

ANALISIS DE METALES POR ESPECTROSCOPIA DE EMISION EN LA DESCARGA INCANDESCENTE OPERADA CON FLUJO CONTINUO DE He A PRESION ATMOSFERICA.

Hugo Alzate Londoño

Departamento de Química, Universidad Industrial de Santander
Apdo. Aéreo 678, Bucaramanga, Colombia.

RESUMEN

Mediante una pequeña fuente de poder se genera una descarga incandescente operada con flujo continuo de He a presión atmosférica. En un dispositivo alejado a una distancia conveniente de la descarga se inyecta una muestra acuosa de un ion metálico. El dispositivo se acerca gradualmente a la descarga para producir la evaporación del solvente, la calcinación, la atomización, la excitación y finalmente la emisión de los átomos metálicos de la muestra. Por espectrofotometría de emisión se analizaron los siguientes elementos: Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Na, Pb y Zn. Para cada elemento se estableció el rango útil de trabajo y el límite de detección después de encontrar las condiciones óptimas de operación para la descarga.

ABSTRACTS

By means of a small power source a glow discharge is generated with He flowing at atmospheric pressure. Into a device situated to some distance from the discharge an aqueous sample of a metallic ion is injected. The device is then gradually moved to the discharge for producing solvent vaporization, charring, atomization, excitation and finally atomic emission of the sample.

By emission spectrophotometry the following elements were analyzed: Ag, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Na, Pb and Zn.

For every one the useful range and the detection limit was established after founding the best operation conditions for the discharge.

INTRODUCCION

Se llama descarga incandescente a aquella automantenida cuyas características de corriente eléctrica y luminosidad son intermedias entre la descarga Townsend y la de arco (1).

Esta descarga presenta dos modalidades, la normal y la anormal. En la primera el voltaje se mantiene constante dentro de un rango de corriente de 10^{-3} a 10^{-2} A.

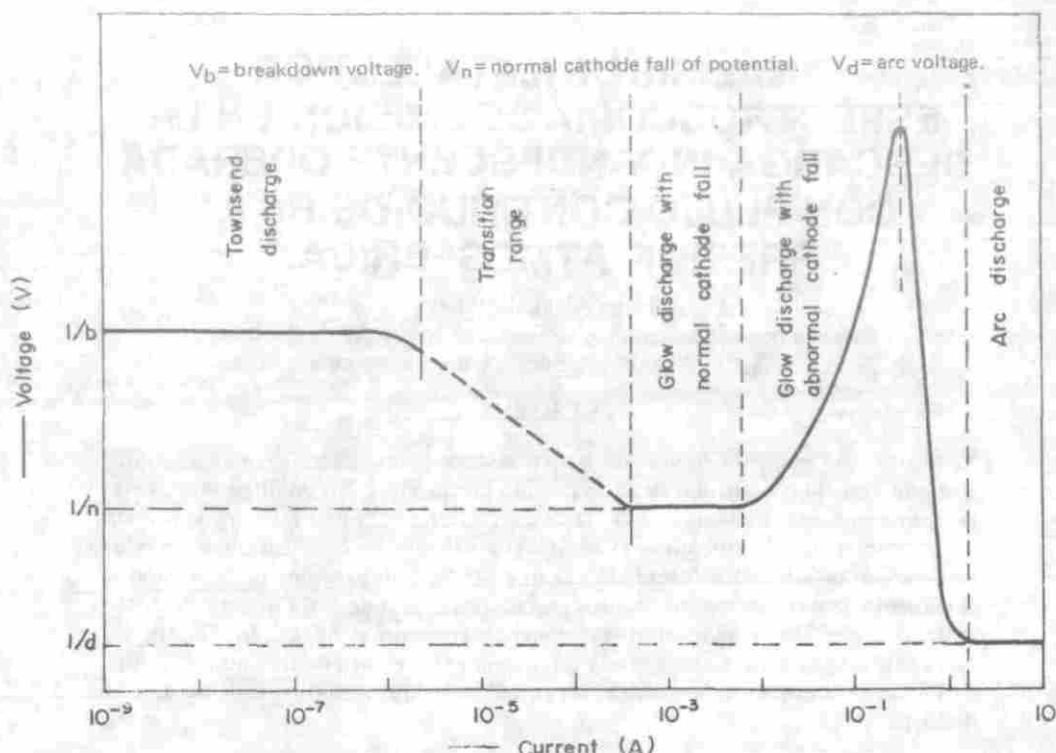


FIGURE 1. Schematic representation of characteristics of a self-sustaining gas discharge, voltage V being on a linear and current on a logarithmic scale.

En la segunda se presenta una gran variación de voltaje con pequeños cambios de corriente. El rango de corriente en este caso es de 10^{-2} a 10^{-1} A (Fig. 1).

A presiones bajas del gas se han utilizado ambas modalidades en espectroscopía atómica de emisión (13,16), de absorción (3,4,5,6,7) y de fluorescencia (8,9,10, 11). También a bajas presiones se ha operado la descarga bajo condiciones estáticas o con flujo discontinuo de gas: A presión atmosférica con flujo continuo de gas se usa solo la primera modalidad, ya que la segunda llevaría a una rápida destrucción de los electrodos (2). Por este de ahora en adelante solo nos referiremos a la descarga incandescente con flujo continuo de gas operada en el modo normal.

Otros factores, además de la corriente y el voltaje, que afectan el funcionamiento de esta descarga son: naturaleza del gas, rata del flujo del gas, separación entre los electrodos y rata de volatilización del material del cátodo. Aunque la temperatura de la descarga juega un papel secundario en el proceso de excitación de los átomos de la muestra, es interesante ver su relación con los factores mencionados anteriormente, que tiene posiblemente la siguiente forma matemática:

$$T \propto \frac{V \cdot i}{d \cdot F \cdot r}$$

En la cual:

- T = Temperatura en el centro de la descarga
- V = Voltaje aplicado entre los electrodos
- i = Corriente eléctrica circulante
- F = Rata de flujo del He
- d = Separación entre los electrodos
- r = Rata de volatilización del material del cátodo

En cuanto a la naturaleza del gas se ha demostrado (14) que la descarga solo es estable en He o en mezclas de He-Ar. La presencia de impurezas en suficiente cantidad en el gas (o gases) puede producir inestabilidad o apagado de la descarga.

El chisporroteo es el mecanismo de excitación de los átomos en la descarga. Este mecanismo puede explicarse así (2):

Por efecto de las colisiones de los átomos de He con los electrones se forman átomos metaestables de He (19 e.V) e iones de He⁺ (24.6 e.V). Estas especies de He (especialmente los átomos metaestables de mayor vida media que los iones He⁺) junto con los electrones son los que por colisiones producen principalmente la excitación de otros átomos en este plasma. Los efectos térmicos juegan un papel secundario en la excitación (14). De otro lado los iones de He⁺ son los responsables en mayor grado de la volatilización del material del cátodo.

PARTE EXPERIMENTAL

Diseño de la Descarga: El diseño de esta descarga está basado como muchos otros (15,16,17,18,19) en el original de Braman y Dinako (14).

La principal característica del nuevo diseño es que permite el análisis directo de metales en muestras acuosas. En los diseños anteriores era necesaria la formación previa de compuestos volátiles, ya que la descarga se utilizaba principalmente como detector en Cromatografía de Gases (14,19) o como fuente de emisión en el análisis de hidruros (15,16,y 17).

PRODUCTOS UTILIZADOS

- He de alta pureza (99.996%). Si se requiere reducir la emisión de fondo se recomienda un tratamiento de purificación adicional (14,19).
- Sales (nitratos o cloruros, reactivos analíticos) para preparar los patrones de cada uno de los elementos ensayados.
- Agua desmineralizada.

APARATOS

- Cámara en Cuarzo. Se muestra en la Figura 2.
- Electrodo. El cátodo de acero inoxidable tiene forma de puntilla con una cabeza cuyo diámetro (2,8 mm) es solo un poco menor que el diámetro del tubo donde está colocado (3.0 mm). Esto se hace con el propósito de confinar la descarga al espacio entre los dos electrodos.. El material y la forma del ánodo no son críticas, puesto que la descarga no tiende a extenderse detrás de él como sí sucede en el caso del cátodo. Para este trabajo se usó un alambre de Pt calibre 16. Cada electrodo está soldado a un alambre de W calibre 16.

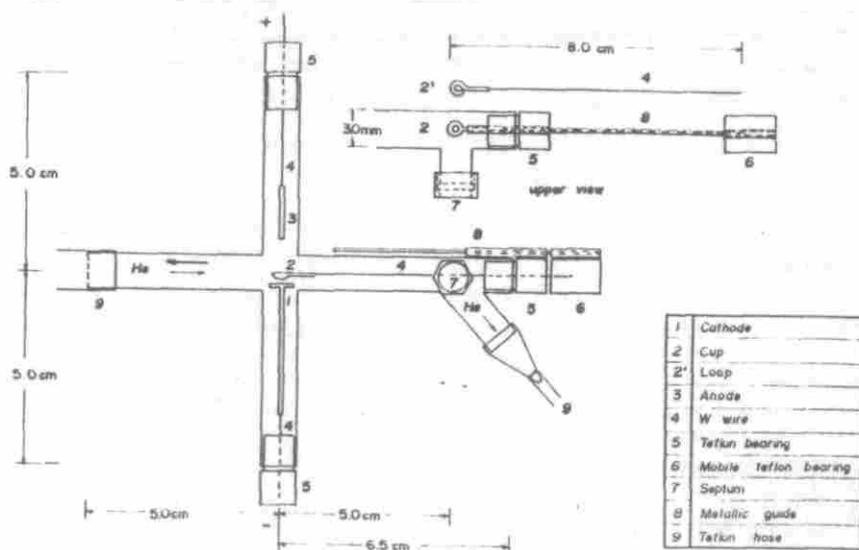


FIGURA 2. Glow discharge. New design.

- Dispositivos para introducir la muestra en la descarga. Tanto la copa como el aro están hechos de Pt con un diámetro exterior de 2.0 mm y están soldados a un alambre de W calibre 16.
- Soportes de Teflón. Los electrodos y los dispositivos para introducir la muestra en la descarga están unidos a alambres de W calibre 16 que atraviesan los soportes de teflón correspondientes, estos están colocados tal como se muestra en la Fig. 2. Hay otro soporte doble de teflón con rosca para permitir el cambio periódico del septum, a través del cual se introduce la muestra al sistema por medio de una jeringa.
- Jeringa y Septum de los comúnmente utilizados en Cromatografía de Gases.

- Mangueras de Teflón o Polietileno para permitir la entrada y la salida del gas. La manguera de salida debe ser mucho más angosta que la de entrada, para que la presión dentro del sistema sea mayor que la presión atmosférica. Esto evita la entrada del aire por algún punto del sistema.
- Guía para el dispositivo de introducción de la muestra en la descarga. Formado por un soporte de teflón con dos agujeros, uno para el alambre de W del dispositivo y otro también para un alambre de W calibre 16 que se mueve a lo largo de una manguera de teflón sujeta al tubo de cuarzo, tal como se muestra en la Fig. 2.

Esta guía asegura que siempre se introduzca el dispositivo (copa o aro) en la misma posición dentro de la descarga.

- Fuente de Poder. Se utilizó una fuente de corriente directa que podía trabajar con un máximo de 1000 V y 100 mA. Sin embargo, se utilizaron como máximo 600 V y 70 mA.
- Monocromador y Fotodetector. Se utilizó un instrumento GCA/Mc Pherson, Modelo EV-700 que permitía ajustar la longitud de ondas en décimas de Å.
- Amplificador y Registrador Digital. El instrumento utilizado fue un GCA/Mc Pherson, Modelo EV-70032. Permite lecturas en intensidad de emisión hasta un máximo de 5000.
- Graficador. Se utilizó un instrumento GCA/Mc Pherson, Modelo EV-205-11. La velocidad de la carta fue siempre de 2.0 cm/min. Se usó solamente para visualizar la forma de los picos.

PROCEDIMIENTO

- La Cámara de Cuarzo se monta en un soporte de madera de tal manera que la descarga quede frente a la rendija de entrada del Monocromador. La separación entre los electrodos nunca debe ser mayor que el largo de la rendija.
- Para encender la descarga es necesario ante todo desalojar el aire de la Cámara de Cuarzo. Esto se logra haciendo circular el gas durante 5 minutos a una presión ligeramente mayor que la atmosférica y a la rata de flujo seleccionada (medida con un medidor de burbujas de jabón). La rata de flujo se selecciona de tal manera que el tiempo de residencia de los átomos en la descarga sea lo más largo posible. Es decir, para elementos volátiles (vgr: Hg, Cd, etc.) deben usarse ratas de flujo bajas. Después se reduce la separación entre los electrodos a cerca de 0.2 cm moviendo el ánodo. Al encender entonces la fuente de poder se enciende también la descarga.
- A continuación se ajusta la separación entre los electrodos para obtener el valor deseado moviendo el ánodo. La posición del cátodo se ha ajustado pre-

viamente para permitir la entrada del dispositivo portador de la muestra en la descarga, sin que entre en contacto con él. De acuerdo a la separación se ajusta también la anchura de la rendija de entrada del Monocromador. Normalmente el cátodo está colocado abajo y el ánodo arriba, pero en algunos casos la colocación se invierte.

- Es necesario esperar al menos 15 minutos para permitir la estabilización térmica de la descarga y la estabilización electrónica del fotomultiplicador y del registrador digital. Después de que la línea base se estabiliza, es posible proceder a la introducción de las muestras en la descarga.
- Antes de leer cualquier muestra es necesario limpiar el dispositivo portador de las muestras. Esto se hace inyectando, evaporando, calcinando y atomizando el blanco (5 ul), las veces que sea necesario hasta obtener un valor constante en el registrador digital.
- La inyección de las muestras se hace con una microjeringa a través de un septum colocado 5.0 cm antes del centro de la descarga en el sentido del flujo del gas. El secado se produce manteniendo el dispositivo portador de la muestra frente al septum al menos 30 segundos. El calcinado se logra acercando el dispositivo portador de la muestra a una distancia no menor de 1.0 cm y manteniéndolo allí por 20 segundos. Finalmente la atomización se logra al introducir el dispositivo dentro de la descarga y muy próximo al cátodo. En algunos casos es preferible circular el gas en sentido contrario al mostrado en la Figura 2.
- La carta del graficador debe ponerse en movimiento al empezar la calcinación y mantenerse en funcionamiento hasta que finalice la emisión (después de que la pluma regresa a la línea base).
- En la mayoría de los casos la línea base al finalizar la emisión no coincide con la línea base que se tenía antes de introducir el dispositivo con la muestra. Esto se debe a la emisión de fondo del dispositivo y de la matriz de la muestra.
- Al finalizar la emisión se regresa el dispositivo a la posición inicial y se espera al menos 60 segundos para permitir el enfriamiento del mismo.
- Antes de inyectar una nueva muestra es conveniente inyectar el blanco para permitir la limpieza del dispositivo, especialmente con muestras concentradas.
- La Cámara de Cuarzo debe limpiarse después de 8 horas de trabajo continuo. Esto se hace con una mezcla de HNO_3 , HCl , HF en la proporción de 3:1:1 en volumen.
- El tiempo de limpieza se acorta si se frotran las paredes interiores de la cámara con una pequeña manguera de teflón impregnada con la solución anterior.

- Antes de iniciar una nueva jornada de trabajo es conveniente lijar la cabeza del cátodo con una lija fina. Esto hace más reproducible los resultados entre sesiones.
- El cátodo debe reemplazarse cuando se note cualquier desportillamiento de la cabeza o cuando se note la formación de chispas sobre la superficie enfrentada al ánodo.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la Tabla No. 1 se muestran las condiciones óptimas de operación de la descarga para los elementos ensayados con éxito.

En la Tabla No. 2 se incluyen los límites de detección y los rangos útiles (lineales) de trabajo alcanzados utilizando ambos dispositivos.

Las curvas de calibración igual que en trabajos anteriores (14,19) se construyeron graficando los I vs. $\log C$.

Los límites de detección y los rangos útiles fueron hallados para sales puras (nitratos o cloruros) de cada elemento.

- Como puede observarse se obtienen en general mejores resultados con el empleo de la copa. Esto posiblemente se deba a que con el aro la emisión se dispersa más.

Tabla No. 1

CONDICIONES DE TRABAJO PARA LOS ELEMENTOS QUE FUERON ANALIZADOS CON ÉXITO UTILIZANDO EL NUEVO DISEÑO

Elemento	(A)	(cms)	Flujo (ml/min)	i (mA)	V (voltios)
Ag (b)	3280.7	0.6	150	70	600
Cd	2288.0	0.4 (a)	40	60	340
Dr	4254.3	0.6	150	70	600
Cu	3247.5	0.6	150	70	600
Hg	2536.5	0.5	40	60	370
K (b)	4044.1	0.6	150	70	600
Na	5890.0	0.5	40	60	400
Pb	4057.8	0.6	150	70	600
Zn	2138.6	0.6 (a)	40	60	460

(a) Se invirtió la posición normal de los electrodos.

(b) Se invirtió la dirección normal del He.

Tabla No. 2

LIMITE DE DETECCION Y RANGOS UTILES DE TRABAJO (LINEALES)
ALCANZADOS UTILIZANDO AMBOS DISPOSITIVOS

Elemento	Dispositivo					
	Copa L.D. (ng)	Rango (ug/ml)		Aro L.D. (ng)	Rango	(ug/ml)
Ag	6	2	100	30.0	10	100
Cd	3	1	50	1.5	0.5	50
Cr	6	2	100	15.0	5	100
Cu	3	1	100	15.0	5	80
Hg	0.3	0.1	5	2.4	0.8	10
K	1.5	5	100	30.0	10	50
Na	1.5	0.5	20	1.5	0.5	100
Pb	30.0	10	100	30.0	10	80
Zn	1.5	0.5	10	1.5	0.5	80

El volumen de muestra fue siempre 3 ul.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el "College of Environmental Science and Forestry" de la "State University of New York" en Syracuse (N.Y.), bajo la dirección del doctor David L. Johnson, a quien agradezco sus sugerencias y consejos.

Deseo también agradecer la valiosa ayuda de Edward Mulligan en la construcción de los electrodos y de Jack Poot en la construcción de la Cámara de Cuarzo para la descarga.

BIBLIOGRAFIA

1. A.M. HOWATSON, "An Introduction to Gas Discharges", Pergamon Press, New York, 1965 (Chapter 4).
2. P.W.J.M. BOUMANS, *Analytical Chemistry*, 1972, 44, 1219.
3. A. WALSH, *Spectrochimica Acta* 1955, 7, 108.
4. G.F. KIRKBRIGHT, P.J. WILSON, *analytical Chemistry*, 1974, 46, 1414.
5. B.W. GANDRUD, R.K. SKORGEBOE, *Applied Spectroscopy*, 1971, 25, 243.
6. J.A. GOLEB, J.K. BRODY, *Analytica Chimica Acta*, 28, 1963, 457.
7. G.F. KIRKBRIGHT, T.S. WEST, P.J. WILSON, *Analytica Chimica Acta*, 1974, 68, 462.
8. G. ROSSI, N. OMENETTO, *Talanta* 1969, 16, 263.
9. J.I. DINORIN, *Analytical Chemistry*, 1967, 39, 1491.

10. J.V. SULLIVAN, J.C. VAN LOON, *Analytica Chimica Acta*, 1978. 102, 25.
11. J.V. SULLIVAN A. WALSH, *Spectrochimica Acta*, 1965, 21, 721.
12. K. NAGANUMA, M. KUBOTA, J. KASHIMA, *Analytica Chimica Acta*, 1978. 98, 77.
13. W.W. HARRISON' N.J. PRAKASH, *Analytica Acta* 1970. 49, 151.
14. R.S. BRAMAN, A. DYNAKO, *Analytical Chemistry*, 1968. 40, 95.
15. R.S. BRAMAN, *Analytical Chemistry*, 1971. 43, 1492.
16. C.C. FOREBACK, "Some Studies on the Detection and Determination of Mercury, Arsenic and Antimony in Gas Discharges", Ph.D. Dissertation, University of South Florida, 1973.
17. M.A. TOMPKINS, "Environmental-Analytical Studies of Antimony, Germanium and Tin", Ph.D. Dissertation, University of South Florida 1977.
18. R.S. BRAMAN, D.L. JOHNSON, *Environmental Science and Technology*, 1974, 8, 996.
19. C. FELDMAN, D.A. BATISTONI, *Analytical Chemistry*, 1977. 49, 2215.
20. H.A. ALZATE. "A New Design for the Glow Discharge at Atmospheric Pressure", M.Sc. Thesis State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, N.Y. 1980.