

**INTRODUCCION DE MUESTRAS EN FASE VAPOR
EN ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA**

**Memoria presentada por:
Adela de los Reyes Mauri
Aucejo para alcanzar el
grado de Doctor.**



UMI Number: U603125

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603125

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

A mis padres

R. 18682157.

317
R. 5115

Deseo expresar mi agradecimiento a:

A mi director y amigo Miguel de la Guardia que en todo momento y sobre todo en los momentos de desánimo me ha ayudado a seguir.

A Carlos Mongay por su colaboración en el trabajo y por la concienzuda revisión de esta memoria.

A todos aquellos profesores que tuve durante la carrera y que me influenciaron a entrar en el mundo de la investigación.

A los compañeros de mi grupo de investigación: Amparo Salvador, Sammy, Cere, Empar, Angel, Rosa (I), Jose, Jose Pedro y Rosa (II) y al resto de mis compañeros de Departamento.

A Eduardo Martínez del Departamento de Inorgánica por su colaboración y amistad.

A Tere y Paqui de AICE gracias a las cuales pude disponer de la lámpara de cobalto y a los compañeros del Departamento de Química Analítica de Oviedo que facilitaron las β -dicetonas.

A Salvador Bresó, Director de Investigación de AIMME, por su comprensión y por facilitarme la realización de esta tesis.

A mis compañeros de laboratorio de AIMME: Eri, Carmina y Dani por su ayuda y el apoyo recibido de ellos en cada momento y también a Gaspar Lloret y el resto de mis compañeros de trabajo de AIMME.

Por último a Tito que ha soportado con paciencia la redacción de esta tesis y a mis padres que siempre me apoyaron.



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE QUIMICAS

Departamento de Química Analítica

Doctor Moliner, 50

Teléfono (96) 363 00 11

BURJASOT (VALENCIA)

FRANCISCO BOSCH REIG, Catedrático Numerario de la Universidad, y Director del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Químicas de la Universidad de Valencia

CERTIFICA: que la tesis doctoral "Introducción de muestras en fase vapor en espectrofotometría de absorción atómica" cuya memoria se adjunta, ha sido realizada por Dña Adela de los Reyes Mauri Aucejo en el Departamento que dirijo, bajo la dirección del Catedrático Carlos Mongay Fernández y del Profesor Titular Miguel de la Guardia Cirugeda

Lo que certifico para los efectos oportunos a veintidós de mayo de mil novecientos ochenta y nueve.



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE QUIMICAS

Departamento de Química Analítica

Doctor Moliner, 50

Teléfono (96) 363 00 11

BURJASOT (VALENCIA)

MIGUEL DE LA GUARDIA CIRUGEDA, Doctor en Ciencias Químicas,
Profesor Titular de Química Analítica de la Facultad de
Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia,

CERTIFICA: que la tesis doctoral "Introducción de muestras
en fase vapor en espectrofotometría de absorción
atómica", se ha desarrollado bajo mi dirección en
el Departamento de Química Analítica de la
Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad
de Valencia por Dña Adela de los Reyes Maurí
Aucejo.

Lo que certifico para los efectos oportunos a
veintidós de mayo de mil novecientos ochenta y
nueve.

A handwritten signature in dark ink, consisting of several fluid, overlapping strokes.



UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE QUIMICAS

Departamento de Química Analítica

Doctor Moliner, 50

Teléfono (96) 363 00 11

BURJASOT (VALENCIA)

CARLOS MONGAY FERNANDEZ, Doctor en Ciencias Químicas, Profesor Catedrático de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia,

CERTIFICA: que la tesis doctoral "Introducción de muestras en fase vapor en espectrofotometría de absorción atómica", se ha desarrollado bajo mi dirección en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Valencia por Dña Adela de los Reyes Mauri Aucejo.

Lo que certifico para los efectos oportunos a veintidós de mayo de mil novecientos ochenta y nueve.

1.- Introducción.....1

2.- Objeto del trabajo.....10

3.- Sistema de introducción de muestras en fase vapor.....13

4.- Metodología.....19

5.- Estudio de las condiciones óptimas para el análisis de cobalto por introducción en fase vapor de sus β -dicetonatos.....22

 5.1.- Introducción.....23

 5.2.- Aparatos y reactivos.....26

 5.2.1.- Aparatos.....26

 5.2.2.- Reactivos.....26

 5.3.- Procedimiento general.....28

 5.4.- Parte experimental.....29

 5.4.1.- Parámetros instrumentales.....29

 5.4.2.- Parámetros que afectan a la volatilización.....32

 5.4.2.1.- Temperatura.....32

 5.4.2.2.- Corriente de gas portador.....41

 5.4.2.3.- Volumen de inyección.....42

 5.4.2.4.- Influencia del disolvente.....42

 5.4.2.5.- Influencia del ligando.....44

6.- Determinación de manganeso en gasolinas.....46

 6.1.- Introducción.....47

 6.2.- Aparatos y reactivos.....49

 6.2.1.- Aparatos.....49

 6.2.2.- Reactivos.....49

 6.3.- Procedimiento general.....50

 6.4.- Parte experimental.....51

 6.4.1.- Parámetros instrumentales.....51

 6.4.2.- Condiciones de volatilización.....52



6.4.2.1.- Temperatura.....	52
6.4.2.2.- Caudal de gas portador.....	53
6.4.2.3.- Volumen de inyección.....	55
6.4.3.- Sensibilidad y reproducibilidad.....	56
6.4.4.- Análisis de muestras.....	57
7.- Determinación de aditivos de plomo en gasolinas.....	60
7.1.- Introducción.....	61
7.2.- Aparatos y reactivos.....	68
7.2.1.- Aparatos.....	69
7.2.2.- Reactivos.....	69
7.3.- Procedimiento general.....	70
7.4.- Parte experimental.....	71
7.4.1.- Parámetros instrumentales.....	71
7.4.2.- Condiciones de volatilización.....	72
7.4.2.1.- Caudal de gas portador.....	72
7.4.2.2.- Temperatura.....	72
7.4.2.3.- Volumen de inyección.....	75
7.4.3.- Sensibilidad y reproducibilidad.....	76
7.4.4.- Análisis de muestras.....	79
7.4.4.1.- Determinación de plomo total.....	79
7.4.4.1.1.- Empleo del reactor vertical.....	79
7.4.4.1.2.- Empleo del reactor horizontal.....	82
7.4.4.2.- Especiación de los aditivos de plomo.....	84
8.- Determinación de estaño total en mezclas de TMT y TET.....	87
8.1.- Introducción.....	88
8.2.- Aparatos y reactivos.....	92
8.2.1.- Aparatos.....	92
8.2.2.- Reactivos.....	93
8.3.- Procedimiento general.....	94

8.4.- Parte experimental.....	95
8.4.1.- Introducción de las muestras	
a través del nebulizador.....	95
8.4.1.1.- Parámetros instrumentales.....	95
8.4.1.1.1.- Reactor horizontal.....	95
8.4.1.1.2.- Reactor vertical.....	98
8.4.1.2.- Parámetros de volatilización....	102
8.4.1.2.1. Temperatura.....	102
8.4.1.2.1.1.- Reactor	
horizontal.....	102
8.4.1.2.1.2.- Reactor vertical..	102
8.4.1.2.2.- Caudal de gas portador...	105
8.4.1.2.3.- Volumen de inyección....	105
8.4.1.2.3.1.- Reactor	
horizontal.....	105
8.4.1.2.3.2.- Reactor vertical..	108
8.4.1.3.- Sensibilidad y reproducibilidad.	110
8.4.2.- Introducción de las muestras en	
la celda de cuarzo.....	112
8.4.2.1.- Condiciones de volatilización...	112
8.4.2.1.1.- Caudal de gas portador...	112
8.4.2.1.2.- Volumen de inyección....	113
8.4.2.1.3.- Temperatura.....	115
8.4.2.1.4.- Sensibilidad y	
reproducibilidad.....	118
8.4.2.1.5.- Análisis de estaño	
total.....	120
9.- Conclusiones.....	125
10.- Bibliografía.....	128

1.- INTRODUCCION

La espectrofotometría de absorción atómica es la técnica más utilizada en el análisis de elementos metálicos en cualquier tipo de matrices debido a su gran sensibilidad y selectividad y, en particular son las técnicas de atomización en llama las más rápidas y precisas y su empleo tan solo requiere una instrumentación básica relativamente sencilla.

Sin embargo, donde las técnicas de llama suelen presentar más limitaciones es en la sensibilidad, por lo que pueden aparecer serios problemas en aquellos casos en que los elementos a determinar se encuentran a nivel de ultratrazas y con una matriz compleja. En estos casos se suele producir un gran número de interferencias, tanto químicas como espectrales, y la única forma de llegar a ciertos niveles de concentración es recurriendo a la utilización de la cámara de grafito.

Una de las causas de la menor sensibilidad del análisis por espectrofotometría de absorción atómica con llama reside en el proceso de nebulización de las muestras previo a la atomización. En particular, cuando se analizan muestras disueltas en agua, el rendimiento de nebulización es tan sólo del orden del 10%, lo que supone una reducción considerable de la cantidad de muestra que accede a la zona de medida y, en consecuencia, de las lecturas de absorbancia (1-3)

Frente a la situación anterior, se han buscado procedimientos para aumentar el rendimiento de nebulización de las muestras en disolución y, en este sentido, la introducción en la llama de disoluciones orgánicas o de mezclas de disolventes, ofrece notables ventajas al disminuir la viscosidad y tensión superficial de las disoluciones (1,4-6), con lo que resulta un drástico aumento del rendimiento de nebulización.

Además, las disoluciones orgánicas presentan mejores características de combustión en la llama (1).

Estos factores permiten cubrir, por espectrofotometría de absorción atómica con llama, un rango de sensibilidades intermedio entre las técnicas convencionales de llama y de atomización electrotérmica.

Las disoluciones orgánicas para la introducción de las muestras en espectrofotometría de absorción atómica pueden obtenerse por dilución, con un disolvente adecuado de las muestras liposolubles, o por formación de especies complejas sin carga de los elementos a determinar que presentan una alta solubilidad en disolventes orgánicos.

En este último caso, además de las ventajas antes apuntadas, se pueden obtener incrementos notables de la sensibilidad debidos a la mayor volatilidad y mejor atomización de algunos complejos metálicos con respecto a los correspondientes acuocomplejos.

En resumen podemos decir que existen ventajas e inconvenientes en el uso de disoluciones orgánicas en la llama. Entre las ventajas cabe destacar:

- * La formación de especies más volátiles y por tanto más fáciles de vaporizar y disociar que los correspondientes óxidos obtenidos en disolución acuosa.
- * La existencia de una atmósfera reductora en el microentorno en que se generan los átomos.
- * Los cambios inducidos en las características de la llama debido al proceso de descomposición de los compuestos orgánicos (7).

- * El aumento de la temperatura de la llama producido por diversos procesos exotérmicos (8) lo que, además, puede facilitar la descomposición de óxidos refractarios de algunos metales.

Entre la desventajas cabría citar:

- * La posible formación de carburos o metales en estado de oxidación cero que en ocasiones pueden ser menos volátiles que los correspondientes óxidos (9-12).
- * La descomposición parcial de los complejos a la temperatura característica de las llamas, lo que afecta a la reproducibilidad y nitidez de las señales
- * La formación de compuestos insuficientemente volátiles que producen un enriquecimiento del drenado (4) y no dan un aumento notable de las señales.

La introducción de muestras directamente en estado gaseoso o en fase vapor, constituye la solución ideal a los problemas de nebulización, presentando grandes posibilidades en cuanto al aumento de sensibilidad y selectividad de las determinaciones por espectrofotometría de absorción atómica con llama.

En este sentido, el empleo de hidruros covalentes volátiles (13) y la determinación de Hg mediante la técnica del vapor frío (14) constituyen ejemplos claros, en la actualidad de aplicación rutinaria, que muestran las ventajas de la alimentación de las muestras en estado gaseoso sin necesidad del proceso previo de nebulización.

Sin embargo y a pesar del tremendo desarrollo que en los últimos años han conocido los métodos de introducción de hidruros, son pocos los elementos a los que se han aplicado

las técnicas anteriores. Hasta el momento se encuentran descritos en la bibliografía métodos para el análisis de los hidruros de As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn y Te (5).

Bailey y Fa-Chun, en 1972, introdujeron los β -dicetonatos de Cu, Fe y Cr en fase vapor, utilizando una cámara de vaporización directamente unida a la cámara de premezcla que se mantenía a alta temperatura mediante una resistencia eléctrica; la introducción de la muestra en la llama se llevaba a cabo, de forma continua, mediante una corriente de gas portador. Estos autores observaron que los mejores resultados se obtenían cuando el punto de ebullición del disolvente empleado era próximo a la temperatura de ebullición del complejo (15).

Posteriormente, en 1975, Hilderbrand y Pikett (16) estudiaron la posibilidad de introducir distintos complejos de Cr, Co, Fe, Mn, Ni y Zn en fase vapor, utilizando la navicilla de tántalo para la introducción de muestras en la llama.

Otros antecedentes de la introducción de muestras en fase vapor se encuentran en los trabajos desarrollados para la determinación de Ni, previamente reducido con NaBH_4 , y mediante posterior formación del $\text{Ni}(\text{CO})_4$ por reacción con monóxido de carbono (17-19), utilizando una celda de cuarzo, y en la determinación de boro previa formación del éster metilbórico (20-24).

Sin embargo, durante años se abandonó esta línea de trabajo. En 1987 uno de los grupos de investigación del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Zaragoza, volvió sobre este camino, utilizando una pequeña cámara de volatilización conectada a la celda convencional de cuarzo usada para el análisis por espectrofotometría atómica mediante generación de hidruros.

En la cámara de volatilización se introducen pequeños volúmenes de muestra que se volatiliza y arrastra hasta la celda de medida, mediante una corriente de gas portador.

Siguiendo este esquema de trabajo, el grupo del Zaragoza ha puesto a punto métodos de análisis para el acetilacetato de zinc (25,26) y para algunos β -dicetonatos de cromo (26-28); a la vez que han estudiado las condiciones óptimas de trabajo para la introducción del acetilacetato de manganeso (26).

Por otra parte son pocos los estudios sistemáticos sobre las condiciones de volatilización y atomización de las muestras en fase vapor, y muchas de las posibilidades que ofrecen estos sistemas, tales como la especiación de las distintas formas químicas de un elemento, no han sido todavía explotadas.

Este hecho contrasta con la gran utilización de complejos volátiles en el análisis por cromatografía de gases, que está muy extendida, encontrándose descritos en la bibliografía métodos para el análisis de Sn y Pb a partir de sus derivados alquílicos e hidroalquílicos, utilizando como detector un espectrofotómetro de absorción atómica (29-40). También son muy utilizados los complejos de iones metálicos con acetilacetona y sus derivados fluorados (41-44), complejos con derivados de la butanodiona (41) y heptanodiona (41-44), ditiocarbamatos (45) y derivados fluorados de los mismos (46).

En la tabla 1 se resumen los datos de volatilidad para algunos compuestos utilizados en cromatografía de gases. En particular, para aquellos que se volatilizan por debajo de 300°C sin descomposición se podrían desarrollar métodos para su introducción en fase vapor en espectrofotometría de absorción atómica.

Tabla 1: Complejos volátiles utilizados para el análisis por cromatografía de gases

LIGANDO	ELEMENTO	T _g (°C)	P _v (mm de Hg)
Acetilacetona	Be	37	0,3 (a 50°C)
	Al	74	0,65 (a 50°C)
	Mn	91*	-----
	Fe	69	0,55 (a 50°C)
	Co	100*	0,17 (a 50°C)
	Ni	185*	0,35 (a 50°C)
	Cu	72*	-----
Trifluoroacetyl- acetona	Be	38	0,45 (a 60°C)
	Al	48	0,4 (a 60°C)
	Fe	48	0,55 (a 60°C)
	Ni	111*	0,15 (a 60°C)
	Cu	55	0,3 (a 60°C)
Benzoilacetona	Be	105	1,5 (a 100°C)
	Al	152*	1,2 (a 100°C)
	Mn	95*	-----
	Fe	125*	0,2 (a 100°C)
	Co	162*	0,9 (a 84°C)
	Cu	135*	-----
	Ni	---	1,7 (a 100°C)

LIGANDO	ELEMENTO	T _g (°C)	P _v (mm de Hg)
Benzoiltrifluoroacetona	Be	78	0,35 (a 60°C)
	Al	88	0,5 (a 60°C)
	Mn	--	1,6 (a 60°C)
	Fe	89*	0,85 (a 60°C)
	Co	55	-----
	Ni	98	0,45 (a 60°C)
	Cu	130	-----
2-Furiltrifluoroacetona	Be	71	2,5 (a 100°C)
	Al	95	-----
	Mn	--	7 (a 100°C)
	Fe	95*	0,35 (a 60°C)
	Co	63	-----
	Ni	65	0,3 (a 100°C)
	Cu	105	0,45 (a 100°C)
2-tenoiltrifluoroacetona	Be	73*	-----
	Al	125	0,3 (a 60°C)
	Mn	--	0,65 (a 60°C)
	Fe	135	2 (a 144°C)
	Co	69	0,6 (a 60°C)
	Ni	70	0,6 (a 60°C)
	Cu	112*	-----

LIGANDO	ELEMENTO	T _S (°C)	P _V (mm de Hg)
di(trifluoroetil)di- tiocarbamato	Bi	100	0,002 (a 140°C)
	Cd	185	0,0001 (a 100°C)
	Co	145	0,005 (a 100°C)
	Cu	130	0,005 (a 100°C)
	Fe	125	0,005 (a 100°C)
	Hg	95	0,02 (a 100°C)
	Ni	115	0,005 (a 100°C)
	Pb	150	0,0002 (a 100°C)
	Zn	105	0,02 (a 100°C)

T_S: Temperatura de sublimación.

* Con descomposición

2.- OBJETO DEL TRABAJO

En la presente memoria se pretende llevar a cabo un estudio que permita analizar la posibilidad real de conseguir determinaciones analíticas por espectrofotometría de absorción atómica con llama, a partir de la introducción de muestras de elementos metálicos directamente en fase vapor.

El elemento se puede introducir en fase vapor, bien porque en la muestra se encuentre ya como una especie volátil, bien porque se le transforme en ella mediante una reacción química previa a la determinación espectrofotométrica. A este respecto cabe decir que uno de los objetivos que nos propusimos en el trabajo fue el poder analizar muestras reales donde ya el elemento metálico a determinar se encontrase como derivado volátil, y no tener que recurrir a la obtención previa de esos derivados.

Con este fin, nos planteamos iniciar el trabajo estudiando algunos β -dicetonatos de cobalto que, si bien no se encuentran libres en muestras reales, su obtención y separación es muy simple, y nos permiten mayor flexibilidad para poder investigar acerca del proceso de introducción directa de la muestra en fase vapor.

Con los estudios realizados se ha pretendido establecer la influencia que las distintas variables, tanto de tipo instrumental como aquellas que afectan a la volatilidad de los compuestos, ejercen sobre el proceso de volatilización y atomización en la llama.

Para ello se ha tenido que diseñar y desarrollar un reactor adecuado que pudiera acoplarse directamente a los sistemas convencionales de atomización de los espectrofotómetros de absorción atómica.

Con este motivo se han desarrollado, a lo largo del trabajo, dos reactores, uno vertical y otro horizontal, estudiándose la aplicabilidad y conveniencia de cada uno de ellos.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo se aplican los distintos reactores a la determinación de plomo y manganeso en gasolinas, y a la de estaño en mezclas de estaño tetrametilo y estaño tetraetilo, intentando en lo posible la especiación de los distintos derivados.

**3.- SISTEMA DE INTRODUCCION DE
MUESTRAS EN FASE VAPOR**

En los últimos trabajos publicados, la introducción de muestras en fase vapor para el análisis por espectrofotometría de absorción atómica, se realiza comúnmente utilizando la celda de cuarzo. Sin embargo, existen antecedentes de introducción de la muestra directamente en la llama.

Así, Coker (29) introduce las muestras directamente en la cámara de premezcla para lo cual modifica convenientemente la base del mechero adaptándole la entrada de muestra, para soslayar el paso de la misma a través del nebulizador.

No existe ningún antecedente de introducción de muestras en fase vapor directamente a través del nebulizador, probablemente para evitar un recorrido excesivo de la muestra hasta la zona de medida, si bien es cierto que un sistema así no requeriría la modificación del espectrofotómetro y, por lo tanto, sería más versátil.

En el presente trabajo se ha desarrollado un sistema que permite la conexión directa con el nebulizador, por lo que puede ser acoplado a cualquier espectrofotómetro de absorción atómica convencional.

La introducción de muestras en fase vapor consta esencialmente de dos etapas, una de volatilización y otra de arrastre de los compuestos ya volatilizados hacia el nebulizador; esta última etapa se realiza mediante una corriente de gas portador. El esquema del sistema se muestra en la figura 1.

El uso de gas portador es imprescindible, y en su ausencia no se obtienen señales de absorbancia, siendo su caudal un parámetro determinante sobre la sensibilidad. Por otra parte, se requiere una gran precisión en el control de

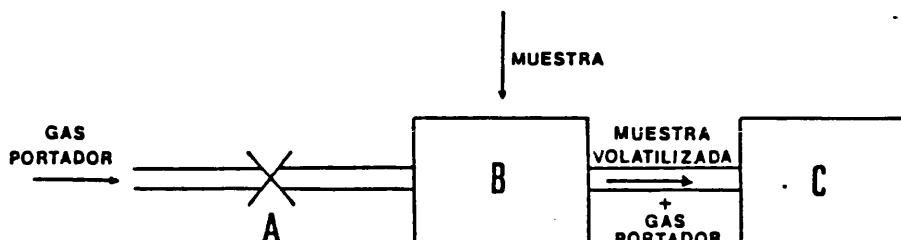


Figura 1: Esquema del sistema de volatilización.

este caudal, ya que pequeñas variaciones provocan una gran irreproducibilidad en la señal de medida; por ello es imprescindible conectar, antes de la entrada de gas portador en el reactor (B), una válvula de aguja (A).

En el reactor (B), calentado mediante una resistencia eléctrica, se produce la volatilización; la muestra, una vez volatilizada, es arrastrada al nebulizador (C) mediante la corriente de gas portador.

Se ensayaron dos reactores, uno de diseño vertical y otro horizontal. Ambos reactores se describen a continuación:

- Reactor vertical

En la figura 2 se muestra un corte vertical del reactor; se trata de un recipiente cilíndrico, hermético, de vidrio pyrex, provisto de tres bocas. A través de una de ellas (a) se introduce, mediante un tubo de vidrio, una corriente de gas portador. Las otras dos bocas, están provistas de cierres herméticos de goma de silicona (septums). Por

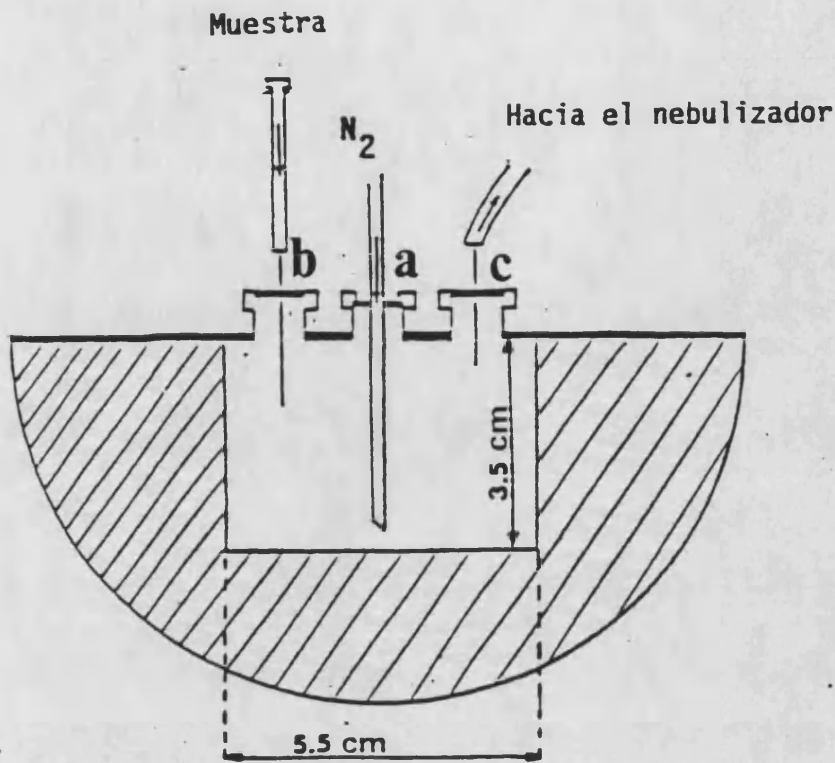


Figura 2: Reactor vertical

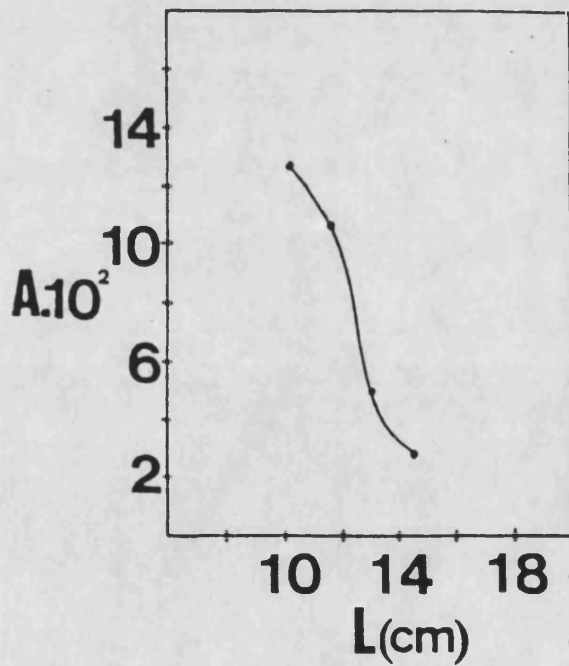


Figura 3: Variación de las lecturas de absorbancia con la longitud de conexión al nebulizador utilizando el reactor vertical, e inyectando 3 ppm de Mn como MHT.

una de ellas (b), se inyecta la muestra empleando una microjeringa; la otra (c) pone en contacto el reactor con la cámara de nebulización, a través de un tubo capilar con una aguja de acero adaptada en su extremo. Alternativamente, se pueden conectar la microjeringa y el tubo capilar a una misma boca conectando la tercera a un sistema de vacío.

La distancia existente entre el reactor y el nebulizador influye en gran medida sobre la señal de absorbancia, aumentando ésta a medida que la longitud disminuye. Así, en la figura 3, se indica la variación de las lecturas de absorbancia para una concentración de 3 ppm de Mn como metilciclopentadienilmanganesotricarbonilo (MMT); cuando la longitud es grande, se llega a observar condensación de las muestras en el capilar. Debido a esto, se elige una longitud de 10 cm, que es la mínima que permite el montaje diseñado.

La calefacción de este reactor se realiza por medio de una manta calefactora y se aísla el sistema mediante lana de vidrio y placas de amianto.

- Reactor horizontal

En la figura 4 se indica el esquema de este reactor. Al igual que el anterior, tiene tres bocas; a través de una de ellas (a) entra la corriente de gas portador, por otra (b) se inyecta la muestra y la última (c) conecta el reactor con el nebulizador.

El reactor está rodeado de una resistencia eléctrica que permite su calefacción.

El control de la temperatura de ambos reactores se realizó con un termómetro de contacto conectado a un relé; sin embargo, este sistema proporciona una gran oscilación de



la temperatura, debido a lo cual se utilizó un termopar Se-tronick, tipo K MANTEL, conectado con un regulador VA 300-420, un relé C3 A30/220 VAC y una base 53B; este último sistema permite controlar la temperatura en un intervalo de $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

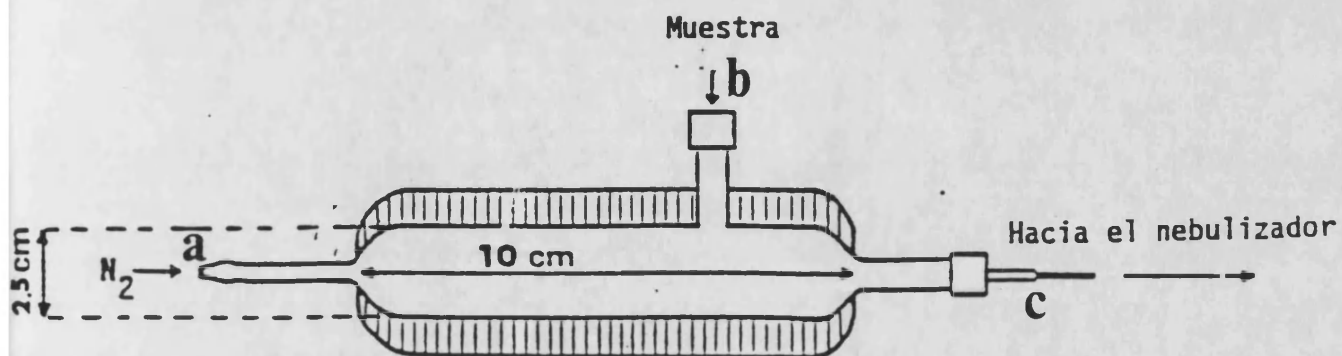


Figura 4: Reactor horizontal

4.- METODOLOGIA

Entre los parámetros que se deberán controlar y estudiar, por influir sobre la señal de absorbancia, los hay de tipo instrumental, y otros que afectan a la volatilidad de los compuestos estudiados.

Entre los primeros cabe citar los caudales de aire y acetileno, la altura de mechero, la intensidad de corriente aplicada a la lámpara y la rendija que controla el paso de radiación.

Los parámetros que afectan a la volatilización previa de los compuestos, y que estudiaremos, son: temperatura del reactor, caudal de gas portador, volumen de inyección y naturaleza del disolvente.

A fin de obtener la máxima sensibilidad y reproducibilidad se estudia la influencia que cada uno de estos parámetros tiene sobre la señal de absorbancia, para lo cual, se registran las medidas de altura de pico a distintos valores del parámetro estudiado, manteniendo constante el resto de las variables.

Las medidas de absorbancia se obtienen introduciendo pequeños volúmenes de muestra en el reactor, que previamente se ha llevado a la temperatura deseada. La muestra es volatilizada y arrastrada hacia la llama por una corriente de gas portador registrándose las correspondientes alturas de pico.

Una vez establecidas las condiciones de trabajo, se preparan curvas de calibrado y se determinan tanto la sensibilidad como la reproducibilidad y el límite de detección. La exactitud de los métodos desarrollados se contrasta en base al análisis de muestras sintéticas (de concentraciones conocidas) y de muestras reales, analizadas previamente por un procedimiento de referencia.

Por último se ha aplicado la metodología desarrollada a la determinación de manganeso, plomo y estaño, que se encuentran en forma de derivados volátiles en gasolinas los dos primeros, y en aguas residuales industriales, el último, y que presentan todos ellos un enorme interés tecnológico (en el caso de aditivos) y medio ambiental, debido a su alta toxicidad.

**5.- ESTUDIO DE LAS CONDICIONES
OPTIMAS PARA EL ANALISIS DE
COBALTO POR INTRODUCCION EN
FASE VAPOR DE SUS COMPLEJOS
 β -DICETONATOS**

5.1. INTRODUCCION

La determinación de cobalto por espectrofotometría de absorción atómica con llama no es demasiado sensible. El límite de detección usualmente establecido es de 0,01 ppm (1). Esto, unido a la baja concentración con que habitualmente se encuentra este elemento en las muestras, hace que para su análisis sea recomendable el uso de la extracción líquido-líquido en combinación con la espectrofotometría de absorción atómica.

Entre los ligandos que habitualmente se emplean para la extracción de cobalto se encuentran descritos el dietilditiocarbamato (47-49), el tetrametilditiocarbamato (50-60), el 1-nitroso-2-naftol (61-65), la difenilditiocarbazona (66,67) y la 8-hidroxiquinoleína (68).

El proceso de extracción conlleva tanto la eliminación de interferencias como una preconcentración de la muestra. Por desgracia que el extracto orgánico puede ser evaporado hasta unos pocos mililitros o décimas de mililitro pero, después, el análisis por espectrofotometría de absorción atómica con llama requerirá volúmenes de muestra mayores, por lo que una estrategia que disminuya el volumen de muestra necesario para el análisis resolvería este problema.

En este sentido, y como ya se ha indicado, Hilderbrand y Pikett en 1975 (16) estudiaron la introducción de distintos complejos de Cr, Co, Fe, Mn, Ni y Zn en fase vapor utilizando la navicilla de tántalo para la introducción de las muestras en la llama. Sin embargo, las señales obtenidas para los complejos de cobalto no son buenas. La cantidad de cobalto requerida para obtener un 1% de absorción está entre 5-10 ng cuando los extractantes son cupferrón, dietilditiocarbamato, xantato de etilo, una mezcla de hexafluoroacetil-

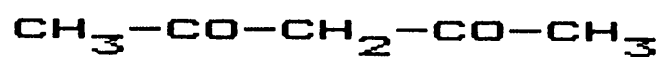
acetona y tri-n-butil fosfato, 2-metiloxina y oxina; entre 50-500 ng para pirrolidinditiocarbamato y ditizona, y no se obtienen señales cuando se utiliza acetilacetona o tenoiltrifluoroacetona.

Este hecho nos hace pensar que el sistema de introducción de muestras no es el adecuado, ya que siendo algunos de estos compuestos volátiles, no se obtienen las señales esperadas. Una posible explicación a este hecho podría ser la existencia de una total o parcial descomposición de los complejos antes o durante el proceso de volatilización, debido a la alta temperatura de la llama.

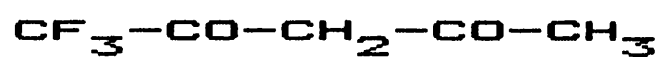
En este sentido, la utilización de un sistema que introdujera los compuestos previamente volatilizados en la llama, permitiría obtener mayores lecturas de absorbancia, evitando los problemas de descomposición. Esta volatilización previa se podría lograr a una temperatura controlada, y siempre muy inferior a la que se alcanza en la llama.

El sistema propuesto en esta memoria se puede considerar, por lo tanto, una alternativa a la introducción de compuestos volátiles en la llama.

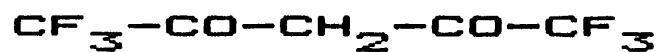
En este capítulo se pretende estudiar los parámetros que afectan a la volatilización, tanto físicos (temperatura, caudal de gas portador, volumen de inyección, naturaleza del disolvente...), como químicos (influencia del ligando considerado como entorno químico que rodea al metal). Para ello, se han elegido cuatro β -dicetonatos de cobalto cuyas temperaturas de sublimación son lo suficientemente bajas como para poder volatilizar los compuestos en el reactor horizontal descrito en el apartado 3. Estos compuestos son los complejos de cobalto con: acetilacetona (AA), trifluoroacetilacetona (TFA), hexafluoroacetilacetona (HFA) y tenoiltrifluoroacetona (TTA).



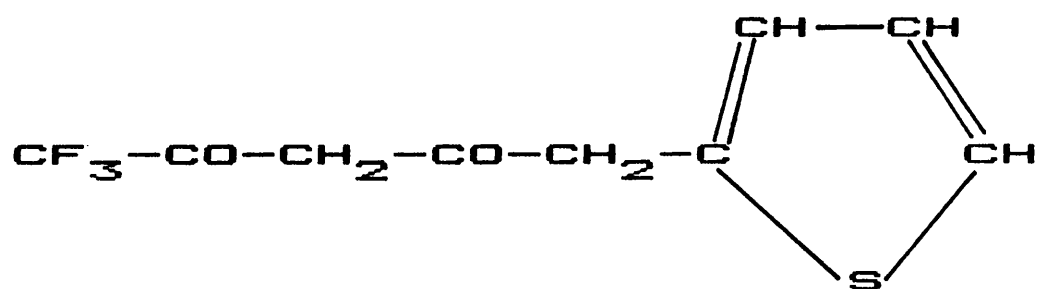
ACETILACETONA



TRIFLUOROACETILACETONA



HEXAFLUOROACETILACETONA



TENOILTRIFLUOROACETONA

5.2. APARATOS Y REACTIVOS

5.2.1. Aparatos

Se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 5000, equipado con una lámpara de cátodo hueco de cobalto y una lámpara de deuterio como corrector de fondo.

El reactor empleado ha sido el de diseño horizontal equipado con los sistemas de control de temperatura y caudal de gas portador que ya se han descrito anteriormente.

Termobalanza Mettler TA-1

Espectrofotómetro de infrarrojo, con transformada de Fourier, Perkin Elmer modelo 1750, equipado con una estación de datos P.E. 7700 que incluye un Winchester de 15 Mbyte

5.2.2. Reactivos

AA: Acetilacetona (2,4-pentanodiona), MERCK 99%

TFA: Trifluoroacetilacetona (1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona), Aldrich 98%

HFA: Hexafluoroacetilacetona (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodiona), Janssen Chimica 96%

TTA: Tenoiltrifluoroacetona (4,4,4-trifluoro-1-(2-tienil)-1,3-butanodiona), Aldrich 99%

MIBK: Metilisobutilcetona (4-metil-2-pentanona) PANREAC

99%

Etanol, PROBUS 96%

Dimetilsulfóxido, Carlo Erba 99,5%

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PROBUS R.A.

CH_3COONa , PROBUS R.A.

Emulsogen M (mezcla de compuestos anionactivos con disolventes), HOECHST IBERICA S.A.

Disolución de 1000 ppm de cobalto, preparada a partir de 1,000 g de Co metálico MERCK P.A., disuelto en 50 mL de HCl 5 M y enrasado a 1 L.

5.3. PROCEDIMIENTO GENERAL

Los compuestos de cobalto se obtienen a partir de disoluciones de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y disoluciones etanólicas de los ligandos, en medio acetato sódico, a pH 8, siguiendo el procedimiento propuesto por Berg y Truemper (69): Se prepara una disolución al 5% en peso de cobalto, se añaden 5 g de acetato sódico por cada 100 mL de disolución y se agita con una disolución etanólica del ligando hasta que la reacción sea total. El complejo así obtenido, se filtra, se lava, se recristaliza en un disolvente adecuado y se seca.

Una vez obtenidos los compuestos, se preparan disoluciones en MIBK y se determina su concentración mediante espectrofotometría de absorción atómica, tras la descomposición de los complejos con ácido clorhídrico o ácido nítrico y formación de emulsiones, siguiendo un procedimiento similar al utilizado para el análisis de extractos de hierro y cobre (70); para ello, se destruyen los complejos añadiendo 1 mL de ácido nítrico y agitando a temperatura ambiente, Una vez destruido el complejo se añade el tensioactivo y se forma la emulsión.

Preparadas y estandarizadas las disoluciones, se determinan las condiciones más favorables de volatilización y de medida, y se estudia el disolvente más adecuado para la introducción de los complejos en la llama.

Con el fin de comprobar la evolución que experimentan los distintos complejos de cobalto durante el proceso de calentamiento, se registraron los termogramas de los mismos en atmósfera de nitrógeno y se estudiaron, por espectroscopía IR, los residuos obtenidos al calentar dichos complejos a aquellas temperaturas a las que, según el análisis térmico, se obtienen compuestos estables.

5.4. PARTE EXPERIMENTAL

En la tabla 2 se indican las condiciones experimentales utilizadas, las cuales se han mantenido constantes, a excepción del parámetro que se hace variar en cada caso.

TABLA 2	
Intensidad de lámpara.....	30 mA
Altura de mechero.....	5 u.a.
Caudal de acetileno.....	1,6 L/min
Caudal de aire.....	25 L/min
Volumen de muestra inyectado.....	5 μ L
AA: Co introducido.....	0,23 μ g
Temperatura del reactor.....	220°C
Caudal de gas portador.....	3,5 L/min
TFA: Co introducido.....	0,21 μ g
Temperatura del reactor.....	200°C
Caudal de gas portador.....	6 L/min
HFA: Co introducido.....	0,22 μ g
Temperatura del reactor.....	210°C
Caudal de gas portador.....	6 L/min
TTA: Co introducido.....	0,22 μ g
Temperatura del reactor.....	230°C
Caudal de gas portador.....	6 L/min

5.4.1. Parámetros instrumentales

Para cada uno de los compuestos estudiados se optimizan la altura de mechero y los caudales de aire y acetileno, manteniendo constantes el resto de los parámetros.

En las figuras 5 y 6 se indican los perfiles de llama obtenidos para ambas variables. En todos los casos, la

máxima sensibilidad y reproducibilidad se tiene empleando una altura de mechero comprendida entre 4 y 5 u.a.

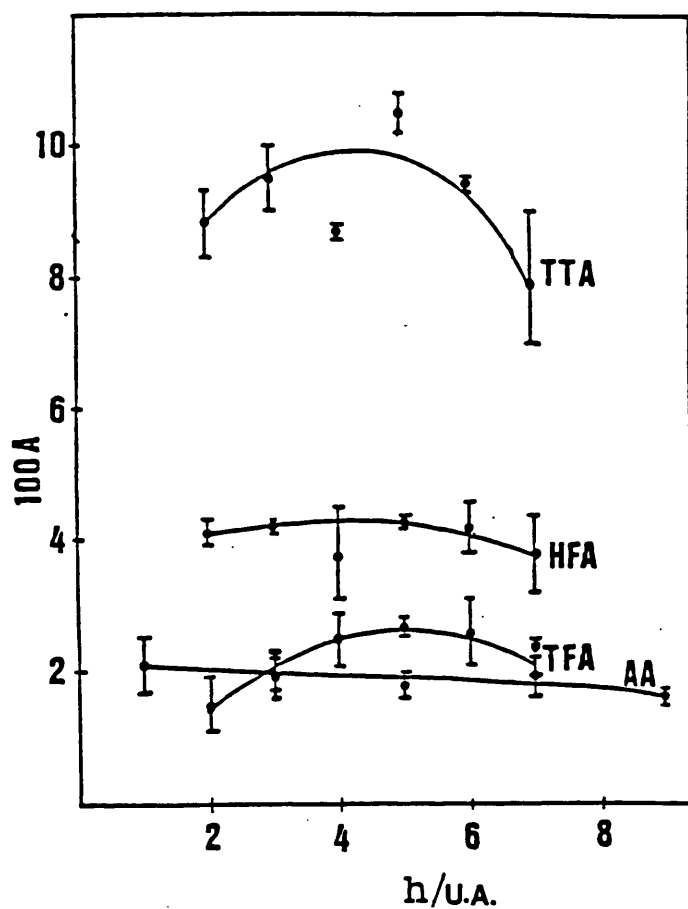


Figura 5: Variación de la señal de absorción con la altura de mechero.

Respecto al caudal de acetileno la máxima sensibilidad se obtiene para un intervalo entre 1,5-2, 1,5-2,2, 2-2,5 y 1-1,5 L/min para TTA,HFA,TFA y AA, respectivamente.

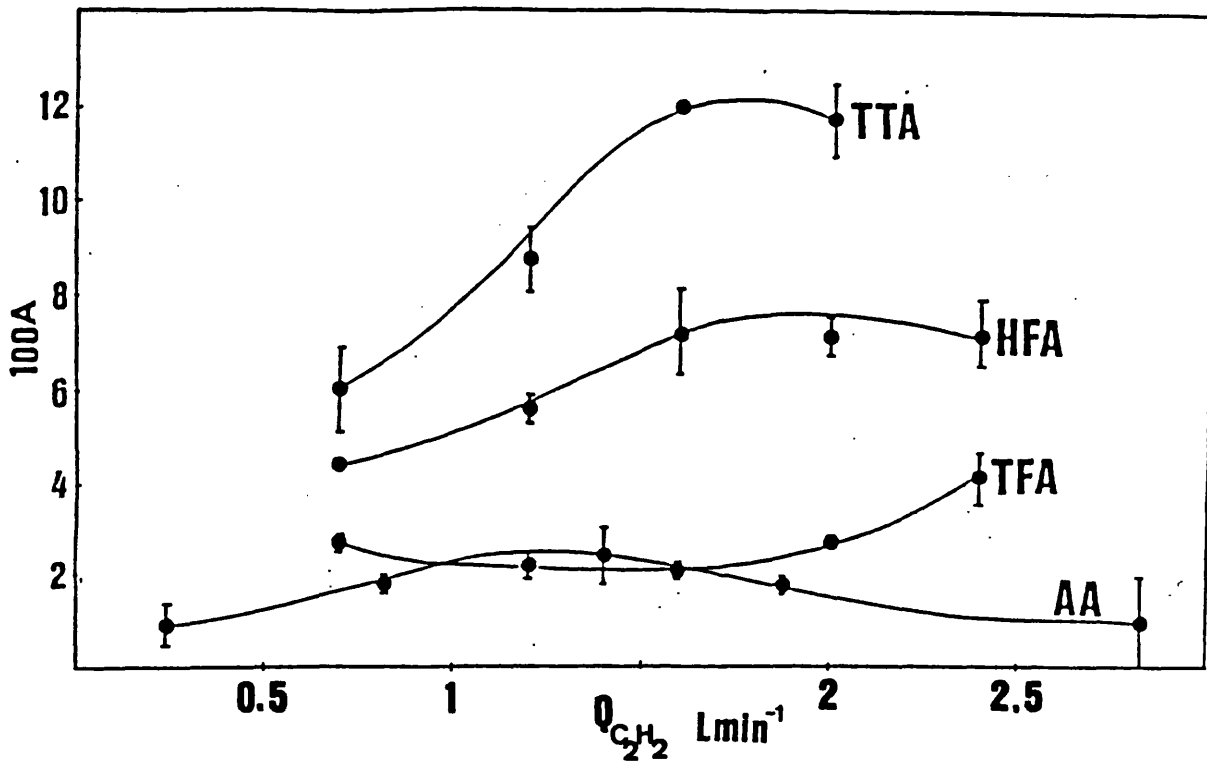


Figura 6: Variación de la señal de absorción con los caudales de acetileno.

5.4.2. Factores que afectan a la volatilización

5.4.2.1. Temperatura

Manteniendo el reactor a distintas temperaturas, se inyectan 5 μL de la disolución en MIBK de cada uno de los complejos estudiados, registrándose las alturas de pico para cada temperatura.

La influencia de este parámetro puede observarse en la figura 7.

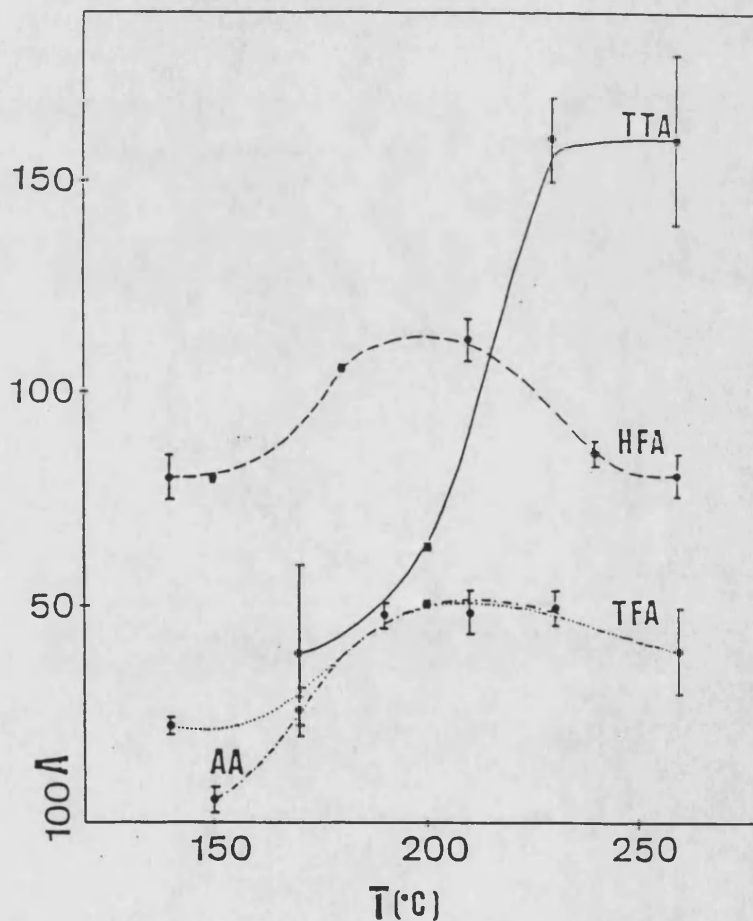


Figura 7: Variación de la señal de absorbancia con la temperatura del reactor.

Para el complejo con HFA, el valor máximo de absorban-
cia se tiene calentando entre 190 y 220°C. A mayores tempe-
raturas, decrece la señal, quizás debido a la descomposición
del complejo, obteniéndose un residuo parduzco en las pare-
des del reactor.

Para corroborar esa posible descomposición se registró
el termograma del compuesto en corriente de nitrógeno (figu-
ra 8). Se observa un primer proceso endotérmico, entre 20° y
50°C, en que el compuesto pierde un 5% en peso, probablemen-
te debido a su deshidratación.

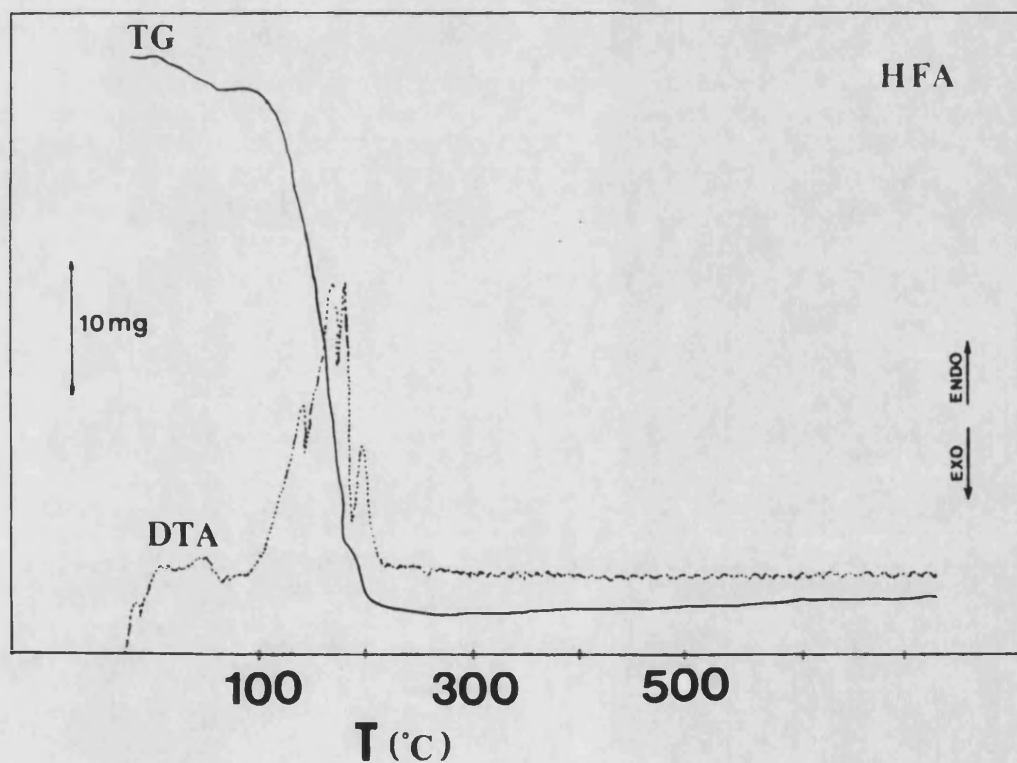


Figura 8: Termograma obtenido en corriente de nitrógeno para 45,2
mg de hexafluoroacetilacetonato de cobalto.

A temperaturas superiores, entre 90° y 170°C, se observan otros procesos endotérmicos con pérdida de peso, entre los cuales se debe incluir la volatilización prácticamente total del compuesto, lo cual explicaría que la máxima señal de absorbancia se obtenga entre los 190° y 220°C. A partir de 250°C queda un residuo, térmicamente estable, que constituye el 4% en peso del total.

Para los complejos con AA y TFA, la máxima señal se obtiene entre 190 y 230°C, incrementándose el coeficiente de variación a mayores temperaturas.

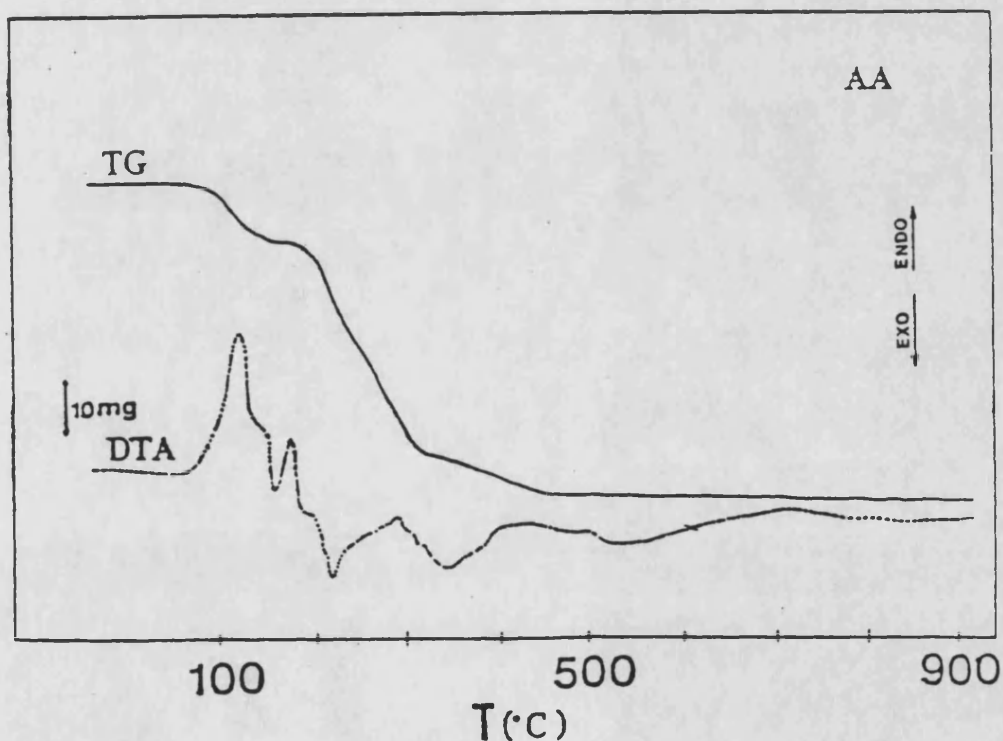


Figura 9: Termograma obtenido en corriente de nitrógeno para 71,7 mg de acetilacetonato de cobalto.

En los termogramas obtenidos en corriente de nitrógeno (figuras 9 y 10) se observa, en el caso del AA, una primera pérdida de 13,5% en peso que puede ser debida a la deshidratación, si bien algún otro proceso puede estar superpuesto ya que dicha pérdida se extiende desde 75°C hasta más allá de los 150°C, observándose hacia los 130°C un hombro muy acusado en el análisis térmico diferencial. En el caso del TFA se tiene una pérdida de peso del 5,5% entre 50 y 65°C, y otra del 10% entre los 70° y 100°C, que podrían ser atribuidas a dos pérdidas sucesivas de agua del complejo.

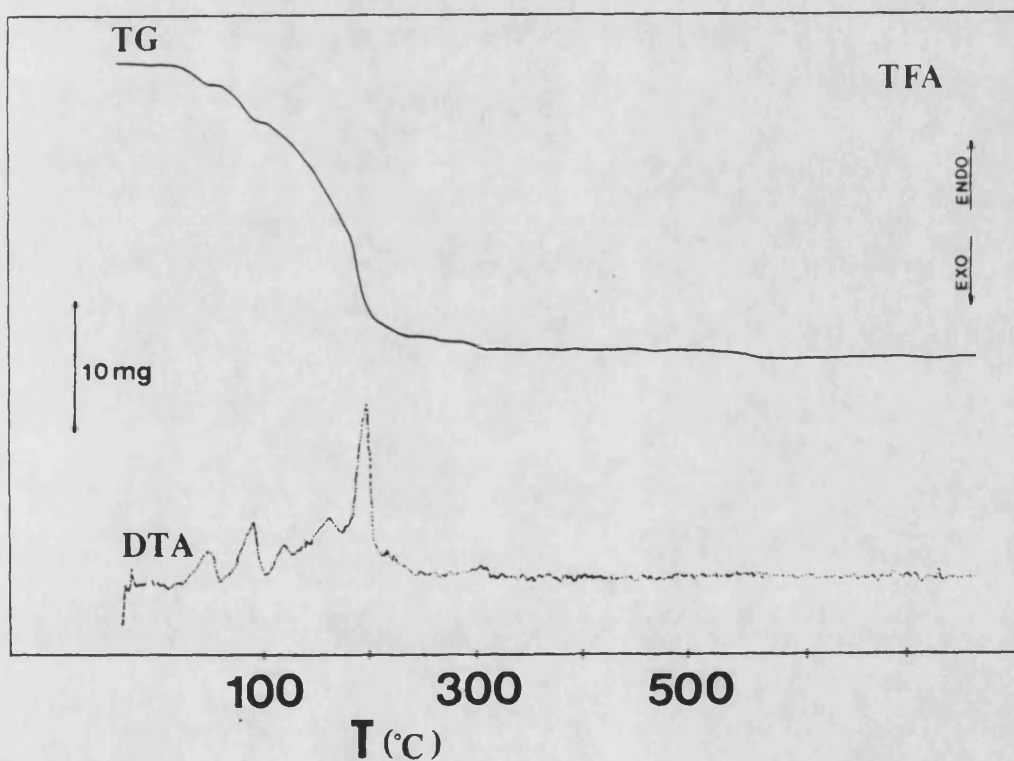


Figura 10: Termograma obtenido en corriente de nitrógeno para 27,8 mg de trifluoroacetilacetato de cobalto.

Al igual que en el caso del HFA, tanto para el AA como para el TFA se suceden una serie de procesos de descomposición si se sigue incrementando la temperatura. Con objeto de intentar aclarar estas posibles descomposiciones se registra el espectro IR del residuo obtenido después de calentar el complejo en atmósfera de nitrógeno a distintas temperaturas.

En la figura 11 se representa el espectro de IR del acetilacetonato de cobalto. La banda ancha hacia 3500 cm^{-1} es debida al agua de hidratación. A 1608 cm^{-1} se observa la banda de tensión debida al enlace C=C y a 1522 y 1462 cm^{-1} aparecen unas bandas debidas a la tensión del enlace C=O y a la flexión del C-H.

Las demás bandas del espectro, que presentan menor intensidad, corresponden: 1401 cm^{-1} a la flexión del CH_3 , 1262 cm^{-1} a la tensión del C=C y a la tensión del C- CH_3 , 1201 cm^{-1} a la flexión del C-H, 1021 cm^{-1} a la banda de balanceo (rocking) del CH_3 , 933 cm^{-1} a la tensión del C- CH_3 y del C=O, 769 cm^{-1} a la vibración fuera del plano del C-H, 673 cm^{-1} a la deformación del anillo y a la tensión del enlace M-O y a 588 cm^{-1} aparece de nuevo una banda de vibración fuera del plano aunque muy ensanchada.

Al calentar a 180°C el acetilacetonato de cobalto, se produce una disminución del agua de hidratación, aparece un pequeño doblete a 2300 cm^{-1} y en la zona de 1400 cm^{-1} desaparecen las dos bandas del compuesto original y aparece una sola banda con dos hombros (figura 12).

El hecho de que se obtenga básicamente el mismo espectro podría hacer pensar en un proceso de recombinación parcial de los enlaces o en una posible descomposición de parte del complejo.



En las figuras 13 y 14 se representan los espectros de IR del trifluoroacetilacetato de cobalto y del mismo compuesto calentado a 90°C encontrando que al calentar se produce la deshidratación del complejo y se mantienen las principales bandas del espectro. Sin embargo, aparecen unas bandas a 2300 cm^{-1} y a 1730 cm^{-1} que, al igual que lo apuntado en el caso del acetilacetato, podrían deberse a la formación parcial de un nuevo compuesto.

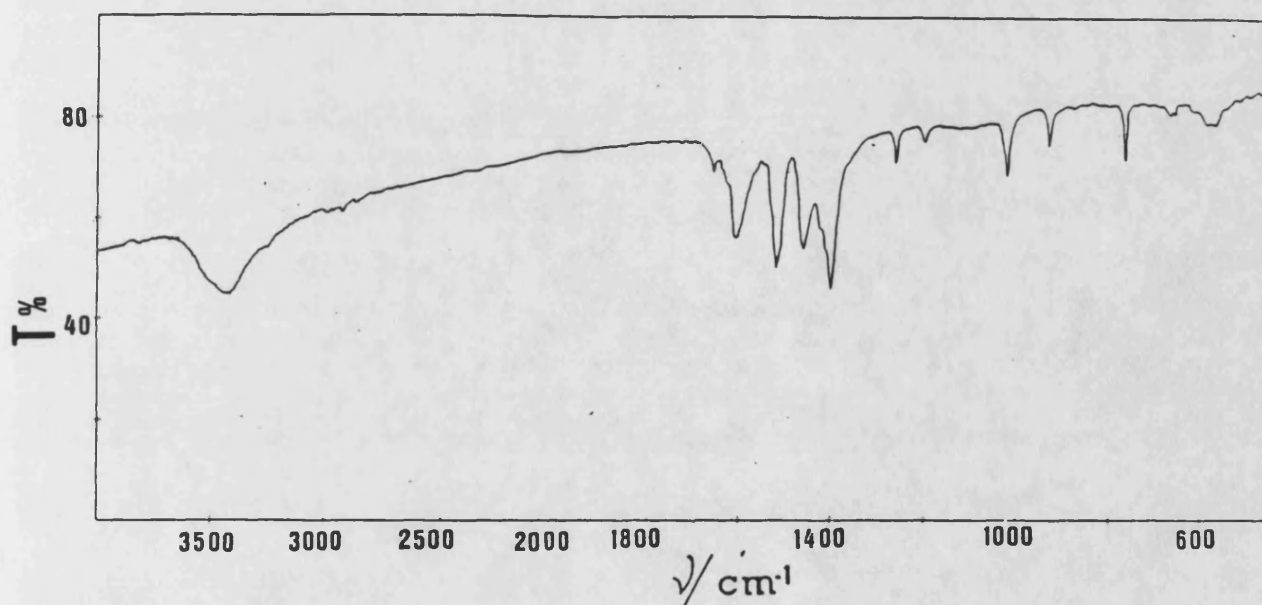


Figura 11: Espectro de infrarrojo del acetilacetato de cobalto

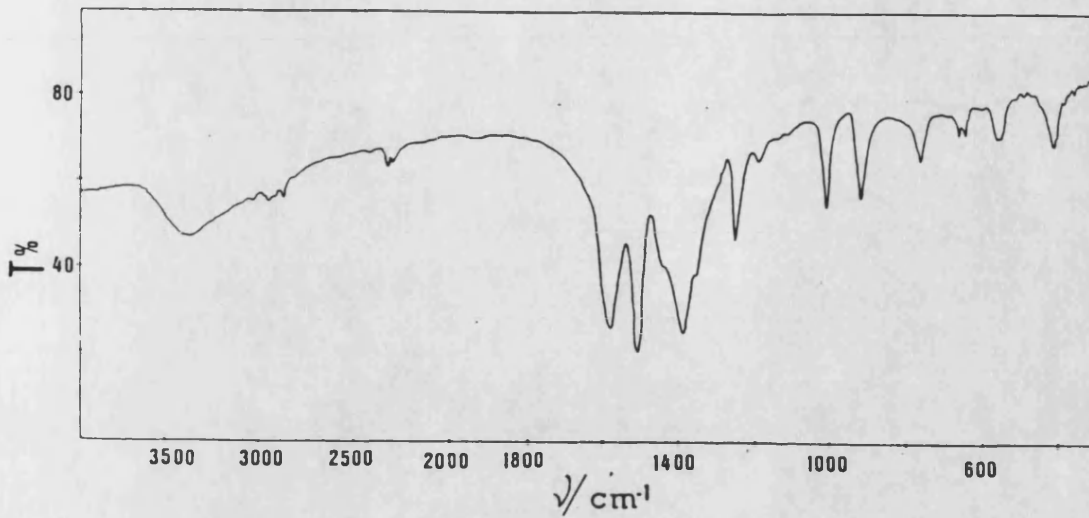


Figura 12: Espectro de infrarrojo para el acetilacetonato de cobalto calentado a 180°C en atmósfera de nitrógeno.

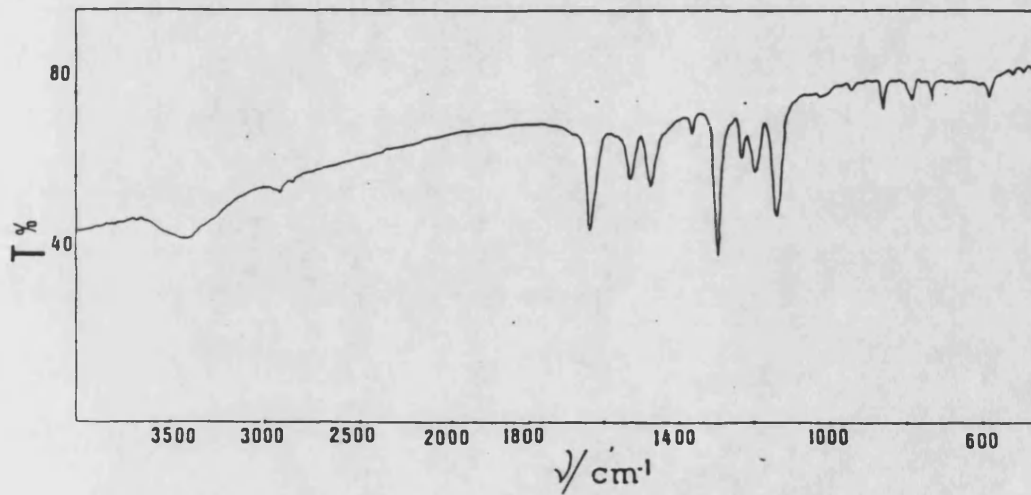


Figura 13: Espectro de infrarrojo del trifluoroacetilacetonato de cobalto.

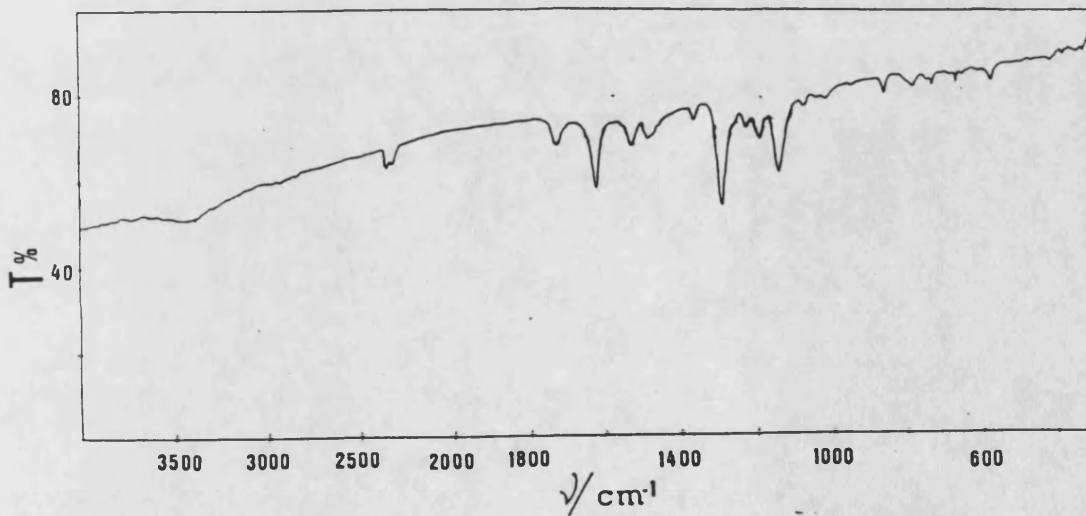


Figura 14: Espectro de infrarrojo para el trifluoroacetilacetonato de cobalto calentado a 90°C en atmósfera de nitrógeno.

Para el complejo con TTA, se observa un gran incremento de la señal a 230°C, permaneciendo esta constante a temperaturas superiores, pero la reproducibilidad disminuye.

El termograma de este compuesto (figura 15) indica dos procesos de carácter endotérmico, el primero debido a la deshidratación (pérdida de 2,5% en peso entre 30° y 130°C), y el segundo a la descomposición, tal como se ha indicado en los casos anteriores. Los espectros IR (figuras 16 y 17) muestran una evolución del residuo análoga a la indicada para los otros complejos, apareciendo nuevamente una disminución de la banda a 3500 cm^{-1} debido a la pérdida de agua.

Además también se observa en este caso la aparición de un doblete a 2300 cm^{-1} que como en los casos anteriores se podría atribuir a la formación de una nueva especie.

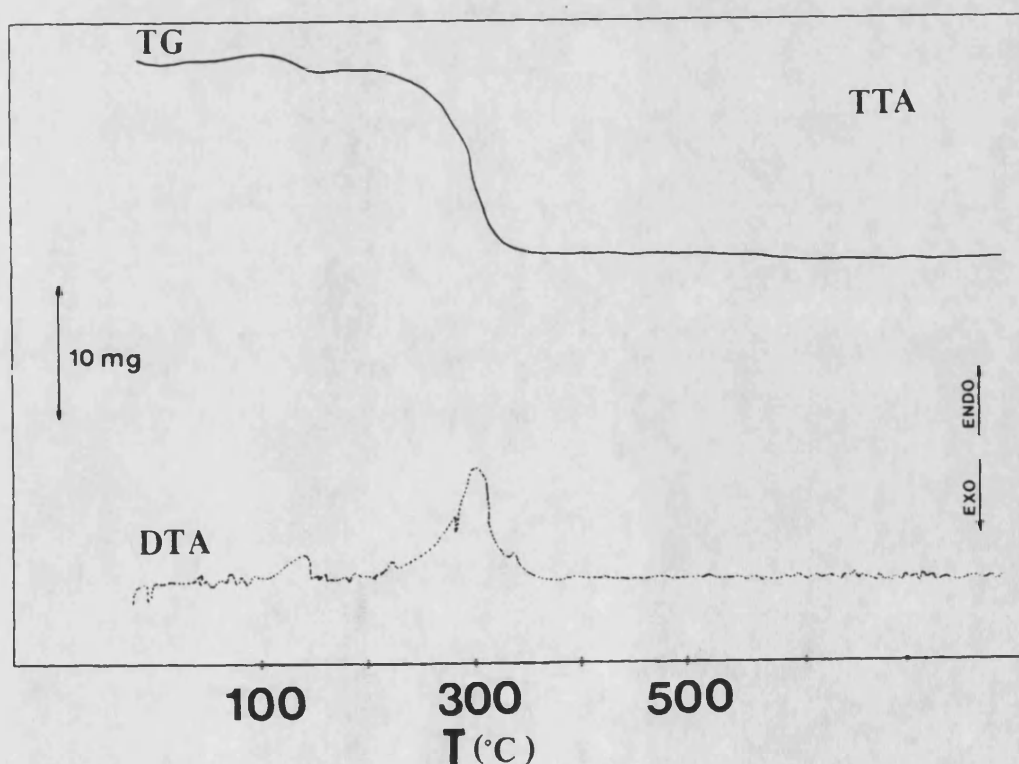


Figura 15: Termograma obtenido en corriente de nitrógeno para 21,2 mg de tenoiltrifluoroacetato de cobalto.

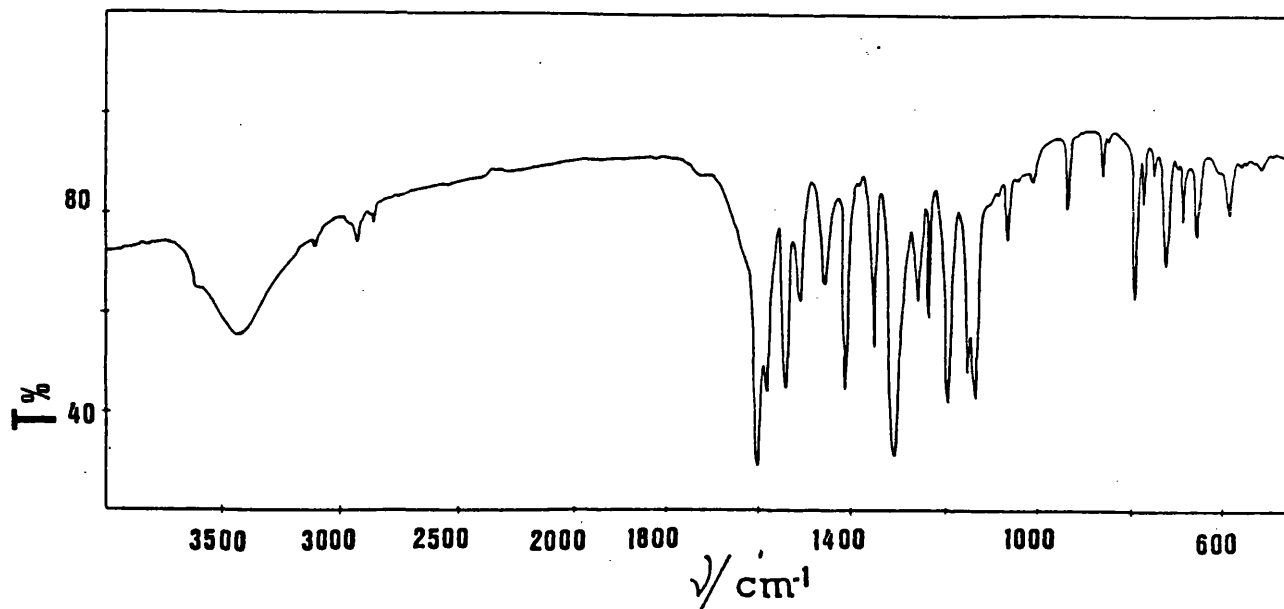


Figura 16: Espectro de infrarrojo del tetrakis(trifluoroacetato) de cobalto.

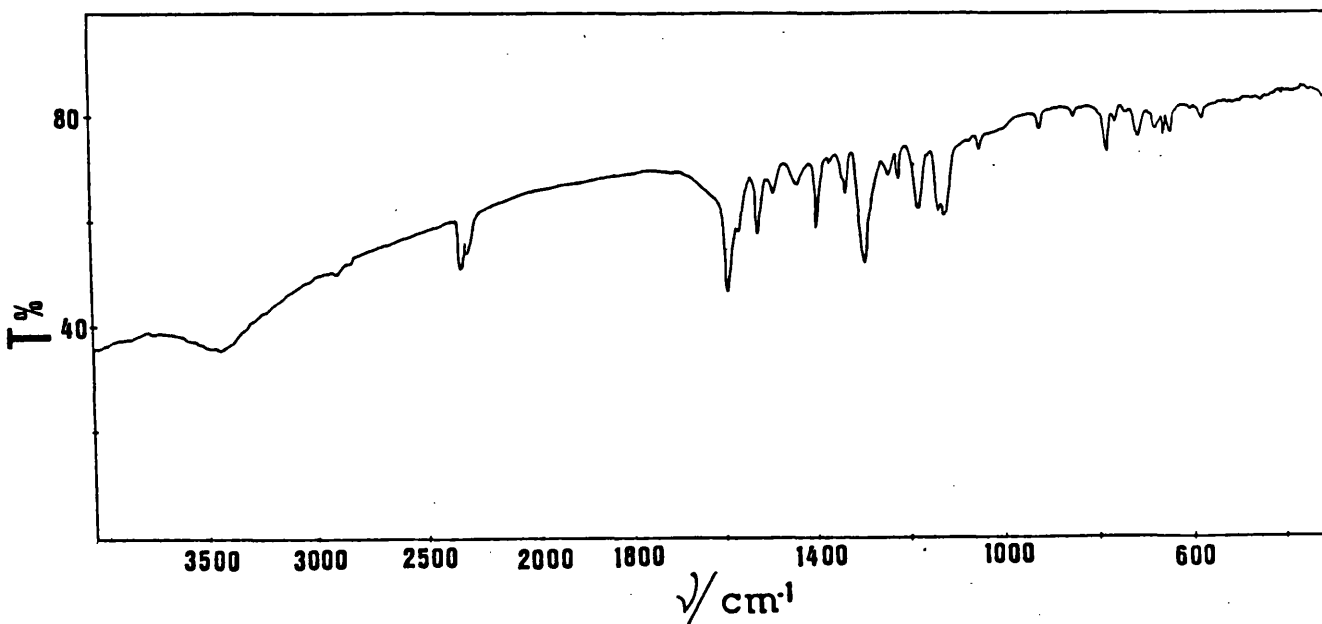


Figura 17: Espectro de infrarrojo para el tetrakis(trifluoroacetato) de cobalto calentado a 170°C en atmósfera de nitrógeno.

5.4.2.2. Corriente de gas portador

Este parámetro tiene gran influencia sobre la sensibilidad, observándose picos más intensos y agudos al aumentar el caudal de nitrógeno que actúa como gas portador, como puede observarse en la figura 18 (a y b) donde se recogen los registros obtenidos para el derivado de AA con unos caudales de gas portador de 6 L/min (a) y de 2,2 L/min (b).

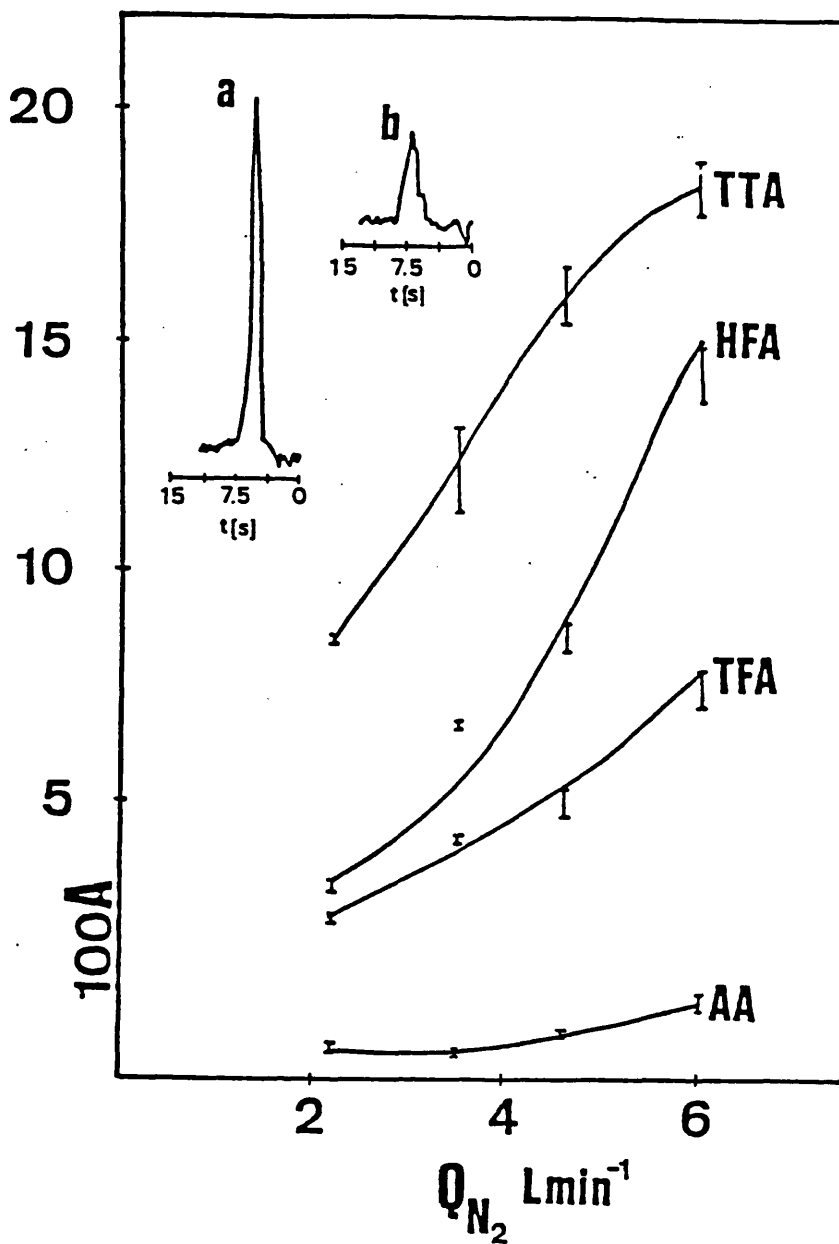


Figura 18: Influencia del caudal de gas portador sobre la señal de absorbancia.

En dicha figura se observa la influencia de este parámetro sobre la sensibilidad de cada uno de los compuestos estudiados, observándose que debe trabajarse con el máximo caudal posible de nitrógeno; con el sistema regulador de flujo utilizado este caudal es de 6 L/min.

5.4.2.3. Volumen de inyección

Al aumentar el volumen inyectado de muestra, se incrementa la sensibilidad y el coeficiente de variación (figura 19) por lo que se hace necesario establecer un volumen de compromiso entre ambos parámetros; se ha elegido un volumen de 5 μ L.

5.4.2.4. Influencia del disolvente

Debido a la influencia que sobre la volatilización de los compuestos disueltos puede tener el disolvente utilizado (34), se estudió la volatilización del acetilacetato de cobalto disuelto en diferentes disolventes con distintas temperaturas de ebullición. Los disolventes ensayados fueron: cloroformo, acetato de etilo, MIBK y dimetilsulfóxido, con temperaturas de ebullición de 61-62°C, 76-77°C, 140,5°C y 189°C, respectivamente.

En la misma sesión de trabajo, los límites de detección obtenidos, como cociente entre la desviación estándar de diez medidas del blanco y la pendiente de la curva de calibrado, fueron 16, 13 y 15 ng utilizando cloroformo, acetato de etilo y MIBK, respectivamente. Empleando dimetilsulfóxido, no se produjo señal alguna de absorción observándose, en cambio, condensaciones en el reactor, incluso trabajando a 230°C.

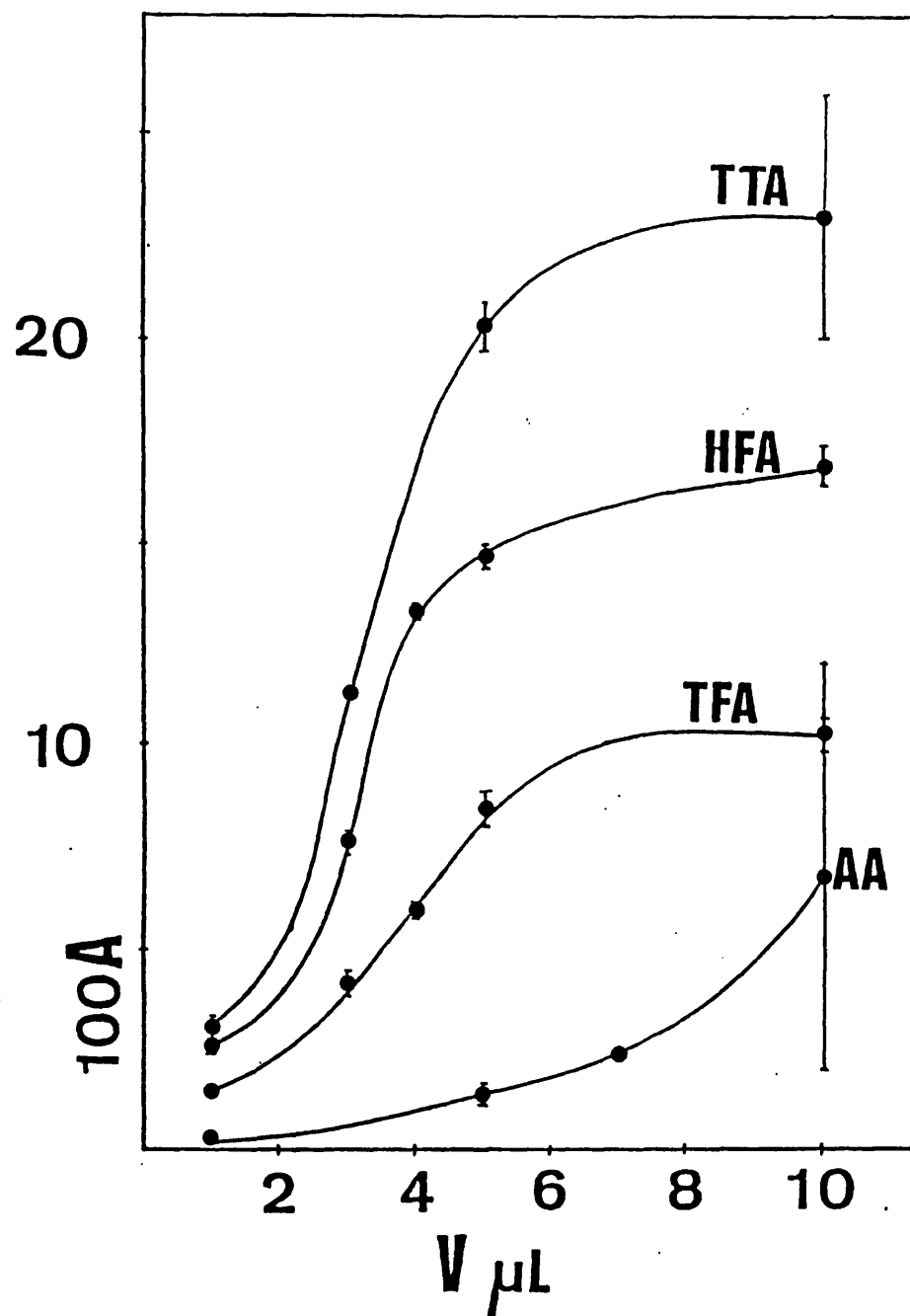


Figura 19: Influencia del volumen de muestra inyectado sobre la señal de absorbancia.

Debido a que el uso de los otros tres disolventes proporciona una sensibilidad similar, se utiliza MIBK, ya que es el más adecuado para la extracción de estos compuestos.

5.4.2.5. Influencia del ligando

Una vez establecidas las condiciones experimentales de trabajo, se estudia la determinación de cobalto a partir de sus complejos con los distintos ligandos. Para ello se registran curvas de calibrado preparando disoluciones entre 25 y 100 ppm de Co e inyectando en el reactor 5 μ L, trabajando en cada caso en las condiciones óptimas encontradas.

En la tabla 3 se indican las ecuaciones de las rectas de calibrado obtenidas, así como los límites de detección y los coeficientes de variación promedio correspondientes a tres medidas de altura de pico de un estándar conteniendo 40 ppm de cobalto, obtenidos en diferentes sesiones.

Tabla 3: Parámetros analíticos para los distintos complejos de cobalto			
Ligando	Ecuación de calibrado $C(\mu\text{g})$	L.D. (ng)	C.V. (%)
HFA	$A=0,580C-0.030$	4	4,1
TTA	$A=0,540C-0,030$	6	6,0
TFA	$A=0,260C-0,010$	11	4,5
AA	$A=0,120C-0,011$	25	5,8

Los resultados obtenidos muestran que aún existiendo una buena linealidad y una reproducibilidad aceptable en el intervalo de concentraciones estudiado, la sensibilidad deja bastante que desear, siendo ésta mayor para los compuestos más volátiles. Este hecho podría estar relacionado con los procesos de descomposición apuntados en el estudio de los espectros de IR.

**6.- DETERMINACION DE
MANGANESO EN GASO-
LINAS**

6.1. INTRODUCCION

El manganeso, en forma de metilciclopentadienilmanganesotricarbonilo (MMT o AK-33X), se adiciona a las gasolinas como aditivo antidetonante, presentando un mayor rendimiento en el proceso de combustión que el obtenido con la utilización de los derivados de plomo (71) y por tanto un incremento en el índice de octanos.

Por otra parte el uso de MMT como antidetonante de gasolinas provoca un menor efecto contaminante, ya que la mayor parte (98,7%) del manganeso eliminado queda en la atmósfera como manganeso inorgánico (Mn_3O_4) que no se absorbe por el organismo (72), encontrándose en la atmósfera concentraciones del orden de 0,05 a 1 ng/m^3 , inferior a su nivel de toxicidad (73).

Para la determinación de manganeso en gasolinas aditivadas con MMT, se han propuesto numerosos métodos analíticos. Algunos de ellos presentan una excesiva manipulación de las muestras como los métodos colorimétricos y polarográficos (74,75), mientras que otros se caracterizan por un elevado coste instrumental tales como los de Rayos X (76) o los de separación por cromatografía de gases y posterior detección con plasma de corriente continua (77).

Frente a estas técnicas propuestas, la espectrofotometría de absorción atómica permite la realización de estos análisis de forma relativamente rápida y con un coste moderado. Para el proceso de atomización del manganeso, se ha propuesto la cámara de grafito (78), la navecilla de tántalo (79) y el filamento de carbono (80).

Para llevar a cabo la determinación de manganeso en gasolinas por espectrofotometría de absorción atómica, hay que considerar tres tipos de estrategia:

Uso de compuestos organometálicos para la preparación de los patrones y dilución de las muestras en disolventes adecuados, lo que encarece el coste de los análisis (81-83).

Extracción del manganeso a una fase acuosa y utilización de patrones acuosos. Esta estrategia exige un mayor tratamiento de las muestras y un mayor tiempo de análisis (84).

Empleo de emulsiones gasolina-agua tras desmetalación del aditivo MMT, lo que permite el empleo de patrones acuosos y la simple dilución (emulsificación) de las muestras en agua (85).

Todos estos caminos requieren una manipulación mayor o menor de la muestra, con los consiguientes riesgos de contaminación o de pérdida. Otra alternativa a esos procedimientos es la introducción de las muestras directamente en fase vapor en la llama, lo que constituye un método útil para el análisis de compuestos cuyas temperaturas de ebullición sean relativamente bajas. En la presente memoria hacemos uso de esta alternativa, estudiando las condiciones de volatilización para el análisis de manganeso en forma de MMT.

6.2. APARATOS Y REACTIVOS

6.2.1. Aparatos

Espectrofotómetro de absorción-emisión atómica Shimadzu AA-620, provisto de lámpara de cátodo hueco de manganeso.

Sistema de introducción de muestras compuesto por: válvula de aguja, reactor de diseño vertical, controlador de temperatura (termómetro de contacto y relé), descrito en el apartado 3

Microjeringa Hamilton de 0,1 mL

6.2.2. Reactivos

Disolución de 1000 ppm de manganeso, preparada a partir de 1.000 g de Mn MERCK P.A. disuelto en 50 mL de HCl conc. y enrasado a 1 L.

Emulsogen LBH (mezcla de compuestos anionactivos con disolventes), HOESCHST IBERICA

Gasolina de 96 y 98 octanos, CAMPSA

MMT, MERCK P.A., para la preparación de patrones

Tolueno, PANREAC P.A.

Disolución de Br₂ en CCl₄ (1:1 v/v)

Eter de petróleo (60-80°C), PROBUS

6.3. PROCEDIMIENTO GENERAL

Se preparan los patrones de manganeso, diluyendo convenientemente cantidades pesadas de MMT con tolueno o éter de petróleo, determinándose las condiciones óptimas de volatilización así como los parámetros instrumentales que proporcionen la máxima sensibilidad.

Posteriormente se determinan los parámetros analíticos de interés, esto es, la sensibilidad, la reproducibilidad y el límite de detección según el procedimiento desarrollado, a partir del registro y estudio de las correspondientes curvas de calibrado.

Por último se analizan muestras de gasolina aditivadas con MMT, tanto por el método aquí desarrollado como por un método de referencia (85) y se comparan los resultados obtenidos por ambos métodos.

6.4. PARTE EXPERIMENTAL

Para estudiar la influencia de los distintos parámetros instrumentales y de las condiciones de volatilización, se inyectan 20 μL de una disolución conteniendo 31 ppm de Mn como MMT, salvo en la variación con la temperatura que se inyectó una disolución más concentrada.

6.4.1. Parámetros instrumentales

Se estudian y determinan las condiciones óptimas tanto de la altura del quemador como de las restantes condiciones de trabajo. En la tabla 4 se indican las condiciones experimentales utilizadas. Como puede observarse en la figura 20, la altura óptima de medida se encuentra entre 4 y 5 mm.

Tabla 4: Condiciones instrumentales para la determinación de manganeso

Intensidad de la lámpara	7 mA
Caudal de aire	6 L/min
Caudal de acetileno	2,4 L/min
Anchura de rendija	0,4 nm
Altura de mechero	4 mm
Longitud de onda	279,5 nm

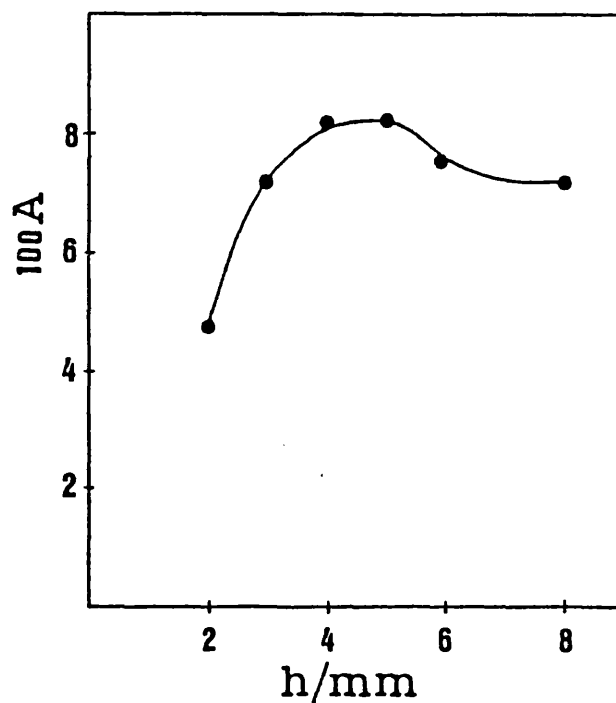


Figura 20: Variación de la señal de absorbancia en función de la altura de mechero. Temperatura de trabajo 200°C, caudal de gas portador 3,5 L/min.

6.4.2. Condiciones de volatilización

6.4.2.1. Temperatura

Con un caudal de gas portador de 3,5 L/min e inyectando 20 μL de una disolución conteniendo 2,5 μg de manganeso en forma de MMT, se realizan medidas de altura de pico calentando el reactor a distintas temperaturas. Por debajo de 100°C prácticamente no se tiene señal alguna, y a partir de los 120°C se tiene señal que prácticamente se mantiene constante hasta temperaturas próximas a los 200°C.

6.4.2.2. Caudal de gas portador

Como gas portador se utiliza nitrógeno. En la figura 21 se muestra la influencia de este parámetro sobre la señal de absorbancia para la inyección, a 120°C, de 20 μL de muestra conteniendo 0,62 μg de manganeso.

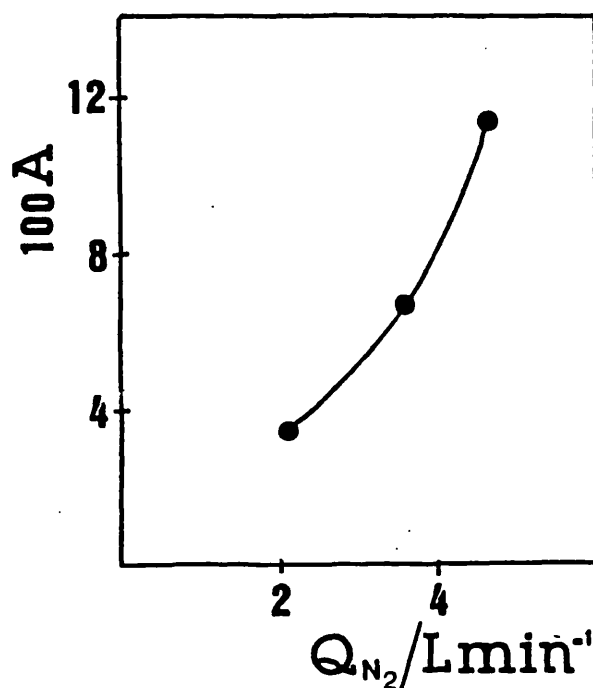


Figura 21: Variación de la absorbancia en función del caudal de gas portador. Temperatura de trabajo 120°C.

Como puede observarse, la sensibilidad crece al aumentar el caudal de gas portador; sin embargo para altos caudales de nitrógeno, se crea un exceso de presión en el reactor que dificulta el trabajo, por lo que no es posible sobrepasar un valor de 4,6 L/min.

A fin de favorecer la volatilización del MMT, se realizaron experiencias consistentes en provocar el vacío en el

interior del reactor, inyectar la muestra y posteriormente arrastrar el compuesto hasta la llama. Sin embargo, los resultados obtenidos manifiestan una gran irreproducibilidad en las medidas, por lo que este procedimiento no es recomendable.

6.4.2.3. Volumen de muestra inyectada

A una temperatura del reactor de 120°C se inyectaron distintos volúmenes de muestra. Este factor afecta tanto a la sensibilidad como a la reproducibilidad, como se puede observar en la figura 22.

Al aumentar el volumen de muestra inyectado, crecen tanto la sensibilidad como el coeficiente de variación. Además, cuando el volumen es del orden de los 100 μL , llegan incluso a producirse condensaciones en el capilar, por lo que se adopta trabajar con un volumen de compromiso de 20-30 μL .

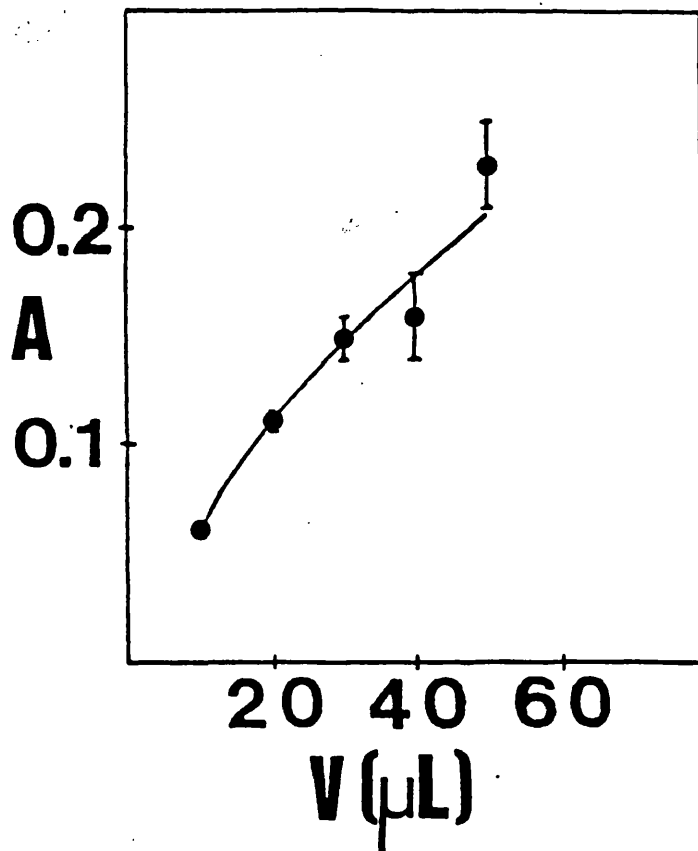


Figura 22: Variación de la señal de absorbancia con el volumen de muestra inyectada. Temperatura de trabajo 120°C y caudal de gas portador 4,6 L/min.

6.4.3. Sensibilidad y reproducibilidad

Se preparan curvas de calibrado para manganeso diluyendo el MMT con tolueno o éter de petróleo. En la tabla 5 se indica la sensibilidad, el límite de detección y la reproducibilidad obtenidas en distintas sesiones para distintos volúmenes de inyección.

Tabla 5: Parámetros analíticos para el análisis de manganeso como MMT				
Disolvente	Volumen (μL)	Sensibilidad (ppm^{-1})	Reproducibilidad (%)	L.D. (ng)
Tolueno	10	$4,4 \cdot 10^{-3}$	3,2	-
Tolueno	20	$1,5 \cdot 10^{-3}$	7,8	-
Tolueno	30	$5,42 \cdot 10^{-3}$	8,3	18
Tolueno	30	$5,20 \cdot 10^{-3}$	7,9	18
Eter petr.	10	$2,70 \cdot 10^{-3}$	1,1	11
Eter petr.	20	$4,55 \cdot 10^{-3}$	5,1	14
Eter petr.	20	$8,30 \cdot 10^{-3}$	2,8	8
Eter petr.	30	$1,8 \cdot 10^{-3}$	3,6	9
Eter petr.	30	$2,0 \cdot 10^{-3}$	4,4	9

6.4.4. Análisis de muestras

Se preparan muestras aditivadas, añadiendo tanto a gasolinas de 96 como de 98 octanos cantidades conocidas de MMT. Se analizan las muestras por el método propuesto y por el de referencia. En la tabla 6 se indican los resultados obtenidos cuando se utilizan patrones de MMT disueltos en éter de petróleo y en la tabla 7 disolviendo los patrones con tolueno.

Tabla 6: Determinación de manganeso utilizando patrones diluidos con éter de petróleo				
C_{Mn} (referencia) (ppm)		C_{Mn} (obtenida) (ppm)		
C	±s	C	±s	
8,660	0,001	9,3	0,6	
7,78	0,01	8,4	0,1	
4,410	0,001	3,61	0,08	
3,825	0,005	3,2	0,2	
3,787	0,004	3,67	0,03	
2,5500	0,0002	2,7	0,1	
2,550	0,002	2,7	0,1	
2,450	0,001	2,4	0,2	
2,450	0,001	2,93	0,03	
2,21	0,03	2,0	0,1	
1,89	0,03	2,10	0,03	

Mientras que al emplear éter de petróleo como disolvente se obtienen resultados aceptables, con tolueno se obtienen grandes errores por defecto, posiblemente debido a la marcada diferencia entre el punto de ebullición del tolueno y la gasolina (15) y a la distinta naturaleza química que tienen ambos compuestos, cosa que no sucede con el empleo del éter de petróleo.

Tabla 7: Determinación de manganeso utilizando patrones disueltos en tolueno		
C_{Mn} (referencia) (ppm)	CMn (obtenida) (ppm)	ϵ_r (%)
44,5	21,6	-51
37	17,7	-52
20,9	16,1	-23
24,6	19,7	-20

Para establecer la exactitud del procedimiento propuesto empleando éter de petróleo, se estudia la regresión entre los valores obtenidos por el método propuesto y por el de referencia, siguiendo el modelo establecido por de la Guardia y cols. (86,87).

Dado que las varianzas de todas las muestras analizadas son homogéneas, según el test de Hartley se procede al estudio de la regresión por mínimos cuadrados simples, de las dos poblaciones de valores obtenidas. En la figura 23 se indica la regresión entre estos datos.

La aplicación del test estadístico al estudio de la pendiente y la ordenada en el origen, permite establecer que para un nivel de probabilidad del 95% ambos métodos conducen a exactitudes análogas y que el procedimiento propuesto no requiere corrección del blanco ni presenta errores relativos constantes.

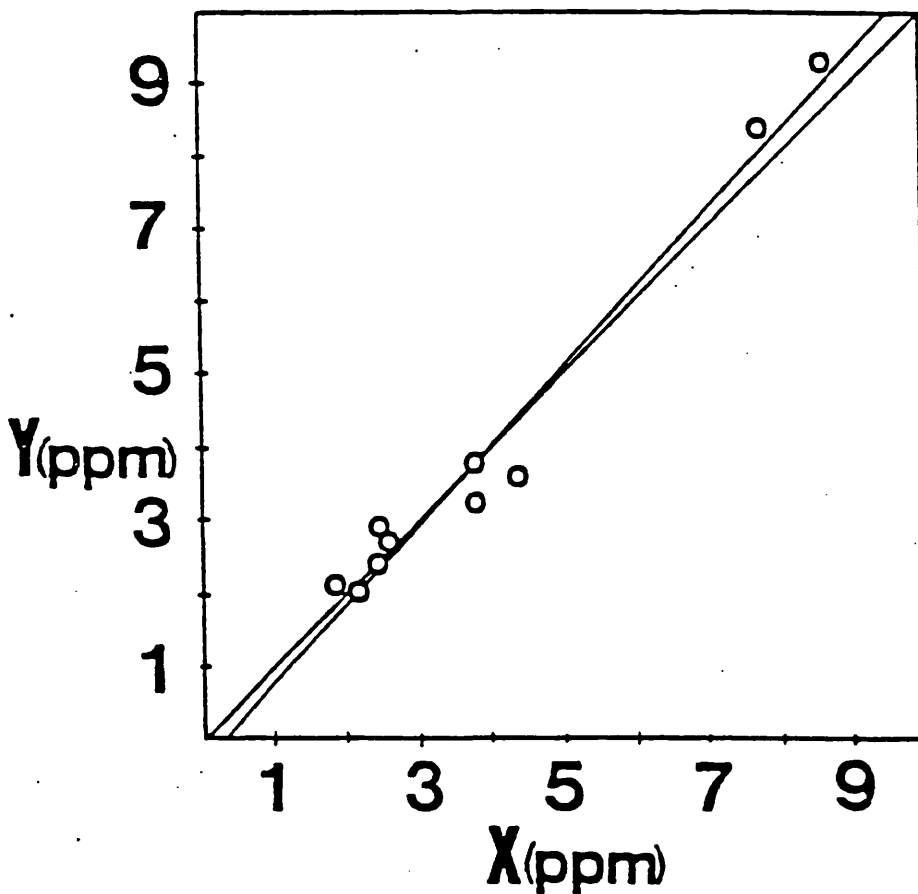


Figura 23: Recta de regresión obtenida entre los valores de referencia (x) y el método propuesto (y). $t_{\text{tabulada}}=4,3$; $t_{\text{exp.}}=1,2$ y $-0,9$ para la pendiente y la ordenada.

**7.- DETERMINACION DE
ADITIVOS DE PLOMO
EN GASOLINAS**



7.1. INTRODUCCION

El análisis de los derivados alquílicos de plomo presenta un gran interés debido a la toxicidad de estos compuestos. Entre ellos cabe citar como más frecuentes el plomo tetraetilo (TEL) y el plomo tetrametilo (TML).

El TEL es absorbido a través del aparato digestivo, el aparato respiratorio y la piel (88, 89). La absorción más eficaz de este compuesto de plomo se realiza a través de los pulmones (aproximadamente un 90%). El plomo es acumulado en el cuerpo humano dependiendo de la naturaleza del compuesto de plomo. Los compuestos orgánicos son acumulados en el cerebro debido a su afinidad por los lípidos y los tejidos nerviosos.

Los alquilos de plomo son utilizados como compuestos antidetonantes en combustibles líquidos, por lo que su determinación es interesante tanto para el control de calidad de los combustibles que los incorporan como en el control de la contaminación del medio ambiente (90, 91). El 60% de la contaminación ambiental de plomo es debida a estos aditivos (92).

Para el análisis de estos compuestos se han propuesto distintas técnicas entre las que cabe citar la colorimetría, la volumetría y, especialmente, la espectrofotometría de absorción atómica.

La determinación colorimétrica requiere la extracción previa con ditizona. Por este procedimiento han sido analizados distintos alquilderivados de plomo en presencia de plomo inorgánico (93).

También se han aplicado métodos volumétricos empleando EDTA, pero estos métodos requieren una destrucción previa de la matriz (94, 95).

Sin embargo, la técnica más ampliamente utilizada es la espectrofotometría de absorción atómica, bien en forma aislada, bien combinada con una técnica previa de separación.

En la tabla 8 se muestran los distintos procedimientos para el análisis por espectrofotometría de absorción atómica de alquilderivados de plomo.

En todos ellos se determina el contenido en plomo total, no realizándose la especiación de los distintos compuestos presentes en la muestra.

En la tabla 9 se indican los distintos métodos para el análisis de estos compuestos de plomo por espectrofotometría de absorción atómica utilizando una técnica previa de separación. En la mayoría de los casos la técnica utilizada es la cromatografía de gases debido a la elevada volatilidad de los tetraalquilderivados.

En algunos casos es necesaria la formación del compuesto covalente haciendo reaccionar a los trialquil y dialquilderivados con compuestos de Grignard. En todos los casos es necesaria la utilización de distintos patrones organometálicos de plomo.

Existen otras técnicas para la determinación de alquilderivados de plomo como son la cromatografía de gases con detector de captura (112), la técnica de ICP con vaporización electrotérmica (113) y la cromatografía de gases incorporando un detector de plasma de microondas (CG-MPD) que permite la especiación (114).

Tabla 8: Análisis por absorción atómica de alquilderivados de plomo

MUESTRA	PREPARACION DE MUESTRA	PATRONES	TECNICA	COMENTARIOS	REFERENCIA
Gasolina	Formación de PbI_2 y estabilización con ^{27}Al -quatt 336	Idem que muestras	llama		96, 97
Orina	Extracción en distintas condiciones para los distintos alquilderivados	Uso de organometálicos	llama y cámara de grafito	límite de detección 5 ppb	98
Gasolinas	Generación de hidruros		celda de cuarzo	No seguridad de formación del hidruro	99, 100
Productos de petróleo	Extracción a la fase acuosa	Patrones acuosos	filamento de grafito		101
Gasolinas	Desmetalación con I_2 y formación de emulsiones	Patrones acuosos	llama	Límite de detección 70 ppb	102, 103
Fueles de referencia	Extracción a la fase acuosa	Patrones acuosos	llama	Tiempo de análisis 1 hora	104
Fracciones de petróleo	Disolución con disolvente orgánico	Patrones organometálicos	Cámara de grafito	Límite de detección 10 ppb	105

MUESTRA	PREPARACION DE MUESTRA	PATRONES	TECNICA	COMENTARIOS	REFERENCIA
Gasolinas	Formación de PbI_2 y estabilización con Aliquatt 336	Idem que muestras	usando llama N_2O/C_2H_2	Límite de detección 26 ppb	106
Gasolinas	Dilución con MIBK	Uso de organometálicos	Zeeman-AAS	Límite de detección 0,1 ppm	107
Gasolinas	Dilución con disolvente orgánico	TEL como patrón	usando mechero de consumo total		108
Fueles de referencia	Extracción a la fase acuosa	Patrones acuosos	Cámara de grafito	Límite de detección 0,3 ppb	109
Pelo humano	Extracción a la fase acuosa	Patrones acuosos	FIA-AAS		110

Tabla 9: Determinación de alquilderivados de plomo por espectroscopia de absorción atómica previa separación por técnicas cromatográficas

MUESTRA	TECNICA	LIMITE DE DETECCION	COMENTARIOS	REFERENCIA
Aditivos gasolinas	CG-AAS	0,2 ppm	No existe manipulación de muestra	29
Trialkil-derivados en agua	CG-AAS	9 pg	Formación de tetraalkilderivados	30
Agua	CG-AAS	0,1 ppb	Extracción como dietilditiocarbamatos y butilación	31
Alquilderivados en sedimentos, agua y pescado	CG-AAS	Agua: 0,5 ppb Sedimentos: 0,01 ppb Pescado: 0,025ppb	Extracción en hexano Porcentajes de recuperación: 88,9; 83,7 y 74,2% para agua, sedimentos y pescado, respectivamente	32
Atmósfera	CG-AAS	16 ppm		33
Sedimentos y muestras biológicas	CG-AAS	Sedimentos: 15 ppm Muestras biológicas: 7,5 ppb	Extracción y butilación con los reactivos de Grignard	34

MUESTRA	TECNICA	LIMITE DE DETECCION	COMENTARIOS	REFERENCIA
Aire	CG-AAS	Pb(CH ₃) ₄ 0,04 ng		35
		Pb(CH ₃) ₃ C ₂ H ₅ 0,06 ng		
		Pb(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅) ₂ 0,06 ng		
		PbCH ₃ (C ₂ H ₅) ₃ 0,07 ng		
		Pb(C ₂ H ₅) ₄ 0,09 ng		
Gasolinas	CL-AAS	10 ng		36
Gasolinas	HPLC- Zeeman AAS			111

La técnica de absorción atómica con llama es ideal para el análisis de plomo en gasolinas, tanto por su sensibilidad como por su selectividad; sin embargo, presenta algunos inconvenientes.

El plomo en gasolinas se encuentra como $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ y $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ y, en general, como una mezcla de estos, por lo que al no ser oxigenado el entorno inmediato de los átomos a determinar, y debido a la volatilidad de estos compuestos, se encuentran diferencias entre el proceso de nebulización de las muestras y consiguiente atomización de los derivados alquílicos de plomo y los procesos correspondientes a los patrones acuosos, en que el plomo se encuentra como acuocomplejo.

Por ello, hay que buscar unas condiciones de trabajo que permitan igualar las características de los patrones y de las muestras a fin de poder interpolar la señal obtenida para las muestras en la curva de calibrado. Las estrategias seguidas hasta ahora tal y como se observa en la tabla 8, han sido las siguientes:

- Destrucción de la matriz y disolución en agua de las cenizas o, alternativamente, la extracción a una fase acuosa.
- Análisis mediante formación de emulsiones, tras desmetalación de las muestras bien con iodo o con ácido nítrico.
- Formación de hidruros
- Utilización de patrones orgánicos, disolviendo la muestra también en un disolvente orgánico.

Todos estos métodos presentan inconvenientes: los tres primeros requieren una mayor manipulación de las muestras y, el último, exige el empleo de patrones costosos. Además todos los métodos anteriores tan sólo permiten determinar el contenido total de plomo, siendo necesario el empleo de una técnica de separación previa al análisis por espectrofotometría de absorción atómica para poder realizar la especiación de los distintos compuestos de plomo.

En la presente memoria se estudian las condiciones de atomización de plomo tetrametilo y de plomo tetraetilo que proporcionen métodos, tanto para el análisis del contenido total en plomo como para la especiación de los alquilderivados en muestras de gasolinas, en base a las distinta respuesta que los diferentes alquilderivados presentan en la llama, como consecuencia de su distinta volatilidad.

7.2. APARATOS Y REACTIVOS

7.2.1. Aparatos

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 5000, provisto de lámpara de cátodo hueco de plomo y corrector de fondo de deuterio

Sistema de volatilización, compuesto por reactores de vidrio horizontal y vertical, controlador de temperatura y válvula de aguja para el control del caudal de gas portador (descrito en el apartado 3).

7.2.2. Reactivos

Disolución de 1000 ppm de plomo preparada a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ MERCK P.A. disuelto en agua destilada.

Emulsogen M (mezcla de compuestos anionactivos con disolventes), HOECHST IBERICA S.A.

Disoluciones de 600 ppm de plomo tetraetilo y plomo tetrametilo en isoctano, proporcionadas por REPSOL y analizadas por el método de formación de emulsiones.

Gasolinas comerciales de 96 y 98 octanos, CAMPSA

Eter de petróleo (60-80°C), PROBUS R.A.

Nitrógeno N-48 SEO

7.3. PROCEDIMIENTO GENERAL

A partir de las disoluciones de TEL y TML proporcionadas por REPSOL, se preparan disoluciones madre por dilución conveniente con éter de petróleo.

A continuación se determinan las condiciones de volatilización más favorables, así como los parámetros instrumentales más significativos para cada uno de los compuestos, utilizando ambos reactores, el horizontal y el vertical, tal y como se describe en el apartado 4.

Se preparan curvas de calibrado diluyendo con éter de petróleo las disoluciones madre de TEL y TML. Las disoluciones así obtenidas se inyectan en cada uno de los reactores, en las condiciones óptimas previamente establecidas, y se determinan la sensibilidad, la reproducibilidad y el límite de detección.

Para hacer un estudio de aplicaciones, se preparan muestras sintéticas de gasolina con distintas proporciones de TEL y TML en éter de petróleo, y se analizan tanto por el método de referencia como por el método propuesto, estableciendo el contenido total en plomo, y el contenido individual en cada uno de los compuestos de plomo.

Por último, se analizan muestras comerciales de gasolina, contrastando el contenido obtenido en plomo con el determinado por el método de referencia (102).

7.4. PARTE EXPERIMENTAL

7.4.1. Condiciones instrumentales

Se ha estudiado el perfil de la llama, tanto para la determinación de TEL como de TML, empleando ambos reactores. De los resultados obtenidos se deduce que las condiciones instrumentales óptimas (tabla 10), coinciden para ambos compuestos de plomo, utilizando tanto el reactor de diseño vertical como el de diseño horizontal.

Tabla 10: Condiciones instrumentales	
Intensidad de lámpara	10 mA
Anchura de rendija	0,7 nm
Altura de mechero	7-8 u.a.
Caudal de acetileno	1,6 L/min
Caudal de aire	22,5 L/min
Tiempo de respuesta	20 s
Velocidad de registro	20 mm/min

Las medidas se realizan a 217,0 nm o a 283,3 nm, dependiendo de la sensibilidad deseada, y empleando en ambos casos lámpara de deuterio como corrector de fondo.

7.4.2. Condiciones de volatilización

7.4.2.1. Caudal de gas portador

En la figura 24 se muestra la variación que experimenta la respuesta frente al caudal de gas portador, para los aditivos de plomo, tanto para el reactor horizontal como el vertical, se observa una mayor altura de los picos al aumentar el caudal de gas portador.

En consecuencia se trabaja con el caudal máximo que permita cada uno de los reactores sin producir efecto de sobrepresión, es decir, 6 L/min para el reactor horizontal y 3,5 L/min para el reactor vertical.

7.4.2.2. Temperatura

Utilizando el reactor horizontal, se observa un rápido crecimiento de la altura de los picos para ambos compuestos al aumentar la temperatura desde 40° a 120°C manteniéndose la señal prácticamente constante a temperaturas superiores (figura 25a). En el reactor vertical, la influencia de la temperatura es menor, creciendo más lentamente la respuesta al aumentar la temperatura (figura 25b), debido posiblemente al mayor tiempo de residencia de los compuestos en el reactor, de mayor volumen.

La temperatura de trabajo elegida es de 150°C para el reactor horizontal y de 180°C para el reactor vertical.

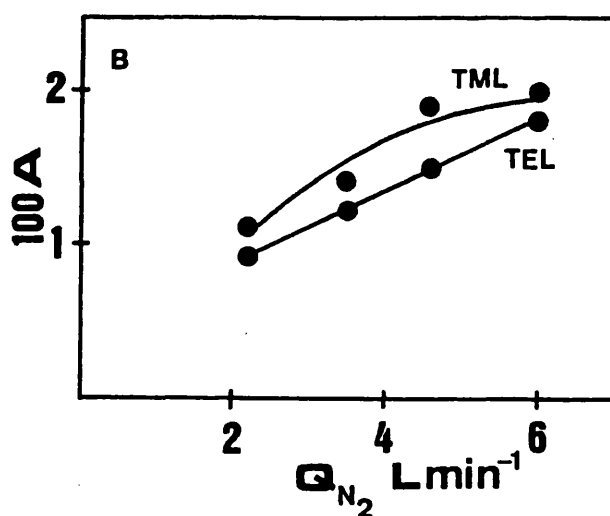
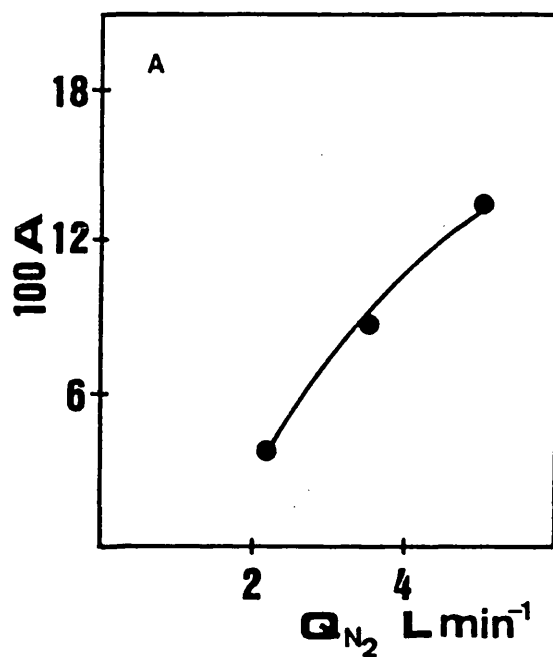


Figura 24: Influencia del caudal de nitrógeno. (A) Trabajando con el reactor vertical a 200°C inyectando 5 μ L de gasolina de 98 octanos conteniendo 30,8 ppm de plomo. (B) Trabajando con el reactor horizontal a 120°C e inyectando 5 μ L de disoluciones conteniendo 7,8 ppm de plomo como TML o TEL.

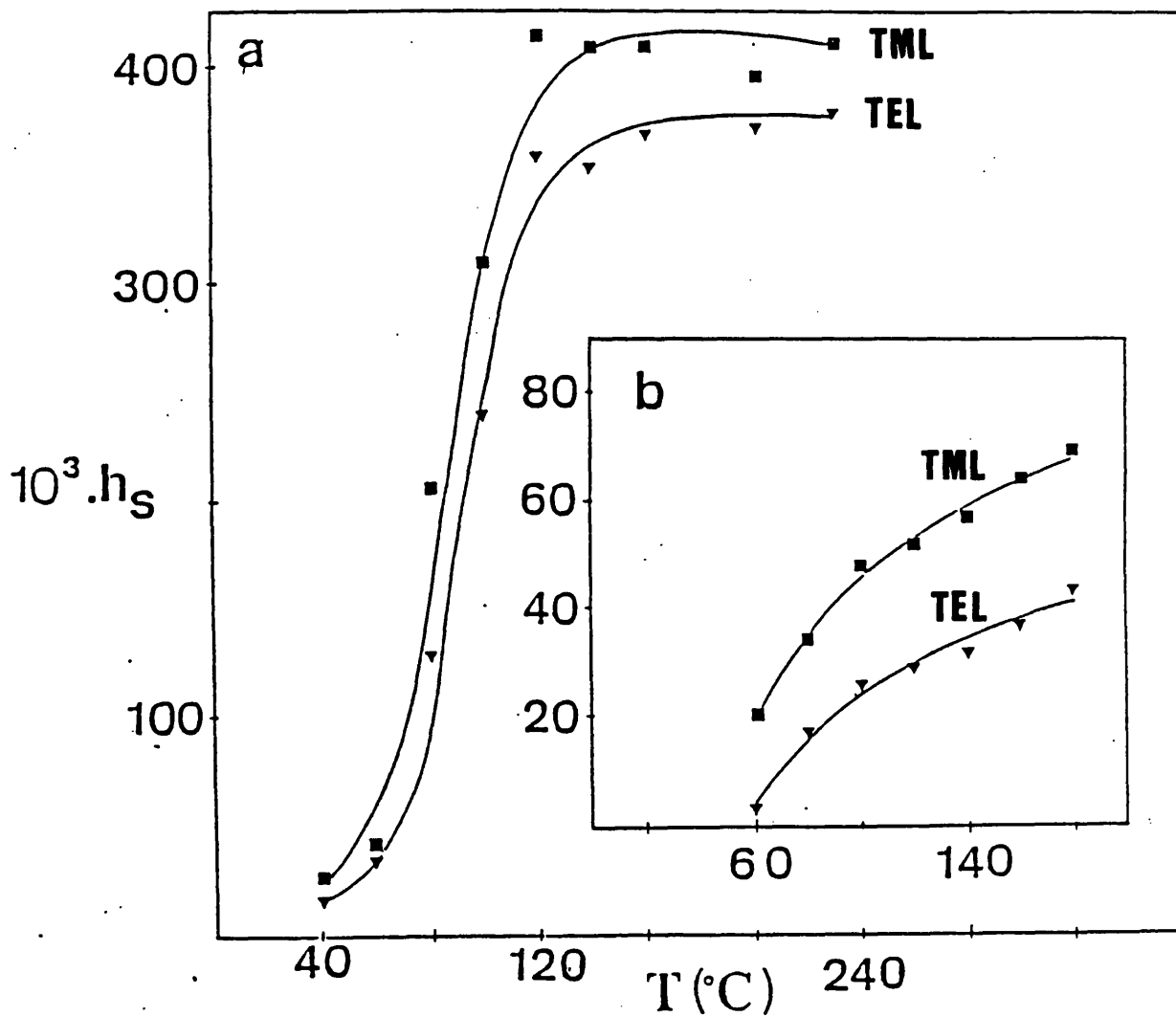


Figura 25: Influencia de la temperatura. a) Reactor horizontal (volumen de inyección 5 μL , lecturas obtenidas a 217,0 nm) 70 ppm de Pb como TML y 68 ppm como TEL. b) Reactor vertical (volumen de inyección 30 μL , lecturas obtenidas a 283,3 nm) 58 ppm de Pb como TML y 42 ppm de Pb como TEL.

7.4.2.3. Volumen de muestra inyectado

Al aumentar el volumen inyectado crece la altura de los picos, si bien se observa asimismo una mayor dispersión (figura 26), excepto para el TEL utilizando el reactor horizontal e inyectando volúmenes mayores de 40 μL , en que la señal

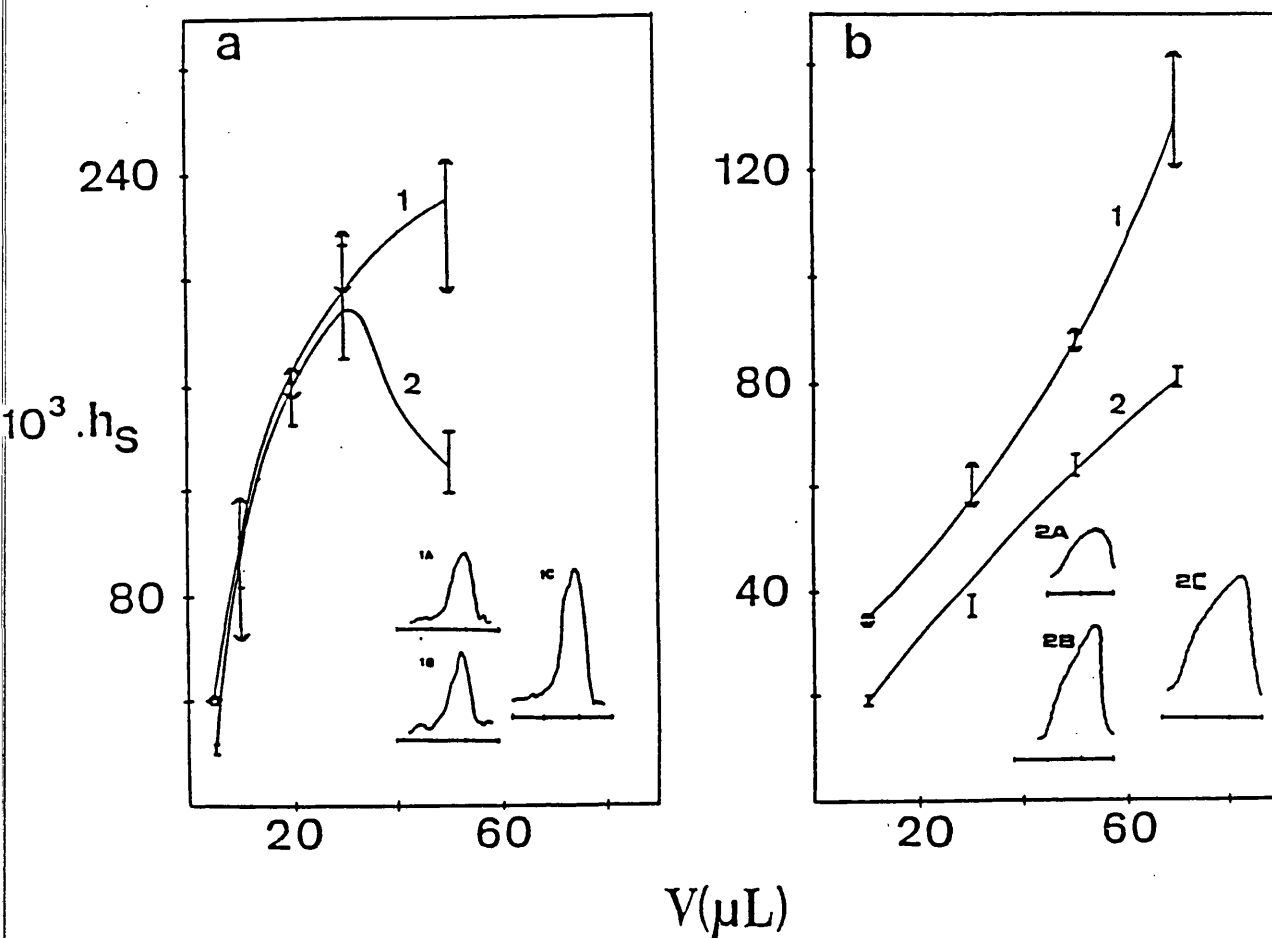


Figura 26: Influencia del volumen de inyección. a) Reactor horizontal (lecturas obtenidas a 217,0 nm) (1) 7 ppm de Pb como TML y (2) 6,8 ppm de Pb como TEL. b) Reactor vertical (lecturas obtenidas a 283,3 nm) (1) 55,8 ppm de Pb como TML y (2) 54,2 ppm de Pb como TEL.

(1A, 1B, 1C) picos obtenidos inyectando 10 μL con una velocidad de registro de 160 mm/min para 6,8 ppm de Pb como TEL, 7,0 ppm de Pb como TML y una mezcla de 6,8 y 7,0 ppm de Pb como TEL y TML, respectivamente.

(2A, 2B, 2C) picos obtenidos inyectando 15 μL con una velocidad de registro de 32 mm/min para 27,1 ppm de Pb como TEL, 27,9 ppm de Pb como TML y una mezcla de 27,1 y 27,9 ppm de Pb como TEL y TML, respectivamente.

de absorbancia decrece, quizás porque las condiciones de temperatura y el flujo de gas portador no son suficientes para arrastrar íntegramente el compuesto a la llama.

En la misma gráfica puede observarse que con el reactor vertical los picos resultan deformados, en el sentido de que la muestra se arrastra al principio rápidamente hacia la llama y, después, su aporte va reduciéndose gradualmente, mientras que en el reactor horizontal, el arrastre hacia la llama se produce de forma más súbita, por lo que resultan picos con menor cola.

7.4.3. Sensibilidad y reproducibilidad

En las tablas 11 y 12 se muestran la sensibilidad y reproducibilidad obtenidas para distintas curvas de calibrado de ambos compuestos obtenidas en distintas sesiones. Se utiliza tanto el reactor horizontal como el vertical, realizando las medidas a 217,0 y 283,3 nm, con corrector de fondo, para distintos volúmenes de inyección.

La reproducibilidad se obtiene como el coeficiente de variación para tres medidas independientes de altura de pico, correspondientes a un patrón de 5 ppm.

Como puede observarse el TML y el TEL proporcionan la misma sensibilidad cuando se inyectan de 10 a 30 μL en el reactor horizontal, tanto si las lecturas se realizan a 217,0 nm como a 283,3 nm, lo cual permitirá el análisis de plomo total con una buena reproducibilidad. A volúmenes superiores, las sensibilidades divergen dado que la del TEL disminuye, tal como se observa en la figura 26a.

Con el reactor vertical en cambio, la sensibilidad obtenida para el TML es siempre mayor que la del TEL, lo cual

puede permitir la especiación de estos compuestos. Por otro lado, la diferencia de sensibilidad crece al aumentar el volumen de muestra inyectado -si bien también debemos considerar que existe un aumento de dispersión- por lo que para intentar la especiación de los compuestos de plomo en gasolinas trabajaremos con un volumen de compromiso de 50 μL .

Tabla 11a: Sensibilidad y reproducibilidad. (Reactor horizontal midiendo a 217,0 nm)						
TML				TEL		
Volumen inyectado (μL)	Sensibilidad (ppm^{-1})	C.V. (%)	L.D. (ng)	Sensibilidad (ppm^{-1})	C.V. (%)	L.D. (ng)
10	$1,4 \cdot 10^{-2}$	2,5	3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	4,5	3
25	$1,1 \cdot 10^{-2}$	5,0	10	$1,2 \cdot 10^{-2}$	5,0	9
30	$2,5 \cdot 10^{-2}$	4,0	6	$2,3 \cdot 10^{-2}$	4,8	6
50	$2,8 \cdot 10^{-2}$	3,0	11	$1,7 \cdot 10^{-2}$	5,3	22

Tabla 11b: Sensibilidad y reproducibilidad. (Reactor horizontal midiendo a 283,3 nm)						
TML				TEL		
Volumen inyectado (μL)	Sensibilidad (ppm^{-1})	C.V. (%)	L.D. (ng)	Sensibilidad (ppm^{-1})	C.V. (%)	L.D. (ng)
25	$4,5 \cdot 10^{-3}$	6	16	$4,5 \cdot 10^{-3}$	8	15
30	$7,8 \cdot 10^{-3}$	2,6	9	$7,5 \cdot 10^{-3}$	2,8	9
50	$9,0 \cdot 10^{-3}$	5,1	17	$4,5 \cdot 10^{-3}$	5,9	33

Tabla 12: Sensibilidad y reproducibilidad. (Reactor vertical)					
Compuesto	Longitud de onda (nm)	Volumen inyectado (μL)	Sensibilidad (ppm^{-1})	Reproducibilidad (%)	L.D. (ng)
TML	283,3	30	$1,2 \cdot 10^{-3}$	8,3	80
TEL	283,3	30	$0,6 \cdot 10^{-3}$	8,3	134
TML	283,3	50	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,0	81
TEL	283,3	50	$0,6 \cdot 10^{-3}$	3,1	120

Como puede observarse, el método es más sensible midiendo a 217,0 nm y utilizando el reactor horizontal.

7.4.4. Análisis de las muestras

7.4.4.1. Determinación de plomo total

7.4.4.1.1. Empleo del reactor vertical

Siendo el contenido en plomo de las gasolinas comerciales de 0,5-0,8 g/L (96), la sensibilidad proporcionada por el reactor vertical es suficiente para su análisis, evitando de este modo grandes diluciones de la muestra.

Utilizando como patrón una gasolina comercial previamente analizada por el método de referencia (102) e inyectando volúmenes de 20-30 μ L en el reactor vertical a 180°C con un caudal de gas portador de 3,5 L/min, se analizaron muestras comerciales de 96 y 98 octanos. Los resultados obtenidos se comparan con los obtenidos por el método de referencia (100): tablas 13a, 13b y 13c.

Tabla 13a: Análisis de plomo en gasolinas de 96 octanos utilizando como patrón gasolina de 98 octanos.		
Método de referencia (g/L)	Método propuesto (g/L)	ϵ_r (%)
0,401	0,534	+ 33
0,378	0,541	+ 43
0,378	0,449	+ 19*
0,378	0,462	+ 22**

* Con adición estándar.** Midiendo áreas de pico

Tabla 13b: Análisis de plomo en gasolinas de 98 octanos utilizando como patrón gasolina de 96 octanos		
Método de referencia (g/L)	Método propuesto (g/L)	ϵ_r (%)
0,410	0,310	- 24
0,410	0,290	- 29
0,410	0,320	- 22
0,410	0,320	- 22

Tabla 13c: Análisis de plomo en gasolinas utilizando muestras y patrones con el mismo índice de octanos		
Método de Referencia (g/L)	Método propuesto (g/L)	ϵ_r (%)
0,378 ^a	0,401	+ 6,1
0,378 ^a	0,401	+ 6,1
0,273 ^a	0,282	+ 3,3
0,259 ^a	0,275	+ 6,2
0,410 ^b	0,401	- 2,2
0,410 ^b	0,428	+ 4,4
0,410 ^b	0,408	- 0,5
0,394 ^b	0,382	- 3,0
0,404 ^b	0,432	+ 6,9

a) gasolina de 96 octanos. b) gasolina de 98 octanos.

Como puede observarse, el uso de patrones de 96 octanos para el análisis de muestras de 98 octanos proporciona errores por defecto, y por exceso en el caso de emplear patrones de 98 octanos para el análisis de muestras de 96 octanos; estos errores no se corrigen utilizando la adición estándar ni tampoco midiendo áreas de pico.

Este hecho es debido a que la proporción entre TEL/TML es mayor en las gasolinas de 98 octanos, y que el TML proporciona una mayor sensibilidad en la llama (90). Sin embargo el empleo de patrones con el mismo índice de octanos que las muestras proporciona resultados suficientemente buenos.

El método anterior puede constituir, en consecuencia, un procedimiento alternativo para el análisis de muestras de gasolina aditivadas. Sin embargo, hay que advertir que no puede generalizarse, y que para muestras aditivadas con distintas proporciones de alquilderivados de plomo, podrían obtenerse errores relativamente altos. Los resultados hallados ponen de manifiesto que resultaría preferible disponer de un método que no dependiera de la proporción de TEL y TML en las gasolinas.

7.4.4.1.2. Empleo del reactor horizontal

Se analizaron tanto por el método propuesto como por el método de referencia (102) cinco muestras sintéticas conteniendo distintas proporciones de TEL y TML, y cuatro muestras comerciales.

Para ello se introducen volúmenes de 30 μ L de muestra en el reactor, previamente llevado a 150°C, con un flujo de gas portador de 6 L/min, utilizando indistintamente como patrones disoluciones de TEL o TML. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 14.

Tabla 14: Análisis de plomo utilizando como patrón TML o TEL			
Muestra	Concentración de plomo		ϵ_r (%)
	Método de referencia c \pm s (ppm)	Método propuesto c \pm s (ppm)	
1*	275 \pm 7	280 \pm 10	+ 1,8
2*	420 \pm 10	450 \pm 20	+ 7,1
3*	410 \pm 10	430 \pm 40	+ 4,9
4*	480 \pm 10	460 \pm 20	- 4,2
5*	480 \pm 10	460 \pm 20	- 4,2
6 ^a	306 \pm 6	284 \pm 4	- 7,2
7 ^a	314 \pm 6	315 \pm 3	+ 0,3
8 ^b	490 \pm 20	506 \pm 8	+ 3,3
9 ^b	569 \pm 6	568 \pm 6	- 0,2

* Muestras sintéticas. a) Gasolina de 96 octanos. b) Gasolina de 98 octanos.

La recta de regresión entre las poblaciones de valores obtenidas por el método de referencia y por el propuesto, siguiendo el procedimiento descrito por de la Guardia y colaboradores (86, 87), muestra que las varianzas de todas las muestras no son homogéneas según el test de Hartley, por lo cual se realiza el ajuste por mínimos cuadrados ponderados. En la figura 27 se indica la regresión entre estos datos. La aplicación de dos test estadísticos al estudio de la pendiente y de la ordenada en el origen permiten establecer que para un nivel de probabilidad del 95% ambos métodos proporcionan los mismos resultados y que el método propuesto no exige corrección del blanco ni presenta errores relativos constantes.

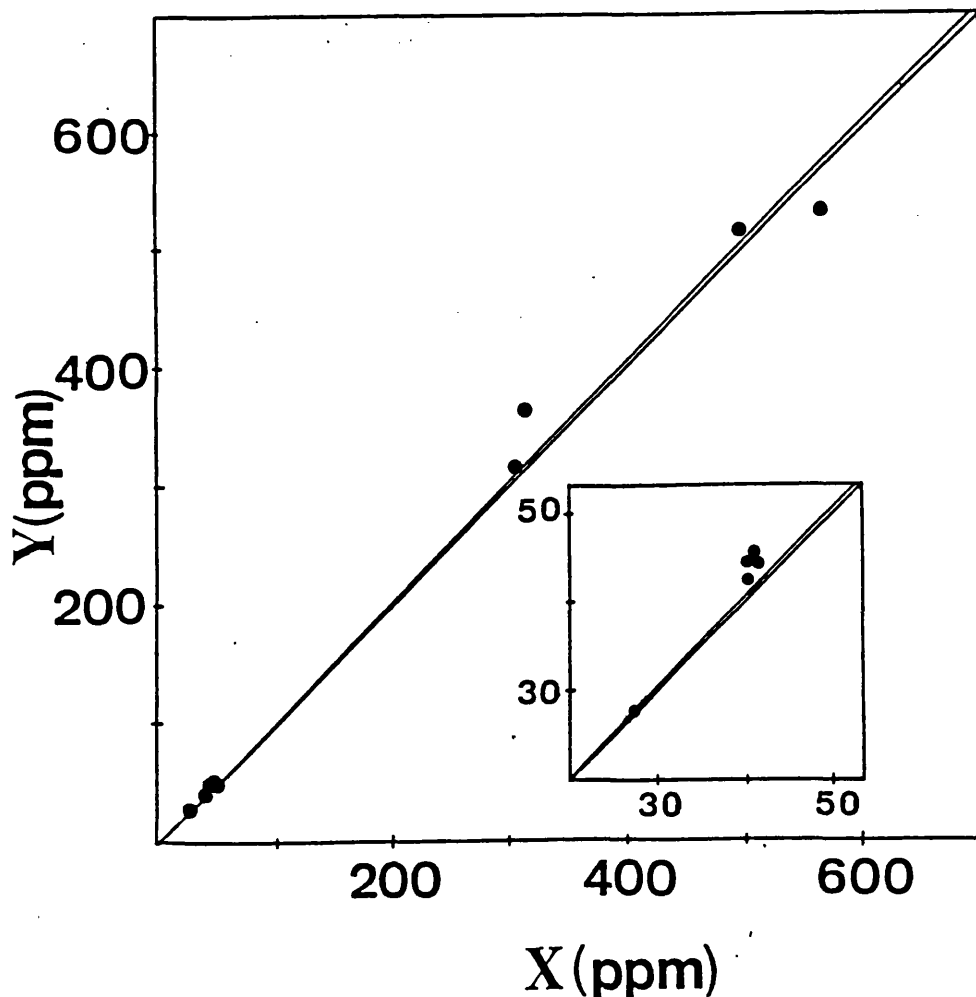


Figura 27: Recta de regresión obtenida entre los valores del método de referencia (x) y el método propuesto (y). $Y = -0,2876 + 1,0159X$; $t_{\text{tabulado}} = 1,708$; $t_{\text{exp.}} = 1,551$ (pendiente) y 0,082 (ordenada).

7.4.4.2. Especiación de los aditivos de plomo

En el apartado 7.4.3. ya se ha hecho mención de la posibilidad de especiar los alquilderivados de plomo haciendo uso del reactor vertical, toda vez que en esas condiciones se obtienen sensibilidades claramente diferenciadas para TEL y TML.

Con este fin, se preparan curvas de calibrado de TML y TEL diluyendo las disoluciones madre con éter de petróleo. Se inyectan volúmenes de 50 μL tanto de patrones como de muestras y se volatilizan en el reactor vertical, a 180°C, arrastrándolos hasta la llama con un flujo de gas portador de 3,5 L/min. Las alturas de los picos obtenidos para las muestras pueden expresarse como contribución de los dos compuestos:

$$h_m = s_1 \cdot c_1 + s_2 \cdot c_2 + c_1 \cdot a_1 / c_t + c_2 \cdot a_2 / c_t \quad [1]$$

siendo:

s_1 y s_2 las pendientes de la curva de calibrado para TEL y TML

a_1 y a_2 las ordenadas en el origen de las curvas de calibrado para TEL y TML

c_1 y c_2 las concentraciones de plomo como TEL y TML

$c_t = c_1 + c_2$ la concentración total de plomo

La concentración total de plomo en las muestras puede ser obtenida mediante el método previamente propuesto o el de referencia (102). Nosotros utilizamos el de referencia por ser más preciso.

Resolviendo la ecuación [1] y teniendo en cuenta que $c_t = c_1 + c_2$ se obtienen los valores de c_1 y c_2 en la muestra analizada.

Para establecer la validez del método, se preparan 5 muestras sintéticas de gasolina con distintas proporciones de TEL y TML, y se procede a especiar cada uno de los compuestos de plomo determinando el plomo total por el método de referencia.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 15.

Tabla 15: Especiación de TEL y TML en muestras sintéticas				
Muestra	Plomo añadido (ppm)		Plomo encontrado (ppm)	
	TML	TEL	TML	TEL
1	14,0	13,6	16 ± 2	11 ± 1
2	28	13,6	29 ± 1	13 ± 2
3	14,0	27,1	16 ± 3	26 ± 2
4	28	20,3	31 ± 3	17 ± 3
5	35	13,6	38 ± 2	10 ± 2

El método propuesto proporciona valores comparables a los teóricos con un nivel de probabilidad del 90 %; sin embargo se obtienen pequeños errores por defecto para el TEL y por exceso para el TML.

Por último, el método se aplica a la especiación de plomo en 4 muestras comerciales de gasolinas, observándose que las de 96 octanos tienen distinta proporción de TML y TEL (tabla 16). Este hecho justifica los distintos valores obtenidos cuando, al usar el reactor vertical para el análisis de plomo total (7.4.4.1.), se empleaban como patrones gasolinas de distinto octanaje que las muestras.

Tabla 16: Especiación de TEL y TML en muestras comerciales		
Muestra	Plomo como TML (ppm)	Plomo como TEL (ppm)
1 ^a	180 ± 40	120 ± 30
2 ^a	150 ± 20	170 ± 20
3 ^b	110 ± 20	390 ± 20
2 ^b	90 ± 40	480 ± 40

a) Muestras de gasolina de 96 octanos

b) Muestras de gasolina de 98 octanos

**8.- DETERMINACION DE
ESTAÑO TOTAL EN
MEZCLAS DE TMT Y
TET**

8.1. INTRODUCCION

Los compuestos organometálicos de estaño, son comúnmente utilizados como fungicidas, estabilizadores para cloruro de polivinilo (P.V.C.), catalizadores orgánicos y aditivos de aceites (115,116).

Estos compuestos son tóxicos, incrementándose su nivel de toxicidad al disminuir la longitud de la cadena de los sustituyentes y al aumentar el número de los mismos (91); esta toxicidad ha hecho que últimamente se hayan desarrollado gran número de métodos de análisis para la determinación de compuestos orgánicos de estaño. Sin embargo, la atención se ha centrado en el estudio de los trialquilderivados, dejando los tetraalquilderivados en un segundo plano, aunque estos últimos compuestos producen los mismos efectos tóxicos que los trialquilderivados (117).

Este tipo de compuestos se han analizado en muestras de agua de mar, tejidos biológicos, sedimentos, P.V.C.etc, siendo las técnicas más usuales la espectroscopía de absorción atómica y la cromatografía de gases.

Entre los métodos clásicos para la determinación de estos compuestos se han empleado las volumetrías y las gravimetrías. En el caso del análisis volumétrico es necesaria la destrucción previa de la matriz, lo cual hace larga y tediosa la determinación; el valorante generalmente empleado es el iodato potásico (118-126). Los métodos gravimétricos se basan en la precipitación de gel de estaño y posterior determinación del SnO_2 formado (122,127,128). Otros métodos clásicos más rápidos y sencillos (por no necesitar destrucción de la matriz) pero sin embargo menos precisos son la cromatografía sobre papel y la de capa fina (129-133).

Frente a todos estos métodos de análisis existen métodos instrumentales más utilizados en la actualidad, entre los que podemos citar:

Cromatografía líquida combinada con distintas formas de detección, como la fluorescencia (134-136), la espectrofotometría de absorción atómica (134,137-142), la espectrometría de masas (DCP) (144) y la potenciometría (145,146).

Cromatografía de intercambio iónico combinada con espectrofotometría UV-V (146-153)

Cromatografía de gases, técnica que se aplica tras la formación de una especie neutra de bajo punto de ebullición que puede ser bien un hidruro (154-157) o bien tetraalquil-derivados (158-160) y utilizando distintos detectores como el de captura electrónica (160,161), la fotometría de llama (155,162-171), la absorción atómica (156,157,172) y la espectrometría de masas (158-160).

Métodos colorimétricos utilizando distintos reactivos: formación del derivado coloreado con 2,3,7-trihidroxi-9-fenil-6-fluorona tras separación de los interferentes mediante extracción con carbamato (180); formación del complejo dibásico con 3,5-dinitropirocatecol y los colorantes Verde Brillante y Azul de Nilo A (181); formación del derivado con hematoxilin a pH 8 (182); con ditiol (183,184) y con difenilcarbazona (185).

Mediante fluorimetría por excitación del complejo alquilestaño-morina a 415 nm y emisión a 495 nm (186).

También se han utilizado métodos de emisión atómica para el análisis de este tipo de compuestos (187-198) y métodos de fluorescencia atómica (199,200).



Sin embargo, frente a cualquier otro procedimiento, la mayor sensibilidad y selectividad corresponde al análisis por espectroscopía atómica mediante formación de hidruros (límite de detección 0,5 ng/mL) (201-219).

Este método de análisis se ha empleado con mucha frecuencia en los últimos años. Aunque algunos autores han denunciado la obtención de altas lecturas de los blancos debido, probablemente, a contaminaciones del borohidruro sódico (156,220).

Una alternativa a la generación de hidruros, consiste en la obtención de los tetraalquilderivados por reacción de los reactivos de Grignard, lo que unido a la volatilidad de los derivados de cadena corta ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ 76-78°C, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 181°C) puede permitir el análisis de estaño por introducción de estos compuestos en fase vapor.

También se ha descrito el análisis de este tipo de compuestos utilizando llama $\text{N}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_2$ (221).

La absorción atómica con cámara de grafito se ha empleado utilizando superficies de grafito impregnadas con distintos correctores de fondo tras extracción de los compuestos alquílicos a una fase orgánica. El límite de detección obtenido por esta técnica es del orden de algunas ppb y los porcentajes de recuperación son del 90 al 100% (222-235).

Otras técnicas empleadas son la activación neutrónica (236), la fluorescencia de Rayos X (237,238) y la resonancia magnética nuclear (239).

En la presente memoria se estudian las condiciones experimentales para la determinación de tetrametil y tetraetilestaño por espectroscopía de absorción atómica con intro-

ducción de las muestras en fase vapor. Este estudio intenta tanto la determinación de estaño total como la especiación de estos derivados.

8.2. APARATOS Y REACTIVOS

8.2.1. Aparatos

Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, modelo 5000, provisto de lámpara de cátodo hueco de estaño y de lámpara de deuterio como corrector de fondo.

Sistema de introducción de muestras constituido por: válvula de aguja, reactor de diseño vertical u horizontal, y controlador de temperatura (descrito en el apartado 3).

Además, se ha utilizado otro sistema de introducción de muestras (figura 28) constituido por el reactor de diseño horizontal conectado a una celda de cuarzo convencional. El control de la temperatura y del flujo de gas portador se realiza tal y como se ha descrito en el apartado 3.

Las condiciones instrumentales de medida, que se han mantenido constantes a lo largo del trabajo, se resumen en la tabla 17.

Tabla 17: Condiciones Instrumentales	
Longitud de onda	224,6 nm
Anchura de rendija	0,2 nm
Intensidad de lámpara	11 mA
Velocidad de registro	10 mm/min
Caudal de aire	20 L/min

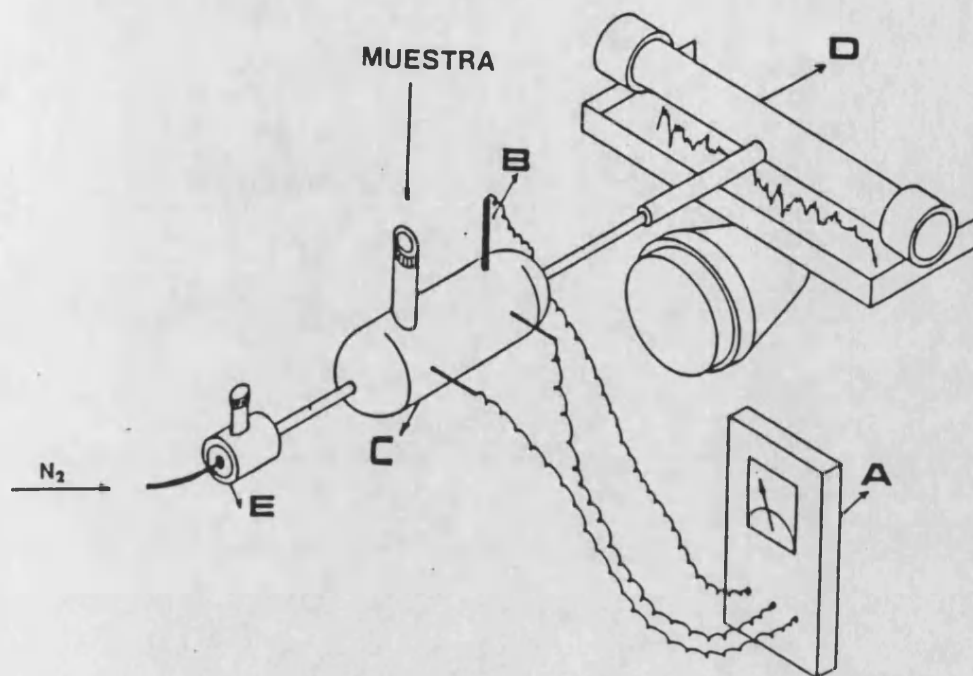


Figura 28: Esquema del sistema de volatilización conectado a la celda de cuarzo.

8.2.2. Reactivos

Disolución de 1000 ppm de estaño, como tetrametilestaño (TMT), en MIBK, preparada a partir de TMT Aldrich.

Disolución de 1000 ppm de estaño, como tetraetilestaño (TET), en MIBK, preparada a partir de TET Janssen Chimica.

Debido a la elevada presión de vapor de los dos compuestos de estaño, ambas disoluciones se preparan introduciendo los compuestos puros a través de un septum incorporado en el tapón de polietileno del matraz aforado para, de este modo, prevenir pérdidas durante el tiempo de pesada.

MIBK, PROBUS P.A.

CHCl₃, PROBUS P.A.

Eter de petróleo (60-80°C), PROBUS P.A.

8.3 PROCEDIMIENTO GENERAL

Se preparan disoluciones diluidas de estaño como TMT y otras como TET, diluyendo las correspondientes disoluciones madre con MIBK, CHCl₃ o éter de petróleo.

Se optimizan tanto los parámetros de volatilización como las condiciones instrumentales de medida, utilizando los dos sistemas de introducción de muestras descritos en el apartado 3 y en el 8.2.1.

Se preparan curvas de calibrado diluyendo con MIBK, CHCl₃ o éter de petróleo las disoluciones madre de estaño. En las condiciones previamente establecidas, se determinan la sensibilidad, la reproducibilidad y el límite de detección, utilizando ambos sistemas de volatilización.

Se determina el contenido de estaño total en muestras sintéticas, conteniendo distintas proporciones de TMT y TET, utilizando el sistema de volatilización e introducción de muestras en la celda de cuarzo.

8.4. PARTE EXPERIMENTAL

8.4.1. INTRODUCCION DE LAS MUESTRAS A TRAVES DEL NEBULIZADOR

Para cada uno de los compuestos, y con cada uno de los disolventes, se estudian las condiciones de llama que proporcionan una máxima sensibilidad y reproducibilidad. Para ello se varía el caudal de acetileno a distintas alturas de mechero manteniendo el caudal de aire constante.

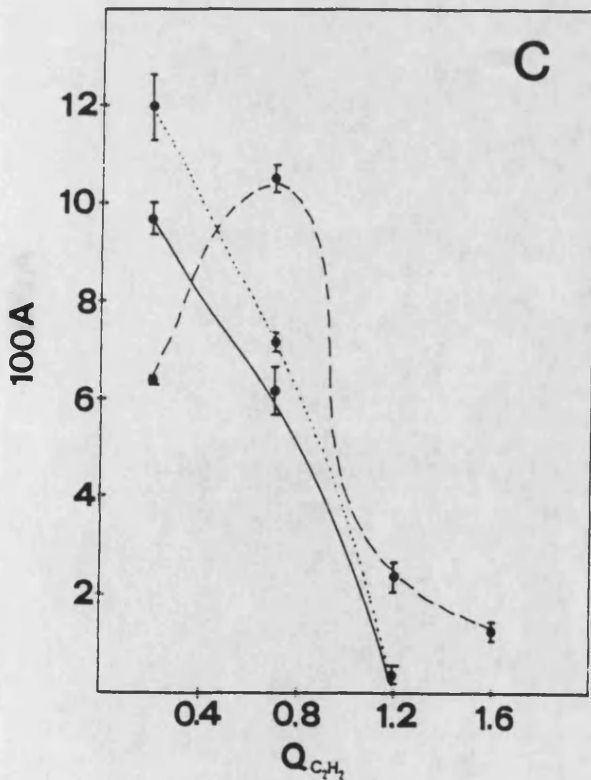
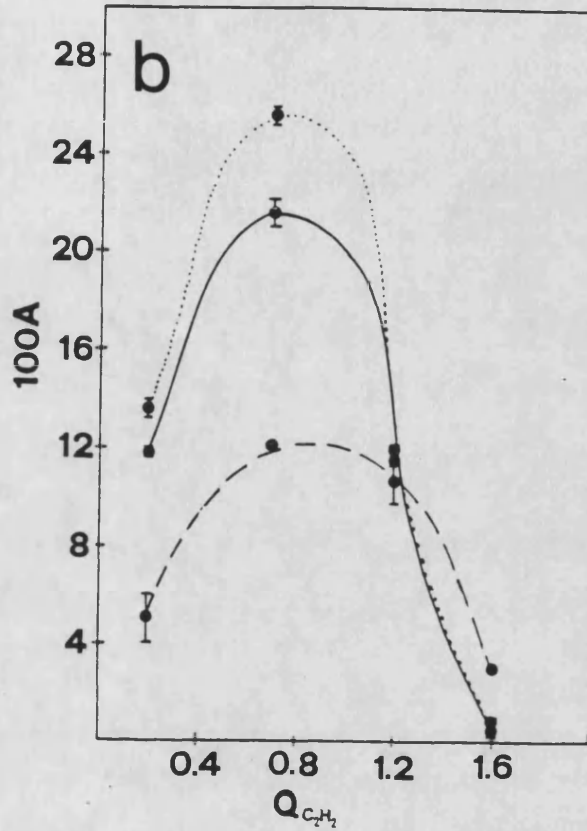
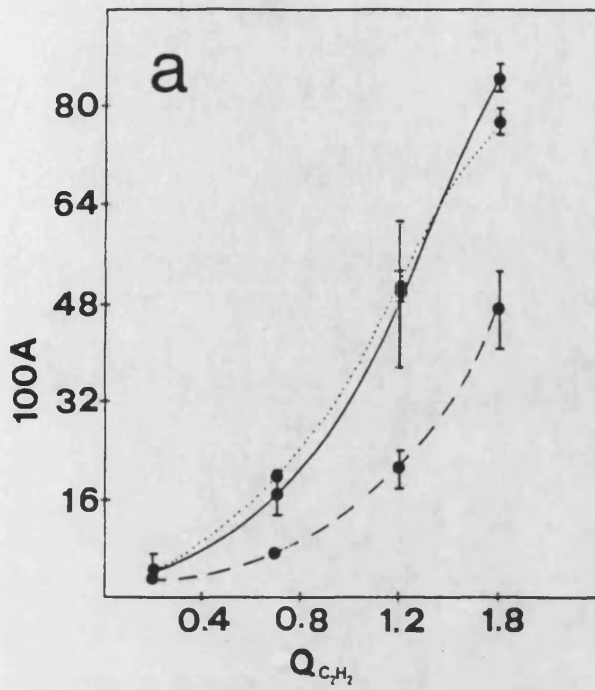
Las condiciones experimentales utilizadas se muestran en la tabla 18.

TABLA 18		
	Reactor Horizontal	Reactor Vertical
Volumen inyectado	5 μ L	30 μ L
Estaño introducido (como TMT)	0,69 μ g	3,7 μ g
(como TET)	0,51 μ g	
Temperatura	230°C	240°C
Caudal de gas portador	6 L/min	4,6 L/min
Caudal de aire	20 L/min	20 L/min

8.4.1.1. Parámetros instrumentales.

8.4.1.1.1. REACTOR HORIZONTAL

En las figuras 29 y 30, se representan respectivamente para el TET y TMT la variación que, sobre la señal de absorbancia, produce el uso de distintas condiciones de



Q EN $L\text{min}^{-1}$

Figura 29: Variación de la absorbancia con el caudal de acetileno para distintas alturas de mechero. Las alturas de mechero estudiadas son 5 (a), 7 (b) y 9 (c) u.s. — éter de petróleo, - - - - - cloroformo, MIBK.

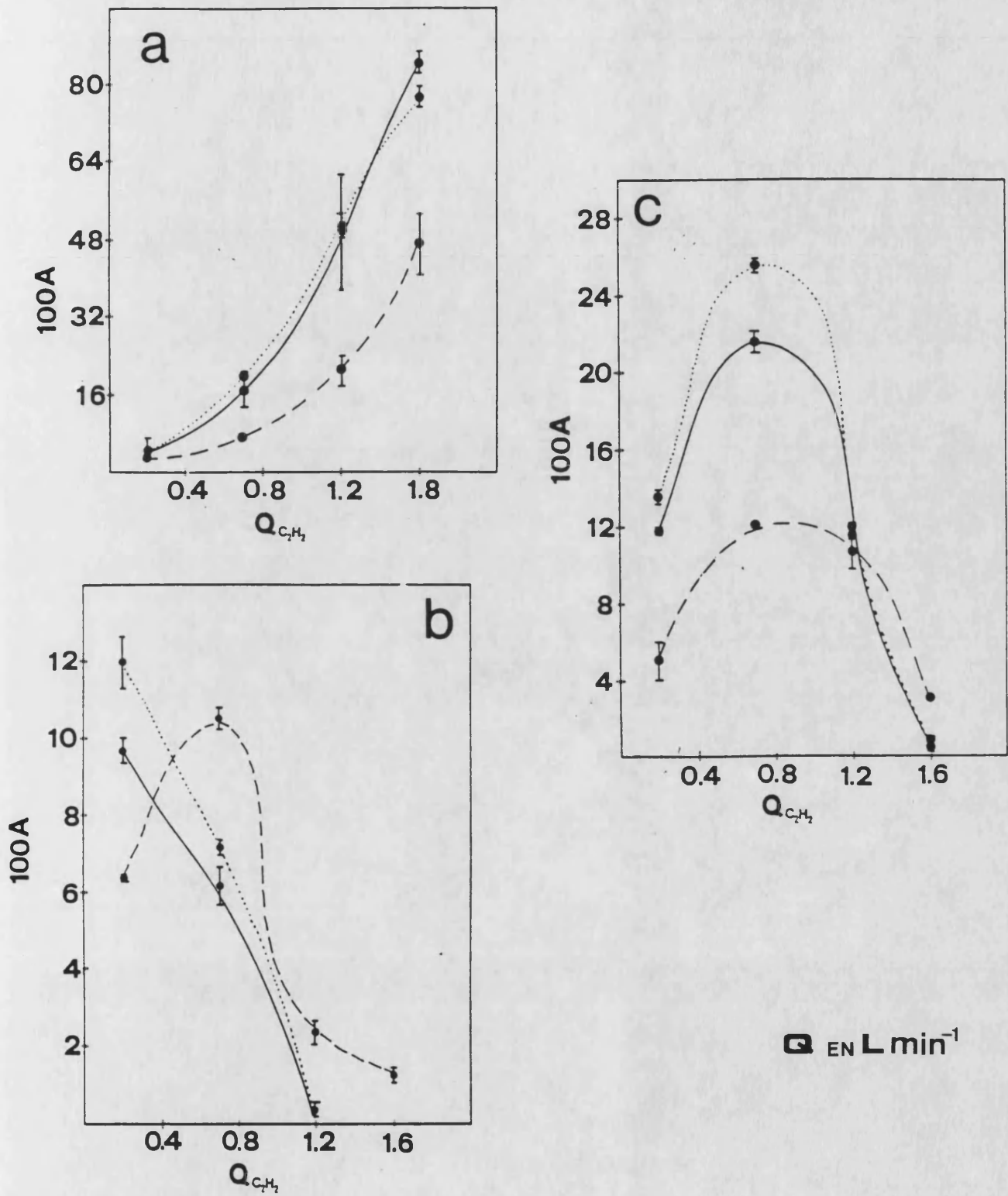


Figura 30: Variación de la absorbancia con el caudal de acetileno para distintas alturas de mechero. Las alturas de mechero estudiadas son 3 (a), 5 (b) y 7 (c) u.a. — éter de petróleo, - - - - - cloroformo, MIBK.

llama utilizando los tres disolventes ensayados. Se observa que se tienen mayores lecturas de absorbancia con llamas ricas en acetileno, y para una altura de mechero de 5 u.a.. Trabajando a alturas de mechero inferiores, se produce una gran inestabilidad, por lo que no es posible realizar lecturas coherentes. Tanto al aumentar la altura de mechero como al disminuir el caudal de acetileno, decrece la señal de absorbancia, llegando incluso a desaparecer, tal y como puede observarse en las figuras mencionadas.

En la tabla 19 se muestran los valores de sensibilidad obtenidos en las distintas condiciones de trabajo.

Sin embargo, las condiciones de máxima sensibilidad, proporcionan poca estabilidad en la señal, por lo que es necesario trabajar en unas condiciones de compromiso que proporcionen buena sensibilidad y medidas de absorbancia reproducibles.

8.4.1.1.2. REACTOR VERTICAL

En la tabla 20 se indican las lecturas obtenidos a las tres alturas de mechero estudiadas y utilizando cada uno de los disolventes indicados. El TET únicamente da señal medible trabajando con un caudal de acetileno de 1,2 L/min y una altura de mechero de 7 u.a..

Como puede verse comparando las tablas 19 y 20, la sensibilidad que proporciona el reactor vertical es menor que la obtenida con el reactor horizontal, siendo además mucho más crítico el perfil de llama, ya que sólo se observan lecturas de absorbancia en condiciones muy determinadas de trabajo.

Tabla 19a: Variación de la sensibilidad (mg^{-1}) con el perfil de llama para el TMT (reacto horizon.)			
	h (u.a.)		
	5	7	9
$Q_{\text{acetileno}}=0,2 \text{ L/min}$			
CHCl_3	39 ± 3	70 ± 20	93 ± 1
Eter de petróleo	70 ± 40	171 ± 3	140 ± 4
MIBK	61 ± 4	198 ± 7	170 ± 10
$Q_{\text{acetileno}}=0,7 \text{ L/min}$			
CHCl_3	106 ± 3	70 ± 20	152 ± 4
Eter de petróleo	240 ± 5	171 ± 3	90 ± 7
MIBK	287 ± 6	198 ± 7	104 ± 3
$Q_{\text{acetileno}}=1,2 \text{ L/min}$			
CHCl_3	300 ± 40	240 ± 10	35 ± 4
Eter de petróleo	700 ± 200	172 ± 3	4 ± 1
MIBK	760 ± 40	170 ± 10	4 ± 4
$Q_{\text{acetileno}}=1,6 \text{ L/min}$			
CHCl_3	700 ± 100	48 ± 1	19 ± 3
Eter de petróleo	1230 ± 30	7 ± 3	-----
MIBK	1120 ± 40	11 ± 10	-----

Tabla 19b: Variación de la sensibilidad (mg^{-1}) con el perfil de llama para el TET (reactor horiz.)			
	h (u.a.)		
	3	5	7
$Q_{\text{acetileno}}=0,2 \text{ L/min}$			
CHCl_3	-----	10 ± 6	16 ± 2
Eter de petróleo	-----	27 ± 2	31 ± 8
MIBK	-----	23 ± 2	23 ± 2
$Q_{\text{acetileno}}=0,7 \text{ L/min}$			
CHCl_3	37 ± 6	41 ± 4	51 ± 6
Eter de petróleo	90 ± 20	120 ± 10	82 ± 6
MIBK	57 ± 6	104 ± 2	82 ± 4
$Q_{\text{acetileno}}=1,2 \text{ L/min}$			
CHCl_3	110 ± 10	149 ± 4	70 ± 6
Eter de petróleo	286 ± 4	270 ± 20	74 ± 4
MIBK	170 ± 10	240 ± 10	65 ± 2
$Q_{\text{acetileno}}=1,6 \text{ L/min}$			
CHCl_3	170 ± 30	220 ± 8	49 ± 6
Eter de petróleo	390 ± 30	290 ± 20	47 ± 8
MIBK	270 ± 10	270 ± 20	47 ± 4

Tabla 20: Variación de la sensibilidad (mg^{-1}) con el perfil de llama para el TMT			
	h (u.a.)		
	3	5	7
$Q_{\text{acetileno}}=0,7 \text{ L/min}$			
CHCl_3	0	0	$4,7 \pm 0,8$
Eter de petróleo	0	0	6 ± 1
MIBK	0	0	$4,7 \pm 0,8$
$Q_{\text{acetileno}}=1,2 \text{ L/min}$			
CHCl_3	4 ± 1	$6,3 \pm 0,5$	$14,8 \pm 0,8$ $19 \pm 1^*$
Eter de petróleo	$6,8 \pm 0,5$	$9,7 \pm 0,3$	18 ± 2 $14 \pm 1^*$
MIBK	4 ± 1	$8,4 \pm 0,5$	15 ± 2 $12 \pm 1^*$
$Q_{\text{acetileno}}=1,6 \text{ L/min}$			
CHCl_3	$4,7 \pm 0,8$	$6,6 \pm 0,3$	0
Eter de petróleo	6 ± 1	$5,6 \pm 0,8$	0
MIBK	$4,7 \pm 0,8$	$6,6 \pm 0,3$	0

* Datos para una disolución de $3.0 \mu\text{g}$ de estaño como TET.

8.4.1.2. Parámetros de volatilización

8.4.1.2.1. Temperatura

8.4.1.2.1.1. REACTOR HORIZONTAL

En las figuras 31 y 32 se observa la influencia de este parámetro sobre la señal de absorbancia para ambos compuestos de estaño, inyectando 25 μL de muestra, con un caudal de acetileno de 0,7 L/min. Para 3,5 μg de estaño como TMT (figura 31) y utilizando una altura de mechero de 9 u.a., se observa un aumento progresivo de la señal de absorbancia a partir de 70°C, estabilizándose prácticamente la señal entre 200 y 230°C. Para 2,5 μg de estaño como TET (figura 32), con una altura de mechero de 7 u.a. las lecturas que se obtienen por debajo de 140°C son muy bajas e imprecisas; por encima de esa temperatura la señal se mantiene relativamente estable hasta los 240°C.

8.4.1.2.1.2. REACTOR VERTICAL

Con un caudal de acetileno de 1,2 L/min y una altura de mechero de 5 u.a., se inyectan volúmenes de 30 μL en el reactor a distintas temperaturas. El comportamiento de ambos compuestos en la llama, independientemente del disolvente en que se encuentran, es similar, no observándose señal de absorbancia hasta 180°C, y manteniéndose éste prácticamente constante hasta 240°C. En las figuras 33 y 34 se indica la variación de la señal de absorbancia con la temperatura del reactor para 3,8 μg de estaño como TMT y para 3,0 μg de estaño como TET, respectivamente.

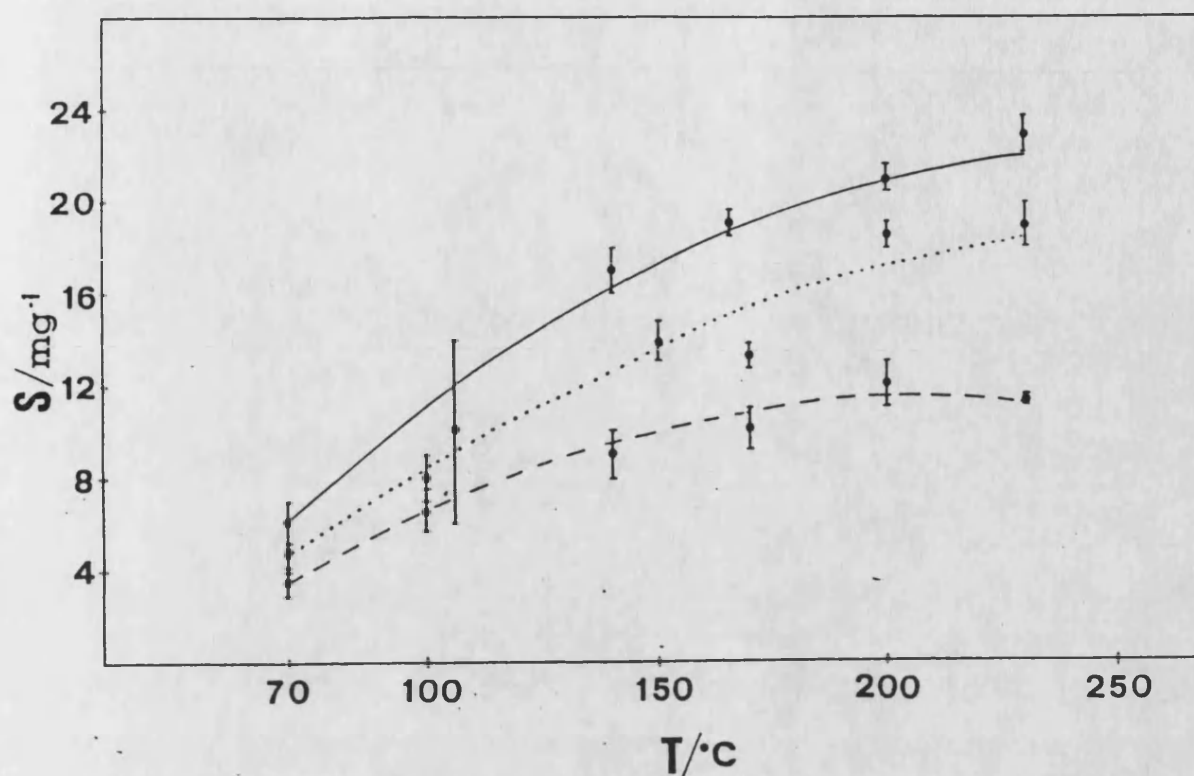


Figura 31: Variación de la sensibilidad en función de la temperatura para el TMT empleando el reactor horizontal. — éter de petróleo, cloroformo, MIBK.

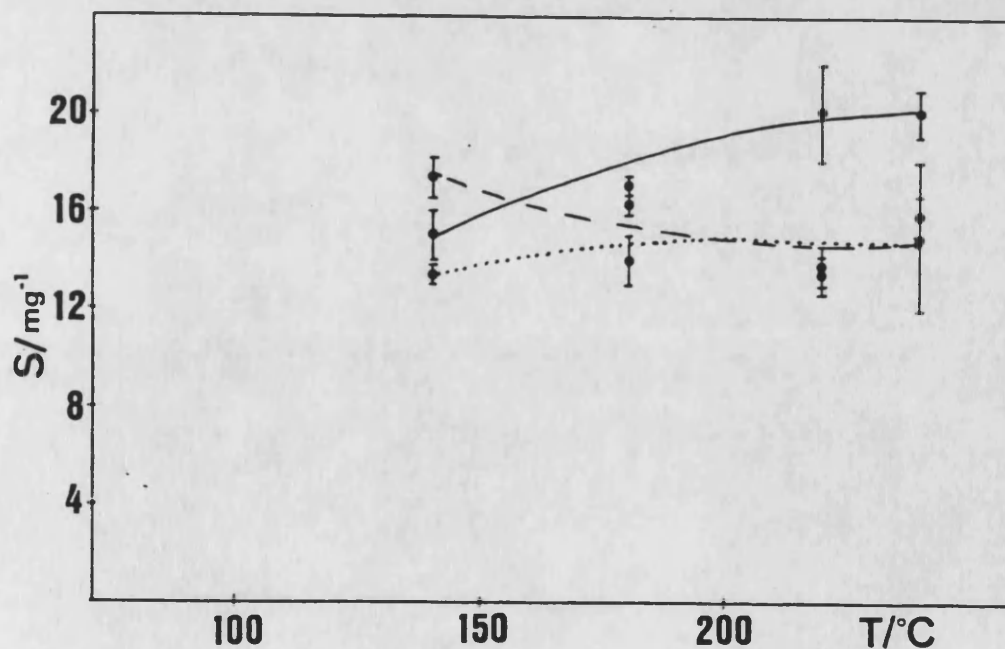


Figura 32: Variación de la sensibilidad en función de la temperatura para el TET empleando el reactor horizontal. — éter de petróleo, cloroformo, MIBK.

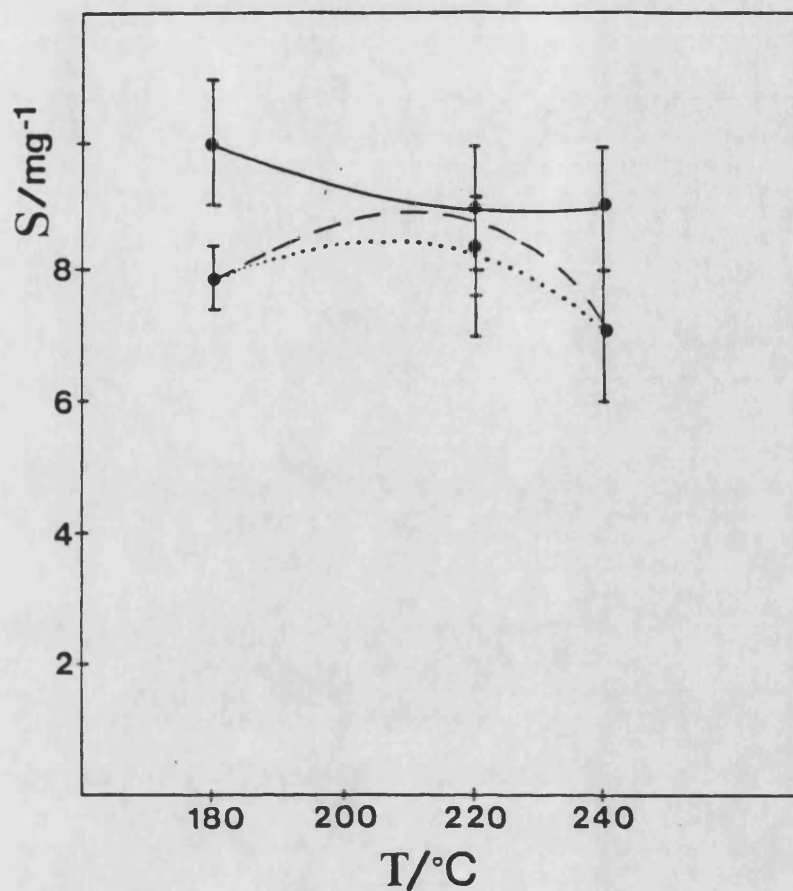


Figura 33: Variación de la sensibilidad con la temperatura para el TMT empleando el reactor vertical. — éter de petróleo, - - - - - cloroformo, MIBK.

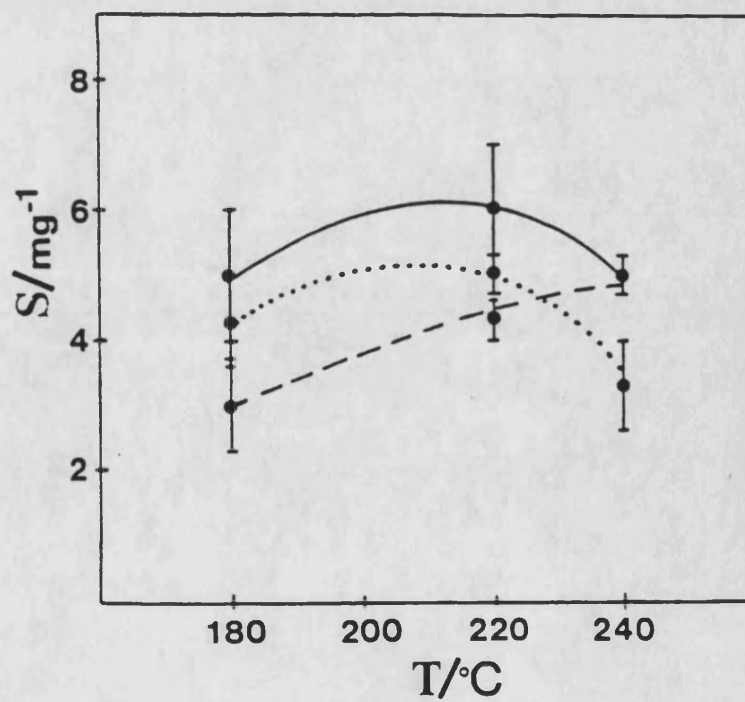


Figura 34: Variación de la sensibilidad con la temperatura para el TET empleando el reactor vertical. — éter de petróleo, - - - - - cloroformo, MIBK.

8.4.1.2.2. Caudal de gas portador

En ausencia de gas portador, no se obtienen picos porque la muestra sólo puede alcanzar lentamente la llama por difusión, por lo que la señal de absorbancia sería muy débil y prolongada en el tiempo.

En presencia de una corriente de gas portador, el comportamiento de ambos compuestos es similar, tanto utilizando el reactor horizontal como el vertical.

Se observa un aumento de la señal de absorbancia al incrementar el caudal de nitrógeno, por lo que si se desea una sensibilidad máxima es conveniente utilizar también el máximo caudal que permite el uso de cada uno de los reactores: por eso trabajamos con un caudal de 4,6 L/min para el reactor de diseño vertical y de 6 L/min para el de diseño horizontal.

8.4.1.2.3. Volumen de inyección

8.4.1.2.3.1. REACTOR HORIZONTAL

En la figura 35 se observa el efecto que sobre la señal de absorbancia tiene este parámetro, para una concentración de 138,4 ppm de estaño como TMT, trabajando una altura de mechero de 9 u.a. y un caudal de acetileno de 0,7 L/min.

Se observa un aumento de la sensibilidad al incrementar el volumen de inyección, salvo cuando se utiliza éter de petróleo como disolvente. En este caso la sensibilidad se estabiliza entre 30 y 45 μ L.

En el caso del TET, tal y como puede observarse en la figura 36, para 101,4 ppm de estaño, trabajando con una altura de mechero de 7 u.a. y un caudal de acetileno de 0,7

L/min, la sensibilidad aumenta al aumentar el volumen de muestra, estabilizándose hacia los 20-30 μL .

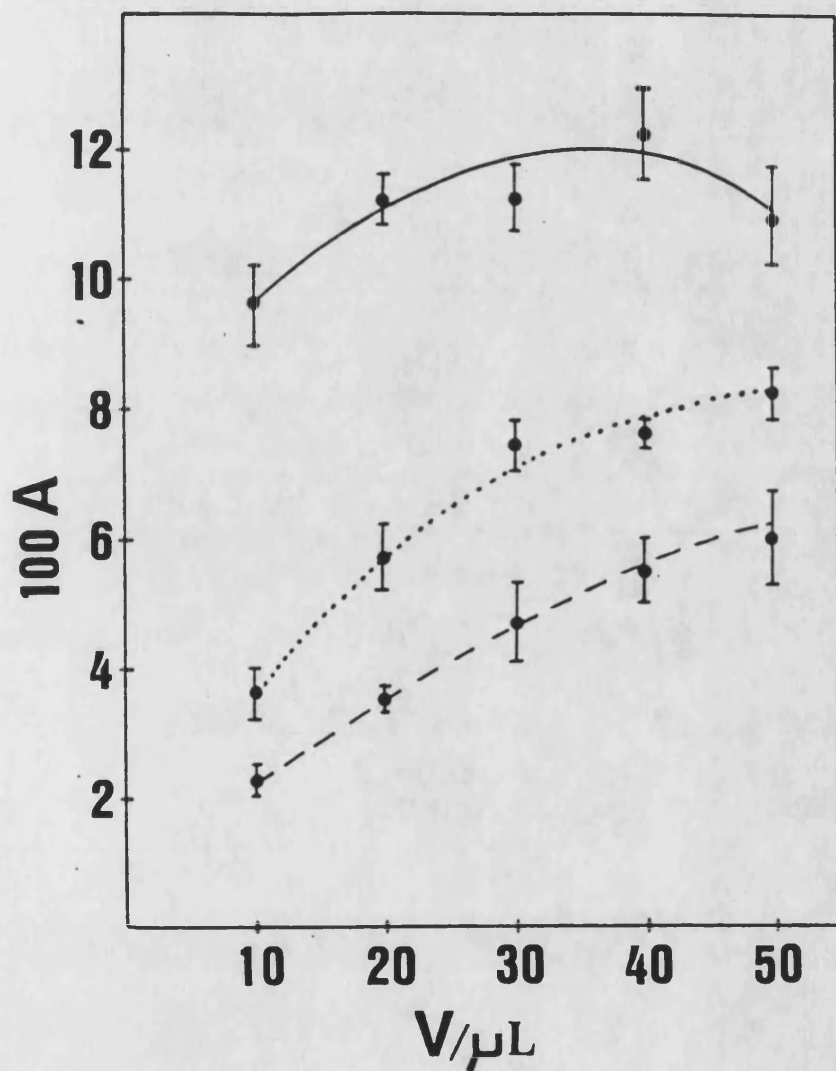


Figura 35: Variación de la señal de absorbancia con el volumen de muestra para el TMT empleando el reactor horizontal. — éter de petróleo, cloroformo, - · - · - MIBK.

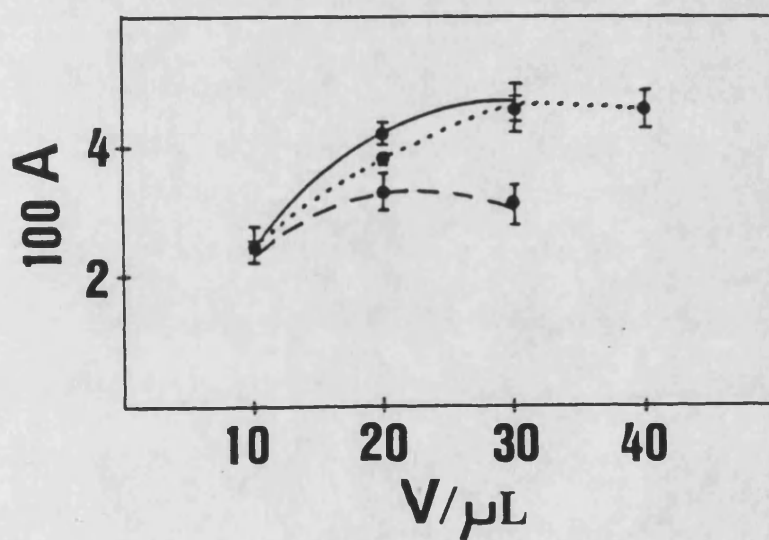


Figura 36: Variación de la señal de absorbancia con el volumen de muestra para el TET empleando el reactor horizontal. — éter de petróleo, - - - - - cloroformo, MIBK.

8.4.1.2.3.2. REACTOR VERTICAL

En las figuras 37 y 38 se indica la variación que sufre la señal de absorbancia al aumentar el volumen de muestra inyectado, para una disolución de 125,6 ppm de estaño como TMT (figura 37) y para 101,4 ppm de estaño como TET (figura 38) cuando se trabaja con una altura de mechero de 5 u.a. y un caudal de acetileno de 1,6 L/min.

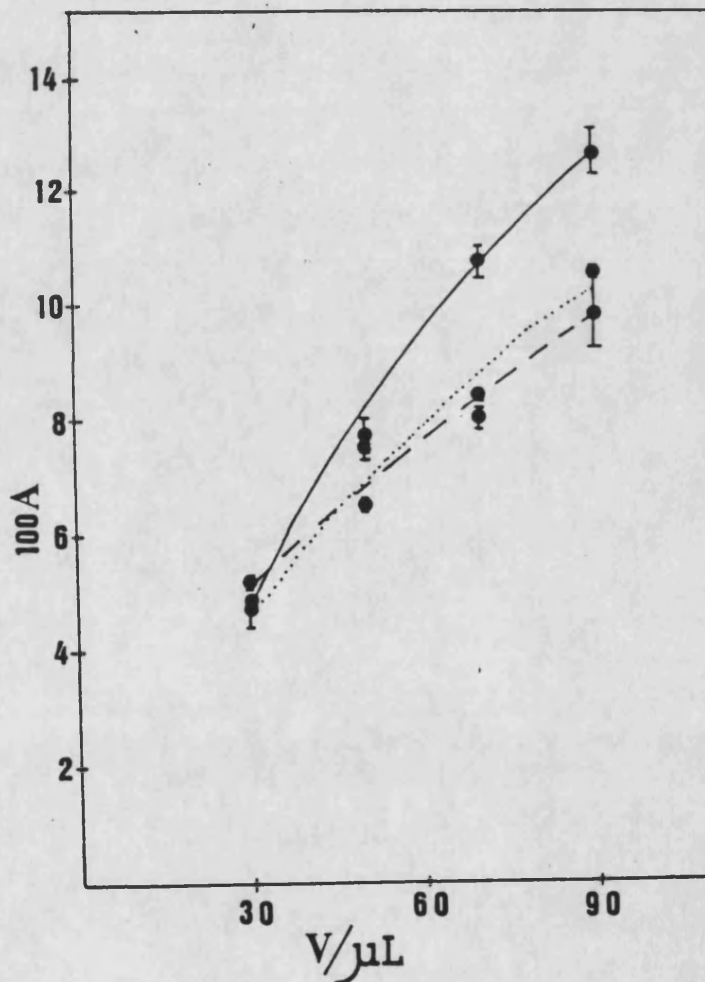


Figura 37: Variación de la señal de absorbancia con el volumen de muestra para el TMT empleando el reactor vertical. — éter de petróleo, cloroformo, MIBK.

Salvo para el TET, utilizando MIBK como disolvente, la señal de absorbancia crece progresivamente al aumentar el volumen de muestra inyectado. No es posible inyectar volúmenes mayores de 90 μL , ya que la muestra no penetra íntegramente en el nebulizador, e incluso se observan condensaciones en el tubo de entrada del gas portador.

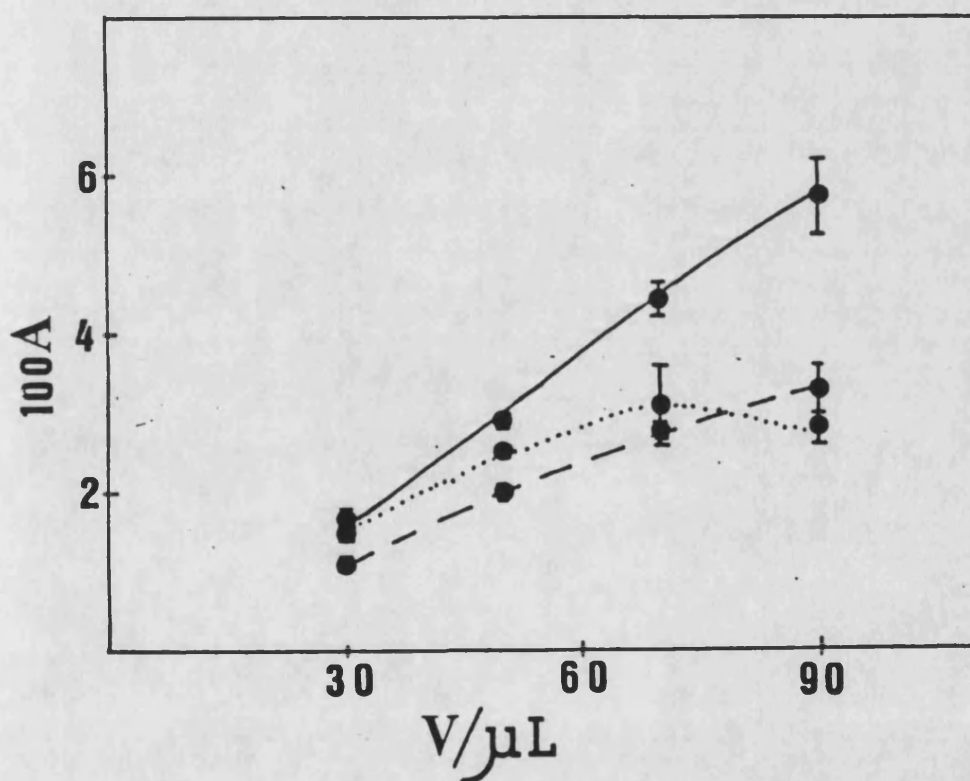


Figura 38: Variación de la señal de absorbancia con el volumen de muestra para el TET empleando el reactor vertical. — éter de petróleo, cloroformo, MIBK.

Como se ha visto a lo largo de los apartados anteriores, el uso del reactor vertical no es aconsejable debido a la poca sensibilidad que proporciona.

Además, con ambos reactores, se hicieron inyecciones de disolvente puro. La MIBK fue el disolvente que condujo a lecturas del blanco mucho menores que los otros, y ello, unido a que es un disolvente de uso frecuente, hace que sea éste el que utilicemos en lo sucesivo.

8.4.1.3. Sensibilidad y reproducibilidad

Con objeto de establecer si es posible la determinación de estaño en algunas otras condiciones de trabajo, se preparan curvas de calibrado diluyendo las disoluciones madre de TMT y de TET con MIBK, y empleando el reactor horizontal.

De los resultados obtenidos y registrados en la tabla 21 se deduce que el TMT proporciona una mayor sensibilidad que el TET en todas las condiciones de trabajo ensayadas, por lo que no es posible la determinación directa del estaño total en mezclas que contengan ambos compuestos. Por otra parte la distinta sensibilidad obtenida para el TMT y el TET, podría permitir la especiación de estos compuestos en una mezcla, tal y como se hizo para los compuestos de plomo; sin embargo la poca sensibilidad y reproducibilidad de las señales de absorbancia, no ha permitido obtener buenos resultados en esta dirección.

Tabla 21: Parámetros analíticos para TET y TMT utilizando el reactor horizontal					
Compuesto	V _{iny} (μL)	Q _{N₂} (L/min)	Sensibili- dad (ppm ⁻¹)	C.V. (%)	L.D. (ng)
TMT	20	6	1,28 10 ⁻³	5,7	70
TET	20	6	7,8 10 ⁻⁴	3,3	192
TMT	20	4,6	1,05 10 ⁻³	2,5	96
TET	20	4,6	6,57 10 ⁻⁴	3,7	154
TMT	50	4,6	2,62 10 ⁻³	1,5	86
TET	50	4,6	8,45 10 ⁻⁴	2,7	266
TMT	50	3,5	1,63 10 ⁻³	2,6	138
TET	50	3,5	5,34 10 ⁻⁴	4,5	421

Todas las curvas de calibrado se obtuvieron con un caudal de acetileno de 0,7 L/min y una altura de mechero de 7 u.a.

Una de las causas de la baja sensibilidad obtenida utilizando la introducción en fase vapor podría ser la condensación parcial a lo largo del circuito. Esta explicación sería coherente con el hecho de haber obtenido mayores lecturas de absorbancia a temperaturas más altas y podría explicar además, que con el reactor vertical, de mayor volumen y que exige un mayor recorrido de las muestras hasta la llama, se obtuvieran lecturas de absorbancia muy bajas.

8.4.2. INTRODUCCION DE LAS MUESTRAS EN LA CELDA DE CUARZO

Para disminuir el recorrido de las muestras hasta la zona de atomización y garantizar el mantenimiento de una temperatura suficientemente alta en todo el trayecto, se ha acoplado el reactor de diseño horizontal a una celda de cuarzo, calentada directamente por el mechero, tal y como se ha indicado en el esquema de la figura 28. Con este nuevo sistema se estudian los parámetros de atomización tanto del TET como del TMT, empleando en todos los casos MIBK como disolvente.

8.4.2.1. Parámetros de volatilización

8.4.2.1.1. Caudal de gas portador

El efecto del caudal de nitrógeno sobre las señales de absorbancia del estaño, se estudió inyectando separadamente muestras de 3 μL conteniendo 0,13 ó 0,17 μg de estaño como TMT y TET, respectivamente, en el reactor horizontal calentado previamente a 90°C, utilizando una llama con un caudal de acetileno de 0,7 L/min.

En la figura 39 se observa la variación de la sensibilidad con este parámetro.

A diferencia de lo observado cuando las muestras se inyectan directamente en el nebulizador, en este caso la señal de absorbancia decrece al aumentar el caudal de gas portador, por lo que se recomienda trabajar con el mínimo caudal de N_2 que permita el manorreductor utilizado, que en este caso es de 2,2 L/min. En ausencia de gas portador no se tienen señales de absorbancia.

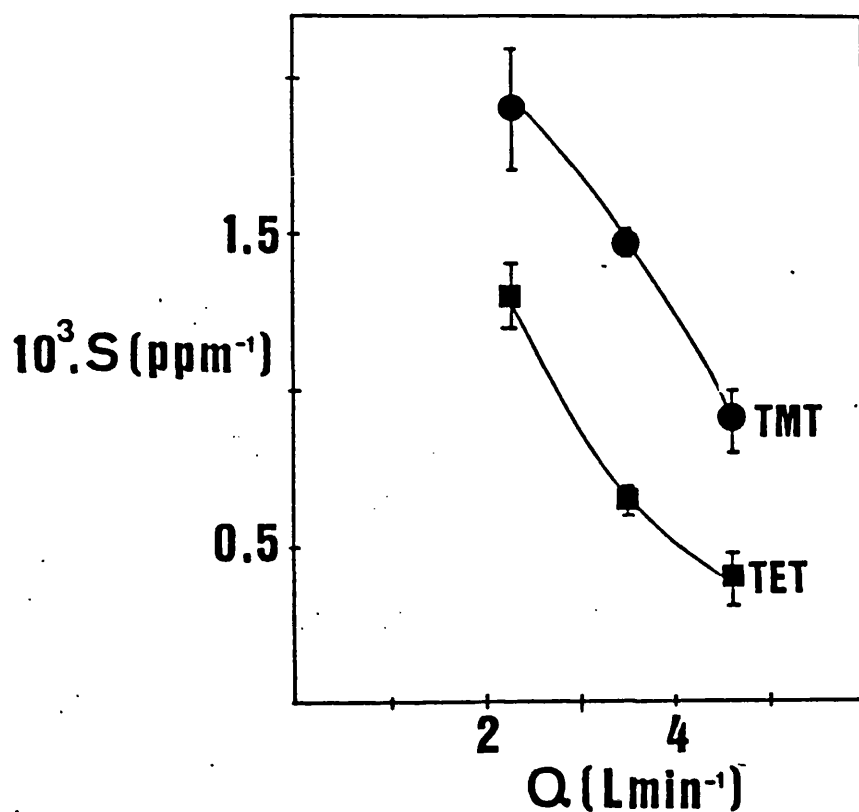


Figura 39: Variación de la sensibilidad con el caudal de gas portador

8.4.2.1.2. Volumen de inyección

Se inyectaron en el reactor diferentes volúmenes de muestra conteniendo 55,4 ppm de estaño como TET o 44,3 ppm de estaño como TMT. La temperatura del reactor se mantuvo a 90°C y se utilizó un caudal de gas portador de 2,2 L/min.

La influencia de este parámetro se muestra en la figura 40. Al aumentar el volumen de inyección, la sensibilidad aumenta, estabilizándose a partir de $7 \mu\text{L}$ para ambos compuestos.

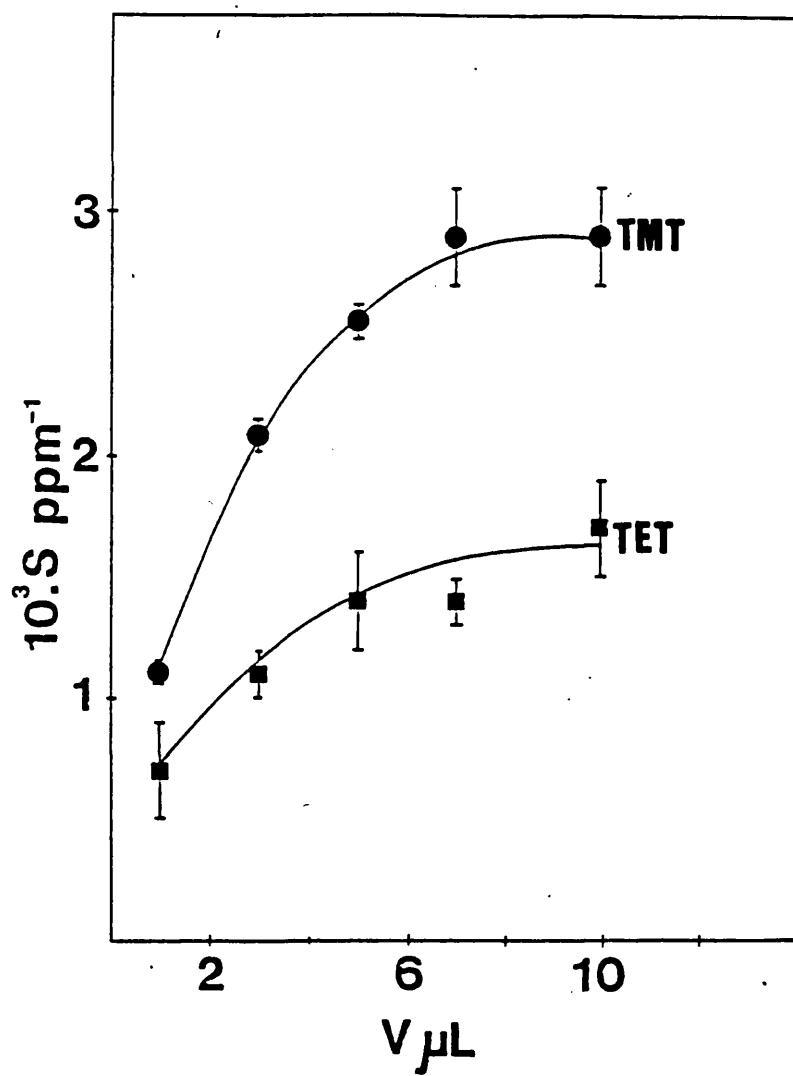


Figura 40: Variación de la sensibilidad con el volumen de muestra inyectado.

8.4.2.1.3. Temperatura

Se inyectan 5 μ L de muestra disuelta en MIBK con un caudal de gas portador de 2,2 L/min en el reactor horizontal, calentado a distintas temperaturas, empleando una llama más rica y otra más pobre en acetileno.

a) En el primer caso, con un caudal de acetileno de 0,7 L/min se inyectan muestras conteniendo 27,7 y 22,1 ppm de Sn como TET y TMT, respectivamente.

En el caso del TET se observa un aumento de sensibilidad hasta los 120°C, temperatura a partir de la cual ésta disminuye muy ligeramente. En el caso del TMT la sensibilidad aumenta también hasta los 120°C y luego decae más rápidamente. A partir de los 180°C parece observarse una estabilización y comportamiento análogos para ambos compuestos.

Con objeto de llevar a cabo la determinación conjunta de estaño se determina la zona de temperatura en la que las respuestas de ambos compuestos sean de sensibilidad análoga, resultando estar comprendida entre los 130° y 140°C. En la figura 41 se representan las sensibilidades en el intervalo citado, resultando equivalentes entre los 134° y 138°C, por lo que para la determinación conjunta de estaño trabajaremos a 136°C

b) En la figura 42 se registran los valores de la sensibilidad utilizando una llama más pobre en acetileno (caudal de acetileno 0,2 L/min) e inyectando muestras con 88,6 y 110,8 ppm de Sn como TMT y TET, respectivamente.

Se observa que las alturas de pico son perfectamente estables, como puede apreciarse en los registros de inyecciones sucesivas (figuras A y B). En este caso se tiene

una mayor estabilidad y un comportamiento análogo para ambos compuestos.

Los resultados de estas experiencias muestran la existencia de condiciones en las que es posible determinar el estaño total, independientemente de que se encuentre como TET o TMT, tanto con alto caudal de acetileno ($T=136^{\circ}\text{C}$) como con bajo caudal ($T=200^{\circ}\text{C}$). Sin embargo no existen unas condiciones definidas en las que sea posible realizar la especiación, puesto que no existe intervalo de temperatura alguno en el que las sensibilidades de ambos compuestos sean marcadamente diferentes.

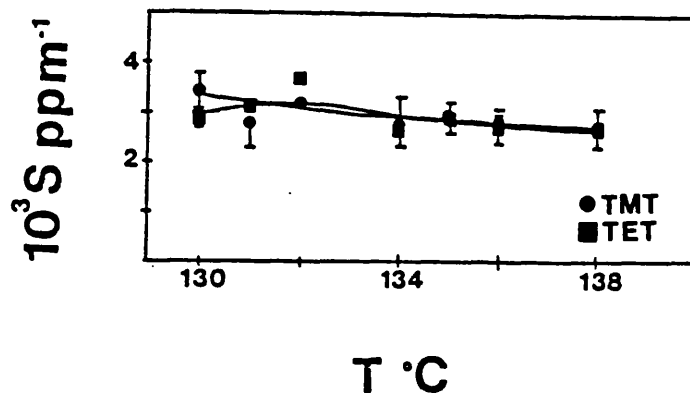


Figura 41: Variación de la sensibilidad con la temperatura.

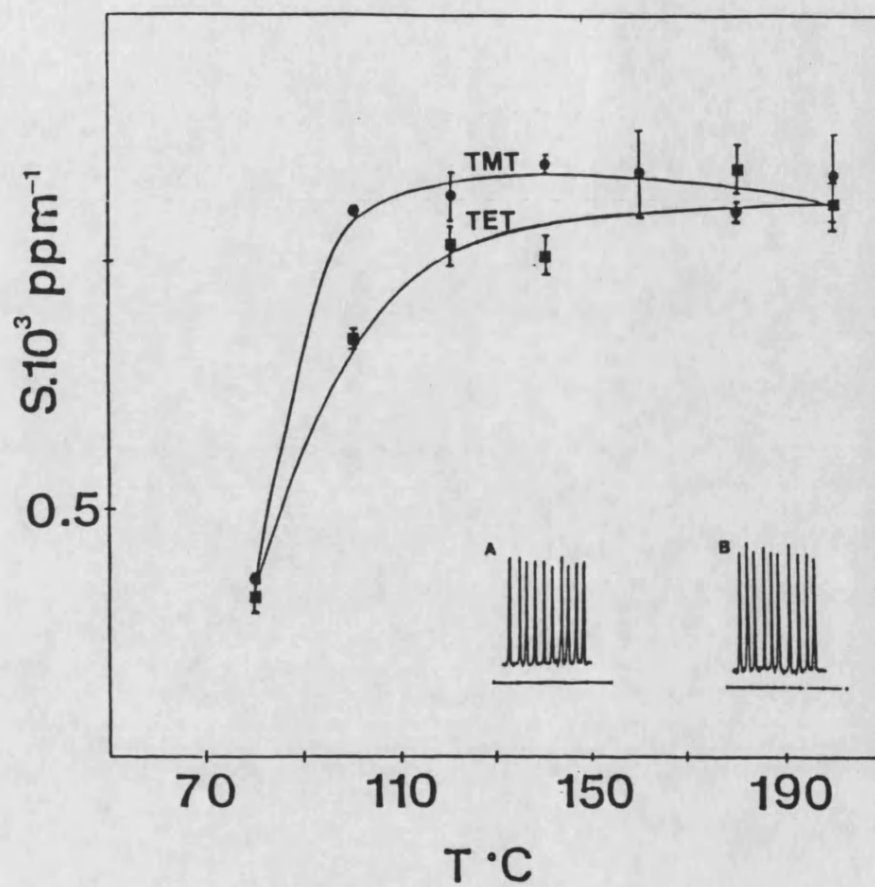


Figura 42: Variación de la sensibilidad con la temperatura empleando una llama con un caudal de acetileno de 0,2 L/min.

8.4.2.1.4. Sensibilidad y reproducibilidad

Tal y como se ha podido comprobar, las medidas de absorbancia obtenidas dependen de la naturaleza de los compuestos, de la temperatura a la que previamente se calienta el reactor y de la composición de la llama.

En la tabla 22 se indica la sensibilidad, reproducibilidad y límite de detección que es posible obtener en la determinación de estaño en función de la temperatura del reactor, utilizando una llama rica en acetileno (Caudal de acetileno de 0,7 L/min), con un caudal de gas portador de 2,2 L/min e inyectando un volumen de muestra de 5 μ L.

La sensibilidad se estableció a partir de las pendientes de las curvas de calibrado obtenidas en el intervalo de 10 a 50 ppm de estaño, y el límite de detección, a partir de la concentración de estaño que proporciona una lectura de absorbancia mayor que el triple de la desviación típica del blanco. La reproducibilidad se expresa como el coeficiente de variación correspondiente a 3 lecturas independientes de un patrón que contiene aproximadamente 0,15 μ g de estaño.

Tal y como se observa en la tabla 22, la mayor sensibilidad se tiene trabajando a 110°C y con el TMT. A 136°C, se comprueba que la sensibilidad es análoga para ambos compuestos; además, a esta temperatura se obtienen una reproducibilidad y un límite de detección aceptables.

Utilizando una llama más oxidante (caudal de acetileno de 0,2 L/min), y trabajando a la temperatura de 200°C, tal como aparece en la figura 42, se obtienen sensibilidades similares para ambos compuestos las características analíticas obtenidas en estas condiciones, son: sensibilidad de 0,2 μ g⁻¹, límite de detección de 21 \pm 2 ng y una reproducibilidad que oscila entre 2,7 y 4,5%.

Tabla 22: Parámetros analíticos para la determinación de estaño en función de la temperatura del reactor

Temperatura °C	Compuesto	Sensibilidad μg^{-1}	L.D. ng	C.V. (%)
75	TMT	0,42	15	16,7
75	TET	0,21	28	8,7
110	TMT	0,75	9	4,3
110	TET	0,44	15	4
116	TMT	0,46	13	1,6
116	TET	0,39	15	2,2
136	TMT	0,41	15	4,8
136	TET	0,39	15	1,9
160	TMT	0,19	16	9,5
160	TET	0,32	10	2,3



8.4.2.1.5. Análisis de estaño total

Muestras sintéticas conteniendo TMT y TET se diluyen en MIBK y se analizan por el procedimiento establecido, empleando un caudal de gas portador de 2,2 L/min e inyectando volúmenes de 5 μ L. Los resultados obtenidos trabajando a una temperatura de 136°C y llama rica en acetileno y utilizando una temperatura de reactor de 200°C y llama más oxidante, se indican en las tablas 23 y 24, respectivamente, encontrándose en ambos casos valores comparables con los teóricos.

Tabla 23: Análisis de estaño total. Temperatura del reactor 136°C, llama rica en acetileno.				
Muestra	C _{Sn} (añadida) (ppm)	C _{Sn} (obtenida) (ppm)	ϵ_r (%)	
1	42,10	42 \pm 2	-0,2	
2	39,87	40 \pm 1	+0,3	
3	36,89	37 \pm 2	+0,3	
4	35,42	39 \pm 1	+10,1	
5	44,31	41 \pm 1	-7,5	
6	37,64	35,8 \pm 0,8	-4,9	
7	34,88	36 \pm 2	+3,2	
8	55,38	57,6 \pm 0,7	+4,0	
9	54,27	57,6 \pm 0,7	+6,1	
10	45,41	47 \pm 3	+3,5	
11	44,30	45 \pm 2	+1,6	

Tabla 24: Análisis de estaño total. Temperatura del reactor 200°C, llama más oxidante.

Muestra	C _{Sn} (añadida) (ppm)	C _{Sn} (obtenida) (ppm)	ε _r (%)
1	105,23	105 ± 3	-0,2
2	102,45	101 ± 1	-1,4
3	99,67	100 ± 2	+0,3
4	96,89	99 ± 2	+2,2
5	94,10	97 ± 2	+3,1
6	42,10	39,8± 0,5	-5,2
7	39,87	38 ± 2	-4,7
8	36,89	37,2± 0,5	+0,8
9	35,42	33,6± 0,5	-5,1
10	44,31	41 ± 1	-7,5
11	37,64	38 ± 2	+0,9
12	34,88	34 ± 3	-2,5
13	55,38	54 ± 1	-2,5
14	54,27	60 ± 1	+10,5
15	45,41	50 ± 2	+10,1
16	44,30	44 ± 3	-0,7

Para establecer la exactitud del procedimiento propuesto se ha estudiado la regresión entre los valores obtenidos y los valores de referencia (figuras 43 y 44), empleando el modelo propuesto por de la Guardia y col. (86, 87).

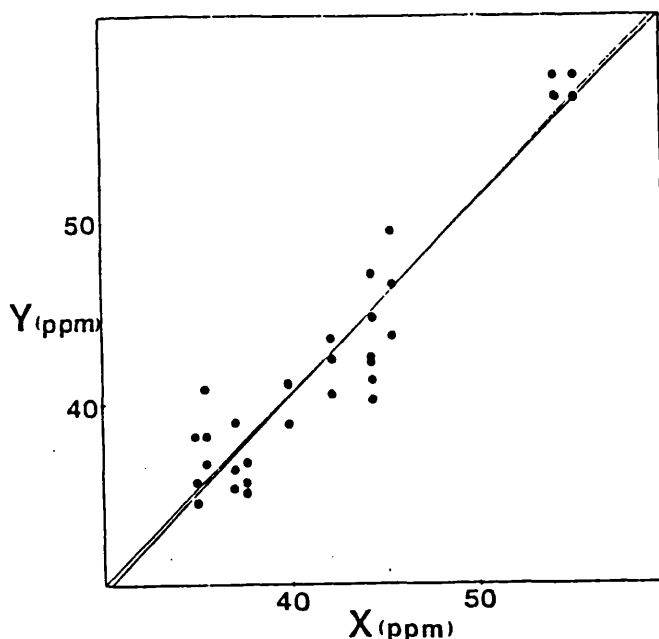


Figura 43: Recta de regresión obtenida entre los resultados del método de referencia (x) y el método propuesto (y). trabajando a 136°C y con un caudal de acetileno de 0,7 L/min.

En ambos casos se obtiene que las varianzas de las dos poblaciones de datos son homogéneas, y la aplicación de dos tests estadísticos al estudio de la pendiente y la ordenada en el origen, permiten establecer que para un nivel de probabilidad del 95%, los procedimientos propuestos no exigen corrección del blanco ni presentan errores relativos constantes.

De los datos obtenidos se deduce la adecuación de los parámetros analíticos del método propuesto para la determinación de estaño. Los límites de detección obtenidos son similares a los que resultan introduciendo las muestras en disolución acuosa utilizando llama N_2O/C_2H_2 o los que se obtienen utilizando generación de hidruros (188). Sin embargo la metodología propuesta es de interés para el análisis de micromuestras y constituye una alternativa a los métodos establecidos.

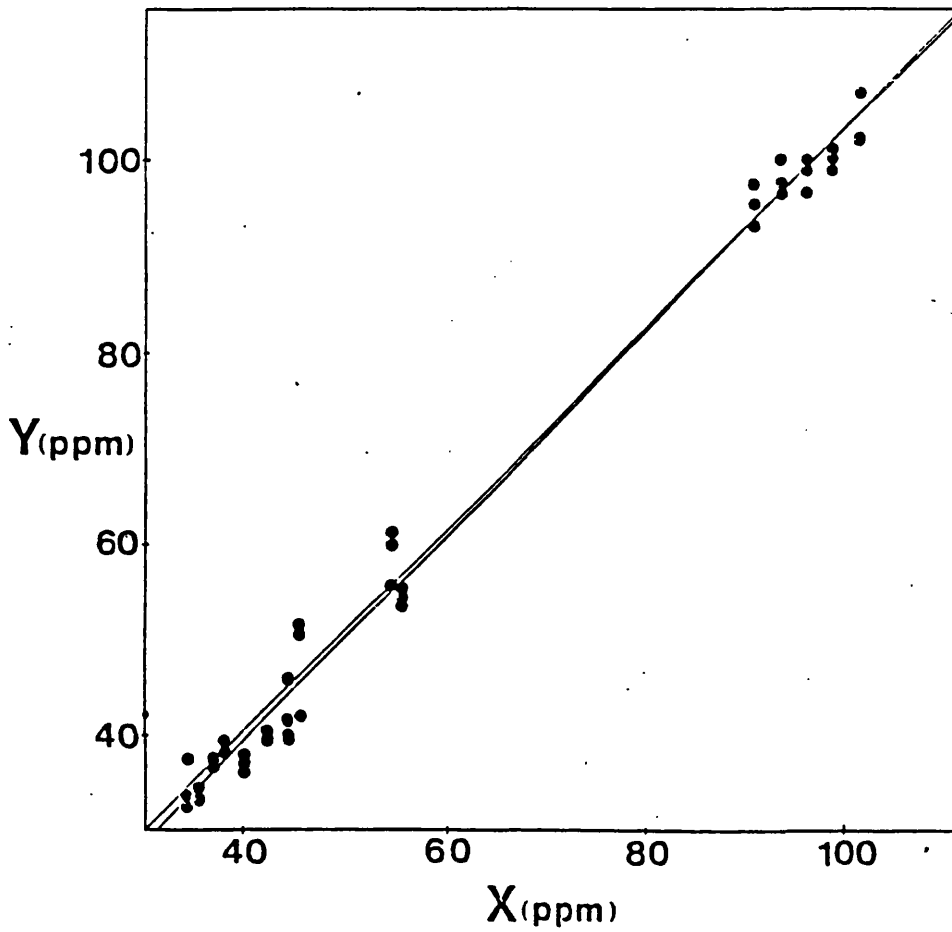


Figura 44: Recta de regresión obtenida entre los resultados del método de referencia (x) y el método propuesto (y). trabajando a 200°C y con un caudal de acetileno de 0,2 L/min.

9.- CONCLUSIONES

1.- Los trabajos realizados han puesto de manifiesto la validez de la metodología desarrollada para el análisis directo de compuestos volátiles en muestras reales, como es el caso de aditivos de manganeso y de plomo en gasolinas.

2.- Se diseñó dos reactores, uno horizontal y otro vertical, resultando que, en líneas generales, el comportamiento del reactor horizontal, por el hecho de presentar un volumen muerto menor y permitir una introducción más directa de las muestras, proporciona una mayor sensibilidad. Por su parte, el reactor vertical puede permitir la especiación de compuestos análogos dado que su mayor volumen permite una diferenciación en base a su distinta volatilidad.

3.- Para estudiar y poder aplicar el método de introducción directa de muestras, se ensayaron inicialmente algunos β -dicetonatos de cobalto, fáciles de obtener y aislar, aunque no se encuentren libres en muestras reales. Estos estudios previos han conducido a:

Revelar el hecho de que los compuestos más volátiles son los que permiten alcanzar una mayor sensibilidad en la determinación por espectrofotometría de absorción atómica mediante introducción de muestras en fase vapor.

Poner de manifiesto que es posible la determinación de cobalto en micromuestras, a nivel de unos pocos ng, haciendo uso de la elevada volatilidad de los fluoroacetilacetatos.

4.- Se ha puesto a punto un método para la determinación del Mn aditivado a las gasolinas como antidetonante en forma de MMT, por inyección directa en fase vapor en llama, encontrando que:

No se requiere preparación previa de la muestra, lo que simplifica mucho la determinación a la vez que reduce sustancialmente los riesgos de pérdida o de contaminación.

Como disolvente de la muestra se han ensayado el tolueno y el éter de petróleo, resultando este último apto para la determinación en muestras reales.

El límite de detección encontrado es de 0,3 ppm y el coeficiente de variación del 5%, siendo estos valores similares a los que se obtienen por espectrofotometría de absorción atómica por formación de emulsiones.

5.- La determinación de los alquilderivados de plomo en gasolinas se ha estudiado asimismo por inyección directa de la muestra en fase vapor. Sin embargo, la presencia en las gasolinas comerciales de dos tipos de aditivos, conlleva a :

Determinar unas condiciones de trabajo que proporcionen la misma sensibilidad para ambos compuestos, con el fin de poder determinar el contenido total en plomo.

Encontrar las condiciones que permitan una especiación de ambos componentes, en base a la mayor volatilidad del TML.

Para el primer caso se ha puesto a punto un método que, haciendo uso del reactor horizontal, permite determinar el contenido total en plomo con una sensibilidad y precisión comparables al método de formación de emulsiones y un mejor límite de detección.

Empleando el reactor vertical se han podido determinar simultáneamente el TML y el TEL en base a la distinta sensibilidad de ambos, una vez establecido previamente el contenido en plomo total.

6.- Por último, se ha estudiado la volatilización de los alquilderivados de estaño y su introducción directa en fase vapor, tanto en llama como en celda de cuarzo, resultando que:

La inyección directa en llama conduce a señales de mayor sensibilidad para el TMT que para el TET bajo cualesquiera condiciones de trabajo, por lo que no es posible la determinación de estaño total en mezclas que contengan ambos compuestos.

Ese distinto comportamiento de los compuestos de estaño al que se ha aludido, podría permitir la especiación de ambos alquilderivados de estaño; sin embargo, la poca sensibilidad y mala reproducibilidad de las señales, no ha permitido alcanzar buenos resultados.

El empleo de la celda de cuarzo, permite obtener señales de elevada sensibilidad y condiciones experimentales en las que esta es independiente del derivado alquílico que forme el estaño, por lo que se ha puesto a punto un método de determinación de estaño total con el que se consigue una sensibilidad de $0,4 \mu\text{g}^{-1}$ y un coeficiente de variación del orden del 3%.

Sin embargo, no ha sido posible la especiación de los derivados de estaño por no existir condiciones experimentales donde las sensibilidades de ambos compuestos sean marcadamente diferentes.

10.- BIBLIOGRAFIA

- 1 M. S. Cresser, "Solvent extraction in flame spectroscopic analysis", Butterworths, London (1978).
- 2 R.F. Browner, A.W. Boorn, Anal Chem., 56, 875-A (1984)
- 3 R.F. Browner, A.W. Boorn, Anal Chem., 56, 787-A (1984)
- 4 J. Komárek, L. Sommer, Talanta, 29, 159 (1982).
- 5 H. Kornahrens, K.D. Cook, D.W. Armstrong, Anal. Chem., 54, 1325, 1982
- 6 A. Canals, J. Wagner, R.F. Browner, V. Herrandis, Spectrochimica Acta, 4313, 1321 (1988).
- 7 M.W. Routh, M.B. Deuton, Appl. Spectrosc., 30, 344 (1976)
- 8 M. Pinta, Absorpcyjna Spektrometria atomowa Zastosowania w analizie chemicznej, panstwowe Wy dawnictwo Warsaw, 1977
- 9 I. Rubeska Chem. Anal. Warsaw, 22, 403 (1976)
- 10 I. Rubeska Chem. Anal. Warsaw, 48, 1640 (1976)
- 11 J. Komárek, M. Vrchlabsky, L. Sommer, Collection Czech Chem. Commun, 46, 708 (1981)
- 12 J. Komárek, M. Vrchlabsky, L. Sommer, Chem. Listy, 75, 877 (1981)
- 13 T. Nakahara, Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 6, 163 (1983)
- 14 I. Drabaek, Dan. Kemi., 67, 122 (1986)
- 15 B.W. Bailey, Fa-Chum Lo, Anal. Chem., 44, 1304 (1972)
- 16 D.C. Hilderbrand, E.E. Pickett, Anal. Chem., 47, 424 (1975)
- 17 P.N. Vijan, At. Spectrosc., 1, 143 (1980)
- 18 D.S. Lee, Anal Chem., 54, 1182
- 19 J. Alary, J. Vandaele, C. Escrieut, R. Haran, Talanta, 33, 748 (1986)
- 20 J.R. Castillo, J.M. Mir, C. Bendicho, C. Martinez, At. Spectrosc., 6, 152 (1985)
- 21 D.D. Siemer, Anal. Chem. , 54, 1321 (1982)
- 22 M. Hosoya, K. Tozawa, K. Takada, Talanta, 33, 691 (1986)
- 23 R.R. Elton -Bott, Anal. Chim. Acta, 86, 281 (1976)
- 24 G. Mezguer, E. Grallath, U. Stix, G. Tölg, Fresenius Z. Anal. Chem., 317, 765 (1984)

- 25 J.R. Castillo, F. Laborda, J.M. Mir, C. Bendicho, Mikrochim. Acta, 407 (1986)
- 26 J.R. Castillo, J.M. Mir, C. Bendicho, F. Laborda, Fresenius Z. Anal. Chem., 332, 37 (1988)
- 27 J.R. Castillo, J.M. Mir, C. Bendicho, Fresenius Z. Anal. Chem., 328, 56 (1987)
- 28 J.R. Castillo, J.M. Mir, C. Bendicho, J. At. Absorp. Spectrom. Vol 4 (1989).
- 29 D.T. Coker, Anal. Chem. 47, 386 (1975)
- 30 S. Rapsomanikis, O.F.X. Donard, J.H. Weber, Anal. Chem., 58, 35 (1986)
- 31 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, G.A. Bengert, O. Kramar, Anal. Chem., 51, 186 (1979)
- 32 Y.K. Chau, Anal. Chim. Acta, 146, 211 (1983)
- 33 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, H. Saitoh, Journal of Chromatogr. Sci., 14, 162 (1976)
- 34 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, G.A. Bengert, J.L. Dunn, Anal. Chem., 56, 271 (1984)
- 35 W.R.A. De Joughe, D. Chakraborti, F.C. Adams, Anal. Chem., 52, 1974 (1980)
- 36 J.D. Messman, T.C. Raus, Anal. Chem., 53, 1632 (1981)
- 37 O.F.Y. Denard, S. Ropsomanikis, J.M. Weber, Anal. Chem., 58, 772 (1986)
- 38 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, G.A. Bengert, Anal. Chem., 58, 772 (1986)
- 39 V.F. Hodge, S.L. Siedel, E.D. Goldberg, Anal. Chem., 51, 1256 (1979)
- 40 G.E. Parris, W.R. Blair, F.E. Brinckman, Anal. Chem., 49, 378 (1977)
- 41 E.W. Berg, J.T. Truemper, Anal. Chim. Acta, 32, 245 (1965)
- 42 V. Ya Mishin, S.M. Solov'ev, P.P. Chinenov, A.S. Voronin, V.I. Kapitonov, E.M. Rubtsov, P.S. Soloshenkov, V.K. Isupov, Yu Z. Prokopchuk, Radiokhimiya, 27, 354 (1985)
- 43 W.R. Wolf, R.E. Sievers, G.H. Brown, Inorganic Chemistry, Vol 11, No 9 (1972)

- 44 M.F. Richardson, R.E. Sievers, *Inorganic Chemistry*, Vol 10, No 3 (1971)
- 45 A. Tavlaridis, R. Neeb, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 293, 211 (1978)
- 46 A. Tavlaridis, R. Neeb, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 292, 135 (1978)
- 47 E. Schöffman, H. Malissa, *Mikrochimica Acta*, 319 (1961)
- 48 S.V. Freger, M.I. Orrutskii, G.S. Lisetskaya, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 29, 19 (1974)
- 49 C.W. Fuller, J.Whitehead, *J. Anal. Chim. Acta*, 68, 407 (1974)
- 50 A.L. Gelman, *Journal of Science of Food and Agriculture*, 23, 299 (1972)
- 51 N.K. Soerensen, *Tidsskrift Plateavl*, 78, 156 (1974)
- 52 A.L. Gelman, *Journal of Science of Food and Agriculture*, 27, 520 (1976)
- 53 A. Sapek, *Chemia Analityczna*, 19, 687 (1974)
- 54 K.M. Aldous, D.G. Mitchell, K.W. Jackson, *Anal. Chem.*, 47, 1034 (1975)
- 55 A. Heres, *Analisis*, 1, 408 (1972)
- 56 R.R. Brooks, B.J. Presley, I.R. Kaplan, *Talanta*, 14, 809 (1967)
- 57 S.A. Popova, L. Bezur, E. Pungor, *Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, 271, 269 (1974)
- 58 T.T. Chao, R.F. Sanzolone, *Journal of Rechearch of the United States Geological Survey*, 1, 681 (1973)
- 59 C. Iida, K. Yamasaki, *Analytical Letters*, 3, 251 (1970)
- 60 M. Nagura, C. Iida, *Japan Analyst*, 17, 1513 (1968)
- 61 J. Jago, P.E. Wilson, B.M. Lee, *Analyst*, 96, 349 (1971)
- 62 P. Hocquellet, *Annales des Falsifications et de l'Expertise Chimique*, 67, 495 (1974)
- 63 L. Hageman, L. Torma, B.E. Ginther, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 58, 990 (1975)
- 64 W.J. Simmons, *Anal. Chem.* 45, 1947 (1973)

- 65 W. Mountjoy, Professional Papers, United States Geological Survey, 700B, 174 (1970)
- 66 L.A. Lerner, V.V. Nedler, Pochvovedenie, 11, 105 (1970)
- 67 C.W. Fuller, Atomic Absorption Newsletter, 14, 73 (1975)
- 68 H. Gotô, E. Sudô, Japan Analyst, 10, 463 (1961)
- 69 E.W. Berg, J.T. Truemper, J. Phys. Chem., 64, 487, 1960
- 70 M. de la Guardia, M.T. Vidal, Talanta 31(10), 799, 1984
- 71 A. Ginelli, C. Orlandi, Riv. Combust., 62, 371 (1962)
- 72 G.L. Ter Haar, M.E. Griffing, M.J. Brandt, Air Pollut. Control Assoc. 25(8), 858 (1975)
- 73 C. Camara Rica, G.F. Kirkbright, R.D. Snook, At. Spectrosc., 2, 172 (1981)
- 74 G.B. Kyriakopoulos, J. Inst. Petrol, 54, 540, 369 (1968)
- 75 E.D. Steinke, R.A. Jones, M. Brandt, Anal. Chem., 33, 101 (1961)
- 76 D.J. von Lehmdn, R.H. Jungers, R.E. Lee Jr, Anal. Chem., 46, 239, (1974).
- 77 P.C. Uden, R.M. Barnes, F.P. Disanzo, Anal. Chem., 50, 7 (1978)
- 78 S.K. Kyuregyan, M. Marenova, Zh. Prikl. Specktrosk., 10, 313 (1969)
- 79 W.G. Schrenk, R.T. Everson, Appl. Spectrosc., 29, 41 (1975)
- 80 G.L. Everett, T.S. West, R.W. Williams, Anal. Chem., 31, 1798 (1959)
- 81 T.T. Bartels, C.E. Wilson, At. Absorpt. Newsl. 8, 3 (1969)
- 82 C.W. Smith, A.K. Palmby, Anal. Chem., 31, 1798 (1959)
- 83 R.J. Lukasiewicz, B.E. Buell, Appl. Spectrosc., 31, 541 (1977)
- 84 E.A.M. 128-78 Ethyl Corporation
- 85 M. de la Guardia, M.J. Sanchez, Atomk. Spectrosc., 3, 36 (1982)
- 86 M. de la Guardia, A. Salvador, V. Berenguer, An. Quim., 77B, 129 (1981)

87. M. de la Guardia, A. Salvador, V. Berenguer, *An. Quim.*, 79B, 446 (1983)
- 88 D. Bruce-Smith, *Trends Toxicology*, 14, 579 (1982)
- 89 S.C. Rastogi, J. Clainen, *Toxicology*, 14, 579 (1976)
- 90 J. Cattle, Editor, "Atomic Absorption Spectrometry", Elsevier 1982, chap. 18 pp 434-453
- 91 J.L. Burguera, M. Burguera, C.E. Rodón, C. Rivas, J.A. Burguera, O.M. Alarcón, *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, Vol 1, 21 (1987)
- 92 D.L. Talev, Z.K. Zaprianov, "Atomic Absorption Spectrometry in occupational and environmental health practice" Vol 1, CRC Press Inc. Boca Raton, Florida
- 93 S.R. Henderson, L.J. Snyder, *Anal. Chem.* 33, 1172 (1961)
- 94 ASTM D 2547-82
- 95 ASTM D 3341-87
- 96 S.S. Slavin, Perkin Elmer Corporation Application Study Number 575 (1973)
- 97 Fumio Arai, *Industrial Health*, 24, 139 (1986)
- 98 J. Aznarez, J.C. Vidal, R. Carnicer, *Journal Atom. Absorp. Spectrom.*, 2, 55 (1987)
- 99 C. Nerin, S. Olavide, J. Cacho, *Anal. Chem.*, 59, 1918 (1987)
- 100 M.P. Bratzel Jr., C.L. Chkrabarti, *Anal. Chim. Acta*, 61, 25 (1972)
- 101 V. Berenguer, M. de la Guardia, J.L. Guiñón, *An. Quim.*, 78B, 338 (1982)
- 102 E. Cardarelli, M. Cifani, M. Mecozzi, G. Sechi, *Talanta*, 33(3), 279 (1986)
- 103 I.J. Frigerio, M.J. McCormick, R.K. Symons, *Anal. Chim. Acta*, 143, 261 (1982)
- 104 M.C. Gonzalez, A.R. Rodriguez, V. Gonzalez, *Microchemical Journal*, 35, 94 (1987)
- 105 R.J. Lukasiewicz, P.H. Berens, B.E. Buell, *Anal. Chem.*, 47, 1045 (1975)
- 106 D.R. Scott, L.E. Holboke, *Anal. Chem.*, 55, 2006 (1983)
- 107 ASTM D 3237-79

- 108 H.W. Wilson, *Anal. Chem.* 38, 920 (1966)
- 109 M.S. Epstein, *Atomic Spectroscopy* 4, 62 (1983)
- 110 Hideaki Koizumi, Ralph D. McLaughlin, Tetsuo Hadeishi, *Anal. Chem.*, 51, 387 (1979)
- 111 E.J. Bonelli, H. Hartmann, *Anal. Chem.*, 35, 1980 (1963)
- 112 Kin C. Ng, J.A. Caruso, *Anal. Chem.*, 55, 2032 (1983)
- 113 B.D. Quimby, P.C. Uden, R.M. Barnes, *Anal. Chem.*, 50, 2112 (1978)
- 114 D.C. Reamer, W.H. Zoller, T.C. O'Haver, *Anal. Chem.*, 50, 1449 (1978)
- 115 J.J. Zuckerman, Editor, "Organotin Compounds: New Chemistry and Applications. Advances in Chemistry Series No-157", American Chemical Society, Washington, D.C., 1976, Chapter 7.
- 116 A.K. Swyer, Editor, "Organotin Compounds". Volume 1. Marcel Dekker, New York, 1971, Chapter 12
- 117 Yasnaki Arakawa, Osamu Wada, T.H. Yu, Hidaki Iwai, *Journal of Chromatography*, 207, 237 (1981)
- 118 M. Farnsworth, J. Pekola, *Anal. Chem.*, 31, 410 (1959)
- 119 R. Reverchon, *Chim. Anal. (Paris)*, 47, 70 (1965)
- 120 R. Geyer, J.H. Seidlitz, *Z. Chem.*, 4, 468 (1964)
- 121 V. Chromy, J. Vrestál, *Chem. Listy*, 60, 1537 (1966)
- 122 K.A. Kocheshkov, *Ber. Dent. Chem. Ges.*, 61, 1659 (1928)
- 123 S. Kohama, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 830 (1963)
- 124 L.V. Myshlaeva, T.G. Maksimova, *Zh. Anal. Khim.*, 23, 1584 (1968)
- 125 I.G.M. Campbell, G.W. Fowless, L.A. Nixon, *J. Chem. Soc.*, 1398 (1964)
- 126 G. Tagliavini, *Studi Urbinati, Fac. Farm.*, 10, 39 (1967)
- 127 D. Dunn, T. Norris, Australia, Commonwealth Dept. Supply Defence Standard Laboratory Report No 269 (1964)
- 128 P. Pfeiffer, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.*, 68, 102 (1910)
- 129 R. Barbier, U. Bulluco, G. Tagliavini, *Ann. Chim. (Rome)*, 48, 940 (1958)
- 130 D.J. Williams, J.W. Price, *Analyst (London)*, 85, 579 (1960)

- 131 D.J. Williams, J.W. Price, *Analyst* (London), 89, 220 (1964)
- 132 P.P. Otto, H.M.J.C. Creemers, J.G.A. Luijten, J. *Labelled Compd.* 2, 339 (1966)
- 133 J. Koch, K. Figge, *J. Chromatogr.*, 109, 89 (1965)
- 134 L. Ebdon, J.J. Hill, P. Jones, *Analyst*, 110, 515 (1985)
- 135 T.H. Yu, Y. Arakawa, *J. Chromatogr.*, 258, 189 (1983)
- 136 W. Laugseth, *Talanta*, 31, 975 (1984)
- 137 K.L. Jewett, F.E. Brinckman, *J. Chromatogr. Sci.*, 19, 583 (1981)
- 138 T.M. Vickrey, H.E. Huston, G.V. Harrison, G.J. Ramelov, *Anal. Chem.* 52, 1743 (1980)
- 139 Kiwao Kadokami, Takashi Uehiro, Masatoshi Morita, Kiichiro Fuwa, *J. Absorp. Atom. Spectros.*, 3, 187 (1988)
- 140 J.C. Van Loon, *Anal. Chem.*, 51, 1139A (1979)
- 141 K.L. Iverson, *J. Chromatogr.*, 185, 563 (1979)
- 142 R. Pinel, M.Z. Benabdallah, A. Astruc, M. Polin-Gautier, M. Astruc, *Analisis*, 12, 344 (1984)
- 143 T.E. Slewart, R.D. Cannizaro, in *Pesticide Analytical Methodology* J. Harvey Jr., G. Zweig (eds), p. 367 ACS Wasington DC 1986.
- 144 I.S. Krull, K.W. Danaro *Appl. Spectrosc.*, 39, 960 (1985)
- 145 W.A. Mac Crehan, *Anal. Chem.*, 53, 74 (1981)
- 146 Z. Iskandarani, T.E. Miller Jr., *Anal. Chem.*, 57, 1591 (1985)
- 147 J.R. Larson, C.D. Pfeiffer, *Anal. Chem.*, 55, 393 (1983)
- 148 J.A. Boinani, *Anal. Chem.*, 59, 2583 (1987)
- 149 H. Small, T.E. Miller Jr., 54, 462 (1982)
- 150 R.C.L. Foley, P.R. Haddad, *J. Chromatogr.*, 366, 13 (1986)
- 151 J.H. Sherman, N.D. Danielson, *Anal. Chem.*, 59, 490 (1987)
- 152 D.L. MacAleese, *Anal. Chem.*, 59, 541 (1987)
- 153 D.R. Jenke, *Anal. Chem.*, 56, 2674 (1984)
- 154 C.C. Gilmour, J.M. Tuttle, J.C. Means, *Anal. Chem.*, 58, 1850 (1986)

- 155 Ch.L. Mattias, J.M. Belliana, F.E. Brinckman, Oceans 86 Conference Record Vol. 4, Maton: Marine Technology Society Wasington D.C., 1986, pp 1146-1151.
- 156 O.F.Y. Denard, S. Ropsomanikis, J.M. Weber, Anal. Chem., 58, 772 (1986)
- 157 V.F. Hodge, S.L. Siedel, E.D. Goldberg, Anal. Chem., 51, 1256 (1979)
- 158 H.A. Minema, T. Burguer-Wiersma, G. Verslius de Haan, E. Ch.Gevers, Environ. Sci. Technol., 12, 288 (1978)
- 159 M.D. Müller, Fresenius Z. Anal. Chem., 317, 32 (1984)
- 160 Hattori Yukikazu, Kobayashi Akira, Takemoto Shumei, Takami Katsushige, Sugimal Akiyoshi, Nakamoto Masao, J. Chromatogr., 315, 341 (1984)
- 161 C.J. Sodocquist, D.G. Crosby, Anal. Chem. (1978), 50 1435 (1978)
- 162 B. Zimmerli, H. Zimmermann, Fresenius Z. Anal. Chem., 304, 23 (1980)
- 163 L. Ebdon, R.W. Ward, D.A. Leathard, Analyst, 107, 129 (1982)
- 164 W.A. Aue, C.R. Hastings, J. Chromatogr., 87, 232 (1973)
- 165 W.A. Aue, G.C. Flinn, J. Chromatogr., 142, 145 (1977)
- 166 W.A. Aue, G.C. Flinn, Anal. Chem., 52, 1537 (1980)
- 167 S. Kapila, C.R. Vogt, J. Chromatogr. Sci., 18, 144 (1980)
- 168 B.W. Wright, M.L. Lee, G.M. Booth, J. High Resol. Chromatogr. Commun, 2, 189 (1979)
- 169 R.J. Maguire, H. Huneault, J. Chromatogr., 209, 458 (1981)
- 170 W.A. Aue, H.H. Hill Jr, J. Chromatogr., 70, 158 (1972)
- 171 M.D. Müller, Anal. Chem., 59, 617 (1987)
- 172 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, G.A. Bengert, Anal. Chem., 58, 772 (1986)
- 173 Toropova, M.K. Saikina, Sb. Statei Obshch. Khim., 1, 210 (1953)
- 174 S. Coussement, Ann. Gembloux, 78, 41 (1972)

- 175 S.W. Rishara, F.M. El Samman, *Microchem. J.*, 22, 442 (1977)
- 176 H. Woggan, O. Jehle, *Nashrung*, 19, 271 (1975)
- 177 H. Kitamura, Y. Yamada, M. Nakamoto, *Chem. Lett.*, 837 (1984)
- 178 T.L. Shkorbatova, O.A. Kochkin, L.D. Sirak, T.V. Khavalits, *Zh. Anal. Khim.*, 26, 1521 (1971)
- 179 R. Geyer, H.T. Seidlitz, *Z. Chem.*, 7, 114 (1967)
- 180 C.L. Luke, *Anal. Chem.*, 28, 1276 (1956)
- 181 U.A. Nazarenko, N.V. Lebedeva, L.I. Vinarova *Zh. Anal. Khim.*, 28, 1100 (1973)
- 182 H. Teicher, L. Gordon, *Anal. Chem.*, 25, 1182 (1953)
- 183 M. Fransworth, J. Pekola, *Anal. Chem.*, 26 735 (1954)
- 184 M. Farnsworth, J. Pekola, *Anal. Chem.*, 31, 410 (1959)
- 185 R.T. Skeel, C.E. Bricker, *Anal. Chem.*, 33, 428 (1961)
- 186 Y. Arakawa, O. Wada, M. Manave, *Anal. Chem.*, 55, 1901 (1983)
- 187 R.J. Maguire, Y.K. Chau, G.A. Reugert, E.T Halk, P.T.S. Wong, O. Kramer, *Environ. Sci. Technol.*, 16, 698 (1982)
- 188 R.S. Braman, M.A. Thompkins, *Anal. Chem.*, 51, 12 (1979)
- 189 C.L. Mathias, G.J. Olson, F.E. Brinckman, J.M. Bellama, *Environ. Sci. Technol.*, 20, 609 (1986)
- 190 R. Herman, C.T.J. Alkemade "Chemical Analysis by flame photometry", Interscience publishers, New York and London, 1963
- 191 W.R.S. Garton, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 591 (1951)
- 192 W.W. Watson, R. Simon, *Phys. Rev.*, 55, 358 (1939)
- 193 R.M. Dagnall, K.C. Thompson, T.S. West, *Analyst (London)*, 93, 518 (1968)
- 194 G.I. Olson, F.E. Brinckman, J.A. Jackson, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 15, 249 (1983)
- 195 J.A. Jackson, W.R. Blair, F.E. Brinckman, W.P. Iverson, *Environ. Anal. Chem.*, 16, 110 (1982)
- 196 S. Kapila, C.R. Vogt, *J. Chromatogr. Sci.*, 18, 144 (1986)
- 198 B.W. Wright, M.L. Lee, G.M. Both, *HRC&CC*, 2, 189 (1979)

- 199 R.F. Browner, D.C. Manning, *Anal. Chem.*, 44, 843 (1972)
- 200 B.M. Patel, R.D. Reeves, R.F. Browner, C.J. Molnar, J.D. Winefordner, *Appl. Spectrosc.*, 27, 171 (1973)
- 200 W.A. Aue, C.G. Flinn *J. Chromatogr.*, 142, 145 (1986)
- 201 V.F. Hodge, S.L. Seidel, E.D. Godberg, *Anal. Chem.*, 51, 1256 (1979)
- 202 K.C. Thompson, D.R. Thomerson, *Analyst (London)*, 99, 595 (1974)
- 203 H.D. Fleming, R.G. Ide, *Anal. Chim. Acta*, 83, 67 (1970)
- 204 A.O. Valkirs, P.E. Seligman, G. Vafa, P.M. Stang, V. Homer, S.M. Lieberman, Technical Report No 1037, Naval Ocean Systems Center San Diego CA 1985
- 205 A.O. Valkirs, P.E. Seligman, G. Vafa, P.M. Stang, V. Homer, S.M. Lieberman, G. Vafa, C.A. Dooley, *Mar Pollut. Bull.*, 17, 319 (1986)
- 206 R.J. Maguire, R.J. Tkacz, *J. Chromatogr.*, 268, 99 (1983)
- 207 P.R. Gifford, S. Brukenstein, *Anal. Chem.*, 52, 1028 (1980)
- 208 D. Sommer, K. Ohls, *GIT Fachz Lab.*, 26, 1015 (1982)
- 209 Y.K. Chau, P.T.S. Wong, G.A. Reugert, *Anal. Chem.*, 26, 1015 (1982)
- 210 S. Trugal, T.I. Bulkas, E.D. Goldberg, I. salihoglu, *J. Elud. Pollut. mar. Meditterr.*, 6, 497 (1982)
- 211 D.T. Burns, F. Glockling, M. Harriott, *Analyst*, 106, 921 (1981)
- 212 F.J. Schmidt, J.L. Royer, S.M. Muir, *Anal. Lett*, 8, 123 (1975)
- 213 B. Schreiber, Spurenzentrum Sandoz AG, Basel, personal communication
- 214 R. Pinel, H. Madiec, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 27, 265 (1986)
- 215 K. Petrick, V. Krivan, *Z. Anal. Chem.*, 327, 338 (1987)
- 216 W. Maher, *Anal. Chim. Acta*, 138, 365 (1982)
- 217 K. De Doncker, R. Dumarey, R. Dams, J. Hosle, *Anal. Chim. Acta*, 138, 163 (1986)

- 218 J.R. Castillo, C. Martinez, R. Tomas, J.M. Mir, J. Atom. Absorp. Spectrom., 3, 595 (1988)
- 219 M. Chamsaz, I.M. Khasawneh, J.D. Winefordner, Talanta, 35(7), 519 (1988)
- 220 A.E. Smith, Analyst, 100, 300 (1975)
- 221 M.A. Belarra, M.C. Azofra, J.M. Anzano, J.R. Castillo, J. Atom. Absorp. Spectrom., 3, 591 (1988)
- 222 V.J. Zátka, Anal. Chem., 50, 538 (1978)
- 223 G. Volland, G. Kölblin, P. Tschöpel, G. Tölg, Z. Anal. Chem., 285, 1 (1977)
- 224 D.C. Manning, R.D. Ediger, At.Absorpt.Newsletter, 15, 42 (1976)
- 225 E. Wiedeking, W. Sigl, AA LabNotes, Bondenseewerk Perkin-Elmer, No 5/D, February, 1977
- 226 K.C. Thompson, R.G. Goldden, D.R.Thomerson, Anal. Chim. Acta, 74, 289 (1975)
- 227 W. Schintlmeister, O. Pacher, 8. Plansee Seminar, Proceedings, Vol II, ed. F. Benesovsky, 1974
- 228 J.H. Runnels, R. Merryfield, H.B. Fisher, Anal. Chem., 47, 1258 (1975)
- 229 H.M. Ortner, E. Kanstucher, Talanta, 22, 581 (1975)
- 230 W. Wegscheider, G. Knapp, H. Spitzzy, Z. Anal. Chem., 283, 9 (1977)
- 231 M. Fritzche, W. Wegscheider, G. Knapp, H. Orthier, Talanta, 26, 219 (1979)
- 232 T.M. Vickrey, G.V. Harrison, G.J. Ramelow, At. Spectrosc., 1, 116 (1980)
- 233 T.M. Vickrey, G.V. Harrison, G.J. Ramelow, J.C. Carver, Anal. Lett., 13(A9), 781 (1980)
- 234 T.M. Vickrey, H.E. Howell, G.V. Harrison, G.J. Ramelow, Anal. Chem., 52, 1743 (1980)
- 235 M.E. Almeida, W.R. Seitz, paper presented at the Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlantic City, NJ, March 1980.
- 236 M. Pinta "Detection and Determination of trace elements" Ann. Arbor-Humphrey Science Publishers, Ann. Arbor. Mich. 1970.

- 237 C. Mohr, G.Z. Stork, *Anal. Chem.*, 221, 1 (1966)
- 238 F. Guenther, R. Geyer, D. Slevenz, *Neue Huette*, 14, 563 (1969)
- 239 M.L. Maddox, S.L. Stafford, H.D. Kaesz in *Applications of NMR to the Study of organometallic compounds Vol.3*, Academic Press, London, New York, 1965, p.1.

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la fecha,
acordó otorgar, por unanimidad, a esta Tesis doctoral de
D. ADELA DE LOS REYES MAURÍ AUCEJO
la calificación de APTO CUM LAUDE

Valencia, a 14 de JULIO de 1989

El Secretario,

El Presidente



Comparo Salvador