

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA
INFORME PRESENTADO A LA PROF. ANGELA SIFONTE

FOTOMETRÍA DE LLAMA

INFORME N° 5.

PRESENTADO POR LOS Brs.:

WILLIAM CHEN CHEN C.I.: 16.113.714

YUSMARY DE ABREU C.I.: 15.914.973

CARACAS, 18 ENERO DE 2005.

RESUMEN

La fotometría de llama es un método espectroscópico de emisión en el cual una llama es utilizada como fuente de excitación y un fotodetector electrónico es usado como mecanismo. El calor de la llama suministra la energía necesaria para llevar los electrones de valencia del átomo libre desde el estado fundamental hasta estados excitados y la intensidad de la radiación emitida por estos átomos al regresar a su estado fundamental, es la base de las determinaciones analíticas de la fotometría de llama. Su aplicación está severamente limitada comparada con otros métodos de espectroscopia de emisión, debido a que la energía de la llama es suficiente para excitar varios elementos, dependiendo el número del tipo de llama utilizada.

Esta técnica es aplicable a cualquier análisis elemental, pero presenta particular importancia en el análisis de los elementos de las dos primeras columnas del sistema periódico tales como sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, estroncio y bario, cuya determinación es importante en medicina y botánica. También tienen cierta aplicación en algunos elementos de transición tales como cobre y hierro.

Durante el desarrollo de esta práctica se tuvo como objetivo general la determinación de la capacidad de intercambio de una resina iónica mediante el método de fotometría de llama. Esto se logró usando como herramienta este procedimiento espectroscópico de emisión que consiste básicamente en medir la intensidad de la radiación emitida por los electrones de valencia de los átomos libres (de la muestra a analizar) al volver desde un estado excitado, el cual se llega gracias a la energía proporcionada por una llama, hasta su estado fundamental de energía.

En la práctica, se realizó el intercambio iónico con una resina catiónica y una solución de NaCl (2,5% M/M), regenerando luego la resina con HCl (15% M/M), recolectando el producto de este último intercambio para su posterior análisis. Paralelamente se preparó, a partir de una solución madre de 20 ppm, y se midió la emisividad de 5 soluciones de concentración conocida (1 ppm, 2 ppm, 3 ppm, 4 ppm, 6 ppm), esto con la ayuda del fotómetro de llama, el cual funciona básicamente dejando pasar una mezcla de aire (oxidante) y propano (combustible) con el fin de producir una llama estable, encargada de excitar los electrones de los átomos libres de Na^+ provenientes de la muestra atomizada. Antes y después de medir las emisividades de dichas soluciones, se calibró el fotómetro en cero, poniendo como muestra agua destilada. Por último se midió la emisividad de la solución producto del segundo intercambio iónico, diluyendo previamente para lograr que su emisividad entrara en el rango establecido por las soluciones patrones antes mencionados.

Con los datos de Emisividad vs. Concentración recolectados durante la práctica, se construyó una curva de calibración, la cual, según de Lambert – Beer, es lineal para soluciones diluidas. Entonces, se determinó la concentración de la solución proveniente del intercambio con ayuda de la curva de calibración antes mencionada y haciendo uso de la ecuación correspondiente, se halló la capacidad de intercambio de la resina en meq/ml.

Todo este procedimiento permitió adquirir destrezas en el empleo de un método de medida de emisividad, así como el de familiarizarse con los equipos utilizados para tal fin. El método de fotometría de llama es confiable y práctico en la determinación de la concentración de una muestra, de igual manera su realización es rápida y permite obtener buenos resultados.

OBJETIVOS

1. Objetivo General:

- Determinar la capacidad de intercambio de resina una catiónica en eqNa/L resina.

2. Objetivos Específicos:

- Aplicar el método espectroscópico de fotometría de llama.
- Construir la curva de calibración en función de los datos de emisividad para los diferentes patrones.
- Determinar la concentración de iones sodio de la solución diluída proveniente del intercambio iónico.
- Preparar soluciones patrones de diferentes concentraciones a partir de una solución madre.

MARCO TEÓRICO

La fotometría de llama es una técnica basada en la determinación del calor producido al introducir un metal en la llama. La longitud de onda del color nos indica de qué elemento se trata y su intensidad nos permite calcular la cantidad del mismo.

Las llamas con coloraciones características que producen los compuestos de sodio (amarillo), estroncio (rojo), bario (verde) y otros, constituyen ensayos cualitativos corrientes de estos elementos. El mecanismo de la excitación y emisión espectral es el fundamento de la fotometría de llama. La correlación entre la energía radiante emitida por un elemento y su concentración es la base del análisis.

La disolución de la muestra se atomiza, en condiciones cuidadosamente controladas, en la llama, que, a su vez, está regulada a su vez por control de la presión y del flujo de los gases. Con frecuencia, el atomizador y el quemador constituyen una unidad compacta; se utilizan llamas de oxihidrógeno y oxiacetileno. La intensidad de la emisión está influenciada por diversos factores de la disolución como viscosidad, tensión superficial, tamaño de las gotas de la muestra, presencia de disolventes orgánicos, etc.

La luz procedente de la llama se recoge en la rendija de entrada de un colador, cuya escala de longitudes de onda en disposición de aislar la línea de emisión del elemento en ensayo. (también puede utilizarse fotómetros de filtro).

Los filtros, sirven para hacer que sólo pasen algunas longitudes de onda, además de ser de un material de color, porque se recordará que los colores, no son más que longitudes de onda específicos. Estos

filtros de material colorido, se ocupan como filtro por sus mismas propiedades selectivas.

Esta técnica es aplicable a cualquier análisis elemental, pero presenta particular importancia en el análisis de los elementos de las dos primeras columnas del sistema periódico tales como sodio, potasio, litio, calcio, magnesio, estroncio y bario, cuya determinación es importante en medicina, agricultura y botánica. También tienen cierta aplicación en algunos elementos de transición tales como cobre, hierro y manganeso. Se pone de manifiesto que cuando un electrón pasa de un estado excitado a otro de menor energía (incluido el estado fundamental), emite un fotón de energía. Al colocar los átomos en una llama se excitan, en dicho estado los átomos son inestables y pasan rápidamente a un estado de menor energía, emitiendo un fotón de luz. La medida de esta radiación emitida es la base de la fotometría de llama.

La transición electrónica desde un nivel energético inferior a otro más elevado implica una variación de energía definida por:

$$E_2 - E_1.$$

Donde:

E_2 : Energía del nivel superior.

E_1 : Energía del nivel inferior.

La radiación emitida cuando el electrón vuelve al nivel inferior de energía viene dada por la ecuación:

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu.$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{(E_2 - E_1)/h} \quad \text{obteniéndose que :} \quad \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c \cdot h}{E_2 - E_1}$$

Donde:

h : Constante de Planck.

ν : Frecuencia de la luz emitida.

c : Velocidad de la luz.

λ : Longitud de onda.

Con la longitud de onda se obtiene la diferencia de energía entre los niveles de energía de transición, como los niveles de energía son característicos de cada elemento, de esta forma la longitud de onda de la radiación emitida dependerá del elemento excitado. La intensidad de la radiación emitida por un cuerpo excitado es proporcional a su concentración. Es posible entonces, mediante la utilización de un fotómetro de llama y la medición de la energía emitida por un cuerpo succionado de una muestra de concentración conocida, establecer curvas de concentración en función de la energía emitida por un cuerpo dentro de un fotómetro, y determinar la concentración desconocida de una muestra x , del mismo elemento analizado previamente.

El equipo utilizado en esta técnica está formado básicamente por: una fuente, un monocromador, sistema de rendijas y detector, se incluye también un quemador (para excitar térmicamente la muestra).

a) Quemador: componente fundamental. Su objetivo es introducir la muestra en la llama, atomizarla y excitar los átomos para inducir una emisión de energía radiante

b) Espejos: la radiación emitida por la llama se extiende en todas las direcciones del espacio, perdiéndose la mayor parte de ella y disminuyendo la intensidad de la señal, para aumentar la cantidad de radiación que incide sobre el detector se coloca un espejo detrás del

quemador, para reflejar la radiación que de otra forma se hubiese perdido. Tanto la radiación reflejada como la que procede directamente de la llama, se focalizan mediante un espejo cóncavo sobre la entrada del monocromador. Con objeto de conseguir la mayor precisión posible se coloca el espejo de forma que su centro de curvatura esté en la dirección de la parte más constante de la llama.

c) Rendijas: los mejores equipos poseen dos rendijas de entrada y salida, colocadas antes y después del monocromador. La rendija de entrada elimina la radiación extraña, dejando pasar la radiación que procede de la llama y la reflejada en el espejo.

d) Monocromador: pieza más cara del equipo, posee redes de difracción, el monocromador más utilizado es el prisma. El vidrio dispersa la luz mejor que la mayor parte de los materiales transparentes, pero presentan el inconveniente de no ser transparentes en casi todo el rango de la radiación ultravioleta, por tal razón, se usan más los prismas de cuarzo que poseen un mayor rango de transparencia.

e) Filtros: existen algunos elementos cuyo espectro de emisión consta de muy pocas líneas, en estos casos el monocromador, puede ser utilizado por un filtro óptico, con el cual es más ancho el rango de longitud de onda y el error es menor

f) Detectores: su función es la de medir la intensidad de la radiación que incide sobre él. Los más frecuentes son los fotomultiplicadores que producen una señal eléctrica cuando la radiación incide sobre ellos.

DATOS EXPERIMENTALES

A continuación se presentan los datos recopilados durante el desarrollo de la práctica:

Tabla N°1. Volumen de la resina empleada en la experiencia.

Volumen de resina, ($V_R \pm 0,1$) mL	9,1
---	-----

Tabla N°2. Datos de concentración y emisividad de los patrones experimentales.

Patrón	Concentración, ($C_{Na} \pm 0,08$) ppm	Emisividad, ($\epsilon \pm 0,1$)
1	1	10,1
2	2	21,1
3	3	30,5
4	4	37,2
5	6	55,5

Tabla N°3. Emisividad de la muestra.

Muestra	Emisividad, ($\epsilon_{SOL} \pm 0,1$)
Solución de sodio	29,9

Tabla N°. Volumen de solución de NaCl de 20 ppm necesario para la preparación de los patrones.

Patrón	Volumen de solución de NaCl de 20 ppm (mL)
1	5
2	10
3	15
4	20
5	30

RESULTADOS

Tabla N°5. Datos de la curva de calibración

Ecuación	Coeficiente de determinación (R^2)
$\varepsilon_{\text{sol}} = 8,8865 \times C_{\text{Na}}^{+1} + 2,4432$	0,9958

Tabla N°6. Concentración de sodio en la solución

Emisividad, ($\varepsilon \pm 0,1$)	Concentración, C_{Na} (ppm)
29,9	$3,1 \pm 0,2$

Tabla N°7. Capacidad de intercambio de la resina

Capacidad de intercambio, Cap	$0,37 \pm 0,01$
-------------------------------	-----------------

Tabla N°8. Promedios de las concentraciones y emisividades experimentales.

Concentración Promedio, $\overline{C}_{\text{Na}}$ (ppm)	Promedio Emisividad, $\overline{\varepsilon}$
3,2	30,8

Tabla N° 9. Datos de concentración y emisividad de los patrones determinados a través de la curva de calibración.

Patrón	Concentración, ($C_{\text{Na}} \pm 0,08$) ppm	Emisividad, ($\varepsilon \pm 0,1$)
1	1	11,3
2	2	20,2
3	3	29,1
4	4	37,9
5	6	55,8

DISCUSION DE RESULTADOS

Al realizar la curva de calibración para los valores de emisividad con respecto a los de concentración de los patrones (tabla N° 5), se puede apreciar que varía linealmente en función de la concentración de iones de sodio presentes, tal como se esperaba. Aún cuando la tendencia no es exactamente una recta (ya que el valor de R^2 es 0,9958) si se aproxima bastante a dicha forma y las desviaciones de la linealidad se pueden deber a errores en la preparación de las soluciones patrón puesto que para el volumen correspondiente a 20 ml se utilizó pipetas de 15 mL y 5 mL y para el de 30 mL se utilizó una de 20 mL y otra de 10 mL, lo cual influyó en los valores obtenidos de emisividad y por ende no se obtuvo perfectamente una recta.

Por otra parte, un factor muy importante que genera error en los resultados finales es la calibración y lectura del fotómetro. Este equipo posee una gran sensibilidad, lo que permite la presencia de fluctuaciones al momento de calibrar y medir la emisividad de las muestras. En base a esto, se puede señalar que cada una de las emisividades leídas, no corresponden exactamente al valor real para cada concentración. Adicionalmente, se puede mencionar que entre cada medición se requería verificar la calibración del equipo en cero, lo cual evitaba la propagación de errores por una mala calibración del equipo.

En cuanto a la determinación de la concentración de iones Na^+ en la solución diluida proveniente de la columna de intercambio, se tomo una muestra de 250 mL de la solución, pero el valor obtenido de emisividad no estaba en el rango establecido por las soluciones patrón,

esto es debido a su alta concentración de iones sodio, por lo cual se procedió a tomar otra muestra pero esta vez de 5 mL para luego diluirlo en un balón aforado de 500 mL, obteniéndose un valor en dicho rango el cual correspondió a 29.9 con una concentración de 3,1ppm de iones de sodio. Su valor (comparado con los datos experimentales de los pares emisividad-concentración) es lógico pues la emisividad se corresponde con un valor de concentración que está entre los rangos experimentales, una vez mas se corrobora el ajuste lineal adecuado.

En cuanto a la resina, no se dispone de datos comerciales que indiquen su capacidad de intercambio y que permitan compararlos con el experimental, sin embargo, puede decirse que tiene una capacidad baja de intercambio pues el valor es de 0.37 eq/L y los valores típicos para resina mojada están entre 0.6 y 2.3 eq/L.

CONCLUSIONES

Luego de analizar los resultados, se puede concluir lo siguiente:

- La Fotometría de llama nos permite obtener la concentración de un compuesto de acuerdo a su emisividad.
- La emisividad de una muestra es proporcional a la concentración, dicha relación cumple con el comportamiento de una línea recta que pasa por el origen, para concentraciones relativamente bajas.
- Los resultados obtenidos presentaron errores determinados de tipo instrumental y personales.
- Las principales ventajas analíticas de la fotometría de llama son su simplicidad y rapidez.
- La resina catiónica estudiada se puede clasificar como baja, según su capacidad de intercambio.
- Una vez que se realiza una medición de emisividad en el fotómetro de llama, debe calibrarse nuevamente el cero introduciendo una muestra de agua destilada al equipo, pues si no se hace, y se quiere hacer otra medición, esta última se verá afectada por la concentración de la solución medida anteriormente.
- Debido a que el efecto de la llama en la fotometría es esencial, debe tenerse especial precaución a la hora de estabilizarla pues dependiendo de la zona en que se produzca la excitación del átomo en cuestión, los resultados de emisividad serán acertados o no.

CÁLCULOS PREVIOS

1. Determinación de los volúmenes de la solución de NaCl de 20 ppm necesario para la preparación de los patrones.

$$C_{CONC} \times V_{CONC} = C_{DILUI} \times V_{DILUI}$$

Donde:

C_{CONC} : Concentración de la solución madre.

V_{CONC} : Volumen de la solución madre.

C_{DILUI} : Concentración de la solución diluida.

V_{DILUI} : Volumen de la solución diluida.

- ✓ Volumen de solución madre necesario para la preparación de 100 mL de un patrón de 1ppm.

$$V_{CONC} = \frac{C_{DILUI} \times V_{DILUI}}{C_{CONC}} = \frac{1ppm \times 100mL}{20ppm} = 5mL$$

- ✓ Volumen de solución madre necesario para la preparación de 100 mL de un patrón de 2ppm.

$$V_{CONC} = \frac{C_{DILUI} \times V_{DILUI}}{C_{CONC}} = \frac{2ppm \times 100mL}{20ppm} = 10mL$$

- ✓ Volumen de solución madre necesario para la preparación de 100 mL de un patrón de 3ppm.

$$V_{CONC} = \frac{C_{DILUI} \times V_{DILUI}}{C_{CONC}} = \frac{3ppm \times 100mL}{20ppm} = 15mL$$

- ✓ Volumen de solución madre necesario para la preparación de 100 mL de un patrón de 4ppm.

$$V_{CONC} = \frac{C_{DILUI} \times V_{DILUI}}{C_{CONC}} = \frac{4ppm \times 100mL}{20ppm} = 20mL$$

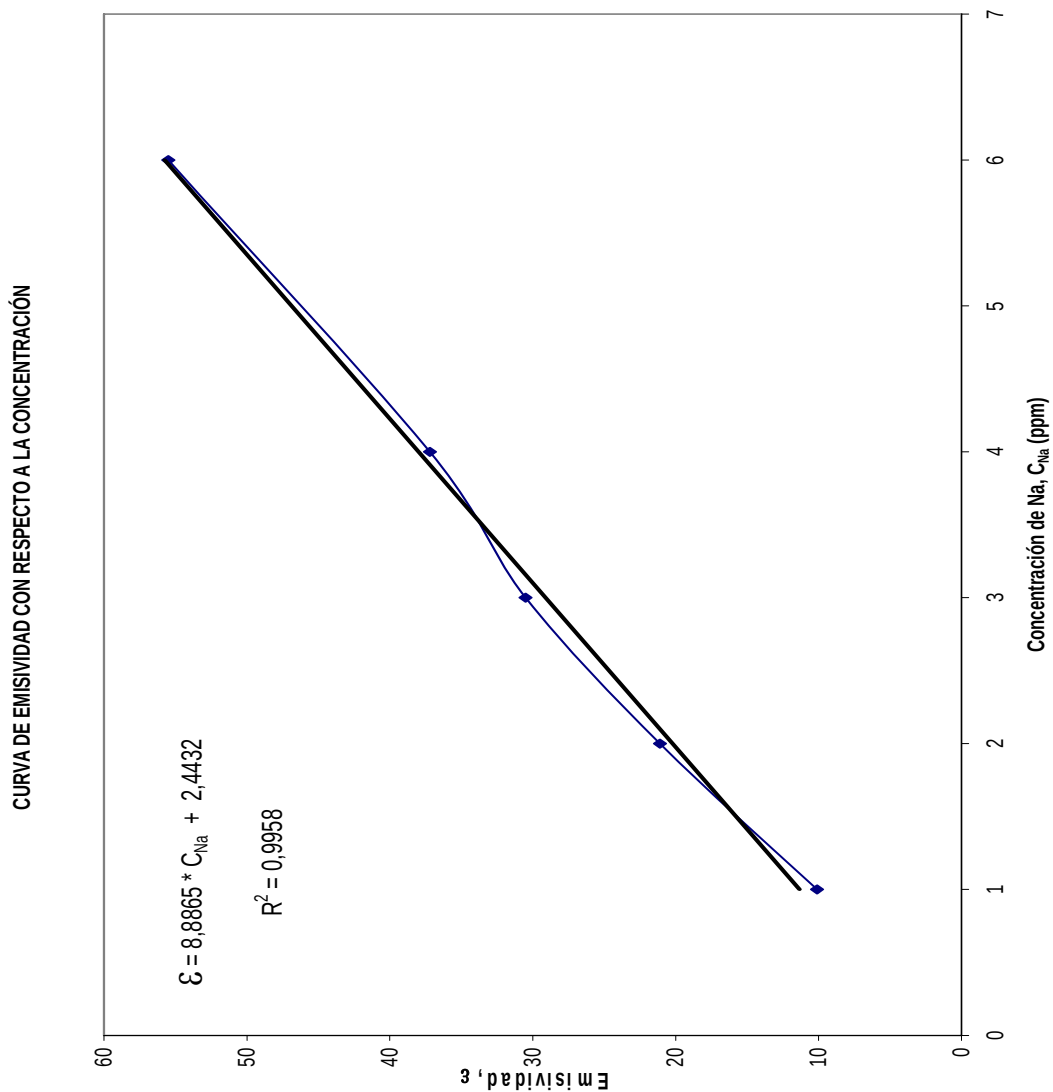
- ✓ Volumen de solución madre necesario para la preparación de 100 mL de un patrón de 6ppm.

$$V_{CONC} = \frac{C_{DILUI} \times V_{DILUI}}{C_{CONC}} = \frac{6ppm \times 100mL}{20ppm} = 30mL$$

CÁLCULOS TIPOS

1. Determinación de la curva de calibración en función de la concentración y de la emisividad.

Los datos porcentuales de emisividad obtenidos en el laboratorio (para cinco patrones de cloruro de sodio de diferentes concentraciones) se les realizaron un ajuste lineal (tomando en cuenta que la emisividad es proporcional a la concentración) empleando los valores de la tabla N° 2:



2. Determinación de la concentración de iones Na^{+1} de la solución diluida proveniente de la columna de intercambio.

Introduciendo el valor de emisividad, ε_{SOL} , determinado experimentalmente para la solución analito, en la ecuación de la recta del ajuste lineal obtenido que se presenta en la Tabla N° 5, se obtiene el valor de concentración, $C_{\text{Na}^{+1}}$, correspondiente a dicha solución en partes por millón.

$$\varepsilon_{\text{SOL}} = 8,8865 * C_{\text{Na}^{+1}} + 2,4432$$

Donde:

ε_{SOL} : Emisividad de la solución diluida de sodio.

$C_{\text{Na}^{+1}}$: Concentración del ión sodio (ppm).

$$C_{\text{Na}^{+1}} = \frac{\varepsilon_{\text{SOL}} - 2,4432}{8,8865} = \frac{29,9 - 2,4432}{8,8865} = 3,1 \text{ ppm}$$

Incertidumbre de la concentración de sodio o su error:

$$E_{y/x} = \sqrt{\sum \frac{(\varepsilon_i - \hat{\varepsilon}_i)^2}{n - 2}}$$

Donde:

$E_{y/x}$: Dato estadístico.

ε_i : Valor de emisividad obtenida experimentalmente.

$\hat{\varepsilon}_i$: Valor de emisividad obtenido a partir del ajuste lineal.

i: Cada uno de los patrones.

n: Número de patrones.

$$E_{y/x} = \sqrt{\frac{(10,1 - 11,3)^2 + (21,1 - 20,2)^2 + (30,5 - 29,1)^2 + (37,2 - 37,9)^2 + (55,5 - 55,8)^2}{5 - 2}}$$

$$E_{y/x} = 1,3$$

$$E_{C_{Na^{+1}}} = \frac{\varepsilon_{y/x}}{b} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(\varepsilon_o - \bar{\varepsilon})^2}{b^2 \sum (C_{Na^{+1}} - \bar{C}_{Na})^2}}$$

Donde:

$E_{C_{Na^{+1}}}$: Incertidumbre de la concentración de iones Na^{+} de la solución diluida.

b : Pendiente de la recta de regresión

n : Número de puntos con los cuales se construye la recta

ε_o : Valor experimental de emisividad de la solución diluida.

$\bar{\varepsilon}$: Promedio de los valores de emisividad experimental.

$C_{Na^{+1}}$: Concentraciones de las soluciones patrones (ppm).

$\bar{C}_{Na}$: Promedio de las concentraciones de los patrones (ppm).

$$\bar{\varepsilon} = \frac{10,1 + 21,1 + 30,5 + 37,2 + 55,5}{5} = 30,8$$

$$\bar{C}_{Na} = \frac{1ppm + 2ppm + 3ppm + 4ppm + 6ppm}{5} = 3,2ppm$$

$$E_{C_{Na^{+1}}} = \frac{1,3}{8,8855} \times \sqrt{1 + \frac{1}{5} + \frac{(29,9 - 30,8)^2}{8,8855^2 \times [(1 - 3,2)^2 + (2 - 3,2)^2 + (3 - 3,2)^2 + (4 - 3,2)^2 + (6 - 3,2)^2]}}$$

$$E_{C_{Na^{+1}}} = 0,16$$

Por lo tanto la concentración de la solución diluida es:

$$C_{Na^{+1}} = (3,1 \pm 0,2) \text{ ppm}$$

3. Determinación de la capacidad de intercambio de la resina catiónica:

$$Cap = \frac{C_{Na^{+1}} * fd * V_{sol}}{P_{EQUI} * V_{resina}} = \frac{C_{Na^{+1}} * (V_{DILUIDO} / V_{MUESTRA}) * V_{sol}}{P_{EQUI} * V_{resina}}$$

Donde:

Cap : Capacidad de intercambio de la resina catiónica (eq/L).

fd : Factor de dilución.

V_{sol} : Volumen de solución (L).

P_{EQUI} : Peso equivalente del sodio (mg/meq).

V_{resina} : Volumen de la resina empleada (mL).

$$Cap = \frac{(3,1 \pm 0,2)_{ppm} * \left(\frac{(500 \pm 0,08) mL}{(5 \pm 0,01) mL} \right) * \frac{(250 \pm 0,03) mL}{1000}}{23mg / meq * (9,1 \pm 0,1) mL}$$

Incertidumbre de la capacidad de intercambio o su error:

$$E_{CAP} = CAP \times \sqrt{\left(\frac{E_C}{C_{Na^{+1}}} \right)^2 + \left(\frac{E_{V_{sol}}}{V_{sol}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{resina}}}{V_{resina}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{DILUIDO}}}{V_{DILUIDO}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon_{V_{MUESTRA}}}{V_{MUESTRA}} \right)^2}$$

$$E_{CAP} = 0,37 \frac{eq}{L} \times \sqrt{\left(\frac{0,2ppm}{3,1ppm} \right)^2 + \left(\frac{0,03mL}{250mL} \right)^2 + \left(\frac{0,1mL}{9,1mL} \right)^2 + \left(\frac{0,08mL}{500mL} \right)^2 + \left(\frac{0,01mL}{5mL} \right)^2}$$

$$E_{CAP} = 0,01 \frac{eq}{L}$$

Por lo tanto, la capacidad de intercambio iónico de la resina es de:

$$Cap = (0,37 \pm 0,01) \frac{eq}{L}$$