

ESTUDIO COMPARATIVO DE LOS CRITERIOS DE SELECCION DEL ELEMENTO DE REFERENCIA EN ESPECTROSCOPIA DE EMISION ATOMICA

M. Villanueva Tagle y M. Catasús Portuondo.*

Facultad de Química e *Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y calle G, Vedado, Plaza de la Revolución, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 21 de julio de 1995.

RESUMEN. En la literatura actual se proponen diversos criterios de selección del elemento de referencia, basados en estudios teóricos o experimentales, con el objetivo de incrementar la precisión y exactitud de las determinaciones de muchos elementos por Espectroscopia Atómica de Emisión. En el presente trabajo se comprueba y compara la eficiencia de cinco métodos propuestos con el propósito de seleccionar el más efectivo a partir de criterios prácticos. Considerando como criterios prácticos la determinación de la DTR y la comparación de las medias de la señal analítica, en dos matrices sintéticas diferentes de un mineral de cobre cubano. Como resultado del estudio experimental se concluye que la selección del estándar interno no es independiente del criterio que se utilice, ya que cada uno de estos toma en cuenta fundamentalmente el/los procesos que dan lugar a la emisión de la línea y que se consideran como base teórica o experimental del mismo. De los comparados, los diagramas de dispersión son los que permiten obtener el elemento y la línea de referencia con la mejor reproducibilidad y exactitud. Se demuestra además, que para disminuir el error en las determinaciones es necesario la corrección de la señal analítica por medio de señales auxiliares.

ABSTRACT. In the last years, various criteria have been proposed for the reference element selection as a problem of main concern in analytical atomic emission spectroscopy. However, due to its peculiarities, it is not possible to know a priori which one is the best to achieve the desired figures of merit in a particular analytical procedure. With that purpose, five selection methods were compared as part of the research work that is carried out by our lab for the determination of trace elements in copper minerals. The efficiency of the methods under study was evaluated using the relative standard deviation and the mean value of the analytical pairs in two different synthetic matrixes. It was shown that the selection is strongly affected by the method because each one takes into account only a part of the process that determines the behavior of the analytical pairs. It was also observed that with the scatter-diagram method the best precision and accuracy is obtained. The use of correlated signals demonstrated the possibility of improving the precision and the nature of the limitations of the selection methods.

INTRODUCCION

Las bases de la espectrometría atómica analítica moderna fueron introducidas por Guerlach en 1925 cuando reportó el uso del estándar interno.¹

En las décadas siguientes los investigadores han sistematizado un conjunto de reglas que tienden a asegurar la mejor selección posible del par analítico. Estos criterios han sido divididos en dos grupos, los concernientes al elemento de referencia y los relacionados con las líneas específicas a utilizar.²

El cumplimiento de estos aspectos constituye el caso ideal. Sin embargo, en el trabajo práctico, usualmente no es posible alcanzar todas estas condiciones y es necesario considerar aquellas que se manifiestan para la mayoría de los elementos.

En las reglas de homología no se establece, para los casos inevitables de compromiso, cuáles factores son los más importantes o qué efectos aparecen en estas circunstancias. Además, no se considera el comportamiento de la función de partición de los dos elementos y su influencia en la relación de intensidades. Este último aspecto es especialmente importante, ya que afecta los procesos de excitación y de ionización.

Teniendo en cuenta las insuficiencias que están presentes en las condiciones de homología, se han expuesto diferentes criterios para hacer la selección sobre magnitudes cuantificables que reflejen el cumplimiento de los requisitos anteriores. Entre ellos, los más relevantes son:

- Método de la estabilidad de la relación de intensidades del par homólogo en el tiempo.³
- Método de los tiempos de retardo.⁴⁻⁷
- Método de las curvas de evaporación integrales normalizadas.⁸
- Método de los diagramas de dispersión.⁹
- Método de las temperaturas óptimas.²
- Método de la estabilidad de la relación de intensidades del par homólogo con la temperatura del plasma.¹⁰⁻¹¹

Los tres primeros criterios se basan en los procesos de evaporación mientras que los dos últimos se fundamentan en los procesos de excitación en el plasma del arco.

Además, si el interés es la determinación de muchos elementos en una matriz compleja, como un mineral de cobre, generalmente es necesario utilizar más de un elemento de referencia, lo cual hace la selección teórica más complicada.

De acuerdo con lo anterior, el objetivo de este trabajo fue comprobar y comparar la eficiencia de los diferentes métodos propuestos a partir de criterios prácticos, con el propósito de seleccionar el que de forma más efectiva garantice la mejor precisión y exactitud en el análisis para la determinación de 15 elementos en minerales de cobre cubanos.

Como criterios prácticos se tomaron la determinación de la desviación típica relativa (DTR) y la comparación de las medias de la señal analítica en dos matrices sintéticas diferentes del mineral de cobre en estudio.

Por otra parte, se incluyó la utilización de relaciones de correlación para disminuir el error que se obtiene en la deter-

minación de la concentración de los diferentes elementos como aspecto adicional dentro de la investigación.

FUNDAMENTOS TEORICOS DE LOS METODOS ESTUDIADOS

Estabilidad del ΔY en el tiempo

Los cambios en el tiempo de la relación de intensidades del par de líneas usado para el análisis son debidos a diferentes procesos que ocurren durante el tiempo de evaporación, del analito y el elemento de referencia. Estos dependen de las temperaturas de fusión y ebullición de los elementos, y de las transformaciones físicas y químicas que tienen lugar en la superficie, e ne ls enod el am uestraye nl an ubed el ad escarga.

Para lograr una buena reproducibilidad la diferencia entre los cambios en el tiempo de los valores del $\log I_A$ y el $\log I_R$ debe ser mínima. Entonces, el valor de la relación como una función del tiempo será prácticamente constante.

Tiempos de retardo

Este criterio está relacionado fundamentalmente con la dependencia de las señales del elemento analítico y de referencia, con el proceso de evaporación de la muestra y la difusión en el cráter del electrodo.

Para el estudio y descripción de estos procesos Raix-baun y col.,⁴⁻⁷ definen un parámetro α denominado tiempo de retardo:

$$\alpha = \sum t_l(t) dt / \sum I'(t) dt \quad (1)$$

donde la sumatoria se establece en el tiempo para la vaporización completa del elemento. Se demuestra por los autores que α es una magnitud sensible a los procesos que ocurren en el electrodo y en la descarga.

La correlación entre los valores de las señales dependerá de la relación entre sus tiempos de retardo, bajo condiciones fijas del análisis:

$$\varphi = \alpha_A / \alpha_R \quad (2)$$

donde α_A y α_R son los tiempos de retardo del analito y la referencia, respectivamente.

El criterio para seleccionar la mejor combinación está dado por la expresión:

$$A = \varphi - \varphi_0 / \varphi \quad (3)$$

donde φ_0 es la obtenida para condiciones **ideales**, esto es, evaporación de mezclas de óxidos de los elementos en gra-fito y condiciones estándar para el análisis.

En la medida en que A tienda a cero se evidencia la independencia de las líneas con las variaciones en las condiciones del análisis.

Curvas de evaporación integrales

Las curvas de evaporación integrales siguen el cambio en el tiempo de los valores de la intensidad integral de la línea espectral así como los del fondo asociado a la línea.

$$\sum I_{X,i} = f(t) \quad (4)$$

Estas curvas, generalmente normalizadas, deben ser lineales, lo cual confirma la similitud en la evaporación entre el analito y la referencia.

Como criterio para la selección del par analítico Math-erny⁸ propone analizar la correlación de las curvas integrales normalizadas de ambos elementos, para juzgar la proporcionalidad en su evaporación. El curso de estas funciones está afectado por la concentración del elemento a analizar.

Diagramas de dispersión

Este método se basa en que la exactitud y la precisión del análisis espectral cuantitativo depende en gran medida de la dispersión de los valores del $\log I$ de la línea analítica y la de referencia. En general, se considera que existe correlación cuando $r \geq 0,5$. La mejor combinación será aquella cuyo valor del coeficiente de regresión sea ~ 1 . Esta correlación se evalúa por los diagramas de dispersión.

Temperatura óptima

Desde el punto de vista teórico, el concepto de **temperatura óptima** ($T_{opt.}$) está relacionado con la temperatura que corresponde a la máxima intensidad de la línea espectral.²

La población absoluta del estado excitado del átomo varía con la temperatura de acuerdo con una función que posee un máximo, el cual corresponde a las condiciones para las cuales se obtiene la emisión máxima.

Matemáticamente puede calcularse el valor de la $T_{opt.}$ aplicando la condición de extremo a la función que define el logaritmo de la intensidad de la línea espectral.²

Se tiene entonces:

$$\alpha / T \left(\frac{5}{2} + \frac{5040}{q} \frac{\bar{V}_i}{T} - m T d \log p / dT \right) = m E(0.4) \frac{\bar{V}_q}{T} \quad (5)$$

donde \bar{V}_i y \bar{V}_q son el potencial de ionización y de excitación aparente del elemento, respectivamente y p_e la presión electrónica.

La solución gráfica de la ecuación permite obtener la $T_{opt.}$ para valores particulares de \bar{E}_q y \bar{V}_i . Estas curvas en la práctica llevan a una expresión simplificada, la cual puede ser generalizada de la forma siguiente:

$$(5 \bar{V}_i + E_q) \text{ analito} \approx (5 \bar{V}_i + E_q) \text{ referencia} \quad (6)$$

De esta relación se desprende que es más importante la cercanía de los potenciales de ionización que la de los potenciales de excitación.

Estabilidad de la relación de intensidades del par homólogo con la temperatura del plasma

Estableciendo la suposición del Equilibrio Térmico Local para la fuente de arco a presión atmosférica, puede obtenerse una expresión para la relación de intensidades de la línea espectral del analito y el elemento de referencia,² de la cual se deducen varias causas posibles de desviaciones de la relación de intensidades por fluctuaciones en la temperatura del plasma, entre ellas, la relación de las funciones de partición. Por regla general, este factor no se considera en las condiciones de homología.

La relación de las funciones de partición del par analítico sería:

$$Z_R / Z_A = [m(R) / m(A)] Z_e(R) / Z_e(A) \quad (7)$$

donde $m(X)$ es la masa de átomos en gramos y Z_e es la función de partición electrónica dada por la sumatoria de todos los niveles energéticos del átomo.

La función de partición puede ser considerada como parte del término de excitación del elemento de interés, ya que la expresión:

$$gq \exp(-E_q/kT) Z(X) \quad (8)$$

define la probabilidad que el estado electrónico q del átomo en cuestión sea poblado. De aquí se infiere que la semejanza en las energías de excitación de los elementos seleccionados no garantiza una población relativa constante del estado exci-

tado y por lo tanto, una relación constante de intensidades de las líneas espectrales.

Barnett y col.¹⁰ elaboraron un modelo aplicado a la fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). El par más estable ante las variaciones de la temperatura es por lo tanto, el que según el modelo teórico resulta menos sensible a las variaciones de las condiciones de la descarga.

Relaciones de correlación

En la selección del par de líneas hay que considerar la existencia de fuentes de errores casuales aun en los casos en que se satisfagan rigurosamente los criterios adecuados.

La influencia de fluctuaciones casuales en un grupo de parámetros o procesos que influye en la intensidad de la línea espectral continúa contribuyendo al error de la señal medida.

Con el objetivo de eliminar estas fuentes de error se han desarrollado metodologías basadas en la introducción de correlaciones en la señal analítica teniendo en cuenta la información que se obtiene de parámetros o procesos que afectan su reproducibilidad, tanto en arco y chispa¹²⁻¹⁶ como en ICP.¹⁷

En el arco, dos tipos de pares de fijación han sido propuestos. El primero, para controlar las condiciones de excitación y el segundo, para las condiciones de evaporación.

Si ΔY_1 es el par de fijación indicador de las condiciones de excitación, ΔY_2 el de las condiciones de evaporación y ΔZ la señal analítica, puede asumirse que al variar estas señales en intervalos relativamente estrechos, la correlación entre estas magnitudes es lineal de la forma:

$$\Delta Z = A(\Delta Y_1 - \bar{\Delta Y}_1) + B(\Delta Y_2 - \bar{\Delta Y}_2) \quad (9)$$

aquí $\bar{\Delta Z}$, $\bar{\Delta Y}_1$ y $\bar{\Delta Y}_2$ son los valores promedios de las magnitudes medidas y A y B son los coeficientes de regresión.¹⁵

Este procedimiento reduce los resultados de todas las mediciones de ΔZ con ayuda de la expresión (9) a condiciones experimentales estándar caracterizadas por $\bar{\Delta Y}_1$ y $\bar{\Delta Y}_2$.

Todos los valores de ΔZ son corregidos mediante la expresión:

$$\delta(\Delta Z) = \delta(\Delta Y_1) + B\delta(\Delta Y_2) \quad (10)$$

PARTE EXPERIMENTAL

Para la determinación de 15 elementos, minoritarios y trazas, en minerales de cobre cubanos, estos se agruparon según sus características físico-químicas, seleccionando seis como representativos del resto, en cuanto a la volatilidad de los sulfuros y el potencial de ionización (Tabla I).

TABLA I
Propiedades de los elementos analíticos

| Elemento | Línea analítica (nm) | Potencial de ionización (eV) | Masa atómica relativa | Potencial de excitación (eV) |
|----------|----------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Ag | 338,29 | 7,57 | 107,9 | 3,66 |
| In | 325,61 | 5,79 | 114,8 | 4,10 |
| Ga | 294,36 | 5,99 | 69,7 | 4,29 |
| V | 318,39 | 6,74 | 80,9 | 3,90 |
| Ge | 303,91 | 8,13 | 72,6 | 4,96 |
| Cd | 326,11 | 8,99 | 112,4 | 3,80 |

A su vez, se escogieron para el estudio tres posibles elementos de referencia, teniendo en cuenta las condiciones de

homología y su ausencia en los materiales a utilizar. En la Tabla II se exponen sus propiedades.

TABLA II
Propiedades de los elementos de referencia

| Elemento | Línea de referencia (nm) | Potencial de ionización (eV) | $A_r(X)$ | Potencial de excitación (eV) |
|----------|--------------------------|------------------------------|----------|------------------------------|
| Sc | 335,37 | 6,56 | 44,9 | 4,01 |
| | 326,99 | | | 3,79 |
| | 301,94 | | | 4,13 |
| | 303,99 | | | 8,08 |
| Pd | 302,79 | 8,33 | 106,4 | 5,05 |
| | 325,16 | | | 5,06 |
| | 325,88 | | | 5,05 |
| | 337,304 | | | 64 |
| Sr | 335,13 | 5,69 | 87,6 | 5,54 |

Se preparó un patrón de los elementos de interés en concentración 0,01 % m/m, adicionando Pd, Sc y Sr al 0,1 % m/m en una matriz correspondiente a la composición media de estos minerales [matriz I: (Cu-3,8 %; S-6 %; SiO₂-67,5 %; Fe-9 %; CaO-3 %; MgO-3 %)] y en otra de composición extrema [matriz II: (Cu-1 %; S-5 %; SiO₂-60%; Fe-4 %; CaO-2 %; MgO-2 %)].

Se añadió además como buffer espectral una mezcla de SiO₂ + S (58 % de SiO₂) en una relación de dilución 1:1¹⁸. Finalmente, la muestra se excitó en un arco de corriente directa.

Se utilizó un espectrógrafo PGS-2 con red de difracción de 650c ortes/mm y fuente de excitación modelo UBI-2 (Carl Zeis). Las mediciones fotométricas se realizaron en el fotómetro MD-100 (Carl Zeis).

Se emplearon placas fotográficas marca WU-3 (ORWO) como sistema detector de la radiación, las cuales fueron procesadas con revelador D-19 con 5 min de revelado, fijador F-5 durante 10min y temperatura de revelado (20 ± 2) °C. Todos los reactivos utilizados en el desarrollo de los diferentes experimentos fueron de pureza espectral (Jhonson-Mathey).

Las condiciones experimentales optimizadas según método descrito anteriormente,¹⁸ fueron: intensidad de corriente de 10A; tiempo de exposición de 50s para los elementos más volátiles y hasta 2 min para el resto; distancia entre electrodos de 3 mm y ancho de *slit* de 20 mm.

Se confeccionaron las curvas de evaporación de los elementos de interés y los propuestos como referencia con corrimientos de la placa cada 15 s.

Los parámetros propuestos por Raixbaun,⁴⁻⁷ se obtuvieron de estas curvas en una matriz de grafito y en el mineral. Se calcularon los valores de A de todas las combinaciones posibles.

Se utilizó un programa de cómputo para obtener la función del log I_A/I_R vs. temperatura para cada par de líneas propuesto. Los datos de probabilidad de transición y pesos estadísticos para las líneas espectrales correspondientes, se tomaron de Corliss.¹⁹ Las funciones de partición electrónicas de los elementos fueron calculadas a diferentes temperaturas.

Para la determinación de la concentración electrónica se procedió de la forma siguiente:

La temperatura se determinó por el método del par de líneas,¹ tomando como elemento termométrico el Fe. Para determinar el log n_e, se utilizó también el Fe como elemento manométrico.²⁰

Para obtener los valores del log I del analito y de la referencia, se realizaron ocho réplicas de cada patrón sintético del mineral. Se tomó como criterio para definir la mejor combinación su reproducibilidad y la diferencia entre las medias de la señal analítica en las dos matrices seleccionadas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al investigar el comportamiento de los elementos durante la evaporación (Fig. 1), se observa que para los de volatilidad alta y media (Ge, Cd, In, Ga y Ag) puede utilizarse como elemento de referencia el Sc y Pd, mientras que el Sr pudiera combinarse con V.

La estabilidad de las relaciones de intensidades en el tiempo (Fig 2), presenta diferencias significativas para los pares analíticos estudiados aunque esto no se evidencia por las formas de las curvas de evaporación. Además, para el V el par que presenta la mayor estabilidad no coincide con lo observado en dichas curvas.

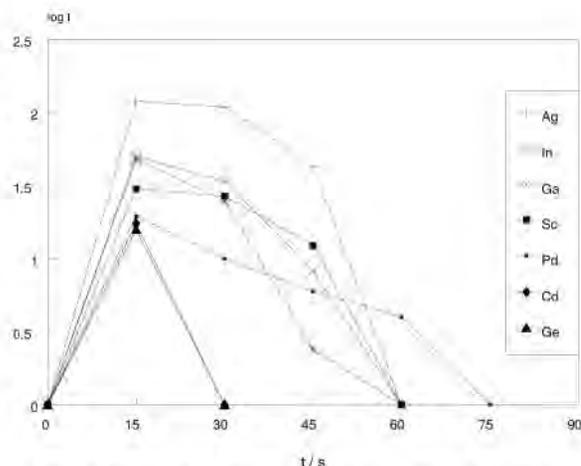


Fig. 1. Curvas de evaporación de los analitos y elementos de referencia en una matriz sintética de un mineral de cobre (matriz 1).

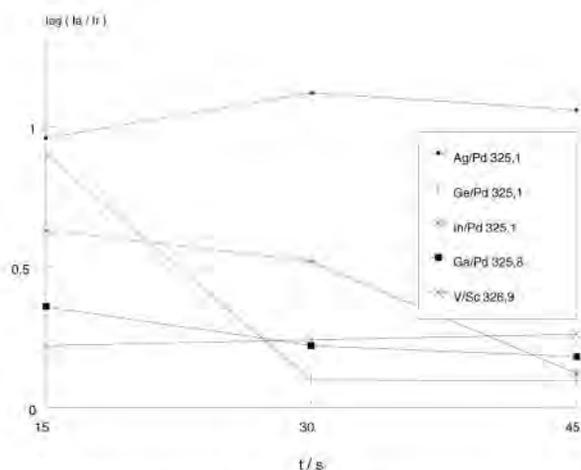


Fig. 2. Gráfica del log de la relación de intensidades de la línea del analito y la referencia (ΔY) vs. tiempo.

Por otra parte, en la mayoría de los casos, los elementos de referencia seleccionados no son los mismos que arrojan la mejor reproducibilidad.

Si se tiene en cuenta la volatilidad de los elementos analíticos en esta matriz y el hecho de que la precisión se evalúa integrando la emisión de la señal en un intervalo de tiempo fijo, relativamente corto, pudiera explicarse esta diferencia por las fluctuaciones de las condiciones de la descarga en el período inicial de evaporación de la muestra. Esto indica que la selección del par no debe realizarse sólo considerando la esfera de los procesos de evaporación.

La limitación o deficiencia señalada debe ser válida para los restantes criterios que se basan en estos mismos procesos.

En la tabla III se reportan los resultados correspondientes a algunas combinaciones, según el criterio de Raixbaun, entre los cuales se encuentran los mejores para cada elemento.

En general, los valores del parámetro A son relativamente altos. Esto puede deberse a la diferencia que se observa en la evaporación de los elementos en ambas matrices.

Para la mezcla de óxidos en polvo de grafito, se observa la clara formación del segundo máximo de evaporación en algunos elementos, debido a la difusión, ya que la mayoría de estos no forman carburos. Este segundo máximo no se observa en las curvas obtenidas para el mineral. Además, los

tiempos de evaporación son menores en general, para la matriz de grafito, ya que los elementos se encuentran formando

óxidos, mientras que en el mineral son sulfuros de temperaturas de ebullición más altas.

TABLA III
Valores de I/A para algunos pares homólogos

| | Pd 302,7 | Sc 326,9 | Sc 335,3 | Pd 325,8 |
|----|----------|----------|----------|----------|
| Ag | 0,028 | 0,270 | 0,406 | 0,110 |
| V | 0,508 | 0,630 | 0,288 | 0,437 |
| In | 0,160 | 0,126 | 0,680 | 0,330 |
| Ga | 0,240 | 0,065 | 0,799 | 0,420 |
| Ge | 0,580 | 0,690 | 0,390 | 0,670 |
| Cd | 0,200 | 0,400 | 0,150 | 0,087 |

En la Tabla IV se muestran los coeficientes que indican las mayores correlaciones entre los diferentes pares analíticos estudiados, para las curvas de evaporación inte-

grales normalizadas. Los elementos Ge y Cd no fueron incluidos dada su alta volatilidad lo cual impedía realizar la correlación.

TABLA IV
Mejores valores de los coeficientes de correlación para las curvas integrales normalizadas de los elementos analíticos y de referencia

| | r | | | |
|----|----------|----------|----------|----------|
| | Pd 302,7 | Sc 326,9 | Sc 335,3 | Pd 325,8 |
| Ag | 0,999 8 | 0,999 9 | 0,998 1 | 0,999 9 |
| V | 0,999 5 | 0,998 8 | 0,999 6 | 0,998 7 |
| In | 0,997 3 | 0,999 1 | 0,993 6 | 0,999 1 |
| Ga | 0,995 4 | 0,998 0 | 0,990 9 | 0,998 0 |

Según este criterio los mejores concuerdan, en general, con los obtenidos mediante las curvas de evaporación, lo cual es lógico si se tiene en cuenta que este es un método basado en dichas curvas y que además permite llegar a conclusiones con mayor objetividad.

Como se observa, no hay diferencias sensibles entre los coeficientes de correlación para los pares analíticos reportados, por lo que no se puede escoger el mejor con este único parámetro.

Si bien la semejanza en la forma de las curvas de evaporación no es un criterio en el sentido estricto, la selección de los mejores pares, a través de su comparación, se acercó mucho a las combinaciones de mejores resultados. Por lo que, la información que de estas se obtiene puede ser valiosa en la búsqueda de condiciones óptimas para el análisis.

Como resultado de los experimentos que se basan en los procesos de evaporación, se aprecia que los mejores elementos de referencia coinciden de forma general, excepto para el caso del tiempo de retardo, ya que en este se toma en cuenta la diferencia de evaporación en una matriz de grafito y en el mineral.

A su vez, los pares seleccionados no son siempre los más reproducibles y los que menos diferencia presentan entre las medias de las señales correspondientes a las matrices estudiadas. Esto que se observa está fundamentalmente asociado a la influencia que esta provoca sobre los procesos de evaporación, no es posible independizar esta acción de la excitación que se desarrolla en el plasma y que en última instancia, está determinada por la composición de la nube de la descarga.

Al analizar los resultados obtenidos con los criterios que toman en cuenta fundamentalmente las condiciones de excitación, se observó que los pares seleccionados a la luz de dichas reglas no arrojaron la mejor reproducibilidad.

En la figura 3 se muestra la estabilidad de la relación de intensidades con la temperatura para las mejores combinaciones de cada elemento.

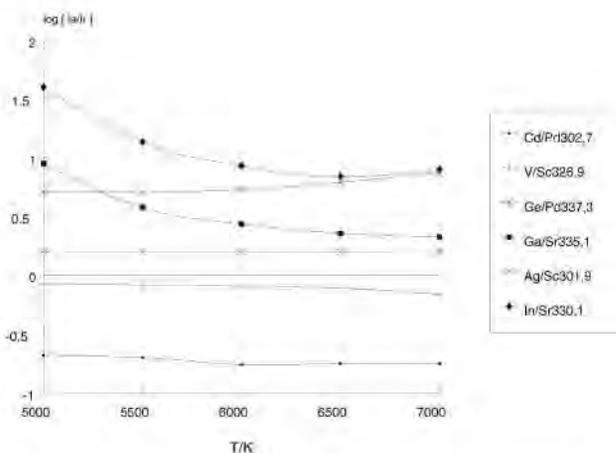


Fig. 3. Gráfica del log de la relación de intensidades de la línea del analito y de la referencia (ΔY) vs. temperatura.

Cuando el elemento de referencia tiene una configuración electrónica más similar al analito existe una mayor estabilidad. Por ejemplo: el In / Sr, V / Sc, Cd / Pd.

Los mejores resultados en relación con las temperaturas óptimas, se exponen en la Tabla V.

Se obtienen temperaturas óptimas más cercanas para los elementos con potenciales de ionización similares.

TABLA V
Relación entre las temperaturas óptimas correspondientes a los elementos analíticos y los de referencia

| | $(T_{\text{ópt.}})_A / (T_{\text{ópt.}})_R$ | | | | | |
|----------|---|------|------|------|------|------|
| | Ag | V | In | Ga | Ge | Cd |
| Pd 325,8 | 0,89 | 0,81 | 0,71 | 0,73 | 0,98 | 1,04 |
| Pd 302,7 | 0,89 | 0,80 | 0,71 | 0,73 | 0,98 | 1,04 |
| Pd 325,1 | 0,89 | 0,81 | 0,71 | 0,73 | 0,98 | 1,04 |
| Sc 303,9 | 1,02 | 0,92 | 0,81 | 0,84 | 1,12 | 1,19 |
| Sc 326,9 | 1,13 | 1,03 | 0,90 | 0,94 | 1,25 | 1,33 |
| Sc 335,3 | 1,13 | 1,02 | 0,90 | 0,93 | 1,24 | 1,32 |
| Sr 330,1 | 1,22 | 1,11 | 0,97 | 1,01 | 1,34 | 1,43 |
| Sr 335,1 | 1,22 | 1,11 | 0,97 | 1,01 | 1,34 | 1,43 |

Si bien estos dos criterios sólo consideran el papel de los parámetros relacionados con las condiciones de excitación, los pares seleccionados en ambos casos no coinciden debido a que en la temperatura óptima no se considera la dependencia entre la señal y la variación de esta con la función de partición.

La correlación entre los valores del log I del analito y la referencia (diagramas de dispersión) se ilustra en la Tabla VI para algunas de las combinaciones estudiadas. Según estos diagramas los pares analíticos que dan valores de r mayores concuerdan en general, con aquellos que presentan buena reproducibilidad en ambas matrices y donde no se observan

diferencias significativas entre las medias de las señales correspondientes.

Finalmente, el análisis de los resultados hasta aquí presentados, permite concluir que los diagramas de dispersión brindan la mayor información acerca de la selección del estándar interno y la línea de referencia. No obstante, no en todos los casos se garantiza la independencia de la señal con la composición de la matriz por lo que se hace necesario completar las conclusiones que se desprenden de la utilización de este criterio, con estudios posteriores del efecto de matriz y su corrección en las condiciones particulares del análisis.

TABLA VI
Coefficientes de correlación entre los valores del log I para los elementos analíticos y de referencia

| | r | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|
| | Ag | V | In | Ga | Ge | Cd |
| Pd 302,7 | 0,26 | 0,90 | 0,87 | 0,87 | 0,62 | 0,63 |
| Pd 325,1 | 0,41 | 0,92 | 0,86 | 0,88 | 0,64 | 0,60 |
| Sc 303,9 | 0,28 | 0,32 | 0,52 | 0,51 | 0,67 | 0,15 |
| Sc 326,9 | 0,23 | 0,73 | 0,65 | 0,63 | 0,05 | 0,53 |
| Sc 335,3 | 0,36 | 0,42 | 0,60 | 0,62 | 0,62 | 0,27 |
| Sc 301,9 | 0,65 | 0,61 | 0,62 | 0,61 | 0,48 | 0,24 |
| Sr 335,1 | 0,09 | 0,52 | 0,51 | 0,46 | 0,39 | 0,64 |

Por otra parte, se observa (Tabla VII) que los mejores pares presentan DTR relativamente altas si se tiene en cuenta que el error asociado al registro fotográfico es de ~5%.

Aún con el mejor criterio, no es posible reducir el error, ya que se mantienen presentes los efectos que provocan las fluctuaciones de las condiciones de excitación y de evaporación inherentes al régimen de trabajo de la fuente luminosa en la medición de la señal analítica.

Con el objetivo de demostrar lo antes expuesto, se investigó la posibilidad de disminuir dichos errores utilizando las relaciones de correlación, tomando como pares de fijación de las condiciones de excitación aquellos elementos comunes al par analítico.

En la Tabla VIII se muestran los coeficientes de correlación y regresión (r_{xz} , R_{xz}) obtenidos para la relación entre el par analítico y el de fijación correspondiente a las condiciones de excitación (Z y X), además se reportan las desviaciones típicas relativas de los pares analíticos antes y después de la corrección.

Puede observarse que con la corrección empleada en cuatro de los seis elementos estudiados se reduce de forma sensible la desviación estándar relativa, lo que refleja la influencia del efecto corregido.

Para el Ge y el Cd esta no fue tan efectiva lo que pudo estar relacionado con un segundo factor de corrección (no considerado en el experimento) que sea indicador de las fluctuaciones en las condiciones de evaporación.

TABLA VII
Desviación típica relativa de los mejores pares analíticos determinadas en las dos matrices

| Elemento | Línea de referencia | DTR | |
|----------|---------------------|--------|----|
| | | Matriz | |
| | | 12 | |
| Ge | Sc 303,99 | 17 | 13 |
| | Pd 325,88 | 19 | 14 |
| | Pd 337,301 | 6 | 14 |
| Cd | Sc 335,37 | 16 | 12 |
| | Pd 302,79 | 16 | 14 |
| | Pd 325,88 | 6 | 11 |
| | Pd 337,306 | | 16 |
| Ga | Sc 303,99 | 10 | 11 |
| | Pd 302,79* | 16 | 14 |
| | Pd 325,16 | 16 | 12 |
| V | Sc 303,99 | 7 | 11 |
| | Pd 325,16 | 101 | 4 |
| | Sr 335,13 | 14 | 5 |
| Ag | Sc 301,94 | 14 | 16 |
| | Pd 302,79 | 18 | 15 |
| In | Sc 303,99 | 15 | 14 |
| | Pd 302,79 | 23 | 18 |
| | Pd 325,88 | 21 | 16 |

* Las medias de las señales analíticas arrojan diferencias significativas para un 95 % de confianza.

CONCLUSIONES

De los criterios comparados, los diagramas de dispersión son los que permiten la selección del estándar interno y la línea de referencia con los cuales se obtiene la mejor reproducibilidad y exactitud. No obstante, una corrección más com-

pleta del efecto matriz puede lograrse con una posterior investigación, en las condiciones particulares del análisis.

Por otra parte, mediante las curvas de evaporación se puede establecer cuáles elementos evaluar como referencia, lo que posteriormente puede llevarse a cabo a través de los diagramas de dispersión.

Por último, para disminuir el error en las determinaciones es necesario llevar a cabo la corrección de la señal analítica por medio de señales auxiliares (pares de fijación de las condiciones de excitación y evaporación) los que involucran elementos comunes al par analítico.

BIBLIOGRAFIA

- Guerlach W und Schweitzer E. Diechemische Emissionspektalanalyse, Vol. 1, Leopold Voss, Leipzig, 1930.
- Boumans P.W.J.M. Theory of Spectrochemical Excitation, Hilger and Watts Ltd., Londres, 1966.
- Ahrens L.M. and Taylor S.R. Spectrochemical Analysis, 2nd Edition, Addison-Wesley, New York, 1961.
- Morgulis T.E., Kuznetsova A.I. i Raixbaun Ia.D. *Zh.P .C ., T XXXIV*, 4, 598, 1981.
- Raixbaun Ia.D. i Popialkouskaia L.K. *Zh.P .C .*, 23, 1982.
- Raixbaun Ia.D. *Zh.P .C ., TX XX*, 3, 389, 1979.
- Kuznetsova A.I. and Morgulis E.T. *Journal of Anal. Atomic Spectrometry*, 3, 973, 1988.
- Matherny M. *Chemia Analityczna*, 28, 497, 1983.
- Torok T., Mika J. and Gegus E. Emission Spectrochemical Analysis, Adam Hilger Ltd., Bristol, 1980.
- Barnett W.B., Fassel V.A. and Kniseley R.N. *Spectrochimica Acta*, 29B, 643, 1968.
- Oberauskas J, Serapinas P., Solkauskas J. and Svedas V. *Spectrochimica Acta*, 36B, 799, 1981.
- Zhigilinski A.G., Kalmakov A.A. i Tsarev V.I. *Zhurn. Prikl. Cpekr.*, 23, 209, 1975.
- Zhigilinski A.G., Kalmakov A.A. i Tsarev V.I. *Zhurn. Prikl. Cpekr.*, 27, 13, 1977.
- Egopov V.N. y Ctarsev V.V. *Zhurn. Prikl. Cpekr.*, 34, 10, 1981.
- Zhigilinski A.G., Kalmakov A.A., Bodin N.S. i Tsaryev V.I. *Spectrochimica Acta*, 37B, 1029, 1982.
- Catasús M. i Petrov A.A. *Zhurn. Prikl. Cpekr.*, 45, 893, 1986.
- Ramsey M. and Thompson M. *Analyst*, 110, 519, 1985.
- Villanueva M. y Catasús M. En publicación. *Revista Cubana de Física*, 1995.
- Corliss CH. and Bozman W.R. Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements, NBS monograph 53, Washington, 1962.
- González J. y Berty F. *Rev. Cub. de Física*, 2, 97, 1982.

TABLA VIII
Corrección del error en la señal analítica por medio de un par de fijación de las condiciones de excitación

| ZX | rxz | Rxz | DTR | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------|----|----|
| | | | 12 | | |
| <u>Ag 338,29</u> <u>Sc 303,99</u> | <u>Sc 303,99</u> <u>Sc 335,37</u> | -0,87 | -1,56 | 10 | 6 |
| <u>In 325,61</u> <u>Sc 303,99</u> | <u>Sc 326,99</u> <u>Sc 303,99</u> | 0,93 | 0,65 | 14 | 5 |
| <u>Ga 294,36</u> <u>Sc 303,99</u> | <u>Sc 326,99</u> <u>Sc 303,99</u> | 0,86 | 0,66 | 11 | 5 |
| <u>Ge 303,91</u> <u>Sc 303,99</u> | <u>Sc 303,99</u> <u>Sc 335,37</u> | -0,85 | -1,33 | 13 | 11 |
| <u>V 318,39</u> <u>Sc 303,99</u> | <u>Sc 326,99</u> <u>Sc 303,99</u> | 0,93 | 0,67 | 11 | 5 |
| <u>Cd 326,11</u> <u>Sc 303,99</u> | <u>Sc 326,99</u> <u>Sc 303,99</u> | 0,83 | 0,75 | 18 | 11 |