

Consideraciones sobre la selección del buffer para el análisis espectral de emisión de 15 elementos en NiO

Margarita Villanueva, Universidad de La Habana. Jorge González Alonso, Ministerio de Educación Superior. Fernando Berty Pérez, CIG

RESUMEN

Se analiza la acción de cuatro mezclas buffers en la determinación de 15 elementos (Si, Ge, Pt, Tl, Mg, Mn, Zn, Ti, Al, Mo, V, Cu, Fe, Cr, y Co) en NiO. Los buffers seleccionados fueron grafito y grafito con BaCO₃, GeO₂, e In₂O₃. Se determinaron las variaciones de la temperatura y de la concentración de electrones del plasma, así como los tiempos de vida medio relativos. El análisis estadístico realizado justificó la simple dilución en grafito, de la muestra. Se determinaron condiciones experimentales óptimas con el método simplex modificado con el algoritmo de Nelder y Mead. Las velocidades de dilución así determinadas difieren de las establecidas por otros autores según procedimientos clásicos.

ABSTRACT

Four different spectral buffer mixtures are analyzed for the determination of 15 elements (Si, Ge, Pt, Tl, Mg, Mn, Zn, Ti, Al, Mo, V, Cu, Fe, Cr and Co) in NiO. The selected buffers were: graphite and graphite with BaCO₃, GeO₂, and In₂O₃. The plasma temperature and electron concentration variations were found and also the relative life of the different elements. The statistical analysis justified the graphite dilution of the probe. Optimum experimental conditions were found with the aid of the sequential simplex method with the Nelder and Mead algorithm. The determined dilution factor differs from those established with classical optimization procedures.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo se ocupa de la determinación de los factores que influyen en el método espectrográfico para el análisis simultáneo y cuantitativo de 15 elementos en NiO.

El método espectrográfico de análisis ha demostrado buenas condiciones de sensibilidad, reproducibilidad y exactitud para la solución de esta tarea (1, 2, 3).

La mezcla de una muestra con una sustancia apropiada, es de uso cotidiano en el análisis espectral, ya que la misma puede mejorar la estabilidad del arco durante la combustión, actúa como "portadora", o como fundente y además puede afectar las velocidades de evaporación de los constituyentes de las muestras.

Debemos destacar que los trabajos reportados para determinaciones cuantitativas de impurezas en NiO, estudian la selección del buffer con procedimientos unifactoriales (1,2). Nosotros nos propusimos abordar este problema realizando un estudio estadístico para la selección del "buffer espectral".

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Los espectros se excitaron con un generador de corriente directa. Se empleó un espectrógrafo de rejilla PGS-2 (Karl Zeiss Jena) con red de 650 cortes por mm y ángulo de máxima iluminación en los 570 nm. Los espectros fueron obtenidos en el 2do orden espectral. Se fotografiaron en placas WU-3 (ORWO). Se utilizó el revelador fotográfico Kodak D-19, el tiempo de revelado fue de 5 min a $18 \pm 0,5^\circ\text{C}$ y fijador Kodak F-5.

La evaluación de los espectros se realizó con el fotómetro rápido G-11. Los valores de ennegrecimiento se transformaron a $\log I$ mediante el método de Calker y Kasselmann (5).

Los electrodos fueron torneados a partir de barras de grafito tipo C2, URSS cuyas dimensiones fueron:

diámetro interno del canal:	3 mm
profundidad del orificio:	6 mm
ancho de la pared:	1 mm

Todos los reactivos empleados fueron de alta pureza espectral (Johnson Matthey).

III. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1 Selección de la mezcla buffer.

En un trabajo anterior (3), se realizó un estudio de las condiciones de evaporación para muestras de NiO, cuando a las mismas se le añadía grafito y catorce aditivos espectroscópicos, a distintas relaciones de dilución buffer-muestra (1:1, 1:2, 1:3, 2:1). Los aditivos utilizados están reportados en la Tabla I.

De este trabajo se determinó que en el In_2O_3 es el que produce me-

jores resultados, en las condiciones de excitación, ya que se observó una mayor estabilidad de la temperatura y la concentración electrónica a lo largo del tiempo (figura I).

En el presente trabajo, se tomó en cuenta el resultado anterior, para la selección del buffer, escogiendo además, dos reactivos que han sido también reportados como adecuados para el análisis de NiO, (4) estos son: BaCO_3 y GeO_2 .

Se prepararon cuatro mezclas que contenían el patrón de NiO al 0,003% de masa de cada impureza. La primera mezcla diluida en grafito y las siguientes diluidas en grafito con 27,8% de In_2O_3 , 19,7% de BaCO_3 y 10,4% de GeO_2 respectivamente, con lo que se obtiene la misma cantidad de sustancia del elemento (In, Ba y Ge) en el electrodo.

En la Tabla II se encuentran reportadas las líneas analíticas de los elementos utilizados durante la investigación.

En la figura 2 se presentan las variaciones de la temperatura y de la concentración de electrones a lo largo del tiempo. Estos parámetros del plasma se determinaron con los pares de líneas Fe 256,2/ Fe 261,3 para la temperatura y Mg 279,6/ Mg 278,0 para la n_e .

Se observa que en general, todas las mezclas estabilizan relativamente estos parámetros en relación con la matriz (NiO). La mejor estabilización de T y n_e a lo largo del tiempo se obtiene con la mezcla de $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{C}$.

En la Tabla III reportamos los tiempos de vida media relativos (6) determinados según la expresión:

$$\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{\tau_1}{\tau_0} + \log \frac{(1 - \alpha)1}{(1 - \alpha)0} + 0,622 \times E \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right)$$

donde:

α - es el grado de ionización

τ - el tiempo de vida media relativo

T - la temperatura del plasma;

los subíndices se refieren a los parámetros determinados con portador (1), o sin este (0).

Como se observa existe una tendencia de la mezcla de $\text{C} + \text{GeO}_2$ de producir un aumento de (valores de $\tau > 1$ para 10 elementos). En el caso de la mezcla $\text{C} + \text{In}_2\text{O}_3$ se obtiene una relación > 1 sólo para Zn, Tl y Pt.

3.2 Prueba estadística.

Los electrodos portadores se cargaron con 40 mg de las mezclas an-

teriores y se excitaron a 10 A de intensidad de corriente y 1 min de exposición. Este último se determinó de las curvas de evaporación.

Para cada elemento se determinó 8 veces la diferencia de ennegrecimiento de la línea analítica con respecto al fondo.

Con estos resultados se realizó el análisis de varianza el cual arrojó que no resulta significativa la acción de las cuatro mezclas consideradas sobre la diferencia de intensidad de la línea ($y = \log I$).

3.3 Significancia de las variables controlables.

Para proseguir la investigación y con el objetivo de determinar la significancia de las variables experimentales se realizó el diseño fraccionario 26-3 (7). Las variables experimentales estudiadas y sus niveles de variación se presentan en la Tabla IV. Una variable se consideró como muda para un mejor análisis del error de las determinaciones. Los experimentos se realizaron para el diseño con el generador directo e invertido, lo que permite obtener la significación de cada variable individual (7).

Para determinar la varianza del error puro, se trabajó en condiciones tomadas en la mitad del plan. En estas condiciones experimentales se estudiaron los dos buffers: C y C+GeO₂. En la Tabla V se reportan los valores de F calculados, como resulta usual en estos planes. En la misma se observa que el tipo buffer sólo resultó significativo para el Al. El ancho de hendidura resultó significativo para 10 elementos y el tiempo de exposición para 9 elementos.

La intensidad de corriente sólo influyó para el Ti. El error en la determinación resultó significativa para el Al y Ti. La distancia interelectrodo no influye para ningún elemento.

Es de resaltar que la prueba estadística arroja que no resulta significativo, excepto para el Al, el empleo de la mezcla grafito + GeO₂ en relación con la dilución en grafito.

3.4 Optimización.

De acuerdo con los resultados en cuanto a la significación de las variables experimentales, decidimos optimizar tres de ellas: tiempo de exposición, ancho de hendidura y relación de dilución NiO/grafito. El método Simplex Modificado (MSM) según el algoritmo de Nelder y Mead (8) ha sido empleado para la solución de estos problemas en espectroscopía atómica (9), (10). En la Tabla VI mostramos las variables y su rango de variación. La optimización se realizó con respecto a la función y (11), (12), siendo:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^{14} (2.0 - y_{ij})^2 C_i$$

y_{ij} : log I del experimento j para la línea analítica i del elemento en cuestión.

C_i : coeficiente que caracteriza el grado de dificultad, o interés de los usuarios en la determinación.

El orden de prioridad fue: Co, Fe, Cu, Mg, Al, Si, Mn, Zn, Mo, Ge, Ti, Pb, V, Cr, Pt, Tl.

El empleo de \hat{y} se justifica a partir de que pretendemos una solución de compromiso para los 14 elementos estudiados de acuerdo con nuestra tarea analítica en particular.

El MSM explora la región con sólo 8 experimentos diferentes (Tabla VI) y tomamos como óptimo:

Experimento	z_1	z_2	z_3	Y
x_1	90	30	50	10,64

IV. CONCLUSIONES

Los resultados de la tabla III expresan el tiempo de vida medio relativo para el empleo de las mezclas mencionadas en comparación con la matriz NiO. Estos demuestran que el empleo de una mezcla de grafito + GeO_2 condiciona un aumento del tiempo de vida medio relativo para, Al, Ga, Pb, Mn, Mo, Ti, V, Si, Tl, y Pt. En el caso de Cr, Co, Fe, Zn y Pd la relación resultó < 1 . Si se considera que esta mezcla aumentó esta relación para 10 elementos se justifica su empleo como la más apropiada para una determinación simultánea de los mismos. El empleo de grafito, sin embargo, aumenta esta relación para 8 elementos Mn, Mo, Ti, V, Zn, Si, Tl, y Pt.

El análisis estadístico apropiado demostró que no resultan significativas estas diferencias y justifican el empleo de la simple dilución en grafito de la muestra.

Desde el punto de vista más general, del análisis espectral, de emisión, se reitera una vez más, la importancia de no sacar falsas conclusiones en relación con una mezcla buffer sin un análisis estadístico más riguroso. Por ejemplo, Karanjikar N.P. y Sabrina M.D. (1) recomendaron una mezcla de C + In_2O_3 , sin ninguna consideración estadística.

Los resultados de nuestro trabajo justifican estadísticamente lo realizado por Catasús (2).

El empleo del MSM permite determinar las condiciones óptimas con

sólo 8 experimentos. Desde el punto de vista analítico resulta interesante el que se diluya sólo en grafito, sin utilizar ninguna sustancia adicional. La relación de dilución encontrada difiere de la recomendada por los otros autores según procedimientos clásicos (1), (2).

Tabla I. Aditivos utilizados y su concentración

Portador	NiO (dilución 1:2) %
BaCO ₃	0,74
TlCO ₃	0,88
LiF	0,093
Ga ₂ O ₃	0,35
In ₂ O ₃	0,52
Li ₂ CO ₃	0,14
NaCl	0,21
KCl	0,28
AgCl	0,53
KBr	0,45
MgF	0,23
Teflón	1,33
K ₂ SO ₄	0,33
TlI	1,24

Tabla II. Líneas analíticas

Elemento	(nm)
Si	251,92
Ge	265,18
Pt	265,94
Tl	276,78
Mg	277,98
Mn	279,82
Zn	307,59
Ti	308,80
Al	308,22
Mo	317,03
V	318,54
Cu	324,75
Fe	302,06
Cr	284,98
Co	304,40

Tabla III. Valores de los tiempos de vida medio relativos

	τ_1/τ_0	τ_2/τ_0	τ_3/τ_0	τ_4/τ_0
Al	0,84	0,07	0,49	1,78
Cr	0,72	0,54	0,39	0,89
Co	0,48	0,22	0,19	0,60
Ga	0,54	0,30	0,35	1,08
Ge	0,42	0,20	0,21	-
Fe	0,52	0,27	0,24	0,94
Pb	0,83	0,46	0,60	1,38
Mn	1,05	0,53	0,70	1,68
Mo	3,16	0,54	0,05	2,34
Ti	2,54	0,98	0,97	2,72
V	1,72	0,90	0,72	3,3
Zn	1,37	3,09	1,82	0,96
Si	1,36	0,72	0,93	5,01
Tl	2,40	1,95	2,72	4,03
Pd	0,49	0,20	0,23	0,76
Pt	1,93	1,18	1,00	2,66

τ_1 - Valor para NiO + C

τ_2 - Valor para NiO + BaCO₃ + C

τ_3 - Valor para NiO + C + In₂O₃

τ_4 - Valor para NiO + C + GeO₂

τ_0 - Valor para NiO

Tabla IV. Variables estudiadas en el experimento 2⁶⁻³

Variables del diseño	Nivel (+)	Nivel (-)
1. Tipo de Buffer	GeO + C	C
2. Ancho de la hendidura (micros)	30	15
3. Tiempo de exposición (seg)	270	90
4. Intensidad de corriente (pasos del reostato)	14	8
5. Distancia interelectrodos (mm)	4	2

Tabla V. Tabla de valores de F calculada para la función respuesta (y) de cada elemento

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆
Si	1,49	0,85	1,37	0,40	0,40	0,010
Pt	1,28	8,16*	27,97*	5,25	1,41	0,35
Tl	0,72	13,11*	4,74	4,38	1,62	0,08
Mg	0,125	5,85	0,29	2,69	5,85	0,07
Mn	0,67	14,75*	43,03*	2,69	5,48	0,12
Pb	0,05	0,02	0,06	0,84	0,56	0,04
Fc	3,92	44,18*	34,28*	4,15	5,38	0,29
Cr	0,18	13,98*	14,44*	2,43	1,17	0,06
Co	0,19	11,29*	10,37*	1,39	2,69	0,07
Zn	1,16	8,35*	0,09	0,02	1,58	0,90
Al	72*	32,97*	8,82*	5,92	19,72*	0,09
Ti	0,06	22,85*	24,22*	7,53*	6,92*	0,05
Mo	0,19	4,44	9,63*	1,50	2,41	0,09
V	0,77	10,50*	13,69*	3,53	5,29	0,46
Cu	0,14	2,82	0,34	0,29	0,12	0,03

$$F_{\text{teor}}^{5\%}(1,5) = 6,6$$

Tabla VI. Resultados del método Simplex

Experimento	Z ₁	Z ₂	Z ₃	y
x ₁	90	30	50	10,64
x ₂	140	25	33	14,31
x ₃	190	20	25	17,97
x ₄	240	15	20	20,46
(x _{rl}) ₅	40	35	52	26,84
(x _{cl}) ₆	190	20	28	28,98
(x _{r2}) ₇	106	25	46	23,61
(x _{c2}) ₈	159	29	46	16,6

- Z₁ - tiempo de exposición
 Z₂ - ancho de hendidura
 Z₃ - Relación de dilución NiO/grafito.

Nota: Los subíndices se refieren: rl- primera reflexión;
 cl- primera contracción, etc.

Figura 1.

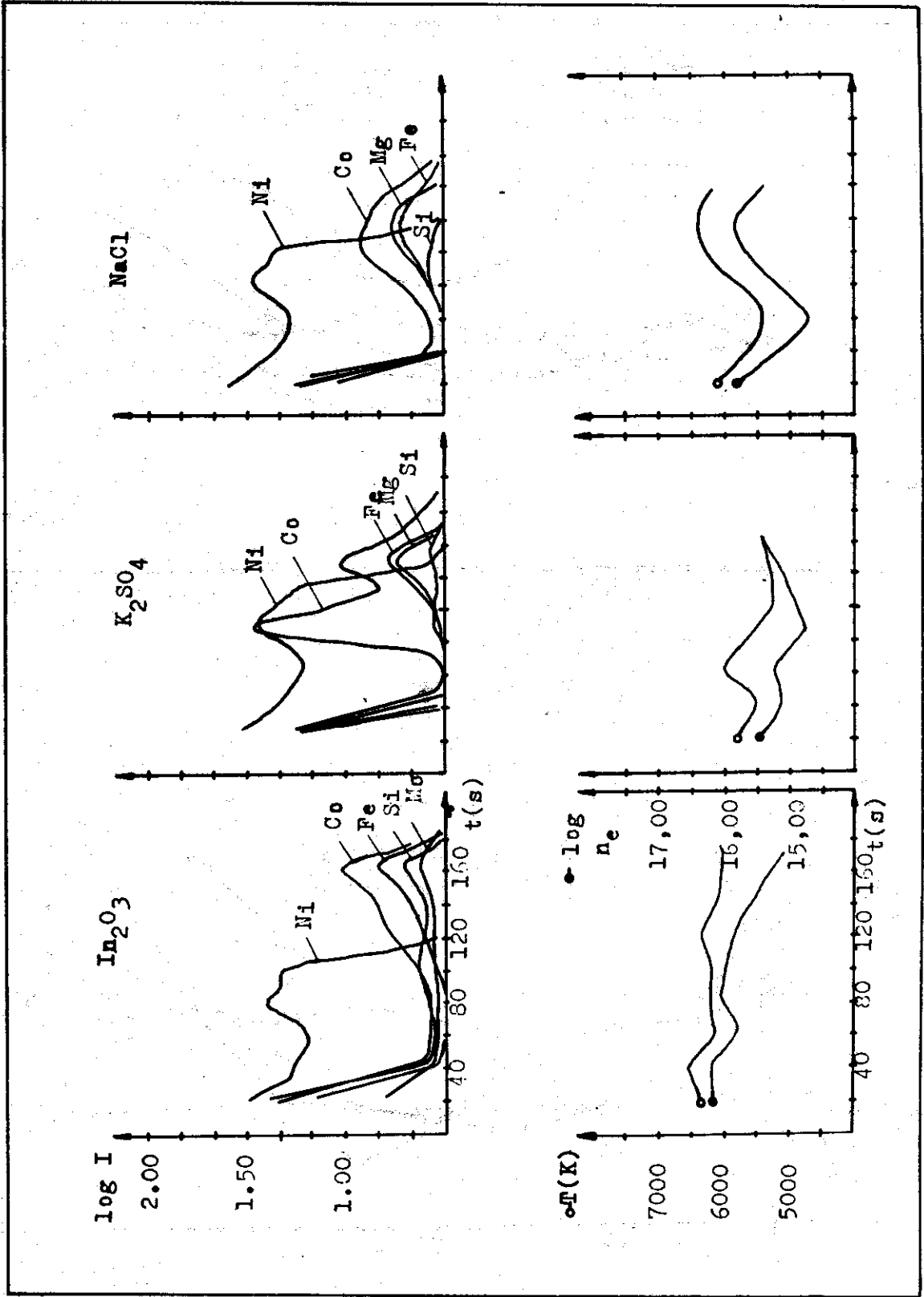
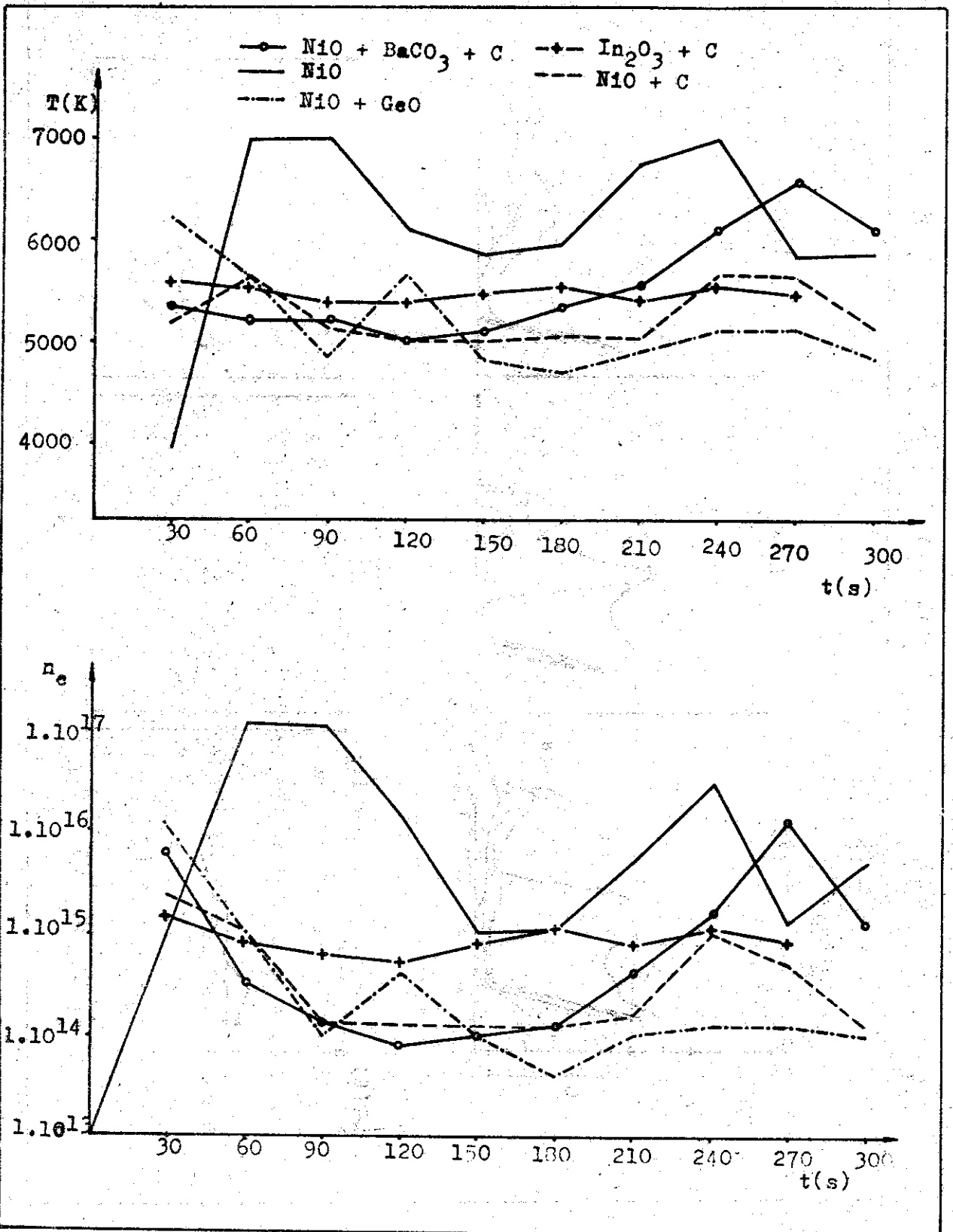


Figura 2.



BIBLIOGRAFÍA

1. Karanjikar, N.P. y M.D.Sabsena
Talanta 21, 652 (1974).
2. Cstasús. Portuondo, Miguel
Rev. Cient. Univ. de Oriente. 2, 33 (1978).
3. González, J.; F.Berti Pérez; J.Lamazares y M.Villanueva
Reporte 1er Forum Análisis de Minerales del MMG (1977).
4. Fujishiro, Y. y S.Salai
Bunko Kenkiu. 10, 141 (1962).
5. Calker, J. y M.Kasselmann
Z. Anal. Chem. 198, 143 (1965).
6. Sansonova, Z.N.
Optika y Spektroskopia. 12, 466 (1962).
7. López Planes, R.
Notas de estadística y Diseño de Experimentos CENIC. (1979).
8. Nelder, J.A. y R.Mead
Computer. J. 7, 308 (1969).
9. González, J.; F.Berti y J.L.Lamazares
Rev. Cubana de Física III, 2, 141. (1983).
10. González Alonso, J.; F.Berti y M.Hernández
Rev. Cubana de Física III, 3, 111. (1983).
11. Krasilchik, V.Z. y G.A.Shteinberg
Jurn. Anal. Chem. (URSS) 31, 5. (1976).

Recibido: 23 de marzo de 1985.