

C r u d o C a a m a ñ o

MANUAL
DE
INSTRUCCIONES

FOTOMETRO DE LLAMA
CRUDO CAAMAÑO

MODELO
CRUDO IONOMETER
ALFANUMERICO

Laboratorios Norte S.R.L
Fábrica de Instrumental Científico y Biomédico
Importación y Exportación

Director: Fernando A. Crudo Caamaño

Av. Federico Lacroze 3360
(1426) - Ciudad Autónoma de Buenos Aires
República Argentina
Telefax: 4553 - 1597
E-mail: lnorte@arnetbiz.com.ar
www.crudocaamano.com.ar

MANUAL DE INSTRUCCIONES

FOTOMETRO DE LLAMA -MODELO CRUDO IONOMETER ALFANUMERICO-

Este instrumento, diseñado especialmente para análisis de sangre, suero y orina, puede utilizarse también para investigaciones agrícolas, cementos, etc. En suma, para todo lo que requiera un análisis rápido y seguro de Na y K, en una diversidad de industrias, desde comestibles hasta cerámica, teniendo en cuenta las diluciones que se adapten a su sensibilidad, que en este aparato es de un décimo de miliequivalente a plena escala.

El Fotómetro de Llama, modelo Crudo Ionometer, es un instrumento de alta sensibilidad y precisión, que ha sido diseñado con sencillez para su uso y cuidado a un bajo costo.

INTRODUCCION

¿Qué es Fotometría de Llama?

Los metales tienen propiedad, al ser ionizados en una fuente de calor intenso, de dar una coloración específica a la llama.

Dicha ionización, produce un espectro de líneas características de cada ión del metal que está excitado; veremos distintas bandas o líneas espectrales. Por ej.: el Na, 589,3 nm y el K, 766,5 nm.

Si se ioniza una mezcla de ambos metales, las líneas espectrales quedarán separadas, pudiéndose distinguir ambos fácilmente. Así ocurre, aún, cuando la mezcla es muy compleja.

Esta propiedad espectrofotométrica, se aprovecha para el análisis cuantitativo de los metales, por cuanto la intensidad del brillo de una línea, es proporcional a su cantidad y por consiguiente, si conseguimos aislar una línea, por ejemplo la de K, y medir su intensidad relativa respecto a un testigo de concentración conocida, nos dará de inmediato la del problema.

Este instrumento consta de un "circuito cerrado" con regulador de flujo que permite la adaptación a cualquier tipo de gas existente y evita la contaminación de la llama por las presentes en la atmósfera del laboratorio, tales como partículas de polvo y humo, sobre todo de cigarrillos, que tienen una altísima concentración de Potasio.

Este circuito se caracteriza por poseer una conexión directa y cerrada entre el gas de alimentación y el aire del nebulizador. Por medio de este sistema, se logra que el gas llegue íntimamente mezclado al mechero, produciendo una llama perfectamente azul y estable. En suma, el aire que llega al mechero, pasa únicamente a través del compresor.

REFERENCIAS

Fotómetro de Llama

- A Cable de alimentación 12 V (Transformador 220V).
- B Pulsador de encendido general.
- C Oliva entrada de Gas.
- D Oliva entrada de Aire.
- E Válvula reguladora de Gas.
- F Manómetro de presión de Aire.
- G Aguja de nebulizador.
- H Display LCD de lectura.
- I Descarga de nebulizador.
- J Visor de llama en el mechero.



INSTALACION Y FUNCIONAMIENTO

- Conecte la ficha del transformador en la entrada (A) y luego el mismo a la entrada de 220 v.
- Presione el pulsador de encendido (B).
- Conecte una tubuladura de la válvula reguladora de la garrafa a la oliva de entrada de gas (C).
- Conecte una tubuladura del compresor de aire a la oliva de entrada de aire (D).
- Encienda el compresor y luego conecte el gas.
- En el compresor, la presión del aire es fija y sale precalibrada con el equipo.
- Para el encendido de la llama, introduzca por el orificio de la parte superior del equipo el encendedor de mano y abra suavemente la válvula reguladora de gas (E) hasta encender la llama en el mechero.
- Regulando con la válvula de gas (E), obtenga conos azules en el quemador de una altura de 4 ó 5 mm.
- El equipo consta de cinco canales de lectura, uno para Na, uno para K y otro para Ca, Li o Ba.
- Pulsando las teclas cursores 7 y 9 posicionar en el display de lectura en el catión que se desee trabajar (Na, K o Ca).
- Proceder al ajuste de Cero pulsando la tecla Ajuste de Cero (8). Dicho ajuste se produce simultáneamente en todos los cationes (Na, K y Ca) y para el mismo se debe nebulizar agua destilada (G) o simplemente con la llama en el mechero.
- Para ajustar el valor del testigo en el canal de Na, nebulice el testigo (G) y con las teclas 1 y 2 llevar en el display al valor deseado: ejemplo 140 mEq/l.
- Para ajustar el valor del testigo en el canal de K, nebulice el testigo (G) y con las tecla 4 y 5 llevar en el display al valor deseado: ejemplo 5.0 mEq/l.
- Nebulice problema (G) y lea el valor resultante directamente en el display de lectura (H) en mEq/l.
- Verifique la calidad del agua destilada.
- Si tiene fluctuaciones en la presión del gas, recomendamos usar gas envasado en garrafa.
- La salida del desagote del nebulizador (I) debe estar sumergida en agua.
- Controle la limpieza de la aguja del nebulizador (G).
- Enjuague siempre las cubetas antes de usarlas.
- Para evitar contaminar las muestras, tome las cubetas de los bordes.
- La tecla **Reset (6)** vuelve a los parámetros iniciales del equipo (Ajuste de Cero, ajuste del testigo, etc.)

Luego de haber nebulizado las muestras, nebulizar agua bidestilada, por lo menos dos cubetas. Esto evita que se tape la aguja y que el sistema quede libre de toda contaminación.

Esta precaución debe duplicarse cuando se trabajaron soluciones fuertemente ácidas o alcalinas.

IMPORTANTE

Es necesario insistir en el agua bidestilada usada tanto para la preparación de testigos y problemas, debe ser perfectamente controlada fotométricamente. Úsese el mismo agua para preparar testigos y evitar problemas a fin de compensar cualquier error.

Otra forma de Ajustar el Valor del Testigo en cualquiera de los cationes:

- Proceder al ajuste de Cero pulsando la tecla Ajuste de Cero (8). Dicho ajuste se produce simultáneamente en todos los cationes (Na, K y Ca) y para el mismo se debe nebulizar agua destilada (G).
- Para ajustar el valor del testigo nebulice el mismo (G) y una vez que la lectura se detenga, presionar la tecla **1** apareciendo inmediatamente en el display de lectura la leyenda "**Ingresar Valor**"
- Con ayuda del teclado numérico se deberá ingresar el valor deseado: Ej. 140
- Luego, presionar la tecla **Enter** quedando ajustado el valor (todo este procedimiento se debe realizar sin dejar de nebulizar el testigo)
- Después de haber ajustado el valor se podrán comenzar a leer los desconocidos, pudiendo corregir la lectura del testigo manualmente, con las teclas **1** y **2**.
- Para ajustar el valor del testigo nebulice el mismo (G) y una vez que la lectura se detenga, presionar la tecla **6** (para los cationes K y/o Ba) apareciendo inmediatamente en el display de lectura la leyenda "**Ingresar Valor**"
- Con ayuda del teclado numérico se deberá ingresar el valor deseado: Ej. 5.0
- Luego, presionar la tecla **Enter** quedando ajustado el valor (todo este procedimiento se debe realizar sin dejar de nebulizar el testigo).
- Después de haber ajustado el valor se podrán comenzar a leer los desconocidos, pudiendo corregir la lectura del testigo manualmente, con las teclas **4** y **5**.

LIMPIEZA DE LA AGUJA DEL NEBULIZADOR

Cuando por razones de obturación o suciedad de la aguja del nebulizador haya que proceder a limpiarla o destaparla, utilizar el alambre de acero que se adjunta con el equipo, el cual se debe pasar repetidas veces por dentro de la misma, quedando de esa forma perfectamente limpia.

MILIEQUIVALENTES

Clínicamente, es conveniente expresar las cantidades de Sodio, Potasio, Calcio, etc., en miliequivalencias por litro de problema.

En la tabla 1 se comparan los electrolitos del plasma o del suero, expresados en miligramos por 100 ml (concentración como relación peso/ volumen) y en miliequivalentes por litro concentración como relación de número de partículas activas/ volumen).

Es evidente que la concentración total de los cationes (base) es igual a la de los aniones (ácido) cuando está expresado en miliequivalentes por litro. Es evidente también que esta igualdad no existe cuando las concentraciones se expresan como miligramos por 100ml.

El mayor compuesto por peso de los aniones es la proteína plasmática o sérica. Las proteínas plasmáticas no juegan un papel tan grande como el cloro en el balance ácido base.

Valores representativos de los electrolitos del plasma y suero (1).

Tabla 1

ELECTROLITICO	Expresado en	mg/100ml	mEq/l
Cationes (Bases)			
Sodio		326.0	142
Potasio		20.0	5
Calcio		10.0	5
Magnesio		2.0	2
Base total		358.0	154
Aniones (Ácidos)			
Bicarbonato		60.5 (2)	27
Cloro		365.7	103
Fósforo		3.4	2
Sulfato		1.6	1
Acidos orgánicos		17.5	5
Proteinato		6500.0	16
Ácidos Totales		6948.7	154

(1) Modificado de Weisberg 374

(2) Volúmenes % (mililitros de anhídrido carbónico).

Es práctica corriente expresar la concentración del cloro como cloruro de sodio. Esto sin embargo es erróneo porque las concentraciones del cloro y del sodio en la sangre no son iguales entre sí. En realidad, el sodio, aunque presente en la sangre en cantidades menores (por peso) que el cloro, es capaz de balancear todos los cloruros, bicarbonatos, fosfatos, ácidos orgánicos y parte de las proteínas (**Tabla 1**).

Las sustancias no reaccionan entre sí gramo por gramo, ni miligramo por miligramo, sino que lo hacen proporcionalmente a sus pesos equivalentes.

La definición química del peso equivalente de una sustancia es el peso que desplaza o reacciona con 1.008 gr de hidrógeno (peso atómico del hidrógeno) o que se combina con 8.00 gr de oxígeno (peso atómico de 0.5 gr de oxígeno). El peso equivalente de una sustancia se obtiene dividiendo el peso atómico por su valencia (en la reacción). El sodio tiene un peso atómico de 23 y el cloro de 35.5 de donde 23 gr de sodio reaccionarán con 35.5 gr de cloro para formar 58.5 gr de cloruro de sodio.

Esto está basado en el hecho que los pesos moleculares en gramos, de varias sustancias, tienen distintos valores como peso, pero tienen el mismo número de partículas unitarias (**6.06 x 10 número de Avogadro**) que toman parte en las reacciones químicas.

La reacción de 23gr. de sodio con 35.5 gr. de cloro puede expresarse simplemente con la reacción de un equivalente de sodio (Eq) con un equivalente de cloro.

En los líquidos biológicos la concentración de los electrolitos es pequeña y resulta más conveniente emplear el miliequivalente. Un miliequivalente (mEq) es la milésima parte de un equivalente, por consiguiente 1 mEq de sodio (23 mg) reaccionará con 1mEq de cloro (35.5 mg).

La concentración habitual de sodio en el suero es de 142 mEq por litro ó 326 mg. Por 100 ml (Tabla 1). La concentración normal de cloro expresada como iones cloruros es de 103 mEq por litro ó 366 mg. por 100 ml.

El sodio y el cloro no reaccionan miligramo por miligramo como se ha dicho anteriormente. Sin embargo, 3660 mg de cloro presente en 1000 ml. De suero, pueden reaccionar o balancearse con 2370 mg de sodio presentes en 1000 ml. Expresado en “número de partículas que toman en la reacción” 103 mEq de cloro (en un litro) se balancearán con 103 mEq de sodio (en un litro). Esto deja un “exceso” de 39 mEq de sodio (890 mg) para reaccionar o balancear otros aniones, bicarbonatos, proteínatos, etc.

Fórmula para la conversión de mg. en ml. por 1000

$$\text{mEq } 0/00 = \frac{\text{mgs}/100 \text{ ml} \times 10 \times \text{valencia}}{\text{Peso atómico}}$$

Ejemplo Sodio:

$$\text{mEq } 0/00 = \frac{326 \text{ mgs}/100 \text{ ml} \times 10 \times 1}{\text{Peso atómico}} = 142 \text{ mEq}$$

Se puede simplificar usando los factores de conversión.

Cationes

Sodio	0.435
Potasio	0.256
Calcio total	0.500

Se multiplica la concentración del electrolito en mgs % por el factor de conversión.

Ej.: $326 \times 0.435 = 142$ mEq de sodio por litro.

Aniones

Bicarbonato	0.446
Cloro	0.282
Fósforo (inorgánico)	0.580
Sulfato (inorgánico)	0.625
Proteínas	2.43

Ejemplo Cloro

$3480 \text{ mgs \%} \times 0.2820 = 98.13$ mEq

Conversión de mEq en mgs.

$$\text{mgs \%} = \frac{\text{mEq} / 1 \times \text{peso atómico}}{10 \times \text{valencia}}$$

Ejemplo

$$\text{mgs \% de Na} = \frac{142 \times 23}{10 \times \text{valencia}} = 326 \text{ mgs \%}$$

$$\text{mgs \% de Cl} = \frac{98.13 \times 35.5}{10 \times 1} = 348 \text{ mgs \%}$$

REACTIVOS

En los métodos publicados, no se mencionan los reactivos, dado que no es necesario tratar las muestras en ninguna forma particular para estas determinaciones.

Si en cualquier momento se usan reactivos y por ejemplo, el material es calcinado, disuelto en ácido y diluido, el mismo ácido debe ser agregado al testigo y al blanco, de manera que finalmente esté presente en la misma concentración, en el testigo y blanco, así como en la solución problema pulverizada.

Esto permite compensar automáticamente cualquier variación en la lectura, que podrá resultar de la presencia del ácido.

PREPARACION DE SOLUCIONES TESTIGOS

SODIO

Para preparar una solución madre que contenga 326 mg por ciento, se pesan 8286 gr de ClNa proanálisis bien seco y se lleva a 1000 ml con agua bidestilada.

Cálculo

$$\text{Peso atómico Na} = 23 \qquad \text{Peso molecular Cl Na} = 58.46$$

Por consiguiente:

$$\frac{\text{Peso molecular Cl Na}}{\text{Peso atómico}} = \frac{x}{\text{concentración testigo}}$$

$$\frac{58.46}{23} = \frac{x}{326} \qquad \frac{58.46 \times 326}{23} = 8.286 \text{ gr}$$

Para usarse como testigo debe diluirse 1 ml de la solución madre a 400 ml con agua bidestilada, o diluir 1 ml de la solución madre a 200 ml con agua bidestilada.

SUGERENCIAS PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES TESTIGOS

Para evitar la posible interferencia de unos cationes sobre otros en la emisión espectral, sugerimos la preparación de la solución testigo con los elementos que componen los electrolitos del suero en sus proporciones normales.

Así se preparará una solución testigo única para la investigación de Sodio, Potasio y Calcio, en la siguiente forma:

38.10 mg de cloruro de potasio pro-análisis bien seco.

828.60 mg de cloruro de sodio pro-análisis bien seco.

27.7mg de cloruro de calcio pro-análisis bien seco y llevar a 100 ml con agua bidestilada.

Estas proporciones corresponden a:

20 mg de K por ciento

326 mg de Na por ciento

10 mg de Ca por ciento

Para el uso como testigo de Sodio, diluir 1:100.

Para testigo de Potasio, diluir 1:100.

Para testigo de Calcio, precipitar el Calcio de 2 ml según la técnica correspondiente.

PREPARACION DE SOLUCIONES TESTIGOS

POTASIO

Para preparar una solución madre que contenga 20 mg de K por ciento, se pesan 0381 gr de cloruro de potasio pro-análisis bien seco y se lleva a 1000cc con agua bidestilada.

Cálculo

Peso atómico K = 39.1

Peso molecular Cl K = 74.56

Por consiguiente:

$$\frac{\text{Peso molecular Cl K}}{\text{Peso atómico}} = \frac{x}{\text{concentración testigo}}$$
$$\frac{74.56}{39.1} = \frac{x}{0.200} = \frac{74.56 \times 0.200}{39.1} = 0.381 \text{ gr}$$

Para usar como testigo debe diluirse 1 ml de la solución madre a 20 ml con agua bidestilada.

PREPARACION DE SOLUCION DE CALCIO DE 10 Mg POR CIENTO
(5 MILIEQUIVALENTES)

Se pesan 0,277 gr de $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ pro-análisis bien seco, se lleva a 1000 ml con agua bidestilada.

Cálculo

Peso Atómico Ca = 40.08
Peso molecular $\text{Cl}_2 \text{ Ca}$ = 111.08

Por consiguiente:

$$\frac{\text{Peso molecular } \text{Cl}_2 \text{ Ca}}{\text{Peso atómico Ca}} = \frac{x}{\text{Concentración testigo}}$$
$$\frac{111.08}{40.80} = \frac{x}{0.100} = \frac{111.08 \times 0.100}{40.08} = 0.277\text{gr}$$

Como testigo debe usarse en forma directa.

POTASIO EN SUERO

Problema

Suero libre de hemólisis, recientemente extraído, diluido 1:100 en agua bidestilada, lavando la pipeta.

Testigo

Una solución de sal de potasio en agua bidestilada, con una concentración de 20 mg de potasio por 100 ml. Diluir 1:100.

El sodio presente en el problema no afectará la determinación del potasio.

Blanco

Agua bidestilada.

Procedimiento

Proceder al ajuste de Cero pulsando la tecla Ajuste de Cero (8). Dicho ajuste se produce simultáneamente en todos los cationes (Na, K y Ca) y para el mismo se debe nebulizar agua destilada (G).

Para ajustar el valor del testigo nebulice el mismo (G) y una vez que la lectura se detenga, presionar la tecla 1 apareciendo inmediatamente en el display de lectura la leyenda "Ingresar Valor"

Con ayuda del teclado numérico se deberá ingresar el valor deseado: Ej. 140

Luego, presionar la tecla **Enter** quedando ajustado el valor (todo este procedimiento se debe realizar sin dejar de nebulizar el testigo)

Después de haber ajustado el valor se podrán comenzar a leer los desconocidos, pudiendo corregir la lectura del testigo manualmente, con las teclas 4 y 5.

Obtenida la lectura, se cambia el testigo por la cubeta con el problema y la lectura correspondiente será proporcional al contenido de potasio del testigo.

Ejemplo. Si el testigo que contiene 20 mg. por ciento de potasio da 50 en el display y el problema da 45, el potasio contenido en el suero será:

$$\frac{50}{20} = \frac{x}{45} = \frac{20 \times 45}{50} = 18 \text{ mg \%}$$

Se lee directamente el valor en mq en la escala que corresponde.

Preparación de las soluciones

Para preparar las soluciones testigos que contengan 20 mg por ciento de potasio, se disuelven 38.10 de cloruro de potasio pro-análisis bien seco por cada 100 ml.

Esta solución se aconseja conservarla en recipientes de polietileno.

Para el uso como testigo, diluir 1:100.

Esta solución se usa entonces para nebulizarla en el Fotómetro de Llama. Debe tenerse en cuenta que con plasma de sangre heparinizado, el calcio puede ser precipitado conjuntamente con partículas de fibrina en forma de agujas, lo cual le hace perder sus características cristalinas al precipitado del calcio apareciendo como una especie de complejo oxalato proteína, el cual es muy difícil de disolver.

Si es necesario usar plasma heparinizado, es aconsejable desproteinizarlo antes de precipitar con oxalato.

POTASIO EN ORINA

La orina no debe contener concentración suficiente de cualquier sustancia que afecte la determinación de potasio, hecho en el Fotómetro de Llama se obtienen verdaderos valores con muestras de orinas frescas diluidas en agua.

Problema

Prepara una dilución de 1:100 de orina en agua bidestilada.

Testigo

Una solución de sal de potasio en agua bidestilada con una concentración de 20 mg de potasio por 100 ml Para usarla, diluir 1:100.

Blanco

Agua bidestilada.

Procedimiento

El mismo que se emplea para Potasio en Suero.

Los resultados deben multiplicarse por el factor de dilución, en este caso 10.

SODIO EN SUERO

Problema

Preparar una dilución 1:100 del suero problema con agua bidestilada lavando la pipeta. No es necesario separar las proteínas, potasio y calcio (en las cantidades presentes en el problema, no interfiere).

Testigo

De 326 mg. de sodio por ciento.

Se prepara disolviendo 828.6 mg de cloruro de sodio pro-análisis, bien seco en agua bidestilada para cada 100 ml.

La solución madre se guarda en frasco de polietileno.

Esta solución debe diluirse 1:100 para usarse como testigo.

Procedimiento

Proceder al ajuste de Cero pulsando la tecla Ajuste de Cero (8). Dicho ajuste se produce simultáneamente en todos los cationes (Na, K y Ca) y para el mismo se debe nebulizar agua destilada (G).

Para ajustar el valor del testigo nebulice el mismo (G) y una vez que la lectura se detenga, presionar la tecla 1 apareciendo inmediatamente en el display de lectura la leyenda "Ingresar Valor"

Con ayuda del teclado numérico se deberá ingresar el valor deseado.

Luego, presionar la tecla **Enter** quedando ajustado el valor (todo este procedimiento se debe realizar sin dejar de nebulizar el testigo)

Después de haber ajustado el valor se podrán comenzar a leer los desconocidos, pudiendo corregir la lectura del testigo manualmente, con las teclas 4 y 5.

Sustituir el testigo por el problema de 1ml. de suero diluido a 200 ml. con agua bidestilada y leer la lectura del problema.

Cálculo

$$\frac{50}{326} = \frac{\text{Lectura del problema}}{x}$$

EJEMPLO: Si el problema diera una lectura de 62, sería así:

$$\frac{50}{326} = \frac{62}{x} = \frac{326 \times 62}{50} = 404.24 \text{ mg \%}$$

SODIO EN ORINA

Problema

Preparar la dilución de orina 1:800 en agua bidestilada.

Testigo

El mismo que para Sodio en Suero.

Blanco

Agua Bidestilada.

Procedimiento

El mismo que para Sodio en Suero.

Los resultados deben multiplicarse por el factor de dilución en este caso 2.

DETERMINACIONES DE CALCIO EN SUERO, LIQUIDO CEREBROESPINAL, ORINA, BILIS, LIQUIDO DE EDEMAS, ETC.

El fotómetro de llama puede ser usado para la determinación de calcio ahorrando cierto tiempo sobre los otros métodos, colorimétricos o volumétricos.

Está de más indicar que esta medida no puede ser hecha directamente por dilución de suero, etc. Como se hace con sodio y potasio. Es necesario precipitar el calcio de los líquidos a analizar, por medio de oxalato de amonio - ácido oxálico, pues estas sales no interfieren en la llama.

El calcio se precipita con una mezcla de ácido oxálico - oxalato de amonio que tiene un PH tal que actúa como buffer, sobre todo para la determinación de calcio en la orina, donde el magnesio presente podría así mismo ser precipitado.

La mezcla se centrifuga, el líquido sobrenadante se desecha y el precipitado es entonces disuelto en ácido perclórico suficientemente concentrado para disolverlo, pero no tanto que haga bajar las lecturas de calcio.

Esta solución se usa entonces para nebulizarla en el fotómetro de llama. Debe tenerse en cuenta que con plasma de sangre heparinizada, el calcio puede ser precipitado conjuntamente con partículas de fibrina en forma de agujas, lo cual le hace perder sus características cristalinas al precipitado del calcio apareciendo como una especie de complejo oxalato proteína, el cual es muy difícil de disolver.

Si es necesario usar plasma heparinizado, es aconsejable desproteinizarlo antes de precipitar con oxalato.

Reactivos

OXALATO DE AMONIO - ACIDO OXALICO PH 5

Se prepara con 10 ml de ácido oxálico 0.1 y 190 ml de amonio molar 0.1.

ACIDO PERCLORICO aproximadamente 0.05 N.

Se prepara con = 0.83 ml de ácido perclórico al 60% llevado a 100 ml con agua bidestilada.

Procedimiento

Se pipetea 4 ml de suero en un tubo cónico graduado de centrifuga y se agregan 6 ml de la mezcla de oxalato de amonio - ácido oxálico.

El contenido se mezcla bien y se deja reposar 30 minutos. Al mismo tiempo se prepara el testigo tratando 4 ml de la solución de cloruro de calcio (conteniendo 10 mg de Ca por %) con 6 ml de la solución precipitante.

Los tubos marcados son centrifugados 10 minutos a una velocidad de por lo menos 2500 r.p.m., el líquido sobrenadante se decanta y el tubo se escurre sobre papel de filtro.

Se aconseja agregar 4 ml de la solución precipitante, mezclar y volver a centrifugar durante 10 minutos y escurrir a efectos de eliminar la mayor cantidad de sodio presente.

Agregar 2 ml de ácido perclórico 0.05 N. Cerrar los tubos con el tapón de goma, calentar suavemente y sacudir vigorosamente durante 10 segundos. El contenido de ambos se transfiere a dos cubetas del aparato. Una tercera se llena con agua bidestilada.

El Fotómetro de Llama se lleva a cero con agua bidestilada usando el filtro para Sodio, llevando a 50 en el display de lectura con la solución testigo. Se pulveriza el problema y se toma nota de la lectura obtenida.

Cálculo

$$\frac{\text{lectura del testigo}}{\text{lectura del problema}} = \frac{\text{concentración del testigo}}{\text{concentración del problema}}$$

$$\text{Concentración del problema} = \frac{\text{lec. del problema} \times \text{concentración del Testigo}}{\text{lectura del testigo}}$$

Por ejemplo

Lectura del testigo = 50 en la escala.
Concentración del testigo = 10 mg. por ciento.
Lectura del problema = 45

Por lo tanto

$$x = \frac{45 \times 10}{50} = 9 \text{ mg por ciento de calcio}$$

En caso de que quiera aumentarse la sensibilidad del fotómetro puede agregarse a las soluciones testigo y problema a medir, 0.4 ml de alcohol isopropílico mezclado bien para emulsionar.

Esta mezcla disminuye la tensión superficial del agua permitiendo que la nebulización se haga con gotas más pequeñas y aumentando la coloración de la llama.

Este agregado puede hacerse a cualquiera de los cationes a analizar.

FILTRO ESPECIAL PARA CALCIO

A pedido puede suministrarse un filtro especial de Didimio para la determinación de Calcio en suero en otras sustancias, cuya misión consiste en eliminar óptimamente hasta el menor vestigio de Sodio, elemento siempre presente y difícil de eliminar completamente por lavados.

El uso de este filtro elimina el lavado previo del calcio precipitado por los medios ante dichos y hace innecesaria la precipitación del calcio de la solución testigo, debiendo ser ésta de doble concentración que la anteriormente usada (20 mg de calcio %).

Esto es necesario pues de 4 ml de suero se consiguen 2ml (de ácido perclórico con calcio disuelto) - es decir - la mitad del volumen original o sea doble concentración, empero la lectura del testigo de 20 ml % debe tomarse como de 10 mg % o sea dividir por el factor de dilución.

No obstante, para mejor exactitud aconsejamos usar símil suero como testigo y precipitar igual que el problema.

El filtro de Didimio, facilita la lectura del Calcio, en presencia de Sodio, pero NO ELIMINA LA PRECIPITACION DEL CALCIO. Debe procederse de acuerdo a la indicación de las técnicas.

SULFATOS INORGANICOS EN SUERO

Nos complacemos en presentar un método indirecto para la determinación de sulfatos inorgánicos en el suero, por medio del Fotómetro de Llama, actuando en la detección de la radiación infrarroja de la emisión del Bario situada a 873 nm y para lo cual se suministra un filtro especial.

Este método perteneciente a Richard D. Strickland y Clara M. Maloney del Servicio de Laboratorio - Departamento Bioquímico - Administración del Departamento de Veteranos, Albuquerque, Nuevo México, fue desarrollado para ser usado en "espectrofotómetros" de altísima calidad usando en sus experiencias el espectrofotómetro de Beckman, excitado con oxígeno y acetileno.

En el Fotómetro de Llama la excitación es con gas común y aire, lo cual prueba su gran sensibilidad.

Es sabido que la determinación de sulfatos inorgánicos en sueros es de valor como diagnóstico precoz en insuficiencia renal, pues una elevación significativa de sulfatos inorgánicos en sueros sobre el rango normal de 0.3 a 1 mEq por litro, se produce antes de que pueda ser detectada una retención de fosfatos inorgánicos, urea en sangre, nitrógeno y creatinina. En estados avanzados de insuficiencia renal, los sulfatos pueden alcanzar concentraciones próximas a los 20 mEq por litro de suero. Esta alta concentración da importancia a los sulfatos como anión en estudios de electrolitos de pacientes con función RENAL DESPAREJA.

En este método, los sulfatos son precipitados de una alícuota de filtrado libre de proteínas - por sales de Bario - por medio de una adición de cantidades conocidas de cloruro de bario. Después de precipitado el sulfato de bario, se separa por centrifugación y filtración, valorando así el bario restante en la muestra por medio del Fotómetro de Llama. La cantidad de sulfato es calculada del decrecimiento de la concentración del bario.

Preparación de los reactivos

- 1 *CLORURO DE BARIO* de 20 mEq por litro: se disuelve 2.0827 gr de cloruro de bario en agua bidestilada y se diluye a un litro.
- 2 *CLORURO DE BARIO* de 10 mEq por litro: se diluyen 50 ml de la solución anterior y se lleva a 100 ml. con agua bidestilada.
- 3 *ACETATO DE URANIO*: se disuelven 8 gr de acetato de uranio en agua bidestilada y se lleva a un litro con agua bidestilada.
- 4 *SOLUCION TESTIGO SIMIL-SUERO*: se prepara disolviendo 828.60 mg de cloruro de sodio pro-análisis, 38.10 mg. de cloruro de potasio pro-análisis, 27.7 mg de cloruro de calcio pro-análisis y se lleva todo a 100 ml con agua bidestilada.

Se toman 6 ml de esta solución y se le agregan 9 ml de agua bidestilada.

Para el TESTIGO DE MEDIDA a emplear en el aparato se toman 4 ml. de la solución anterior y se le agrega 1 ml. de la solución de bario de 10 mEq.

Procedimiento

Problema. En un tubo cónico de centrífuga se ponen 9 ml de la solución de acetato de uranio. Se agregan 6 ml de suero a analizar, se tapa el tubo y se mezcla bien por agitación. Se centrifuga esta mezcla a más de 1500 r.p.m. y se filtra el líquido sobrenadante.

Se transfieren 4 ml. del filtrado a un tubo de ensayo y se agrega 1 ml. de la solución de bario, usándose la relación de 10 mEq, excepto en casos de que se esperen altas concentraciones de sulfatos. En tal caso se usa la de 20 mEq por litro.

Déjese reposar una hora a la temperatura ambiente para asegurar la completa precipitación del sulfato de bario, antes de filtrar.

Blanco

Se toman 6 ml de la solución similar suero y se agregan 9 ml de agua bidestilada. Tomar 4 ml de esta solución y agréguese 1 ml de agua bidestilada. Con este "blanco" se ajusta a "Cero" el fotómetro.

Estas precauciones se toman con el fin de eliminar cualquier pequeña interferencia posible entre los cationes y el bario a medir.

Forma de efectuar las medidas

Proceder al ajuste de Cero pulsando la tecla Ajuste de Cero (8). Dicho ajuste se produce simultáneamente en todos los cationes y para el mismo se debe nebulizar agua destilada (G).

Para ajustar el valor del testigo nebulice el mismo (G) y una vez que la lectura se detenga, presionar la tecla 1 apareciendo inmediatamente en el display de lectura la leyenda "Ingresar Valor"

Con ayuda del teclado numérico se deberá ingresar el valor deseado.

Luego, presionar la tecla **Enter** quedando ajustado el valor (todo este procedimiento se debe realizar sin dejar de nebulizar el testigo)

Después de haber ajustado el valor se podrán comenzar a leer los desconocidos, pudiendo corregir la lectura del testigo manualmente, con las teclas **4** y **5**.

Substitúyase el testigo por el "problema" y anótese la lectura.

De haber sulfato, el bario presente habrá decrecido en tal forma que si la lectura fuese por ejemplo: la mitad de la del testigo, significaría que 5 mEq de sulfato se han combinado en forma insoluble de sulfato de bario y han sido restados del normal de 10 mEq de bario presente en el cloruro de bario. Por este procedimiento se verá que con una regla de tres simple, se puede calcular cualquier cantidad de sulfato presente en el suero.

Nota: El uso de acetato de uranio para la preparación del filtrado tiene la función de precipitar los fosfatos inorgánicos que podrían interferir en la lectura.

LA DETERMINACION DE SODIO Y POTASIO EN CEMENTO USANDO EL FOTOMETRO DE LLAMA.

SUMARIO

Este informe describe la investigación de las posibilidades de la determinación rápida y precisa de sodio y potasio en cemento usando el Fotómetro de Llama.

Aunque éste se refiere especialmente al cemento, los principios básicos pueden aplicarse a la mayoría de los materiales con pequeñas variaciones, en la técnica experimental, podrán obtenerse resultados con razonable precisión, para materiales que contengan por encima del 5 %, tanto para sodio como para potasio.

La interferencia de la determinación de sodio por la presencia de calcio y también efectos de interferencias generales, debido a la presencia de ácido y sales son discutidas e investigadas.

El trabajo incluye una comparación con resultados gravimétricos, con los obtenidos con el Fotómetro de Llama e incluye gráficos. Gráficos mostrando las curvas de calibración para diferentes soluciones Standard y su relación con los resultados obtenidos, especialmente con respecto a las complicaciones que se derivan de la interferencia del calcio.

Están dados los detalles experimentales para la preparación de las muestras de cemento y soluciones standard, como así las determinaciones. Debe tenerse en cuenta de usar especialmente vidrio "PIREX" para todos los propósitos, evitando así la contaminación del vidrio cuando se trabaja en altas diluciones.

Para la determinación de metales alcalinos en cemento, no hay dificultad con la determinación de potasio, siendo solamente necesario comparar una solución de contenido conocido de potasio, pero en el caso del sodio, surgen complicaciones debidas a la dispersión de la luz de calcio y su pasaje a través del filtro de sodio, tanto, de algunas de las líneas menores de aspecto atómico del calcio, que se halla tan cerca de la longitud de banda del filtro de sodio debido a la banda espectral molecular o calcio diatómico de similar longitud de banda.

En la literatura se estableció, que esto puede ser superado satisfactoriamente teniendo una concentración de calcio en la solución standard correspondiente al contenido de calcio del cemento (63 % ha sido tomado como una concentración conveniente), pero las investigaciones demostraron que esto no es en suma el caso.

Soluciones de Stock de Cloruro de Sodio (0.9429 grs por 500 ml) y de Cloruro de Potasio (0.7915 grs por 500ml) son preparados teniendo una concentración de 1000 p.p.m. de Na O y K₂ O respectivamente y también una de Cloruro de Calcio en ácido clorhídrico diluido (5.625 grs de Ca CO₃ en 50 ml de Cl H concentrado y llevado a 500 ml, equivale a 6300 p.p.m. de Ca CO₃).

Deben utilizarse reactivos pro-análisis en todos los casos y aparatos de vidrio Pirex.

De aquellas soluciones de stock, pequeñas cantidades de solución patrón, son preparadas de la siguiente composición:

Standard A

K₂O 10 p.p.m.

Na₂O 5 p.p.m.

Y conteniendo

1 ml de Cl H concentrado x 100 ml.

Standard B

K₂O 10 p.p.m.

Na₂O 5 p.p.m.

Ca O 630 p.p.m.

1 cc de Cl H conc. x 100 ml.

Sobre la base de una solución de muestra de 1 gr. por litro 1 E.1000 p.p.m. Estas concentraciones representan: 1% de K O, 0,5% Na₂O y 63% de Ca O.

La concentración de ácido presente es importante porque la interferencia aniónica causada por ciertos ácidos y sales cuando están presentes, causan una depresión o acrecientan las radiaciones cuando se miden.

Esta interferencia, parecería causada por gotitas de sales o ácido en la niebla que impiden u obstruyen su evaporación, posiblemente por alteración de su presión de vapor y resultando una cantidad variable de agua que es llevada a la llama y causando una variación de la intensidad de radiación. Por consiguiente, es muy necesario controlar la concentración de ácido en todas las soluciones de manera que esos errores sean neutralizados.

Estos efectos son discutidos con cierta amplitud en el diario del Symposium (1951) por Eggertsen - Wyld y Lykken, quienes determinaron que interferencia de este tipo, puede ser visualmente eliminada, por adición de sal o ácido de alta concentración como Buffer, tanto para problemas, como para standards, pero en este trabajo, se encontró que es completamente satisfactorio mantener un estricto equilibrio del ácido o baja concentración.

Los siguientes números darán alguna idea de los efectos de ácidos en la depresión de las radiaciones.

Acido concentrado	% Depresión	
	Sodio	Potasio
SO ₄ H ₂ N ₂	NIL	NIL
SO ₄ HN	2,5	7,5
H CL N/100	NIL	NIL
H CL N/20	NIL	10,0
H CL N/10	2,5	17,0

El fotómetro fue calibrado usando el Standard A, para dar una deflexión completa en la lectura del display, y con agua destilada, lectura de cero, leyéndose entonces las deflexiones producidas por solución de concentración intermedia. Esto fue repetido con el Standard B, pero la concentración de calcio se mantuvo constante en todas las soluciones intermedias.

En ambos casos la curva para K₂ O es la misma, confirmando que el Ca O no interfiere pero para el sodio, se ve una considerable diferencia, ya que el equivalente del 63% de calcio, pasando por el filtro de sodio, es igual a la dada por alrededor de 25, p.p.m. de Na₂ O.

Diez cementos fueron examinados inicialmente, y las soluciones se prepararon con sílice - hierro - alúmina, y se eliminó el calcio con la cantidad justa de residuo insoluble filtrado, con un cemento de concentración en cada caso de 1 gr por litro (L.E. 100 p.p.m.)

La solución primera, se compara contra el Standard A y los resultados se muestran en las series 1. La solución sin el residuo insoluble separado, se compara con el Standard B y los resultados son como en las series 2.

Ambas series se compararon eficazmente con resultados gravimétricos, la mayoría por simples determinaciones.

Las series 1 se compararon favorablemente con resultados gravimétricos, tanto para sodio como para potasio, pero en las series 2, aunque cantidades de potasio continuaron coincidiendo, en el caso del sodio, las lecturas obtenidas fueron con resultados erróneos. No obstante se encontró que si las detecciones obtenidas por sodio en las series 2 se trazan contra los correspondientes valores de sodio de las series 1, se obtiene una curva paralela a la curva de calibración, pero desplazada de esta hacia el cero.

De este resultado surge a la consideración que la causa de este efecto, debe atribuirse a otros componentes del cemento, por Ej. : SO₂, Al₂, O₃, F₃ ó MgO, y aunque esta interferencia no es un aumento de luz producida, ni una depresión de la intensidad similar a la interferencia aniónica por ácidos. Si esto sucede y la interferencia fue con la emisión del sodio, el efecto esperado podría ser una divergencia de valores.

Aumentando con un surgimiento de los valores de contenido de sodio, no se obtiene un desplazamiento paralelo y por consiguiente la interferencia podría ser por las mismas emisiones de calcio resultante en el agregado de CaO, al standard B, más que el balance de CaO en el cemento, como se había esperado. Los gráficos muestran una depresión de la emisión de calcio alrededor del 65%.

Cinco de los cementos previamente usados, se seleccionaron para cubrir el más alto rango de contenido de sodio y repetidas las determinaciones gravimétricas.

Las determinaciones de las series 1 y 2 descritas arriba son también repetidas con más determinaciones de la siguiente forma:

Serie 3: El total de sílice + insoluble fue separado.

Serie 4: El total de sílice, insoluble y hierro aluminio fue separado.

En todas las determinaciones el instrumento fue puesto a cero con agua destilada y la completa deflexión con el testigo apropiado teniendo en cuenta la tolerancia en cada caso, para los reactivos usados.

Los valores de potasio fueron obtenidos en cada caso, pero no mostraron marcada desviación de los resultados.

Para las series 2 -3 -4, las lecturas de escala están dadas para determinaciones de sodio y estos valores de sodio se comparan con los valores de sodio obtenidos en la serie número 1 y las curvas obtenidas se ven en la figura 4.

Esas líneas son paralelas y se verán que las lecturas de la serie 4 corresponden más exactamente con los valores que se esperan de la calibración original.

Parecería que la interferencia, es causada tanto por la sílice y las fracciones hierro-aluminio. Este efecto por el aluminio ha sido discutido en la literatura, por Mitchell, Robertson y Dickens, pero el efecto por sílice y también por óxido de hierro parece no haber sido ampliamente discutido.

El mecanismo actual de este efecto de depresión es hasta el presente oscuro, pero parecería ser un efecto de de interferencia directa con la excitación del calcio, posiblemente debido a la formación de moléculas en la llama, las cuales no son fácilmente excitadas para la radiación.

Procedimiento experimental

La preparación de la solución Standard ha sido descrita más arriba y aunque en Standard B, el 63% equivalente de óxido de calcio no es de hecho balancear la cal en el cemento debido al efecto de interferencia descrito más arriba, ha sido guardada como el Standard de uso. La curva de calibración para sodio se obtiene trazando los valores obtenidos en la serie número 1, arriba, contra las deflexiones obtenidas usando testigo B como en la serie 2, curva en Fig. 4.

La solución de cemento se prepara tomando 0,5 gr de cemento con agua y 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, hirviendo hasta asegurar la completa solubilización de los álcalis. Esta solución se filtra a través de papel N° 40, en frasco graduado "Pirex" de 500ml, lavar bien, enfriar y enrasar hasta la marca.

El fotómetro se pone a Cero nebulizando agua destilada y con el Standard B, a plena deflexión del valor en el display de lectura. La solución problema es entonces nebulizada, y observada la deflexión. Esto se repite separadamente con los filtros de sodio y potasio, y los resultados leídos en sus respectivas curvas de calibración, para obtener la concentración presente.

Si el problema de una deflexión fuera de la escala por Ej. : si el K_2O fuera 1% Na ó 0,5% es necesario diluir la solución suficientemente para leer en el display, recordando reajustar la acidez durante la dilución para mantener la concentración ácida 1 ml por 100 ml.

Para las técnicas industriales que requieren mayor precisión, aconsejamos equipar el Fotómetro de Llama, con filtros interferenciales para Sodio y Potasio, que siendo de bandas muy estrechas, evitan las interferenciales de otros cationes, dando mayor precisión a lo trabajos realizados.

ALCALIS CONTENIDOS EN EL VIDRIO SU DETERMINACION MEDIANTE EL FOTOMETRO DE LLAMA

Por no disponer de un método más eficaz hasta la fecha, para la determinación de Na y K contenidos en el vidrio, se utilizaba el procedimiento normal gravimétrico, a pesar de ser lento y no siempre de resultados exactos. Con el advenimiento del Fotómetro de Llama, se hizo posible efectuar, una determinación más precisa y rápida.

La sustancia a analizar es disuelta mediante el reactivo adecuado y la solución resultante, se nebuliza en la llama del fotómetro. La medida de luz emitida, se obtiene mediante una fotocélula y un galvanómetro sensible. La deflexión del mismo estará en función de la concentración de la solución. Siempre y cuando se utilice el filtro de luz adecuado, será posible estimar el Na y K en forma separada en la mezcla de ambos. La exactitud del método depende en gran medida, de la exacta calibración del instrumento, con soluciones de concentración conocidas y de composición semejante a las soluciones que serán analizadas. El punto cero se obtiene nebulizando el agua destilada en llama.

En los laboratorios se utilizan soluciones de "vidrio" sintético, con un contenido alcalino conocido junto a las demás sustancias normalmente presentes en el vidrio, con el fin de efectuar una curva de corrección, ya que si la calibración se intentaba mediante soluciones preparadas con vidrio base, se introducían serios efectos de interferencia.

Una vez que el instrumento ha sido calibrado, el análisis de álcalis en vidrio, puede realizarse en un promedio de alrededor de 2 horas, mientras que el método gravimétrico toma por lo menos un día. Se ha establecido experimentalmente, que las soluciones pueden guardarse en frascos standard, alrededor de un mes sin que tengan lugar cambios apreciables en el contenido de álcalis.

APLICACIÓN DEL FOTOMETRO DE LLAMA EN AGRICULTURA

Análisis del suelo

El Fotómetro de Llama proporciona un medio rápido para la estimación de potasio, calcio y si es necesario, sodio en suelos.

En todos los casos, es necesario preparar un extracto del suelo, bien por elusión de la tierra en una columna, o por agitación de la tierra, problema en un fluido extractante. Hay una cantidad de posibles extractantes, siendo los siguientes los más populares.

Solución nitrato de sodio 1/N.
Solución nitrato de amonio 2/N.
Ácido cítrico 1%.
Ácido acético 0,5 N.
Ácido láctico 0,5 N.
Ácido acético 0,5 N más 0,5 acetato sodio 0,5 N.

Es importante, que el extractante extraiga, por ejemplo, potasio en la misma proporción que la planta en cuestión pueda asimilar potasio de la tierra. Por esta razón, la elección de un extractante conveniente, podría ser afectada por condiciones locales.

Habiendo obtenido el problema del suelo, este debe ser diluido para llevarlo a la concentración de potasio dentro del rango 0-1 mg de potasio x 100 ml, el cual es recomendado para el fotómetro de llama.

Se ha comprobado que la presencia de fosfato podría afectar la determinación de potasio, si la concentración de fosfato fuera 40 veces mayor que la del potasio presente. Si se cree, que el fosfato puede acercarse a este nivel, debe ser extraído por una columna de resina conveniente o por precipitación.

Como alternativa, la concentración de fosfatos puede ser medida colorimétricamente y una cantidad equivalente de fosfato de amonio es agregada a la solución patrón.

Se necesitan dos standards, uno para la deflexión total de la escala y un blanco para poner a cero.

El blanco consiste en agua destilada, al cual se le ha agregado una cantidad del fluido extractante, igual al que está presente en la muestra y si es necesario, fosfato de amonio, como se ha descrito más arriba.

La solución Standard para la total deflexión de la escala es idéntica a la del blanco, pero contiene potasio en adición a una concentración de 1 mg de potasio x 100 ml. La determinación de calcio en suelos no es tan simple como la del potasio, pero puede todavía ofrecer algunas ventajas sobre el convencional método químico.

Debido a la alta estabilidad de las sales de calcio, la presencia de otros aniones, particularmente fosfatos, pueden esperarse amplias variaciones en las lecturas y por esa razón, es preferible que el calcio sea precipitado del extracto de la muestra y centrifugado.

El tubo de centrifuga, puede entonces, ser invertido y secado, después de lo cual el precipitado debe ser disuelto en ácido y la solución resultante medida en el Fotómetro de Llama, comparándola con un standard y solución blanco que contengan el mismo ácido y a la misma concentración.

DETERMINACION DE LITIO EN MINERALES POR MEDIO DEL FOTOMETRO DE LLAMA

1. Descomposición del mineral por medio de fusión de Lawrence Smith.

Se mezcla 0,5 gr de la muestra mineral con 3,5 gr de la mezcla de fusión de Lawrence Smith, la cual consiste en una mezcla de 6 partes de carbonato de calcio precipitado con parte de cloruro de amonio en polvo (que atraviesa un tamiz N° 100) colocando la mezcla en un crisol de platino de 40 ml de capacidad. Cubierto con una capa de crisol es insertado en el hueco de una plancha de asbesto de manera que a $\frac{1}{2}$ parte de la altura del crisol sobresalga por abajo, lo que es luego calentado con llama muy pequeña hasta el cese de emisión amoniaca. El calor se aumenta entonces en forma progresiva durante un período de una hora y media, para finalmente, calentar el crisol (insertado aún en la plancha de asbesto) a toda llama de mechero Bunsen, durante $1\frac{1}{2}$ horas, hasta que la mezcla quede a un color no más de rojo opaco.

Luego de enfriar el crisol y su contenido (habiendo quedado el mismo en forma semisólida, pegada, no fundida) el mismo se pasa a una cápsula de 6" conteniendo un poco de agua, en la cual se deja el tiempo necesario para su impregnación (generalmente una noche). El contenido remanente del crisol puede ser lavado y agregado a la cápsula. En caso de quedara algún vestigio adherido, se lo disuelve con una o dos gotas de CIH concentrado. La masa es digerida por el agua durante una hora, los granos triturados en un mortero luego filtrado y lavado, al principio por decantación hasta un volumen de 400 ml. Si la operación se realizó correctamente el residuo debe ser completamente soluble en ácido clorhídrico concentrado, con la posible excepción de algunas pequeñas partes insolubles. Se deshecha la solución ácida que gelifica.

2. Remoción del calcio

El filtrado acidificado con CIH, utilizando naranja de metilo, es llevado a 500 ml. Se toman 20 ml, se calientan casi a ebullición, se agregan algunas gotas de fenolftaleína y se precipita el calcio con una solución de carbonato de sodio al 10 % agregada gota a gota hasta que la solución quede permanentemente rosada. Luego de la digestión durante algunos minutos, se filtra el precipitado, se lava, y la solución llevada a 100 ml es la que se utilizará para el Fotómetro de Llama.

3. Fotometría de llama

A) Soluciones Standard

1. Cloruro de Litio de concentración equivalente a 0.400% Li_2O . Se prepara la misma, efectuando con la cantidad adecuada de Carbono de Litio puro (secado a 110°C), una suspensión en agua, agregando lentamente a la misma un ligero exceso estequiométrico de CIH puro, previniendo así las pérdidas de proyección. Se calienta suavemente la solución hasta la disolución del carbonato y la eliminación del dióxido de carbono, se enfría y se lleva al volumen necesario agregando agua. La concentración de esta solución puede ser controlada, haciendo evaporar una cantidad conocida que contenga exceso de ácido sulfúrico, quemando y pesándola como Li_2SO_4 .

2. Cloruro de Litio de concentración equivalente a 200 p.p.m. Li_2 . Se la obtiene por la disolución de 10 ml de la solución (1) hasta llevarla a 200ml.

3. Cloruro de Litio de concentración equivalente a 15 p.p.m. Li_2 . Diluyendo 15 ml de la solución (2) hasta 200 ml. Esta solución se utiliza para la calibración del Fotómetro de Llama.

Hemos encontrado conveniente el agregado del cloruro de mercurio a las soluciones mencionadas, pudiendo contener así las mismas $\frac{1}{2}$ p.p.m. HgCl₂. Con esto se previene la proliferación de moho, evitando al mismo tiempo la obstrucción del nebulizador.

B) *Calibración del Fotómetro de Llama*

Las diluciones de 5, 10, 15, 20 ó 25 ml. de solución (2) llevadas a 200 ml. dan soluciones que contienen 5, 10, 15, 20 ó 25 p.p.m. Li₂ O₂ respectivamente.

La estandarización del Fotómetro de Llama, se hace con la solución de 15 p.p.m. ajustándose a 60 en el display de lectura sobreentendiéndose que el Fotómetro tiene mayor sensibilidad). Puede obtenerse una curva de calibración, nebulizando sucesivamente los estándares 5, 10, 20 y 25 p.p.m. Tomando nota de los valores registrados en la escala. Este tipo de calibración, tomando el promedio de un número determinado de dosajes, se mantuvo estable en nuestros instrumentos durante el período de un año, necesitando por lo tanto, solo controles periódicos.

C) *Determinación del Litio*

El fotómetro está calibrado en la forma descripta, utilizando el standard de 15 p.p.m. Li₂O en una lectura de 60 sobre la escala lineal.

Se nebuliza entonces la solución a partir del 2 en adelante, anotando la lectura. Generalmente repetimos este procedimiento 3 ó 4 veces y luego tomamos el promedio de los mismos. El gráfico de calibración obtenida dará las p.p.m. del Li₂ O contenida en esta solución, siendo muy simple el cálculo retrospectivo referente al mineral. Toda la medición implica actualmente sólo algunos minutos desde que es posible disponer de un stock de soluciones standard.

D) *Exactitud*

Comparando los resultados obtenidos del análisis de 18 muestras de mineral, con el método químico y el fotométrico, se demuestra que este proporciona resultados que están en un promedio de 1,5% (de contenido de Li₂ O) más altos que con aquel (es decir, que en una lepidolita de 4,00 % Li₂ O se hubiera encontrado un contenido de 4,06 % Li₂ O). El resultado más bajo fue 1,7 % el menor y 6,07 % el mayor, de contenido de Litio, según el método químico.

Los resultados fotométricos más elevados pueden deberse a:

a) Pequeñas pérdidas sistemáticas en el método químico, el cual es prolongado e implica un gran número de pasos.

b) El alto contenido de sodio del extracto de Lawrence Smith, empleado en la fotometría. Esto puede evitarse mediante:

1) La precipitación del calcio, con carbonato de amonio en vez de carbonato de sodio. No puede utilizarse exalato, debido a que produce una considerable coprecipitación del Litio.

2) Por el dosaje de sodio (con el Fotómetro de Llama) contenido en el extracto y el empleo de standards con un contenido igual de sodio. Esto por supuesto relajaría considerablemente el procedimiento.

El tiempo necesario

Como la fusión de Lawrence Smith es el primer paso en ambos métodos, podemos comparar el tiempo transcurrido en las operaciones subsiguientes, hasta la obtención del resultado. Esto es aproximadamente 1 hora de trabajo para el Fotómetro de Llama y 2 ó más para el método químico, es decir, que prácticamente el resultado se obtiene 3 días más tarde. Finalmente la simplicidad del método fotométrico la expone a muchos menos errores accidentales en el trabajo de rutina, que el método químico, el cual requiere una gran habilidad y muchas horas en el laboratorio.

Nota importante

El recipiente plástico de descarga se debe mantener siempre con un poco de agua y la manguera de dicha descarga debe permanecer sumergida en un recipiente con agua.

Si se trasladara el equipo a otro espacio, retirar el agua del recipiente de descarga, para evitar que la misma no ingrese en el equipo por el mismo movimiento.