

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

PROGRAMACION PARA EL ANALISIS
INSTRUMENTAL METALURGICO

412

JOSE LUIS GREGORIO SANDOVAL LEMUS

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

1 9 7 6



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.

CLAS: Química
ADQ: MT
FECHA: 1976
PROC: _____

~~370~~ 390



QUIMICA

PRESIDENTE: GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES

VOCAL: MANUEL F. GUERRERO FERNANDEZ

Jurado asignado originalmente según el tema.

SECRETARIO: ALBERTO OBREGON PEREZ

1er. SUPLENTE: CARLOS ARANGO SOLORZANO

2do. SUPLENTE: CARLOS ROMO MEDRANO

Sitio donde se desarrollo el tema: FACULTAD DE QUIMICA U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante: JOSE LUIS GREGORIO SANDOVAL
LEMUS

Nombre completo y firma del asesor del tema: ALBERTO OBREGON PEREZ

A MIS PADRES CON CARIÑO Y ADMIRACION:

SR. ANGEL SANDOVAL RODRIGUEZ.

SRA. ESPERANZA LEMUS DE SANDOVAL.

A MIS HERMANOS.

CARIÑOSAMENTE PARA:

LUPITA

CON PROFUNDO AGRADECIMIENTO POR
LA REALIZACION DE ESTA TESIS:

ING. ALBERTO OBREGON P.

AL H. JURADO.

T E M A R I O

I. TECNICAS ELECTROANALITICAS.

- 1) Electrodeposición
- 2) Titulaciones potenciométricas
- 3) Titulaciones amperométricas
- 4) Titulaciones conductimétricas
- 5) Polarografía

II. TRANSICIONES ENERGETICAS.

A) Medición de la energía emitida por el sistema

- 1) Espectrografía de emisión
- 2) Fluorimetría
- 3) Flamofotometría
- 4) Fluorescencia de Rayos X

B) Medición de la energía absorbida por el sistema

- 1) Espectrofotometría visible
- 2) Espectrofotometría infrarroja
- 3) Espectrofotometría ultravioleta
- 4) Absorción atómica

III. PROPIEDADES FISICAS DE LA MATERIA.

- 1) Espectrometría de masas
- 2) Termogravimetría y análisis térmico diferencial
- 3) Conductividad eléctrica y térmica
- 4) Refractometría
- 5) Polarimetría

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo trata de desarrollar las diferentes técnicas y prácticas que se podrían presentar en el tercer curso de análisis. El último programa de la secuencia de análisis para la carrera de INGENIERO QUIMICO METALURGICO proponía una secuencia de cuatro cursos a saber:

- 1° Manipulaciones Químicas
- 2° Química Analítica
- 3° Métodos Físicos de Análisis
- 4° Control Analítico de Procesos Inorgánicos.

Es difícil definir y separar nitidamente lo que se conoce como análisis instrumental de las técnicas comunes al análisis químico. En el primer caso la preparación de las muestras antes de llevarlas al punto en el que se hará la aplicación del instrumento elegido generalmente consta de una serie de separaciones previas que se ejecutan por medios químicos usuales, mientras que aún dentro del análisis por procedimientos químicos exige el uso de instrumentos como balanzas, buretas, etc. Sin embargo podemos calificar como análisis instrumental aquel en el que la determinación final se lleva a cabo por medición de alguna propiedad física o química mediante un instrumento adecuado.

La definición anterior no elimina la necesidad de separaciones químicas previas, pero abre los horizontes para el estudio de los principios físicos que rigen las diferentes propiedades que se determinaran, así como los aparatos y técnicas que se emplearán para ello. Es por ello que se ha escogido el nombre de METODOS FISICOS EN ANALISIS para éste -

Curso, ya que se empleará la mayor parte del tiempo en el estudio de -- las leyes y sistemas físicos de medición que se emplearan en él.

En este Curso como el anterior se ha tratado de agrupar los diferentes métodos en conjuntos regidos por el mismo fenómeno fundamental - que dió origen a la posibilidad de medición de alguna propiedad, inde-- pendiente del aparato con el que se lleve a cabo esta medición. -- Por ello están agrupados en un mismo encabezado técnicas aparenetamente diferentes como fluorimetría y espectrografía, ya que ambas están gobernadas por las mismas leyes de emisión de energía al regresar un elec- - tron excitado a su estado base.

Conviene en cada una de las técnicas que se enseñan hacer hincapie sobre las técnicas de Química a las que se pueden sustituir, para - que los alumnos puedan hacer comparaciones sobre facilidad, rapidez, -- exactitud así como tener una cierta noción del costo de equipos y mantenimiento de los mismos.

I.1. ELECTRODEPOSITACION

Este método de análisis está basado en la separación de sustancias sobre electrodos, a partir de una solución que contiene iones; -- presentándose los mismos problemas teóricos que ocurren generalmente -- en las reacciones de oxidación-reducción, por lo cual la ecuación de -- Nernst es de gran utilidad para predecir concentraciones y potenciales de las celdas durante las reacciones de electrólisis. El material separado puede ser un elemento sólido, un compuesto, un gas ó una aleación y las cantidades de las diferentes sustancias depositadas son establecidas por la Ley de Faraday.

Durante la electrólisis ocurre la reducción en el cátodo y la oxidación en el ánodo, y la especie oxidada o reducida de la solución es aquella que necesita una menor cantidad de -- energía para la transformación. Depen-- diendo esta energía de la concentra-- ción y del potencial de reducción nor-- mal. Los elementos que pueden ser de-- terminados por electrodeposición se muestran en la Tabla I.A.

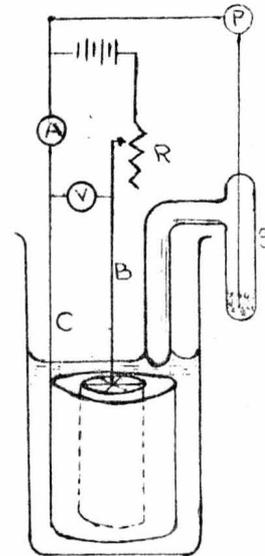


Fig. I.1 Circuito y arreglo general de una celda electrolítica A. amperímetro, B. ánodo, C. cátodo, V. voltímetro, S. electrodo de referencia, P. potenciómetro.

Si durante una electrólisis en una celda (ver Fig. I.1), se interrumpe el paso de la corriente en un período corto de tiempo se observará que la corriente sigue la dirección opuesta. Esta demostración hecha por un sistema de electrodos puede actuar como una celda con po-

Por ejemplo el potencial normal para el cinc en una solución 1 M de Zn^{+2} , es de -0.762, encontrar el potencial para un electrodo Zn^{+2} , Zn en una solución 0.1 M en Zn^{+2} :

$$\begin{aligned} E &= -0.762 + \frac{0.059}{2} \log 0.1 \\ &= -0.762 + 0.029 \times (-1) \\ &= -0.791 \text{ Volts.} \end{aligned}$$

el potencial normal de éste ejemplo fue obtenido de la tabla I.B.

El sobrevoltaje en el platino no es muy grande para prevenir la liberación del hidrógeno durante la depositación de cinc, para evitar esto se puede hacer de dos modos:

1^o Cobrizando los electrodos

2^o Usando soluciones alcalinas

Comparando el cálculo de E_R con el potencial de descomposición- E_D observado en el experimento, presenta frecuentemente una marcada diferencia. Partiendo de ésta diferencia se puede explicar en términos de caída de potencial entre electrodos, debido a la resistencia de la solución, pero el efecto más frecuente es atribuido a la influencia del proceso irreversible que ocurre en los electrodos. Los efectos combinados del proceso irreversible son conocidos como el sobrevoltaje y está dado por:

$$E_D = E_a - E_c + IR + \text{sobrevoltaje} \quad (3)$$

Los efectos del sobrevoltaje pueden ser observados tanto en el ánodo como en el cátodo y el proceso irreversible está en función de las siguientes variables:

1.- La naturaleza física, estado físico y la superficie del electrodo, ya que ésta última influye en la densidad de corriente (A/cm^2) -- de los electrodos. La influencia de estos factores se muestran en la -- fig. I.2.

2.- El estado físico de la sustancia liberada. Si el producto es un metal, los efectos del sobrevoltaje son pequeños, pero si el producto es un gas, el sobrevoltaje puede ser relativamente alto, ver fig. -- I.2.

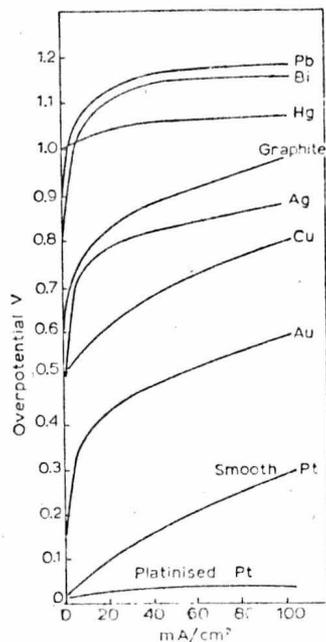
3.- El gradiente de concentración, que durante la electrólisis -- se observa que la zona cercana a los electrodos tiene una concentración más baja de especies reaccionantes en comparación al resto del electrólito, éste efecto puede ser reducido por una agitación eficiente de la solución.

Tabla I.B. Potenciales Normales

Reacción del electrodo	E_0 , Volts
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e$	-3.02
$K \rightleftharpoons K^+ + e$	-2.92
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2.71
$Ba \rightleftharpoons Ba^{++} + 2e$	-2.8
$Mg \rightleftharpoons Mg^{++} + 2e$	-1.55
$Zn \rightleftharpoons Zn^{++} + 2e$	-0.76
$Fe \rightleftharpoons Fe^{++} + 2e$	-0.44
$Cd \rightleftharpoons Cd^{++} + 2e$	-0.40
$Ni \rightleftharpoons Ni^{++} + 2e$	-0.25
$Co \rightleftharpoons Co^{++} + 2e$	-0.255
$Sn \rightleftharpoons Sn^{++} + 2e$	-0.14
$Pb \rightleftharpoons Pb^{++} + 2e$	-0.13
$\frac{1}{2}H_2 \rightleftharpoons H^+ + 2e$	0.00
$Bi \rightleftharpoons Bi^{+++} + 3e$	+0.2
$Sb \rightleftharpoons Sb^{+++} + 3e$	+0.2
$As \rightleftharpoons As^{+++} + 3e$	+0.3
$Cu \rightleftharpoons Cu^{++} + 2e$	+0.345
$2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{++} + 2e$	+0.80
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0.81
$Pd \rightleftharpoons Pd^{++} + 2e$	+0.82
$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+1.5

Los métodos publicados de electrodeposición generalmente definen las condiciones del pH, temperatura, densidad de corriente y la composición química de las especies reaccionantes, lo cual hace que el depósito completo para un análisis propuesto.

Fig. I.2. Sobrevoltaje para la liberación de hidrógeno de un ácido sulfúrico 1 M sobre elec todos sólidos.



La electrodepositación da resultados de gran exactitud al igual que otros métodos gravimétricos, pero el procedimiento puede ser lento y no es selectivo. En general la especie determinada por éste método debe estar más reducida en la solución que el ion hidrógeno. Cuando hay más de un elemento presente es necesario hacer unos tratamientos preliminares, esto es eliminación de interferencias, controlando el potencial en el cátodo se puede analizar una mezcla de elementos metálicos en forma directa.

Las fuentes de error se pueden listar de la forma siguiente:

a) Coprecipitación, especialmente absorción y oclusión de iones-complejos y coloides y arrastre de electrolito por depósitos esponjosos, ya sea que se controle el potencial o no. La pureza del depósito sólo puede comprobarse por análisis químico.

b) El ataque del depósito puede conducirnos a pérdidas (los metales atacados por amoníaco, por compuestos oxidantes en presencia de ácido) así como a ganancia en peso (debido a la formación de sulfuros y --

fosfuros por una reducción catódica).

c) Ataque químico del ánodo, y transformación de ánodo (metálico) a cátodo. El platino es fuertemente atacado por la acción simultánea de oxidantes y también es disuelto significativamente por cianuro, amoníaco y soluciones alcalinas.

d) Pérdidas del electrólito debido a evaporaciones y arrastre -- por aire.

e) Ataque del depósito al retirar el cátodo del electrólito y al lavarlo.

f) Pérdida mecánica de polvo o material esponjoso, especialmente al remover y limpiar la celda. Elevando con solventes de más baja tensión superficial (alcohol) puede desprender algo del depósito del electrodo.

g) El depósito esponjoso y el polvo se deberá a las siguientes causas, las cuales uno puede probar con: Una alta intensidad de corriente, agitación insuficiente, electrodos fuera de especificación (una apariencia heterogénea causada por una alta intensidad de corriente). Desprendimiento de hidrógeno con o en el depósito metálico, ataque por agentes extraños en el electrólito.

I.2. TITULACIONES POTENCIOMETRICAS

Este método se basa en medir la diferencia de potencial entre dos electrodos a diferentes tiempos en el transcurso de una valoración.

Las titualciones potenciométricas se puede decir que son dos en cierto modo:

- 1.- Cuando el potencial de una celda galvánica se mide o bien se calcula la concentración de uno de los constituyentes.
- 2.- Cuando la variación de un potencial es medido por la adición de un reactivo patrón para detectar el punto de equivalencia de una titulación.

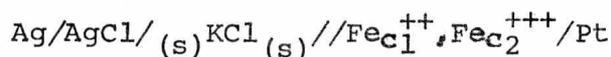
Las ventajas que presenta éste método son tres:

I) Permite situar el punto de equivalencia exactamente en su nivel.

II) Mejora la exactitud ya que no necesita de indicadores para observar el punto de equivalencia.

III) Permite hacer titulaciones en soluciones oscuras.

Aparatos eléctricos para las titulaciones potenciométricas.- La f.e.m. se mide por medio de un voltímetro a través de un par de electrodos en una celda galvánica, la lectura que se obtiene siempre es más pequeña que el potencial esperado. Por ejemplo con la celda



Donde los subíndices c_1 y c_2 son concentraciones de los iones. - El flujo de la corriente provocará una disminución en la concentración del ion cloro en el electrodo de plata y además se incrementa c_1 y una disminución de c_2 en el electrodo de platino o sea la celda tiende a polarizarse, lo cual provoca un pequeño error al medir el potencial, pero este es despreciable.

El mejor resultado se puede obtener con un potenciómetro, instrumento en el que se desconoce el potencial de la celda, que es obtenido por una variable conocida del potencial e igualado posteriormente con el

de la celda, sin embargo no fluye corriente en el circuito. Los puntos de balance son detectados por un galvanómetro conectado en serie con la celda.

El potencial de la celda puede determinarse por medición del potencial externo; en la figura I.2.1, se muestra un aparato para efectuar estas titulaciones.

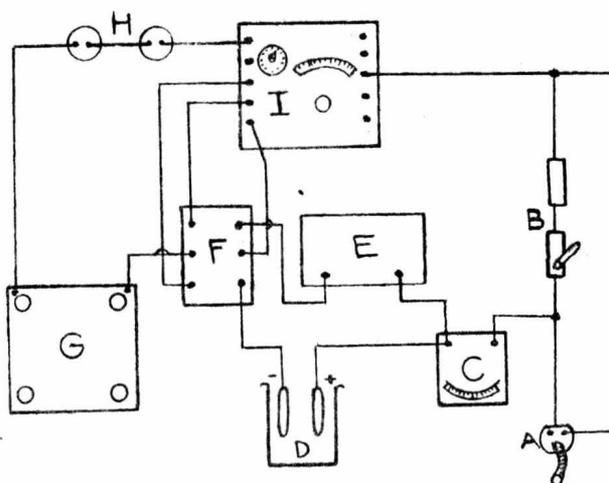


Fig. I.2.1. Disposición de un potenciómetro sencillo

A Clavija de borne - oprímase sólo por un instante pues una prolongada opresión desplaza el equilibrio de la celda.

B Resistencias para los ajustes grosero y fino

C Galvanómetro

D Celda de valoración

E Celda estándar (de referencia)

F Interceptor de doble polo y de doble paso

G Caja de resistencias en décadas

H Baterías de 1.5 Volts.

I Potenciómetro.

Los electrodos que se recomiendan para éste método se muestran en la siguiente tabla. Estos son los que proporcionan el mayor intervalo de utilidad.

SISTEMA	REFERENCIA	INDICADOR
Acido-Base, acuoso	Calomel	Vidrio
Acido-Base, no acuoso	Ag-AgCl	Vidrio
Red-Ox, inorgánico	W	Pt
Precipitación, ion Ag	Hg ₂ SO ₄	Ag
Precipitación, SO ₄ ⁼	W	C
Precipitación metales pesados	Calomel	Metal pesado

Los dos tipos principales de electrodos usados en el trabajo potencimétrico son:

Electrodos de Referencia.- Su potencial prácticamente no se afecta al cambiar la posición de la solución investigada.

Electrodos Indicadores.- Su potencial depende de la concentración de uno de los iones en la solución.

En la práctica los electrodos de referencia (o de segundo tipo) que se usan con más frecuencia son el de calomel y el de Cloruro de --plata-plata,

Hg/Hg₂Cl₂(s), KCl soln. y Ag/AgCl(s), HCl soln.

En la figura I.2.2., se muestran dos medias celdas de calomel.- Las concentraciones de solución de KCl en el electrodo de calomel varian en saturación de 3.5 M hasta 0.1 M y los potenciales de los electrodos completamente ascienden de + 0.2415 a + 0.3337 V., a 25 grados.

El electrodo de cloruro de plata-plata permite, en ocasiones, -eliminar un punto de contacto es muy conveniente como alternativa, en muchos casos, al de calomel.

Pila normal de Weston. Una combinación de electrodos de segundo tipo, constituye la base para el diseño del patrón primario para las medidas que se realizan de la f.e.m. Un electrodo es una amalgama de-

cadmio que está en contacto con cristales de sulfato de cadmio y una solución saturada de sulfato de cadmio; el otro es un recubrimiento de mercurio con una capa de sulfato mercurioso que, a su vez, está en contacto con la misma solución saturada de sulfato de cadmio.

Quizá los metales nobles constituyen los electrodos indicadores más versátiles. Los pares oxidación-reducción en los que tanto los miembros oxidados como los reducidos, son fácilmente solubles en el solvente, proporcionan fuerzas electromotrices reproducibles con platino u oro. Por ejemplo, el Pt es el metal que se emplea casi siempre para formar un electrodo de Fe^{++} o H_2 , H^+ .

La mayoría de los electrodos indicadores importantes se clasifican ya sea en la categoría de membrana o en electrodos de segundo tipo.

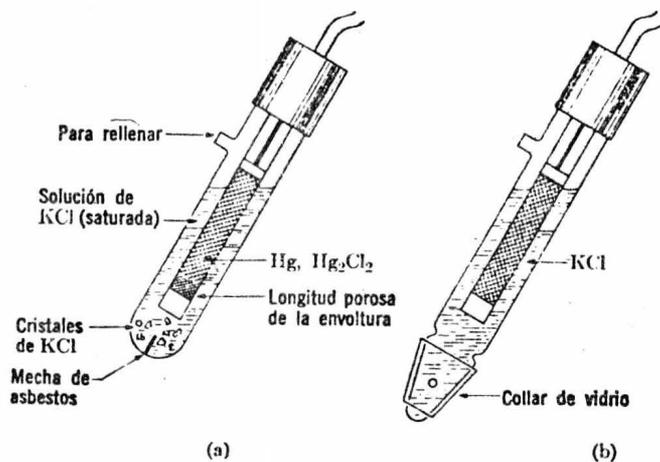


Fig. I.2.2. Electrodos típicos de calomel. En a), una mecha de asbesto saturada de KCl sirve como puente de sal. En b), el puente de sal está formado por un manguito de esmerilado tosco.

Electrodos de pH. Son los que responden directamente a la actividad iónica del hidrógeno, son importantes para la determinación de ácidos y bases. Puesto que, por definición, $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ un electrodo sensible a los iones de hidrógeno dará una f.e.m. E , que está relacio-

nada con el pH de la manera siguiente:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3026 RT}{F} \text{ pH.}$$

Puede construirse un electrodo indicador versátil de pH para soluciones acuosas, encerrando un electrodo de referencia dentro de una membrana delgada de vidrio de composición apropiada que además contiene una solución ácida, en la figura I.2.3., se describe un diseño común. En general los vidrios que tienen una respuesta apropiada son relativamente higroscópicos y pertenecen a la variedad de vidrio suave.

La presencia de agua es esencial para el funcionamiento de éste electrodo. Una vez que éste ha sido humedecido debidamente, puede ser usado brevemente en medio no acuoso. En este medio responde también a los iones de hidrógeno; pero no puede decirse que mida el pH.

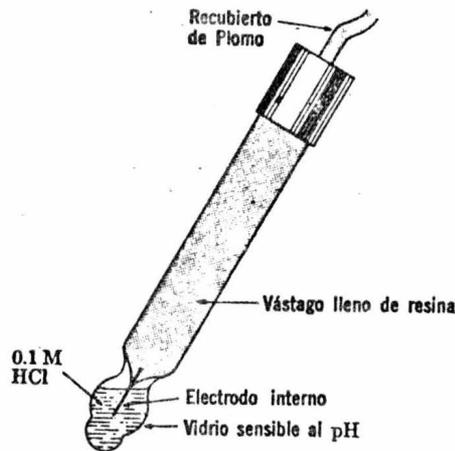


Fig. I.2.3. Electrodo típico de vidrio, como se ilustra, sólo la punta de bulbo del electrodo debe ser de vidrio sensible.

Electrodo de ion-selectivo. Es parecido al de vidrio, donde éste último es una membrana que es selectivamente permeable a los iones hidrógeno. Las membranas hoy día son usadas para que sean selectivamente-

permeables a otros iones y poder medir su concentración de los mismos a través de la medida f.e.m.

El electrodo de este tipo más usado mide los iones fluoruro, su construcción es mostrada en la figura I.2.4., la membrana es un disco cortado de un cristal de fluoruro de lantano, donde los iones fluoruro tienen una relativa movilidad y pueden entrar por un lado del cristal y salir por el otro. Solamente otro ion puede entrar en el cristal y es el ion hidróxido que tiene casi el mismo radio que el ion fluoruro. Este tipo de electrodo no puede ser usado en pH altos ni en muy bajos, para los iones hidrógeno e iones fluoruro unidos para formar ácido fluorhídrico, que es un ácido débil.

El tubo que detiene la membrana es llenado con una solución de fluoruro de sodio, que está relativamente concentrada (0.1 M). La solución también contiene cloro para dar un potencial estable para el electrodo de referencia interno, el cual es un alambre de lantano.

Los electrodos de ion-selectivo son de diferentes tipos, el electrodo de calcio selectivo y el de nitrato selectivo usan una capa de un líquido de intercambio iónico como la membrana selectiva. Pocos de estos son tan selectivos como el de fluoruro.

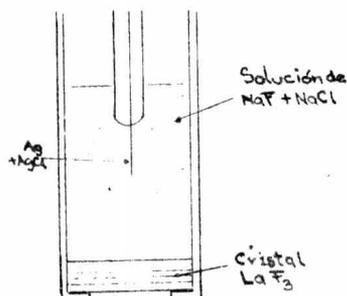
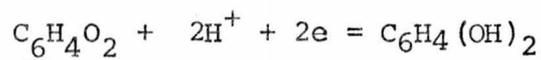


Fig. I.2.4. Electrodo típico de ion selectivo.

Los otros electrodos indicadores para iones de hidrógeno son del tipo común, y generalmente son menos versátiles que los de vidrio, entre los cuales encontramos el electrodo de quinhidrona que se usa frecuentemente según la reacción.



Aplicaciones de potenciometría.- Valoraciones de neutralización. A causa de la alta resistencia del electrodo de vidrio, en general no se emplean con el aparato descrito anteriormente. En cambio se usa un medidor de pH, con un electrodo de vidrio como indicador y un electrodo de calomel como referencia.

También para este tipo de valoraciones podemos usar electrodos bimetálicos, es decir dos alambres, generalmente de diferente composición muy sensibles y económicos. La resistencia por este par es tal que puede emplearse con aparatos como el de la figura I.2.1., Los electrodos bimetálicos trabajan a base de que uno de ellos alcanza el equilibrio antes que el otro.

Potenciales de celda. Ox-Red. Una de las ecuaciones más importantes empleadas en potenciometría es la ecuación de Nernst.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

I.3. TITULACIONES AMPEROMETRICAS.

En este método para detectar el punto de equivalencia en una titulación se utiliza un electrodo de gota de mercurio o bien un microe-

electrodo polarizado. Se aplica un voltaje y el proceso de la titulación es observado por el cambio de corriente, la reacción de interés debe -- ser rápida y completa como en todas las titulaciones. Tan grande como -- sea el producto del reactante y del titulante o bien una combinación de ellos, puede ser reversible electrolizando el electrodo polarizado, -- efectuándose así una titulación polarográfica.

Como en polarografía, los límites de corriente de una o más especies electronegativas operan como una función central en la titulación. Para este propósito se aplica un voltaje estable suficiente para cargar el electrodo indicador (microelectrodo) para un potencial conveniente -- dentro de los límites de difusión para las especies electronegativas. -- Durante una titulación se toman lecturas de la corriente en diversos -- puntos antes y después del punto de equivalencia. En general estas son -- gráficas y las porciones lineales conviene alejarlas del punto de equivalencia aparente, extrapolando para sus intersecciones en el punto final.

En la figura I.3.1. se muestra la relación entre el modelo de -- una curva de titulación y las características de la especie en una titulación. Si solamente el titulante es electronegativo, la corriente no -- fluye hasta que está en exceso como se observa en la primera curva. -- Cuando el titulante y el reactante son electronegativos para el potencial aplicado, la curva que se obtiene es en forma de "V" como se muestra en la figura (b). Puesto que necesitamos estabilizar solamente un -- agudo cambio en la corriente, la precisión de ésta técnica es superior a la de una determinación polarográfica exacta y es usualmente $\pm 1\%$ o -- un tanto mejor. Una restricción general de importancia es aquella en las

que se involucran titulaciones de ácido-base; el método es utilizado -- principalmente para precipitaciones y para reacciones redox.

Instrumentación.- Cuando el rango del potencial es extenso el -- electrodo de gota de mercurio puede ser sustituido por un microelectrodo rotante de platino, éste tipo de electrodo es muy simple y fácil de hacer. El rango de voltaje es de + 1 Volt a -1 Volt contra SCE. El sobrevoltaje relativamente bajo del hidrógeno en platino es responsable -- del rango tan corto negativo. Un electrodo de éste tipo es mostrado en la figura I.3.2. La rotación del electrodo se mantiene constante cerca de 600 rev/min.

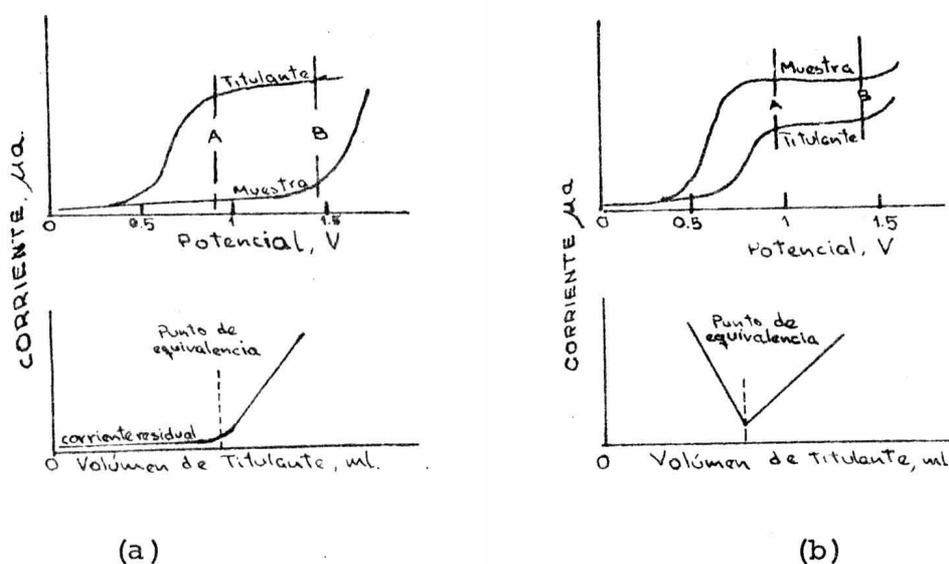
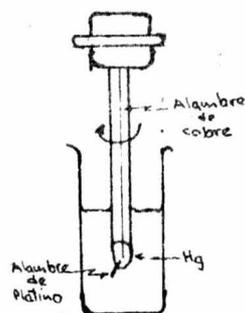


Fig. I.3.1 Polarogramas y curvas de titulaciones amperométricas que se obtienen por el paso de un voltaje a través -- del microelectrodo entre los puntos A y B. En (a) solamente el titulante es electroactivado. En (b) el titulante y la -- sustancia analizada son electroactivados.

Fig. I.3.2. Un tipo de microelectrodo rotante de platino. Para hacer contacto eléctrico con el platino en la parte baja del tubo se llena con mercurio y se le inserta un alambre de cobre, el cual se mantiene quieto cuando el electrodo está rotando.



I.4. TITULACIONES CONDUCTIMÉTRICAS

Las titulaciones conductimétricas usan la conductividad eléctrica de una solución para seguir el proceso de una titulación, pero frecuentemente no son usadas debido a que son algo engorrosas aunque hay trabajos que se realizan bastante bien, estos pertenecen al análisis de mezclas de ácidos y bases.

Este método se basa en la Ley de Kohlrausch, de la independencia de la movilidad iónica. Esta dice que en una solución diluida su conductancia es la suma de las conductancias individuales de los iones. Para una sal AB tenemos

$$\text{conductancia equivalente, } \lambda_{AB} = \lambda_A + \lambda_B$$

Hay sin embargo, diferencias notables en la conductividad equivalente iónica de diferentes iones ($\lambda_+ \text{H}_3\text{O}^+ = 349.8$, $\lambda_+ \text{Na}^+ = 50.1$, $\lambda_- \text{OH}^- = 198$, $\text{Cl}^- = 76.3 \text{ ohm-cm}^2/\text{equivalente}$) y esas diferencias pueden ser usadas como una referencia para detectar el punto de equivalencia en una serie de titulaciones. La conductividad de la solución puede ser cambiada durante la titulación, debido a la adición o mudanza de iones.

Para medidas conductimétricas durante una titulación el instrumento utilizado es un puente de Wheatstone, colocando en una celda la solución que tenga una conductancia específica conocida (k), la celda es igual a la usada en otras técnicas, pero en esta se usan dos electrodos de platino o bien únicamente platinizados que pueden medir 1 cm^2 y de 1 a 2 cm de separados, como se muestra en la figura I.4.1.

En la figura I.4.2., se muestra el curso de una titulación conductimétrica de un ácido clorhídrico con hidróxido de sodio basándose en la conductancia equivalente iónica. Esta gráfica supone que la solución no es diluida durante el curso de la titulación.

Si la solución titulante está diluida las líneas de la gráfica se hacen curvas en vez de rectas, y esto no es correcto ya que la precisión de la titulación depende de la localización de la intersección de las líneas rectas. Ahora bien si una gráfica potenciométrica es bien hecha no importa si la porción más cercana al punto de equivalencia es algo curvada.

Se puede seguir por esto una titulación conductométrica basándose en la conductividad de la solución, donde la reacción es aparentemente reversible, si la constante de equilibrio no es muy grande.

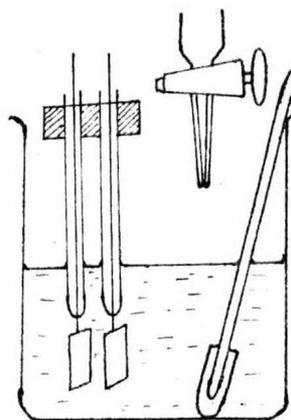


Fig. I.4.1.

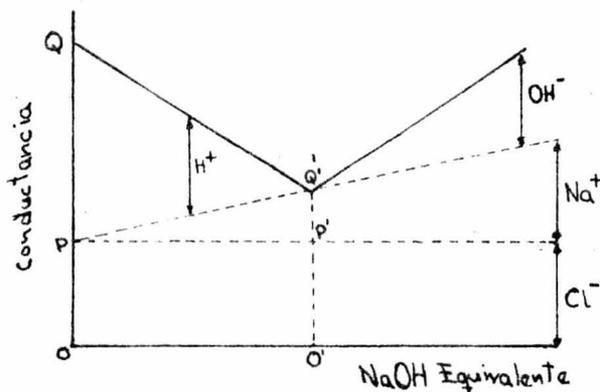


Fig. I.4.2. Distancias relativas:
 $OP = O'P' = 74$; $PQ = 350$; $P'Q' = 50$
 Estos están en proporción como las
 conductancias equivalentes iónicas.

I.5. POLAROGRAFIA

Este método se basa en electrolizar la solución que se ha de analizar, obteniéndose datos de corriente y voltaje para construir una gráfica que muestre cuantos elementos están presentes y que cantidad hay de cada uno.

La idea básica es pasar una corriente entre dos electrodos, uno de gran área y el otro muy pequeño, ambos de mercurio. El electrodo grande que funciona como ánodo está compuesto por un depósito de mercurio situado en el fondo de la celda y el electrodo pequeño que es una gota diminuta de mercurio que emerge de un tubo capilar, funciona como el cátodo.

La solución que será analizada está constituida por una o varias especies las cuales pueden ser orgánicas, pero más usualmente son iones metálicos tales como cobre, plomo, cinc, estos iones reciben electrones en la superficie de la gota de mercurio y se reducen hasta el estado me

tálico; formando una amalgama con el mercurio.

Una celda y un circuito eléctrico se muestran en la figura I.5.1., así como una gráfica de corriente-voltaje en la figura I.5.2.

Para construir el polarograma se puede hacer de dos modos:

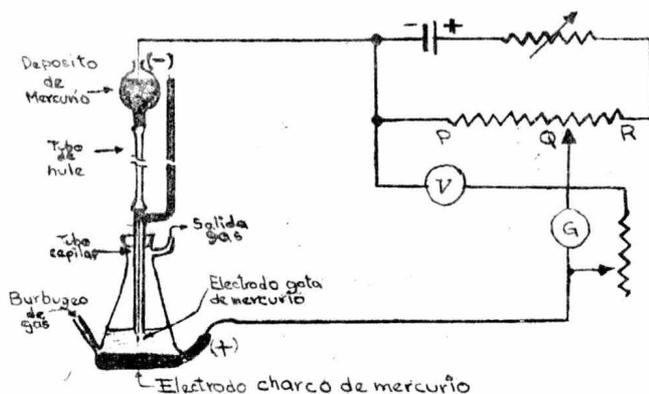


Fig. I.5.1

1.- El goteo periódico del mercurio hace que varíe la corriente electrolítica, la cual es recibida por un galvanómetro instalado en el polarografo, pero como la respuesta es demasiado rápida para ser grabada puede haber mucho error al principio y al final de las oscilaciones.

2.- El otro modo es por medio del uso de un polarografo automático y un registrador gráfico.

Para obtener una medida exacta de la corriente de difusión en un polarograma, se hace como se muestra en la figura I.5.2., se mide la diferencia entre la curva de la corriente limitada de la sustancia-reducible y la corriente residual (AB).

Esta técnica es particularmente útil cuando un polarograma comprende distintas ondas, debidas a la presencia de diversas sustancias-reducibles, tal como se muestra en la figura I.5.3., con cada una de las mezclas, donde las ondas consecutivas de los constituyentes son suficientemente separadas, por ejemplo con una muestra que contenga una-

mezcla de cobalto y manganeso es posible extrapolar la curva de corriente limitada del cobalto como Co^{++} y usar la línea resultante para medir la corriente de difusión de la próxima sustancia reducible o sea el ion manganeso como se indica en la figura I.5.3.

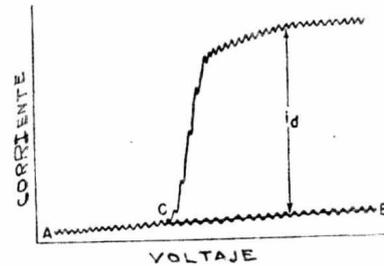


Fig. I.5.2.

Cuando las ondas no están bien separadas como se observa en los iones cinc y cobalto, el proyecto no puede dar una medida exacta de la corriente de difusión; sin embargo se pueden obtener unas aproximaciones.

La corriente de difusión se puede calcular teóricamente con la ecuación de Ilkovic, ya que ésta corriente es proporcional a la concentración de los iones reducibles:

$$I_d = 607 n C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

Donde:

- I_d = corriente media en microamperios. Requiere de la constante 607. Cuando I_d representa la corriente máxima se usa la constante 706.
- t = tiempo de goteo en segundos
- m = velocidad de flujo del mercurio en mg/seg.
- D = coeficiente de difusión del ion en estudio en cm^2/seg .
- C = concentración en milimoles por litros
- n = número de electrones que participan en la reacción que ocurre en el electrodo de gota de mercurio

La temperatura no interviene en esta ecuación directamente, pero el coeficiente de difusión cambia de 1-2%/°C, a temperatura ambiente, de manera de que en trabajos de precisión se requiere un control estricto

to de la temperatura.

Los problemas que se pueden presentar en este método son:

1.- El oxígeno disuelto y trazas de especies reducibles en la solución base; esto se puede reducir bastante mediante el cuidado de un trabajo meticuloso.

2.- El potencial requerido para la gota de mercurio, aplicado por el condensador de corriente; esto se puede controlar mediante el conteo del paso de la corriente.

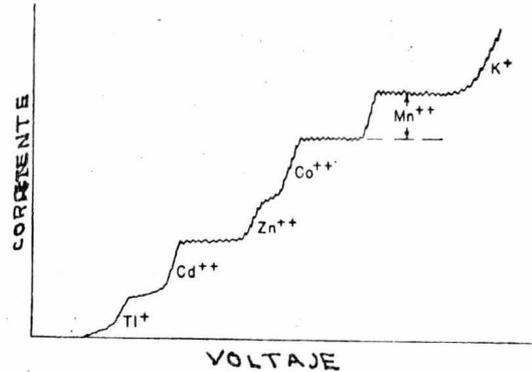


Fig. I.5.3.

3.- El impedimento de la difusividad de los iones reducibles debido a la influencia del potencial del electrodo; esto puede ser eliminado por el uso de una solución base con una suficiente concentración de electrólito inerte que no es reducido por el potencial requerido.

4.- La curva polarográfica máxima es uno de los principales errores que se pueden presentar (ver fig. I.5.4.), es ocasionado porque durante el tiempo que se mantiene la corriente levantada, ésta cae al incrementar el voltaje. El efecto es causado por un flujo de solución tangencial a la superficie del continuo goteo, esto puede ser evitado por la adición de una pequeña cantidad de material coloidal que será absorbida por la superficie de la gota de mercurio.

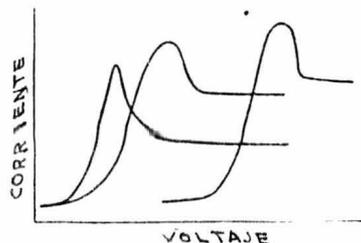


Fig. I.5.4.

II.A.1. ESPECTROGRAFIA DE EMISION

Este método se basa en excitar la muestra que se ha de analizar, por medio de una chispa o arco eléctrico o igual por una flama; la radiación que emite al excitarse es dispersada por un prisma o un colimador (#) recibiendo ésta sobre películas fotográficas o imprimiéndola sobre una placa o bien las radiaciones son medidas y grabadas electrónicamente.

La espectrografía es probablemente el método más viejo en el cual la dispersión de los rayos refractados son usados para detectar y medir la presencia de elementos. Hoy en la actualidad se han desarrollado computadoras electrónicas de espectrografía de emisión tan complejas como precisas en su análisis.

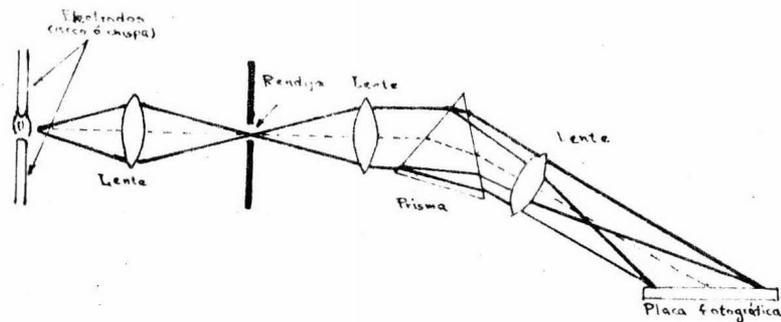


Fig. A.1.1. Arreglo general de un espectrógrafo de emisión.

Cuando un átomo es excitado por un arco eléctrico las partículas chocan o sea de un estado básico en que se encontraba pasa a un estado en el cual sus electrones son removidos a otra órbita externa de-

(#) Este es un enrejado de líneas muy finas hechas sobre un espejo el cual sólo permite el paso de radiaciones de determinada longitud de onda.

energías elevadas, en forma uniforme. Esto se encuentra en una forma -- inestable y los electrones retornan a su estado básico de energía y de acuerdo a su trayectoria dan origen a las diversas líneas espectrales.

Basándose en la teoría Cuántica se puede hacer el cálculo teórico, midiendo el número de ondas de un grupo de líneas de un elemento, -- llamadas series de líneas las cuales han sido medidas y nombradas según como se han estudiado:

Series Lyman en la región ultravioleta

Series Balmer en la región visible

Series Paschen en la región infrarroja

Series Brackett en un extremo de la región infrarrojo

Series Pjund en la parte más externa de la región infrarroja.

El arreglo general de un espectrógrafo es presentado en la figura A.1.1. En esencia todos los espectrógrafos consisten de fuente de luz, lente colimador para foco de luz, una ranura a través de la cual -- pasa un rango de luz o bien por medio de espejos, a través de un prisma o un colimador, el espectro resultante de los rayos difractados es ex-- puesta sobre una placa fotográfica o película, la cual puede ser removi-- da manual o mecánicamente.

Es reciente el uso de aparatos de lectura directa que llevan ins-- talado un amplificador electrónico para aumentar la intensidad de las -- líneas y así imprimirlas en el film fotográfico que lleva instalado pa-- ra recibir el espectro, por separado o en un tubo individual que es co-- locado para recibir las diferentes longitudes de onda.

La fuente de luz en casi todos los casos es eléctrica, en los --

más grandes son unidades de C.D. y C.A. para altos voltajes.

La dispersión angular de un prisma depende de los diversos elementos usados y está dado por $d\theta/d\lambda$ donde θ es el ángulo de desviación del brillo de la luz emergente y λ es la longitud de onda. Se usa más frecuentemente la dispersión lineal $dl/d\lambda$, la cual es la distancia actual dl de la separación en el espectro de dos líneas cercanas, con diferente longitud de onda. ($d\lambda$).

Rayleigh propuso que cuando se presentan dos líneas espectrales de igual intensidad, se consideran como una condición y resolviendo esto, cuando la difracción es máxima en una y mínimo en la otra, como se observa en la figura A.1.2. Donde la dispersión determina la posición aproximada en el espectro.

Análisis Cuantitativos. Las condiciones para este análisis son las mismas que para un cualitativo, excepto que el procedimiento debe ser más exacto.

Para realizarse un análisis cuantitativo debe emplearse una muestra patrón y proyectarlo en la misma placa fotográfica donde se realiza el análisis de la muestra problema. Esto se hace por medio de muestras patrón internacionales, obteniendo líneas espectrales de

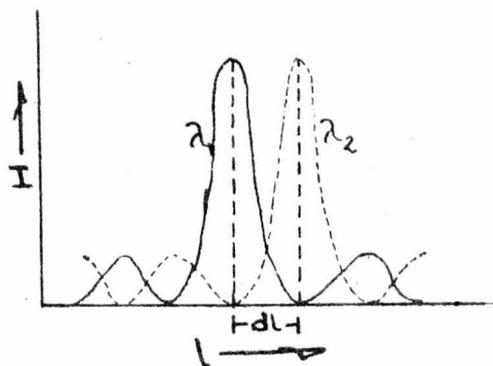


Fig. A.1.2. Ilustración del Criterio de Rayleigh

la comparación para la muestra desconocida, dándoles el mismo trato y preparación que a las muestras patrón y ambas muestras deben tener una excitación potencial similar, finalmente la comparación de las líneas-

será aproximadamente a la misma longitud de onda en la placa fotográfica y las características resultantes serán identificadas.

Se puede analizar por este método elementos metálicos, también -no-metálicos tales como carbono y los halógenos, así como también se pueden identificar gases comunes y raros por medio de su excitación en un tubo Geissler, a altos voltajes.

Las ventajas de este método es que es muy rápido, y sólo se requiere de una pequeña muestra (p. ej. 5 mg) para un extenso análisis. El método es aplicado a sólidos y soluciones; la sensibilidad es muy alta según la forma de la descarga, las condiciones de la muestra y su tratamiento preliminar. La placa o film fotográfico puede guardarse y archivarse (para comparaciones).

Las desventajas son que la intensidad de las líneas espectrales de un elemento son afectadas por la presencia de otro elemento (El efecto de la sustancia matriz).

II.A.2 FLUORIMETRIA

Este método se basa en la excitación electrónica de una molécula o un grupo de moléculas por radiación no ionizada, dando origen a una serie de procesos, tales como, la disociación molecular, reacciones fotoquímicas, fluorescencia y fosforescencia.

Cuando una sustancia absorbe energía radiante ultravioleta o visible, sus electrones se excitan pasando a niveles energéticos más altos. Por regla general, los electrones regresan inmediatamente a su estado normal y la energía se desprende como calor y se disipa en el propio me_

dio absorbente. Sin embargo, existen algunas sustancias en las cuales una porción de la energía absorbida se vuelve a emitir en forma de luz. Si esta emisión es rápida (por lo general 10^{-8} seg. aproximadamente), al fenómeno se le llama fluorescencia. Si el proceso tarda en producirse, la emisión constituye una fosforescencia. La luz emitida tiene menor energía y, consecuentemente, es de mayor longitud de onda que la luz excitante. Este enunciado corresponde a la Ley de Stoke, para la cual existen algunas excepciones, aunque son muy raras. El retorno de los electrones al estado normal puede verificarse por etapas, cada una de las cuales presenta una diferencia de energía perfectamente definida, esto es, cuantizada.

Sin embargo, las moléculas dan lugar a espectros de bandas, debido a las diversas transiciones vibratorias y rotatorias asociadas con la transición electrónica. Por consiguiente, los espectros fluorescentes, al igual que los de absorción, consisten en bandas conectadas. De hecho, una gráfica de la intensidad de la fluorescencia en función de la longitud de onda, suele ser una imagen reflejada de la curva de absorción de la misma especie, obtenida en condiciones comparables.

La intensidad de la luz fluorescente depende de varios factores. Para los propósitos analíticos basta con decir que, a concentraciones bajas (10^{-4} a 10^{-7} M), y dentro de límites estrechos la intensidad de la fluorescencia es proporcional tanto a la intensidad de la luz excitante como a la concentración de la especie fluorescente. En muchos casos, la intensidad de la fluorescencia es afectada por la temperatura, el pH y la presencia de sustancias que aumentan su intensidad (activadores) o la disminuyen (agentes represores).

Aunque existen varios diseños de fluorímetros, todos ellos operan en base a los mismos principios. La luz de la lámpara excitante (generalmente de vapor de mercurio que irradia energía ultravioleta) incide sobre la muestra. La luz fluorescente es emitida en todas direcciones; su intensidad se mide formando un ángulo con el haz incidente, que es normalmente de 90° , usando un fotodetector y un medidor. En los ins-

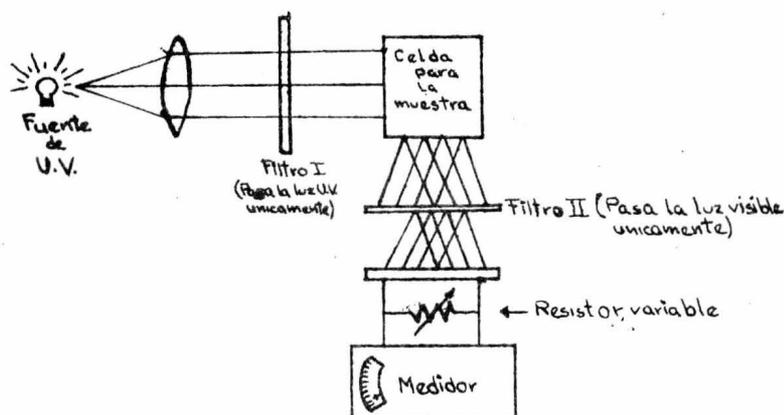


Fig. A.2.1. Diagrama esquemático de un fluorímetro.

trumentos simples como el que se muestra en la figura A.2.1., se emplean dos filtros. El filtro entre la fuente y la celda limita la luz excitante a las longitudes de onda deseadas. El que está entre la celda y el fotodetector excluye todo vestigio de la luz excitante, y sólo deja pasar la fluorescente. Los aparatos más complejos, llamados espectrofluorímetros, son capaces de mayor selectividad y sensibilidad. Se usa un monocromador para aislar cualquier longitud de onda de la luz fluorescente que se desee medir; algunas veces se emplea un segundo monocromador para obtener luz excitante monocromática.

En las determinaciones fluorimétricas, la concentración de la especie se obtiene a partir de una curva de calibración, que es una gráfica de la intensidad de luz fluorescente, en función de la concentración-

de la sustancia buscada. Las sustancias que ejercen un efecto represor sobre la fluorescencia se pueden determinar empleando una curva de calibración, que se obtiene adicionando cantidades conocidas de represor, a un volúmen medido de una solución preparada con una sustancia fluorescente adecuada, a una concentración definida.

Los métodos fluorimétricos son de gran valor en la determinación de cantidades muy reducidas de sustancias, para las cuales los métodos fotométricos y otros carecen de suficiente sensibilidad o selectividad.

La alta sensibilidad de las determinaciones fluorimétricas, en comparación con las fotométricas, se debe al hecho de que en la fluorimetría se mide la intensidad de una señal pequeña, mientras que en la fotometría se mide una pequeña diferencia entre dos señales bastante considerables. Cuando se quiere determinar una sustancia no fluorescente, ésta se puede transformar a una especie que sí lo sea haciéndola reaccionar con un agente fluorescente apropiado. En el análisis inorgánico estos agentes son generalmente formadores de complejos. Por ejemplo, el berilico, en cantidades del orden de fracciones de microgramos, se determina fluorimétricamente después de hacerlo reaccionar con el reactivo orgánico morín. El 8-quinolinol forma quelatos fluorescentes con diversos metales, entre ellos, aluminio, galio, cinc y magnesio. El quelato de galio puede extraerse en cloroformo. En este disolvente, el 8-quinolinol "libre" exhibe una fluorescencia de hecho despreciable. ¿De esta manera se puede determinar fluorimétricamente concentraciones de galio hasta de 3×10^{-8} g/ml.

La fluorimetría no está restringida a soluciones. La determinación de trazas de uranio frecuentemente se efectúa fundiendo en un molde una-

cantidad conocida de la muestra que se ha mezclado con un peso definido de fluoruro de sodio. Al enfriar se obtiene un pequeño disco plano. Se preparan también discos similares conteniendo cantidades conocidas de uranio. Bajo la luz ultravioleta, se produce con fluorescencia amarillo-verdosa que es visible al ojo humano. Contando con un fluorímetro adecuado, se pueden determinar 10^{-9} g. de uranio con un error aproximado de $\pm 10\%$.

II.A.3. FIAMAFOTOMETRIA

Este método de análisis está basado en la excitación de los átomos de un elemento por medio de altas temperaturas (esta se obtiene por combustión de gases), para estos absorban energía y la emitan posteriormente en forma de luz con una longitud de onda determinada (característica de cada elemento) al retornar a su estado basal, como se muestra en la Fig. A.3.1.

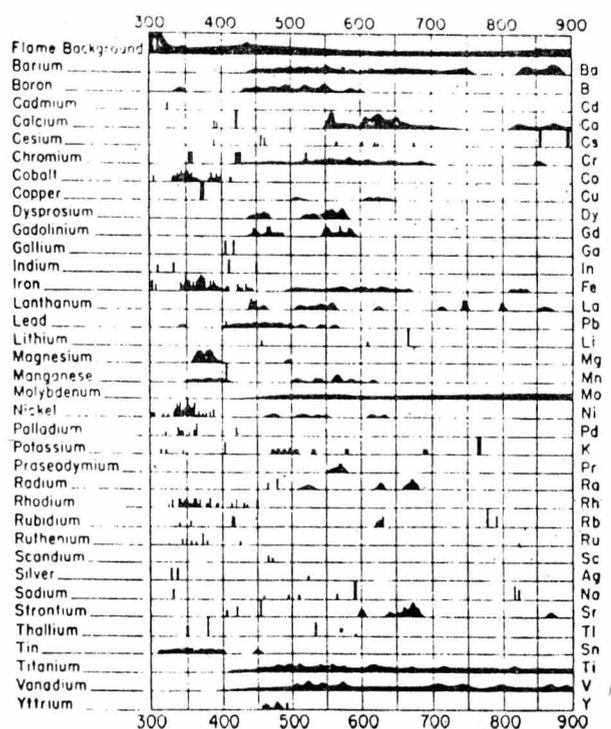


Fig. A.3.1. Emisiones características de algunos elementos típicos.

La flamofotometría requiere que el elemento por analizar esté en solución, para que pueda ser atomizado sobre la flama, evaporándose primero los solventes, posteriormente de los sólidos. Si las condiciones de la temperatura de la flama, cantidad de solución atomizada es uniforme y constante, la intensidad de luz es proporcional a la concentración del elemento en cuestión.

La temperatura de la flama varia de acuerdo con los gases usados para la combustión entre 1800° y 3100°C, y esto es una gran ventaja de éste método, ya que la sensibilidad de gran parte de los elementos es más baja y el espectro emitido contiene pocas líneas, permitiendo filtrar la línea espectral deseada en forma simple, y el costo del equipo relativamente económico (\$ 28,000 a 100,000 M.N.), además se requiere de una muestra pequeña que es otra ventaja del método.

El flama-fotómetro (Fig. A.3.2.) es indispensable para la determinación de ciertos elementos, en particular para los metales alcalinos como el sodio y el potasio, ya que la determinación por otros métodos es muy lenta y consume gran cantidad de muestra.

Se requiere de una alta temperatura para los metales alcalinos, ya que los iones de los átomos de estos elementos no emiten espectros de líneas, lo cual resulta una disminución en la sensibilidad e introducen interferencias debido a la ionización. Con un equipo sencillo es posible determinar sodio o potasio en cantidades de 1 mg/lt, con un error de $\pm 5\%$, en forma rápida y muy simple de muestras de algunos fluidos, extractos de tierras vegetales, material digerido de plantas, etc.

La determinación de metales alcalinos en tierras que los contienen es un poco difícil y laborioso, debido a que se requiere de tempe-

raturas al rededor de los 2400°C (se obtienen con acetileno y aire) y fotoceldas. Por consecuencia hay pérdidas grandes de luz y por lo tanto al instrumento debe adaptársele un tubo fotomultiplicador y un amplificador y obtener así una mejor determinación. Además una interferencia más severa puede presentarse frecuentemente por la formación de compuestos poco disociados, por ejemplo, la interfe--rencia debida a los fosfatos en una determinación de calcio.

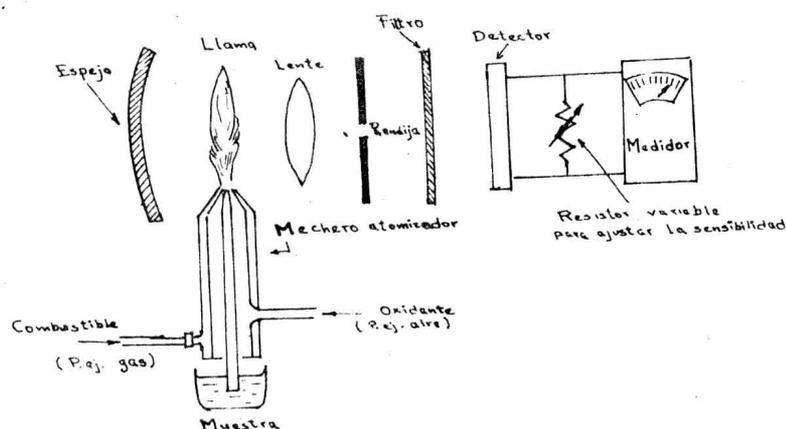


Fig. A.3.2. Diagrama esquemático de un Flamafotómetro.

Las desventajas de este método son muchas y la mayor es controlar las siguientes variables:

- 1.- Intensidad de la flama para controlar la temperatura.
- 2.- El modo de atomizar la muestra hacia la flama.
- 3.- La presión y suministro del combustible.

Así como de otras tantas que afectan las características de la flama. Para contrarrestar estas dificultades hay dos formas a saber:

1° Usando una muestra patrón, o sea se emplea una cantidad conocida de un metal que no esté determinando, pero que tenga una energía de excitación similar al metal que se desea determinar para luego hacer

una comparación con la muestra realizándose una gráfica logarítmica de la intensidad contra la concentración.

2° Adicionando un elemento patrón. Se adiciona una cantidad conocida a la muestra del mismo elemento que se está determinando, y el aumento de la intensidad es observada. Luego para corregir la dilución, el aumento observado en la concentración es dividido entre la cantidad adicionada de tal elemento, y éste factor de corrección es multiplicado por la concentración originalmente observada de la muestra.

El espectro obtenido de la flama se debe a que la sal metálica que se está determinando es atomizada sobre la flama provocándose un aumento en la energía de dicha sal. Irradiando energía de una longitud de onda determinada por la relación de Plank-Binstein.

II.A.4. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

En este método las muestras son excitadas por rayos-X. Estos -- producen una elevada radiación fluorescente, la longitud de onda de la cual se obtiene una indicación cualitativa de los elementos presentes en la muestra.

De acuerdo con el modelo de átomo de Bohr, en las primeras tres órbitas de un átomo es donde se produce la fluorescencia de rayos-X.

La órbita K, tiene sólo un nivel de energía, la L está subdividida en tres niveles, y la M en cinco niveles.

Las colisiones rápidas de los electrones o la acción de los rayos-X pueden remover un electrón de una órbita a otra del mismo átomo (una ionización), la vacancia resultante será ocupada por un electrón-

de una de las otras órbitas, por lo cual libera energía. Esta energía - puede ser emitida en forma de quantum de radiaciones-X. La probabilidad de que la energía liberada se transforme en radiación es muy grande y - ésta es descrita por la fórmula:

$$E = h\nu$$

Donde:

h = constante de Plank

ν = Frecuencia de la radiación emitida

E = Diferencia de la energía contenida antes y después de la - transición.

Los rayos-X pueden producirse no sólo por el bombardeo de la sus tancia con electrones, sino también por la irradiación con rayos-X de - longitud de onda corta. Los rayos secundarios o fluorescentes que se ob tienen, son aproximadamente 1000 veces menos intensos que los produci-- dos por bombardeo electrónico. Por lo tanto, es importante contar con - un haz de rayos-X primarios de alta intensidad y con detectores de muy- buena sensibilidad. Se pueden emplear muestras sólidas o líquidas. Los- recientes portamuestras se hacen con polímeros, tales como polietileno, o de aluminio, pues estos materiales muestran absortividades bajas para los rayos-X. Los elementos de número atómico 12 o mayor pueden analizar se en aire; los de 5 a 11 emiten rayos-X de longitudes de onda cortas - que son absorbidos por el aire. Estos elementos requieren equipo espe-- cial para operar el vacío o en una atmósfera de helio.

Un amplio campo de aplicación de los métodos de fluorescencia de rayos-X es el análisis rápido de aleaciones, minerales y otros materia-

les sólidos. El método es no destructivo. Dependiendo de la calidad del instrumento y de la habilidad del operario, es posible determinar aun -- los constituyentes minoritarios, con una exactitud de 1 a 2% o mejor.

Los espectros de rayos-X son simples, es decir, consisten de pocas líneas y son similares para todos los elementos, aunque la longitud de onda de cada una de las líneas varía con cada elemento. Las líneas de rayos-X no son afectadas por el estado físico (gas, líquido o sólido) ni por el hecho de que el elemento esté libre o químicamente combinado en un compuesto.

En los sistemas de rayos-X no se pueden usar lentes y prismas -- convencionales. En un espectrógrafo de rayos-X (fig. A.4.1.), en el -- cual una muestra se excita con rayos-X, el colimador necesario para obtener un haz paralelo es una rendija larga y estrecha formada por dos -- bloques metálicos o varias rendijas entre placas metálicas muy cercanas

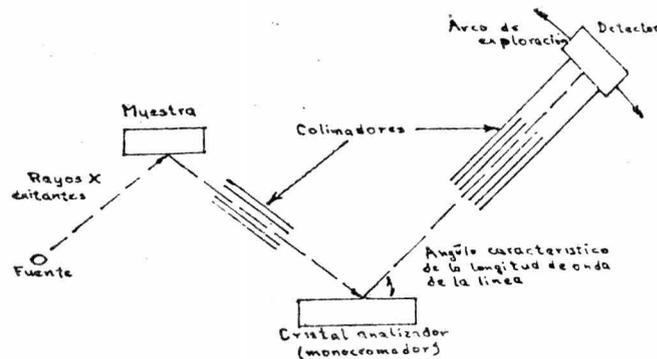


Fig. A.4.1. Espectrógrafo de rayos-X.

unas de otras o entre tubos distribuidos concéntricamente. La dispersión del espectro se efectúa por medio de un cristal, que actúa como red de difracción, pues las distancias interatómicas de su estructura son del mismo orden de longitud de onda que los rayos-X. El espectro puede regis--

trarse en una placa fotográfica, por medio de un detector explorador -- que describe una trayectoria de arco y que envía la señal a un registro automático. Los detectores más comunes son del tipo de contador Geiger, que contiene un gas ratificado que se ioniza por la acción de los rayos-X, otros contadores de interés son los fotoeléctricos.

Las ventajas que presenta este método son:

1.- Los elementos del sodio (en forma progresiva) pueden ser analizados junto en el estado sólido o frecuentemente en estado líquido, - en metales, aleaciones, óxidos, sales, productos cerámicos, etc. De aquí hay numerosas aplicaciones.

2.- La reproductibilidad es muy buena.

3.- La sensibilidad es alta (se pueden detectar hasta partes por millón bajo circunstancias muy favorables).

4.- La muestra no es destruida.

5.- Las manipulaciones son simples y los resultados se obtienen rápidamente (1 minuto por elemento).

Las desventajas son en sí nulas ya que lo único que afecta este método es la sensibilidad a efectos de absorción y el alto costo del -- equipo.

II.B.1. ESPECTROFOTOMETRIA VISIBLE

Este método está basado en la medición de la relación entre el poder de radiación de la luz que penetra en una muestra y el de la que emerge de la misma.

La fotometría visual es un método factible y hay aparatos tan variados como son el colorímetro Dubosq, que fue realmente un comparador de color muy ampliamente usado, pero superandolo en la actualidad por el uso de un detector fotoeléctrico como en el espectrofotómetro de doble rayo y en el spectronic 20 de la Bausch and Lomb (figs., II.B.1-2). Algunos métodos emplean luz blanca, pero es mayormente usada luz de longitudes de onda más selectiva.

El procedimiento para una determinación fotométrica se aplica en terminos de una solución problema constituida por una especie absorbente, en un disolvente no absorbente. La celda se llena primero con el disolvente, se coloca en la trayectoria del haz de luz y se ajusta el medidor a 100% (ver fig., II.B.3), de transmitancia, por medio del resistor. Después de esto se vacía la celda (o bien se usa otra idéntica), se lleva nuevamente con la solución problema y se coloca en la misma posición que antes. El medidor indicará un valor inferior a 100% T, ya que parte de la radiación incidente es absorbida y la lectura corresponde a la transmitancia de la solución problema, con estos datos y una vez calibrado el aparato es muy sencillo determinar la concentración de la especie absorbente por medio de la Ley de Lambert-Beer (L-B).

El método presenta algunas dificultades, como la de dispersión -- causada por heterogeneidades o partículas de polvo de la solución, y pue

den reducirse a un nivel despreciable mezclando bien y filtrando. La reflexión se elimina al ajustar el medidor a 100% T, para soluciones que son idénticas o similares.

Para una determinación fotométrica se selecciona una longitud de onda apropiada, estableciendo la amplitud de la región de longitudes de onda en la cual se verifica la absorción pertinente a dicha determinación. Esta selección se basa en la inspección de la curva obtenida al graficar la transmitancia o la absorbancia en función de la longitud de onda.

Los valores de %T obtenidos se grafican en función de la longitud de onda y se traza una curva por los puntos establecidos. Se obtienen los correspondientes valores de la absorbancia, que se grafican en función de la longitud de onda, por sustitución de la fórmula:

$$A = - \log T,$$

o bien por la lectura directa en el instrumento (fig.II.B.4). Debe hacerse notar que la escala de la transmitancia tiene como valores límites cero y la unidad, y la del porcentaje de la transmitancia tienen cero y cien hasta infinito, pues $-\log 1 = 0$ y $-\log 0 = \infty$.

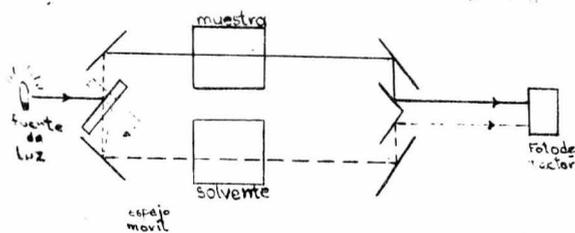


Fig. II.B.1. Espectrofotómetro de doble rayo

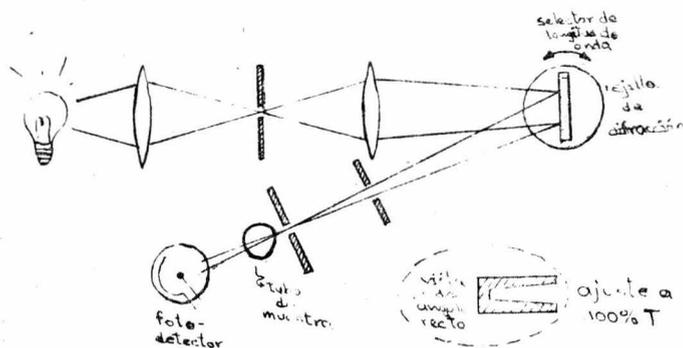


Fig. II.B.2. Spectronic 20

Existen varios métodos para trazar curvas de calibración, como es la de transmitancia en función de la concentración o bien la de absorban

cia en función de la concentración.

Puesto que la transmitancia y la concentración están relacionadas por medio de una función logarítmica, no es posible obtener una línea --recta emplenado escalas lineales, debido a esto es difícil con ésta curva saber si se obedece la Ley de L-B, y no son usadas frecuentemente en la práctica. Sí la gráfica de la transmitancia en función de la concentración sigue la Ley L-B, se obtendrá una línea recta (Cuando menos en el intervalo de bajas concentraciones) en papel semilogarítmico. Esto --equivale a graficar la absorbancia en función de la concentración en papel lineal.

Recuerdese que la Ley L-B, sólo es estrictamente válida cuando se usa luz monocromática. Cuando se usa un filtro como dispositivo monocromático, las limitaciones son muy pronunciadas y poco se pueden mejorar.--Las desviaciones en fotómetros de filtro (fig.II.B.5) son bastante frecuentes, aun a concentraciones bajas. Una monocromacidad insuficiente debido a la abertura del diafragma o rendija es la razón más frecuente de las desviaciones con respecto a la Ley L-B, y origina una desviación de la curva de absorbancia-concentración hacia el eje de las concentraciones.

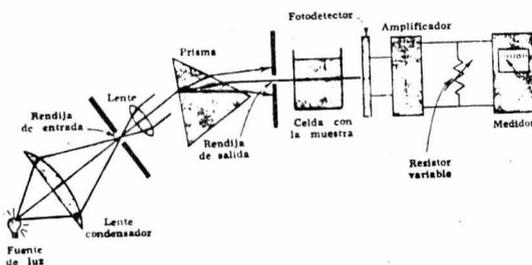


Fig. II.B.3. Diagrama esquemático de los principales componentes de un espectrofotómetro. El prisma puede girar para la longitud de onda, al igual que la rendija también puede regularse.

También se debe mencionar que las variaciones de temperatura durante una determinación producen desviaciones (generalmente erráticas) con respecto a la línea recta. Estos cambios de temperatura van acompa-

ñados de una expansión o contracción de la solución y por lo tanto la -- concentración varia.

Para mejorar una determinación fotométrica se puede añadir un patrón conocido de la misma sustancia, ya sea en la misma solución problema o en otra con las mismas condiciones de ésta. La confiabilidad del resultado depende de la calidad del instrumento, (teniendose un costo aproximado de \$ 10000 a 250000 M.N.) de las condiciones imperantes durante la medición, de la reproducibilidad de los ajustes del aparato, etc., y, desde luego la habilidad del operador. Cabe mencionar tambien el error fotométrico, cómo es de interes en la forma en que afecta en la medición -- fotométrica y se obtiene por medio de la diferenciación de la Ley L-B, -- pero la derivación queda fuera de los propositos de ésta tesis, de todas formas los datos obtenidos sirven para trazar una curva como la de la -- fig.II.B.6.

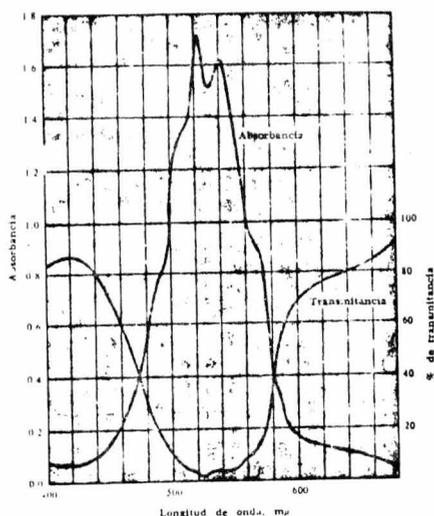


Fig. II.B.4. Curvas de absorbanza y de transmitancia para KMnO_4 en -- agua (40 mg/litro, celda de 1 cm) en la región de 400 a 680 μ .

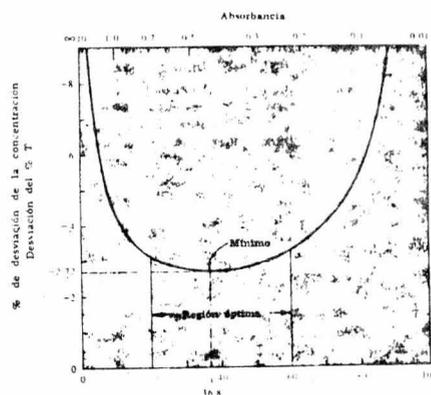


Fig. II.B.6. Gráfica de la desviación relativa de la concentración causada por error fotométrico de 1%, en función del porcentaje de transmitancia (abscisas inferiores) y de la absorbanza (abscisas superiores). Calculada a partir de $100 \frac{\Delta c}{c} \frac{\Delta T}{T} = 0.434/T \log T$, para $\Delta T = 1\%$.

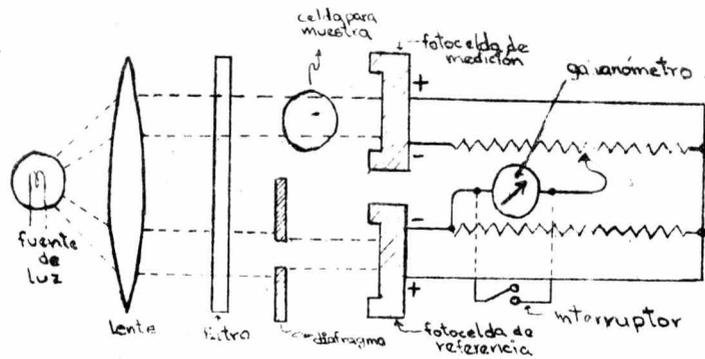


Fig. II.B.5. Fotómetro de filtro Klett-Summerson.

II.B.2. ESPECTROFOTOMETRIA INFRAROJA

El espectro general en el análisis cuantitativo por absorción de radiación infraroja es similar al análisis cuantitativo por absorción visible y radiación ultravioleta. Para medir es necesario seleccionar la longitud de onda apropiada, cuando se presenta un sistema con dos o bien con más componentes y desarrollando ecuaciones simultáneamente para la concentración de los componentes en forma individual. Se presentan diferencias en el sistema las cuales son causadas en parte por la característica peculiar de la absorción infraroja y en parte por diferencias en espectrómetros y celdas.

Para seleccionar la longitud de onda generalmente se tienen curvas tipo para absorción de los componentes en forma individual, lo cual facilita el trabajo en una muestra ya preparada. Si esto es posible y la longitud de onda correspondiente a el lado de una banda debe ser seleccionada, y la exactitud obtenida puede ser limitada por la precisión de la longitud de onda ajustada. Hay para esto una técnica llamada de la curva-tipo construida con una muestra que nos sirve como patrón para determinar la de nuestro interés. Prácticamente todos los compuestos orgánicos y algunos inorgánicos tienen características de absorción infraroja.

La región infraroja comprende longitudes de onda de 2.5 a 25 μ y es de máxima importancia analítica como aplicación empírica; lo cual se deriva de que la absorción de la radiación infraroja está relacionada a-

absorción de radiación ultravioleta. Sobre las transiciones electrónicas se superponen transiciones que involucran niveles vibracionales y rotacionales muy próximos, y muchas de las transiciones totales en líquidos y sólidos están influidas por la presencia de moléculas vecinas. Por consiguiente, los espectros de absorción en la región visible, consisten en general sólo de uno o unos cuantos picos de absorción anchos por toda la región de 200 a 400 $m\mu$. Las muestras en fase gaseosa y algunos líquidos, como el benceno, exhiben espectros de absorción ultravioleta más complejos, con buen número de bandas de absorción definidas.

Entre las sustancias inorgánicas que absorben energía radiante ultravioleta se encuentran los haluros complejos de muchos iones metálicos. Por ejemplo, telurio puede ser determinado por mediciones a 335 $m\mu$ de la absorbancia del complejo $TeI_6^{=}$. Los complejos de cationes metálicos con ion tiocianato son también útiles analíticamente, por ejemplo, entre ellos, los complejos tiocianato de cobalto y uranio, que tienen máximos de absorción a 312 y 375 $m\mu$, respectivamente, algunas de las transiciones electrónicas correspondientes a los niveles de energía muy próximos de los iones de las tierras raras corresponden a energías de fotones en la región ultravioleta; otros corresponden a la región visible del espectro electromagnético, como ya se mencionó. Otras sustancias inorgánicas pueden ser determinadas por métodos de absorción ultravioleta después de la conversión del componente inorgánico en un complejo con un ligando orgánico que le da características de absorción.

La mayoría de las aplicaciones del método analítico de absorción ultravioleta conciernen a determinaciones de compuestos orgánicos.

Las transiciones electrónicas están asociadas a ciertos tipos de

la energía fundamental de la masa, y la relativa distancia entre los átomos de una molécula. Esta región se ensancha comprendiendo tres zonas:

a) Infrarojo cercano. Comprende longitudes de onda de 0.75 a 2.5μ . Esta comprende vibraciones electrónicas características de la radiación ultravioleta y la visible. Esta zona aunque presenta algo de interés no ha sido considerada para alguna aplicación en la química analítica, aunque los instrumentos comerciales han permitido trabajar en ella, con muy buenos resultados. El costo de los instrumentos varia según las necesidades del analista y van de \$16,000 a 250,000 M.N.

b) Infrarojo lejano. Comprende longitudes de onda de 25μ a alrededor de 300 a 400μ , y es una rotación simple de la luz de gases y ciertas impurezas de cristales inorgánicos y materiales orgánicos.

c) Microondas. Comprende una indefinida distribución de la longitud de ondas; más allá de 10.000μ (1cm) o aún más grande. Esta zona es un recubrimiento entre la radiación calórica y la eléctrica, incluyendo radiaciones características de radar. No tiene gran aplicación en la química analítica.

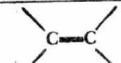
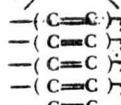
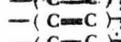
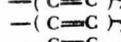
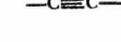
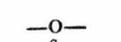
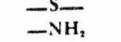
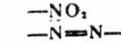
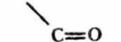
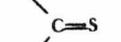
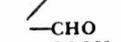
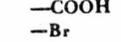
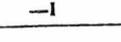
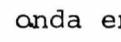
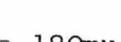
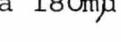
II.B.3. ESPECTROFOTOMETRIA ULTRAVIOLETA

Este método de análisis tiene el mismo principio que la absorción visible, diferenciándose en que la cantidad de energía que proporciona cada fotón para la excitación del átomo, ion o molécula absorbente es mayor en la región ultravioleta del espectro electromagnético que en la región visible. Muchas sustancias que son incoloras en cuanto concierne a la luz visible, experimentan fácilmente excitaciones electrónicas por-

enlaces dentro de la molécula absorbente. En la tabla II.B.3.1., se enlistan longitudes (donde hay más de un valor de λ_{\max} , para un grupo absorbente, el valor listado primero es el de la banda de mayor absorptividad) de onda aproximadas a las cuales absorben radiaciones ultravioleta varios tipos comunes de grupos funcionales.

El intervalo de longitudes de onda de 220 a 400m μ es el más accesibles con espectrofotómetros ultravioleta comerciales, teniendo un costo de \$ 16000 a 250000 M.N. Muchas de las absorciones listadas ocurren a longitudes de onda apreciablemente más corta. La mayoría de las determinaciones analíticas cuantitativas dentro de este intervalo de longitudes de onda se refieren a grupos de átomos aromáticos o grupos olefínicos conjugados.

Tabal II.B.3.1. Longitudes de onda de máxima absorbancia correspondientes a ciertos grupos orgánicos funcionales.

Grupo absorbente	λ_{\max} , m μ
olefina:	 190
olefina conjugada:	 210-230
	 260
	 300
	 330
acetileno:	 175-180
benceno:	184, 202, 255
naftaleno:	220, 275, 312
éter:	 185
tioéter:	 194, 215
amina:	 195
nitro:	 210
azo:	 285-400
cetona:	 195, 270-285
tiocetona:	 205
aldehido:	 210
carboxilo:	 200-210
bromuro:	 208
yoduro:	 260

El límite inferior de longitud de onda en espectrofotometría ultravioleta podría extenderse desde 220 hasta 180m μ por elección apropiada de los materiales ópticos, incluido el recipiente de la muestra, y por

uso de un camino óptico evacuado o purgado en el espectrofotómetro.

Las determinaciones cuantitativas por medición de absorción ultravioleta no están restringidas a los compuestos desconocidos que experimentan ellos mismos transiciones electrónicas adecuadas. Por ejemplo, -- los grupos de alcohol, -OH, no exhiben absorción en todo el intervalo de longitudes de onda de 200 a 1000 μ , pero muchos alcoholes pueden reaccionar estequiométricamente con isocianato de fenilo y formar alquilfenilcarbamatos, los cuales pueden ser determinados cuantitativamente por medición de la absorbancia a 280 μ .

Este tipo de determinación puede tener usos metalúrgicos en el -- control de reactivos de flotación orgánicos como los xantatos y diversos derivados sulfonados.

II.B.4 ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopía de absorción atómica es un método por medio del cual se determina la concentración de un elemento de una muestra por la medida de la absorción de radiación en el vapor atómico producido por la muestra a una longitud de onda que es específica y característica del -- elemento en consideración.

El principio consiste en excitar los átomos del elemento en cuestión (que son atomizados en la flama) por medio de radiaciones de resonancia emitidas por una lámpara de electrodos al vacío. Dicha lámpara es un tubo con un par de electrodos, al vacío o llenado con gas inerte que emiten dichas radiaciones con una longitud de onda media de 0.1 \AA , independiente de la temperatura de la flama.

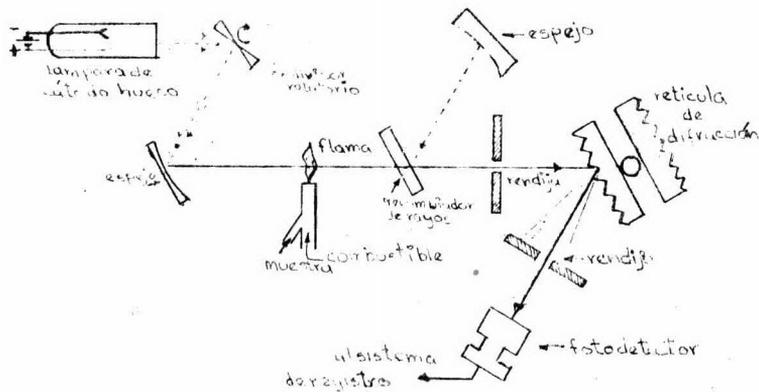


Fig.II.B.1. Diagrama esquemático de una unidad de absorción atómica.

Para efectuar éste tipo de análisis debido a la sensibilidad de elemento a elemento es necesario construir curvas de calibración en las cuales la sensibilidad disminuye marcadamente cuando la concentración aumenta con una considerable curvatura. Cuando se usan lámparas de cátodo hueco de alta brillantez la sensibilidad aumenta, y para estar seguros de que el aparato trabaje correctamente a una sensibilidad dada se usa un factor de sensibilidad siguiendo la técnica propuesta por el ASTM para la determinación de Mg, en hierro fundido.

Debido a que las curvas de calibración de espectroscopía de absorción atómica varían frecuentemente y son menos estables que las de los otros métodos analíticos, frecuentes comprobaciones deben hacerse. La comprobación se hace con un patrón previamente calibrado; el punto cero debe comprobarse también porque el quemador puede obstruirse y esto es de particular importancia sobre todo para muestras de baja absorbancia. La absorbancia para cada solución calibrada se determina y la solución prueba se mide si la absorbancia del patrón más concentrado no difiere del promedio de las seis lecturas por más que de el doble de la desvia--

ción tipo obtenida en las seis lecturas, o sea 0.01 multiplicado por el promedio de las seis lecturas, no importa que sean mayores la causa de la desviación se determina y corrige. La desviación se calcula de los datos obtenidos sobre un periodo de tiempo relativamente corto, y sirve como calibración de un instrumento particular.

Los límites de detección absoluto por los métodos fotométricos para solamente el 65% de los elementos dados en la lista de la tabla - - - II.B.1.. Los datos requeridos para los métodos fotométricos por Morrison y Skogerboe sobre la base de un centimetro de trayectoria de absorción en una celda de 1ml. de volumen. Los límites de detección por absorción atómica fueron calculados de los datos de Koirttyohann con la suposición que 0.1 ml. de solución se requiere para la medida. Estos límites se obtienen bajo condiciones ideales, los cuales incluyen la ausencia de una concentración alta, de un número mayor de constituyentes y un satisfactorio control de impurezas en los reactivos, esto último concierne a errores de pérdida y contaminación. Porque de los bajos límites de detección de absorción atómica, las soluciones diluidas empleadas no solamente se determinan huellas de un elemento si no tambien se determinan un mayor número de constituyentes en las diluciones cuando el efecto de interferencia se ha reducido o eliminado.

Esta ventaja de trabajar con soluciones diluidas sin embargo está asociada con los errores debido a pérdida (principalmente pérdida de absorción), contaminación con los reactivos y contaminación de los frascos y vasos. Anteriormente estas fuentes de error eran de poca importancia excepto para los análisis muy precisos. Estas pérdidas pueden ser o no significativas para la determinación particular, puede depender del -

pH de la solución, la concentración de los iones presentes, y la relación de la superficie que los contiene.

Para evitar pérdidas de éste tipo en absorción atómica lo que frecuentemente se acostumbra hacer es una solución base como patrón, de la cual se hacen diluciones las cuales se almacenan no más de dos semanas. La contaminación se convierte en un problema cuando los elementos se van a determinar a baja concentración aproximadamente a 0.01%. A una concentración de 0.01% (100ppm) hay aproximadamente 10,000 átomos presentes -- por cada elemento que va a determinarse (si la muestra tiene el mismo peso atómico).

Debido a la excesiva preponderancia de otras sustancias presentes, relativamente grandes cantidades de reactivo químico se requieren para disolver la muestra, y la solución estará expuesta a grandes áreas de superficie durante el proceso de ataque de la muestra. Los problemas de contaminación pueden ser menos por los métodos de la absorción atómica -- que son más simples que los métodos químicos.

Los reactivos analíticos contienen trazas de metales, algunos de los cuales provienen de las botellas que los almacenan. Aunque la concentración de cada uno de los metales presentes se especifique inferior a ppm, debe hacerse un testigo con ellos y ácidos empleados. Esta fuente de contaminación puede ser significativa en la disolución de un gramo -- de muestra que requiere 15 ml de ácido. Si éste ácido tuviera un contenido de 1 ppm del metal problema contribuiría con una cantidad equivalente a 15 mg o sea 15 ppm en 1g de muestra.

La absorción atómica es un método que por su alta sensibilidad y su amplia gama de confiabilidad para los análisis tanto específicos como

de rutina es bastante empleado en el Campo de la metalurgia, así como en bioquímica, geoquímica, productos del petróleo y otros tantos más, así - como también ha sido motivo de tantos y de tan variados artículos, aproximadamente 300 de los cuales fueron sobre análisis de materiales específicos que fueron clasificados en el área siguiente: Biomédica y análisis clínicos, agricultura, metales no ferrosos, minería y geología, análisis de aguas, minerales ferrosos, petróleo, vidrio y óxidos refractorios.

Aunque el número de artículos sobre el análisis de un material dado, no está directamente relacionado con el número de análisis de rutina de ese material es una medida de interés en la materia. Aproximadamente el 25% de los artículos son sobre el análisis de metales ferrosos y no ferrosos. La manufactura del equipo de absorción atómica revelan que - - aproximadamente el 4% de los instrumentos en los Estados Unidos se emplean en la industria de metales ferrosos y no ferrosos, y más de la mitad se emplean en análisis agrícola y bioquímica. Estos instrumentos varían en su costo según las necesidades del analista, desde \$ 170000 a - - - - 450000 M.N.

TABLA II.B.1 LIMITES DE DETECCION ABSOLUTA EN NANOGRAMOS

ELEMENTO	ABSORCION		ELEMENTO	ABSORCION	
	FOTOMETRICO	ATOMICA		FOTOMETRICO	ATOMICA
Ag	5	0.5	Na	8000	0.5
Al	0.5	10.0	Nb	5	2000
As	10.0	50	Ni	4	1
Au	5	1	Pb	6	1
B	50.0	600.0	Pd	10	50
Ba	100.0	10.0	Pt	10	50
Be	8	0.2	Rh	50	3
Bi	600	2	Ru	100	30
Ca	100	0.2	Sb	4	20
Cd	3	0.1	Sc	8	20
Co	3	0.7	Se	200	50
Cr	7	0.5	Si	100	10
Cu	2	0.5	Sn	60	10
Fe	200	1	Sr	10	1
Ga	40	7	Ta	40	600
Ge	20	100	Te	400	30
Hg	5	20	Ti	10	10
In	50	5	Tl	20	20
Ir	6	400	U	300	1200
K	200	0.5	V	10	2
La	4000	800	W	30	300
Li	3	0.5	Y	1000	30
Mg	2	0.03	Zn	100	0.2
Mn	5	0.5	Zr	50	500
Mo	10	10			

III.1. ESPECTROMETRIA DE MASAS

Este método de análisis está basado en exponer una muestra a la acción sucesiva de un campo eléctrico o magnético provocando que los iones sean separados de acuerdo a sus masas, obteniendo datos de cada componente y estos son, primero la masa de los átomos, moléculas y fragmentos de moléculas y segundo la cantidad de cada componente.

El instrumento (fig.III.1.) requiere de presiones bajas, del orden de 10^{-7} mmHg, para que la muestra en la cámara ionizadora de origen a la mudanza de electrones, formandose entonces iones positivos, los cuales son acelerados por una diferencia de potencial (del orden de Kvolts) a una gran velocidad dentro de un campo magnético, como un resultado de las fuerzas de Lorenz, teniendo todas las partículas un movimiento circular con valores constantes del potencial acelerante y la fuerza del campo magnético. Todos los iones que tienen la misma masa llevan una trayectoria con el mismo radio. Los iones al atravesar el campo magnético son captados por un colector conectado a un circuito amplificador y un aparato registrador. Si se cambia continuamente el potencial acelerador o la fuerza magnética dentro de ciertos límites obtendremos el espectro de masas de esa muestra en forma completa.

Este método es muy conveniente para medir la masa de los átomos y la relativa cantidad de isótopos de un elemento. Estos últimos son más fácilmente detectados en forma cuantitativa si son radiactivos, sin embargo hay casos en que no pueden ser determinados ya que el experimento lo excluye (P.ej. si la radiactividad es demasiado intensa puede ser perjudicial para plantas y animales) o porque el elemento en cuestión no --

tiene isótopos radiactivos o una vida demasiado corta.

La aplicación de éste método es muy extensa en la industria del petróleo, en el cual el instrumento ha sido empleado para determinación cuantitativa de los elementos constituyentes en gasolinas y otros productos, o sea que todos los compuestos dan un espectro característico y que el espectro de la mezcla son una serie de picos de diferentes magnitudes. Un análisis de la magnitud de los picos de cada componente son mostrados en la fig.III.2., en donde el espectro consiste de un número de picos. Todos los picos indican la masa del ion correspondiente expresado en unidades de masa atómica; la magnitud de los picos indican el número de iones participantes, por ejemplo, se desea saber la cantidad de N_2 que hay en una muestra, tan solo hay que adicionar a ésta una cantidad del mismo

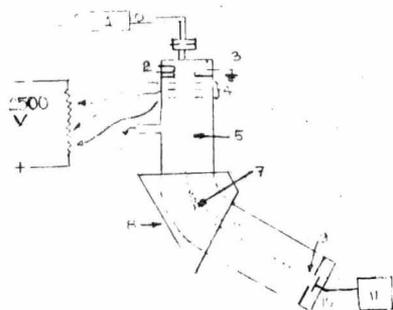
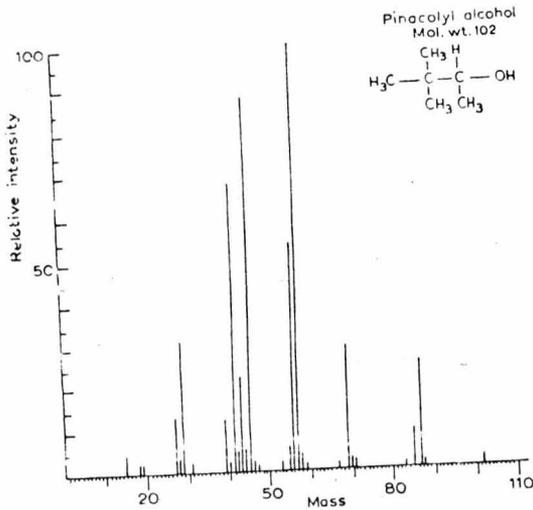


fig.III.1.1. Diagrama esquemático de un espectrofotómetro de masas. (1) vaso de muestra, (2) filamento caliente, (3) trampa de electrones, (4) fuente iónica, (5) rayo iónico, (6) salida a la bomba de vacío, (7) radio, (8) - - electromagneto, (9) rendija colectora, (10) colector, (11) instrumento registrador.

compuesto, pero ahora conteniendo el isótopo de nitrógeno con una masa de 15 en lugar de un nitrógeno normal con masa de 14, en la fig.III.1.2. puede observarse que la altura de los picos (obtenidos de los productos-- de reacción) indican que la masa 28 corresponde al número de moléculas de $^{15}N_2$, y la masa 29 para el número de moléculas de $^{14}N^{15}N$.



La espectrofotometría de masas facilita a la industria en general realizar análisis de mezclas complejas -- conteniendo arriba de 40 componentes, ya que el análisis puede ser ejecutado sucesivamente y quizá en unos minutos, mientras que los cálculos pueden efectuarse en una computadora -- electrónica, teniendo estos instrumentos un costo de \$17000 a --- 250000 M.N.

Las desventajas que presenta éste método son pocas, pero altamente significativas, ya que la muestra debe tener cierto grado de volatilidad, y los aparatos son muy complicados y de un costo realmente alto.

III.2. TERMOGRAVIMETRIA Y ANALISIS TERMICO DIFERNCIAL

Estos métodos de análisis están basados en las propiedades térmicas de la materia. Son los análisis termogravimétricos los que se refieren a los cambios en peso de una muestra al incrementar gradualmente su temperatura a una velocidad determinada y en forma lineal con el tiempo, si éste es dinámico o bien la muestra se mantiene a una temperatura constante en un determinado tiempo, durante el cual se anotan todos los cambios, cuando es isotérmica o estática.

Los instrumentos necesarios para éste análisis se pueden listar de la siguiente manera:

- a) Una balanza de precisión
- b) Un horno con termostato para control de la temperatura en forma lineal con el tiempo
- c) Camara de atmósfera controlada
- d) Aparato registrador para datos tanto de peso como de temperatura.

Hoy día el aumento de interés por la termogravimetría se debe a los aparatos comerciales existentes en el mercado, como son las termobalanzas automáticas de registro continuo.

Al interpretar las curvas obtenidas se debe tener presente que la temperatura de descomposición es una función del método, del aparato y de la forma de operar. Frecuentemente se presenta una ligera correlación entre las curvas isotérmicas y las no isotérmicas; las discrepancias se originan de la naturaleza dinámica del método.

Las curvas termogravimétricas al corregirlas son influidas por la velocidad de calentamiento, la muestra, el crisol y la atmósfera. A cualquier temperatura establecida la extensión de la descomposición es mayor a una menor velocidad de calentamiento que para una muestra similar calentada a una velocidad más rápida.

El calor de reacción afectará tanto a la temperatura del horno como el de la muestra, dependiendo si la reacción es endotérmica o exotérmica.

Las principales aplicaciones de ésta técnica y de grandes ventajas son la de investigar en forma adecuada el peso de muchos elementos y comprobar materiales que sirven como base o tipo para otros análisis, --

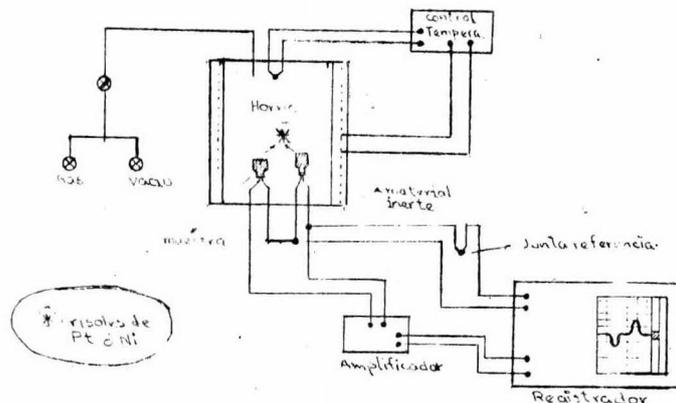


Fig.III.2.1. Diagrama esquemático de un instrumento de análisis térmico diferencial.

también se pueden llevar a cabo con gran éxito determinaciones analíticas; así como determinación del margen de secado en precipitados.

Esta técnica presenta muy grandes desventajas como son el control de muchas variables, entre ellos la temperatura, velocidad de calentamiento, la atmósfera y otras más. Otra desventaja es que la muestra debe estar finamente dividida.

Por otro lado; el Análisis Térmico Diferencial (ATD) mide el cambio en la liberación o absorción de calor por una muestra en función de la temperatura, comparando esto con una sustancia inerte sometida a las mismas condiciones.

La preparación de la muestra requiere de una gran atención y cuidado tanto en el calor necesario para llevarla a una temperatura determinada, como en el tamaño y forma de la muestra, por ejemplo, en muestras minerales se debe moler este finamente o bien si se trata de metales es necesario formar un bloque, procurando comprimirlo en forma homogénea y sin poro para evitar la influencia sobre la curva debido a gases ocu-

dos.

Para poder llevar a efecto la técnica se puede usar un par de termopares y empleando crisoles ya sea de platino o de níquel conectados a dichos termopares para obtener mejores resultados y no tener en contacto estos últimos con las sustancias estudiadas (ver fig.III.2.1.), y con esto se pueden analizar muestras fundidas en forma líquida. Junto con esto es necesario acoplarlos con un aparato amplificador y registrador.

Sí se programa un control en el rango de temperaturas se puede influir en el análisis de reacciones exotérmicas y una buena velocidad de calentamiento para trabajos de precisión es de 10 a 25°C/min.

Una forma simple de obtener la relación entre el número de calorías relacionado con la muestra y la superficie integrada del crisol, es adaptándole a éste último una resistencia calibrada a través de la cual se conoce la corriente en un tiempo determinado, usando la fórmula:

$$Q = 0.24 I^2 R t$$

para la cantidad de calor (Q) en calorías producida por una cierta corriente (I) en un tiempo (t) definido por la resistencia (R), se puede calcular el número de calorías equivalentes a una cierta superficie para la temperatura en cuestión con el problema de silicosis, mostrado en las curvas de la fig.III.2.2.

El calor está involucrado en las reacciones iónicas y el cambio de la temperatura de una solución durante el curso de una titulación, pudiéndose utilizar para detectar el punto de equivalencia, conociéndose esta técnica como Titulaciones Termométricas.

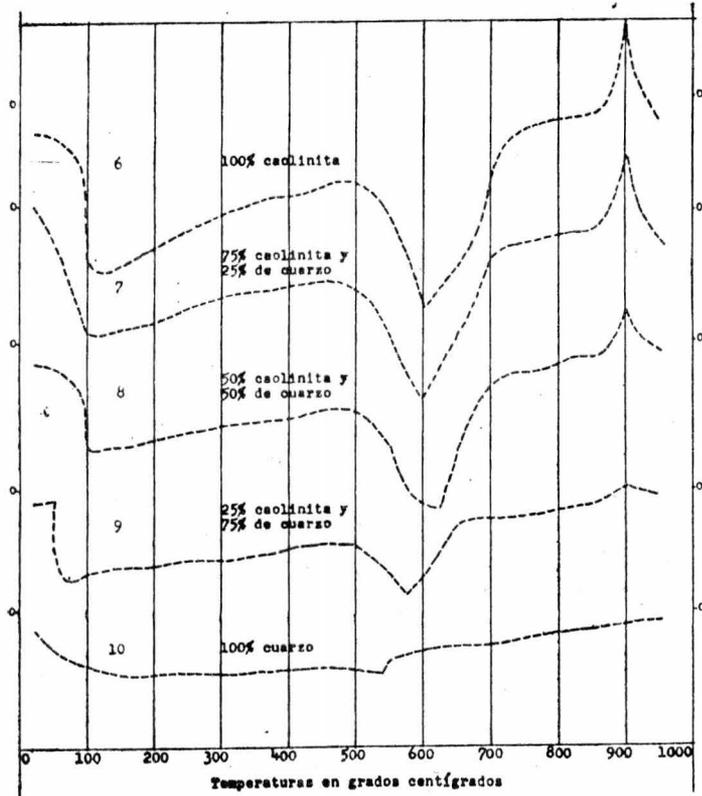
Las ventajas que presenta éste método (ATD) son la de obtener el análisis de muestras en forma rápida por medio de reacciones específicas

de muy diferentes materiales con aparatos bastantes simples y de un costo que va de

Es un método rápido para obtener datos calorimétricos cuantitativos.

Las desventajas que presenta son en trabajos cuantitativos donde los resultados son un poco sensibles a las condiciones de la preparación de la muestra, también presenta limitaciones debido a evaporaciones, combustión o reacción de la muestra con el crisol, sin embargo, se pueden detectar impurezas de 1 a 2% en una muestra.

Fig. III.2.2. Curvas de sensibilidad media.



III.4. REFRACTOMETRIA

Este método de análisis se basa en la refracción originada por la

polarizabilidad de una sustancia expuesta a una radiación de luz monocromática. El índice refractivo junto con el punto de fusión y el de ebullición es una de las constantes físicas clásicas de interés en el análisis químico, tanto que la refracción no es una propiedad específica, como otras propiedades a una temperatura determinada y una longitud de onda conocida.

Comunmente la refracción es medida como índice refractivo, denominado por la letra "n", calculandose a partir de la siguiente relación:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{\text{sen } \phi'}{\text{sen } \phi}$$

donde n_1 es el índice refractivo del medio a través del cual la luz se vuelve incidente en el ángulo ϕ , y ϕ' es el ángulo de refracción en el medio 2, por una radiación de longitud de onda . Para simplificar esto tenemos que $n_{\text{aire}} = 1$, y la relación anterior se reduce a:

$$n_2 = \frac{\text{sen } \phi'}{\text{sen } \phi}$$

por lo cual el índice refractivo convencional es calculado en relación al del aire.

El índice refractivo de una sustancia se puede obtener de manera fácil por medio de un refractómetro de ángulo crítico, hasta los más complicados como el refractómetro automático diferencial, donde el primero puede obtener valores de "n" con una precisión de 1×10^{-5} unidades, y el segundo con una celda de 100 cm, nos da valores con una precisión de 1×10^{-8} unidades, requiriendo de muestras bastante pequeñas.

Los usos sugeridos para la aplicación dentro de los rangos de me-

didias de índice refractivo son:

- 1.- Para comparar dos o más sustancias idénticas
- 2.- Para analizar mezclas y corrientes en proceso
- 3.- Para estimar las propiedades de polímeros tales como el peso molecular, tamaño y forma
- 4.- Para calcular las propiedades físicas, tales como la refractividad y la dispersión óptica.

La medida del índice refractivo depende del control de muchas variables, entre ellas están la longitud de onda y la temperatura. Para mezclas de gases la presión debe mantenerse en ciertos rangos de variación para sólidos anisotrópicos se necesita conocer la orientación de la mezcla con respecto a su radiación incidente, la mayoría de las mezclas refractométricas de interés son líquidos y gases, las cuales son generalmente anisotrópicas solamente al exponerlas a un campo magnético o eléctrico, fenómeno que se conoce como fenómeno de Kerr o Faraday, respectivamente.

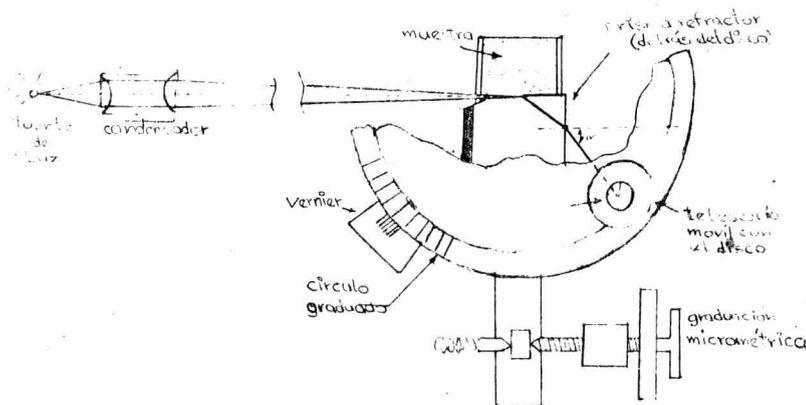


Fig.III.1 Representación esquemática de un refractómetro Pulfrich.

Los datos de la tabla III.1., proporcionan una idea de la dependencia del índice refractivo en la temperatura y la longitud de onda, --

observandose que el cambio de "n" no es lineal, aunque en intervalos cortos puede interpolarse relativamente en forma lineal.

Los índices refractivos para análisis determinados comunmente se obtendran en la región visible, ya que el instrumento transmite más rápidamente en la región visible, ya que el instrumento transmite más rápidamente y elimina más sustancias que no son absorbidas. Siendo esto último una ventaja, debido a que no habrá perdidas de intensidad.

Para obtener valores de gran exactitud del índice refractivo se recomienda usar una fuente de longitud de onda discreta, tal como una lampara de ajuste de descarga eléctrica seguida de un filtro apropiado, como una lampara de sodio, mercurio, hidrógeno o bien longitudes de onda laser de acuerdo a la observación de la sustancia deseada, siendo la de sodio la más comunmente usada. Algunas veces se agrega otro elemento a las lamparas para variar su intensidad como son el neon en la lampara de sodio o bien el cadmio en las lamparas de mercurio, las lamparas de xenon tambien son usadas con un filtro apropiado o con un comocromador así como la luz blanca que es usada para análisis mas precisos.

El control de la temperatura en los líquidos o solidos es para análisis sumamente esmerados y precisos ya que las variaciones que presentan en la disminución del índice refractivo son de alrededor de 0.00045 y 0.00001 unidades por grado centigrado respectivamente.

Para este control se requiere un termostato improvisado para obtener controles de alta precisión.

Color	Longitud de onda Simbolo	Elemento de Fuente de luz.	nm	n_{λ}^{20}	Temperatura °C	n_D^t
Rojo	C	H	656.3	1.3312	10	1.3337
Amarillo	D	Na	589.3	1.3330	20	1.3330
Azul	F	H	486.1	1.3371	30	1.3320
Violeta		Hg	435.8	1.3403	40	1.3306
	G'	H	434.0	1.3404	50	1.3290

En análisis cualitativo se aprecian mejor los índices refractivos, por ejemplo, en un análisis orgánico es conveniente llevarlo a cabo en secuencia de cada constituyente, en su composición elemental, solubilidad, punto de ebullición e índice refractivo.

Existen tablas que enlistan a compuestos de acuerdo a su índice refractivo para facilitar el análisis y estas se encuentran en el Handbook of Hydrocarbons; S.W. Ferris, N.Y., Academic 1955 y en el Handbook of Chemistry 9ª Edición, N.A. Mc Graw-Hill, 1956.

Para llevar a efecto un análisis cuantitativo es necesario construir previamente una curva de calibración para obtener la composición de líquidos homogéneos o de mezclas de gases y algunos criterios para llevar a cabo un análisis cuantitativo son:

- 1.- Proveer un instrumento de alta precisión, adecuado para medir las variaciones de "n"
- 2.- Una composición constante excepto para el constituyente de interés.

3.- Una secuencia lineal de los constituyentes con la curva de --
calibración.

Solamente el punto final requiere una amplificación especial cuando los compuestos que se están analizando son similares.

En trabajos de investigación se ha visto que es posible obtener -- también en forma simple la refracción molar de un compuesto o mezcla por medio de la siguiente relación.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

donde R es la refracción molar, M es el peso molecular y d es la densi--
dad.

III.5. POLARIMETRIA

Este método de análisis está basado en la propiedad que tienen al--
gunas sustancias de hacer girar el plano de la luz polarizada y por tal--
motivo se les dice que son ópticamente activas, las cuales tienen estas--
características por una falta de simetría en sus moléculas o en su es--
tructura cristalina. El ejemplo más familiar es el cuarzo y la azúcar, --
pero muchas otras sustancias orgánicas o inorgánicas también poseen ésta
propiedad.

Los límites en los que el plano es rotado varían ampliamente de --
un compuesto a otro. El sentido de la rotación se dice que es dextro (+)
si está de acuerdo al sentido de la rotación de las manecillas del reloj
y levo (-) si está en sentido contrario.

Para muchos compuestos dados, la magnitud de la rotación (concer--

niente a la radiación) dependen del número de moléculas o en el caso de soluciones, sobre la concentración y la longitud del recipiente que la contenga. Esto también depende de la longitud de onda de la radiación y la temperatura. La ecuación utilizada con el fin de analizar una muestra es:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{a}{d \cdot c}$$

$[\alpha]_{\lambda}^t$ = Rotación específica en grados, t es la temperatura en °C y es la longitud de onda de la radiación empleada

a = Angulo (en grados) a través del cual es plano de la luz polarizada es rotada

c = Concentración en g/ml

d = Longitud de la celda.

La longitud de la onda es comunmente de 5893 Å, y es obtenida por la línea D de una lampara de sodio.

El instrumento más general que podemos mencionar es el polarímetro (ver fig. III.1), en principio éste aparato funciona con un prisma auxiliar externo.

El prisma nicols es atravezado por el haz luminoso emitido por una muestra colocada en el tubo de muestra y expuesta la línea del sodio, donde es buscado el ángulo teórico para analizar dicha muestra, sin embargo éste simple arreglo no es del todo satisfactorio, porque es necesario localizar el punto donde la radiación transmitida es cero, lo cual no es hecho con precisión.

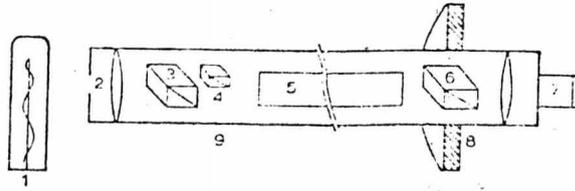


Fig. III.5.1. Diagrama de un polarímetro convencional. (1) Lámpara de sodio, (2) Lente - colimador, (3) Prisma polarizador Nicol, (4) Medio prisma Nicol, (5) Tubo de muestra, (6) Prisma analizador, (7) Ocular, (8) Círculo - para graduación, (9) cuerpo del polarímetro.

El medio prisma, colocado después del prisma polarizador tiene como función reducir éste error; éste medio prisma se orienta permanentemente con un eje de polarización de un ángulo de grado pequeño con respecto al prisma polarizador. Hoy una posición particular del analizador, en el cual las radiaciones pasan a medias en los dos prismas (medio prisma y prisma polarizador), pero con igual fuerza. Esto provee una mejor referencia en el punto máximo de excitación, entonces la observación consiste de encontrar el poder de esas dos medias radiaciones para algunos niveles intermedios, para lo cual el ojo humano es bastante aceptable; teniendo estos instrumentos un costo de \$ 35000 a 100000 M.N.

CONCLUSIONES

El trabajo anterior indica que es posible presentar, como en los cursos anteriores de éste programa de análisis, una síntesis del fundamento de los fenómenos que nos permiten la determinación por medios físicos de alguna propiedad característica de la sustancia a analizar. Este concepto de sintetizar los diferentes métodos con una base común permite dedicar las clases teóricas al desarrollo de ésta base y ver en la práctica tantos métodos como equipo con que se cuente. Sistemáticamente se ha dado preferencia a aquellos métodos capaces de llevarse a cabo en la facultad, con el modesto equipo con que cuenta el área de análisis metalúrgico. La incorporación de nuevos equipos no haría variar las teorías fundamentales si no que solamente se irían incorporando al plan de estudios las nuevas prácticas a medida que se establecieran.

BIBLIOGRAFIA

ADVANCED ANALYTICAL CHEMISTRY
Louis Meites

ADVANCED ANALYTICAL CHEMISTRY
Walter Wagner
Reinold Publishing Corporation

AN APROACH TO CHEMICAL ANALYSIS
H. N. Wilson

ANALISIS INSTRUMENTAL. PROBLEMAS Y EXPERIMENTOS
Clifton E. Meloan y Charles E. Merrill
ed. Reverte Mexicana, S.A.

ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO
Fischer y Peters
ed. Interamericana

ANALISIS QUIMICO
Laitinen

CONTRIBUCIONES AL ESTUDIO DE MINERALES Y ROCAS
Boletin núm. 63 del Instituto de Geología U.N.A.M.
Eduardo Schmitter V.

CHEMICAL INSTRUMENTATION
Howard A. Strobel

EXPERIMENTS FOR INSTRUMENTAL METHODS.
Charles N. Reilley and Donald T. Sawye
ed. Mc. Graw Hill

FUNDAMENTAL PRINCIPLES OF CHEMICAL ANALYSIS
William F. Pickering
Elsevier Publishing Co.

INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY
3rd Annual Summer Symposium Separations
Separations by Electroanalysis
S.E.Q. ASHLEY, General Electric Company, Pittsfield

INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
Calen W. Ewing
ed. Mc. Fraw-Hill Book Co. N.Y.

METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS
Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt Jr and
John A. Dean
ed. C.E.C.S.A.

MODERN CHEMICAL ANALYSIS AND INSTRUMENTATION
Harold F. Walton and Jorge Reyes
ed. 1973 by Marcel Dekker, INC. N.Y.

MODERN INSTRUMENTS IN CHEMICAL ANALYSIS
Frank M. Biffen
ed. Mc.Graw-Hill

PRACTICAL INSTRUMENTAL ANALYSIS
Krugers and Keulemans
Elsevier Publishing. Co.

QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA
Vol. I
H. A. Flaschka and A.J. Barnard, Jr.
ed. Contiental, S.A.

QUIMICA ANALITICA
Treadwell, Frederick Pearson

STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
F. J. Welcher
Vol. 3 Parte A.