

Aplicación de la espectrofotometría de absorción atómica a la determinación de manganeso en granitos, anfíbolitas y biotitas disgregadas con metaborato de litio

por M^a Angeles Guerrero,* M^a Milagros Tobias* y Manuel Garcia Vargas**
Departamentos de Geología* y Química Analítica.** Facultad de Químicas, Universidades de Sevilla* y Cádiz.**

Application of atomic absorption spectrophotometry to the determination of manganese in granite, amphibolites and biotites disgregated with lithium metaborate

Aplicació de l'espectrofotometria d'absorció atòmica a la determinació de manganès en granits, anfíbolites i biotites disgregades amb metaborat de liti

Recibido: 5-XI-1982

Versión definitiva: 10-III-1983

RESUMEN

Se describe un método rápido para la determinación de manganeso por espectrofotometría de absorción atómica, mediante una llama de aire-acetileno. Se estudiaron las interferencias de iones extraños en la absorción atómica del manganeso. Con objeto de eliminar interferencias se utilizó hierro y calcio. El método se aplicó a muestras tales como granitos, anfíbolitas y biotitas, disgregadas con metaborato de litio. Los porcentajes de recuperación de manganeso en las muestras analizadas están comprendidos entre 90,9 y 107,5%.

SUMMARY

A rapid method for determination of manganese by atomic absorption spectrophotometry using an air-acetylene flame, is described. The interferences of foreign ions on the atomic absorption of manganese are studied. Iron and calcium have been used in order to avoid interferences. The method has been applied to samples such as granites, amphibolites and biotites, which were disgregated with lithium metaborate. The percentages of recoveries of manganese in the samples analysed range between 90,9 and 107,5%.

RESUM

Es descriu un mètode ràpid per a la determinació de manganès per espectrofotometria d'absorció atòmica mitjançant una flama d'aire-acetilè. S'han estudiat les interferències d'ions estranys en l'absorció atòmica del manganès. Per tal d'eliminar interferències s'ha emprat ferro i calci. El mètode s'ha aplicat a mostres de granits, anfíbolites i biotites disgregades amb metaborat de liti. Els tants per cent de recuperació de manganès a les mostres analitzades estan compresos entre 90,9 i 107,5%.

INTRODUCCION

El manganeso es un metal muy litófilo y se encuentra en rocas y minerales en proporciones variables. Los contenidos más altos se hallan en las rocas más antiguamente cristallizadas, en particular perioditas, gabros y basaltos (el contenido en MnO oscila entre 0,05 y 0,17%) mientras que las rocas graníticas tienen contenidos muy bajos. El manganeso es un elemento que está ampliamente determinado en muestras geológicas por distintos métodos de análisis. La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica analítica frecuentemente utilizada en la determinación de manganeso. Generalmente, dicho elemento se determina en una llama aire-acetileno en la línea de resonancia de 279,5 nm. De aquí, que se haya empleado esta técnica para poner a punto un procedimiento para la determinación de manganeso.

El problema más difícil que se plantea en un análisis de roca es su disgregación, pues el procedimiento debe ser rápido y además debe retener en solución todos los metales que vayan a ser determinados. Se ha usado ampliamente la descomposición por ácidos de las muestras silicatadas. Así, Langmyhr y Paus⁽¹⁻⁶⁾ han propuesto diversos métodos que emplean HF o HF-HClO₄ para la descomposición de silicatos, utilizando reactores de teflón a presión, siendo posteriormente tratadas las muestras con ácido bórico para disolver los precipitados de fluoruros. Los procedimientos de disolución propuestos han sido aplicados a la determinación de manganeso y otros elementos y han sido calificados por Langmyhr y Paus⁽⁷⁾ de buenos a moderados. Otros autores, tales como Miksowky y Moldan⁽⁸⁾, Lazarevich⁽⁹⁾ y Atherton⁽¹⁰⁾ han usado también un procedimiento similar con HF-HClO₄, mientras que Trent y Slavin⁽¹¹⁾ han utilizado HF-H₂SO₄ para descomponer muestras geológicas. Otros autores descomponen las muestras con HNO₃-HClO₄⁽¹²⁻¹⁴⁾. Hendel y col.⁽¹⁵⁾ y Tomljanovich⁽¹⁶⁾ proponen la disgregación de las muestras con mezclas de HF-HNO₃-HCl. Toma y Crisan⁽¹⁷⁾ usan una mezcla de HF-HClO₄-HNO₃-H₂SO₄ para descomponer las muestras, evaporan a sequedad y disuelven el residuo en ácido clorhídrico diluido. Korkisch y col.⁽¹⁸⁾ disuelven la muestra con HCl y después la pasan a través de una resina Dowex-1. Del mismo modo, Mazucotelli y col.⁽¹⁹⁾ han empleado una separación por cambio iónico para evitar

interferencias y aumentar la sensibilidad antes de la determinación de manganeso y de otros elementos por E.A.A. con llama. en silicatos. Kawabuchi⁽²⁰⁾ ha indicado que una resina Clelex-100, del tipo iminoacetato, no retiene cuantitativamente cobre y manganeso, especialmente en presencia de calcio y magnesio.

La disgregación de las muestras se ha realizado también por fusión de las mismas. Luecke⁽²¹⁾ ha empleado $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ como fundente y cesio como agente supresor de interferencias de ionización, siendo determinado el manganeso y otros elementos en una llama de N_2O -acetileno Muter y Nice⁽²²⁾ han determinado manganeso y otros 19 metales más en rocas, fundiendo 10 g de muestra con 1 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a 950°C durante 15 minutos. Los patrones fueron preparados con sales puras en medio acuoso, adicionando también silicio y aluminio e igualando las concentraciones de ácido en muestras y patrones. Grimaldi y col.⁽²³⁾ también emplean este agente fundente, extrayendo posteriormente el fundido con HCl diluido. Van Loon y Parissis⁽²⁴⁾ han propuesto la utilización de LiBO_2 como agente fundente, siendo el método rápido y simple. Boar e Ingram⁽²⁵⁾ han usado este método para la determinación de manganeso (0,045-0,41% Mn) en silicatos cenizas, depósitos de hornos y otros materiales relacionados con éstos. Medlin y col.⁽²⁶⁾ han indicado que existen pocas dificultades en la determinación de manganeso (contenido hasta 0,36% Mn) si se funden las muestras silicatadas con LiBO_2 . Jeanroy⁽²⁷⁾,⁽²⁸⁾ usa $\text{Sr}(\text{BO}_2)_2$, obtenido calentando a 700°C carbonato de estroncio (1 mol) con ácido bórico (2 moles), para la fusión de la muestra y posterior determinación del manganeso y otros metales por E.A.A. con llama. Con objeto de evitar interferencias y aumentar la sensibilidad, Saas⁽²⁹⁾ extrae manganeso y cobre de rocas y suelos fundidos con LiBO_2 con Amberlita LA-1 en heptano a pH 7 y reextrae estos elementos con ácido nítrico diluido.

En este trabajo se estudia la determinación por absorción atómica en llama aire-acetileno de manganeso en granitos, anfíbolitas y biotitas, las cuales se disgregaron con metaborato de litio. Se ha examinado la influencia de diversas especies iónicas sobre la absorción atómica del manganeso, así como el modo de corregirlas con hierro y calcio.

El método propuesto se ha aplicado a la determinación de manganeso en muestras de granitos (seis), anfíbolitas (cinco) y biotitas (dos): habiéndose determinado este elemento tanto en presencia de silice como en ausencia de la misma. Los métodos espectrofotométricos se comprobaron por medio de las recuperaciones obtenidas para el manganeso en las muestras que se nebulizan, a las cuales se les adiciona una cantidad conocida de manganeso patrón. Los porcentajes de recuperación están comprendidos entre el 96,5 y 104,8% (granitos), 90,9 y 107,5% (anfíbolitas) y 95,0 y 102,3% (biotitas).

PARTE EXPERIMENTAL

Aparatos y disoluciones

Se ha empleado un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer 460, con mechero adecuado para llama aire-acetileno y una lámpara de cátodo hueco mono-elemental de manganeso. Las condiciones instrumentales fueron como sigue: línea de resonancia, 279,5 nm; ancho de banda, 0,2 nm; intensidad de la lámpara, 20 mA; flujos de aire y acetileno, 21,6 y 3,65 l min^{-1} (llama oxidante), respectivamente; tiempo de integración de la señal, 2 seg. Antes de comenzar una serie de medidas, la lámpara y la fuente se mantienen encendidas durante cinco minutos, con objeto de obtener medidas reproducibles. Las trazas de metales que puedan ser retenidas en el nebulizador y atomizador se eliminan después de cada serie de medidas, nebulizando durante algunos minutos ácido nítrico diluido y luego agua destilada.

Disolución patrón de manganeso de 1000 ppm, preparada a partir del metal puro (Merck). A partir de ésta, se prepara-

ron disoluciones de trabajo más diluidas. Disoluciones clorhídricas de metaborato de litio de 48 g de sal dihidratada por litro y de hierro y calcio de 10 g de ión por litro cada una. Los demás reactivos utilizados fueron de pureza analítica y se empleó siempre agua destilada. Todas las disoluciones se conservaron en frascos de polietileno.

Disgregación de las muestras

Las muestras se pulverizaron en un molino de bolas y luego en un mortero de ágata. Posteriormente, se secan a 110°C hasta peso constante. Se adiciona una cantidad de muestra seca, exactamente pesada, en un crisol de platino (entre 0,1 y 1 g) se añade seis veces su peso de metaborato de litio y se funde a 1000°C durante dos horas. Luego, se extrae el fundido con ácido clorhídrico diluido en caliente y se añaden porciones de ácido clorhídrico evaporando a sequedad tres veces. Finalmente, se extrae con ácido clorhídrico diluido (1 + 1 v/v) calentando durante treinta minutos en baño de agua a 100°C . Se filtra y se enrasa con agua destilada en matraz aforado de 500 ml.

En algunas muestras no se elimina la silice, por lo que los fundidos correspondientes después de ser disueltos en ácido clorhídrico diluido, se enrasan en matraces aforados con agua destilada.

Determinación de manganeso por absorción atómica

En matraces aforados de 50 ml se añaden hasta 25 μg de disolución patrón de manganeso(II), 1,25 ml de disolución de metaborato de litio, ácido clorhídrico hasta que su concentración final sea 0,48M y 0,5 ml de disolución de hierro de 10 g l^{-1} . Finalmente se enrasa con agua destilada. Las muestras que contienen silice llevan además 0,5 ml de la disolución de calcio de 10 g l^{-1} . Estas soluciones se pulverizan en las condiciones experimentales anteriormente expuestas, midiendo la absorción atómica del manganeso por medio de las absorbancias, frente a una solución análoga pero sin manganeso.

Las muestras de granitos, anfíbolitas y biotitas se preparan de manera análoga y se miden de la misma forma que los patrones. Efectuándose las medidas de las soluciones muestras por duplicado como mínimo.

RESULTADOS Y DISCUSION

Comportamiento del manganeso en absorción atómica

El manganeso es un elemento que se determina frecuentemente en llama aire-acetileno, presentando en ésta algunas interferencias. Según Allan⁽³⁰⁾ interfieren Ca, K, Na, Mg y P en la determinación del manganeso por E.A.A. pero se pueden eliminar con hierro (añadiendo hierro en una proporción de 1:1 respecto del manganeso). Sprague y Slavin⁽³¹⁾ han indicado que en la determinación de manganeso en aceros interfieren Mo, W y Si aunque las interferencias que producen los dos primeros se puede evitar alterando convenientemente los flujos de oxidante y combustible. Según Plate y Marcy⁽³²⁾ la corrección de la interferencia de silicio junto con la de otros elementos, tales como Ni, Zn, Cr, B, Pb, Mg y Na se puede efectuar añadiendo calcio e hierro. No obstante, Begak⁽³³⁾ elimina la interferencia del silicio sobre la señal de absorción atómica del manganeso con lantano o bario. Terashima⁽³⁴⁾ ha indicado que Ti, P, Al y Si interfieren en la determinación de manganeso por E.A.A. pero evita esta interferencia por medio de la adición de estroncio. Bond y Canterford⁽³⁵⁾ suprimen la interferencia del litio añadiendo exceso del mismo a muestras y patrones. Sanzalone y Chao⁽³⁶⁾ han propuesto el uso de la llama N_2O -acetileno como medio de anular las interferencias de Si, Ca y Fe en la determinación de manganeso.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de diversos iones individualmente y en mezclas de elementos, tales como As, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, K, Mg, Sb, Na, Ni, Pb, La, Ca, B, Sn, Ti, S, Pd, Si, I, Tl, Zn, Mo, V, Cr, P, Li, Fe, Al, Sr y F, con objeto de comprobar sus efectos sobre la absorción atómica del manganeso en las condiciones experi-

mentales expuestas. Se han estudiado relaciones de Mn/ión hasta un máximo de 1/1000. Los resultados obtenidos para 2 ppm de Mn(II) indican que Ti reduce la señal de absorción del manganeso desde la relación 1/5; Mg, Si, Zn y Mo disminuyen la señal de absorción del manganeso desde la relación 1/50 y Cd tiene el mismo efecto sobre el manganeso desde la relación 1/500. Sin embargo, otros elementos aumentan la señal de absorción atómica del manganeso, tales como Li y Fe (desde la relación 1/10), As y Co (desde la relación 1/50); Pb, V y P (1/100), La y Ni (1/250) y Ca (1/500). Ba, Bi, Cu, Hg(II), Na, K, B, I, F, S, Al y Sr prácticamente no interfieren en la determinación de 2 ppm de manganeso. Sb hasta la relación 1/100 y Pd y Ti hasta las relaciones 1/50 estudiadas no influyen tampoco en la determinación de 2 ppm de manganeso.

Puesto que algunos elementos interfieren en la determinación de manganeso por absorción atómica con llama aire-acetileno, se prepararon una serie de muestras sintéticas con una cantidad conocida de manganeso y cantidades variables de aluminio, magnesio, potasio, titanio y calcio (elementos mayoritarios en las muestras analizadas) con objeto de comprobar sus influencias mutuas sobre la absorción atómica del manganeso y la corrección de las mismas por medio de hierro. Los resultados obtenidos se detallan en la tabla I y de los mismos se deduce que en las condiciones experimentales de trabajo esta sustancia es adecuada para la eliminación de interferencias en la determinación de manganeso por E.A.A. con llama.

Determinación de manganeso en granitos

Se ha determinado satisfactoriamente manganeso en seis granitos por el método propuesto en los cuales se ha eliminado sílice por filtración, conforme se indica en la parte experimental.

En la tabla II se recogen los resultados obtenidos para el porcentaje de MnO, el cual oscila entre 0,044 y 0,136%. En las dos últimas columnas se indican los resultados obte-

TABLA I

Eliminación de interferencias con hierro en la determinación de 2 ppm de manganeso^a.

Relaciones en peso de los elementos añadidos Al : Mg : K : Ti : Ca	Absorbancia del manganeso en presencia de:	
	200 ppm Fe	100 ppm Fe
50 : 75 : 40 : 15 : 10	0.142	0.163
60 : 75 : 40 : 15 : 10	0.144	0.162
75 : 75 : 40 : 15 : 10	0.141	0.162
85 : 75 : 40 : 15 : 10	0.143	0.156
100 : 75 : 40 : 15 : 10	0.144	0.159
75 : 30 : 40 : 15 : 10	0.143	0.158
75 : 50 : 40 : 15 : 10	0.140	0.152
75 : 100 : 40 : 15 : 10	0.144	0.159
75 : 75 : 25 : 15 : 10	0.142	0.157
75 : 75 : 50 : 15 : 10	0.144	0.158
75 : 75 : 40 : 15 : 10	0.142	0.154
75 : 75 : 40 : 20 : 10	0.142	0.156
75 : 75 : 40 : 30 : 10	0.142	0.151
75 : 75 : 40 : 15 : 20	0.142	0.151
75 : 75 : 40 : 15 : 40	0.143	0.150
75 : 75 : 40 : 10 : 20	0.142	0.152
75 : 75 : 40 : 5 : 20	0.142	0.146

^a Contiene LiBO₂ y HCl.

TABLA II

Determinación y recuperación de manganeso en Granitos^a y Biotitas^b.

Muestra ^c	Muestra disgregada (g)	Manganeso encontrado (ppm)	MnO en muestras (%)	Manganeso añadido (ppm)	Manganeso recuperado	
					(ppm)	(%)
G-1	0.4978	0.16 ± 0.007	0.102 ± 0.01	0.1	0.25 ± 0.007	98.8
G-1	0.5269	0.15 ± 0.008	0.092 ± 0.01	0.1	0.25 ± 0.008	100.4
G-4	0.5025	0.07 ± 0.008	0.044 ± 0.01	0.1	0.17 ± 0.006	99.4
G-4	0.5005	0.07 ± 0.005	0.048 ± 0.006	0.1	0.17 ± 0.008	96.5
G-6	0.5009	0.16 ± 0.008	0.102 ± 0.01	0.1	0.25 ± 0.009	96.9
G-15	0.5017	0.15 ± 0.007	0.099 ± 0.01	0.1	0.25 ± 0.007	98.8
G-16	0.5123	0.22 ± 0.005	0.136 ± 0.006	0.1	0.31 ± 0.006	98.4
G-19	0.5239	0.11 ± 0.008	0.068 ± 0.01	0.1	0.22 ± 0.005	104.8
B-7	0.1023	0.10 ± 0.006	0.126 ± 0.007	0.1	0.19 ± 0.005	95.0
B-19	0.1000	0.11 ± 0.007	0.146 ± 0.01	0.1	0.22 ± 0.007	102.3

^a En estas muestras se ha eliminado la sílice. La alícuota tomada fue de 10 ml (cinco por muestra).

^b En estas muestras no se ha eliminado la sílice. La alícuota tomada fue de 25 ml (seis por muestra).

^c Los números indican muestras diferentes, es decir, muestras tomadas en lugares distintos del batolito. Las letras indican: G = granitos; B = biotitas.

nidos para la recuperación de manganeso. Para ello, a las alícuotas de 10 ml de muestra de granito se añaden 5 µg de manganeso patrón y luego se sigue el procedimiento descrito anteriormente. Los datos que se obtienen indican que el procedimiento utilizado para la determinación de manganeso es de buena precisión, con recuperaciones comprendidas entre 96,5 y 104,8% para el manganeso.

Determinación de manganeso en anfibolitas

Se ha determinado también manganeso en cinco muestras de anfibolitas a las que se les ha aplicado por duplicado el método de disgregación descrito: eliminando en unas la sílice por filtración (muestras de aproximadamente 1 g) y en otras disolviendo la sílice junto con el manganeso y los otros elementos (muestras de aproximadamente 0,1 g). Las muestras sin sílice contienen hierro como corrector de interferencias, mientras que las que contienen sílice tienen hierro y calcio.

Los porcentajes obtenidos para MnO se detallan en la tabla III, los cuales oscilan entre 0,077 y 0,605%. Los resultados de MnO en las muestras analizadas con y sin sílice

son bastantes semejantes, excepto en el caso de AF-6 que es la que muestra mayor contenido en manganeso. Del mismo modo que en las muestras anteriores se ha realizado la recuperación de manganeso, añadiendo a las alícuotas de muestra 5 ó 10 µg de manganeso, según que contengan sílice o no contengan. Los resultados obtenidos se detallan en las dos últimas columnas de la tabla III y de éstos se deduce que la precisión del método es relativamente buena, al estar comprendidos los valores de recuperación para el manganeso entre 90,9 y 107,5%.

Determinación de manganeso en biotitas

De acuerdo con los procedimientos de la parte experimental se han analizado dos biotitas en presencia de 100 ppm de calcio y de hierro. Los resultados obtenidos para los porcentajes de MnO se detallan en la tabla II. Las recuperaciones de manganeso que se han obtenido a partir de la adición de 5 µg de Mn(II) a las alícuotas (25 ml) de las muestras, indican que el método usado es de buena precisión, puesto que estas recuperaciones están comprendidas entre 95,0 y 102,3%.

TABLA III

Determinación y recuperación de manganeso en Anfibolitas.

Muestra ^a	Muestra disgregada (g)	Manganeso encontrado (ppm)	MnO en muestras (%)	Manganeso añadido (ppm)	Manganeso recuperado	
					(ppm)	(%)
AF-4 ^b	0.1023	0.09 ± 0.006	0.114 ± 0.008	0.1	0.18 ± 0.005	96.3
AF-4 ^c	0.9606	0.15 ± 0.009	0.098 ± 0.012	0.2	0.37 ± 0.013	107.5
AF-5 ^b	0.1085	0.15 ± 0.006	0.179 ± 0.008	0.1	0.26 ± 0.012	102.0
AF-5 ^c	1.0362	0.25 ± 0.007	0.156 ± 0.009	0.2	0.48 ± 0.017	106.7
AF-6 ^b	0.1017	0.50 ± 0.007	0.631 ± 0.009	0.1	0.58 ± 0.008	96.5
AF-6 ^c	1.0028	0.90 ± 0.014	0.579 ± 0.018	0.4	1.20 ± 0.028	92.4
AF-7 ^b	0.1000	0.07 ± 0.010	0.084 ± 0.012	0.1	0.15 ± 0.006	90.9
AF-7 ^c	1.0197	0.17 ± 0.004	0.108 ± 0.005	0.2	0.38 ± 0.008	102.2
AF-8 ^b	0.1049	0.06 ± 0.007	0.076 ± 0.009	0.1	0.16 ± 0.007	100.6
AF-8 ^c	1.0290	0.13 ± 0.012	0.078 ± 0.016	0.2	0.33 ± 0.014	101.1

^a Los números indican muestras diferentes, es decir, muestras recogidas en lugares distintos.

^b En estas muestras no se ha eliminado la sílice. La alícuota tomada fue de 25 ml (cuatro por muestra).

^c En estas muestras se ha eliminado la sílice. La alícuota tomada fue de 5 ml (seis por muestra).

BIBLIOGRAFIA

(1). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **43**, 397-408 (1968).

(2). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **43**, 508-510 (1968).

(3). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **45**, 173-176 (1969).

(4). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **45**, 157-162 (1969).

(5). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **45**, 176-179 (1969).

(6). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **47**, 371-373 (1969).

(7). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Atom. Absorpt. Newslett., **8**, 131 (1969).

- (8). Mikowsky, M. y Moldan, B. Chem. Zvesti, **24**, 128-133 (1970).
- (9). Lazarevic, O. Tehnika (belgrade), **26**, 164-166 (1971).
- (10). Atherton, M.P., Brotherton, M.S. y Ralswell, R. Chem. Geol., **7**, 285-293 (1971).
- (11). Trent, D. y Slavin, W. Atom. Absorpt. Newslett., **19**, 17-22 (1964).
- (12). Chaffee, M.A. U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, **700-D**, 217-221 (1970).
- (13). Langmyhr, F.J. y Paus, P.E. Anal. Chim. Acta, **50**, 515-516 (1970).
- (14). Belt, B.B. Anal. Chem., **39**, 676-678 (1967).
- (15). Hendel, Y., Ehrental, A. y Bernas, B., Atom. Absorpt. Newslett., **12**, 130 (1973).
- (16). Tomljanovic, M. y Grobeski, Z. Atom. Absorpt. Newslett., **14**, 52-56 (1975).
- (17). Toma, O. y Crisan, T. Revta. Chlm., **24**, 382-384 (1973).
- (18). Korkisch, J., Hubner, H. y Steffan, I., Anal. Chim. Acta, **83**, 83-92 (1976).
- (19). Mazzucotelli, A., Frache, R., Dadoue, A. y Baffi, F., Talanta, **23**, 879-882 (1976).
- (20). Kawabuchi, K., Kauke, M., Muraoka, T. y Yamauchi, M., Bunseki Kagaku, **25**, 213-218 (1976).
- (21). Luecke, W., Neues. Jb. Miner. Mschr., **6**, 263-288 (1971).
- (22). Muter, R.B. y Nice, L.L. Adv. Chem. Ser., **141**, 57-65 (1975).
- (23). Grimaldi, R., Picasso, G. y Randi, G., Ind. Chim. Petrol., **3**, 107-111 (1975).
- (24). Van Loon, J.C. y Parissis, C.M., Analyst, **94**, 1057-1062 (1969).
- (25). Board, P.L. e Ingram, L.K., Analyst, **95**, 124-130 (1970).
- (26). Medlin, J., Suhr, N.H. y Bodkin, J.B., Atom. Absorpt. Newslett., **8**, 25-29 (1969).
- (27). Jeanroy, E. Chim. Analyst. **54**, 159-166 (1972).
- (28). Jeanroy, E. Analisis, **2**, 703-712 (1974).
- (29). Saas, A., Analisis, **1**, 507-509 (1972).
- (30). Allan, J.E. Spectrochim. Acta, **10**, 800-806 (1959).
- (31). Sprague, S. y Slavin, W., Develop. Appl. Spect., **4**, 433-441 (1964).
- (32). Plate, J.A. y Marcy, V.M., Atom. Absorpt. Newslett., **4**, 289-292 (1965).
- (33). Begak, O.Y., Anal. Khim., **30**, 2269-2271 (1975).
- (34). Terashima, S., Bunseki Kagaku, **19**, 1197-1203 (1970).
- (35). Bond, A.M. y Canterford, D.R., Anal. Chem., **43**, 134-135 (1971).
- (36). Sanzalone, R.F. y Chao, T.T., Talanta, **25**, 287-290 (1978).