

C. ALVAREZ HERRERO  
R. GALLEGU ANDREU  
F. J. MUÑOZ MORAL  
M. OROVIO ESPINOSA

Departamento de Química Analítica del C.S.I.C.  
Facultad de Ciencias Químicas.  
Universidad Complutense de Madrid.



# ESTUDIO ESPECTROQUIMICO DEL EFECTO MATRIZ EN PARES DE ELEMENTOS DE DIFERENTE VOLATILIDAD — V

*Se estudia por vía espectroquímica la influencia del «efecto matriz» en pares de elementos de diferente volatilidad, en las siguientes combinaciones binarias: Tl-Ni; Bi-Sr; V-Na; y Nb-Zn, 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 ó disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.*

## 1 — INTRODUCCION

El objeto de este trabajo consiste en estudiar por vía espectroquímica la influencia que por «efecto matriz» se ejercen mutuamente pares de elementos de diferente volatilidad, considerando límites de concentración para ambos.

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 sólo es cierto en el caso de que la sustancia esté sola, ya que si existen otros elementos en el arco, la intensidad de líneas va a venir determinada por la naturaleza y características del elemento que le acompaña. Son numerosos los pares de elementos, ya estudiados en este Centro, siguiendo esta línea de trabajo, [1-3]. Actualmente las parejas de elementos seleccionadas son: Tl-Ni; Bi-Sr; V-Na; y Nb-Zn.

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. Así la pareja Bi-Sr se puede emplear en fundiciones modulares, sustituyendo el Mg por el Sr, en la mayoría de los casos. El Nb sirve para estabilizar los aceros, y el Zn es un elemento perturbador que proviene de fundir la ganga por lo que es necesario disminuir su concentración al límite. El V, es un elemento presente en aleaciones como microconstituyente con concentraciones que oscilan entre el 0,01 y el 3%.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 — APARATOS, MATERIALES, CONDICIONES DE TRABAJO Y PRODUCTOS EMPLEADOS

#### APARATOS Y MATERIALES:

**Espectrógrafo:** Hilger, modelo E-478.303, de gran dispersión y montaje Litrow

**Rendija:** De 1mm de longitud y 15  $\mu$  de anchura.

**Lente auxiliar:** Hilger, F-1167, para alinear el foco emisor con la rendija.

**Microfotómetro:** Hilger, modelo H-671.301, en su modalidad de no registrador.

**Material fotografico:** Película Spectrum Analysis n.º 1; revelador D-19; fijador rápido.

**Electrodos:** Cobre electrolítico (El cátodo de 4 mm de profundidad y 1,5 mm de diametro, y forma cónica con 60° de inclinacion).

#### CONDICIONES DE TRABAJO

**Excitacion:** Arco de corriente continua.

**Voltaje:** 230 voltios.

**Intensidad:** 6 amperios

**Distancia entre los electrodos:** 2 mm.

**Tiempo de excitacion:** 60 segundos por cada paso de chasis.

#### PRODUCTOS EMPLEADOS

Los productos empleados son:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{Sr}$ ,  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , de pureza espectroquímica comprobada en nuestro Centro.

### 2.2 — CURVAS DE VOLATILIDAD

Para confirmar el carácter volátil o fijo de los elementos en estudio, conocido no obstante, por sus puntos de ebullición, y con el fin de determinar el tiempo de exposición más edecuado, se considera interesante obtener sus curvas de volatilidad.

Estas curvas se construyen a partir de patrones espectrales en los que la concentración del elemento es del (1,00%), 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 30 segundos sin apagar el arco, hasta un total de diez minutos. Se mide la densidad de ennegrecimiento de las líneas analíticas del elemento en estudio, eligiendo las más sensibles y representando estos valores previamente corregidos, en función de los tiempos de exposición. Los resultados obtenidos se reflejan en las figs. 1, 2, 3 y 4, de las que se deduce:

- 1) Las parejas seleccionadas están formadas por un elemento más volátil y otro más fijo, corroborando la concordancia con la temperatura de ebullición de dichos elementos.
- 2) Se selecciona el tiempo de exposición de 30 segundos, ya que en este período se consigue el quemado total de la muestra.

Figura 1

I:  $\lambda = 4215,52 \text{ \AA}$  - Sr  
II:  $\lambda = 3076,66 \text{ \AA}$  - Bi  
III:  $\lambda = 2809,63 \text{ \AA}$  - Bi

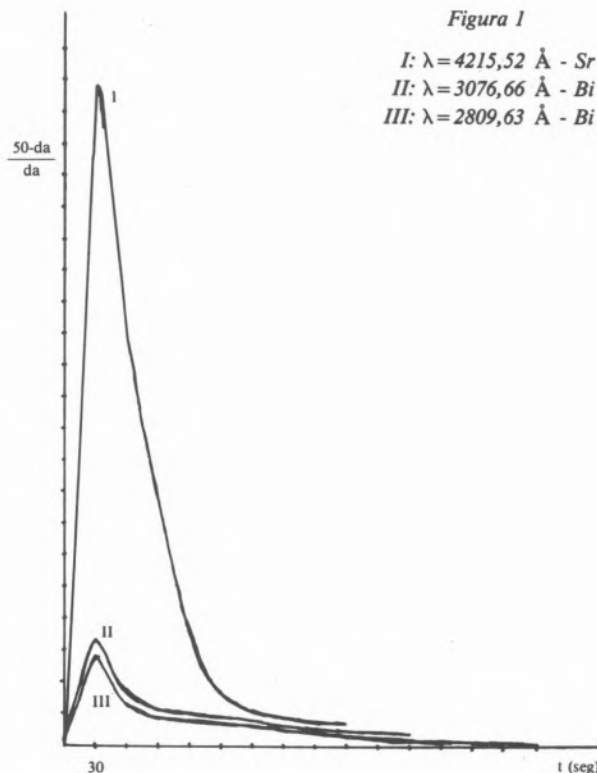
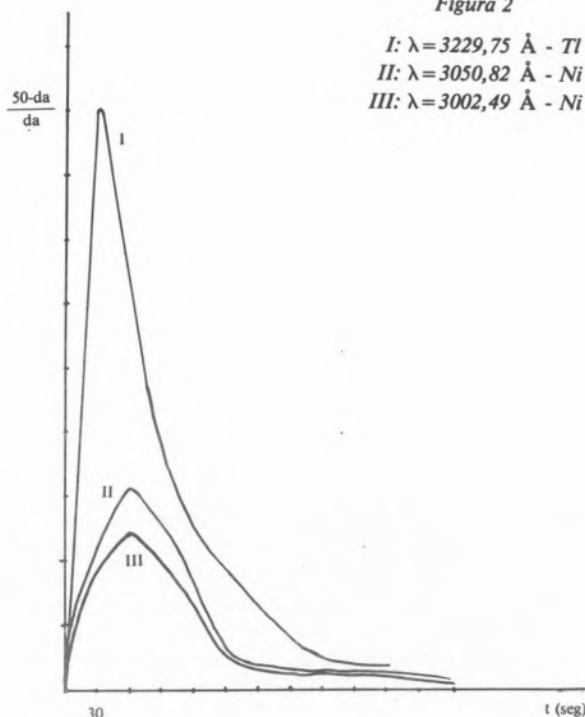


Figura 2

I:  $\lambda = 3229,75 \text{ \AA}$  - Tl  
II:  $\lambda = 3050,82 \text{ \AA}$  - Ni  
III:  $\lambda = 3002,49 \text{ \AA}$  - Ni



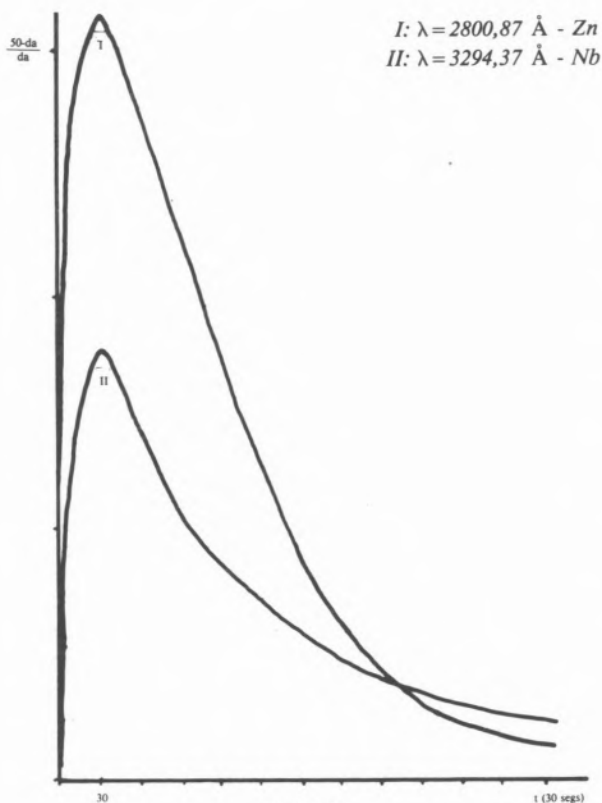


Figura 3

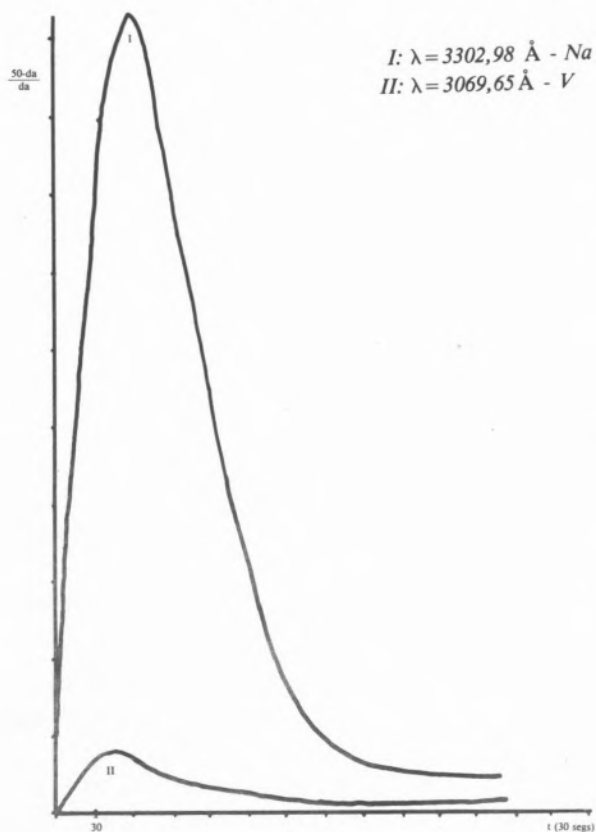


Figura 4

### 2.3 — 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 están alternativamente — como macroconstituyente y como microconstituyente.

En la preparación de las mismas se introduce un óxido que actúa como patrón interno, de forma que pueda actuar como tal patrón para los dos elementos, y además como regulador espectroquímico. El patrón interno seleccionado es el óxido ferrico, en la cantidad de 0,1 g. que corresponde al 10%, teniendo en cuenta que el peso total del patrón interno es de 1 g.

En las muestras espectrales preparadas para llevar a cabo este estudio, el microconstituyente, se introduce siempre en una concentración del 1% de elemento. El macroconstituyente, en condiciones variables, 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  $P_5$  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.

En todos los casos se emplea como base diluyente  $\text{CuO}$ . De cada una de las muestras patrón se obtienen dos registros espectrales, para compensar los errores instrumentales [4-12].

### 2.4 — EXPOSICION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos, se exponen en la Tabla 1. La primera columna refleja las muestras o patrones espectrales. En la segunda columna, figuran las concentraciones de los patrones, expresadas en %

En la tercera columna se tabulan la longitud de onda de las líneas elegidas para cada pareja, y en la última figuran las intensidades de las líneas analíticas seleccionadas para cada elemento, incluyendo el patrón interno. A los datos facilitados por el microfotómetro se les aplica la corrección de SEIDEL, se-

gún 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  $\log 50 \cdot da/da$ , en la que  $da$ , es la desviación galvanométrica de la línea medida.

Tabla I

Muestras o Patrones espectrales	Concentrac- ción del elemento	Longitud de onda de la línea (A)	50-da/da	Muestras o Patrones espectrales	Concentrac- ción del elemento	Longitud de onda de la línea (A)	50-da/da
Bi(M)	78,85%	2938,30	17,05	Nb(M)	62,04%	3130,78	10,51
Bi(M)-Sr(m)	78,85%-1,00%	3938,30-3464,46	24,78-0,79	Nb(M)-Zn(m)	62,04%-1,00%	3130,78-3072,66	10,90-1,78
Sr(m)	1,00%	3464,46	0,53	Zn(m)	1,00%	3072,66	2,52
Bi(m)	1,00%	2938,30	1,80	Nb(m)	1,00%	3130,78	1,76
Bi(m)-Sr(M)	1,00%-88,89%	2938,30-3464,46	1,66-24,25	Nb(m)-Zn(M)	1,00%-40,00%	3130,78-3072,78	0,51-6,07
Sr(M)	88,89%	3464,46	26,04	Zn(M)	40,00%	3072,78	5,45
Sr(M)	88,89%	3464,46	26,04	Zn(M)	40,00%	3072,78	5,45
Sr(M)-Bi(m)	88,89%-1,00%	3464,46-2938,30	24,25-1,66	Zn(M)-Nb(m)	40,00%-1,00%	3072,76-3130,78	5,45-0,51
Bi(m)	1,00%	2938,30	1,80	Nb(m)	1,00%	3130,78	1,76
Sr(m)	1,00%	3464,46	0,53	Zn(m)	1,00%	3072,78	2,52
Sr(m)-Bi(M)	1,00%-78,85%	3464,46-2938,30	0,79-24,78	Zn(m)-Nb(M)	1,00%-62,04%	3072,66-3130,78	1,78-10,90
Bi(M)	78,85%	3938,30	17,05	Nb(M)	62,04%	3130,78	10,51
Tl(M)	40,00%	3229,75	12,53	Na(M)	34,70%	3302,37	12,33
Tl(M)-Ni(m)	40,00%-1,00%	3229,75-3054,32	14,47-1,54	Na(M)-V(m)	34,70-1,00%	3302,37-3067,11	11,07-0,50
Ni(m)	1,00%	3054,32	1,58	V(m)	1,00%	3067,11	1,24
Tl(m)	1,00%	3229,75	0,81	Na(m)	1,00%	3302,37	1,92
Tl(m)-Ni(M)	1,00%-69,85%	3229,75-3054,32	0,82-4,59	Na(m)-V(M)	1,00%-48,99%	3302,37-3067,11	0,93-6,82
Ni(M)	69,85%	3054,32	8,75	V(M)	48,99%	3067,11	7,55
Ni(M)	69,85%	3054,32	8,75	V(M)	48,99%	3067,11	7,55
Ni(M)-Tl(m)	69,85%-1,00%	3054,32-3229,75	4,59-0,82	V(M)-Na(m)	48,99%-1,00%	3067,11-3302,37	6,82-0,43
Tl(m)	1,00%	3229,75	0,81	Na(m)	1,00%	3302,37	1,92
Ni(m)	1,00%	3054,32	1,58	V(m)	1,00%	3067,11	1,24
Ni(m)-Tl(M)	1,00%-40,00%	3054,32-3229,75	1,54-14,47	V(m)-Na(M)	1,00%-34,70%	3067,11-3302,37	0,50-11,07
Tl(M)	40,00%	3229,75	12,53	Na(M)	34,70%	3302,37	12,33

### 3 — DISCUSION DE LOS RESULTADOS

#### PAREJA Bi-Sr

El Bi macroconstituyente, tiene un valor algo superior en la intensidad de sus líneas cuando está acompañado del Sr microconstituyente, a cuando esta

solo. Esto es debido a que al ser el Sr un elemento muy fijo, favorece la destilación fraccionada, aumentando ligeramente la sensibilidad de las líneas del Bi, que es el elemento que antes destila. No es tan apreciable este efecto en el caso del Bi microconstituyente. El Sr excita ligeramente las líneas espectra-

les del Bi al menos en las concentraciones empleadas en este estudio. Lo contrario le ocurre al Sr como parece lógico, ya que mientras existe Bi, el Sr no se excita, yendo en perjuicio de su sensibilidad, y siendo mas notable este fenómeno cuando está como microconstituyente en los patrones.

#### PAREJA TI-Ni

El Ti tiene exaltada la intensidad de sus líneas cuando está mezclado con el Ni, tanto en concentraciones macro como microconstituyente. Esto se debe a la mayor volatilidad del Ni respecto al Ti. Lo contrario le ocurre al Ni, en que tanto en sus concentraciones macro como microconstituyente, la intensidad de sus líneas disminuyen cuando están en presencia de Ti.

#### PAREJA Zn-Nb

En esta serie de patrones observamos que ambos elementos cuando están presentes como macroconstituyentes, hacen que disminuya acusadamente la intensidad de línea del elemento que se les enfrenta como microconstituyente, y que cuando actúan como microconstituyentes, la intensidad de líneas del elemento que actúa como macroconstituyente aumente ligeramente, ya sea en ambos casos tanto el elemento más fijo como el más volátil, por lo que se deduce que, en nuestras condiciones de trabajo, son las diferencias de concentración y no las de volatilidad las que influyen en el análisis espectroquímico cuantitativo, y lo hacen en el sentido señalado anteriormente.

#### PAREJA Na-V

En esta serie de patrones hemos visto que los elementos que actúan como macroconstituyentes producen un error por defecto, muy acusado, en la intensidad de las líneas del microconstituyente.

Por otra parte, se aprecia que la intensidad de la línea espectral de los elementos que actúan como macroconstituyentes presenta un ligero error por defecto cuando están acompañados del microconstituyente en relación a cuando están solos.

Como estas apreciaciones son tanto para el elemento más volátil como para el más fijo, llegamos a la conclusión de que en este caso también es la concen-

tración y no la diferencia de volatilidad las que influyen en el análisis cuantitativo.

Como consecuencia de todo lo que procede 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 ó disminuir la intensidad de sus líneas espectrales.

Tabla 2

Elementos	Factores de corrección de intensidad para su determinación cuantitativa
Bi-M	1,66
Bi-m	0,86
Sr-M	1,00
Sr-m	1,11
Ti-M	1,20
Ti-m	1,10
Ni-M	0,79
Ni-m	0,95
Zn-M	0,97
Zn-m	2,86
Nb-M	0,89
Nb-m	3,88
V-M	1,06
V-m	2,53
Na-M	1,07
Na-m	1,33

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 de su concentración, según figura en la Tabla 2.

Recibido 28. Julio. 1981

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quim. Anal.*, **16**(6), 159-167 (1962).
- [2] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *Inf. Quim. Anal.*, **21**, 77-81 (1967).
- [3] C. ALVAREZ HERRERO, F. BURRIEL MARTI, M. A. PALACIOS CORVILLO, *Inf. Quim. Anal.*, **26**, 126-134 (1972).
- [4] G. W. SCHRENK, "Analytical Atomic Spectroscopy", Plenum Press, New York and London (1975).
- [5] P. W. J. M. BOUMANS, "Theory of Spectrochemical Excitation", Hilger and Watts Ltd., London (1966).
- [6] J. MIKA, T. TORIK, "Analytical Emission Spectroscopy Fundamentals", Publishing House of the Hungarian Academy of Science, Budapest (1978).

- [7] T. TOROK, J. MIKA, E. GEGUS, "Emission Spectrochemical Analysis", Adan Hilger Ltd. (1977).
- [8] Z. G. FRATKIM, O. N. NIKITINA, M. P. SEMOV, D. M. SHRARTS, K. I. ZILBERHTEIN, "Spectrochemical Analysis of Pure Substances", Adan Hilger Ltd. (1977).
- [9] GROVE, El. Analytical Spectroscopy Series, vol. I, partes 1 and 2, Marcel Dekker, New York (1971-72).
- [10] F. BURRIEL MARTI, C. ALVAREZ HERRERO, *An. Edaf y Fisiol.*, Veg. XVIII, n.º 1 (1959).
- [11] K. LOTZBUCHER, E. WERNWO, DZIN, A. GEOFFREY, *Inorg. Chem.*, **19** (12), 3767-76 (1980).
- [12] J. KELSALL, K. CARLSON, *J. Phys. Chem.*, **84** (9), 951-9 (1980).

## ABSTRACT

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

*We study by spectrochemical way the influence "matrix effect" on couples of elements of different volatility in the following binary combinations: Tl-Ni; Bi-Sr; V-Na; and Nb-Zn; in which each element acts as a macroconstituent or a microconstituent, according to the cases.*

*It is 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.*