

**EMPLEO DE AGENTES HALOGENANTES Y REGULADORES
EN LA DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE BORO
EN CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS**

por:

M. I. Rucandio
M. Martín
M. Roca

**CENTRO DE INVESTIGACIONES
ENERGETICAS, MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLOGICAS**

MADRID, 1992

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES

400105

CARBONACEOUS MATERIALS

GRAPHITE

ASHES

SLAGS

BORON

ELECTRIC POWER PLANTS

ENVIRONMENT

QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

EMISSION SPECTROSCOPY

Toda correspondencia en relación con este trabajo debe dirigirse al Servicio de Información y Documentación, Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, Ciudad Universitaria, 28040-MADRID, ESPAÑA.

Las solicitudes de ejemplares deben dirigirse a este mismo Servicio.

Los descriptores se han seleccionado del Thesaurus del DOE para describir las materias que contiene este informe con vistas a su recuperación. La catalogación se ha hecho utilizando el documento DOE/TIC-4602 (Rev. 1) Descriptive Cataloguing On-Line, y la clasificación de acuerdo con el documento DOE/TIC.4584-R7 Subject Categories and Scope publicados por el Office of Scientific and Technical Information del Departamento de Energía de los Estados Unidos.

Se autoriza la reproducción de los resúmenes analíticos que aparecen en esta publicación.

Este trabajo se ha recibido para su impresión en Febrero de 1992

Depósito Legal nº M-9464-1992
ISBN 84-7834-139-0
ISSN 614-087-X
NIPO 238-92-015-6

IMPRIME CIEMAT

INDICE

1. INTRODUCCION	7
2. INSTRUMENTACION	8
3. PARTE EXPERIMENTAL	8
3.1. Empleo de un agente halogenante	8
3.1.1. Análisis de grafito puro	9
3.1.2. Análisis de carbones	11
3.2. Empleo de un regulador espectroquímico	16
3.2.1. Oxido de germanio	16
3.2.2. Carbonato de estroncio	17
4. DISCUSION Y CONCLUSIONES	21
AGRADECIMIENTO	23
REFERENCIAS	23
FIGURAS	24

1. INTRODUCCION

Los materiales de carbón están siendo utilizados ampliamente desde hace muchos años, habiéndose planteado, por diversos motivos, la necesidad de evaluar sus impurezas en función del campo de aplicación de los mismos. El empleo de grafito de alta pureza en el campo de la energía nuclear requiere la determinación de contaminantes presentes a nivel de trazas, entre ellos el boro. La presencia de dicho elemento en concentraciones mayores en los carbones utilizados en diferentes procesos tecnológicos y en los productos procedentes de su combustión, como cenizas y escorias, tiene un interés medioambiental, ya que puede ser causa de contaminación de aguas, suelos, vegetales, etc. Tal es el caso de las centrales térmicas. De entre los combustibles fósiles quemados, el carbón constituye la causa más importante de contaminación atmosférica en general; ello es una consecuencia de ser un material bastante sucio, ya que contiene grandes cantidades de muchos elementos inorgánicos.

De lo indicado anteriormente, se deduce el interés de contar con métodos analíticos sencillos para la determinación del boro en dichos materiales. El uso de técnicas que impliquen la disolución de las muestras da lugar a que el proceso sea lento y tedioso (1), por lo que aún hoy en día se recurre al empleo de métodos espectroquímicos que operan sobre las muestras sólidas. Bangia et al.(2) estudiaron el efecto en el arco de corriente continua de diferentes compuestos, tanto halogenantes como reguladores espectroquímicos, empleados individualmente, en muestras de grafito. Postoguard et al. (3) utilizaron ambos tipos de agentes simultáneamente: nitrato de estroncio como regulador y una mezcla de cloruro y fluoruro sódicos como halogenante. Otros autores (4-5) propusieron la preparación de las muestras en forma de briquetas, usando una descarga de chispa de alta tensión como fuente de excitación. El análisis de carbones con bajo contenido de materia mineral se ha efectuado mediante dilución de los mismos con grafito y óxido de calcio, mientras que las cenizas y escorias procedentes de centrales térmicas han sido analizadas tras su dilución con grafito y carbonato de estroncio (6).

En el presente trabajo se aborda el estudio del comportamiento del boro en presencia de agentes fluorurantes y de reguladores espectroquímicos, con vistas a la determinación de dicho elemento en materiales de carbón de composición muy variada, desde grafito puro a cenizas y escorias con un contenido bajo de carbón, empleando la técnica de espectroscopía óptica de emisión con excitación mediante arco de corriente continua y detección fotográfica.

2. INSTRUMENTACION

- Espectrógrafo HILGER de prisma de cuarzo, de gran dispersión, tipo Littrow, con generador JARRELL-ASH tipo "Custom Varisource".
- Equipo revelador JARRELL-ASH.
- Densitómetro digital JARRELL-ASH.
- Homogeneizador MIXER/MILL de la firma Spex.
- Mortero de ágata.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Para el análisis de estos materiales mediante espectrografía, generalmente se hace uso de agentes que controlen la volatilización del boro, bien por tratarse de productos que reaccionan con él, formando compuestos más fácilmente volatilizables (generalmente haluros), o bien por actuar como reguladores espectroquímicos que favorecen la combustión homogénea de las muestras.

Entre los diferentes materiales de carbón distinguiremos tres grupos:

1. Grafito puro, en el que el boro se encuentra a nivel de trazas.
2. Carbones, cuya composición puede variar ampliamente, en los que la concentración de boro generalmente está relacionada con el contenido en materia mineral.
3. Productos procedentes del procesado de carbón, entre los que se encuentran las cenizas y las escorias. En este grupo también se podrían incluir aquellos carbones con un contenido en carbono inferior al 40 %, aproximadamente.

Cada uno de estos grupos presenta unas características distintas en cuanto a la determinación del boro, y vamos a considerarlos separadamente.

3.1. Empleo de un agente halogenante

Este tipo de compuestos se disocian en el arco originando un halogenuro lábil, que se combina con el boro para formar un halogenuro volátil. Entre los más ensayados destacan los cloruros, en particular, el de sodio (2), y, con mayor frecuencia, los fluoruros, como el de litio (2,7), el de cobre (8), el de sodio (2,9), o mezclas de varios,

fluoruros, como el de litio (2,7), el de cobre (8), el de sodio (2,9), o mezclas de varios, tales como litio y aluminio (10), o aluminio y sodio (10). De ellos los más efectivos son los fluoruros, y, en concreto, el de cobre (II), por ser un compuesto que se descompone con relativa facilidad, dejando el flúor libre en los primeros segundos tras la iniciación del arco. Este agente se ha empleado en el análisis de grafito puro y de carbones.

3.1.1. Análisis de grafito puro

El método estudiado por Roca et al. (8) para la determinación cuantitativa de trazas de boro en grafito nuclear, utilizando un espectrómetro de lectura directa (cuantómetro), se basaba en que la presencia de fluoruro de cobre aumenta considerablemente la eficacia en la volatilización del boro. Siguiendo esta línea, en este trabajo proponemos un método sencillo basado en la destilación fraccionada de este último elemento como fluoruro, empleando electrodos con cráter de gran volumen y una baja concentración de agente halogenante (2 %), para permitir alcanzar los límites de detección requeridos.

Hemos preparado un patrón concentrado, bien por adición de un volumen adecuado de solución acuosa valorada de tetraborato sódico (Merck "Suprapur") a polvo de grafito de pureza espectral (United Carbon) y evaporación a sequedad bajo lámpara de infrarrojo, bien por adición de dicho compuesto sólido, habiendo observado que no hay diferencias significativas entre ambos procedimientos, siempre y cuando en el segundo caso el producto esté muy finamente pulverizado. Partiendo de soluciones de tetraborato sódico en agua, no se han observado pérdidas de boro, al contrario de lo que ocurre cuando el producto inicial es ácido bórico (8,11). Por diluciones sucesivas con polvo de grafito de este patrón concentrado, se ha obtenido una gama de muestras patrón con un intervalo de concentraciones comprendido entre 0,05 y 20 ppm de boro.

Con el fin de seleccionar el tiempo óptimo de excitación para la realización de los análisis, se ha efectuado, mediante la técnica de placa móvil, un estudio de la variación de la intensidad de la línea de boro 2497,73 Å con el tiempo de excitación, es decir, del curso de volatilización y excitación con el tiempo; se ha utilizado para ello una muestra patrón con 10 ppm de boro, operándose en las condiciones indicadas más adelante. En la Figura 1 se representa, de forma esquemática, en trazo continuo, la curva correspondiente a dicha muestra patrón, observándose que el boro se volatiliza y excita totalmente en poco más de 20 segundos, por lo que, para obviar posibles demoras en el caso de muestras reales, resulta razonable operar para los análisis con un tiempo de exposición de 25 segundos.

TABLA 1**Condiciones operatorias para el análisis de Grafito con CuF_2**

ILUMINACION:	Imagen sobre la rendija.
FILTRO:	10 % de transmisión.
EXCITACION:	Arco de corriente continua de 10 A.
TIEMPO DE EXPOSICION:	25 s.
ELECTRODOS:	Grafito, Ringsdorff Anodo de 3/8 de pulgada de diámetro, con cráter de 7 mm de diámetro y 10 mm de profundidad. Soporte del ánodo y cátodo de 1/8 de pulgada de diámetro.
DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS:	4 mm.
CARGA DEL ELECTRODO:	270 mg comprimidos con varilla, según el modelo representado en la Figura 2a.
AGENTE HALOGENANTE:	2 % de CuF_2 .
INTERVALO DE CONCENTRACIONES:	0,05 - 20 ppm (referido a muestra sin diluir).
PLACAS:	Eastman Kodak, S.A. núm. 1.
REVELADO:	Revelador Kodak D19b, 4 min. a 21°C.
FIJADO:	Fijador Kodak F-5, 10 min. a 21°C.
LINEAS:	B 2497,73 Å para el intervalo de 0,05 a 0,6 ppm, y B 2496,87 Å para el de 0,6 a 20 ppm. En ambos casos se efectúa corrección del fondo espectral.

Para evitar el ataque del interior del soporte de electrodos por el flúor desprendido en la descarga, se recomienda recubrirlo con una fina capa de grasa de silicona. Excitando y registrando por cuadruplicado los espectros de los diferentes patrones, incluido un blanco, en las condiciones resumidas en la Tabla 1, se han obtenido las correspondientes ecuaciones de las curvas de trabajo (intensidad-concentración) para las dos líneas indicadas, mediante el empleo de unos programas en lenguaje BASIC. Se ha realizado el calibrado de la emulsión para esta región espectral mediante el empleo del método de los dos escalones, empleando otro programa informático (12). El límite de determinación conseguido es de 0,05 ppm.

3.1.2. Análisis de carbones

En este caso, las concentraciones de boro que interesa determinar suelen ser mayores. Debido a la presencia en proporciones elevadas de otros elementos que forman fluoruros con relativa facilidad, el método anteriormente descrito no resulta satisfactorio, ni siquiera llevando a cabo una gran dilución de las muestras con polvo de grafito para asemejarlas a los patrones. En la Figura 1 se presentan las curvas de volatilización-excitación, obtenidas en las condiciones del método anterior (2 % CuF_2), correspondientes a dos muestras patrón con 10 ppm de boro, en una en forma de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (trazo continuo), y en la otra como B_4C (trazo discontinuo), en este último caso en presencia de una matriz mineral de composición semejante a la que forma parte de determinadas muestras que hemos recibido para su análisis, una vez diluidas según un factor de cien con polvo de grafito. Puesto que hemos comprobado que el B_4C se fluorura con facilidad, resulta evidente que la presencia de dicha matriz inhibe drásticamente la volatilización del boro, ya que no queda suficiente fluoruro disponible para reaccionar con el mismo, por lo que el método resulta totalmente inviable.

Para evitar este grave inconveniente, que puede afectar muy negativamente a la exactitud de los resultados, se han considerado dos soluciones:

1. Utilizar patrones de boro con una base sintética semejante a la de las muestras a analizar, de manera que la concentración de fluoruro disponible para reaccionar con dicho elemento sea semejante en ambos casos.
2. Aumentar la concentración de fluoruro de cobre, para que exista un exceso del mismo y siempre se garantice así la volatilización del boro.

Ambas soluciones empeorarán, en principio, los límites de detección frente al método anterior, incluso sin tener en cuenta el factor de dilución de las muestras; en el primer caso, debido a que la cantidad de boro volatilizado será menor que en ausencia de la matriz, mientras que en el segundo como consecuencia de la disminución del peso de muestra efectivo en el electrodo. De cualquier modo, la primera propuesta es mucho

menos versátil, puesto que, para muestras de diferente naturaleza, sería necesaria la preparación de patrones con la correspondiente matriz, y, por otra parte, la sensibilidad dependerá de la composición de la misma. Por lo tanto, se ha procedido a la modificación del método mediante la segunda opción.

Los patrones han sido preparados partiendo de un previo obtenido por adición de una disolución de boro (tetraborato sódico en agua bidestilada) a polvo de grafito. Dicha adición se ha efectuado muy lentamente, en pequeñas gotas, evaporando bajo lámpara de infrarrojo y repitiendo el proceso sucesivas veces hasta completar la cantidad deseada. Posteriormente, se ha secado en una estufa a 110°C y homogeneizado. De esta manera, se consigue un patrón perfectamente homogéneo. A partir de él, y por diluciones sucesivas con polvo de grafito, se ha preparado una serie de patrones con concentraciones de boro comprendidas entre 0,5 y 20 ppm.

Para deducir la concentración óptima de agente halogenante, se han efectuado una serie de ensayos con patrones y muestras reales, diluidas estas últimas según un factor de cien con polvo de grafito, a los que se han añadido proporciones crecientes de fluoruro de cobre; de estos ensayos se ha deducido que, al analizar las muestras reales utilizando los correspondientes patrones sintéticos, tiene lugar un aumento de la concentración calculada de boro al aumentar la proporción de dicho compuesto, manteniéndose prácticamente constante a partir del 20 %. Por otra parte, y como cabría esperar, se observa una disminución paulatina de la sensibilidad al aumentar esta proporción, habiéndose establecido como concentración idónea el 25 %.

Manteniendo constante la cantidad pesada en el electrodo según el método anterior, se ha observado que, durante la excitación en el arco, se producen pequeñas proyecciones y que la carga asciende dentro del cráter, situándose en el espacio entre los electrodos, casi en contacto con el cátodo. Este fenómeno se ve favorecido por el aumento del contenido en fluoruro de cobre, ya que provoca una creciente formación de gases, cuya salida del cráter empuja la carga fuera del mismo. Comprimiendo ésta mediante una varilla de extremo plano (Figura 2a), se ha comprobado que muestras y patrones sufren aproximadamente el mismo proceso, pero la precisión así obtenida es bastante mala. En vista de ello, se han ensayado varias maneras de evitarlo:

1. Emplear otro agente fluorurante que reaccione más lentamente.
2. Reducir la cantidad de muestra colocada en el electrodo para evitar su salida, aunque ello dé lugar a una disminución de la sensibilidad.
3. Utilizar una variedad de polvo de grafito (United Carbon, tipo UCP-1), destinado a la preparación de briquetas, que compacte mejor la carga.

4. Estudiar la mejor manera de situar la carga: comprimiendo o no, efectuando un orificio en el centro de la misma para favorecer la salida de los gases generados, ...

El motivo de las proyecciones podría encontrarse en la rapidez de la descomposición del fluoruro de cobre, que da lugar, en los primeros instantes de la descarga, a la formación rápida de gran cantidad de gases, que tienden a salir bruscamente. Cabría pensar que empleando otro agente de arrastre capaz de proporcionar fluoruro de forma más lenta, es decir, que se descomponga con menor facilidad, podría eliminarse dicho problema. En este sentido, se ha estudiado el empleo de un 25 % de fluoruro de estroncio, habiéndose observado que con él se evitan las proyecciones; sin embargo, la capacidad de fluoruración de este compuesto es muy inferior a la del fluoruro de cobre, por lo que no proporciona el exceso de fluoruro deseado. Por tanto, las concentraciones de boro deducidas en las muestras son inferiores a las reales.

Ya que las tres últimas variables no son independientes, se han estudiado simultáneamente, de forma que tras numerosos ensayos, la cantidad de muestra en el electrodo se ha optimizado en 150 mg, frente a los 270 mg que se empleaban en el método anterior. Se ha probado el empleo de grafito UCP-1 para briquetas, que favorece la aglomeración de la carga en el electrodo, dando lugar a que se comporte como un conjunto más compacto; aunque, en principio, pudiera parecer una buena solución, tras varias experiencias, se ha deducido que, si bien en aproximadamente el 80 % de los casos la carga permanece totalmente dentro del electrodo, en el resto se producen proyecciones bruscas de gran parte de la misma, incidiendo sobre el cátodo; por lo tanto, se ha rechazado el empleo de este tipo de polvo de grafito.

Para comprimir la carga, y al mismo tiempo favorecer la salida de los gases, se ha ensayado efectuar un agujero en el centro de la misma, diseñando una varilla de acero inoxidable, según se muestra en la Figura 2b; consta de tres partes: una más ancha, que hace tope en el electrodo, otra intermedia, que comprime la muestra, y una tercera más estrecha, que proporciona el canal para la salida de los gases. Este procedimiento evita las proyecciones, pero es de difícil ejecución, ya que, al extraer la varilla del electrodo, suele desmoronarse parte de la carga y hay que repetir el proceso hasta que el agujero quede bien formado. Por ello, se ha modificado la porción de menor diámetro de la varilla, dándole una forma cónica para favorecer su extracción, y se ha alargado la zona intermedia para comprimir más la carga. El conjunto electrodo-varilla se representa en la Figura 2c. De este modo se consigue que la muestra no salga del electrodo durante la descarga, aunque sí sufre un ascenso dentro del mismo.

Para deducir el tiempo de exposición óptimo, se ha efectuado un estudio de volatilización mediante la técnica de placa móvil. En la Figura 3 se representa la intensidad de la línea de boro 2497,73 Å en función del tiempo, en una muestra patrón con 10 ppm de boro (en forma de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) en grafito puro, observándose que la

totalidad del boro se ha volatilizado durante los primeros 20 segundos. Asimismo, se representa la curva correspondiente a otra muestra patrón con el mismo contenido de boro, pero esta vez añadido en forma de B_4C , y en presencia de una matriz como la descrita anteriormente. En este caso, se presenta un máximo cerca de los 20 segundos, habiéndose volatilizado y excitado la mayor parte del boro a los 30 segundos. Aquí se muestra claramente la diferencia de comportamiento entre las muestras reales y los patrones empleados: para las primeras la demora en la volatilización se debe a la presencia de otros elementos con gran capacidad de fluoruración, pero con un tiempo de 30 segundos el área integrada de ambos picos es prácticamente la misma, con lo que se confirma que la volatilización del boro en presencia de los elementos de la matriz es completa, frente a lo que ocurría con un 2 % de CuF_2 (Figura 1).

TABLA 2**Condiciones operatorias para el análisis de Carbones con CuF_2**

ILUMINACION:	Imagen sobre la rendija.
FILTRO:	25 % de transmisión.
EXCITACION:	Arco de corriente continua de 10 A.
TIEMPO DE EXPOSICION:	30 s.
ELECTRODOS:	Grafito, Ringsdorff Anodo de 3/8 de pulgada de diámetro, con cráter de 7 mm de diámetro y 10 mm de profundidad. Soporte del ánodo y cátodo de 1/8 de pulgada de diámetro.
DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS:	4 mm.
CARGA DEL ELECTRODO:	150 mg comprimidos con varilla, según el modelo representado en la Figura 2c.
AGENTE HALOGENANTE:	25 % de CuF_2 .
INTERVALO DE CONCENTRACIONES:	0,1 - 20 ppm (referidos a muestra sin diluir).
PLACAS:	Eastman Kodak, S.A. núm. 1.
REVELADO:	Revelador Kodak D19b, 4 min. a 21°C.
FIJADO:	Fijador Kodak F-5, 10 min. a 21°C.
LINEA:	B 2497,73 Å con corrección del fondo espectral.

Se han ensayado los sistemas de iluminación del espectrógrafo mediante formación de imagen sobre la rendija o sobre la lente colimadora; el primero proporciona una mayor relación entre la intensidad del pico y la del fondo, por lo que ha sido seleccionado como más adecuado, pero es necesario el empleo de un filtro neutro para disminuir los elevados fondos obtenidos. Después de ensayar filtros del 10,25 y 50 % de transmisión, se ha deducido que el del 25% resulta óptimo para nuestros propósitos.

En la Tabla 2 se resumen las condiciones finales deducidas. Excitando por cuadruplicado los diferentes patrones, incluido un blanco, se ha obtenido la ecuación de la curva de trabajo para la línea indicada.

En el caso de las muestras, es necesario efectuar una dilución con polvo de grafito puro, según un factor que variará en función de la naturaleza de las mismas y de la concentración de boro, estimándose que como mínimo dicho factor ha de ser de cien.

De la misma forma que en el método anterior, y con mayor motivo por originarse una mayor cantidad de flúor, es aconsejable recubrir el interior del soporte de electrodos con grasa de silicona.

3.2. Empleo de un regulador espectroquímico

Los reguladores espectroquímicos son sustancias que controlan las condiciones del plasma (temperatura, densidad electrónica, etc), regulan la combustión de la muestra moderando su volatilización y, al mismo tiempo, sirven como diluyente, disminuyendo las diferencias de comportamiento entre muestras y patrones, por lo que resultan muy eficaces cuando las muestras a analizar son de naturaleza diversa, como es el caso de los carbones, cenizas y escorias. En general, los reguladores espectroquímicos que se utilizan dan lugar a espectros muy simples para evitar posibles interferencias. Díaz-Guerra (13) ha efectuado un estudio comparativo de la eficacia de varios de ellos (LiCO_3 , SrCO_3 , GeO_2 , SiO_2 , grafito) para la determinación semicuantitativa de numerosos elementos, entre los que se encuentra el boro, en diferentes matrices, deduciendo que el óxido de germanio es el que produce un mayor efecto regulador sobre gran parte de ellos.

3.2.1. Oxido de Germanio

Basándonos en el método propuesto por Díaz-Guerra, hemos efectuado varias modificaciones para adaptarlo a la determinación cuantitativa de boro en carbones. En este caso actúa como regulador espectroquímico el óxido de germanio, no siendo necesaria la dilución excesiva de las muestras requerida en el método con empleo de

fluoruro de cobre, ya que las concentraciones abarcadas por la curva de trabajo son mayores.

Operando en las mismas condiciones de dicho método, se ha efectuado un estudio de volatilización con una muestra real y un patrón sintético. Representando la intensidad neta en función del tiempo de excitación (Figura 4), para ambos, se observa un máximo a los 10 segundos, seguido de una disminución brusca, que se manifiesta de forma más acusada para el patrón sintético (curva de trazo continuo) que para la muestra real (curva de trazo discontinuo). Por tanto, para la realización de los análisis, conviene operar con un tiempo de exposición de unos 40 a 60 s, suficiente para la volatilización prácticamente total del boro en las muestras reales. Puesto que con 40 segundos se obtiene una relación pico/fondo mayor, se ha fijado dicho tiempo de exposición.

Asimismo se ha comprobado que la sensibilidad mejora con iluminación mediante formación de la imagen sobre la rendija, aunque sea necesario el empleo de filtros. En cualquier caso hay que tener en cuenta que la línea más sensible de boro ($2497,73 \text{ \AA}$) está fuertemente interferida por otra de germanio ($2497,96 \text{ \AA}$), por lo que solamente puede utilizarse la línea $2496,78 \text{ \AA}$, lo que puede ser un impedimento importante para conseguir un límite de determinación lo más bajo posible. Por otra parte, en consonancia con lo observado en la Figura 4, la cantidad de boro volatilizado y excitado en las muestras es mucho menor que en el caso del patrón correspondiente. Este hecho, que afecta muy negativamente a la exactitud de los análisis, es sin duda debido a que en este último caso dicho elemento ha sido añadido en forma de tetraborato sódico, mientras que en los carbones se encuentra fundamentalmente como carburo (muy refractario). Con el tipo de electrodos empleado (con cráter de $4 \times 4,5 \text{ mm}$), si se intenta añadir además un agente halogenante, tal como el fluoruro de cobre, en cantidad suficiente para facilitar la volatilización del boro en las muestras, se producen proyecciones de las mismas favorecidas por los gases generados.

3.2.2. Carbonato de Estroncio

Según los resultados obtenidos por Díaz-Guerra (13), en el caso concreto de la determinación del boro en presencia de grandes cantidades de agente regulador, la eficacia del carbonato de estroncio resulta mayor que la del óxido de germanio. Por otro lado, Laktionova et al.(6) operan satisfactoriamente con una mezcla, en proporción 1:1, de la muestra y un regulador formado por el 10 % de carbonato de estroncio en grafito, para el análisis de cenizas de carbón, escorias y cenizas volantes procedentes de centrales térmicas. En consecuencia, y para evitar los graves inconvenientes que presenta el método con óxido de germanio, se han ensayado las siguientes modificaciones sobre el método anterior:

1. Sustitución del óxido de germanio por carbonato de estroncio, que nos permitirá emplear cualquiera de las dos líneas más sensibles de boro.
2. Empleo de electrodos con cráter de 4,6 X 3 mm en lugar de los de 4 X 4,5 mm, con las variaciones que ello implica (ensayos de comportamiento de la carga, cantidad pesada, etc.)
3. Preparación de nuevos patrones, introduciendo el boro en forma de carburo y empleando una matriz semejante a la de las muestras.

Las dos primeras modificaciones no son independientes, por lo que, en principio, se ha ensayado la primera empleando ambos tipos de electrodos. Para ello, se ha aplicado la técnica de la placa móvil a un patrón sintético diluido en proporción 1:3:4 (patrón:grafito:SrCO₃), observándose que la volatilización-excitación del boro tiene lugar de forma más o menos continua durante los primeros 80 segundos, como mínimo. No se presentan grandes diferencias en cuanto a sensibilidad entre los dos tipos de electrodos, aunque durante los primeros segundos el máximo de intensidad con los electrodos con cráter de 4,6 X 3 mm es algo mayor. Por otra parte, se ha observado que, cuando se emplean electrodos con cráter de 4 X 4,5 mm, tiene lugar un ascenso de la carga, saliéndose parte de ésta del mismo y quemándose fuera. Estos hechos nos han inducido al empleo del primer tipo de cráter, operando con un tiempo de exposición de 50 segundos. En estas condiciones, se ha comprobado que la formación de la imagen sobre la rendija da lugar a un fondo elevado, incluso interponiendo un filtro neutro del 10 % de transmisión, por lo que la iluminación más adecuada (con el que se consigue mayor relación pico/fondo) es la que implica la formación de la imagen sobre la lente colimadora, no siendo necesario el empleo de filtro alguno. Este estudio se ha repetido para una muestra real, observándose que el comportamiento es semejante al del patrón sintético.

TABLA 3**Condiciones operatorias para el análisis de Carbones
y productos derivados con SrCO_3**

ILUMINACION:	Imagen sobre la lente colimadora.
FILTRO:	Ninguno.
EXCITACION:	Arco de corriente continua de 10 A.
TIEMPO DE EXPOSICION:	50 s.
ELECTRODOS:	Grafito, Ringsdorff Anodo de 1/4 de pulgada de diámetro, con cráter de 4,6 mm de diámetro y 3 mm de profundidad. Soporte del ánodo y cátodo de 1/8 de pulgada de diámetro.
DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS:	4 mm.
CARGA DEL ELECTRODO:	15 mg presionados ligeramente con suaves golpecitos.
DILUCION:	1 muestra + 4 grafito + 3 SrCO_3 .
INTERVALO DE CONCENTRACIONES:	CARBONES: 10-500 ppm (patrones con la matriz diluida 1:1 con grafito) DERIVADOS: 20-1000 ppm (patrones con la matriz sola)
PLACAS:	Eastman Kodak, S.A. núm. 1.
REVELADO:	Revelador Kodak D19b, 4 min. a 21°C.
FIJADO:	Fijador Kodak F-5, 10 min. a 21°C.
LINEA:	B 2497,73 Å con corrección del fondo espectral.

Basándonos en el trabajo de Feldman (11), en el que el boro se añade en forma de carburo (B_4C), se ha empleado dicho producto, de la firma Fluka, en la preparación de patrones. Como matriz para éstos, se han utilizado los componentes minerales mayoritarios deducidos como promedio del análisis espectrográfico semicuantitativo de las cenizas resultantes de la combustión de una serie de carbones representativos de las muestras a analizar, y cuya composición aproximada es la siguiente: 18 % de Al_2O_3 , 8 % de $CaCO_3$, 16 % de Fe_2O_3 , 2 % de K_2CO_3 , 1 % de Na_2CO_3 y 55 % de SiO_2 . Puesto que los carbones objeto de este estudio tienen un contenido medio del 50 % de carbono, dicha matriz se ha diluido 1:1 con polvo de grafito.

Posteriormente muestras y patrones han sido diluidos con grafito y carbonato de estroncio en proporción 1:4:3 (muestra: grafito: $SrCO_3$). Excitando por cuadruplicado los diferentes patrones, incluido un blanco, en las condiciones finales deducidas (Tabla 3), se ha obtenido la ecuación de la curva de trabajo con la línea indicada.

Se ha estudiado la posibilidad de emplear iridio como patrón interno, por su comportamiento semejante al boro en muchos aspectos, como propuso Feldman (11). En nuestras experiencias se ha observado que operando con muestras-patrón sintéticas podría servir bien como patrón interno puesto que mejora la precisión de las determinaciones; sin embargo, en el caso de muestras reales, las concentraciones de boro deducidas distan mucho de las obtenidas operando con intensidades absolutas. Para conocer el contenido real de estas muestras naturales, se ha recurrido al empleo del método de adición, coincidiendo los resultados así obtenidos con los deducidos sin el empleo del patrón interno. Por consiguiente, no es recomendable el empleo del iridio para este tipo de análisis, siendo ello debido probablemente a que las muestras naturales contienen cierta proporción de materia orgánica que, durante el proceso de combustión en el arco, modifica el comportamiento de dicho elemento de diferente manera que el del boro.

Para el análisis de cenizas y escorias, se ha aplicado el método desarrollado para carbones con la única salvedad de que los patrones no se diluyen previamente con el 50% de polvo de grafito; es decir, que la matriz con cantidades crecientes de boro se diluye con grafito y carbonato de estroncio como las muestras. Se ha confirmado la validez del resto de las condiciones mediante los ensayos pertinentes. Se ha observado que tiene lugar un aumento del fondo espectral con respecto al análisis de carbones, debido al mayor contenido de los elementos de la matriz. Con estas condiciones, se han obtenido buenos resultados en el análisis de muestras naturales de composición muy variada (cenizas, escorias, estériles).

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Para la determinación de boro en materiales que contienen carbono como principal constituyente, tales como grafito o carbón, es necesario el empleo de agentes halogenantes o reguladores espectroquímicos. Entre los primeros, destaca el fluoruro de cobre por su facilidad de descomposición en el arco, pudiendo utilizarse en concentraciones relativamente bajas (2 %) para la determinación de trazas de boro en grafito de alta pureza. Para el análisis de carbones, son necesarias concentraciones mayores de dicho agente, ya que contienen frecuentemente otros elementos que se fluoruran con relativa facilidad. Entre los reguladores espectroquímicos, tanto el óxido de germanio como el carbonato de estroncio favorecen la combustión homogénea de las muestras, pero este último resulta más eficaz en los procesos de volatilización, disminuyendo en mayor grado las diferencias existentes entre muestras. A pesar de todo, es necesario emplear patrones que contengan una matriz semejante a la de las muestras a analizar.

Para el análisis de carbones, se puede recurrir al empleo de fluoruro de cobre, o bien de carbonato de estroncio. En el primer caso, se presenta el inconveniente de tener que diluir mucho las muestras, con los errores que esto conlleva. En cambio, en el segundo caso se opera con muestras menos diluidas, pero, como hemos indicado, los patrones deben contener los constituyentes principales de las mismas. Por tanto, si se desean analizar grandes lotes de muestras de la misma naturaleza, se recomienda el empleo de este último método, pero, si se trata de muestras de naturaleza muy variada, entonces es aconsejable utilizar el método con fluoruro de cobre.

En el caso del análisis de los productos derivados del procesado de los carbones, las diferencias de comportamiento frente a los patrones son evidentes, y ni siquiera pueden ser compensados mediante una gran dilución de las muestras. El empleo de un regulador espectroquímico, como el carbonato de estroncio, y de unas matrices adecuadas, en unas condiciones semejantes a las correspondientes al análisis de carbones con dicho regulador, ha resultado satisfactorio.

Para todos estos métodos es imprescindible que el boro se encuentre finamente pulverizado; en el caso de los métodos desarrollados con el empleo de agentes fluorurantes, debido a que se determinan concentraciones bajas de dicho elemento; y en los que utilizan reguladores espectroquímicos, debido a que se opera con cantidades pequeñas de muestra. El tamaño de partícula del carburo de boro puro, que hemos utilizado en la preparación de patrones, está comprendido entre 15 y 62 μm ; a pesar de que se trata de un compuesto de gran dureza, hemos logrado pulverizarlo con un mortero automático de ágata durante varias horas, procediendo finalmente a la selección de las partículas mediante un tamiz de 37 μm . Así se

consigue un producto con un tamaño de partícula adecuado, mejorando sensiblemente la precisión de los análisis.

En todos los métodos desarrollados en este estudio, se ha evaluado la exactitud de los resultados mediante el empleo del método de adición, aplicado sobre muestras reales, y también mediante un estudio comparativo de las concentraciones deducidas al efectuar los análisis por más de uno de estos procedimientos, obteniéndose resultados satisfactorios. Por otra parte, la desviación típica relativa estimada en todos los casos es del orden del 5 % .

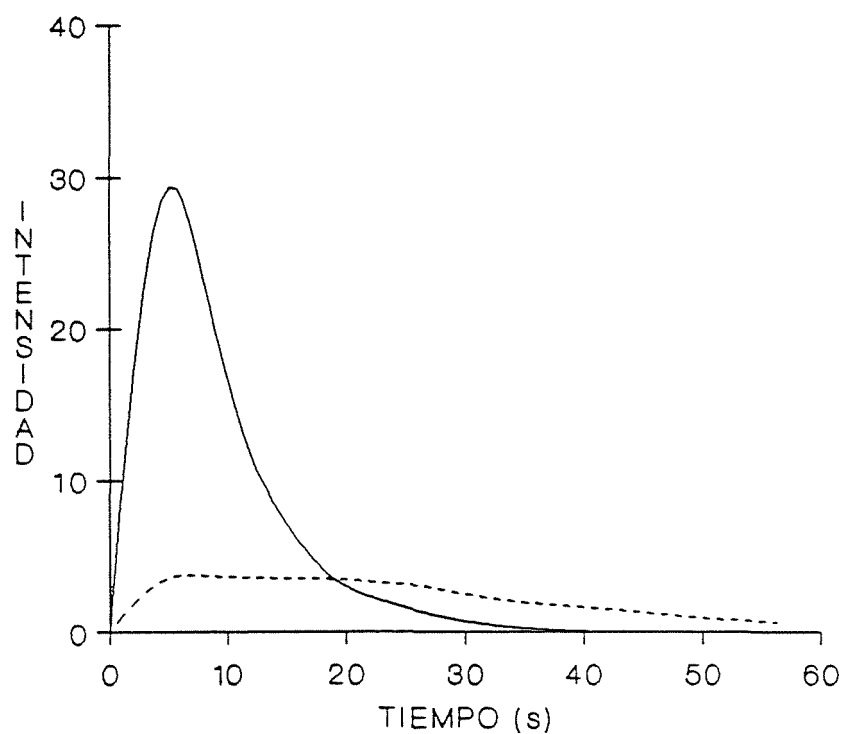
AGRADECIMIENTO

Los autores desean expresar su reconocimiento a Jesús Martín Fernández(q.e.p.d.) por la valiosa colaboración prestada en el desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

1. NADKARNI, R. A.; Anal. Chem., 52, 929, (1980).
2. BANGIA, T. R., DHAWALE, B. A., KARTHA, K. N. K. y JOSHI, B. D.; Fresenius Z. Anal. Chem., 308, 452, (1981).
3. POSTOGUARD, G. I. y FEDTSOVA, V. D.; Zavod. Lab. (USSR), 50, 37, (1984).
4. EGOROV, V. A.; KONKOVA, E. S. y KUTEINIKOV, A. F.; Konstr. Mater. Osn. Grafita, N^o. 4, 150, (1969).
5. MILLS, J. C.; Anal. Chim. Acta (Netherlands), 154, 227, (1983).
6. LAKTIONOVA, N. V.; EGOROV, A. P. y POPINAKO, N. V.; Khim. Tverd. Toplív., N^o 6, 112, (1978).
7. DALE, L. S.; Appl. Spectrosc., 23, 404, (1979).
8. ROCA, M.; BECERRO, E. y ALVAREZ, F.; Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química, 59, 335, (1963).
9. GOLEB, J. A.; FARIS, J. P. y MENG, B. H.; Appl. Spectrosc., 16, 9, (1962).
10. BRANDESSTEIN, M.; JANDA, I. y SCHROLL, E.; Mikrochim. Acta, 5-6, 935, (1960).
11. FELDMAN, C. y ELLENBURG, J. Y.; Anal. Chem. 27, 1714, (1955).
12. RUCANDIO, M. I. y ROCA, M.; Report C.I.E.M.A.T.- 621, (1988).
13. DIAZ-GUERRA, J. P.; Anales de Química, 67, 135, (1971).

FIGURA 1
Curvas de volatilización-excitación
del boro (línea B 2497,7 Å) con 2% CuF_2



— $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en grafito
- - - B_4C en grafito, en presencia de una matriz mineral

FIGURA 2
Esquema de las varillas empleadas para
comprimir la muestra en el electrodo

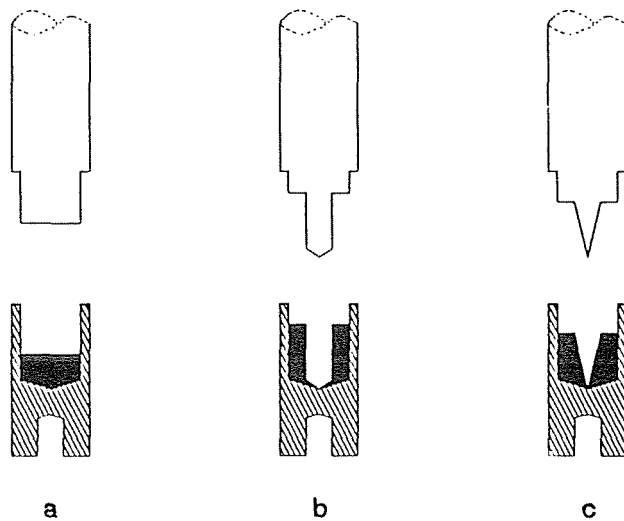
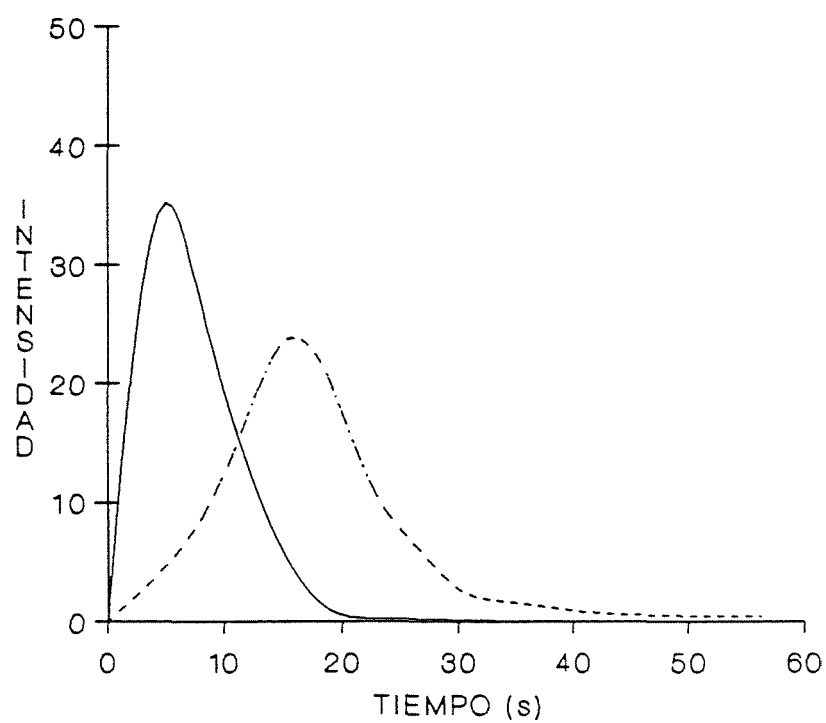
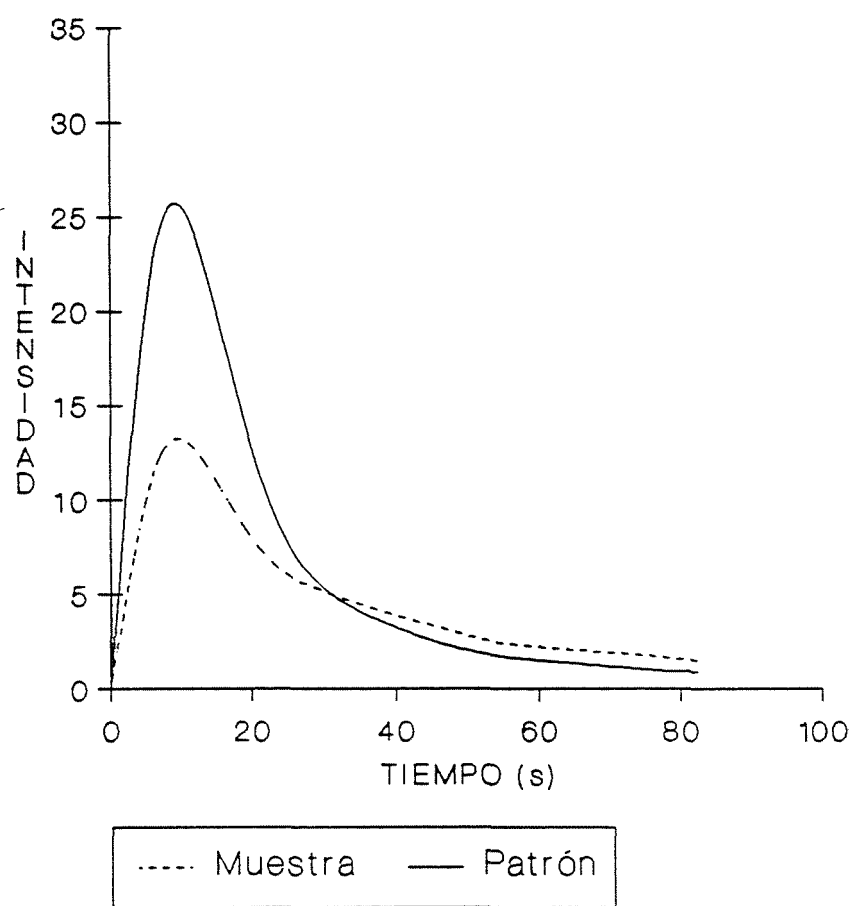


FIGURA 3
**Curvas de volatilización-excitación
del boro (línea B 2497,7 Å) con 25% CuF₂**



— Na₂B₄O₇ en grafito
- - - B₄C en grafito, en presencia de una matriz mineral

FIGURA 4
**Curvas de volatilización-excitación
del boro (línea B 2497,7 Å) con GeO₂**



CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

EMPLEO DE AGENTES HALOGENANTES Y REGULADORES EN LA DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE BORO EN CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./4 fig.

Con vistas a la determinación de boro en materiales derivados del carbón de composición muy variada (grafito puro, carbones, cenizas y escorias procedentes de éstos,...) mediante espectroscopía óptica de emisión con excitación con arco de corriente continua y registro fotográfico, se ha estudiado el comportamiento de dicho elemento en presencia de agentes halogenantes y reguladores espectroquímicos. Entre los primeros, el fluoruro de cobre en concentración baja (2 %) resulta muy adecuado para el análisis de grafito de alta pureza, y en concentraciones mayores (25 %) para los carbones, siendo necesario en este caso efectuar una dilución de las muestras con

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

EMPLEO DE AGENTES HALOGENANTES Y REGULADORES EN LA DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE BORO EN CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./4 fig.

Con vistas a la determinación de boro en materiales derivados del carbón de composición muy variada (grafito puro, carbones, cenizas y escorias procedentes de éstos,...) mediante espectroscopía óptica de emisión con excitación con arco de corriente continua y registro fotográfico, se ha estudiado el comportamiento de dicho elemento en presencia de agentes halogenantes y reguladores espectroquímicos. Entre los primeros, el fluoruro de cobre en concentración baja (2 %) resulta muy adecuado para el análisis de grafito de alta pureza, y en concentraciones mayores (25 %) para los carbones, siendo necesario en este caso efectuar una dilución de las muestras con

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

EMPLEO DE AGENTES HALOGENANTES Y REGULADORES EN LA DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE BORO EN CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./4 fig.

Con vistas a la determinación de boro en materiales derivados del carbón de composición muy variada (grafito puro, carbones, cenizas y escorias procedentes de éstos,...) mediante espectroscopía óptica de emisión con excitación con arco de corriente continua y registro fotográfico, se ha estudiado el comportamiento de dicho elemento en presencia de agentes halogenantes y reguladores espectroquímicos. Entre los primeros, el fluoruro de cobre en concentración baja (2 %) resulta muy adecuado para el análisis de grafito de alta pureza, y en concentraciones mayores (25 %) para los carbones, siendo necesario en este caso efectuar una dilución de las muestras con

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

EMPLEO DE AGENTES HALOGENANTES Y REGULADORES EN LA DETERMINACION ESPECTROGRAFICA DE BORO EN CARBONES Y PRODUCTOS DERIVADOS

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./4 fig.

Con vistas a la determinación de boro en materiales derivados del carbón de composición muy variada (grafito puro, carbones, cenizas y escorias procedentes de éstos,...) mediante espectroscopía óptica de emisión con excitación con arco de corriente continua y registro fotográfico, se ha estudiado el comportamiento de dicho elemento en presencia de agentes halogenantes y reguladores espectroquímicos. Entre los primeros, el fluoruro de cobre en concentración baja (2 %) resulta muy adecuado para el análisis de grafito de alta pureza, y en concentraciones mayores (25 %) para los carbones, siendo necesario en este caso efectuar una dilución de las muestras con

grafito. En cuanto a los reguladores espectroquímicos, el carbonato de estroncio permite analizar, satisfactoriamente, tanto los carbones, como los productos resultantes de su combustión.

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

grafito. En cuanto a los reguladores espectroquímicos, el carbonato de estroncio permite analizar, satisfactoriamente, tanto los carbones, como los productos resultantes de su combustión.

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

grafito. En cuanto a los reguladores espectroquímicos, el carbonato de estroncio permite analizar, satisfactoriamente, tanto los carbones, como los productos resultantes de su combustión.

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

grafito. En cuanto a los reguladores espectroquímicos, el carbonato de estroncio permite analizar, satisfactoriamente, tanto los carbones, como los productos resultantes de su combustión.

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

THE USE OF HALOGEN CARRIERS AND BUFFERS IN THE SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF BORON IN CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR COMBUSTION PRODUCTS.

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./14 fig.

For the determination of boron in carbonaceous materials (high purity graphite, coals and their processed products, such as ashes and slags from thermoelectric power plants) by atomic emission spectroscopy with direct current arc excitation and photographic recording, the behaviour of the analyte in the presence of halide compounds or spectrochemical buffers has been studied. Among the halides, cupric fluoride at a low concentration (2%) becomes very suitable for the graphite analysis, and at a higher concentration (25 %) for coals, being necessary in this case to carry out a dilution of samples with graphite. Strontium carbonate as a spectrochemical buffer allows to analyse satisfactorily coals and their combustion products.

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

THE USE OF HALOGEN CARRIERS AND BUFFERS IN THE SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF BORON IN CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR COMBUSTION PRODUCTS.

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./14 fig.

For the determination of boron in carbonaceous materials (high purity graphite, coals and their processed products, such as ashes and slags from thermoelectric power plants) by atomic emission spectroscopy with direct current arc excitation and photographic recording, the behaviour of the analyte in the presence of halide compounds or spectrochemical buffers has been studied. Among the halides, cupric fluoride at a low concentration (2%) becomes very suitable for the graphite analysis, and at a higher concentration (25 %) for coals, being necessary in this case to carry out a dilution of samples with graphite. Strontium carbonate as a spectrochemical buffer allows to analyse satisfactorily coals and their combustion products.

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

THE USE OF HALOGEN CARRIERS AND BUFFERS IN THE SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF BORON IN CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR COMBUSTION PRODUCTS.

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./14 fig.

For the determination of boron in carbonaceous materials (high purity graphite, coals and their processed products, such as ashes and slags from thermoelectric power plants) by atomic emission spectroscopy with direct current arc excitation and photographic recording, the behaviour of the analyte in the presence of halide compounds or spectrochemical buffers has been studied. Among the halides, cupric fluoride at a low concentration (2%) becomes very suitable for the graphite analysis, and at a higher concentration (25 %) for coals, being necessary in this case to carry out a dilution of samples with graphite. Strontium carbonate as a spectrochemical buffer allows to analyse satisfactorily coals and their combustion products.

CIEMAT 690

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas
Dirección de Tecnología

THE USE OF HALOGEN CARRIERS AND BUFFERS IN THE SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF BORON IN CARBONACEOUS MATERIALS AND THEIR COMBUSTION PRODUCTS.

Rucandio, M.I.; Martín, M.; Roca, M.; 32 pp/13 ref./14 fig.

For the determination of boron in carbonaceous materials (high purity graphite, coals and their processed products, such as ashes and slags from thermoelectric power plants) by atomic emission spectroscopy with direct current arc excitation and photographic recording, the behaviour of the analyte in the presence of halide compounds or spectrochemical buffers has been studied. Among the halides, cupric fluoride at a low concentration (2%) becomes very suitable for the graphite analysis, and at a higher concentration (25 %) for coals, being necessary in this case to carry out a dilution of samples with graphite. Strontium carbonate as a spectrochemical buffer allows to analyse satisfactorily coals and their combustion products.

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy

CLASIFICACION DOE Y DESCRIPTORES: 400105, Carbonaceous materials, Graphite, Ashes, Slags, Boron, Electric power plants, Environment , Quantitative chemical analysis, Emission spectroscopy