juego total de niveles vibracionales, esto causa que la radiación emitida sea esparcida - sobre una porción del espectro más bien que concentrada en una línea discreta.

c).- De línea; es emitido generalmente por átomos neutros, - cuando un electrón excitado que se encuentra en niveles de energía superior cae a su estado basal. En el caso de metales alcali-
notérrenos las líneas de emisión se originan de átomos ionizados y se observan en flamas de temperatura alta.

El espectro de un ión es completamente diferente del es-
pectro de un átomo neutro y se parece al espectro emitido por el átomo de número atómico anterior, sin embargo, debido a la car-
ga positiva adicional en el núcleo, el nivel de energía cero es -
mas alto que para el átomo de número atómico anterior.

Intensidad de la Emisión.

La intensidad de una línea del espectro está dada por los siguientes factores:

- 1).- Fracción de la sal introducida que está evaporada.
- 2).- Fracción de moléculas de la sal que están disociadas.
- 3).- Fracción de los átomos formados por la disociación que es tán ionizados.
- 4).- Fracción de los átomos no ionizados que son excitados.
- 5).- Probabilidad de transición de un estado excitado a otro - más bajo.
- 6).- Energía del cuántico de luz.
- 7).- Factor de autoabsorción.

La intensidad de las líneas del espectro varían en las diferentes partes de la flama; la región de intensidad máxima se encuentra entre los 2 mm abajo y los 3 mm arriba del cono interno de la flama.

La intensidad de la emisión se mejora significativamente - cuando se aspiran en la flama los elementos en solución orgánica y no acuosa. Un solvente con 80% de concentración es más deseable que uno de 100%, porque contiene el agua suficiente para la preparación de la muestra. Los mejoramientos en la emisión son de 3 a 20 veces mayores, ésto es debido principalmente a los diámetros promedio menores de las gotas, así como a la rápida y completa evaporación de éstas, ya que el metal queda sin agua - de hidratación. Además el uso de solventes orgánicos minimiza - las variaciones de las propiedades físicas de la solución esparcida,

tales como viscosidad, tamaño de la gota y volatilidad.

Fotómetro de Flama .

Un fotómetro de flama consta esencialmente de seis partes:

- 1).- Reguladores de presión y medidores de flujo para los gases combustibles .
- 2).- Atomizador .
- 3).- Quemador .
- 4).- Sistema óptico .
- 5).- Detector fotosensible .
- 6).- Registro del rendimiento del detector .

1) Reguladores de presión y medidores de flujo para gases combustibles. Un conocimiento de las velocidades de flujo individuales del combustible y del oxígeno o aire permite que el operador escoja varias mezclas que den desde un flama pobre en combustible hasta flamas estequiométricas y aún ricas en él y que puedan ser reproducidas. Las velocidades de flujo varían entre 2 y 10 ft³/h.

2) El atomizador debe introducir la mezcla en la flama a velocidad constante y reproducible, debe permanecer sin ser atacado por soluciones corrosivas y ser fácilmente limpiado y raspado. Son de dos tipos, los que introducen el rociado dentro de una cámara de condensación para evitar grandes gotas y que son los más usados por su costo, y los que introducen el rociado directamente en la flama

3) Quemador. Lo que se requiere es que cuando se le proporcione el combustible y gas a presiones constantes produzca una flama estable.

4) Sistema óptico: Su función es coleccionar la luz de la parte más estable de la flama, volverla monocromática y enfocarla en la superficie de un detector fotosensible. Algunas veces se coloca un espejo cóncavo atrás de la flama con el centro de curvatura en ésta para aumentar su intensidad.

Pueden emplearse filtros de absorción o de interferencia para aislar la región característica del espectro del elemento dado; éstos filtros son limitados en su aplicación pues es difícil eliminar completamente la radiación interferente. Se puede obtener mejor aislamiento espectral con monocromadores o rejillas de anchuras angostas.

5) Detector fotosensible. Se emplea frecuentemente la pila fotoeléctrica pero su respuesta es difícil de amplificar, por lo que se usan también tubos fotoemisores y fotomultiplicadores con amplificadores de la señal, pero lo más empleado por su sencillez y bajo costo es la celda de capa-barrera.

6) Registro del rendimiento del detector. Según el detector usado es el registro, para el caso de pilas fotoeléctricas y celdas de capa-barrera se utiliza un galvanómetro de punto de luz y una bobina de resistencia, éstos también se emplean para los tubos fotomultiplicadores a los que se acopla un amplificador. En sistemas de corriente alterna puede adaptarse, en la radiación de salida del monocromador, un disco giratorio y un amplificador, o bien un mecanismo motor sincronizado con una carta impulsada por un potenciómetro con pluma registradora.

Métodos de Evaluación.

La selección de patrones es de primordial importancia en la fotometría, para lo cual deben usarse sales espectrográficas puras.

Al efectuar un análisis debe hacerse el espectrograma correspondiente para cada elemento a determinar.

Se hace necesaria la evaluación de los resultados obtenidos para saber exactamente cuál es la concentración del elemento analizado se hace por varios métodos:

a).- Intensidad contra concentración: con la flama ardiendo adecuadamente y el filtro en su lugar, se introduce agua desionizada en el atomizador y se ajustan los controles a cero. Se introduce el patrón de concentración mayor para comparación y se ajusta la sensibilidad de manera que dé el máximo de la lectura de la escala; se repiten estas dos operaciones hasta obtener lecturas constantes, entonces se introducen varios patrones de concentración más baja y se anotan las lecturas respectivas para localizarlas en las ordenadas y en las abscisas localizar la concentración ($\mu\text{g/ml}$)

En el caso de que existan interferencias es necesario la preparación de soluciones tipo o patrón que contengan exactamente todos los componentes de la muestra lo más cercano posible a como se encuentran en ella.

b).- Adición de solución tipo: las lecturas de emisión se obtienen a partir de dos soluciones, una A que es una alícuota de la solución desconocida, y otra, B que contiene la misma cantidad de solución desconocida mas una cantidad medida de la solución tipo; la diferencia de lecturas da la correspondiente de la solución tipo, si esto se cumple, entonces el valor de A es el correcto para la solución desconocida, pero si el valor del patrón sufre

alguna alteración, la cantidad del desconocido se encuentra multiplicando el contenido encontrado de desconocido por un factor - que es la cantidad de metal agregado a la solución, entre la can- tidad de metal encontrado.

$$L_2 - L_1 = S_{\text{encontrado}}$$

$$X_{\text{ encontrado}} \left(\frac{S_{\text{ agregado}}}{S_{\text{ encontrado}}} \right) = X_{\text{ realmente presente.}}$$

- L_1 : Lecturas de emisión de A
 L_2 : Lecturas de emisión de B
 X : concentración del desconocido

Las emisiones netas resultantes se leen en la curva patrón.

c).- Método del patrón interno: una cantidad fija de un - elemento patrón interno se agrega a las muestras y a los patrones semejantes a éstas. Se hacen las lecturas de las muestras y los - patrones simultáneamente. La proporción de la intensidad de la emisión de la línea de la muestra y el patrón interno con respec- to a la línea del patrón interno, se proyecta en contra de la con- centración del elemento de análisis en un papel con abscisas y - ordenadas logarítmicas (se obtiene una recta a 45°) y sirve para preparar la curva de calibración para una serie de patrones. El método es más efectivo cuando el contenido del elemento de refe- rencia es del mismo orden de magnitud en la intensidad de la emi- sión que el elemento de prueba.

Cuando se miden proporciones de intensidad luminosa mas bien que intensidades luminosas absolutas, se reducen bastante - los efectos perturbadores debido a variaciones en las velocidades de aspersión, tamaño de las gotas, viscosidad, tensión superficial y presión de los gases combustibles. Aunque cuando la muestra contiene el elemento de referencia se obtiene un error.

d).- Método de dilución: Se tiene un elemento en solución, se hace la lectura y nos da un valor, cuando hay interferencia, la solución original se diluye al doble y se hace la lectura, ésta es diferente a la mitad de la lectura anterior, entonces el valor - correcto será la diferencia entre el doble de la segunda lectura - y la mitad de la primera, o viceversa, según cuál sea el mayor.

Este procedimiento es aplicable cuando la solución original tiene la suficiente concentración para dar un buen valor después de la dilución, y no es aplicable cuando la interferencia de un - elemento no es proporcional a su concentración.

e).- Método de interpolación: Se hace una curva de calibración sin tener la precaución de repetir las lecturas de cero y cien para obtener valores constantes, después se corre el problema desconocido, seguido de un patrón cuya concentración sea lo más - aproximado posible a la del problema desconocido, éstas dos lecturas se repiten alternando al patrón y el problema desconocido - hasta obtener tres lecturas independientes; se grafican las lecturas del patrón y se traza una recta, lo mismo se hace con las lecturas de la solución desconocida, la intersección de las dos rectas da la concentración del problema desconocido.

Comparación con los Métodos Químicos de Análisis:

Una comparación entre los métodos de análisis químicos y flamométrico muestra las ventajas para éste último:

- 1) Muchos metales pueden ser determinados en la muestra en solución sin necesidad de ser separados.
- 2) Un análisis a la flama lleva mucho menos tiempo que un análisis químico.
- 3) La cantidad de material requerido es muchas veces menor, incluso que para el microanálisis.
- 4) La precisión es generalmente buena, algunas veces hasta - mejor que los métodos químicos, especialmente a bajas concentraciones.
- 5) El análisis puede ser efectuado por un técnico, excepto - en el caso de que se esté desarrollando un método.
- 6) La preparación de la muestra es generalmente fácil.
- 7) En el flamómetro pueden efectuarse técnicas de separación líquido-líquido, ya sea agregando un solvente orgánico específico o con un extractante general haciendo las lecturas del espectro a diferentes longitudes de onda para cada elemento.

Las desventajas del análisis a la Flama son:

- 1) Las medidas son relativas.
- 2) El relativo alto costo del aparato.
- 3) El establecimiento inicial del método (preparación de soluciones tipo, curvas de calibración, etc.) toma más trabajo que los métodos químicos.

4) Sólo alrededor de 60 elementos pueden ser determinados - por espectrofotometría (ver tabla) además de poca información - concierne a los radicales ácido o estado de combinación del - elemento determinado.

5) Las interferencias con otros elementos constituyen una di--ficultad para el análisis.

La flamometría entonces sólo puede reemplazar los métodos químicos en parte, en otros casos ofrece ventajas y puede ser usado como complemento de los métodos químicos.

ELEMENTOS QUE PUEDEN SER DETERMINADOS POR ESPECTROFOTOMETRIA.

1-0027										4-003									
H										He									
Li										Be									
B										C									
N										O									
F										Ne									
Na										Mg									
Al										Si									
P										S									
Cl										Ar									
K										Ca									
Sc										Ti									
V										Cr									
Mn										Fe									
Co										Ni									
Cu										Zn									
Ga										Ge									
As										Se									
Br										Kr									
Rb										Sr									
Y										Zr									
Nb										Mo									
Tc										Ru									
Rh										Pd									
Ag										Cd									
In										Sn									
Sb										Te									
I										Xe									
Ba										La									
Ce										Pr									
Nd										Pm									
Sm										Eu									
Gd										Tb									
Dy										Ho									
Er										Tm									
Yb										Lu									
Fr										Ra									
Ac										Th									
Pa										U									
Np										Pu									
Am										Cm									
Bk										Cf									
Es										Fm									
Md										No									
Lw										Lr									

140-0	146-9	147-9	(147)	156-7	157-0	157-2	158-92	162-58	164-93	167-26	168-93	173-04	174-97
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
232-04	(231)	238-03	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(251)	(254)	(253)	(256)	(254)	(257)
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103



Elementos que se han determinado por espectrofotometria



Elementos cuyo espectro a la flama se ha detectado por métodos espectrográficos.



Elementos que no producen espectro con la flama.



Elementos que no se han estudiado y que probablemente si produzcan espectro.

Usos de la espectrofotometría.

El análisis flamométrico de cationes en fluidos biológicos y tejidos ha sido de gran importancia no sólo en la búsqueda sino en la diagnosis y tratamiento de muchas enfermedades como el coma adiabático y urémico, convulsiones, alergias, diarrea, caries toxemias prenatales, desordenes endocrinológicos, desarreglos renales, etc. También éstos análisis son de importancia para el estudio de los efectos farmacológicos de drogas del tipo de la cortisona, ACTH, DOCA y hormonas relacionadas que pueden medirse por la razón de excreción de iones metálicos en los fluidos del cuerpo.

Los elementos más comunmente determinados en tejidos y fluidos biológicos son Ca, Fe, K, Mg, Na y otros elementos secundarios que son determinados ocasionalmente son Cu y Mn.

En Medicina Legal es de gran utilidad ya que la cantidad de elementos varía en organismos vivos y muertos o en órganos golpeados o excitados.

En Nutrición, para analizar leche, mantequilla, jugos de fruta, bebidas, alcoholes, brevaes, licores de fruta, etc.

La espectrofotometría de flama ha cambiado los patrones de análisis en agricultura y botánica para determinar Na, K, Ca y Mg así como trazas de elementos importantes para la nutrición de las plantas como son B, Co, Cu y Mn, así como el análisis de las diferentes partes de la planta, en la determinación de abonos y fertilizantes requeridos, etc.

Tiene utilidad también en el análisis de aguas para determinar su uso en agricultura, fines sanitarios, domésticos, aguas curativas, de mar, de desecho industrial, etc.

En Física Nuclear para analizar la concentración de uranio en la materia inicial, para análisis de productos de fisión,

impureza de los elementos iniciales. En Física para ver trazas de impureza en conductores y semiconductores. En la industria Química, en Geología, en Mineralogía, en la industria del vidrio - ya que las propiedades de éste dependen de su composición; en la industria de la cerámica ya que el contenido de alcalinos determina el grado de resistencia y la temperatura de uso; en la industria del cemento, ya que su composición determina su estructura y propiedades mecánicas; en análisis de petróleo y aceites, metales y escoria; en criminología para el análisis de objetos o pruebas, contenido de talio y plomo para saber si se produjo un envenenamiento.

Como se ve, el uso de la flamometría es muy amplio, tiene las más diversas aplicaciones, que van incrementándose a medida que se analizan las ventajas que aporta a cada tipo de análisis, y a medida que se introducen mejoras al aparato para darle mayor versatilidad.

II) METODOS DE ANALISIS DE BARIO EN BARITAS

La barita es el principal mineral de bario y se encuentra abundantemente distribuido en la tierra. También es conocida como espato pesado, tiff o cawk; su fórmula es $BaSO_4$ y su composición porcentual es BaO 65.7 % y SO_3 34.3 %.

Generalmente contiene pequeñas cantidades de impurezas entre las que se encuentran sílice y silicatos, celestita, óxidos de hierro, calizas y dolomitas principalmente.

Su color es blanco y varía según las impurezas que contenga. Su peso específico es de 4.5 y varía con las impurezas. Presenta gran estabilidad al calor, es infusible y a $1500^{\circ}C$ se descompone.

Es insoluble en agua, resistente a los reactivos y no es atacada por ácidos débiles ni diluidos; su color a la flama es verde.

Las especificaciones de las diversas industrias en que se usa varían un poco, pero tienen como factor común no aceptarla si tiene un peso específico menor de 4.3 ni mayor de 4.5, ni una pureza menor del 92% porque aumenta la cantidad y variedad de contaminantes y lógicamente se alteran sus propiedades.

De acuerdo con sus propiedades son los usos que se le dan, algunos de ellos son los siguientes:

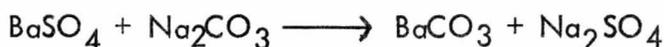
- a) En lodos de perforación de pozos petroleros ya que aumenta su densidad.
- b) En la fabricación de vidrio y artículos de moldeo intrincado porque reduce la viscosidad.
- c) Como pigmento en la manufactura de pinturas, papel para dibujo, papel tapiz, cosméticos, etc.

- d) Da cuerpo y opacidad por lo que se usa en industrias textiles, del cuero, hule, papel, artículos de asbesto y linóleos.
- e) Como material inerte o de carga no brillante se usa para pisos asfálticos en fábricas de explosivos.
- f) Es absorbente de la radiación por lo que se usa para el filtrado de rayos X, en reactores nucleares y para concreto atómico.
- g) En la industria química se usa en la manufactura de compuestos de bario como cloruros, nitratos, carbonatos y sulfatos.

Como se ve, tiene gran variedad de usos en las diversas industrias, de ahí la importancia del conocimiento de su pureza y es por ello que se tienen diversos métodos para el análisis de bario en baritas, los mas comúnmente usados se presentan en ésta tesis.

a) Método del Instituto de Geología:

Pesar: 1.000 g de muestra molida a más de 100 mallas y ponerlo en un crisol de platino de 30 ml o más de capacidad. Agregar 10 g de mezcla equimolecular de carbonatos de sodio y potasio que se incorporan cuidadosamente. Calentar el crisol tapado en un mechero fisher, primero a baja temperatura por 5 min. y después a alta temperatura 30 min. Retirar el crisol de la llama y dejar enfriar de tal suerte que la mezcla fundida solidifique a los lados del crisol. Las reacciones que ocurren son las siguientes:

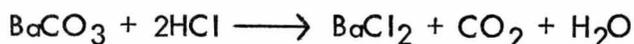


Una vez frío, poner el crisol con la mezcla fundida en un vaso de teflón de 250 ml con 100 ml de agua caliente y 1.000 g de sosa. Poner en baño maría hasta que se haya desintegrado totalmente la fusión.

Lavar perfectamente el crisol con su tapa, reunir todos los lavados con la solución principal y filtrar a través de un filtro cuantitativo de poro mediano, bajar cuidadosamente todo el precipitado al filtro y lavarlo 10 veces con agua caliente, recibir el filtrado y lavados en un vaso de precipitados de 400 ml donde haya 50 ml de HCl 1:1.

Se tiene un precipitado compuesto de carbonatos de Ba, Ca, Sr y Mg y óxidos de Fe, Ti y Mn; y un filtrado que contiene los aniones sulfato, silicato, aluminato y fosfato y como únicos cationes sodio y potasio.

Disolver el precipitado en el mismo filtro con gotas de solución de HCl al 2% en caliente.



Recibir la solución en un matraz volumétrico de 200 ml - lavar el filtro 10 veces con la solución clorhídrica caliente, enfriar y aforar con agua destilada. De ésta solución se pueden - tomar alícuotas para la determinación de fierro, titanio y manganeso, pero como unicamente se trata de bario, se toma una alícuota de 100 ml para determinarlo junto con el estroncio ya que éste se encuentra en muy pequeña cantidad.

Calentar la alícuota hasta tener una ebullición incipiente. Si aparece un color amarillo indica que hay una cantidad apreciable de fierro (como FeCl_3) que tiene que ser reducido para que no contamine el precipitado, por lo que hay que agregar a la solución unos miligramos de ácido ascórbico. Una vez incolora, en caliente, agregar gota a gota 5 ml de H_2SO_4 1:1 y dejar el vaso cubierto para que el precipitado de sulfato de bario granule bien a suave calor por 2 a 3 hs.



Filtrar el precipitado usando un filtro de poro cerrado - bajarlo con un gendarme y lavarlo perfectamente cuando menos - 10 veces usando agua caliente con HCl al 2%. El filtrado y lavados se reúnen en un vaso de 250 ml si se quiere determinar calcio y magnesio.

Poner filtro y precipitado en un crisol de porcelana y calcinar en una mufla eléctrica subiendo paulatinamente la temperatura hasta 600°C manteniéndola por 15 min. Enfriar el crisol y su contenido en un desecador y pesar el BaSO_4 . Calcular la pureza de la barita de la siguiente manera:

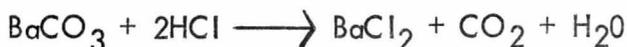
$$\% \text{BaSO}_4 = \frac{\text{peso de BaSO}_4 \text{ en g} \times 100}{\text{peso de la muestra}}$$

b) Método de Análisis Químico de Scott's para baritas esencialmente libres de estroncio:

Pesar 1.000 g de muestra en un crisol de platino, agregar 8 g de carbonato de sodio q.p., cubrir y fundir la muestra en un mechero Meker por 40 min. Enfriar y disolver la mezcla fundida con 200 ml de agua caliente en un vaso de 400 ml. Filtrar y lavar el papel y el residuo 12 veces con solución de carbonato de sodio (2 g aforados a 1 l.) La reacción que ocurre es:



Disolver los carbonatos del papel con HCl (1:4) caliente, recoger la solución en un vaso de 600 ml y lavar el papel con agua caliente hasta que esté libre de cloruros.



Neutralizar ésta solución con NH_4OH (grav. esp. 0.90) en presencia de anaranjado de metilo y agregar 0.4 a 0.6 ml de HCl (grav. esp. 1.20). Diluir a 400 ml con agua caliente destilada, llevar la solución a ebullición y agregar 25 ml (+ ó - 0.5 ml) de solución de sulfato de amonio (2 g aforados a 1 l.) caliente, gota a gota con agitación constante, mantener el vaso con ligera agitación en la parrilla por lo menos 4 hs.



filtrar en un filtro gooch tarado y ponerlo en la mufla por 35 min. a 850°C . Enfriar en un desecador y pesar.

Hacer una determinación tipo de manera similar con las mismas cantidades de reactivos.

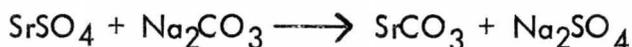
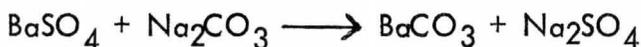
El cálculo se hace de la siguiente manera:

$$\% \text{BaSO}_4 = (A-B-C) \times 100$$

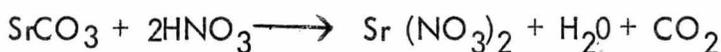
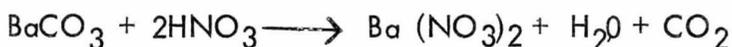
donde A es el peso en gramos del gooch con el sulfato de bario,
B es el peso en gramos de filtro gooch, y
C es el peso en gramos de la determinación tipo.

c) Método de Análisis Químico de Scott's para baritas que -
contienen un apreciable porcentaje de estroncio:

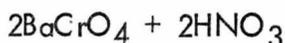
Pesar 1.000 g de muestra en un crisol de platino y agregar 8 g de carbonato de sodio q.p., cubrir y fundirla muestra con un mechero Meker por 40 min. Enfriar y disolver la mezcla fundida con 200 ml de agua caliente en un vaso de 400 ml. Filtrar y lavar el papel y el residuo 12 veces con solución de carbonato de sodio caliente.



Disolver los carbonatos del papel con HNO_3 (1:4) caliente, recibir la solución en un vaso de 600 ml y lavar bien el papel con agua caliente.



Enfriar y neutralizar con NH_4OH (grav. esp. 0.90) y -
hacerla francamente ácida con HNO_3 (1:4) Diluir a 300 ml con
agua y añadir 10 ml de solución de acetato de amonio (300 g afo-
rados a 1 l.) Calentar a ebullición y agregar con agitación 20
ml de solución de dicromato de amonio (100 g aforados a 1 l.) -
Dejar reposar en una parilla ligeramente caliente por 3 hrs o más,
filtrar el líquido sobrenadante y lavar por decantación, el preci-
pitado que se ha formado es BaCrO_4 .



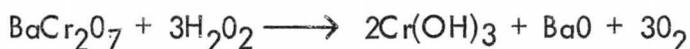
Disolver el precipitado del papel con HNO_3 (1:4) en un -

vaso de 600 ml y lavar con agua caliente. Diluir a 300 ml y agregar solución de NH_4OH (1:5) lentamente con agitación hasta que se forme el precipitado nuevamente. Agregar 10 ml de solución de acetato de amonio y 5 ml de solución de dicromato de amonio y llevar el líquido a ebullición; dejar reposar en la parrilla por 2 hs o más, filtrar y lavar con solución diluida de acetato de amonio. Descartar el filtrado.

Disolver el precipitado en un vaso de 600 ml con HCl (1:4) diluido y lavar el papel con agua caliente hasta que quede libre de cloruros.



Agregar 10 ml de H_2O_2 (3%) y 25 ml de alcohol etílico (95%), ponerlo a hervir por 5 min para reducir completamente el cromo a $\text{Cr}(\text{OH})_3$, enfriar, neutralizar con NH_4OH y agregar 0.4-0.6 ml de HCl (grav. esp. 1.20), diluir a 400 ml con agua destilada, calentar a ebullición y agregar 40 ml de solución de sulfato de amonio caliente gota a gota con agitación. Dejar reposar en la parrilla por 4 hs o más. Lo que ocurre es lo siguiente:



Se filtra en un gooch tarado, se lava con solución de sulfato de amonio y se pone en la mufla por 35 min a 850°C Enfriar y pesar. Hacer una determinación tipo con iguales cantidades de reactivos. Hacer los cálculos de la misma manera que para el caso en que la barita está esencialmente libre de entroncio del método de Scott's

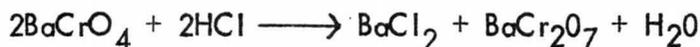
d) Método seguido en los Laboratorios de Fomento Minero:

Se pesan 0.5 g de muestra, si tiene carbonatos se lava con ácido acético dos veces con 15 ml mas o menos, el precipitado se funde con una mezcla de carbonatos (Na_2CO_3 y K_2CO_3) a 900°C en mufla, se enfria y coloca en un vaso de 400 ml para disolverlo en 100 ml de agua; ya que se ha disuelto se saca del vaso el crisol de platino, se deja asentar, se filtra en papel de poro fino y se lava con agua de carbonatos caliente (2 g para 1 l) unas 10 a 15 veces.

El precipitado se baja al vaso original con 3 ml de ácido nítrico, se le agrgan 25 ml de agua caliente y se neutraliza con NH_4OH al papel indicador, luego se acidula con HNO_3 gota a gota, se evapora para reducir a 35 ml, se le agrega 1 ml de ácido acético 6N y 10 ml de acetato de amonio 3N, se coloca a punto de ebullición, se le agregan 3 ml de cromato de potasio (296 g en 1 l) hasta precipitación del cromato de bario, se deja asentar, se filtra y lava con agua caliente. En el filtrado se determina calcio y estroncio.



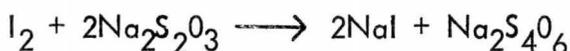
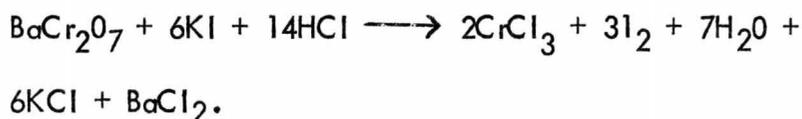
El precipitado se disuelve con 10 a 15 ml de HCl (3N) recibiendo el filtrado en el vaso en el que se hizo la precipitación.



Cuando todo el precipitado se ha disuelto se lava el filtro con agua caliente, se le agrega 1 ml de K_2CrO_4 y NH_4OH gota a gota hasta que el color cambie de naranja a amarillo, 2 ml de ácido acético en exceso hasta que el color anaranjado original

vuelva a aparecer. Se calienta casi a ebullición dejando asentar el precipitado y se decanta.

Se disuelve el precipitado con 10 ml de HCl 6N frío agredándolo a gota en el filtro, después se lava éste con agua caliente hasta que se disuelva. Se agrega al filtrado 2 a 3 g de KI, se deja en la oscuridad 5 min y se titula el yodo liberado con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. De ésta manera se determina el bario.



El estroncio y el calcio se determinan como oxalatos en los dos filtrados que quedan de las precipitaciones del BaCrO_4 .

e) Método Complejométrico:

Pesar 1.000 g de muestra, ponerlo en un crisol de platino, fundirlo a 900°C con 5 g de mezcla equimolecular de carbonatos de sodio y potasio, dejar enfriar y disolver en agua caliente a baño maría. Filtrar. El precipitado que queda en el filtro se disuelve con HCl caliente, agregar 5 ml de H_2SO_4 para precipitar el bario. Filtrar el precipitado, disolverlo en una mezcla de H_2SO_4 y HNO_3 reprecipitar por dilución con agua, filtrar, disolver con EDTA 0.05 M en medio amoniacal. Titular el EDTA residual con MgCl_2 a ph de 10- 11 con eriocromo negro T-tropaeolín o (naranja ácido 5) -cloruro de sodio (2:1:500) como indicador. Con menos de 50 mg de bario, los resultados son despreciables por este método el cuál es válido cuando no hay ni Ca ni Mg.

Según Welcher (referencia #11), el punto de equivalencia es difícil de detectar por la poca estabilidad del complejo Ba-EDTA.

III) METODO PROPUESTO

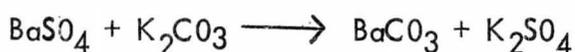
La fotometría cuantitativa de flama, considerada como un método analítico instrumental debe cumplir las siguientes características esenciales:

- a) **Exactitud:** los valores experimentales deben acercarse tanto como sea posible a los valores reales.
- b) **Reproducibilidad:** los valores obtenidos de la misma muestra deben ser iguales o aproximadamente iguales bajo idénticas condiciones de trabajo.
- c) **Confiabilidad:** para valores de gran exactitud y precisión aunque las condiciones experimentales varíen ligeramente.
- d) **Sensibilidad:** para hacer un análisis de pequeñas cantidades de elementos y su identificación y determinación en grandes diluciones, así como en pequeñas muestras.
- e) **Universalidad** para garantizar su aplicación a un gran número de elementos y problemas analíticos.

En general, el método cumple con las características mencionadas, por lo que es muy usado actualmente.

En éste trabajo se hace la determinación de bario únicamente, en baritas.

Pesar 1.000 g de la muestra molida a más de 100 mallas y ponerlo en un crisol de platino de 30 ml o más de capacidad. Agregar 10 g de mezcla equimolecular de carbonatos de sodio y potasio e incorporar cuidadosamente. Calentar el crisol tapado en un mechero fisher, primero a baja temperatura por 5 min y después por 30 min a alta temperatura. Retirar el crisol de la flama y dejar enfriar de tal suerte que la fusión solidifique a los lados del crisol. Se han formado carbonatos insolubles:



Una vez frío, poner la fusión con el crisol en un vaso de teflón de 250 ml que contenga 100 ml de agua caliente y 1 g de NaOH. Calentar en baño maria hasta que se haya desintegrado totalmente la fusión. El objeto de la sosa es que los carbonatos no pasen a bicarbonatos al haber una posible acidez en la solución debida a algún componente de la barita.

Lavar perfectamente el crisol reuniendo todos los lavados con la solución principal, y filtrar a través de un filtro cuantitativo de poro medio, bajar cuidadosamente todo el precipitado al filtro y lavarlo 10 veces con agua caliente; recibir el filtrado y lavados en un vaso de 400 ml donde haya 50 ml de HCl 1:1. Se tiene un precipitado compuesto por carbonatos y óxidos de Ba, Sr, Ca, Mg, Fe, Ti y Mn; y un filtrado que contiene sulfatos, silicatos, aluminatos y fosfatos, y como únicos cationes sodio y potasio. (ver tabla).

Disolver el precipitado cuidadosamente en el filtro con gotas de solución de HCl al 2% en caliente, los carbonatos se disuelven pasando a cloruros:

DETERMINACION DE ELEMENTOS CONTENIDOS EN LAS BARITAS.

1-00797 H 1																	4-003 He 2					
6-939 Li 3	9-012 Be 4															10-81 B 5		14-007 N 7	15-994 O 8	19-00 F 9	20-163 Ne 10	
																	26-98 Al 13	28-09 Si 14	30-974 P 15	32-069 S 16	35-453 Cl 17	39-943 Ar 18
39-101 K 19	9-004 Ca 20	44-96 Sc 21		50-94 Ti 22	57-00 V 23	58-93 Cr 24	58-93 Mn 25	58-93 Fe 26	58-93 Co 27	58-71 Ni 28	63-54 Cu 29	65-37 Zn 30	69-72 Ga 31	72-59 Ge 32	74-92 As 33	78-96 Se 34	79-909 Br 35	81-80 Kr 36				
85-47 Rb 37		89-905 Y 39	91-22 Zr 40	92-91 Nb 41	95-94 Mo 42	(98) Tc 43	101-1 Ru 44	102-905 Rh 45	106-4 Pd 46	107-870 Ag 47	112-40 Cd 48	114-82 In 49	116-69 Sn 50	121-75 Sb 51	127-60 Te 52	126-90 I 53	131-30 Xe 54					
132-905 Cs 55		138-91 La 57	178-49 Hf 71	180-95 Ta 73	183-85 W 74	186-2 Re 75	190-2 Os 76	192-2 Ir 77	195-09 Pt 78	196-97 Au 79	200-59 Hg 80	204-37 Tl 81	207-19 Pb 82	208-98 Bi 83	(210) Po 84	(210) At 85	(222) Rn 86					
(223) Fr 87	(226) Ra 88	(227) Ac 89																				

140-12 Ce 58	140-91 Pr 59	144-24 Nd 60	(147) Pm 61	150-35 Sm 62	152-0 Eu 63	157-25 Gd 64	158-92 Tb 65	162-50 Dy 66	164-93 Ho 67	167-26 Er 68	168-93 Tm 69	173-04 Yb 70	174-97 Lu 71
232-04 Th 90	(231) Pa 91	238-03 U 92	(237) Np 93	(242) Pu 94	(243) Am 95	(247) Cm 96	(247) Bk 97	(251) Cf 98	(254) Es 99	(255) Fm 100	(256) Md 101	(254) Dz 102	(257) Lw 103



Elementos que quedan en el filtrado.



Elementos que quedan en el precipitado.



Recibir la solución en un matraz volumétrico de 200 ml - lavar el filtro 10 veces con la solución clorhídrica caliente, enfriar y aforar al trazo con agua destilada. Tomar de ésta solución una alícuota de 5 ml y aforarlos a 10 ml. Con ésta solución se hace la lectura en el flamómetro para que con la lectura obtenida se vea en la curva patrón a cuántas ppm de Ba^{+2} corresponde, y así saber la pureza de la muestra.

Construcción de la curva patrón para bario.

La curva patrón de bario se hace con una solución que contenga 2000 ppm de Ba, para lo cual se emplea BaCl_2 anhidro y previamente secado a la estufa a 250°C por 2 hs.

Cálculos:

Peso molecular de Ba = 137

Peso molecular de BaCl_2 = 208

hay 137 mg de Ba en - 208 mg de BaCl_2 ;

$$\frac{2000 \text{ mg de Ba en cuántos - X mg de } \text{BaCl}_2 \text{ estarán}}{X = 3036.49 \text{ mg de } \text{BaCl}_2}$$

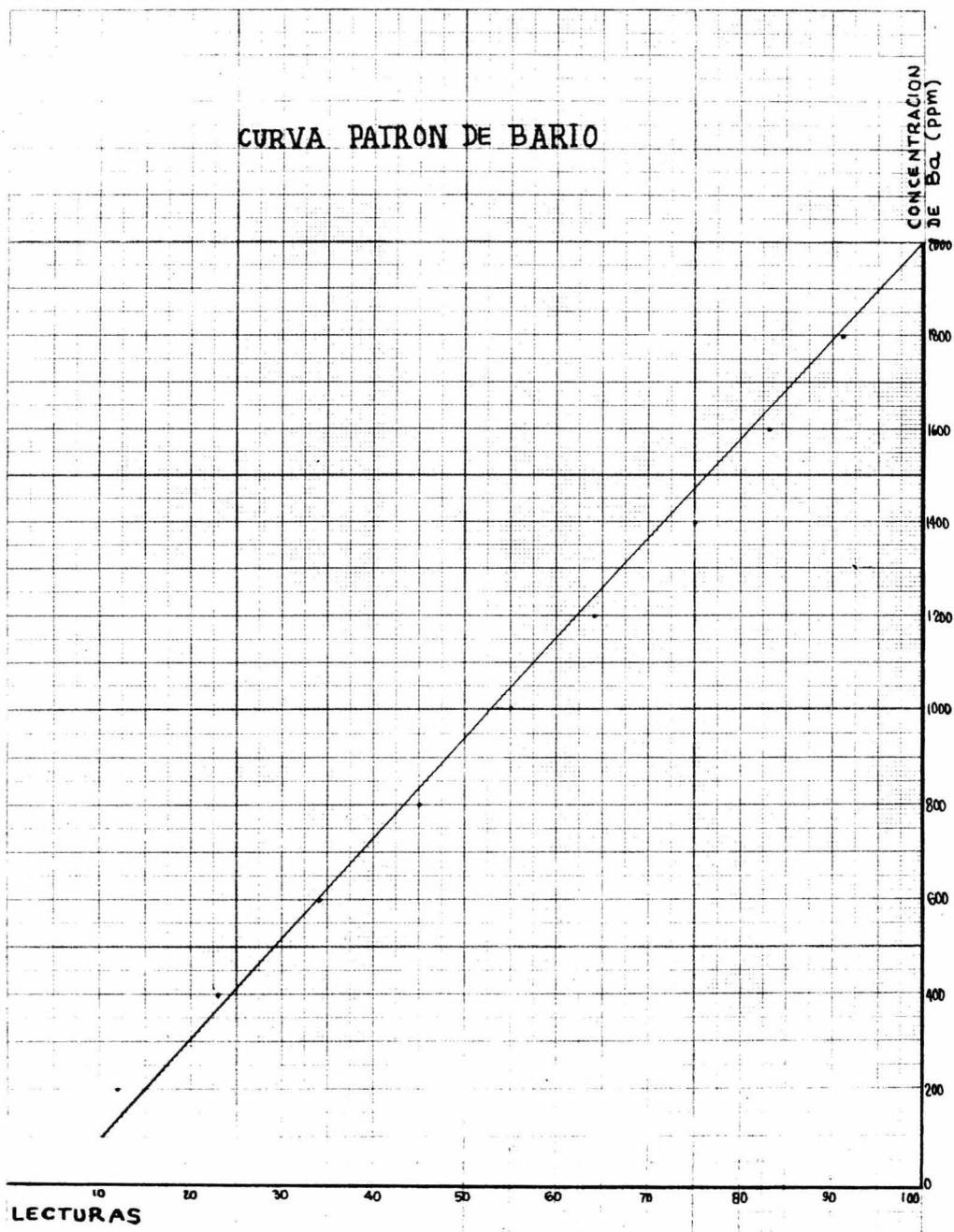
o sea, que se deben pesar 3.0365 g de BaCl_2 anhidro y seco y aforarse a 1 l.

A continuación se da una tabla de diferentes concentraciones de ésta solución que se leen en el flamómetro para la obtención de puntos y obtener así la curva patrón.

Construcción de la curva patrón para bario.

Volumen de BaCl ₂ (ml)	Volumen de H ₂ O (ml)	Concentración (ppm)	Lectura
0.0	100.0	0	0
10.0	90.0	200	12
20.0	80.0	400	23
30.0	70.0	600	34
40.0	60.0	800	45
50.0	50.0	1000	55
60.0	40.0	1200	64
70.0	30.0	1400	75
80.0	20.0	1600	83
90.0	10.0	1800	91
100.0	0.0	2000	100

CURVA PATRON DE BARIO



Cálculos para determinar aforos y alícuotas:

La muestra es de 1.000 g, se supone que es de alta pureza (100 % de BaSO_4), por lo que habrá 587.9 mg de Ba^{+2} en ella, - los cuales están contenidos en 200 ml ya que ahí se colectó la - disolución del precipitado. De ésta solución se toma una alícuota de 5 ml y se afora a 10 ml, en ellos habrá 14.699 mg de Ba^{+2} o sea, que éstos 10 ml tienen una concentración de 1469.9 ppm - que será el valor que se obtendrá al hacer la lectura en el flamó metro.

De acuerdo con la pureza de la muestra es la lectura que se obtiene, siendo la mayor 75 que es la que corresponde a 1469.9 ppm. de Ba; ésto es en el caso que se trabaje en condiciones - óptimas, pero generalmente ésto no ocurre.

Ahora se da una tabla de aforos y alícuotas propuestos para obtener resultados aceptables en el analisis de 1 g de barita.

A F O R O S Y A L I C U O T A S P R O P U E S T O S :

Peso inicial de muestra	Aforo primario (ml)	Alícuota (ml)	Aforo secundario (ml)	Concentración teórica (ppm)	Lectura teórica
1.000 g	100	1.0	5.0	1175	61.5
1.000 g	100	1.0	10.0	588	33.5
1.000 g	100	5.0	25.0	1175	61.5
1.000 g	100	10.0	50.0	1175	61.5
1.000 g	200	5.0	10.0	1468	76.0
1.000 g	200	5.0	20.0	735	40.5
1.000 g	200	10.0	25.0	1175	61.5
1.000 g	200	10.0	20.0	1468	76.0

IV) ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

La fotometría de flama está sujeta a numerosas perturbaciones, algunas de las cuales se comprenden y se pueden tratar, en tanto que otras permanecen oscuras. Las perturbaciones son consideradas, en general, como anomalías que aparecen durante las operaciones y que aumentan el error experimental, en tanto que las interferencias son consideradas como anomalías particulares producidas por la presencia de elementos inorgánicos o grupos iónicos que afectan las radiciones de los elementos sometidos a análisis; en éste sentido, las interferencias son un caso particular de perturbaciones.

Los factores que producen perturbaciones pueden ser clasificados en tres grupos dependiendo de A) los instrumentos, B) el proceso, y C) la muestra.

- A) Factores que dependen del sistema instrumental.
 - a) naturaleza del combustible.
 - b) Forma de la flama.
 - c) Tamaño de la flama.
 - d) Selección del área de la flama en que se va a observar.
 - e) productos de la combustión.
 - f) Espectro de la flama.
 - g) sistema de atomización.
 - h) sistema de selección de longitud de onda.
 - i) circuitos eléctricos y aparatos de medición.

- B) Factores que dependen del proceso o de las condiciones de trabajo:
- ajuste de presión de los gases de la flama .
 - lecturas en la escala y ajuste a cero .
 - Tiempo gastado en leer .
 - contaminaciones .
- C) Factores que dependen de la muestra:
- viscosidad .
 - tension superficial .
 - autoabsorcion y ionización .
 - factores que dependen de las sustancias inorganicas presentes en la solución .
 - factores que dependen de la emisión simultanea de elementos presentes en la solución .

Los puntos que pueden ser considerados como interferencias son:

A.e) productos de la combustión: éstos afectan, aunque sólo ligeramente la radiación de algunos elementos, generalmente la elevan, sobre todo si los componentes de la solución a analizar son de naturaleza orgánica. Los productos de combustión más comunes son CO , H_2 , CO_2 , H_2O y N_2 dependiendo de cuáles sean los gases originales .

A.f) espectro de la flama: éste factor queda incluido en el punto C.e

C.c) Autoabsorción: se observa como una curva en que a bajas concentraciones del elemento la emisión es proporcional, pero a altas concentraciones es mucho menor. La autoabsorción ocurre al ser emitida la energía perdida por un electrón excitado que ha regresado a su estado basal, y ésta energía en su trayecto del centro de la flama al exterior es absorbida mediante colisiones, por átomos de la misma naturaleza que se encuentran en su estado basal, por lo que la línea espectral se debilita; se ve claramente que la frecuencia de ésta absorción va a aumentar a mayor concentración de átomos de ésta especie con la correspondiente disminución en la emisión.

La ionización generalmente se observa a bajas concentraciones y con elementos que tienen gran tendencia a ionizarse, como son los metales alcalinos y alcalinotérreos, como consecuencia disminuye la cantidad de átomos que pueden ser excitados, y el espectro atómico se debilita, en tanto que el iónico se acrecienta. Esta ionización se disminuye por la tendencia de los iones de regresar a su estado neutro, lo cual puede lograrse agregando pequeñas cantidades de elementos fácilmente ionizables.

C.d) Factores que dependen de las sustancias inorgánicas presentes en la solución: la variada naturaleza de las muestras analizadas y el tratamiento químico preliminar que reciben, hace inevitable que ácidos libres, sales de amonio, elementos metálicos y aniones de varias clases aparezcan en las muestras preparadas. Es necesario saber cómo éstas sustancias inorgánicas afectan los resultados, ya que si algunas de ellas no producen radiación característica, si pueden alterar las propiedades físicas de la solución y afectar así la semejanza entre la muestra y los patrones.

Los ácidos: La acidez de la solución entre un pH de 2 a 7 no afecta la emisión, excepto cuando los elementos bajo análisis for-

men hidróxidos o sales básicas en éste intervalo de pH. Los límites permisibles de acidez varían de acuerdo a la naturaleza de la muestra y al aparato empleado.

Los aniones ácidos y sales en la solución a analizar reducen la presión de vapor del agua en las gotas del aerosol, las cuales al alcanzar la flama contienen gran cantidad de agua, lo cual reduce la radiación por enfriamiento de la flama. Además el tamaño de las gotas se incrementa con la presencia de ácidos o sales.

C.e) Factores que dependen de la emisión simultánea de elementos presentes en la solución; ésta emisión simultánea es probablemente la mayor causa de error en el análisis por fotometría de flama, ya que los factores que producen las perturbaciones son los más difíciles de eliminar; éstos resultan de las radiaciones de los elementos presentes en la solución, los cuáles son excitados en la flama al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones que el elemento que está analizándose. Lo ideal sería una separación química de los elementos que interfieren, pero muchas veces tienen similar comportamiento químico que el elemento a analizar y la separación es imposible; entonces no queda otra solución que la corrección de los errores causados, por medio de curvas empíricas deducidas de pruebas anteriores de soluciones de composición y concentración conocidas.

Estas interferencias pueden ser producidas porque la radiación del interferente sea de la misma longitud de onda que el que se analiza en cuyo caso se llama interferencia directa o las producidas por radiaciones a otras longitudes de onda.

La interferencia directa es producida por radiaciones de la misma longitud de onda que la producida por el elemento que se analiza, éstas radiaciones están sobre puestas y se leen juntas, o sea, se suman. De éste tipo es la interferencia causada por el espectro de la flama que se comporta como elemento emisor, también la producida por bandas espectrales de otros ele-

mentos que quedan muy cerca de las bandas del elemento que se analiza; y la causada por un espectro continuo que puede ser producido por un exceso de elementos. Excepto en casos extremos, éstas interferencias pueden eliminarse operando en otra longitud de onda siempre y cuando el elemento emita ondas a esa otra longitud de onda y la concentración esté en el rango dado por los límites de identificación de esa nueva línea.

Las interferencias causadas por energía radiante a diferente longitud de onda, pueden ser interferencias directas por emisiones adyacentes que ocurren cuando se trabaja con bandas estrechas y con emisiones adyacentes, ya que puede ocurrir que el aparato tenga una abertura grande, o que tenga poca resolución, o también que se traslapen las dos bandas, ambas interferencias se eliminan con aparatos que tengan buena resolución o buenos filtros.

La interferencia indirecta o de radiación es una perturbación intrínseca en la flama causada por la interacción mutua entre el proceso de excitación del elemento que se analiza y otros iones que se encuentran en la misma solución. Esta radiación no está sobrepuesta o traslapada, sino distante; en este caso, la radiación de un elemento causa que otro modifique la intensidad de su emisión hasta que se alcanza un límite en el cual la adición de elementos interferentes no causa incremento ni decremento en la intensidad. Para corregir esta interferencia es necesario hacerlo con curvas empíricas o agregando soluciones reguladoras. Muchas interferencias de este tipo son reducidas y hasta eliminadas por dilución de muestras.

En este trabajo se analizan las interferencias más frecuentes en el bario, para lo cual se ve primero su espectro. (ver diagrama).

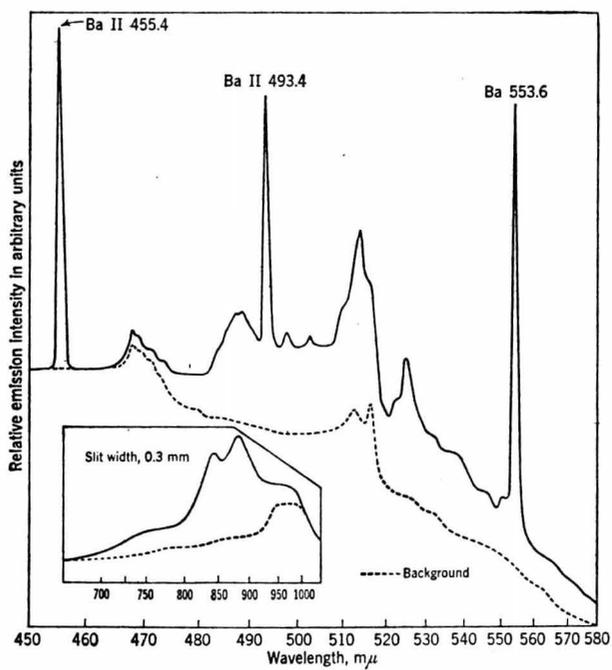
La intensidad del espectro de flama del bario es menor que la de otros metales alcalinotérreos, una razón es su mayor fa

cilidad de ionización que los elementos más ligeros de ésta familia.

Las emisiones características del bario son un par de líneas iónicas a 455.4 y 493.4 μm y una línea de resonancia atómica a 553.6 μm .

Las líneas son fuertemente afectadas por la presencia de elementos de baja energía de ionización, cuyas líneas iónicas se encuentran en la misma o muy cercana longitud de onda del bario en cuyo caso la intensidad de emisión del bario puede ser sólo una fracción de su valor normal. Estos elementos interferentes han sido estudiados junto con las interferencias que producen a diferentes concentraciones.

ESPECTRO DE EMISION DEL BARIO.



V) DATOS EXPERIMENTALES.

Una barita 100% pura no da 100 de lectura en el caso de éste estudio, porque el flamómetro es calibró con solución de $BaCl_2$ que contenía 2000 ppm de Ba, y la alícuota que se tiene de la muestra pura contiene 1469. ppm que teóricamente corresponde a una lectura de 75 que será la que deba obtenerse.

Prácticamente, las baritas de pureza aceptable dan una lectura un poco menor de 75 debido a las impurezas que contienen, las interferencias que produzcan éstas y a errores de manipulación

Los resultados obtenidos del análisis de tres diferentes muestras de baritas son:

Muestra	Lectura	ppm de Ba	pureza de la muestra
de referencia	75.0	1469	100 %
1	73.5	1424	96.86
2	75.0	1450	98.64
3	74.0	1390	97.28

Como se ve, éstas muestras son bastante puras por lo que casi no existen aniones y cationes y la interferencia que producen es muy pequeña, y aún así, unos iones incrementan la lectura y otros la decrementan, por lo que dichas interferencias no se toman en cuenta en éste caso.

Se hizo un estudio de las interferencias producidas por diferentes concentraciones de los cationes más comúnmente encontrados en baritas.

Como una barita generalmente no es aceptada si su pureza es menor del 92%, se tomará como máxima contaminación un 10% y se verá la interferencia producida a ésta y a menores concentraciones por cationes interferentes.

Los cationes interferentes más comúnmente encontrados en las baritas y en mayor cantidad son Ca, Mg, Sr y Fe, por lo que se verá la interferencia que producen dichos cationes a diferentes concentraciones.

Se toman 50 ml de solución de $BaCl_2$ de 2000 ppm de Ba y se aforan a 100 ml nos resulta una solución de 1000 ppm, ésta va a ser contaminada con soluciones de Ca, Sr, Mg y Fe de 1000 ppm de éstos cationes y se observan las interferencias que producen, teniendo como referencia la curva patrón del bario en que se ve que para una solución de 1000 ppm la lectura debe ser 55.

Calcio:

La contaminación se hace con solución de CaCO_3 que es como se encuentra contaminando.

volumen de BaCl_2 (ml)	volumen de H_2O (ml)	volumen de CaCO_3 (ml)	CaCO_3 presente %	lectura	incremento %
50.0	50.0	0.0	0.0	55	0.0
50.0	49.0	1.0	1.0	57	4.17
50.0	48.0	2.0	2.0	61	10.42
50.0	47.0	3.0	3.0	65	18.75
50.0	40.0	10.0	10.0	71	29.17

Se ve que a mayor cantidad de CaCO_3 , o sea, de contaminante, es mayor la interferencia que se produce, ésta interferencia es constructiva pues las lecturas obtenidas son mayores que la que debía obtenerse.

Estroncio:

La contaminación va a ser con SrSO_4 que es la forma como se encuentra en la naturaleza como contaminante de baritas; pero en el laboratorio se tiene como $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por lo que se saca el factor de conversión para calcular la cantidad que es necesaria para tener en solución 1000 ppm de Sr.

volumen de BaCl_2 (ml)	volumen de H_2O (ml)	volumen de SrSO_4 (ml)	SrSO_4 presente %	lectura	incremento %
50.0	50.0	0.0	0.0	55	0.0
50.0	49.0	1.0	1.0	56	2.08
50.0	48.0	2.0	2.0	57	4.17
50.0	47.0	3.0	3.0	58	6.25
50.0	45.0	5.0	5.0	62	12.50
50.0	40.0	10.0	10.0	65	18.75

Se ve que el estroncio produce gran interferencia, aun que es menor que la del calcio y por no ser eliminado en el análisis - generalmente, es importante su efecto.

Magnesio:

La contaminación se presenta como $MgCO_3$, pero la solución contaminante se hace con $MgCl_2$, que se titula, se obtiene el factor de conversión y se hace la dilución necesaria para tener 10 mg de Mg en 10 ml.

volumen de $BaCl_2$ (ml)	volumen de H_2O (ml)	volumen de $MgCO_3$ (ml)	$MgCO_3$ presente %	lectura	incremento %
50.0	50.0	0.0	0.0	55	0.0
50.0	49.0	1.0	1.0	55	0.0
50.0	47.0	3.0	3.0	55	0.0
50.0	45.0	5.0	5.0	55	0.0
50.0	40.0	10.0	10.0	56	2.08
50.0	37.0	13.0	13.0	56	2.08

De lo anterior se ve que el magnesio casi no interfiere pues incrementa muy poco la lectura (entre 0 y 3%).

Fierro:

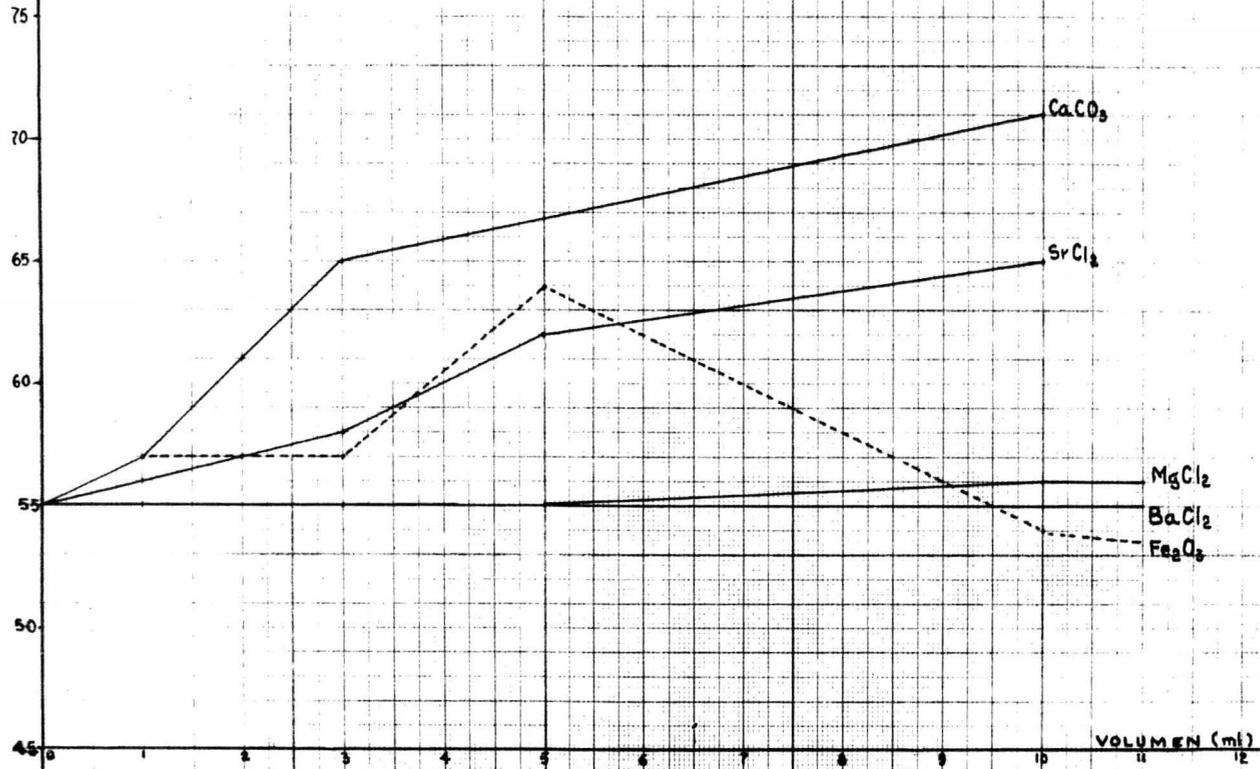
La contaminación se hace con Fe_2O_3 pero en el laboratorio la haremos con FeCl_3 para lo que se saca el factor, se hace la solución y se valora.

volumen de BaCl_2 (ml)	volumen de H_2O (ml)	volumen de Fe_2O_3 (ml)	Fe_2O_3 presente %	lectura	incremento %
50.0	50.0	0.0	0.0	55	0.0
50.0	49.0	1.0	1.0	57	4.0
50.0	47.0	3.0	3.0	57	4.0
50.0	45.0	5.0	5.0	64	16.0
50.0	40.0	10.0	10.0	54	-2.0
50.0	37.0	13.0	13.0	53	-4.0

El incremento que ejerce no es poco, y al aumentar el contaminante decrece la lectura, incluso puede llegar a decrementos del 6%.

LECTURAS

INTERFERENCIAS DE DIFERENTES CATIONES EN LA EMISION DEL BARIO



Los aniones interferentes que más frecuentemente se encuentran en la solución de baritas que va a ser analizada en el flamómetro son Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- y CH_3COO^- . Puede ser que se encuentren en la barita originalmente, o que sean de los ácidos con que es atacada para solubilizarla. Se analiza el efecto producido por éstos aniones en las lecturas del bario.

interferente	volumen de BaCl_2 (ml)	volumen de anión (ml)	volumen de H_2O (ml)	lectura	incremento %
blanco	50.0	0.0	50.0	55	0.0
Cl^-	50.0	5.0	45.0	46	-16.36
ClO_4^-	50.0	5.0	45.0	42	-23.63
NO_3^-	50.0	5.0	45.0	55	-1.82
CH_3COO^-	50.0	5.0	45.0	62	12.73

La mayoría de éstos aniones decremента la lectura bastante, a excepción del acetato que la incrementa, por lo cual hay que tener mucho cuidado en conocer la composición de la solución de barita al analizar el bario.

VI) CONCLUSIONES

La barita es un mineral muy abundante y tiene los mas variados usos de acuerdo con sus propiedades, como son: aumentar la densidad, reducir la viscosidad, dar cuerpo y opacidad, absorber la radiación, etc. Y éstas propiedades varían con la pureza, por lo que es muy importante conocer su composición antes de ser empleada.

El método empleado en ésta tesis para el análisis de baritas parte en la misma forma en que lo hacen los métodos químicos, con la fusión de la muestra para la separación del bario como carbonato y la disolución de éste para tenerlo como cloruro que es la forma en que es introducido en el flamómetro para su determinación cuantitativa. Este método cumple con las características deseables de los métodos analíticos: exactitud, reproducibilidad, confiabilidad, sensibilidad y universalidad de que se habla en el capítulo III.

Uno de los fuertes impedimentos para el uso extensivo de la fotometría de flama son las interferencias, pues pueden causar errores bastante grandes. En el caso de las baritas lo que debe hacerse primero es determinar su densidad para tener idea de su pureza, además hacer una determinación rápida de Ca para decidir si el análisis se hará por flamometría o no. En el caso de que éste se encuentre presente en una proporción que afecte la lectura en forma considerable no se hace; lo mismo ocurre en el caso del hierro, estroncio y magnesio.

En el caso de aniones, la interferencia también es muy importante porque decrementa la lectura de emisión del bario. El anión que se encuentra en mayor cantidad es el cloruro debido al tratamiento que recibe la muestra.

El uso de la flamometría es muy amplio, y aún así, sólo puede reemplazar a los métodos químicos en parte, o ser comple-

mento de ellos, pero ofrece muchas ventajas que ya han sido -
enumeradas, Conforme se vayan perfeccionando los espectrofotó-
metros y dándoles mayor versatilidad se irá extendiendo mas su uso .

VII) B I B L I O G R A F I A

- 1) Burriel-Martí, F. and Ramírez-Muñoz, J.
Flame Photometry.
Elsevier Publishing Co.
Netherlands (1957).
- 2) Dana's
Manual of Mineralogy.
6th Ed.
John Wiley and Sons Inc.
New York (1952).
- 3) Dean, J.A.
Flame Photometry.
Mc. Graw Hill Book Co.
New York (1960).
- 4) Herrmann, R. and Alkemade, C.T.J.
Chemical Analysis by Flame Photometry.
Interscience Publishers.
Great Britain (1963).
- 5) Hillebrand, W. F., Lundell, G.E.F., Bright,
H.A. and Hoffman,
J. Applied Inorganic Analysis.
2nd. Ed.
Linusa Wiley.
New York (1953).
- 6) Johnstone, S. and Johnstone, M.
Minerals for the Chemical and Allied Industries.
2nd. Ed.
John. Wiley and Sons Inc.
New York (1961).

- 7) Lado, R.B. and Myers, M. W.
Nonmetallic Minerals.
2nd Ed.
Mc. Graw Hill Book Co.
New York (1951).
- 8) Scott.
Standards Methods of Chemical Analysis.
Vol 1 pags. 129 a 135.
6th Ed.
Van Nostrand Co.
New Jersey (1962).
- 9) Vogel, A.I.
A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis.
3th Ed.
John Wiley and Sons Inc.
New York (1961).
- 10) Weining, A.J. and Schder, W.
Technical Methods of ore Analysis.
11th Ed.
John Wiley and Sons Inc.
New York (1939).
- 11) Welcher, F.J.
The Analytical uses of EDTA.
D. Van Nostrand Co. Inc.
New York (1957).
- 12) Caton, R.D. and Bremner, R.W. Some Inter
ferences in Flame Prhotometry. Analytical -
Chemisty. 26 5 805-813 (1954).

- 13) Dean, J. A. and Burger, J.C. Flame Spectrophotometric - Study of Barium. Analytical Chemistry. 33 12 1722-1727 (1961).
- 14) Shaw, W.M. Indirect Flame Spectrophotometric Determination of Sulfate Sulfur. Analytical Chemistry. 30 10 - 1682-1689 (1958).