



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION DE IMPUREZAS EN
MONOCRISTALES

JUAN GUILLERMO CAZARES BECERRIL

QUIMICO

1973

2011



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.

J U R A D O A S I G N A D O

Presidente	Prof.	FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA.
Vocal	"	SILVIA BELLO DE VILLARREAL.
Secretario	"	CIRA PIÑA PEREZ
1er. Suplente	"	HARTHA RODRIGUEZ PEREZ.
2do. Suplente	"	CARLOS ROMO MEDRANO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA.

SUSTENTANTE: JUAN GUILLERMO CAZARES BECERRIL.
ASESOR : FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA.

C O N C A R I N O A :

Mi esposa: MA. DE JESUS

y a mi hija: GUADALUPE GABRIELA

**En memoria de mi madre,
a mi padre, hermanos y
abuelita.**

**CON ESTIMACION PARA:
MIS MAESTROS Y AMIGOS.**

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

La presente tésis tiene por objeto mostrar la importancia que tiene el uso de la espectrometría de absorción atómica como medio moderno para el análisis de elementos minoritarios; cuya investigación ha adquirido gran importancia en años relativamente recientes dentro de las diversas ramas de las Ciencias Naturales.

Los resultados analíticos presentados aquí, sirvieron como base para desarrollar el trabajo que realizará el Ing. Héctor Domínguez (miembro del Inst. de Física de la UNAM.); que consiste en determinar matemáticamente el coeficiente de segregación de cationes divalentes, segregados en monocristales de cloruro de sodio.

Los monocristales se prepararon empleando el método de Kyropoulos, consistente en hacer crecer el monocristal alrededor de un cristal semilla que se introduce en una masa fundida de cloruro de sodio mezclado con el catión impureza dichos cationes fueron: calcio, cobre, cinc y manganeso individualmente.

La información de esta tésis se distribuye de la siguiente manera:

En la primera parte, se muestran, por considerarlo de interés, algunos datos acerca del de-

sarrollo y los principios teóricos de la espectrometría de absorción atómica; en seguida se exponen los datos que informan acerca de la preparación de monocristales, así como los resultados obtenidos para cada elemento analizado; y finalmente se señalan las observaciones y conclusiones que ayudarán al lector a valorar el presente trabajo.

DESARROLLO Y PRINCIPIOS TEORICOS DE LA ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Los principios básicos acerca de la espectrometría de absorción atómica fueron establecidos desde 1860, sin embargo el acontecimiento -- histórico e interesante del descubrimiento y explicación de ambos, absorción atómica y espectrometría de emisión fue dado por Twyman. Y no fue sino hasta 1955 que Walsh previó las potencialidades analíticas de la espectrometría de absorción atómica, así mismo Alkemade y Milatz mostraron independientemente, que este fenómeno puede aplicarse a un amplio ámbito de problemas analíticos. La base teórica sobre la cual se realizan la mayoría de los trabajos en este campo, -- pertenece casi en su totalidad a Walsh.

El gran auge que tiene esta técnica, se debe a que presenta ventajas que estriban principalmente en la determinación de cationes en solución. Desde el punto de vista analítico, no presenta interferencias de tipo espectral y muy pocas de tipo químico y proporciona mayor sensibilidad y exactitud que la mayoría de las técnicas para análisis de soluciones. Por otra parte no requiere, en general, separaciones químicas y no presenta problemas en la interpretación de resul

tados.

Ahora bien, la espectrometría de absorción atómica en su contexto analítico puede definirse como un método para determinar la concentración de un elemento en una muestra, por medio de la absorción de radiación electromagnética efectuada por el vapor atómico producido, empleando una longitud de onda específica y característica del elemento en consideración.

El proceso analítico de la absorción atómica incluye la conversión de elementos combinados a átomos. La energía necesaria para romper ese lazo de unión molecular es suministrada por una flama, en la cual se obtienen diversas temperaturas, en función de la mezcla de combustibles. Sin embargo, la absorción de la energía radiante por esos átomos corresponde exclusivamente a la física, y aparece como una propiedad predecible y medible del átomo.

Ahora bien esa energía radiante absorbida - que en sí corresponde a radiación electromagnética, exhibe propiedades duales, de partícula y de onda.

La teoría cuántica moderna considera a la radiación electromagnética como constituida por fotones, cada uno de los cuales se desplaza con-

una velocidad constante igual a la velocidad de la luz, y que la energía del fotón se relaciona con su longitud de onda λ (cm), o su frecuencia ν (seg^{-1}), mediante la ecuación.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{ergios}$$

$h = 6.6255 \times 10^{-27}$ erg seg, se conoce con el nombre de constante Planck.

$c = 2.9979 \times 10^{10}$ cm/seg en el vacío es la velocidad de la luz.

La emisión o absorción de la radiación electromagnética por una sustancia va acompañada de un cambio en el contenido de energía de un átomo o de una molécula y este cambio es igual a la energía de un fotón de la frecuencia apropiada. En el proceso de la espectrometría de la absorción atómica las transiciones electrónicas producen en los átomos y moléculas cambios vibracionales o cambios rotacionales o combinaciones de ambos; y los átomos y moléculas excitados que resultan de la absorción, regresan a su estado basal muy rápidamente por reemisión de la radiación electromagnética absorbida. Dicha absorción electrónica de la energía radiante puede ocurrir solamente si el fotón atacante tiene una energía igual a la diferencia energética entre los nive-

les de energía cuantizados, del átomo en cuestión:

$$\Delta E = h\nu$$

Donde ΔE es la diferencia de energía entre dos niveles cuánticos y ν es la frecuencia del fotón que puede causar la transición.

Sabemos que la espectrometría de absorción-atómica está relacionada con la espectrometría de emisión (fig. 1), en esta última se mide la luz emitida por los átomos excitados cuando vuelven al estado fundamental, mientras que en la primera se mide la luz absorbida por los átomos en estado fundamental cuando pasan a un estado excitado.

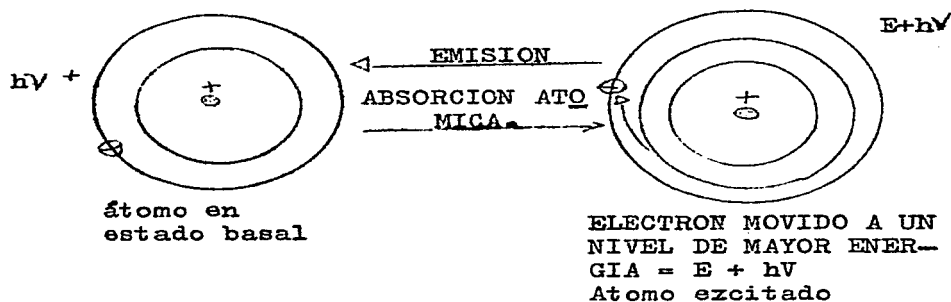


Fig. 1 La relación entre espectrometría de absorción y espectrometría de emisión.

ESQUEMA GENERAL DE UN SISTEMA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Los tres principales componentes de un equipo de absorción atómica son los siguientes; la llama o dispositivo para producir vapor atómico, la lámpara espectral o fuente de radiación que emite el espectro del elemento (cátodo recubierto con el elemento que se analiza,) y el equipo para aislar y medir las líneas de resonancia.

El sistema más simple es el que aparece en la fig. 2. La luz que procede de una lámpara de cátodo hueco pasa a través de la llama, después se aísla la línea de resonancia por medio de un monocromador y se mide en un sistema detector y electrónico. A este sistema se le llama de haz único de corriente continua, debido a que tanto el haz procedente de la llama como el de la lámpara no están modulados y, por tanto, originan corriente continua en el detector.

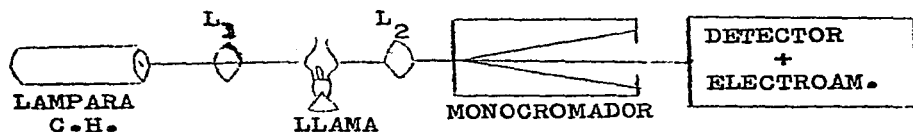


Fig. 2

Más universal es el sistema presentado en la figura 3, donde la luz de la lámpara está modulada pero no la de llama, puesto que la luz modulada produce una corriente alterna en el detector, este sistema se conoce como de corriente alterna de haz único. Un circuito electrónico apropiado amplifica solamente la corriente alterna evitando la luz procedente de la llama. Este sistema utiliza un modulador rotatorio, pero actualmente puede conseguirse el mismo efecto alimentando la lámpara con una corriente eléctrica modulada.

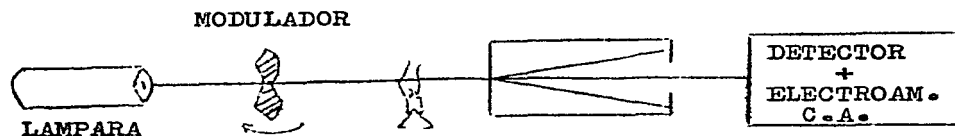


Fig. 3

Aunque la mayor parte de los equipos utilizan el sistema de corriente alterna de un solo haz, la única excepción importante lo presenta el modelo Perkin/Elmer 303 que utiliza un sistema de corriente alterna de doble haz, cuyo esquema aparece en la figura 4. En ese sistema el modulador es un espejo de sector rotatorio que hace que la luz procedente de la lámpara pase alternativamente a través de la llama y fuera de -

la misma. Los haces luminosos de la muestra y de referencia se recombinan y su relación se mide electrónicamente.

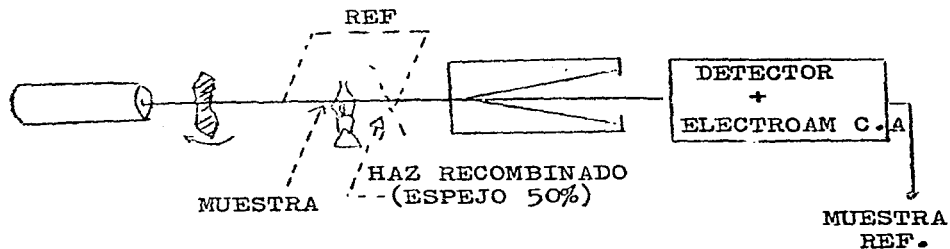


Fig. 4

Este último sistema tiene sus ventajas y sus inconvenientes. Está claro que no puede evitar la influencia debida a la falta de estabilidad y al fondo del mechero ya que éste solamente participa en uno de los haces luminosos. Sin embargo, en el sistema de haz único no es el mechero el factor limitante sino la estabilidad de la lámpara de cátodo hueco que conviene que funcione previamente al menos media hora para proporcionar una emisión estable. Los sistemas de doble haz pueden evitar los efectos de esta variación de la lámpara suministrando una línea base estable casi inmediatamente después de su puesta en marcha. Sin embargo tienen los ligeros inconvenientes de la mayor longitud del camino óptico y de

una instrumentación más compleja.

INTERFERENCIAS ANALITICAS EN LA ESPECTROMETRIA - DE ABSORCION ATOMICA.

Las interferencias en los métodos espectros c^opicos pueden clasificarse en tres grupos principales:

a).- Interferencias de radiación, que tienen lugar cuando la radiación emitda por un elemento interfiere con la medida de la radiación - emitida por otro. En espectrometría de absor--- ción atómica, este tipo de interferencia es muy poco frecuente, siempre que se module la radi--- ción del cátodo hueco y se utilice un detector - dispuesto para responder solo a la señal modula- da.

b).- Interferencias físicas, cuando un átomo gana o pierde energía de excitación por colisiones con otros átomos o moléculas. No produce ningún efecto apreciable en el caso de la absorción, dado que el número de átomos excitados es siempre una fracción muy pequeña del número to-- tal.

c).- Interferencias químicas, que se producen cuando, como consecuencia de una reacción quí mica, se altera la concentración de átomos li---

bres. Ya que afecta la concentración total de átomos, este tipo de interferencias influyen de un modo semejante en emisión y absorción. En el caso de la espectroscopía de absorción atómica - los fenómenos químicos que dan lugar a interferencias son dos: ionización y formación de compuestos no volátiles.

La ionización tiene lugar, en proporción -- apreciable cuando se trata de elementos con potencial de ionización igual o inferior a 6 eV, - sobre todo cuando su concentración es pequeña. Tiene como consecuencia una reducción del número de átomos neutros disponibles y por consiguiente del porcentaje de absorción. En presencia de un segundo elemento fácilmente ionizable el equilibrio de ionización se desplaza en el sentido de los átomos neutros, con lo que la concentración de éstos, y por consiguiente el tanto por ciento de la absorción aumenta. Este tipo de interferencia viene disminuido cuando se utilizan llamas de baja temperatura, y puede obviarse empleando patrones que contengan una concentración semejante del elemento nocivo, o bien añadiendo un exceso del mismo.

Cuando se presenta la formación de compuestos que se volatilizan sólo muy lentamente, pro-

duciendo una disminución apreciable en el tanto por ciento de absorción, el efecto disminuye con el uso de una llama de acetileno; así mismo ésta clase de interferencias pueden eliminarse en las formas siguientes:

a).- Separando el elemento o ion que interfiere.

b).- Añadiendo un exceso del mismo siempre que la sensibilidad del método lo permita.

c).- Añadiendo un exceso de un catión o de un anión competidores.

d).- Mediante adición de un reactivo complejante, que evite la formación del compuesto no volátil.

C O N T E N I D O E X P E R I M E N T A L
PREPARACION DE MONOCRISTALES.

Los monocristales utilizados en las experiencias se hicieron crecer por el método de Kyripou los en atmósfera libre, utilizando 500 g. aproximadamente de reactivo Q.P. de J.T. Baker Chemical.

Dicho método consiste en lo siguiente: El cloruro de sodio mezclado con el catión impureza se funde en un crisol de platino a una temperatura ligeramente superior (20° a 30° C) a la correspondiente a su punto de fusión, cuando ha fundido la mezcla en esas condiciones, se pone en contacto con ésta un cristal semilla que está refrigerado por agua a través de un intercambiador de calor, logrando de esta manera, el gradiente de temperatura entre sólido y líquido necesario para la cristalización. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico, el líquido se sobre-enfría iniciándose la cristalización en torno a la semilla, la cual esta girando con movimiento translacional hacia afuera del fundente con la velocidad adecuada para mantener el diámetro de cristal con dimensiones uniformes. A medida que sigue la cristalización, la temperatura del horno se vigila cuidadosamente de manera que

se tengan siempre condiciones adecuadas para obtener un cristal con la superficie lo más regular posible.

Una vez obtenido el cristal, se quita la -- energía del horno y se deja enfriar lentamente -- (en 20 horas aproximadamente).

La velocidad de crecimiento, se considera -- constante durante el proceso de cristalización. El diámetro del cristal obtenido fué de 3 cm. -- aproximadamente y su forma final es cilíndrica, -- de aquí se toman muestras por escisión, de aproximadamente 100 micras de espesor en dirección -- perpendicular al eje de cristalización. Estas -- se pesaron y se disolvieron en agua bidestilada -- y la solución se llevó a un volumen conocido, -- quedando así listas para su valoración.

Para obtener los datos de concentración, se preparan soluciones patrón del catión impureza, -- y con los valores de absorbencia obtenidos para estas contra la concentración se traza una gráfica, empleando ésta, transformamos los valores de absorbencia obtenidos para las muestras a unidades de concentración y relacionados con el peso de la muestra, podemos conocer el porcentaje de impureza segregada en la muestra analizada.

EXPOSICION DE RESULTADOS.

Los cationes considerados para este estudio como ya lo mencionamos son calcio, cobre, manganeso y cinc, y en este orden expondremos los resultados obtenidos.

CALCIO.

REACTIVOS:

- a).- Solución patrón de 500 ppm. de Ca^{2+} . - Se prepara disolviendo 1,2485 g de CaCO_3 anhidro y seco en agua bidestilada, adicionando HCl concentrado gota a gota y agitando hasta lograr la completa disolución. Obtenida ésta, se calienta (60°a 70°C) para eliminar el exceso de CO_2 presente, así mismo en friamos enseguida y llevamos a 1000 ml en matraz aforado.
- b).- Solución estandar de 10,000 ppm. de Na^+ . - Se disuelven 25.4199 g de NaCl seco en agua bidestilada y se lleva a 1000 ml en matraz aforado.
- c).- Solución patrón de lantano. - Se colocan en matraz aforado de un litro, 58.65 g de La_2O_3 , 250 g de agua bidestilada y se adiciona con-

agitación constante y lentamente, - 250 ml de HCl conc. hasta disolución total del óxido de lantano; - se lleva a la marca con agua bidestilada. Esta solución contiene La al 5% y HCl al 25% (V/V).

- d).- Solución patrón de calcio con ion-sodio en concentraciones variables A partir de las soluciones a, b, y c preparar 50 ml. de soluciones conteniendo 4, 6, y 8 ppm. de calcio, todas ellas con lantano al 1%, HCl al 5% (V/V) y el ion sodio en las concentraciones indicadas en la tabla 1-A.
- e).- Solución patrón de calcio con ion-sodio en concentraciones de 1000 - ppm.- en la misma forma señalada - en el inciso anterior, se preparan soluciones que contengan 0, 2, 5,- 8 y 10 ppm de calcio y todas ellas con 1000 ppm de sodio.

PREPARACION DE MUESTRAS:

Las muestras cortadas se pesan, se disuelven en agua bidestilada y se preparan 10 ml. que contengan además lantano al 1%, y HCl al 5% (V/V).

RESULTADOS.

En la siguiente tabla se muestran las lecturas obtenidas para soluciones tipo a las que se adicionaron diferentes cantidades de ion sodio, y los datos expresan el promedio aritmético de por lo menos 10 valores próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación entre ellos de 1.2%.

		<u>T A B L A</u>					<u>1-A</u>
Ca ²⁺							
en ppm	0.00	100	200	500	1000	2000	
4	17.22	15.82	15.72	15.72	15.72	15.72	15.72
6	23.72	23.36	23.10	23.10	23.10	23.10	23.10
8	29.60	29.00	28.94	28.94	28.42	27.88	

Tomando en cuenta los datos anteriores la gráfica patrón fué construida con soluciones que contengan cada una 1000 ppm. de sodio y lantano al 1% en HCl al 5% (V/V). Los datos de muestran a continuación.

T A B L A 1-B

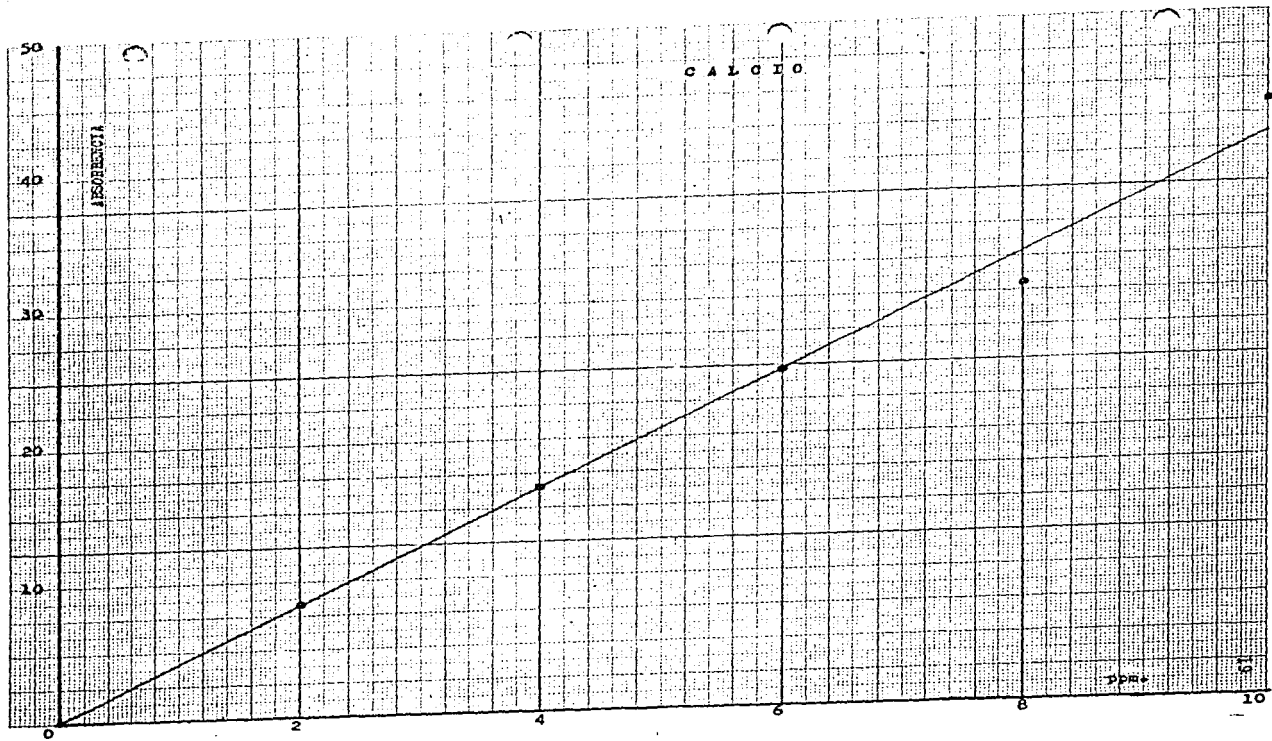
Muestra las lecturas obtenidas para construir la gráfica patrón, y sus datos corresponden también al promedio aritmético de por lo menos 10 valores próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación de 1.2%.

Ca ²⁺ en ppm.	% de Absorción	Absorbencia
2	18.07	0.0865
4	32.20	0.1688
6	43.72	0.2496
8	50.40	0.3045
10	63.34	0.4358

NOTA:- Se utilizó como testigo una solución con-
0.00 ppm de Ca²⁺ conteniendo La al 1%, HCl al 5%
(V/V) y Na⁺ en 1000 ppm.

CONDICIONES DEL APARATO DURANTE LA DETERMINACION

Selector de amplificación	- - - - -	1
Filtro	- - - - -	NO
Escala	- - - - -	1
Amplificación	- - - - -	4
Abertura de la rendija	- - - - -	4
Longitud de onda	- - - - -	211
Amperaje (el que indica la lámpara)	- - - - -	
Zona del espectro	- - - - -	VIS
Altura del quemador	- - - - -	1
Flujo del combustible (acetileno)	- - - - -	9
Flujo del oxidante (aire)	- - - - -	9



Los resultados del análisis de las muestras de calcio se expresan en la siguiente tabla y corresponden al promedio aritmético de por lo menos 5 valores próximos obtenidos tomando un máximo de desviación entre los valores de 1.3 %

Muestra No.	Peso en mg.	Dilución en cc.	% de absorción	Absorbencia $\times 10^{-2}$	Concentración en ppm	% en peso $\times 10^{-2}$
1	51.82	10	46.85	27.45	6.550	10.1
2	17.39	10	31.70	16.56	3.925	11.2
3	38.48	10	44.41	25.49	6.125	7.9*
4	20.86	10	37.00	20.07	4.950	11.8
5	35.14	10	53.30	33.07	8.050	11.4
6	35.07	10	52.05	16.78	4.000	11.4
7	33.84	10	56.29	35.94	8.575	12.6
8	20.50	10	25.95	13.05	3.100	15.1
9	23.53	10	47.89	28.31	6.750	14.3
10	42.03	10	57.98	37.66	8.975	21.3
11	39.76	10	42.27	23.86	5.700	27.7
12	48.66	10	47.28	27.80	6.650	27.3

NOTA.- la muestra con (+) se refiere a que por accidente no se determinó correctamente la numeración de las muestras indica que la No. 1 se tomó primero 2 mm de la superficie del monocristal, la No. 2 en las siguientes 100 micras y así sucesivamente.

C A L C U L O S

$$\% \text{ Ca} = \frac{\text{ppm. encontradas}}{\text{Peso de muestra}} \times \frac{\text{Aforo final}}{1000} \times \frac{\text{Aforo inicial}}{\text{Alícuota}}$$

$$\text{Sintetizando} \quad \% \text{ Ca} = \frac{\text{ppm. encontradas}}{\text{Peso de muestra}} \times \frac{10}{1000}$$

CINCREACTIVOS:

- a).- Solución estandar de 100 ppm. de Zn^{2+} . - Se disuelven 4.1225 g. de $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$ en agua bidestilada y se llevan a 1000 ml. con agua en matraz aforado de 500 ml. y se lleva a la marca con agua bidestilada.
- b).- Solución estandar de 10,000 ppm. - de Na^+ . - Ver el reactivo (b) en la determinación de calcio.
- c).- Preparar 50 ml. de solución que contengan 0, 0.5, 1.0, 2.0, y 3.0 ppm. de cinc a partir de la solución estandar de 100 ppm. como lo indica el manual.
- d).- Preparar soluciones iguales a las del inciso (c) y que contengan además 1000 ppm. de ion sodio.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS:

Al igual que en los casos anteriores pesamos las muestras, las disolvemos en agua bidestilada y llevamos cada una a un volumen de 10 ml.

RESULTADOS

La siguiente tabla muestra los datos de las soluciones tipo usadas para construir la gráfica y corresponden al promedio aritmético de por lo menos 10 valores próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación entre los valores de 2.1%.

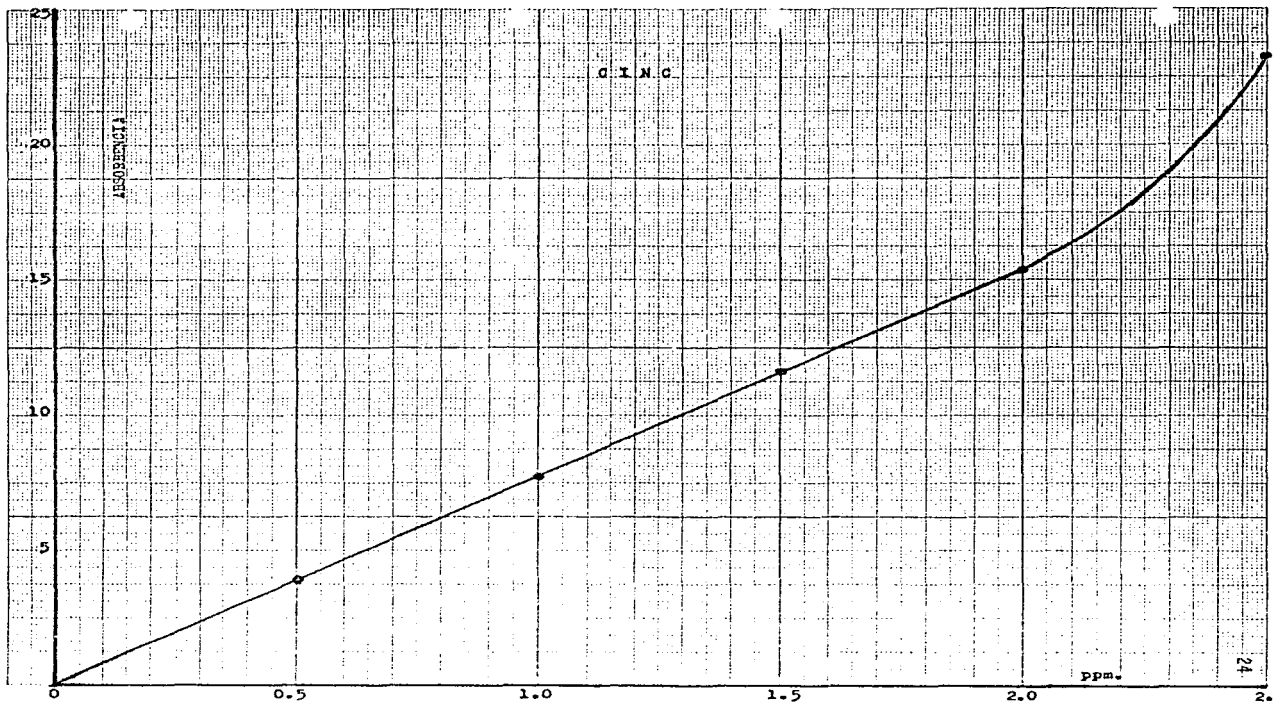
T A B L A IV-A

Conc. de Zn en ppm.	% Absorción sols.c/sodio	% Absorción sols.s/sodio	Absorben- cia. $\times 10^{-2}$
0.5	8.46	8.45	3.84
1.0	16.26	16.26	7.71
1.5	23.52	23.50	11.64
2.0	29.98	29.98	15.47
2.5	41.53	41.54	23.30

CONDICIONES DEL APARATO DURANTE LA DETERMINACION.

Filtro	- - - - -	NO
Escala	- - - - -	1
Amplificación	- - - - -	4.5
Abertura de la rendija	- - - - -	5
Longitud de onda empleada	- - - - -	214
Fuente (usar la corriente expresada en la lámpara)		
Zona	- - - - -	UV
Altura del quemador	- - - - -	1
Flujo de combustible	- - - - -	9

Flujo del oxidante (aire)	- - - - -	9
Selector de amplificación	- - - - -	1



Los resultados del análisis de las muestras de Cinc se expresan en la siguiente tabla y corresponden al promedio aritmético de por lo menos 5 valores próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación entre los valores de 2.1 %

Muestra No.	Peso en mg.	Dilución en cc.	% de absorción	Absorbencia $\times 10^{-2}$	Concentración en ppm	% en peso $\times 10^{-3}$
1	342.5	10	23.43	11.60	1.49	4.35
2	280.0	10	20.09	9.80	1.26	4.50
3	324.6	10	23.58	11.65	1.50	4.62
4	242.1	10	18.74	9.01	1.16	4.79
5	262.9	10	20.80	10.13	1.31	4.98
6	215.4	10	17.96	8.60	1.11	5.15
7	265.0	10	22.30	10.96	1.41	5.32
8	240.5	10	21.30	10.40	1.34	5.57
9	297.7	10	26.62	13.44	1.73	5.81
10	221.4	10	21.36	10.43	1.34	6.05
11	166.4	10	17.26	8.23	1.06	6.37
12	162.9	10	16.38	7.70	1.10	6.75
13	166.2	10	20.03	9.70	1.25	7.52

NOTA.- Las muestras se numeran con las consideraciones dadas para los elementos tratados anteriormente.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ Zn} = \frac{\text{ppm. encontradas}}{\text{Peso de la muestra}} \times \frac{1}{100}$$

COBREREACTIVOS.

- a).- Solución estandar de 1000 ppm. de Ca^{2+} .- Pesar 2.5118 g de CuSO_4 anhidro y disolver en agua bidestilada, aforando finalmente a 1000 ml.
- b).- Solución estandar de 10,000 ppm. de Na^+ .- Ver la preparación del reactivo (b) en la determinación de calcio.
- c).- Soluciones estandar.- Para construir la gráfica patrón se preparan tipos de 5, 10, 15, y 20 ppm. de Cu^{++} , como lo recomienda el manual.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS:

Al igual que en los anteriores, las muestras se pesan, se disuelven en agua bidestilada y se aforan a 10 ml. quedando listas para someterse a absorción.

RESULTADOS.

En las determinaciones de este elemento se muestran los valores obtenidos por los estándares con sodio en 1000 ppm. y sin sodio, tomados como base para construir la gráfica y corresponden al promedio aritmético de por lo menos 10 valores --

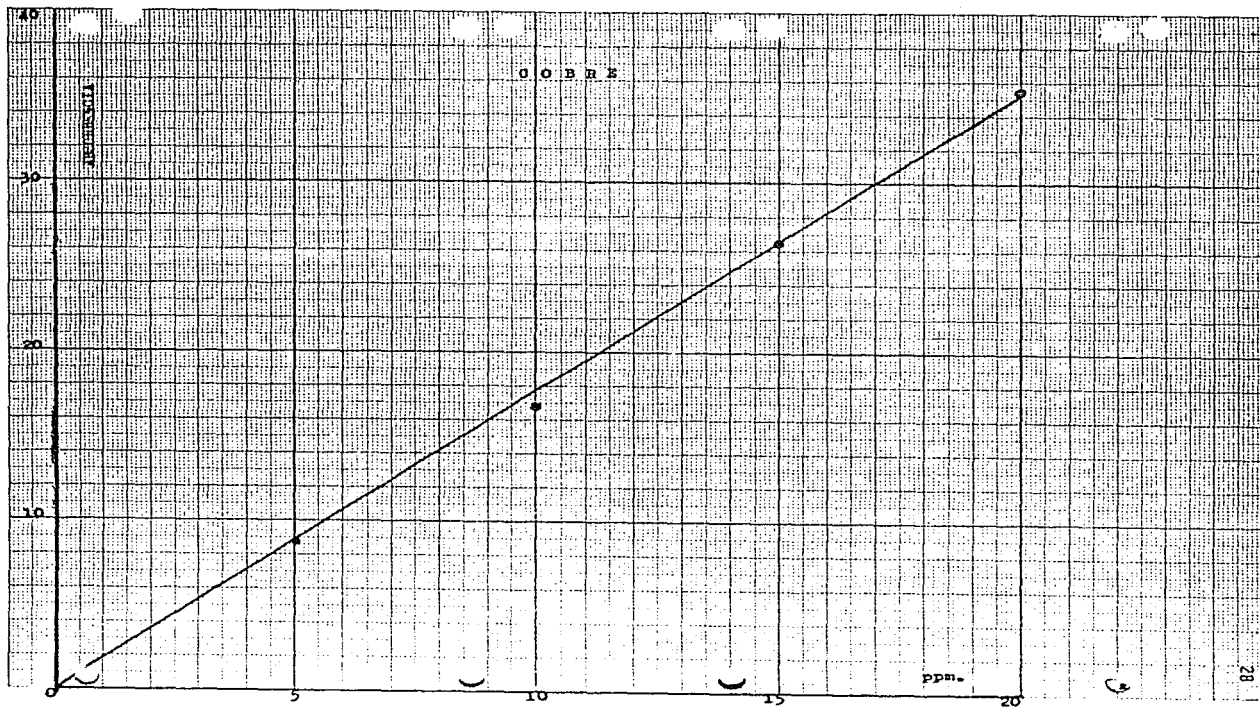
próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación entre los valores de 1.0%.

T A B L A 11-A

Cu ²⁺ en ppm	%de absorción sol con 1000- ppm. de Na ⁺ .	%absorción sol sin -- Na ⁺	Absorbencia x 10 ⁻²
5	18.40	18.40	8.83
10	32.22	32.22	16.89
15	48.05	48.05	28.44
20	56.12	56.12	35.77

CONDICIONES DEL APARATO DURANTE LA DETERMINACION.

Selector de amplificación	- - - -	1
Filtro	- - - -	NO
Escala	- - - -	1
Amplificación	- - - -	4.5
Abertura de la rendija	- - - -	4
Longitud de onda	- - - -	325
Fuente (usar la corriente expresada en la lámpara)		
Zona del espectro	-----	U.V.
Altura del quemador	- - - - -	0
Flujo de combustible	- - - - -	9.0
Flujo del oxidante (aire)	- - - - -	9.0



Los resultados del análisis de las muestras de cobre se expresan en la siguiente tabla y corresponden al promedio aritmético de por lo menos 5 valores próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación entre los valores de 1.0 %

Muestra No.	Peso en mg.	Dilución en cc.	% de Absorción	Absorbencia $\times 10^{-2}$	Concentración en ppm.	% en peso $\times 10^{-3}$
1	130.4	10	18.28	8.76	4.85	37.19
2	123.0	10	17.00	8.09	4.55	36.99
3	126.0	10	17.90	8.57	4.75	37.69
4	137.2	10	19.42	9.38	5.20	37.90
5	119.5	10	17.14	8.16	4.55	38.07
6	114.1	10	17.18	8.18	4.60	40.31
7	146.3	10	20.63	10.03	5.60	38.27
8	145.0	10	27.05	13.70	7.70	53.10
9	144.5	10	32.78	17.24	9.70	67.12
10	143.7	10	34.06	18.08	10.15	70.63
11	128.3	10	36.22	19.53	10.95	85.34
12	126.7	10	35.46	19.01	10.63	84.13
13	152.7	10	47.44	27.93	15.65	102.48

NOTA.- La numeración de las muestras se hizo del exterior al interior del monocristal cada 100 micras, como en el caso del calcio.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ de Cu} = \frac{\text{ppm. encontradas}}{\text{Peso de la muestra}} \times \frac{10}{1000}$$

MANGANESOREACTIVOS:

- a).- Solución de 1000 ppm. de Mn^{2+} .- Disolver 3.6029 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ en agua bidestilada y aforar la solución a 1 litro.
- b).- Solución de 10,000 ppm de Na^+ .- Ver la preparación del reactivo (b) en la determinación de calcio.
- c).- Solución estandar.- Se preparan al igual que en los casos anteriores, dos clases de soluciones tipo, unas que contienen 1000 ppm de sodio y otras sin este elemento; las concentraciones de Mn serán: 5, 10, 15, 20 y 25 ppm como lo indica el manual.

PREPARACION DE LAS MUESTRAS:

Se sigue el mismo método dado para el cobre.

RESULTADOS.

En la siguiente tabla se muestran las lecturas obtenidas en las soluciones patrón para construir la gráfica representativa; cada lectura corresponde al promedio aritmético de por lo menos 10 valores próximos obtenidos, tomando un máximo-

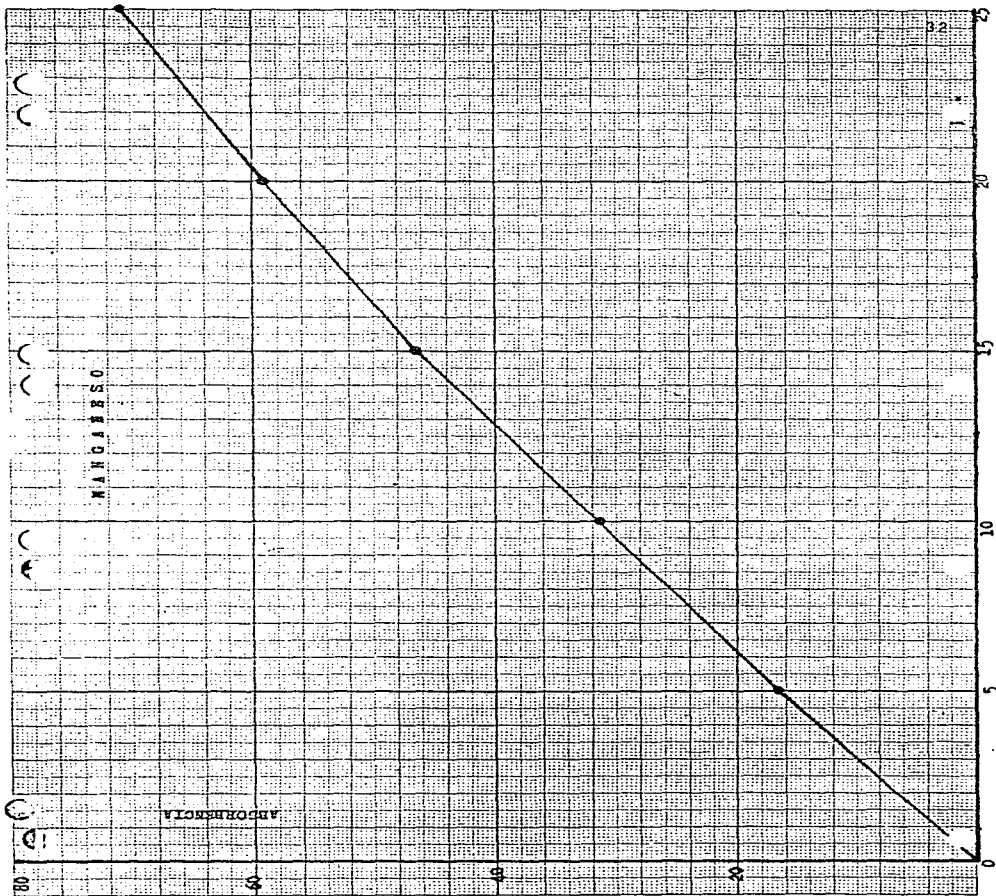
de desviación entre los valores de 1.0 %.

T A B L A 111-A

ppm	% de absorción sols.c/sodio	% de absorción sols.s/sodio	Absorbencia $\times 10^{-2}$
5	31.78	31.78	16.60
10	51.90	51.90	31.79
15	65.70	65.70	46.47
20	74.36	74.36	59.11
25	80.20	80.20	70.33

CONDICIONES DEL APARATO DURANTE LA DETERMINACION.

Selector de amplificación	- - - - -	1
Filtro	- - - - -	NO
Escala	- - - - -	1
Amplificación	- - - - -	5.3
Abertura de la rendija	- - - - -	4
Longitud de onda	- - - - -	279
Fuente (usar la corriente expresada en la lámpara)		
Zona del espectro	- - - - -	U.V.
Altura del quemador	- - - - -	1
Flujo del combustible	- - - - -	9.0
Flujo del oxidante (aire)	- - - - -	9.0



Los resultados del análisis de las muestras de manganeso se expresan en la siguiente tabla y corresponden al promedio aritmético de por lo menos 5 valores próximos obtenidos, tomando un máximo de desviación entre los valores de 1.0 %

Muestra No.	Peso en mg.	Dilución en cc.	% de Absorción	Absorbencia $\times 10^{-2}$	Concentración en ppm.	% en peso $\times 10^{-2}$
1	293.7	10	50.84	30.83	9.65	32.85
2	310.0	10	53.60	33.35	10.45	33.70
3	300.2	10	52.66	32.47	10.15	33.81
4	242.8	10	47.52	27.99	8.65	35.62
5	243.9	10	48.95	29.20	9.10	37.31
6	261.8	10	50.94	30.92	9.65	36.86
7	280.9	10	56.74	36.39	11.47	40.83
8	202.8	10	51.74	31.64	9.90	48.81
9	268.1	10	55.64	35.30	11.20	41.77
10	256.4	10	54.53	34.22	10.77	42.00
11	322.2	10	63.38	43.62	14.05	43.60
12	236.4	10	57.76	37.43	11.85	50.12
13	351.2	10	69.43	51.47	17.00	48.40
14	227.0	10	56.86	36.51	11.51	50.80
15	273.7	10	62.95	43.12	13.85	50.60
16	234.4	10	63.62	43.91	14.05	59.94

NOTA.- las muestras se numeran con las consideraciones dadas para Calcio y Cobre.

C A L C U L O S :

$$\% \text{ Mn} = \frac{\text{ppm. encontradas}}{\text{Peso de la muestra}} \times \frac{1}{100}$$

O B S E R V A C I O N E S

Para los fines de este trabajo se utilizó como instrumentación un espectrofotómetro de absorción atómica de la firma Perkin-Elmer modelo 303, el cual proporciona respuestas en por ciento de absorción a escala lineal y pueden ser cambiadas a unidades de absorbencia, mediante la table de transformación contenida en el manual de métodos del instrumento.

El manual de métodos mencionado, proporciona datos para la preparación de soluciones patrón y disolución de muestras para el análisis de los elementos en cuestión, sin embargo para muestras de cloruro de sodio no se hace ninguna mención y hubo necesidad, de realizar comparaciones de soluciones que tuviesen un exceso grande de ion sodio (1000 ppm) con soluciones carentes de éste, para verificar la posible interferencia que pudiera presentar dicho elemento debido a las condiciones del análisis espectral, y los resultados logrados se expresan en las tablas correspondientes a cada elemento considerado. Para el calcio, es obvia la diferencia de lecturas cuando hay adiciones variables de ion sodio, se nota por ejemplo que a baja concentración de éste, entre cero y cien partes por millón, y para una concentración

de 4 ppm de calcio, las lecturas son 17.22 y 15.-82 respectivamente, sin embargo ya a mayores concentraciones de ion sodio (de 200 a 2000 ppm) los porcentajes de absorción para ésta misma concentración de calcio, permanecen constantes. En los demás elementos vistos aquí no se observan esas situaciones de interferencia, aún cuando la presencia de ion sodio es considerable (1000 ppm).

La presencia del lantano en medio ácido ayuda a evitar el efecto térmico que causaría la flama sobre el calcio al pasar por ésta, pues probablemente se transformaría a carbonato, dando ocasión a la emisión de datos falsos en la determinación de este elemento. El ácido clorhídrico además de disolver el La_2O_3 usado para preparar la solución estándar de lantano, ayuda también a evitar esa transformación a carbonato dentro de la solución; por lo tanto para semejar condiciones durante la valoración, se adicionaron estos dos reactivos (La y HCl) en igualdad de concentraciones, tanto a soluciones tipo como a muestras di-sueltas. La detección instrumental en cada caso es la siguiente (según se observa en las gráficas correspondientes):

Para el calcio se notan fluctuaciones des---pués de 6 ppm. para el cinc de 2 ppm. sin embargo para el cobre la detección es aceptable en todo -

el ámbito del trabajo utilizado, y lo mismo podemos decir del manganeso; para los cuales la curva obtenida no presenta deflexiones.

En todos los casos se empleó acetileno como combustible y aire como oxidante, el flujo de ambos medido en el manómetro instrumental fué de 9- (unidades).

Los monocristales y el corte de muestras a partir de éstos, fueron efectuados por el Ing. Héctor Domínguez en el Inst. de Física de la UNAM - (Torre de Ciencias), donde cuentan con el horno de cristalización y con el microtomo.

Los cationes para su segregación se adicionaron así:

% de calcio	= 1.18	en peso
% de cinc	= 1.45	" "
% de cobre	= 2.25	" "
% de manganeso	= 1.04	" "

C O N C L U S I O N E S .

Como se mencionó al principio, el objetivo principal de este trabajo fué observar la potencialidad que como técnica analítica para el análisis de elementos minoritarios, tiene la espectrometría de absorción atómica, por lo tanto se puede expresar como conclusiones lo siguiente:

1.- En la preparación de muestras por analizar se evita la necesidad de efectuar separaciones químicas.

2.- Las interferencias de tipo químico son casi inexistentes, y las de tipo espectral son fácilmente eliminables, como sucedió en la determinación de calcio, en que a partir de cierta concentración de ion sodio (1000 ppm), el efecto se vuelve constante aún adicionando excesos mayores.

3.- Con la línea analítica correspondiente, la detección máxima del aparato nos indica que para determinaciones de calcio debemos trabajar con soluciones de concentraciones menores de 6 ppm. - según se puede apreciar en la gráfica correspondiente, en la que existe un aumento coordinado de absorbencia y concentración, indica que este elemento se puede detectar con buena precisión a bajas concentraciones; así mismo para el cinc los -

datos más confiables están entre la zona de cero a dos ppm. en cambio para cobre y manganeso los ámbitos que se recomiendan están en los valores de concentración trabajados, y la forma de las curvas así lo demuestra. Lo anterior se ve apoyado por las desviaciones mostradas para las lecturas obtenidas en cada caso, las cuales están expuestas al pie de las tablas.

Sin embargo si es necesario expresar que para todos los casos es muy conveniente tomar varias lecturas, por lo menos 5 si no existe interferencia, para asegurarse de la precisión del método en caso de haberla, o cuando se considere necesario porque el porcentaje de desviación de los valores obtenidos sea mayor de 2%. El número de lecturas en condiciones semejantes debe ser de por lo menos 10 y el valor aceptado corresponderá al promedio aritmético de éstos.

Solamente como comentario se añade que la concentración del catión, según lo indican los valores de las tablas en todos los casos, su porcentaje en peso como impureza aumenta en relación a la profundidad del cristal.

4.- La rapidez de análisis logra un buen ahorro en tiempo y costo de operaciones, pues cada lectura se logra en menos de 30 segundos incluyen

do el tiempo de lavado del atomizador.

5.- La sencillez de la instrumentación, evita los problemas de complicadas manipulaciones e interpretación de resultados, sin sacrificar tiempo, exactitud y precisión, abaratando así el costo de equipo con lo que se consigue un sitio importante en la preferencia de técnicas a seguir para el análisis de elementos minoritarios.

6.- Las aplicaciones más próximas que pueden darse a este trabajo, son las determinaciones de los cationes involucrados como elementos minoritarios, cuando se encuentren en soluciones que contengan grandes cantidades de NaCl en solución, como el agua de mar, o preparados especiales para estudios agropecuarios u otros fines, sin embargo aún a pesar de que como ya se dijo, esta técnica es relativamente nueva y los campos de aplicación se van ampliando cada vez más, y a la fecha no es conveniente aseverar limitaciones al respecto, pero si se puede comentar que la información obtenida hasta hoy, indica que la espectrometría de absorción atómica ha desplazado el uso de algunas técnicas en la valoración de gran número de elementos minoritarios, en diversas ramas, tanto industriales como científicas.

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

W.T. Elwell and J.A.F. Gidley
ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY
Macmillan, New York 1962.

James W. Robinson
ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY
Marcel Dekker, Inc., New York 1966

Juan Ramirez - Muñoz
ATOMIC-ABSORPTION SPECTROSCOPY
and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry
Elsevier Publishing Company
Amsterdam, 1968.

Walter Slavin
ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY
Interscience Publishers
New York, London, Sydney, 1968

Lothian, G.
ABSORPTION ESPECTROPHOTOMETRY
Macmillan, New York 1958

Perkin-Elmer. (Manual de operación del 303)
ANALYTICAL METHODS FOR ATOMIC ABSORPTION SPECTRO-
PHOMETRY

Dr. Carlos Capdevila,
Curso Sobre
ESPECTROMETRIA DE EMISION Y DE ABSORCION ATOMICA-
Y SUS APLICACIONES AL ANALISIS QUIMICO.
Comisión Nacional de Energía Nuclear
México, D. F. julio de 1969.

R.L. Pecsok and L.D. Shields
MODERN METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS
John Wiley and Sons. Inc.
New York, London Sidney, 1968.

I N D I C E

Capítulos	Pág.
1. INTRODUCCION	1
2. DESARROLLO Y PRINCIPIOS TEORICOS DE LA ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.	3
3. CONTENIDO EXPERIMENTAL	13
4. OBSERVACIONES	34
5. CONCLUSIONES	37
6. BIBLIOGRAFIA	40
7. INDICE.	42