

Determinación de Mn y Ni en aceros mediante Espectrometría de Absorción Atómica con Llama y Nebulización Thermospray

Carlos A. de la Fé Napoles, Isel Cortés Nodarse, María del Carmen Hernández Tilves y Manuel Alvarez Prieto

Instituto de Materiales y Reactivos (IMRE), Universidad de La Habana, Laboratorio de Investigaciones y Servicios de Análisis Químicos (LISAQ), Zapata y G, Apartado Postal 10 400, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 2 de noviembre de 1999

Aceptado: 27 de abril de 1999

Palabras clave: Espectrometría de absorción atómica, nebulización Thermospray

Key words: Absorption atomic spectrometry, nebulization Thermospray

RESUMEN. La complejidad de la matriz influye en la eficiencia de transporte del analito, afecta la sensibilidad y los límites de detección cuando se emplea en la absorción atómica con llama (FAAS) con nebulización neumática. Esto determina que en ocasiones es necesario realizar una separación y preconcentración, para eliminar estas interferencias. En este trabajo se presenta un diseño modificado realizado de un sistema de nebulización no convencional con cámara de precalentamiento (*Thermospray*). Este permite una eficiencia de transporte del analito de un 99 % y un aumento de sensibilidad de 2 veces. Se reportan las optimizaciones de parámetros instrumentales del dispositivo y la comparación con el sistema de nebulización neumática convencional. Como aplicación se realiza la determinación de Mn y Ni a una muestra certificada de acero.

ABSTRACT. In flame atomic absorption spectrometry (FAAS) with pneumatic nebulization the complexity of matrix reduces analyte transport efficiency, deteriorates sensitivity and detection limits. So, a previous separation or preconcentration will be necessary in some analytical applications in order to avoid these interferences. A modified design of a non-conventional nebulization system using a preheated chamber (*thermospray*) is presented in the present paper. A 99 % of analyte transport efficiency and twice higher sensitivity were obtained. Instrumental condition optimization and the comparison with the pneumatic conventional nebulization system are presented. Experimental results of the determination of Mn and Ni in a standard steel certified sample are discussed.

INTRODUCCION

Los sistemas de introducción de muestras mediante nebulización influyen de manera significativa en la sensibilidad en las determinaciones por espectrometría atómica analítica, debido a la baja eficiencia de transporte del analito, los ruidos y derivas causadas en ocasiones por el sistema de nebulización.

Recientemente han surgido ideas que han propiciado el desarrollo de sistemas de introducción con nebulización, entre los que se pueden incluir la nebulización ultrasónica,^{1,2}

nebulización hidráulica de alta presión,³ nebulizadores neumáticos optimizados⁴ y los llamados *Thermospray Chamber* (TSC).⁵ Todos ellos de una forma u otra han facilitado el uso combinado de los equipos de espectrometría de absorción atómica con llama (FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry)^{6,7} y espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry),⁸ con técnicas tales como Análisis por Inyección en Flujo (FIA, Flow Injection Analysis),⁹ y la cromatografía líquida de alta presión

(HPLC, High Performance Liquid Chromatography).¹⁰

Los sistemas de nebulización convencional han sido ampliamente estudiados. Scott¹¹ discutió las características del nebulizador concéntrico y estudió varios tipos de cámaras de nebulización. Schutyser y Janssens¹² realizaron una comparación detallada entre diferentes tipos de nebulizadores concéntricos. Ebdon y Cave¹³ y Thelin¹⁴ describieron las cámaras de ciclones. Tracy y col.¹⁵ discutieron los diferentes fenómenos que influyen en la eficiencia de nebulización. Gustavsson y col.^{16,17} desarrollaron un sistema de nebulización, el cual constituyó una modificación de las cámaras convencionales.

Cualquier tipo de nebulizador convencional puede ser considerado como una interfase entre la muestra y el instrumento de detección. Por lo que los sistemas de nebulización no convencional también pueden ser considerados como tal. La eficiencia de transporte del analito que se obtiene con los sistemas convencionales de nebulización neumática oscila entre 5-15 % para la FAAS y entre 0,7-1,5 % para la ICP-AES. Con el sistema no convencional de nebulización TSC prácticamente el 99 % del analito es transportado al atomizador en FAAS y aproximadamente un 35 % en ICP-AES.¹⁸

Todo sistema no convencional de introducción de muestra debe ser experimentalmente optimizado y com-

parar los resultados obtenidos con un sistema convencional establecido, de ser posible. Por supuesto, esto no siempre es posible en el sentido estricto de la palabra pues en muchos casos no se obtienen buenos resultados con la nebulización convencional, debido a bajas señales analíticas de algunos elementos, por lo que es necesario realizar preconcentraciones.

En los TSC uno de los parámetros fundamentales a optimizar es la temperatura en el interior de la cámara de precalentamiento del aerosol, determinado por las propiedades físico-químicas del solvente utilizado en la muestra.

En algunos tipos de aceros, las concentraciones de Ni y Mn son lo suficientemente bajas como para impedir su determinación directa mediante FAAS. La utilización de la espectrometría de absorción atómica con horno de grafito puede ser una solución. Sin embargo, también podría pensarse en aprovechar las características de reproducibilidad, sencillez y bajos costos que representa la atomización con llama. El uso de los sistemas no convencionales de nebulización como los TSC pueden conducir a límites de detección suficientemente bajos para realizar esas determinaciones.

El objetivo del presente trabajo fue construir un sistema de nebulización no convencional del tipo TSC que permitiera su uso en análisis de rutina, en situaciones tales como la que se presenta en la determinación de Ni y Mn en aceros.

MATERIALES Y METODOS

Instrumentación

Las determinaciones fueron realizadas con un espectrómetro de absorción atómica SP-9 *Pye Unicam*, con lámparas de cátodo hueco de Mn y Ni, llama aire/C₂H₂ y procesador de la señal SP9 *Computer*.

Para las determinaciones con el sistema convencional de nebulización se optimizó de manera experimental la sensibilidad y la precisión de las mediciones mediante el ajuste de la posición de la bola de impacto, la velocidad de aspiración del nebulizador, la relación aire acetileno y la altura de observación del espectrómetro utilizando una solución estándar de 1 mgL⁻¹ de Mn. La optimización del sistema no convencional se expone en los resultados.

Reactivos

Las soluciones patrones primarios de Mn y Ni (1000 mgL⁻¹) se prepararon a partir de los óxidos de los metales de alta pureza (*Johnson Matthey*). Durante el trabajo se emplearon HNO₃ (d = 1,42 gL⁻¹), HClO₄ (d = 1,53 gL⁻¹); HCl (d = 1,16 gL⁻¹) y HF (d = 1,15 gL⁻¹), *Selectipur, Merck* respectivamente para el tratamiento de muestras y patrones.

Se utilizó agua bidestilada (0,1 μScm⁻¹) para la preparación de todas las soluciones, estándar, blancos y digestión de las muestras.

Procedimiento

La exactitud de los recobrados se estudió con el empleo de una muestra patrón de acero certificada *Analysen-Kontrollprobe 035-1/2861*, de la CECA Alemana.

El procedimiento analítico utilizado fue propuesto por Tomerson y Price¹⁹ que esencialmente coincide con las normas ISO (International Standard Organization) para la determinación de Mn²⁰ y Ni²¹ en aceros. Se pesaron 7 porciones de 0,1 ± 10⁻⁴ g de muestra patrón, que se disolvieron con 10 mL de una solución de HNO₃-HCl (1:3), hasta disolución parcial. Posteriormente se añaden 0,5 mL de HClO₄ y 1 mL HF. Se calienta hasta la aparición de humos densos blancos, llevándose hasta sales húmedas, se adicionan 10 mL de HCl y se diluye hasta 100 mL con agua bidestilada.

De acuerdo con el valor certificado de la muestra patrón (Mn 0,263 %; Ni 0,038 %), se prefijaron convenientemente el peso y las diluciones para obtener una señal analítica aproximadamente 0,020 de absorbancia con la nebulización TSC en las soluciones de medición. Estas diluciones resultaron concentraciones para Mn 0,053 y Ni 0,038 mgL⁻¹ respectivamente, con el objetivo de compararlas con ambos sistemas de nebulización.

El análisis de muestras con matrices complejas, como los aceros, económicamente no justifica la realización de un estudio de interferencias para aplicar la técnica de la curva de calibración por simulación de matriz, por lo que se aplicó la Técnica de Adición de Analito (TAA) para realizar el estudio de exactitud por añadido recobrado. Se llevaron a cabo adiciones por pesada, de forma tal que para el Mn las adiciones resultaron 0,05; 0,10; 0,15 y 0,20 mgL⁻¹, mientras que para el Ni 0,1; 0,2; 0,3 y 0,4.

RESULTADOS Y DISCUSION

El sistema *Thermospray* se construyó y modificó a partir de las propuestas hechas por Gustavsson y colaboradores.^{16-18, 22} Se realizaron varios diseños, hasta lograr una construcción sencilla y lo suficientemente robusta para el trabajo analítico de rutina (Fig. 1). El sistema consiste en un nebulizador concéntrico de vidrio (tipo Meinhard²³), una cámara de precalentamiento del aerosol y un adaptador de teflón (PTFE) para acoplarlo a la cámara de nebulización al espectrómetro, el cual no cuenta con los dispositivos que fraccionan el aerosol.

El nebulizador y la cámara de precalentamiento se fabricaron de vidrio de borosilicato. La cámara de precalentamiento resultó de 45 mm de diámetro interno y 300 mm de largo con orificios para el nebulizador y la entrada del gas auxiliar (Fig. 1B). Para permitir el ajuste del nebulizador en profundidad y rotación se construyó un dispositivo de teflón.

La cámara de precalentamiento se calienta mediante un horno eléctrico diseñado y construido para esta cámara. La temperatura interior se controla mediante un autotransformador regulable (tipo *Variac*).

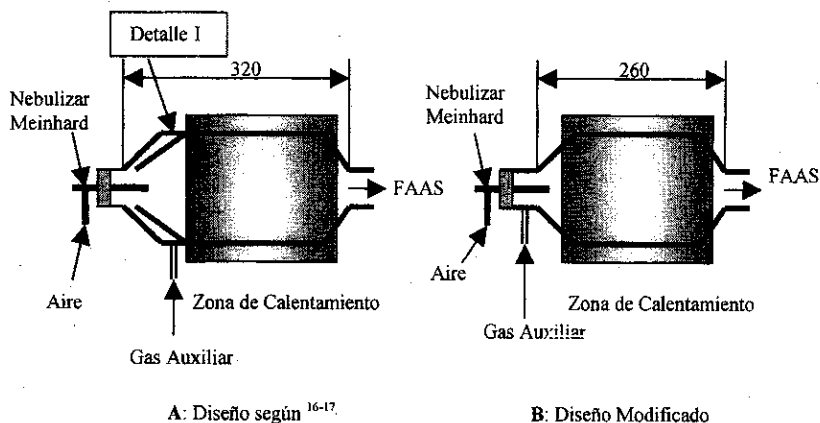


Fig. 1. Sistema convencional de nebulización *Thermospray*

Las modificaciones fundamentales se centraron en la eliminación del cono interior de la cámara y la entrada del gas (Fig. 1A). En esta zona, debido a las inevitables tensiones del vidrio por las soldaduras, ocurrían rupturas frecuentes, principalmente cuando se interrumpía la aspiración por un tiempo. El nuevo diseño es de fácil construcción y permite dejar de aspirar soluciones sin que ocurra ruptura. Una tapa de teflón fue construida para acoplar el sistema a la cámara de nebulización del espectrómetro, que en este caso solo actúa como soporte del quemador y la introducción del acetileno.

Se construyeron 30 nebulizadores, de ellos, se seleccionaron 3 (No. 12 ($0,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); No. 24 ($2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$); y el No. 26 ($0,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)) teniendo en cuenta las características del aerosol generado, la velocidad de aspiración y la presión de aire necesaria para propiciar la aspiración. Mientras que para el sistema convencional el nebulizador se ajustó a una velocidad de aspiración de $5,6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, para la selección de las condiciones instrumentales.

Optimización del TSC

Para obtener una máxima sensibilidad se optimizó la temperatura de la cámara de precalentamiento y selección del nebulizador.

La temperatura se optimizó hasta lograr una máxima sensibilidad. Para esto se colocó uno de los nebulizadores seleccionados y se fue variando la temperatura del horno a partir de 100°C con incrementos de 20°C hasta 340°C , para cada incremento se aspiró una curva de calibración de Mn ($1-5 \text{ mgL}^{-1}$) una vez estabilizada la temperatura. Se observó que a partir de los 180°C y hasta los 340°C , se alcanza un máximo de eficiencia de transporte del aerosol secundario generado por la temperatura del horno, que se refleja en la intensidad constante de la señal para cada nebulizador, de acuerdo con estos resultados se seleccionó la temperatura de 240°C y el nebulizador No. 24. En la Fig. 2 se representan las curvas obtenidas para cada nebulizador a la temperatura seleccionada.

Comparación

Los resultados de la comparación en cuanto a límite de detección, concentración característica y los datos reportados por la literatura,¹⁷ se realizaron siguiendo el método,²⁴ para lo cual fue preparada una curva de calibración de Mn entre $0,05-1 \text{ mgL}^{-1}$, de

acuerdo con los valores obtenidos con el sistema propuesto en este trabajo y las modificaciones realizadas al diseño, los valores se corresponden con los obtenidos en trabajos previos¹⁷ y se reflejan en la Tabla 1.

Los valores de obtenidos (media aritmética), como resultado del tratamiento estadístico realizado para los 7

conjuntos de adición, así como las concentraciones prefijadas y certificadas de la muestra patrón, intervalo de confianza para un nivel de significación del 95 %, el coeficiente de correlación (%) como evaluación de la precisión, utilizando los dos sistemas de nebulización, aparece en la Tabla 2.

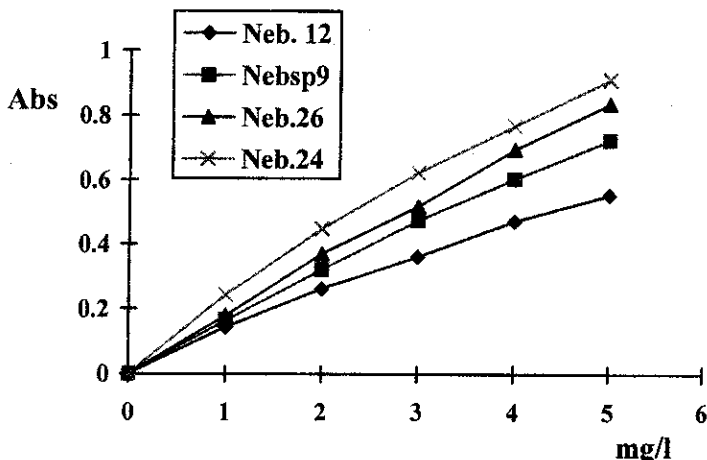


Fig. 2A. Sensibilidades obtenidas con diferentes nebulizadores Neb. 12 ($4,4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), Neb. SP9 ($5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), Neb. 26 ($0,9 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), Neb. 24 ($2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

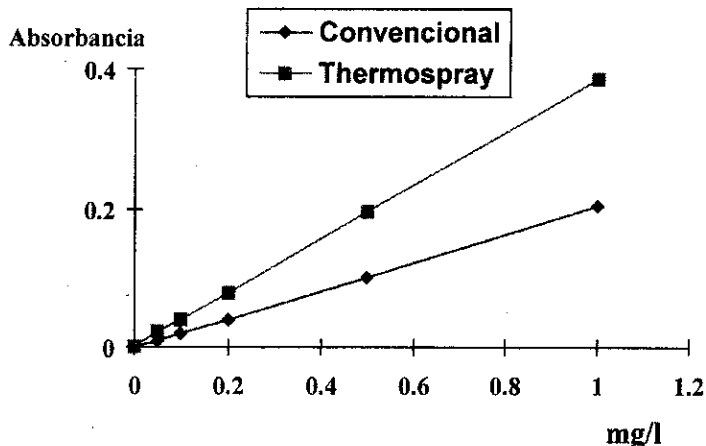


Fig. 2B. Comparación de las sensibilidades obtenidas para Mn con los sistemas de nebulización convencional SP9 ($5,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) y Nebulización Thermospray ($2,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$)

Tabla 1. Comparación entre los sistemas de nebulización en cuanto a límites de detección y concentraciones características

	Convencional		Thermospray	
	Obtenida	Reportada	Obtenida	Reportada
Concentración característica ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,023	0,027** 0,075*	0,012	0,015*
Límite de detección ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,018	0,020*	0,011	0,009*

*Referencia⁷; ** Data Book, Pye Unicam, SP-9.

Tabla 2. Resultados del recobrado de Mn y Ni en la muestra de acero aplicando los dos sistemas de nebulización estudiados aplicando la técnica de adición de analito

Certificado de los elementos	Tipo de nebulización	Concentración obtenida		IC (mg · L ⁻¹)	CV (%)	
		(mg · L ⁻¹)	(%)			
Mn	0,263 % (0,053)*	Convencional	0,049	0,201	[0,051–0,056]	7,6
		Thermospray	0,053	0,263	[0,051–0,054]	5,3
Ni	0,038 % (0,038)*	Convencional	0,046	0,046	[0,040–0,052]	22,2
		Thermospray	0,037	0,037	[0,036–0,039]	5,7

* Concentración en mgL⁻¹ en la solución final de la muestra sin adición

IC Intervalo de confianza con un nivel de significación de $\alpha = 0,05$

CV Coeficiente de variación (%)

Los coeficientes de variación elevados (22 % para Ni) obtenidos para el sistema convencional se asocian directamente a las bajas señales analíticas debido a la concentración prefijada en las soluciones. Por otro lado la señal que se logra con el sistema TSC, es aproximadamente el doble comparadas con las del sistema convencional de nebulización SP-9, esto está asociado directamente a la eficiencia de transporte del analito en el proceso de nebulización que se refleja en los resultados de los recobrados para Mn (0,053 mgL⁻¹) y Ni (0,037 mgL⁻¹), teniendo en cuenta el valor de concentración específicamente precalculada para aplicar el TSC, a diferencia de los obtenidos por el sistema convencional.

CONCLUSIONES

De la comparación se concluye: El TSC es dos veces más sensible debido a la eficiencia de transporte del analito con menos gasto de solución que per-

mite determinar más elementos comparados con la nebulización convencional. Los resultados logrados con el TSC en la determinación de Mn y Ni en las muestras de acero, posibilitan el ahorro de muestra y reactivos.

BIBLIOGRAFIA

- Bear B.R. *Spectrochim. Acta, Part B* **41**, 1 089, 1986.
- "Fundamental aspects of aerosol generation and transport in Inductively Couple Plasma Emission Spectrometry; vol. 2; P.W.J.M. Boumans (Ed), John Wiley and Sons, New York, chapter 8, 1987.
- Jakubowski N., Feldman I. and Stuewer D. *Spectrochim. Acta Part B*, **41B**, 447, 1986.
- Nixon, *Spectrochim. Acta part B*, **48B**, 1993.
- Conver T.S., Yang J. and Koropchak J.A. *Spectrochim. Acta part B*, **52B**, 1 087, 1997.
- Mora A., Canals V. *Hernandis Spectrochim. Acta Part B*, **51**, 1 535, 1996.
- Bendicho C. *Anal. Chem.*, **66**, 4 375, 1994.
- Gustavsson A. *Anal. Chem.* **61**, 336, 1989.
- Larsen H. and Blais J.S., *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 659, 1993.
- Nygren O., Nilsson C.A. and Gustavsson A. *Spectrochim. Acta*, **44b**, 589, 1989.
- Scott R.H., Fassel V.A., Kniessly R.N. and Dixon D.E. *Anal. Chem.*, **46**, 75, 1974.
- Schutysen P. and Janssens E. *Spectrochim. Acta Part B*, **34b**, 443, 1979.
- Ebdon L. and Cave M.R. *Analyst*, **107**, 172, 1982.
- Thelin, *Analyst*, **106**, 54, 1981.
- Tracy H., Mayer S.A. and Balitsee B.G. *Spectrochim. Acta*, **37b**, 739, 1982.
- Gustavsson A. and Nygren O. *Spectrochim. Acta*, **42b**, 883, 1987.
- Gustavsson A. and Hietala P. *Spectrochim. Acta*, **45b**, 1103, 1990.
- Gustavsson A. "Theoretical and Practical Aspects of Nebulizer Systems for Spectroscopy", The Royal Institute of Technology, Stockholm, 1983.
- Thomerson R. and Prace W.J. *Analyst*, **96**, 825, 1971.
- ISO 10700:1994 (E) Steel and cast iron Determination of manganese content, FAAS method.
- ISO 4946:1985 (E) Steel and cast iron Determination of nickel content, FAAS method.
- Gustavsson A. *Spectrochim. Acta*, **42b**, 111, 1987.
- Meinhard J.E. *ICP Inf. Newsllett.*, **12**, 695, 1987.
- Browner R.F., Boor A.W. and Smith P.D. *Anal. Chem.*, **54**, 1 411, 1982.