

ANALISIS CUANTITATIVO ESPECTROSCOPICO

METODO DE GERLACH

Por el Profesor del Instituto Ing. y Dr. FLORENCIO CHAROLA

Las grandes ventajas del método espectroscópico en el análisis químico, tanto cualitativo como cuantitativo, han hecho que últimamente dicho método se desarrollara extraordinariamente. Por esta razón creemos de interés una breve síntesis del método absoluto de análisis cuantitativo, denominado de los "pares de líneas homólogas", debido a Walter Gerlach, que hace algún tiempo hemos aplicado en la determinación del vanadio en el agua de Bell Ville, obteniendo resultados extraordinariamente satisfactorios.

Como la bibliografía sobre el análisis químico espectroscópico, aun cuando extensa, se halla muy dispersa en revistas, folletos y libros, nos ha parecido conveniente, antes de explicar el método de Gerlach, dar algunas ideas generales sobre el principio del análisis químico espectroscópico, tanto cualitativo como cuantitativo.

EL ANALISIS ESPECTROSCOPICO CUALITATIVO POR EMISION

El análisis espectroscópico cualitativo está fundado en el hecho de que si un elemento se hace luminoso, —vg. estableciendo un arco voltaico entre dos electrodos construídos con el elemento considerado o bien haciendo saltar una chispa a través de una atmósfera gaseosa constituída con dicho elemento— emite siempre un sistema de líneas que constituye su espectro característico. Resulta así que para determinar espectroscópicamente si existe un determinado elemento en una sustancia dada, formando parte de ella o simplemente como impureza, bastará obtener el espectro de la sustancia dada y verificar si en él se encuentran las líneas características del elemento buscado.

Se deduce de aquí que para efectuar un análisis espectroscópico será necesario efectuar las siguientes operaciones:

- 1) Hacer luminosa la sustancia dada mediante una fuente adecuada.

2) Hacer pasar la luz emitida por la sustancia por un espectroscopio, espectrógrafo o red de difracción que produce la dispersión de la luz de la fuente descomponiéndola en sus distintas radiaciones.

3) Medir las longitudes de onda de las distintas líneas que constituyen el espectro de la luz emitida por la sustancia, e identificar las líneas correspondientes a los distintos elementos que la componen.

4) Medir la intensidad de dichas líneas, lo que permite determinar la proporción del elemento considerado en la sustancia dada.

La naturaleza de la fuente luminosa empleada varía con el elemento que se desea analizar pudiendo ser a llama; método este muy empleado por H. Lundegårdh y sus colaboradores de la escuela de Stockholm; a arco ordinario, arco intermitente, —muy utilizado por W. Gerlach—, y a chispa, en sus formas diversas: condensada, no condensada, de alta frecuencia.

De una manera general se puede decir que el arco intermitente y el arco ordinario son particularmente adecuados para la determinación de impurezas en los metales, mientras que la chispa de alta frecuencia es muy práctica en los análisis biológicos.

Lundegårdh ha utilizado la llama con éxito extraordinario en la investigación de los metales alcalinos y alcalinos térreos, y finalmente, la chispa da muy buenos resultados en el análisis de las soluciones.

La naturaleza de la fuente luminosa, está vinculada, como es sabido, con los diferentes espectros que puede emitir un elemento. En efecto consideremos una sal de cobre: En la llama producida con el soplete oxhídrico la excitación del elemento es débil y por tanto sólo aparecen algunas líneas de cobre y bandas de los compuestos de cobre como $O\ Cu$, etc., mientras que en el arco los átomos de cobre son fuertemente excitados, emiten un gran número de líneas de emisión y ya no aparecen las bandas de las moléculas de los compuestos puesto que han sido disociadas.

En la chispa la excitación de los átomos es muy intensa de modo que éstos son ionizados y emiten el espectro del átomo ionizado, cuyas líneas son muy intensas en comparación con las líneas del átomo neutro que también aparecen.

b) El estudio de los espectroscopios, espectrógrafos y redes de dispersión se hace en el curso de Óptica, pero queremos sin embargo destacar que las características fundamentales de un espectroscopio son: 1º) su **poder separador** o poder de resolución definido por la relación.

$$r = \frac{\lambda}{d\lambda}$$

siendo $d\lambda$ el límite para que dos radiaciones vecinas λ y $\lambda + d\lambda$ puedan ser separadas por el instrumento. Así por ejemplo si para

$$\lambda = 4000 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad d\lambda = 0.4 \text{ \AA} \quad \text{resulta}$$

$$r = \frac{4000 \text{ \AA}}{0.4 \text{ \AA}} = 10000$$

y 2º) la **dispersión** definida por la expresión $D = \frac{d\theta}{d\lambda}$, en la que $d\theta$ representa el ángulo que a su salida forman dos rayos cuya diferencia de longitud es $d\lambda$.

c) La medida de las longitudes de onda se hace con el comparador determinando la posición de las líneas de los elementos desconocidos con respecto a las líneas de arco de otro elemento ya medidas, v.g. hierro o cobre cuyo espectro se conoce.

Cuando una línea del elemento incógnito se encuentra entre dos líneas conocidas muy próximas, separadas por ejemplo por un intervalo de 10 a 20 \AA , una simple interpolación nos dará la longitud de onda de la línea considerada. Si el intervalo que separa a las líneas conocidas es mayor que 20 \AA , se puede construir la curva de dispersión del aparato tomando como abscisas las medidas del comparador correspondiente a varias líneas conocidas y como ordenadas sus respectivas longitudes de onda; luego se determinan sobre la curva obtenida las longitudes de onda desconocidas de las líneas cuya posición se ha medido con el comparador. Cuando se desea obtener las longitudes de ondas de una línea con gran precisión se consideran dominios espectrales de 50 \AA de longitud, en cada uno de los cuales se eligen tres líneas conocidas dispuestas una al comienzo del intervalo, otra al final y una en el centro, y mediante las longitudes de onda de las líneas conocidas se determinan las constantes A, B y C de la fórmula de Hartmann,

$$\lambda_i = A + \frac{B}{C - l_i}$$

en la que λ_i es la longitud de onda de una línea y l_i la lectura medida en el comparador y correspondiente a la misma línea.

Una vez medidas las longitudes de onda de las líneas de los elementos desconocidos existentes en una sustancia, se identifican tales elementos comparando las longitudes de onda medidas con las que traen las ta-

blas de Kayser (1) y F. Lowe (2), que nos dan las longitudes de onda de las líneas más importantes de los elementos principales.

LAS LINEAS "ÚLTIMAS" Y LA SENSIBILIDAD ABSOLUTA

Recordemos que líneas absolutamente sensibles son aquellas líneas espectrales de un elemento que aparecen con la presencia en los electrodos de la menor cantidad posible del elemento considerado. Según Gramont las líneas "últimas" son las líneas más persistentes, es decir las últimas líneas en desaparecer cuando la proporción del elemento que las emite tiende a cero.

De acuerdo con esta definición resulta que las líneas últimas de un elemento son las líneas fundamentales del átomo en estado neutro, (o de su ión), es decir aquellas cuyo nivel energético final es el estado normal del átomo (o del ión).

Sin embargo las líneas "últimas", tienen una importancia relativa ya que la sensibilidad absoluta de una línea depende de varios factores como ser: naturaleza de la fuente luminosa, constitución de los electrodos, aparato receptor, etc.

Gerlach presenta el interesante ejemplo del magnesio, cuya línea fundamental es para el átomo neutro la línea de arco 2852 Å, mientras que la línea fundamental del magnesio ionizado es la línea de chispa 2796 Å. Si el magnesio aparece como impureza del plomo, su línea última será la 2852, (en la chispa) mientras que si se halla como impureza del oro se presenta como línea última la 2796. La causa de esta paradoja es que en la chispa de plomo la tensión de vapor es mayor que en la chispa de oro y la fuente luminosa (chispa) en el primer caso presenta las características del arco.

EL ANALISIS ESPECTROSCOPICO CUANTITATIVO

1) Método de los espectros de comparación.

Este método se utiliza tanto en los espectros de arco, de chispa o de llama. Supongamos por ejemplo que queremos determinar el porcentaje de estaño que contiene como impureza un trozo de cobre. En este caso se prepara una serie de aleaciones patrones, constituidas con el elemento fundamental, (F), en nuestro caso, cobre, y porcentajes diferentes: 1 %, 0,1 %, 0,01 %, etc., del elemento agregado (A), estaño, y se hace saltar una chispa entre electrodos constituidos por la aleación cuyo porcentaje

1) *Kaiser T.s Tabellen der Linienspektra aller Elemente.* Berlín, 1924.

2) *Lowe Fritz: Atlas der Analysenlinien der wichtigsten Elemente.* Berlín, 1926.

de estaño se desea determinar. Se obtendrán así sobre una misma placa, o sobre placas que han sido preparadas exactamente en la misma forma, espectrogramas de la sustancia a analizar y de las aleaciones patrones. Estos espectrogramas se sacan de modo que entre dos espectrogramas co-

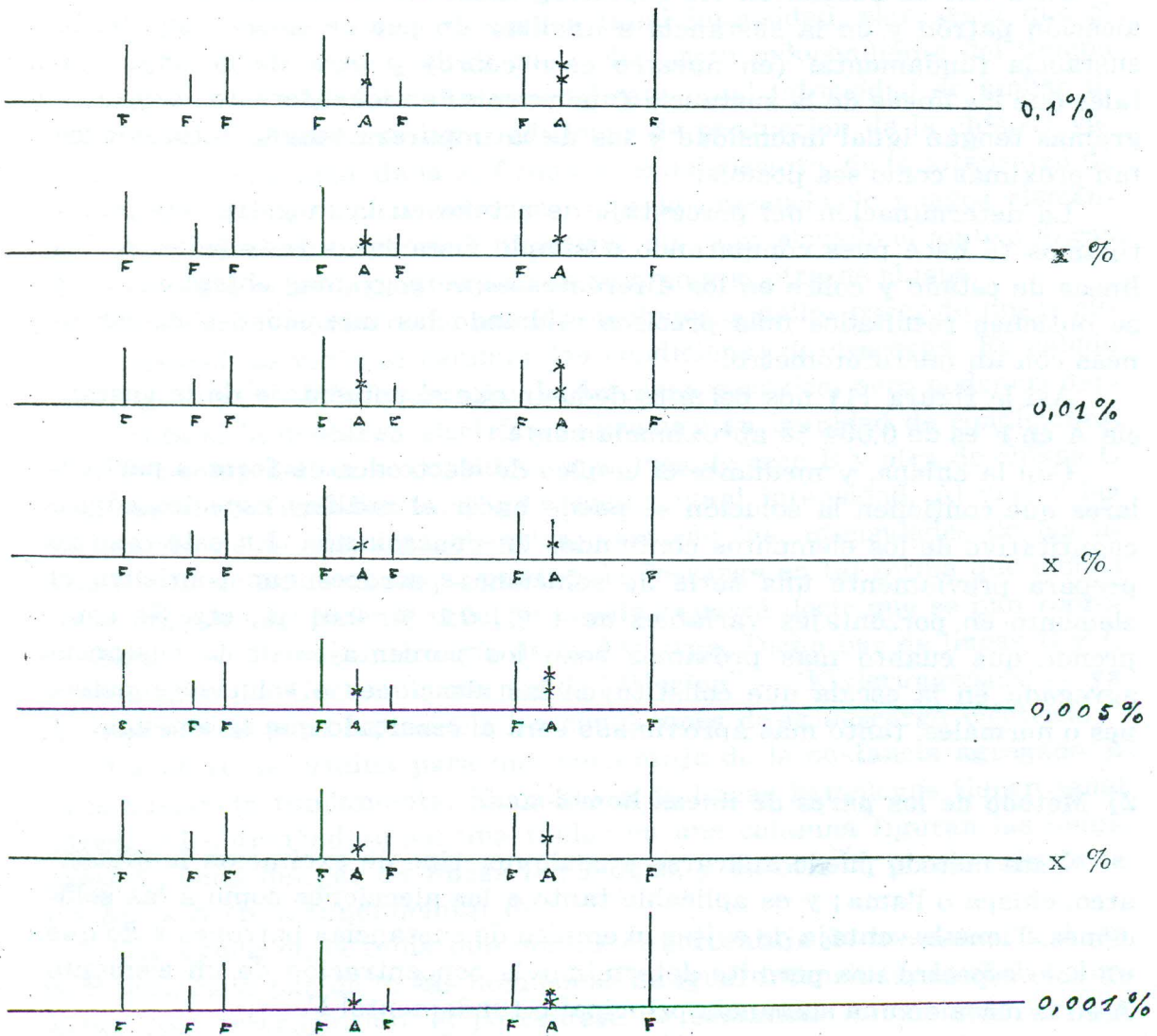


Fig. 1

rrespondientes a aleaciones patrones con concentraciones sucesivas en orden creciente, —o decreciente—, se toma un espectrograma de la aleación cuyo porcentaje de la sustancia a analizar se desconoce (ver fig. 1). Se comprende que tales espectrogramas se tomarán en igualdad de condiciones: de arco o de chispa, de tiempo, etc. La comparación de las intensidades relativas de dos líneas determinadas, una F del elemento abundante

dante (fundamental) y otra A de la sustancia agregada o impureza, en los diferentes espectros nos permitirá deducir entre qué proporciones: 1 %, 0,1 %, 0,01 % se halla, en la aleación considerada, el elemento que estamos investigando.

Para ello se buscan en los espectrogramas de la sustancia normal o aleación patrón y en la sustancia a analizar un par de líneas; una de la sustancia fundamental (en nuestro caso cobre) y otra de la impureza, tales que las líneas de la sustancia fundamental en los diferentes espectrogramas tengan igual intensidad y las de la impureza tengan intensidades tan próximas como sea posible.

La determinación del porcentaje de estaño en la muestra que investigamos se hace pues comparando a simple vista las intensidades de las líneas de estaño y cobre en los diferentes espectrogramas obtenidos, pero se obtienen resultados más precisos midiendo las intensidades de las líneas con un microfotómetro.

Así la figura (1) nos permite deducir que el porcentaje de la sustancia A en F es de 0,004 % aproximadamente.

Con la chispa, y mediante el empleo de electrodos de formas particulares que contienen la solución se puede hacer el análisis espectroscópico cuantitativo de los elementos contenidos en una solución. En este caso se prepara previamente una serie de soluciones patrones que contienen el elemento en porcentajes variables de 1 %, 0,1 %, 0,01 %, etc. Se comprende que cuanto más próximos sean los porcentajes de la sustancia agregada en la escala que constituyen las aleaciones o soluciones patrones o normales, tanto más aproximado será el resultado que se obtenga.

2) Método de los pares de líneas homólogas.

Este método puede aplicarse a cualquier tipo de excitación luminosa: arco, chispa o llama; y es aplicable tanto a las aleaciones como a las soluciones. Tiene la ventaja de evitar el empleo de sustancias patrones y de que un solo espectro nos permite determinar la concentración de un elemento A en la masa de una sustancia principal o fundamental F.

Es evidente que la impresión que nos produce una línea espectral depende de la intensidad con que la misma se destaque del fondo de la placa. Si dicha línea espectral pertenece a una sustancia A agregada a una sustancia fundamental F, y cuyo porcentaje en F se quiere determinar, se obtendrá una medida de su intensidad comparándola con la de otra línea de la sustancia fundamental. Este es el fundamento del análisis espectral químico. En este método se determina el porcentaje de la sustancia A en F por comparación de las intensidades de las líneas espectrales de A y F.

Estas líneas de A y F deben tener longitudes de onda poco diferentes

entre sí para que los resultados no sean influenciados por la desigual constitución de la placa fotográfica, y que varíen poco con las condiciones de excitación (modificando por ejemplo la capacidad o la self-inducción del circuito). Gerlach (3) designa a tales pares de líneas con el nombre de líneas homólogas. Si para una concentración particular c un par de líneas homólogas que designaremos a_1 y f_1 tienen igual intensidad, claro está que el ennegrecimiento que producirán en la placa será independiente del tiempo de iluminación de la placa. En general esta igual intensidad de ambas líneas cambiará al cambiar las condiciones de producción de la chispa: variación de la capacidad, de la self-inducción del circuito, de la intensidad de la corriente, de la tensión eléctrica o por la presencia de nuevos elementos. Esta variación, en general, alcanzará un valor elevado si ambas líneas tienen distinto origen, p. ej. si una es de arco y la otra de chispa.

Por ello se elegirán como pares homólogos aquellos pares de líneas cuya intensidad no varía al cambiar las condiciones de descarga. Es sabido que en general es difícil controlar la descarga eléctrica, pero podemos darnos cuenta si la descarga eléctrica se produce en igualdad de condiciones, en la forma siguiente: se considera una línea de arco B y otra de chispa C de la sustancia fundamental F que tengan igual intensidad. Al variar las condiciones de la descarga eléctrica, variarán las intensidades de las líneas B y C, de modo que si se produce la descarga en tal forma que dichas líneas tengan nuevamente igual intensidad querrá decir que se han reproducido las condiciones primeras de la descarga. Dicho par de líneas B y C es designado por Gerlach como par de "fijación" —"Fixierungspaar"— ya que nos sirven para reproducir las condiciones de la descarga eléctrica.

Luego se determina para qué porcentaje de la sustancia agregada A en la sustancia fundamental F los pares de líneas homólogas tienen igual intensidad obteniéndose así una tabla: en una columna figuran las longitudes de onda del par de líneas homólogas, y en otra el porcentaje de la sustancia A en la fundamental F.

Con ayuda de la tabla que nos da el porcentaje de la sustancia A en la F para cada par de líneas homólogas de igual intensidad, es fácil determinar, por interpolación, el porcentaje de sustancia A existente en una aleación o solución dada de la sustancia F.

La figura 2 nos permite deducir a simple vista que el porcentaje de la sustancia A en F es de 0,08 % puesto que la línea A_2 del elemento A es homóloga de F_2 y tiene igual intensidad que ésta, para el porcentaje de 0,1 %. Análogamente A_1 es homóloga de F_1 y tiene igual intensidad que ésta para 0,05 %. Como en la aleación a medir A_1 tiene una intensidad ma-

3) Gerlach W.: Qualitative und quantitative spektrographische Analyse. IX Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada. Madrid, 1934.

yor que F_1 y A_2 es menor que F_2 el porcentaje de la sustancia A en F está comprendido entre 0,1 % y 0,05 %. Por interpolación se obtiene el valor exacto.

Observaciones: El par de fijación es totalmente independiente de la naturaleza del elemento agregado A, de modo que establece las condicio-

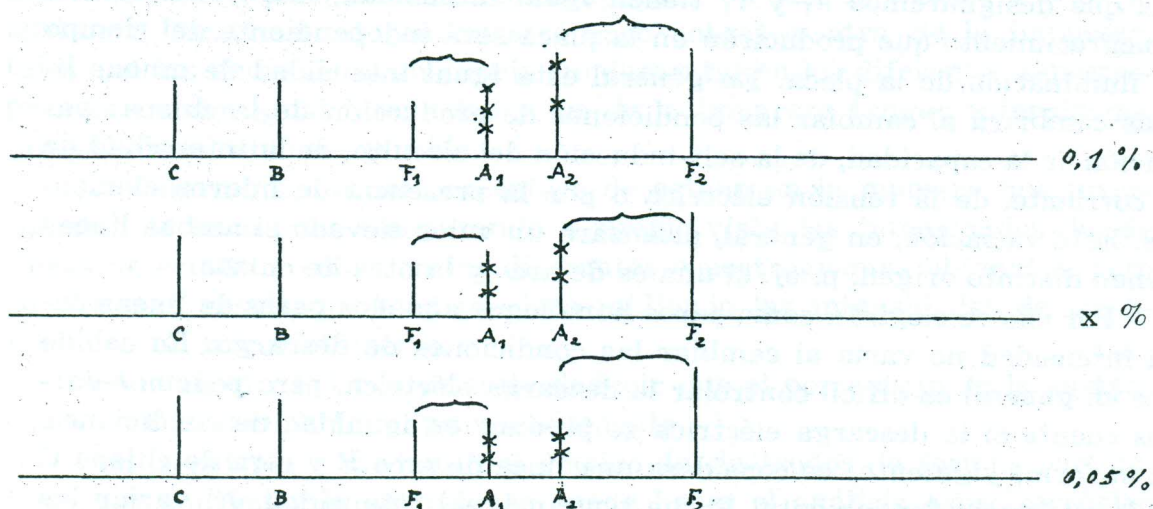


Fig. 2

nes de descarga para todos los pares homólogos de líneas correspondientes a los elementos agregados a la sustancia fundamental.

Como consecuencia de la independencia de los pares homólogos de las condiciones de descarga resulta que la igual intensidad de las líneas homólogas es independiente de la presencia de otras sustancias o impurezas en el material de los electrodos, y que el "punto fijo", —condiciones de descarga para las cuales las líneas homólogas tienen igual intensidad—, es independiente de la naturaleza y de la presión del vapor que se produce en la descarga.

Gerlach y sus colaboradores comprobaron que si líneas homólogas de la sustancia fundamental F y de la sustancia agregada A, de una aleación tienen igual intensidad para un determinado porcentaje de la aleación, siguen teniendo igual intensidad cuando la aleación es disuelta en un ácido, lo que permite extender este método de análisis cuantitativo a las soluciones.

En el análisis cuantitativo del vanadio en el agua de Bell Ville (4), utilizamos distintos tipos de chispeadores, habiendo obtenido buenos re-

4) Charola F.: Análisis espectroscópico del agua de Bell Ville. Publicaciones de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, 1940.

sultados con el sistema de colocar periódicamente, con ayuda de una pipeta, gotas de agua en una cavidad hecha en uno de los extremos de uno de los electrodos de carbón que previamente se embebían con las sales, por ebullición durante un cierto tiempo en la solución a analizar.

Se presenta un caso particular cuando se trata de determinar el porcentaje de un elemento existente en una solución y en ella sólo hay pequeñas cantidades de ese elemento, v.g. plomo.

Mediante experiencias se ha comprobado que las líneas homólogas del plomo y otro elemento, v.g. el estaño, tienen igual intensidad cuando ambos elementos figuran en una proporción determinada que es independiente de la concentración absoluta de la solución y de las demás sustancias, v.g. ácidos o sales agregados.

Así por ejemplo para ciertos pares homólogos de plomo y estaño las líneas homólogas de estos elementos tienen igual intensidad cuando estos elementos figuran en la solución en igual proporción. Resulta de aquí que para determinar la masa de plomo existente en una solución, bastará agregar a ésta una cantidad de estaño, —que se mide— y tal que las líneas homólogas de ambos metales adquieran igual intensidad. La masa de plomo existente en solución a analizar será pues igual a la masa de estaño agregada a la misma.

3) Método de sustitución.

A veces puede ocurrir que la sustancia fundamental presente pocas líneas espectrales en la zona o región en que se encuentran las líneas de la sustancia agregada A o impureza. En otras, por el contrario, es el elemento A el que presenta pocas líneas en la región en que se hallan las líneas del elemento fundamental, no pudiéndose, en estos casos, formar los pares de líneas homólogas y por lo tanto, la tabla que vincula los porcentajes del elemento A con respecto a F.

En el primer caso, es decir cuando el elemento fundamental presenta pocas líneas, se obtiene un espectrograma de un elemento auxiliar G y se determina el porcentaje del elemento A con respecto a G y de ese modo indirecto, con respecto a F. Esto equivale a sustituir el elemento F por el elemento G.

Para ello se procede del siguiente modo: después de determinar las condiciones de producción de la chispa mediante un par de fijación constituido por líneas del elemento G, se obtienen varios espectrogramas de la solución o aleación a analizar y varios espectrogramas del elemento auxiliar con distintos tiempos de exposición.

En estos espectrogramas se eligen pares de líneas —denominados pares de acoplamiento— constituidos por una línea de la sustancia F y otra

línea de la sustancia G, cuya intensidad varía mucho con las condiciones de excitación, y que desempeñarán el mismo rol que los pares de fijación.

De los espectrogramas de la sustancia G se elegirá aquel cuyas líneas (que forman con las de F los pares de acoplamiento) tienen igual intensidad que las correspondientes líneas de la sustancia F.

Luego se comparan las intensidades de las líneas que forman los pares homólogos de los elementos A y G, y se determinan con auxilio de la tabla correspondiente el porcentaje del elemento A con respecto a G, y como consecuencia se obtiene el porcentaje de A con respecto a F.

En el segundo caso, es decir cuando el elemento A posee pocas líneas en la zona en que se hallan las líneas de F, se sustituye, por así decir, el elemento A por otro elemento H, y se determina el porcentaje de H con respecto a F, calculándose indirectamente el porcentaje de A buscado.

Para ello se determinan las condiciones de excitación mediante un par de fijación constituido por líneas del elemento A.

Se obtienen varios espectrogramas del elemento auxiliar H, variando el tiempo de iluminación hasta que los pares de acoplamiento constituidos por líneas del elemento A y del elemento H tengan igual intensidad.

Logrado esto, se determina mediante el estudio de los pares homólogos formados con líneas del elemento F y del elemento H, —y las tablas correspondientes—, el porcentaje del elemento H con respecto a F, calculándose, indirectamente, el porcentaje de A con respecto a F.

CONCLUSIONES GENERALES

Son muy conocidas las principales ventajas del análisis químico espectral que lo hacen complemento precioso del análisis químico: su simplicidad, ya que es reducida la preparación de la muestra a emplear; su rapidez por lo que es de tanta utilidad en la industria: fundiciones, talleres metalúrgicos, etc.; su gran sensibilidad que para los metales puede alcanzar a valores del orden de 10^{-8} a 10^{-10} gr. y el hecho de que sea suficiente una pequeña cantidad de la muestra para poder hacer el análisis.

De los métodos empleados en el análisis espectral cuantitativo, el más general es el basado en la comparación de los espectros de las soluciones o aleaciones patrones, método que puede ser aplicado a todos los problemas. Para aplicar el método de Gerlach es necesario un laboratorio bien instalado y la realización de una serie de trabajos preparatorios preliminares.

La precisión que puede alcanzarse con estos métodos depende de muchos factores: constitución de la muestra a analizar, del método empleado, habilidad del operador etc. etc., pudiendo lograrse, en muchos casos, que el error cometido sea inferior a 5 % y en general del orden del 8 %.