

C. 113
I. 284

ABSORCIÓN ATÓMICA

PRÁCTICAS DEL LABORATORIO

Por: ESTEBAN ARIAS CÁU

SAN SALVADOR DE JUJUY

AÑO 1973

24/11

ABSORCION ATOMICA.

PRACTICAS DEL LABORATORIO.



Esteban Arias Cár

Esteban Arias Cár

Laboratorio Química



LABORATORIO DE QUIMICA.-

SECCION GEOQUIMICA.-

Esteban Arias Cáu

ABSORCION ATOMICA.-

I.-Introducción:

-La espectroscopia de absorción atómica fué aplicada primero como una herramienta analítica para el análisis de materia orgánica, (suelos, agricultura), y, ahora es sumamente utilizada en todo el mundo con este propósito. El campo del análisis de suelos es extenso y además cubre otros más extensos é importantes.- Estas técnicas de discusión serán consideradas en la preparación de plantas, extractos de suelos y fertilizantes. Desde el punto de vista de preparación de muestras - residuos animales y suelos altos en materia orgánica, (la turba cruda - contiene entre 80 y 90% de materia orgánica), pueden ser considerados como plantas.

-Para el análisis de suelos minerales, únicamente la - materia orgánica ha sido descompuesta por calcinación a cenizas, ó por medio de ataque con ácido perclórico, métodos aplicados a los análisis de silicatos IDEM a la preparación de muestras geológicas.-

II.-Discusión General:

-Considerando primero los diferentes tipos de materiales, se desea discutir de un modo más general los tipos de interferencias que pueden ocurrir en espectroscopia de absorción atómica, y, los principios de la preparación de soluciones para análisis.-

III.- Interferencias Físicas:

-Si las propiedades físicas, (densidad, viscosidad y tensión superficial), de la solución a ser analizada, y las soluciones Standard son suficientemente diferentes durante la atomización obviamente los resultados obtenidos serán inexactos.- Con ésto queda establecido que las propiedades físicas de los Standards y las soluciones de trabajo, deben ser similares.- En la práctica generalmente se trabaja con la misma concentración en ambos. Por ejemplo: con el mayor número de atomizadores se comprobó que el uso de ácido 0.5N resultó en la lectura de absorción aproximadamente 5% más bajo que aquellos obtenidos -

.....//

con ácido 0.1N, no siendo el ácido usado el causante de una interferencia química.-

-Esto dificulta generalizar la concentración aproximada de una sal, como esto dependerá del tipo de sal. Generalmente en análisis de suelos, la concentración de la sal superior al 1%, tiene poco efecto sobre la atomización.- Las sales de amonio son usadas a muy altas concentraciones para extractos de suelos, y deben estar presentes en las mismas cantidades en los patrones.-

IV.-Interferencias Químicas:

-Si durante la cristalización, ó, fusión la cual toma lugar cuando es atomizado en la llama, el elemento puede combinarse con otro ión presente en la muestra para formar un compuesto, el cuál es volatilizado a un diferente grado del compuesto presente en el Standard, esto provocaría una interferencia química.- En la llama de aire acetileno, el molibdeno, las tierras alcalinas como el Ba, Sr, Ca y en un menor grado el Mg, se prestan ó provocan este tipo de interferencias.-

-En materiales de agricultura, los iones interferentes presentes comunmente son: Aluminio, Silicatos, Fosfatos y Sulfatos para los elementos de tierras alcalinas, mientras los cationes tales como el Calcio, Estroncio, Hierro y Manganeso, disminuyen la absorción del Molibdeno.-

-Generalmente, la magnitud de una interferencia química es mayor en llama fría, disminuye con la altura de la base de la llama, disminuye con la dilución y depende también de la fineza del atomizado penetrando en la llama, y por, lo tanto sobre la elección del atomizador y cámara pulverizadora. En suma, a la clase de llama y parámetro de llama, este tipo de interferencia puede ser evitado por:

a): La eliminación del ión interferente por medio químico ó por medio de resina de intercambio iónico.-

b): La adición de un exceso del ión interferente, si el bajo resultado de sensibilidad es aceptable.-

c): La adición de un agente liberador.-

Un agente liberador puede ser:

a): Un elemento elemento el cuál es químicamente similar al elemento que se está determinando y cuando está presente en // grandes cantidades, pueda combinarse preferentemente con el / ión interferente.-

b): Un ión, el cuál es químicamente similar a la especie del in terferente y provoca una disminución que no es aditiva. (ejemp/ plo: en llama de aire-acetileno, la absorción del calcio no dis minuye por la presencia de fosfato, si hay sulfato en gran // cantidad.-

c): Una molécula orgánica tal como el EDTA, 8-hydroxyquinolina.-

-El mecanismo citado aquí no es claro. Agentes libera dores del tipo de (a) son los más comunmente usados. Estroncio y lantano sirven como agentes liberadores para la determina / ción de tierras alcalinas, mientras el aluminio juega el mismo rol en la determinación de Molibdeno.-

V.-Interferencias de Ionización:

-Cuando un elemento es parcial mente ionizado en la llama, el grado de ionización aumenta con la presencia de otro elemento ionizable, y aquí la concentra // ción atómica de la muestra analizada será aumentada.-

-El efecto es mayor cuando el / elemento interferente tiene el potencial de ionización bajo, y / aumenta como la concentración del elemento interferente aumen ta, hasta que la ionización de la muestra es suprimida completa mente.-

La magnitud de este tipo de interferencia aumen ta con la temperatura de la llama, con la dilución de las solu / ciones y es reducida en una llama rica en combustible.-

-Elementos tales como rubidio / sodio, potasio, bario, estroncio y en menor grado el calcio, son ionizados en una llama de aire-acetileno.- En llama de aire propano es considerable, particularmente para la determinación de metales alcalinos, porque la ionización es reducida en for / ma considerable.-

VI.-Preparación de soluciones para análisis:

-A continuación /

DIRECCION PROVINCIAL DE MINERIA

JUJUY

...///

se resumen los métodos de preparación de soluciones para análisis.-

A.- La disolución de las muestras se efectúa de manera que la sílice es eliminada y la concentración final del ácido es conocida con suficiente exactitud en la muestra y el standard.-

B.- Después decidir cual tipo de llama es la más apropiada y la disolución debe ser realizada de acuerdo al rango del elemento presente a ser determinado. En muchos casos el rango puede ser alterado por la elección de una línea más sensible de absorción o por rotación del mechero.-

C.- Los patrones son preparados con la apropiada concentración ácida.-

D.- La solución análisis y la patrón tienen incorporados un apropiado agente liberador y buffer de ionización si hay interferencias específicas.-

E.- Cuando no hay prácticamente interferencias, usando el método de adición.-

F.- Si la sensibilidad no es utilizable, el elemento puede ser extraído por medio de un solvente orgánico. Esta técnica también sirve para eliminar las especies interferentes en la muestra.-

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Principios Fundamentales:

Instrumentos y Métodos

Los equipos básicos para espectroscopia de absorción, consisten de: "una lámpara de cátodo hueco, un sistema de atomización, un quemador, un monocromador y un fotodetector".- En este sistema se escoge la lámpara de cátodo hueco, porque emite una luz de banda sumamente fina, a la misma longitud de onda // del metal que está siendo analizado.-

Esta fuente de radiación, llamada por algunos autores, RADIACION DE FONDOS, es absorbida en la llama del quemador por los átomos de este metal. Los átomos, los cuales son excitados por esta radiación retornan rápidamente a su // estado original emitiendo radiación fluorescente en todas direcciones y a la longitud de onda correspondiente a la fuente (lámpara).- En este caso la absorción / ocurre a la misma longitud de onda que la emisión.- La banda fina donde la absorción y la emisión coinciden se denomina línea de resonancia.-

///...

///...

Los gráficos siguientes muestran como trabaja la absorción atómica
Figuras 1, 2 y 3.-

Figura 1.-

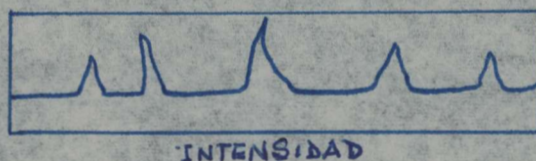


Figura 2.-

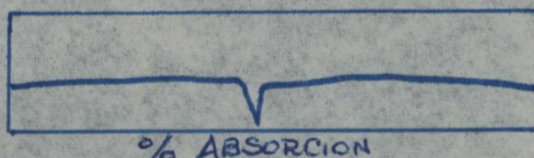
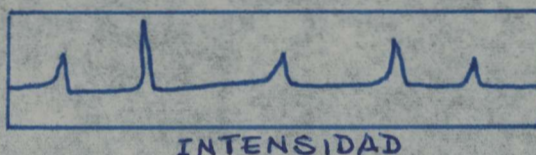


Figura 3.-

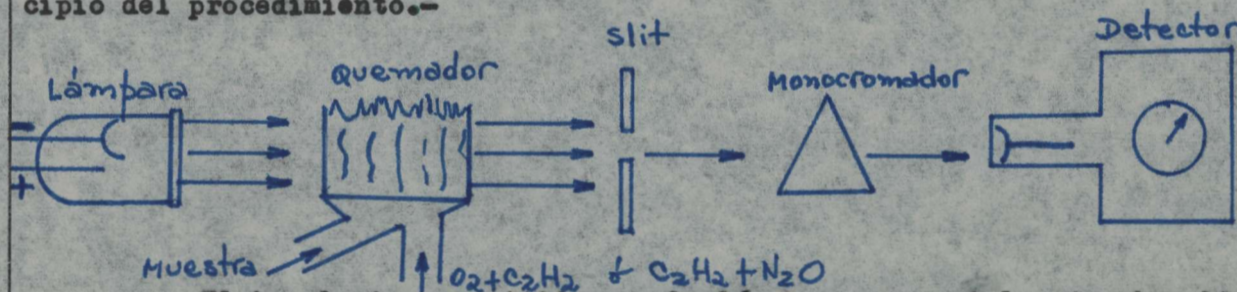


Representación esquemática del principio del análisis de absorción // atómica demostrado por la comparación del espectro de emisión y absorción de un / elemento.- Fig. 1.- Espectro de Emisión.- Figura 2.- Espectro de absorción.- Fig. 3.- Espectro resultante.-

La absorción de la fuente de radiación es proporcional a la cantidad / de átomos presentes al estado original, de este modo se cumple la ley de BEER.- La concentración del metal en la muestra es proporcional a la Absorción A, la // cual es proporcional al logaritmo de la recíproca de transmitancia T:

$$A = \log \left(\frac{1}{T} \right) = - \log T$$

Figura 4.- Representación esquemática del equipo de absorción atómica y el prin- cipio del procedimiento.-



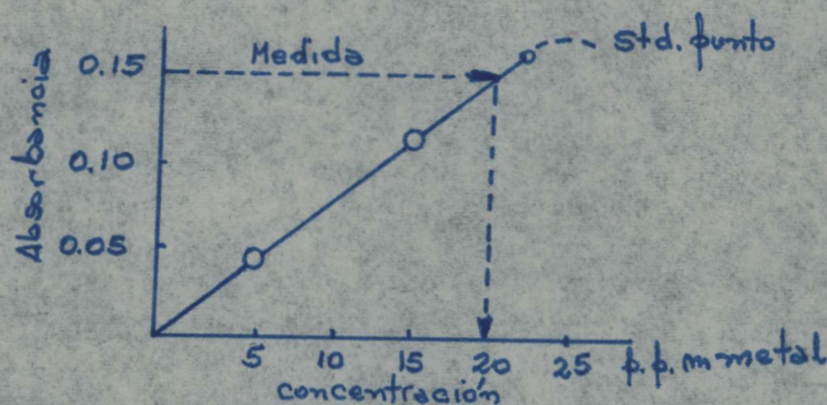
El haz luminoso emitido por la lámpara es parcialmente absorbido cuan- do pasa a través de la llama y la absorbancia o transmitancia de esta radiación /

///...

es medida en un sistema de lectura fotodetector. Para seleccionar la longitud de onda correspondiente al elemento que está siendo analizado, se puede emplear un / monocromador o simplemente un filtro. Este dispositivo disminuye la cantidad de / radiación de fondo, de este modo aumenta la proporción de luz absorbida. Para disminuir más la cuota de luz emitida en la misma región de longitud de onda de la / llama, se utilizan moduladores o ranuras las cuales están acopladas al fotomultiplicador y pueden ser ajustadas eléctricamente, haciendo responder solamente el / componente de luz deseado.- Se han desarrollado diferentes dispositivos para dispersar la muestra en la llama. Algunos de estos, los más frecuentes usados son llamados: flujo laminar, consumición total y quemador turbulento. Recientemente, salieron al mercado quemadores especiales para óxido nítrico-acetileno, diseñados por Fisher Scientific Co.

Los aparatos de absorción atómica en el mercado son diversos y se / elegirá el más conveniente a las necesidades del laboratorio en particular.-

A continuación se muestra una curva de trabajo para análisis de absorción atómica.-

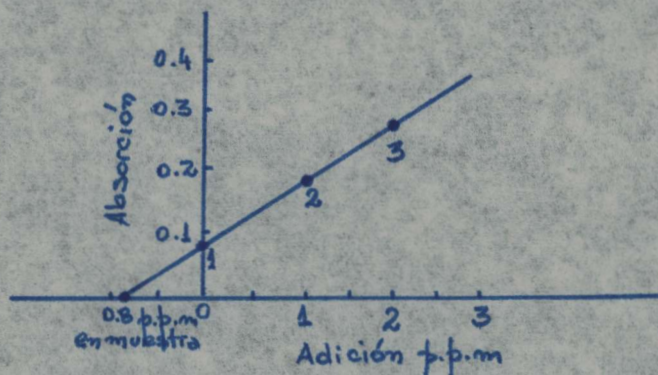


La Absorción de la solución standard, de concentración conocida es medida en la llama y representada gráficamente expresada en p.p.m.- La absorbancia de la muestra desconocida es proyectada en la curva de trabajo y la concentración leída en la absisa. Un rango óptimo de trabajo en absorción en la práctica es de 20-80 % absorción. Las condiciones analíticas aquí expuestas son solamente de orientación general.-

Para construir la curva de trabajo son necesarios de tres a seis puntos de referencia.-

///...

Cuando se trabaja con mezclas complejas de composición variable, se utiliza el método de adición. Este método consiste de agregar una cantidad conocida del elemento cuya concentración es buscada en la solución de la muestra.- / La representación gráfica de la curva de trabajo en el método de adición es la siguiente:



Métodos de adición:

Procedimiento:

Tomar tres alícuotas de la solución de la muestra, agregar 1 y 2 p.p.m. del elemento analizado para muestras 2 y 3 respectivamente y diluir al mismo volumen. Cuando se mide la absorción y se representa gráficamente en la forma indicada, la extensión de la curva de trabajo interceptará la abscisa a una distancia correspondiente a la concentración del elemento en la muestra desconocida, si se aplica la misma escala. En este caso a 0.8 p.p.m. La curva debe ser lineal.-

Disolución de muestras:

El cloruro es el anión preferido porque produce el mínimo de interferencias. Por lo tanto, los metales son disueltos en cantidades suficientemente exactas de CLH o HNO_3 en el caso de Cu , Pb y Zn . El peso de la muestra generalmente / debe ser de 100-500 mg.

Los silicatos se colocan en crisol de platino con unas gotas, agregar / 3-5 ml de HClO_4 72% y 10 ml. de HF . Evaporar a estado siruposo. En caso de ser necesario repetir la operación. Agregar 5ml HCl y evaporar, repetir el tratamiento. Disolver en 5 ml. de HCl 1:1 llevar a volumen con agua destilada.-

ANÁLISIS GEOQUÍMICO

PREPARACIÓN DE MUESTRAS:

La selección de los métodos de preparación de muestras depende de los /

DIRECCION PROVINCIAL DE MINERIA

JUJUY



///...

siguientes factores:

- a) El grado de dilución admisible.-
- b) Material de la muestra.-
- c) Interferencias potenciales.-
- d) Elementos a determinar.-
- e) Contaminación potencial.-
- f) Comodidad relativa.-

La mayoría de los métodos utilizados son más eficientes con pulverizado fino y perfectamente homogeneizado. El material molido usado, siempre contamina la / muestra en algún grado. Se utilizan morteros de ágata porque las pequeñas contaminaciones de sílice y alúmina no son importantes.-

PREPARACION Y METODOS ANALITICOS:

A.- SILICATOS:

Las muestras de silicato se llevan a solución por medio del ataque ácido o por algunos de los métodos de fusión.-

Ataque Acido:

El ácido fluorhídrico en combinación con otros ácidos es utilizado / siempre para llevar a solución la muestra. El uso de FH tiene algunas desventajas de:

- a) Formación de fluoruro de calcio insoluble en materiales conteniendo mayor cantidades de calcio.-
- b) El defecto de disolver fácilmente ciertos minerales refractarios tales como el zircón.-
- c) La contaminación de plomo por el FH.-

Un método del FH de corto tiempo de ataque ha sido desarrollado por Rangland y Billings. Este método se da a conocer más adelante.-

Técnica de fusión:

Diversas técnicas de fusión para silicatos han sido desarrolladas.- La más reciente y probablemente más usada es la del metaborato de litio.- Este método se describe más adelante.-

CARBONATOS:

Rocas y minerales de carbonato son generalmente disueltos usando //

DIRECCION PROVINCIAL DE MINERIA

JUJUY

///...

orgánica en sedimentos y concomitantemente extraje los metales asociados. Este método tiene un error potencial de contaminación y puede resultar bajo en metales dependiendo de los productos de solubilidad del cloruro.-

Nosotros utilizamos en nuestros laboratorios el siguiente método analítico para suelos y para cenizas/plantas:

En suelos:

Pasamos al suelo seco aire por malla 100 (previo pulverizado), y colocado en sobre para muestras. Se pesaron 500 mg-1.000 mg. de material en tubos de ensayos de 25 ml de capacidad y se agregaron 5 ml de una solución de ácido nítrico / 1:1.- Se colocaron los tubos en baño María durante 30 minutos y luego se dejaron enfriar. Se llevó a volumen de 20 ml con agua bidestilada (exenta de metales pesados) y se atomizó en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (VARIAN TECHTRON / MODEL 1000), determinándose en el mismo medio plomo y cobre. Los resultados obtenidos fueron óptimos y el método resultó con una sensibilidad de 0,4 p.p.m.-

En el caso de las cenizas de plantas, se siguieron los mismos procedimientos con los mismos resultados.- Dada la operabilidad del aparato y las gamas amplias de longitud de ondas de trabajo para cada elemento. En particular se puede trabajar en condiciones excelentes. Para el caso de las muestras geológicas (minerales y concentrados). Se encuentran todavía en vías de experimentación y estudio, presentándose hasta el momento el problema en la determinación del ión estaño en minerales complejos, como el de Mina Pirquitas.- Estos informes serán agregados al actual, a posteriori y cuando finalicen los estudios mencionados.-

SAN SALVADOR DE JUJUY, 17 de mayo de 1973.-



Esteban Arias Gau
ESTEBAN ARIAS GAU

LABORATORIO QUIMICO