



ESTUDIO ESPECTROQUÍMICO DEL EFECTO MATRIZ EN PARES DE ELEMENTOS DE DIFERENTE VOLATILIDAD, IV

Se estudia por vía espectroquímica la influencia del "efecto matriz" en pares de elementos de diferente volatilidad en las siguientes combinaciones binarias: Rb-Ca; In-Si; Mn-Sc y Pb-Zr en las que cada elemento actúa como macroconstituyente o microconstituyente según los casos. Se observa que fundamentalmente es el "efecto matriz" el que justifica la influencia recíproca entre elementos de diferente volatilidad, en el sentido de exaltar o disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

1 — INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en estudiar la influencia que por "efecto matriz" se ejercen mutuamente pares de elementos de diferente volatilidad, cuando uno de ellos se encuentra como macroconstituyente y el otro como microconstituyente, actuando como tales tanto el elemento más volátil, como el más fijo.

Es sabido que cuando se somete una sustancia a la acción del arco voltaico, la intensidad de las líneas espectrales de su espectrograma es función de la concentración del elemento que se determina. Esto es cierto solamente en el caso de que la sustancia esté sola, ya que si existen otros elementos en el arco, la intensidad de la línea va a venir determinada por la naturaleza y características del elemento que se le enfrenta [1-5].

Son numerosos los pares de elementos, ya estudiados en este Centro, siguiendo esta línea de trabajo [6-9].

Actualmente las parejas de elementos seleccionados son: Rb-Ca; In-Si; Mn-Sc y Pb-Zr.

El criterio de esta selección tiene un fundamento práctico que radica en la probabilidad que existe de encontrar estas parejas de elementos, bien en la naturaleza, formando parte de suelos, plantas y rocas, caso del Rb-Ca, o bien como constituyentes de aleaciones, aceros, refractarios, etc. Así Mn-Sc, ambos elementos, se pueden encontrar en aceros al manganeso; Pb-Zr en aceros al plomo, de fácil mecanización e In-Si, en aceros al Si, en los que el In se encuentra como elemento traza.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos, materiales, condiciones de trabajo y productos empleados:

APARATOS Y MATERIALES

Espectrógrafo. Hilger modelo E.478.303 de gran dispersión y montaje Litrow.

Microfotómetro. Hilger modelo H.671.301 en su modalidad de no registrador.

Electrodos. Cobre electrolítico (Anodo de 5 mm de diámetro y forma cónica con 60° de inclinación y Cátodo de 4 mm de profundidad y 1,5 mm de diámetro).

Rendija. 1 mm de longitud y 15 μ de anchura.

Material fotográfico. Película Spectrum Analysis n.º 1; revelador D-19; fijador rápido.

PRODUCTOS EMPLEADOS

Los productos empleados son: ClRb , CaO , In_2O_3 , SiO_2 , MnO_2 , Sc_2O_3 , PbO , ZrO_2 , La_2O_3 , GeO_2 , Y_2O_3 y CuO , de pureza espectroquímica que se ha comprobado.

CONDICIONES DE TRABAJO

Excitación, arco de corriente continua; voltaje, 230 voltios; intensidad, 6 Amperios; distancia entre los electrodos, 2 mm; tiempo de excitación, 90 segs.

CURVAS DE VOLATILIDAD

Para confirmar el carácter volátil o fijo de los elementos en estudio, conocido no obstante, por sus puntos de ebullición se considera interesante obtener sus curvas de volatilidad.

Estas curvas se construyen a partir de patrones espectrales en los que la concentración del elemento cuya curva se busca, es del 1%, operando en las siguientes condiciones: Se introducen en el electrodo 8 mg del patrón correspondiente, y se registran los diferentes espectrogramas dando pasos de chasis cada 15 y 30 segundos, sin apagar el arco, hasta un total de 3 minutos. Se mide la densidad de ennegrecimiento de las líneas analíticas del elemento en estudio, eligiendo las más sensibles, representando estos valores corregidos previamente, en función de los tiempos de exposición. Los resultados obtenidos se reflejan en las figs.1 y 2, de las que se deduce:

1) Las parejas seleccionadas están formadas por un elemento más volátil y otro más fijo, lo que demuestra la concordancia con las temperaturas de ebullición de los elementos.

2) Se selecciona el tiempo de exposición de 90 segs., ya que en este período se consigue el quemado total de la muestra.

ESTUDIO DEL "EFECTO MATRIZ"

Para estudiar el "efecto matriz" que se ejercen las parejas de elementos seleccionadas, se preparan una serie de muestras espectrales, en las que los elementos que componen las parejas entran alternativamente como macroconstituyentes y como microconstituyentes. En la preparación de las mismas, se introduce un óxido que actúe como patrón interno, seleccionando uno para cada pareja, de forma que pueda actuar como tal patrón para los dos elementos, y como regulador espectroquímico. Se introduce en las muestras en una concentración adecuada, como se indica en la preparación de patrones, a fin de que sus líneas analíticas no queden excesivamente afectadas por el "efecto matriz" que normalmente produce el macroconstituyente. Los patrones internos seleccionados son los siguientes: Óxido de Lantano para la pareja Rb-Ca; óxido de Germanio para la pareja In-Si; óxido de Zirconio para la pareja Mn-Sc; y óxido de Ytrio para la pareja Pb-Zr.

En las muestras espectrales preparadas para llevar a cabo este estudio, el microconstituyente se introduce siempre en una concentración del 1% en el elemento. El macroconstituyente, en concentración variable, generalmente superior al 50%. Para cada pareja en estudio se preparan 6 muestras o patrones espectrales de la manera siguiente:

Patrón P_1 : Contiene el macroconstituyente del patrón P_2 en igual concentración.

Patrón P_2 : Contiene la mezcla de ambos elementos. El primero como macroconstituyente y el segundo como microconstituyente.

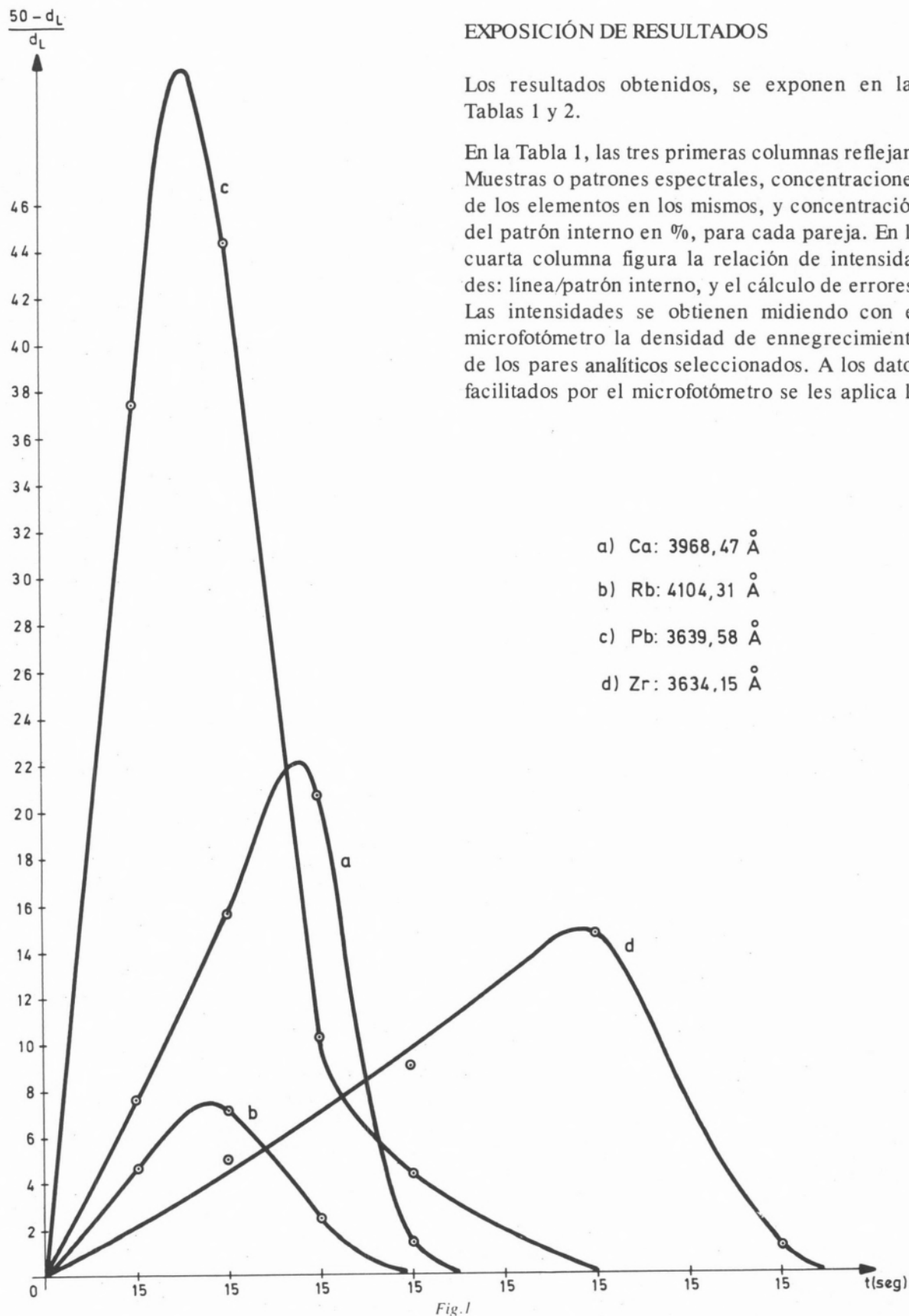
Patrón P_3 : Contiene el microconstituyente del patrón P_2 en igual concentración.

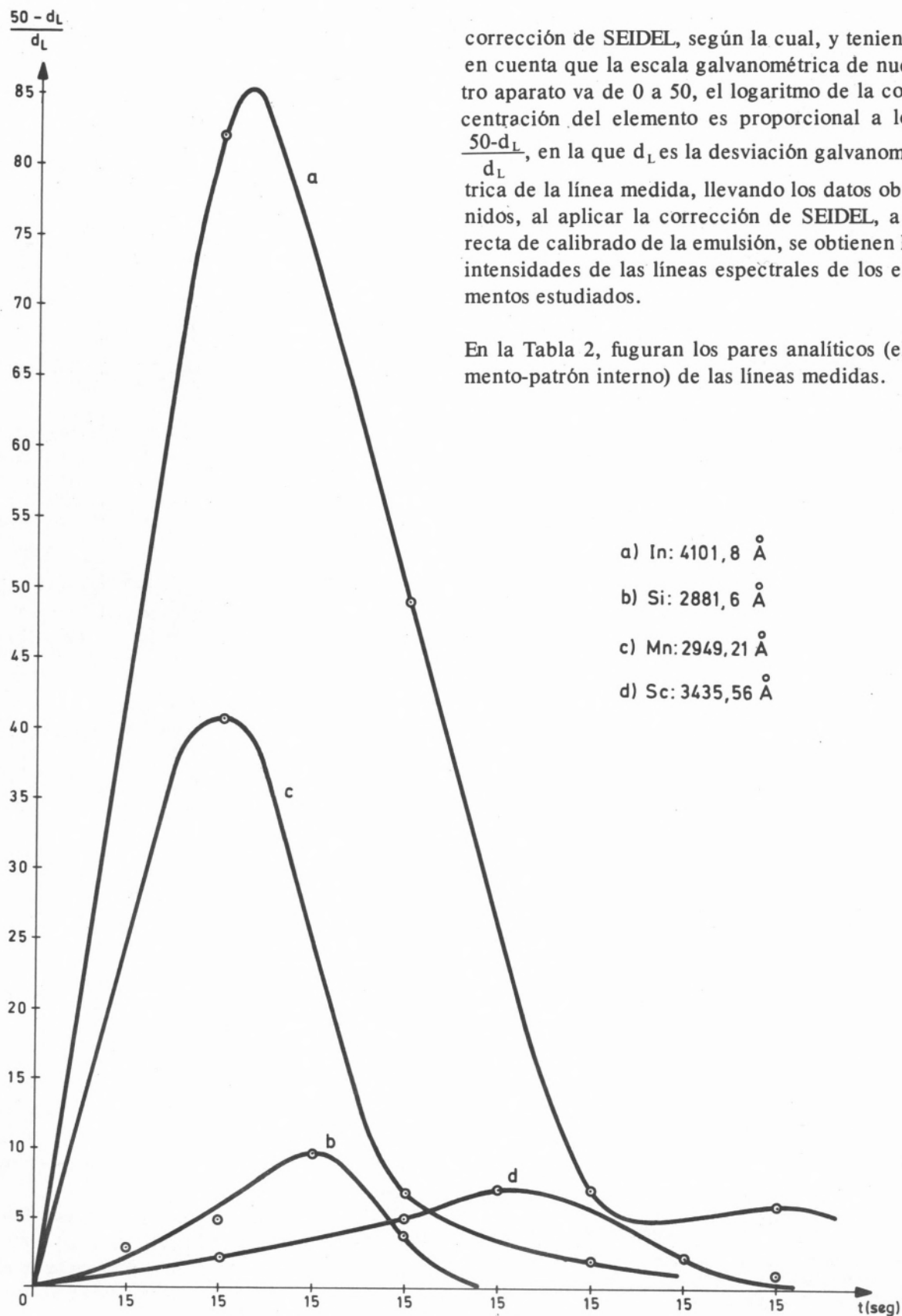
Patrón P_4 : Contiene el macroconstituyente del patrón P_3 en igual concentración.

Patrón P_5 : Contiene la mezcla de ambos elementos el primero como microconstituyente y el segundo como macroconstituyente.

Patrón P_6 : Contiene el microconstituyente del patrón P_5 en igual concentración.

Se emplea CuO como base diluyente. De cada una de las muestras patrón se obtienen diez registros espectrales, para compensar los errores instrumentales.





corrección de SEIDEL, según la cual, y teniendo en cuenta que la escala galvanométrica de nuestro aparato va de 0 a 50, el logaritmo de la concentración del elemento es proporcional a $\log \frac{50-d_L}{d_L}$, en la que d_L es la desviación galvanométrica de la línea medida, llevando los datos obtenidos, al aplicar la corrección de SEIDEL, a la recta de calibrado de la emulsión, se obtienen las intensidades de las líneas espectrales de los elementos estudiados.

En la Tabla 2, figuran los pares analíticos (elemento-patrón interno) de las líneas medidas.

Tabla 1

Muestras o patrones espectrales	Concentración del elemento	Concentración del patrón interno	I_L / I_p y errores
Pareja Ca - Rb			
Estudio del Ca			
Ca(m)	1%		$0,70 \pm 5,5\%$
Ca(m)-Rb(M)	1%-62,62%		$0,56 \pm 2,0\%$
Ca(M)	63,30%		$1,46 \pm 3,5\%$
Ca(M)-Rb(m)	63,30%-1%		$1,61 \pm 2\%$
Estudio del Rb			
		La: 8,52%	
Rb(m)	1%		$1,28 \pm 1,5\%$
Rb(m)-Ca(M)	1%-63,30%		$0,62 \pm 3,0\%$
Rb(M)	62,62%		$0,87 \pm 3,0\%$
Rb(M)-Ca(m)	62,62%-1%		$0,86 \pm 7,0\%$
Parejas Si - In			
Estudio del Si			
Si(m)	1%		$0,96 \pm 3,0\%$
Si(m)-In(M)	1%-87,41%		$1,00 \pm 2,0\%$
Si(M)	43,84%		$0,77 \pm 10,0\%$
Si(M)-In(m)	43,84%-1%		$0,66 \pm 7,5\%$
Estudio del In			
		Ge: 3,47%	
In(m)	1%		$2,63 \pm 5,0\%$
In(m)-Si(M)	1%-43,84%		$10,9 \pm 6,0\%$
In(M)	87,41%		$1,59 \pm 4,0\%$
In(M)-Si(m)	87,41%-1%		$1,55 \pm 3,0\%$
Pareja Mn - Sc			
Estudio del Mn			
Mn(m)	1%		$3,23 \pm 4,0\%$
Mn(m)-Sc(M)	1%-57,66%		$1,85 \pm 9,0\%$
Mn(M)	55,90%		$1,43 \pm 7,0\%$
Mn(M)-Sc(m)	55,90%-1%		$1,36 \pm 9,0\%$
Estudio del Sc			
		Zr: 7,4%	
Sc(m)	1%		$0,65 \pm 9,29\%$
Sc(m)-Mn(M)	1%-55,90%		$0,68 \pm 10,0\%$
Sc(M)	57,66%		$0,76 \pm 4,0\%$
Sc(M)-Mn(m)	57,66%-1%		$0,77 \pm 5,0\%$
Pareja Pb - Zr			
Estudio del Pb			
Pb(m)	1%		$0,32 \pm 18\%$
Pb(m)-Zr(M)	1%-63,26%		$0,19 \pm 21\%$
Pb(M)	82,29%		$3,57 \pm 7,6\%$
Pb(M)-Zr(m)	82,29%-1%		$1,70 \pm 18\%$
Estudio del Zr			
		Y: 6,44%	
Zr(m)	1%		$0,85 \pm 7\%$
Zr(m)-Pb(M)	1%-82,29%		$0,57 \pm 7\%$
Zr(M)	63,26%		$1,04 \pm 8\%$
Zr(M)-Pb(m)	63,26%-1%		$1,01 \pm 14\%$

Notación empleada:

M = Macroconstituyente; m = microconstituyente

 I_L = Intensidad media de la línea analítica seleccionada en cada caso. I_p = Intensidad media de la línea analítica seleccionada correspondiente al patrón interno.

Tabla 2

Elementos	Par analítico	Int. eVolts
Rb(M)	Línea Rb: 3587,08-I - 20-3,47 Línea La: 3342,23-I - 13-3,84	
Rb(m)	Línea Rb: 4201,85-I - 32-2,95 Línea La: 4187,32-I - 28-2,96	
Ca(M)	Línea Ca: 3361,92-I - 8-5,58 Línea La: 4187,32-I - 28-2,96	
Ca(m)	Línea Ca: 3179,33-II - 50-7,05 Línea La: 3342,23-I - 13-3,84	
In(M)	Línea In: 2601,76-I - 20-5,04 Línea Ge: 2589,19-I - 6-4,96	
In(m)	Línea In: 3258,56-I - 300-4,08 Línea Ge: 2740,43-I - 70-6,55	
Si(M)	Línea Si: 2528,51-I - 400-4,93 Línea Ge: 2592,54-I - 500-4,85	
Si(m)	Línea Si: 2528,51-I - 400-4,93 Línea Ge: 2556,29-I - 2,5-6,88	
Mn(M)	Línea Mn: 3216,95-I - 10-3,86 Línea Zr: 3212,02-I - 85-3,92	
Mn(m)	Línea Mn: 2801,1 - I - 600-4,43 Línea Zr: 3191,2 - I - 85-3,88	
Sc(M)	Línea Sc: 2965,86-I - 28-4,18 Línea Zr: 3191,23-I - 85-3,88	
Sc(m)	Línea Sc: 3019,35-I - 220-4,13 Línea Zr: 3191,23-I - 85-3,88	
Pb(M)	Línea Pb: 3220,54-I - 50-6,50 Línea Y: 2948,39-I - 44-4,21	
Pb(m)	Línea Pb: 2823,19-I - 410-5,70 Línea Y: 3200,27-II - 280-4,09	
Zr(M)	Línea Zr: 2758,81-II - 60-4,49 Línea Y: 3200,27-II - 280-4,0	
Zr(m)	Línea Zr: 3157,82-I - 50-4,47 Línea Y: 2948,39-I - 44-4,21	

Nota: I y II = grado de ionización.

3 — DISCUSION DE RESULTADOS

PAREJA Ca-Rb:

a) Estudio del Ca:

1.º) Observando la relación I_L / I_p correspondiente al patrón Ca(m) y Ca(M) se puede deducir que el La es buen patrón interno del elemento, pues las desviaciones de las medidas entran dentro del límite permitido.

2.º) La presencia de Rb como macroconstituyente produce un error por defecto en la determinación de Ca(m). Por el contrario la presencia de Rb(m), produce un ligero error por exceso, en la determinación de Ca(M).

b) Estudio del Rb:

1.º) El Ca(m) no produce "efecto matriz" en la determinación del Rb(M). El La es un buen patrón interno para la determinación cuantitativa del Rb como microconstituyente.

2.º) La presencia de Ca(M) origina "efecto matriz", que ocasiona un error por defecto en las determinaciones cuantitativas del Rb(m) no siendo anulado dicho efecto por la presencia del La_2O_3 empleado como regulador espectroquímico.

PAREJA Si-In

a) Estudio del Si:

1.º) El Si como macroconstituyente está sujeto a grandes errores en su determinación espectroanalítica, lo que se traduce en una dispersión de los valores, del 10%. El Ge, patrón interno, no actúa como buen regulador. Para el Si(m), la dispersión de valores es menor, y por tanto mejora su determinación cuantitativa.

2.º) El cociente I_L / I_p correspondiente al Si(m), no viene afectado por el "efecto matriz". Existe un ligero error por defecto en la determinación de Si(M) en presencia del In(m).

b) Estudio del In:

1.º) De la relación I_L / I_p correspondiente al patrón In(m) e In(M), se puede deducir que el Ge es buen patrón interno de este elemento.

2.º) Comparando I_L / I_p de los patrones In(m) e In(m)-Si(M), se observa que se exaltan extraordinariamente las líneas del In, cuando existe Si en el arco. Al ser el Si un elemento muy refractario y por tanto muy difícil de excitar, la energía existente en el arco la aprovecha el In para su excitación y por tanto aumenta la intensidad de su espectrograma. Por el contrario, el Si(m) no ejerce "efecto matriz".

PAREJA Mn-Sc

a) Estudio del Mn:

1.º) La determinación del Mn(m) en presencia de Sc(M), da errores por defecto, ya que el Sc(M) produce un "efecto matriz" considerable, efecto que no es anulado por el ZrO_2 (patrón interno).

2.º) La determinación cuantitativa del Mn(M) en presencia del Sc(m), no viene afectada por la pre-

sencia del Sc(m), y por tanto dicha determinación resulta posible, sin error apreciable.

b) Estudio del Sc:

1.º) Es posible la determinación cuantitativa de Sc(m), en una matriz de Mn, ya que sus líneas no vienen afectadas por la presencia de dicho elemento.

2.º) También es posible la determinación cuantitativa de Sc(M) en presencia de Mn(m), ya que la intensidad de sus líneas analíticas no viene afectada por la presencia del mismo.

PAREJA Pb-Zr

a) Estudio del Pb:

1.º) Se obtienen grandes desviaciones en la determinación de Pb(m) utilizando el Y_2O_3 como patrón interno, y esas desviaciones se mantienen o incluso aumentan en presencia de Zr(M). El Zr(M) ejerce un gran "efecto matriz", en el sentido de disminuir extraordinariamente la intensidad de las líneas de Pb.

2.º) El mismo efecto se observa cuando está Zr como microconstituyente en el Pb(M), produciendo además gran dispersión de valores.

b) Estudio del Zr:

1.º) El Pb(M) disminuye tanto la intensidad de las líneas de Zr como las de Y, por lo que no es posible la determinación cuantitativa del microconstituyente.

2.º) Es posible la determinación de Zr(M) en presencia de Pb(m), ya que la intensidad de sus líneas no viene afectada por la presencia del microconstituyente. El Pb(M) produce una ligera disminución en la intensidad del espectrograma del Zr. El Y_2O_3 , patrón interno, es útil en la determinación de Zr pero no en la Pb.

Como consecuencia de todo lo que precede se llega a la conclusión, de que fundamentalmente es el "efecto matriz" el que justifica la influencia recíproca entre elementos de diferente volatilidad en el sentido de exaltar o disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

En cada caso concreto, es posible pues, conocer el porcentaje de error que se comete en la determinación cuantitativa de cada elemento, lo que

permite calcular el factor de corrección que hemos de emplear en la determinación de su concentración, (Tabla 3).

Tabla 3

Muestras o patrones espectrales	Factores de corrección para su determinación cuantitativa
Ca(m)-Rb(M)	1,25
Ca(M)-Rb(m)	0,91
Rb(m)-Ca(M)	2,06
Rb(M)-Ca(m)	1,01
Si(m)-In(M)	0,96
Si(M)-In(m)	1,17
In(m)-Si(M)	0,24
In(M)-Si(m)	1,02
Mn(m)-Sc(M)	1,75
Mn(M)-Sc(m)	1,05
Sc(m)-Mn(M)	0,95
Sc(M)-Mn(m)	0,98
Pb(m)-Zr(M)	1,68
Pb(M)-Zr(m)	2,10
Zr(m)-Pb(M)	1,49
Zr(M)-Pb(m)	1,02

Recibido 25. Maio. 1981

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. L. GROVE, "Analytical Spectroscopy Series", Vol. 1, Parts 1 and 2 Marcel Dekker, New York (1971-1972).
- [2] J. MIKA, T. TÖRÖK, "Analytical Emission Spectroscopy Fundamentals", Joint edition of Akadémiai Kiadó, Budapest and Butterworth, London (1973).
- [3] F. A. ALDUAN, C. CAPDEVILA, *Anal. de Quím.*, **74**(1), 43-47 (1978).
- [4] G. H. WESTPHAL, F. ROSENBERGER, P. R. CUNNINGHAM, L. L. ANNES, *J. Chem. Phys.*, **72**(9), 5192-201 (1980).
- [5] H. MOHAMMED, J. FOURNIER, J. DESON, C. VERMEIL, *Chem. Phys. Lett.*, **73**(2), 315-18 (1980).
- [6] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *An. Edaf. y Fisiol. Veg.*, **XVIII**(1) (1959).
- [7] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quím. Anal.*, **16**(6), 159-167 (1962).
- [8] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quím. Anal.*, **21**, 77-84 (1967).
- [9] C. ALVAREZ HERRERO, F. BURRIEL MARTI, M. A. PALACIOS CORVILLO, *Inf. Quím. Anal.*, **26**, 126-134 (1972).

ABSTRACT

Spectrochemical Study of the Matrix Effect in Couples of Elements of Different Volatility — IV.

We study by spectrochemical way the influence "matrix effect" on couples of elements of different volatility in the following binary combinations: Rb-Ca; In-Si; Mn-Sc; y Pb-Zr; in which each element acts as a macroconstituent or a microconstituent, according to the cases. We have observed that, fundamentally, "the matrix effect" justifies the reciprocal influence, between elements of different volatility, to the effect that enhances or decreases the intensity of their spectral lines.