

Análisis rápido de un cemento por absorción atómica

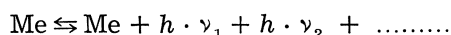
LUIS XIMENEZ HERRAIZ
Perkin - Elmer Hispania

Varios procedimientos instrumentales han sido estudiados en estos últimos años para hacer los análisis de cementos, más simples, rápidos y precisos. Quizás la absorción atómica ha sido la que ha tenido una mayor aceptación entre los fabricantes de cemento, pues por esta técnica pueden analizarse todos los elementos de interés, tanto en cementos como en materias primas. La precisión en las medidas es grande, el tiempo de análisis suficientemente corto para la mayoría de los problemas, y la simplicidad de operación es tal que cualquier ayudante de laboratorio no cualificado puede realizar el análisis completo con un entrenamiento no superior a una semana.

El fundamento de la técnica de absorción atómica es muy sencillo.

Cuando sobre un vapor atómico inciden radiaciones características, se produce una fuerte absorción en el citado vapor atómico, que es función logarítmica de la concentración de éste.

En fotometría de llama nosotros medimos la intensidad de emisión de los átomos excitados según la ecuación:



considerada en el sentido de izquierda a derecha; pero en absorción atómica, aprovechamos la reversibilidad de la misma ecuación y medimos los átomos en estado fundamental, es decir, como tales átomos.

Para ver bien la diferencia entre fotometría de llama y absorción atómica, pongamos un ejemplo.

En una llama de aire/acetileno, el número de átomos en estado excitado de calcio, que es un elemento considerado como relativamente fácil de excitar, es del 1^o/₁₀₀. Esto quiere decir que los restantes 999 se encuentran en estado fundamental. Para hacer la determinación de calcio por fotometría de llama tenemos que medir sobre un solo átomo, mientras que por absorción atómica lo haríamos sobre 999.

Si las condiciones de atomización, o las condiciones de la llama cambiasen, y tuviéramos dos átomos en estado excitado, el error cometido por fotometría de llama sería del 100 %, mientras que por absorción atómica el error solamente sería del 0,1 %.

La diferencia entre las dos técnicas es clara.

Todo equipo de absorción atómica debe constar de una fuente de radiaciones caracterís-

ticas, un sistema para obtener átomos en estado fundamental, un monocromador capaz de seleccionar las bandas de absorción y un sistema electrónico de lectura.

La fuente de radiaciones es una lámpara que se construye con un cátodo del mismo material que el elemento que vamos a analizar; por lo tanto, emitirá las radiaciones características del elemento que está construida, cuando excitamos el cátodo.

Para obtener átomos en estado fundamental utilizamos una llama de aire/acetileno, la cual, gracias a un atomizador que pulveriza la muestra en partículas muy pequeñas, comunica a la molécula una energía capaz de romper los enlaces moleculares y de llevar al átomo a su estado fundamental. De esta forma, cuando sobre el vapor atómico inciden las radiaciones características, se produce la absorción de éstas, que es detectada por un fotomultiplicador de gran sensibilidad.

El monocromador que se encuentra entre la llama y el detector tiene por objeto eliminar todas las radiaciones que no sean de interés.

Utilizando un equipo de este tipo, podremos analizar todos los elementos del sistema periódico, excepto halógenos, oxígeno, nitrógeno, azufre, carbono y fósforo. El único motivo por el cual estos elementos no pueden ser analizados, es que en el rango de longitud de onda comprendido entre 190 y 350 m μ no presentan ninguna banda de absorción.

Los límites de detección son muy bajos para casi todos los elementos. Con un límite de detección inferior a 0,01 ppm encontramos prácticamente casi todos los elementos objeto de análisis, excepto el silicio y el aluminio, cuyo límite de detección es de 0,1 ppm. Con límite de detección superior a una parte por millón, sólo encontramos el boro entre los elementos de análisis de rutina en un laboratorio.

Quizás uno de los puntos más interesantes de la absorción atómica es el capítulo de interferencias.

Cuando trabajamos en absorción atómica cambiamos de lámpara cada vez que cambiamos de elemento, pues cada átomo sólo es capaz de absorber las radiaciones que puede emitir, y nunca otras. Por lo tanto, por definición, en absorción atómica no hay interferencias. Ahora bien, en algunos casos, por ejemplo cuando analizamos calcio o magnesio en presencia de aluminio, silicio o fósforo, la absorción del calcio y del magnesio disminuye según aumenta el contenido de los otros tres elementos.

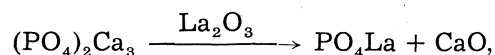
¿Qué ha sucedido?

Sencillamente que el calcio en la disolución se encuentra como fosfato cálcico, o silicato cálcico, etc., y la temperatura de la llama aire/acetileno, no es capaz de romper los enlaces moleculares del fósforo con el calcio, por ejemplo, y por lo tanto el fosfato cálcico que llega a la llama no absorbe energía de las radiaciones características emitidas por la lámpara de calcio.

Para resolver este problema cuando tengamos que analizar calcio o magnesio y supongamos que tiene fósforo, silicio o aluminio, utilizaremos una llama de mayor temperatura: la formada por óxido nitroso y acetileno. Esta llama proporciona una temperatura superior a los 3.000°C, la cual comunica a las moléculas energía suficiente como para reducir sus átomos al estado fundamental y entonces sí absorberán energía de la lámpara.

Si no disponemos de mechero de óxido nitroso, podemos resolver el problema de otra forma. Añadimos, a la disolución que queremos analizar, sales de elementos que formen,

con los aniones de fósforo, silicio y aluminio, complejos más estables que los que producen con el calcio y el magnesio. El óxido de lantano cumple perfectamente estas condiciones; entonces se verifica:



y el óxido cálcico es reducido a estado fundamental inmediatamente por la llama aire/acetileno, con lo cual hemos resuelto el problema.

Existe un pequeño número de interferencias que no merece la pena reseñar, pues la anteriormente citada es la más importante de todas.

Realmente, en absorción atómica no hay interferencias, sino malas atomizaciones, las cuales podemos evitar fácilmente sin necesidad de hacer separaciones.

La forma general de trabajar en absorción atómica es muy simple. Sólo tenemos que calibrar el aparato con patrones del elemento que queremos determinar, disueltos en agua destilada o en el disolvente en que se encuentre la muestra: ácido clorhídrico, o nítrico, etc., y comparar estos resultados con los de las disoluciones-problema.

En el caso de análisis a concentraciones muy bajas de los elementos que tenemos que analizar, los cuales se encuentran frente a una matriz que representa el 50 % del contenido total de la muestra, es aconsejable añadir a los patrones disueltos en agua destilada, una cantidad del elemento base, semejante a la que tiene el problema.

En general, para trabajar en absorción atómica sólo es necesario poner la muestra en disolución de la forma más rápida posible, aforar la disolución a un volumen determinado y medir la concentración en el aparato de absorción atómica.

Dentro del campo del análisis de cementos, Walter SLAVIN empezó a trabajar en 1963; después David MANING y recientemente GRAW de la Portland Cement Association, entre otros, han puesto a punto marchas analíticas que rápidamente han progresado por todo el mundo. El único problema consiste en la puesta en disolución de la muestra.

Casi todos los autores prefieren pesar 0,500 g de muestra, añadirle 25 ml de agua y 5 ml de CIH concentrado. Se digiere la muestra durante 15 minutos sin que llegue a hervir, se filtra y se afora a 100 ml con agua destilada.

Una vez puesta la muestra en disolución, medimos los elementos que queremos determinar.

ALUMINIO

Sólo es posible hacer las determinaciones de aluminio cuando atomizamos la muestra en una llama de óxido nitroso/acetileno. Si utilizáramos la llama standard de aire/acetileno, la temperatura de ésta no le daría suficiente energía a las moléculas en las que se encuentra el aluminio para reducirlas al estado fundamental y, por lo tanto, no habría absorción alguna.

Las disoluciones-patrones deben prepararse con aluminio metálico en un rango de concentración comprendido entre 20 y 60 ppm, a las cuales se les ha adicionado una cantidad de silicio análoga a la que tiene el problema.

Trabajando de esta forma y comparando los resultados con cementos patrones del NBS, la desviación standard máxima que se obtuvo para un gran número de diferentes tipos de cementos fue de 0,2.

MAGNESIO

Generalmente este elemento se determina utilizando la llama aire/acetileno.

Entre las interferencias típicas de la absorción atómica tenemos, para el calcio y el magnesio, las que producen el aluminio y el silicio. En el caso concreto de un cemento tenemos ambos elementos. La forma de resolver este problema consiste en adicionar a patrones y problemas un 1 % de óxido de lantano. Personalmente creo que es más rápido y económico hacer estas determinaciones con óxido nitroso/acetileno. En ambos casos, la desviación standard que se obtiene es de 0,1.

CALCIO

Por el mismo motivo que en el magnesio, debe utilizarse, o bien lantano, o bien el mechero de óxido nitroso.

La desviación standard no suele ser mayor de 0,3.

Para los restantes elementos, tales como sodio, potasio, silicio, hierro, manganeso, litio, estroncio, sólo sería necesario hacer las determinaciones con los patrones en agua destilada y leer la concentración directamente.

Por absorción atómica pueden analizarse muchos tipos de muestras muy distintas de los cementos. Por ejemplo, las escorias de horno alto, de las cuales se pesan 0,2 g de muestra, que se funden con mezcla de carbonato sódico y bórax, se extraen después con CIH 1:1, y a continuación se mide la concentración en el aparato.

A las dolomitas y a las calizas se les da un tratamiento similar al de las escorias, y los resultados obtenidos son muy reproducibles.

Si deseamos hacer una prospección de canteras, por ejemplo, podemos automatizar el equipo con un cambiador automático de muestras, al cual podemos seleccionar entre 3 y 60 segundos el tiempo de automatización de la muestra. Con este aparato pueden hacerse con toda comodidad unas 250 determinaciones por hora. Si lo deseamos podemos imprimir los resultados del análisis en una banda perforada, la cual permite enviar los resultados por teletipo a un computador central que archiva y somete a proceso los datos y toma las decisiones necesarias.

Actualmente se han mejorado mucho los equipos de absorción atómica. Se fabrican mecheros capaces de trabajar con aire, óxido nitroso, propano o cualquier gas, con lo cual disminuye mucho el tiempo de análisis.

También existen lámparas múltiples con la misma sensibilidad que las sencillas, las cuales tienen todos los elementos de interés para un tipo determinado de análisis; por ejemplo, en cementos tenemos una lámpara que contiene aluminio, silicio, hierro, calcio, magnesio, zinc y cobre.

La lectura es lineal en concentración, con lo cual sólo es necesario calibrar el instrumento con un punto de la curva de calibrado expresada directamente en %.

Quizás el punto más atractivo de todos sea el aspecto económico.

El costo de un buen equipo de absorción atómica capaz de resolver los problemas del laboratorio de una fábrica de cemento, con instalación y todos los accesorios necesarios, no debe ser superior a las 340.000 ptas., todo incluido.

Su mantenimiento es muy pequeño. Hagamos un cálculo aproximado de lo que cuesta ca-

da determinación, suponiendo que hagamos una inversión de 400.000 ptas., con una amortización de 5 años, trabajando el aparato únicamente 4 horas diarias, manejado por un operador sin cualificar, con un sueldo de 10.000 ptas., mensuales y utilizando reactivos de la mejor calidad.

Los gastos aproximados por cada determinación serían:

Consumo de gases	0,60 ptas.
Consumo de lámpara	0,20 "
Consumo de reactivos	1,00 "
Amortización del aparato	0,30 "
Mano de obra	0,50 "
	<hr/>
TOTAL	2,60 ptas.
15 % de gastos imprevistos	0,40 "
	<hr/>
TOTAL	3,00 ptas./determinación.

El coste de cada determinación, utilizando la vía clásica, en España es, en el caso más favorable, de unas diez veces superior.

Creo que estos datos son lo suficientemente elocuentes como para no ser preciso hacer ningún comentario sobre ellos.