

**CNEA 450**  
Informe

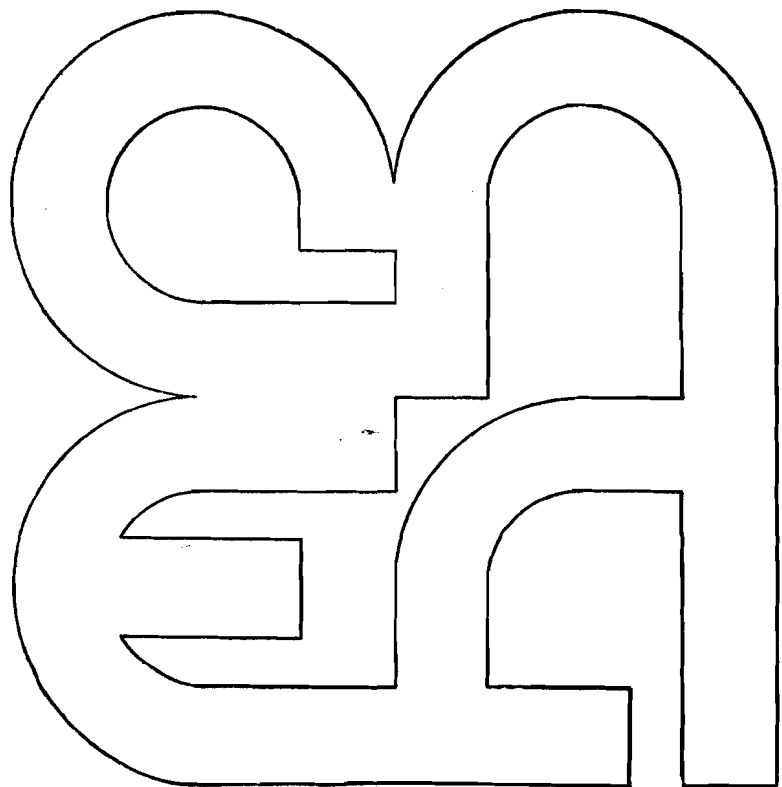
# Determinación de Cadmio en Aluminio por Espectrometría de Absorción Atómica

Daniel Alberto Batistoni  
Ligia Haydée Erlijman

**Comisión  
Nacional  
de Energía  
Atómica**

**República Argentina**

**Buenos Aires, 1978**



**INIS CLASSIFICATION AND KEYWORDS**

**B11**

**CADMIUM  
CHEMICAL ANALYSIS  
ALUMINUM  
ABSORPTION SPECTROSCOPY  
ACETYLENE  
FLAMES  
INTERFERING ELEMENTS**

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA  
PRESIDENCIA DE LA NACION

**DETERMINACION DE CADMIO EN ALUMINIO POR  
ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA**

Daniel Alberto Batistoni y Ligia Haydée Erijman

**RESUMEN**

Se describe un método para la determinación directa de cadmio en aluminio elemental. Las muestras de este metal se disuelven en ácido clorhídrico diluido, efectuándose la determinación por espectrometría de absorción atómica en llama de aire-acetileno. Una interferencia, debida a la absorción no específica observada a la longitud de onda analítica, se corrige utilizando una línea no absorbente emitida por la lámpara de cátodo hueco. Cantidades relativamente elevadas de arsénico no producen interferencia apreciable. La concentración mínima de cadmio determinable por este procedimiento es de 2-3 ppM sobre base aluminio.

**ABSTRACT**

*Determination of cadmium in aluminum  
by atomic absorption spectrometry*

A direct method for the determination of cadmium in elemental aluminum is described. Metal samples are dissolved in diluted hydrochloric acid and cadmium is determined by atomic absorption spectrometry in an air-acetylene

flame. Interference by non-specific absorption observed at the analytical wavelength is corrected for by means of a non-absorbing line emitted by the hollow-cathode lamp. Relatively large amounts of arsenic do not interfere. The minimum determinable concentration of cadmium for this procedure is 2-3 ppM, expressed on aluminum basis.

## INTRODUCCION

La espectrometría de absorción atómica en llama, dadas sus características de especificidad y de poder de detección elevado, es vastamente utilizada para el análisis de metales no ferrosos.

La determinación de cadmio en aluminio por dicha técnica puede incluir una etapa de separación-concentración previa mediante extracción por solventes, en algunos casos con ventajas adicionales derivadas de la nebulización de soluciones no acuosas. Se han empleado con este propósito los sistemas tri-n-octilamina/4-metil-2-pentanona (metilisobutilcetona)(1), pirrolidinocarboditioato de amonio/4-metil-2-pentanona (2,5), dietilditio-carbamato de sodio/cloroformo (3) y ditizona/ti-n-octilamina (4).

La determinación directa (6) ofrece, por su parte, características particulares de rapidez y sencillez operativa, ya que sólo se requiere la disolución de la muestra y la subsiguiente nebulización de la solución obtenida en llama de aire-acetileno. Sin embargo es necesaria una cuidadosa consideración de las interferencias espectrales resultantes del empleo de soluciones con una concentración salina elevada.

En el presente trabajo se ha estudiado un método para la determinación directa de cadmio en aluminio elemental.

## EXPERIMENTAL

### *REACTIVOS Y SOLUCIONES*

Los reactivos utilizados fueron drogas calidad "reactivo analítico" ( $AlCl_3$ ,  $As_2O_3$ ) o "pureza espectrográfica certificada" (Cd). El ácido clorhídrico concentrado, calidad "reactivo analítico" se empleó sin destilación previa. Como diluyente se utilizó agua desionizada y sometida a doble destilación.

Las soluciones patrón de cadmio y arsénico se prepararon inmediatamente antes de su empleo por diluciones sucesivas a partir de soluciones de concentración  $1000\mu\text{g/ml}$ , obtenidas éstas como se indica en (7); de manera tal que cada solución final resultara 5% en ácido clorhídrico.

Se empleó además una solución de cloruro de aluminio (III) en medio de ácido clorhídrico, diluída convenientemente, para imitar la composición de las soluciones que se analizan.

#### *INSTRUMENTACION*

Las determinaciones se efectuaron con un espectrómetro de absorción atómica Jarrell-Ash modelo MVAA 82-529, equipado con quemador de flujo laminar Jarrell-Ash de 10 cm y registrador potenciométrico Leeds & Northrup modelo Speedomax W.

Como fuente luminosa se utilizó una lámpara de cátodo hueco de Cd (Ne) Varian-Techtron.

#### *PROCEDIMIENTO*

Para tenores altos de Cd (del orden de  $100\mu\text{g/g}$  aluminio, estimado previamente por espectrografía) se pesaron aproximadamente 0,200g de muestra dividida en trozos pequeños. Esta se atacó en frío con 5ml de ácido clorhídrico concentrado, diluyéndose posteriormente con 10ml de ácido clorhídrico (1+1) y completándose el ataque en caliente. El volumen se redujo entonces por evaporación hasta consistencia siruposa, se agregó 1ml de ácido clorhídrico concentrado y se diluyó a 50 ml.

Para tenores bajos (del orden de  $10\mu\text{g Cd/g}$  aluminio) la masa de muestra fue de aproximadamente 0,500g, la disolución se efectuó de manera análoga y el volumen final fue de 25ml.

Si bien en todos los casos se prepararon blancos de reactivos, la concentración de Cd de los mismos fue virtualmente nula.

Las condiciones de operación se establecieron por los procedimientos usuales y se indican en la Tabla I. La calibración analítica se efectuó por el método de agregado patrón. Se tomaron para ello alícuotas de las soluciones de las muestras, diluyéndose las adecuadamente de manera que la concentración de aluminio no superara los  $10\text{mg/ml}$ . Para cada muestra se de-

terminaron (por duplicado o triplicado) las absorbancias a 228,80nm y 226,50nm de tres soluciones : una sin agregado y otras dos que contenían entre 0,1 y 0,4  $\mu\text{g/ml}$  de Cd agregado. Los resultados para cada análisis (diferencias de absorbancia en función de concentración) se ajustaron a una recta por el método de cuadrados mínimos y esta recta fue extrapolada a la abscisa. La estimación de la precisión de estos resultados se describe en la sección correspondiente. Los cálculos se llevaron a cabo con una calculadora programable Hewlett-Packard HP-25.

Análogamente se estableció una curva analítica con soluciones que contenían la misma concentración de aluminio y concentraciones variables de cadmio entre 0 y 0,6  $\mu\text{g/ml}$ . Esta curva se utilizó para controlar la linealidad de las rectas correspondientes a los agregados.

TABLA I

Condiciones de Operación

Lámpara Cd	Intensidad de corriente (mA)	4	
Quemador	Consumo de solución (ml/min)	6	
	Flujo aire ( $\text{l}^2/\text{min}$ )	8	
	Flujo acetileno ( $\text{l}^2/\text{min}$ )	1,6	
	Altura (mm)	8	
Monocromador	Red de difracción: Número de líneas/mm	1180	
	Máxima luminosidad (nm)	250	
	Ancho ranuras ( $\mu\text{m}$ ): Entrada	100	
	Salida	150	
	Paso de banda espectral nominal (nm)	0,24	
	Longitud de onda (nm): Analítica	228,80	
	Corrección fondo espectral.	226,50	
Detector	Fototubo multiplicador	1P28	
	Modo	Absorción	
	Ganancia:	228,80 nm 226,50 nm	5-6 7-8
	Amortiguación		Posición 2
	Registrador		Posición "Fast"

## RESULTADOS Y DISCUSION

### INTERFERENCIAS ESPECTRALES

Aunque relativamente libre de interferencias químicas, la determinación de cadmio en aluminio ofrece algunas dificultades relacionadas con la presencia de absorción no específica a la longitud de onda analítica del cadmio.

La absorción espúrea que se presenta por debajo de 250 nm cuando se nebulizan soluciones con una elevada concentración salina (8), se adjudica generalmente a la presencia en la llama de especies moleculares absorbentes (9) o a la dispersión luminosa provocada por partículas sólidas generadas en la llama por una ineficiente volatilización (8). Esta interferencia espectral, que en el presente caso se origina probablemente por la formación de partículas de óxido de aluminio, es importante especialmente cuando se desea aplicar el método de agregado patrón, ya que da lugar a un error por exceso difícil de advertir en esas condiciones. A su vez la preparación de una solución blanco de aluminio o de una curva analítica en presencia de cantidades equivalentes de este metal, requiere contar con un material base libre de cadmio.

Una manera de corregir este tipo de interferencia (el equipo utilizado no posee un sistema para sustracción simultánea del fondo espectral) consiste en medir la absorbancia a una longitud de onda cercana a la de la línea analítica Cd: 228,80 nm, utilizando para ello una línea de la fuente luminosa no absorbida por el cadmio, y restar dicho valor al de la absorbancia correspondiente a la línea de resonancia (10). Por ejemplo Wilson (11) ha empleado la línea Cd: 232,1 nm para corregir la absorbancia en la determinación de cadmio en acero inoxidable.

En el presente trabajo se ensayaron las líneas Cd: 231,28 nm y Cd: 226,50 nm emitidas por la lámpara de cátodo hueco de cadmio. Un registro parcial de la emisión de la lámpara puede verse en la Figura 1. La segunda de las líneas mencionadas corresponde al átomo ionizado, por lo que es poco probable su absorción debido a la muy reducida población de iones  $\text{Cd}^+$  en el nivel fundamental (primera energía de ionización = 8,99 eV) generada por la temperatura de la llama de aire-acetileno. Dicha línea presentó además características adecuadas de intensidad, y por consiguiente de relación señal/ruido, no observándose absorción aún para soluciones de Cd de concentración 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$  en medio acuoso.

En la Figura 2 se muestran señales típicas obtenidas con ambas líneas.

En la Figura 3 pueden observarse los resultados de un estudio de la variación de la absorbancia a 226,50 nm con la composición de la llama y la altura del quemador (h), cuando se nebuliza una solución relativamente concentrada de aluminio (20 mg/ml). Esto permitió establecer las condiciones

para el método analítico, que representaron un compromiso entre la mayor y más estable respuesta para la línea analítica Cd: 228,80 nm y la mínima absorción no específica. Esta última resulta además proporcional a la concentración de aluminio, aunque este efecto es difícil de evaluar debido a la variación en la viscosidad de las soluciones.

Diversos autores (12) han señalado otra posible interferencia espectral originada por la proximidad de una línea de resonancia de arsénico (As:228,81 nm) con la línea analítica de cadmio.

En el presente caso no se observó variación significativa de la absorbancia para cadmio en solución de aluminio 10 mg/ml aún en presencia de 500 µg/ml de arsénico (equivalente a 5% de arsénico). Es interesante destacar que, inversamente, cuando se emplea una lámpara de cátodo hueco de arsénico como fuente luminosa se produce una señal apreciable para una solución de cadmio de 500 µg/ml lo que confirma la superposición de las líneas de absorción.

#### *CURVAS ANALITICAS Y LIMITE DE DETECCION*

Los gráficos de absorbancia corregida ( $A_{corr} = A_{228,80 \text{ nm}} - A_{226,50 \text{ nm}}$ ) obtenidos con 6 o más puntos resultaron en todos los casos rectas con coeficientes de correlación superiores a 0,990.

El valor de concentración característica (concentración de cadmio en µg/ml correspondiente a una absorbancia de 0,0044) deducido de estas curvas es 0,024.

El límite de detección para el procedimiento se estimó sobre la base de la variabilidad de la señal correspondiente a la absorción no específica mediante la siguiente expresión (13):

$$C_L = \frac{t \sqrt{2} s_B}{m \sqrt{n}} \quad (1)$$

donde:

$C_L$  es la concentración límite detectable;

$s_B$  es la desviación estándar de la señal (absorbancia) correspondiente al fondo espectral a 226,50 nm. Este parámetro se calculó a partir de 16 mediciones independientes de absorbancia;

$t$  es el estadístico de Student para un nivel de probabilidad de 99,5% y el correspondiente número de grados de libertad;

$m$  es la pendiente de la curva analítica;

n es el número de mediciones independientes de absorbancia utilizadas para estimar  $s_B$ .

El valor obtenido para  $C_1$  fue  $0,003 \mu\text{g/ml}$ , que en las condiciones operativas antes señaladas equivale a  $0,3 \text{ ppM}$  sobre base aluminio. Dicho valor corresponde a un límite de determinación de  $2-3 \text{ ppM}$ , que resulta comparable a  $0,5 \text{ ppM}$  (1) y  $1 \text{ ppM}$  (5) informados en la literatura para métodos que emplean extracción por solventes. Hainski et al. (4) por su parte, han obtenido un "límite de sensibilidad" de  $0,01 \text{ ppM}$  de cadmio mediante extracción con ditiona/tri-n-octilamina y nebulización en llama de aire-hidrógeno.

### PRECISION

El procedimiento descrito se utilizó para establecer el contenido en cadmio de diversos especímenes requeridos para el desarrollo de un método espectrográfico de determinación de impurezas en aluminio. En la Tabla II se muestran los resultados obtenidos.

TABLA II

Determinación de cadmio en especímenes de aluminio

MUESTRA	ppM Cd SOBRE BASE ALUMINIO
1	<2
2	$14 \pm 3,0$
3	$26 \pm 2,6$
4	$119 \pm 12,0$

Una estimación de la precisión para el método empleado se obtuvo por el procedimiento de Larsen et al. (14). Mediante un ajuste por cuadrados mínimos, la recta de agregados ( $A_{corr} = Y$  vs. concentración) puede describirse por medio de la siguiente expresión:

$$\hat{Y} = mX + p \quad (2)$$

donde:

$\hat{Y}$  es el valor de absorbancia corregida correspondiente a la recta ajustada con n puntos, para un dado valor de concentración X;

m, p son respectivamente el coeficiente de regresión (pendiente) y la ordenada al origen (intersección) de dicha recta.

Los límites de confianza para un valor extrapolado  $Z = -p/m$  están dados por la siguiente expresión:

$$LC = \frac{t_{s_{yx}}}{m} \left[ \left( \frac{n+1}{n} \right) \mp \frac{(Z - \bar{X})^2}{S_{xx}} \right]^{1/2} \quad (3)$$

donde:

LC es el límite de confianza para un dado nivel de probabilidad;

$\bar{X}$  es el valor medio del conjunto de n valores de concentración X empleados para establecer la recta de regresión;

$$S_{xx} = \sum (X - \bar{X})^2$$

$s_{yx}$  es el error estándar de la regresión;

$t^{yx}$  es el estadístico de Student para un número de grados de libertad  $\nu = n - 2$  y el nivel de probabilidad deseado.

Una buena estimación del valor de concentración obtenido para las condiciones descriptas está dada entonces por:

$$|Z| \pm LC \quad (4)$$

donde  $|Z|$  es el módulo o valor absoluto de Z (originalmente negativo). Los límites de confianza para un nivel de probabilidad de 95% han sido incluidos en la Tabla II.

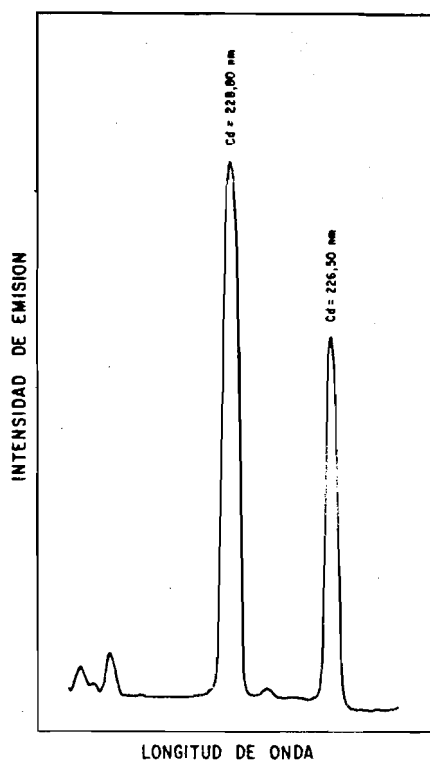


FIGURA 1  
Emisión espectral de la lámpara de cátodo hueco

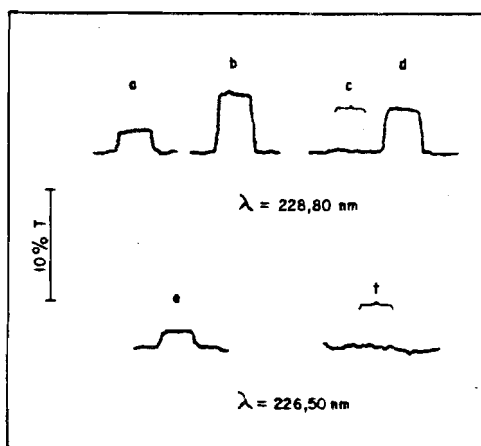


FIGURA 2

Absorción registrada para las líneas de Cd analítica y no absorbente

- a). Al 10 mg/ml
- b) Al 10 mg/ml, Cd 0,1  $\mu\text{g/ml}$ .
- c)  $\text{H}_2\text{O}$
- d) Cd 0,1  $\mu\text{g/ml}$ .
- e) Idem a).
- f) Cd 100  $\mu\text{g/ml}$ .

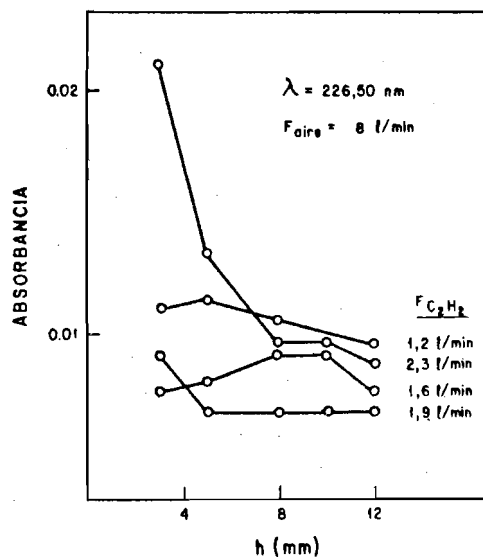


FIGURA 3

Absorción no específica para diferentes flujos (F) de acetileno y diferentes alturas (h) del quemador

BIBLIOGRAFIA

- 1) KUROHA, T.; TSUKAHARA, I. y SHIBUYA, S.; Bunseki Kagaku 20 (1971) 1137; C.A. 75 (1971) 147410 r.
- 2) GOMEZ COEDO, A.; DORADO, M.T. y JIMENEZ SECO, J.L.; Rev. Met. (Madrid) 8 (5) (1972) 343; C.A. 78 (1973) 79283 m.
- 3) KUROHA, T.; SHIBUYA, S.; Bunseki Kagaku 22 (1973) 116; C.A. 80 (1974) 90811 u.
- 4) HANSKI, Z.; ROSSI, G.; OMENETTO, N.; Met. Ital. 58 (1966) 339; C.A. 66 (1967) 15821.
- 5) BRONCANO, A.; GOMEZ COEDO, A.; Rev. Met. (Madrid) 8 (6) (1972) 433, C.A. 78 (1973) 168147 n.
- 6) BELL, G.F.; At. Abs. Newsletter 5 (1966) 73; C.A. 65 (1966) 16055 c.
- 7) DEAN, J.A. y RAINS, T.C., Eds.; "Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1971; Volumen 2, Capítulo 13.
- 8) ELWELL, W.T. y GIDLEY J.A.F.; "Atomic Absorption Spectrophotometry", Pergamon Press, Oxford, 1966; p. 47.
- 9) KOIRTYOHANN, S.R. y PICKETT, E.E.; Anal. Chem. 38 (1966) 585.
- 10) KIRKBRIGHT, G.F. y SARGENT, M.; "Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy", Academic Press, Londres, 1974; p. 513.
- 11) WILSON, L., Anal. Chim. Acta 35 (1966) 123.
- 12) LOVETT, R.J.; WELCH, D.L. y PARSONS, M.L.; Appl. Spectrosc. 29 (1975) 470.
- 13) INGLE, J.D.; J. Chem. Educ. 51 (1974) 100.
- 14) LARSEN, I.L.; HARTMANN, N.A. y WAGNER, J.J., Anal. Chem. 45 (1973) 1511.