

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

DESARROLLO DE METODOS PARA DETERMINACION
DE ELEMENTOS POR ESPECTROSCOPIA DE EMISION.

MARIA ELENA ROA CASTILLO.

QUIMICO.

1967.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE ALFONSO ROMO DE V.

VOCAL JAIME KELLER T.

SECRETARIO FEDERICO GARCIA J.

1er. SUPLENTE JUAN DIA. GARCIA S.

2do. SUPLENTE ENRIQUE FUENTES C.

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.

MARIA ELFA NOA CASTILLO.

JAIME KELLER TORRES.

El agradecimiento al Instituto Mexicano del
petróleo y a su personal tanto técnico como
administrativo por haberme permitido la rea-
lización de este trabajo.

Agradesco al Ing. Jaime Meller Torres por
su valiosa dirección en este trabajo.

A mis padres

Sr. Luis Roa y Arn. Josefina C. de Roa.

**DESARROLLO DE MÉTODOS PARA DETERMINACIÓN
DE ELEMENTOS POR ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN.**

CONTENIDO.

I.- INTRODUCCIÓN.

II.- LUBRICANTES.

- a) Lubricación.
- b) Aditivos.
- c) Algunas propiedades físicas importantes de los aceites lubricantes (definiciones).

III.- ESPECTROMETRÍA DE EMISIÓN.

- a) Fundamentos.
- b) Tipos de excitación.
- c) Métodos de excitación.
- d) Formas de dispersión de la luz.
- e) Espectrometría.
 - 1.- Fotográficamente.
 - 2.- Fotoeléctricamente.

IV.- MÉTODO ANALÍTICO.

- a) Elementos de referencia.
- b) Preparación de muestras para calibración.
- c) Técnicas.

V.- RESULTADOS.

VI.- CONCLUSIONES.

VII.- BIBLIOGRAFÍA.

I.- INTRODUCCION.

De los productos de destilación del petróleo se encuentra una fracción de la cual se extraen los aceites lubricantes que son compuestos saturados con un cierto grado de ramificación. Estos aceites para poder efectuar en forma adecuada sus funciones requieren de aditivos que mejoran sus cualidades lubricantes.

El control de estos aditivos es por tanto de gran importancia ya que ellos daran la calidad al aceite lubricante.

Hu cuantos hasta la fecha se ha realizado por vía húmeda pero dichos métodos son sumamente tardados y laboriosos, de ahí que como los aditivos son generalmente jabones de calcio, zinc, bario y como los de fósforo y boro se pensó en analizarlos por espectrometría de emisión. De esta forma se lograron reducir los tiempos de análisis hasta diez veces a los efectuados por vía húmeda.

Aunque este equipo de espectrometría de emisión es sumamente costoso se amortiza su valor debido al ahorro de tiempo, reactivos y personal que representa su uso, además de ser útil en un vasto campo de la química analítica.

En el presente trabajo se da el método con todo detalle a seguir para el análisis de aditivos y se determinan las curvas de trabajo para el cuantec de ellos por espectrometría de emisión.

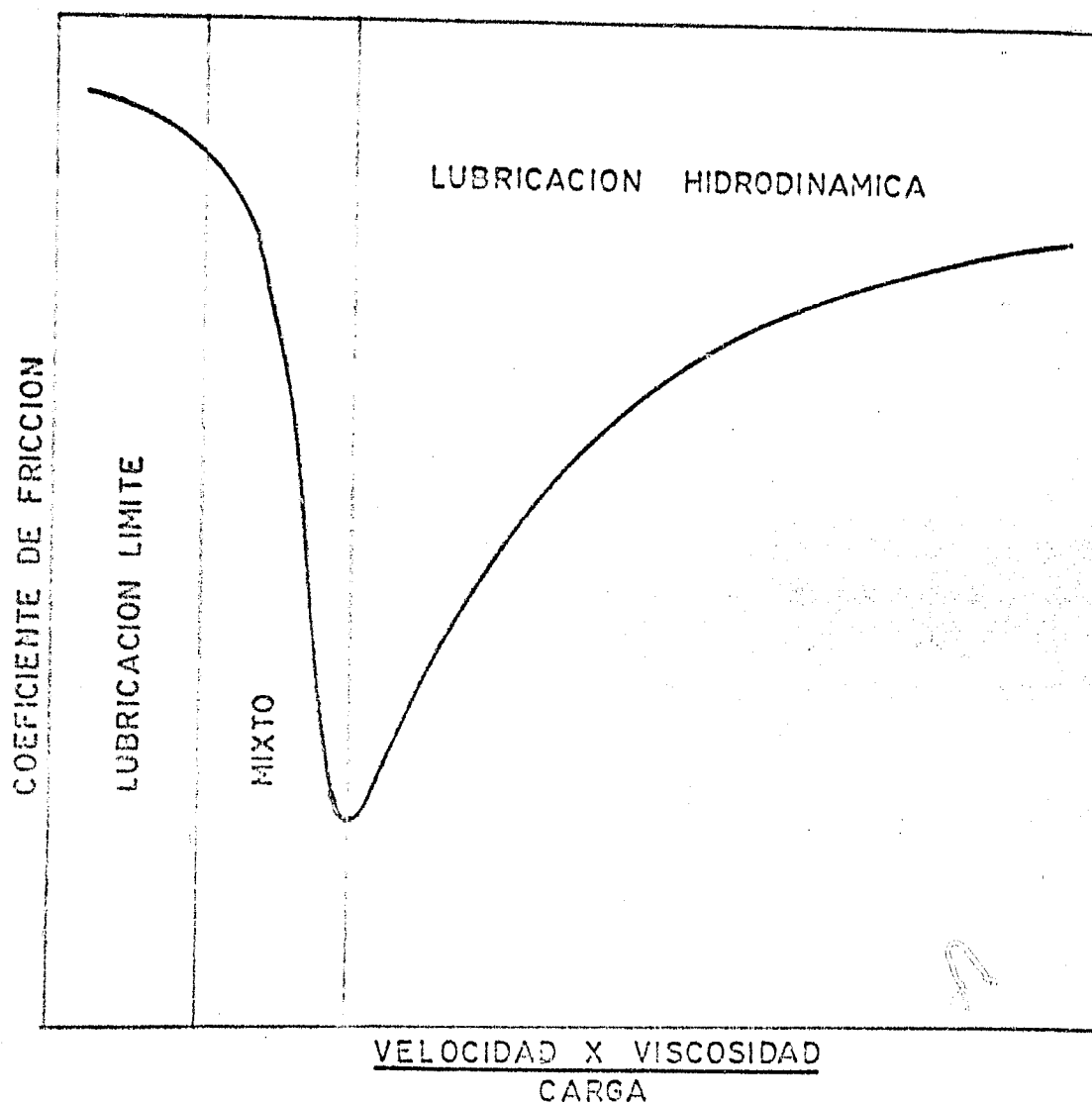
II.- LUBRICANTES.

a) LUBRICACION.

La investigación reciente muestra que la eficiencia de muchos lubricantes depende de las propiedades químicas así como de las características físicas.

Antiguamente ya se empleaba la lubricación en las ruedas y consistía en untarle a la chumacera grasa de res o de puerco. Esta lubricación era efectiva debido a que la rapidez y las cargas eran bajas. Pero con el advenimiento del ferrocarril en el siglo XIX y la expansión del uso de aceites minerales permitió el desarrollo del estudio de los aceites lubricantes.

Se puede considerar que la lubricación se efectúa por medio de una capa completamente flúida que separa a dos superficies friccionantes. El coeficiente de fricción es una medida de la energía necesaria para deslizar una superficie con respecto a otra. Es una cantidad adimensional que varía con la rapidez de deslizamiento, la carga y la viscosidad del lubricante. La fricción se encuentra que es más baja a altas velocidades deslizantes, esto es un índice de la completa separación de las superficies deslizantes por el flúido, pero en la "región hidrodinámica", la fricción es el resultado del esfuerzo cortante del flúido debido a la alta velocidad de corte. Si la velocidad se reduce a un punto en donde aparece el contacto metálico solo se puede mantener una capa flúida parcialmente y a esta región se le conoce como "región de fricción mixta" ya que la fricción depende del esfuerzo cortante del líquido y del contacto metálico. Si la rapidez se reduce todavía más, se encuentra la "región límite" en la cual existen solo manchas de lubricantes y con un espesor de solo unas cuantas moléculas. Bajo estas condiciones la fricción es independiente de la rapidez, pero está enormemente influenciada por la constitución química del lubricante y muy poco, si no-



$$\text{COEFICIENTE DE FRICCION} = \frac{\text{VELOCIDAD X VISCOSIDAD}}{\text{CARGA}}$$

del todo, por sus propiedades físicas tales como la viscosidad. Tal influencia implica la reacción química entre el lubricante y la superficie de trabajo. Para comprender la lubricación límite se debe hacer un estudio de la naturaleza química de las superficies metálicas y los lubricantes.

Las superficies de los baleros pueden aparecer relativamente pulidas a la vista pero realmente son rugosas al microscopio. Si dos de tales superficies se ponen en contacto, aun a cargas pequeñas, ellas se tocan en los puntos que corresponden a las superficies salientes de las superficies. Las presiones resultantes en las superficies puestas en contacto son tan altas que aparece la deformación plástica y el soldado. Cuando las superficies subsiguientes se deslizan relativamente una u otra las juntas soldadas se cortan. El resultado del proceso de desgaste es el de exponer continuamente la superficie del metal fresco al lubricante. Pero si el lubricante puede mantenerse adherido firmemente a estas superficies, y si la molécula de lubricante tiene características físicas adecuadas, la capa resultante actuará satisfactoriamente como lubricante. El contacto intermetálico debe ser reducido, y el desgaste y la fricción deben disminuirse. Con el fin de lograr una buena lubricación límite es necesario definir un sistema lubricante el cual pueda formar tal capa protectora.

Los aceites lubricantes por sí solos no son capaces de cumplir con todas las exigencias que se requieren actualmente de un lubricante, por lo que se hace necesario el empleo de aditivos.

b) ADITIVOS.

De 15 años a la fecha han adquirido una gran importancia los aditivos como resultado de la necesidad de aumentar y mantener la vida del equipo y reducir el mantenimiento.

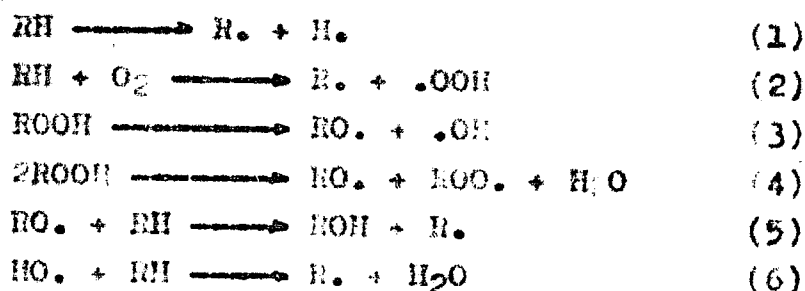
Los aditivos tienen tres funciones principales.

- A.- La reducción de gasto y corrosión.
- B.- Control del depósito de lodos.
- C.- Modificación de las propiedades físicas de los aceites

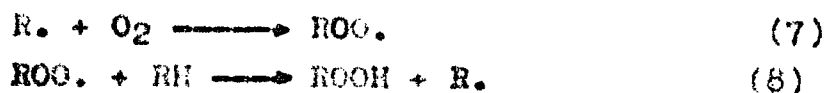
A.- La reducción de gasto y corrosión.- La oxidación de los aceites minerales produce una variedad de compuestos que pueden ser nocivos.

Si consideramos que los aceites son hidrocarburos, estos en presencia del aire se oxidarán por un mecanismo de radicales libres. Estudios hechos por Bolland y otros investigadores han considerado que el mecanismo de oxidación es:

Iniciación.



Propagación.



Terminación.

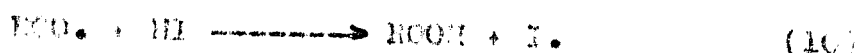


Una gran variedad de productos se obtienen de la anterior- cadena de reacciones entre ellos estan los peróxidos, ácidos -- hidroxifácidos, ésteres, anhídridos, alcoholes y olefinas. Los -- peróxidos y los ácidos atacan los metales produciendo corrosión en estos; los hidroxifácidos originan los compuestos insolubles -- de los aceites produciendo los depósitos.

Para evitar lo anterior se emplean agentes que interfieren las reacciones (7) y (8). Estos agentes destruyen los radicales libres con lo cual la oxidación se reduce. Entre estos tipos de

inhibidores se encuentran los alquil fenoles, las aminas aromáticas y ciertos compuestos de azufre.

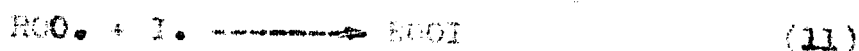
Bolland y Ten Have concluyeron que los fenoles y ciertas aminas aromáticas tienen una acción inhibidora -- por donar un hidrógeno labil ($O-H$ o $N-H$) a los radicales libres.



HI es el inhibidor, I. es el radical del inhibidor.

La reacción entre el inhibidor y el radical R. es -- despreciable a que estos radicales tienen afinidad por el oxígeno. El I. se estabiliza por resonancia; de ésta manera se eliminan los radicales peróxido y por lo tanto -- se destruye la cadena de oxidación.

Basados en datos de cinética e identificación de -- productos de reacción de inhibidores fenólicos, numerosos investigadores han propuesto que:



de esta manera una molécula de inhibidor destruye dos radicales peróxidos y por lo tanto dos cadenas de oxidación.

Entre los fenoles comerciales se encuentra el 2, 6-di-terbutil fenol.

Entre las aminas aromáticas se encuentran los fenil y naftil aminas, difenil aminas alquiladas, polimeros de alquildihidroquinolinas. Fenitiazina esta última también es destructor de peróxidos.

Los compuestos de azufre actúan como inhibidores por reducir a los peróxidos. Bonison y Condet demostraron -- que los dialquil sulfuros eran oxidados por los hidropéroxidos.

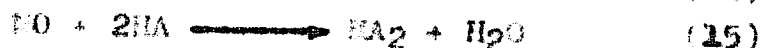


También existe una descomposición de hidropéroxidos por la acción iónica catalítica de los ácidos y este es el principal mecanismo de inactivación de los dialquil fos

fatos de zinc. Otros destructores de peróxidos son los alquil poli sulfuros, compuestos de selenio, trialkil fosfitos, ditioposfatos de zinc, dialquil ditiocarbamato de zinc. Todos estos destructores de peróxidos son inhibidores que son aún más efectivos cuando rompen cadenas de oxidación

Mecanismo de la corrosión.

Se pensaba que los ácidos eran la principal causa de la corrosión hasta que Penison propuso que el mecanismo de corrosión era:



donde M es Pb o Cd, AO_2 peróxido, HA ácido orgánico.

Más tarde Ireston y otros investigadores encontraron que el oxígeno y los peróxidos participan en las reacciones de oxidación.

Por lo anteriormente visto se puede decir que los tres principales mecanismos de inhibición de la corrosión son:

1.- Neutralización ácida.- Dado a que los ácidos participan en el proceso de corrosión (reacción 15) su neutralización previene la corrosión.

2.- Uso de inhibidores de la oxidación los cuales evitan la formación de peróxidos y de ácidos.

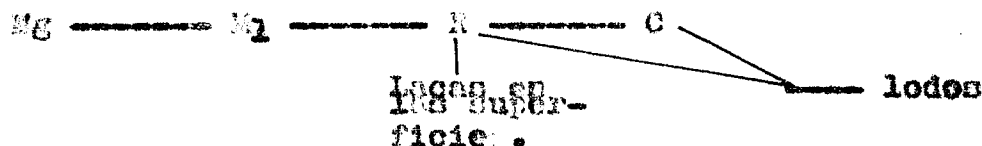
3.- Por formación de una película impermeable.- Esta película protegerá al metal del ataque del oxígeno, de ácidos y de peróxidos, este mecanismo es el más importante en la protección de la corrosión. Entre estos tipos de inhibidores se encuentran compuestos que tienen azufre y fósforo como los ditioposfatos de zinc y ditiocarbamatos de zinc.- el azufre que contienen los inhibidores es corrosivo para algunos metales pero lo anterior se remedia empleando moderadores que protegen al metal del azufre del inhibidor, entre los moderadores se encuentran dimercapto tiadiazol, mercapto benceno tipo 1. Existen otros inhibidores libres de azufre que son altamente efectivos y son compuestos de arsénico, antimonio, boratos y vanadatos.

B.- Control de depósitos de lodos.

La formación de depósitos de lodo disminuye la vida útil de la máquina.

El azufre que contienen los combustibles favorecen la formación de depósitos; ya que el azufre del combustible se transforma en SO_2 y SO_3 en la combustión y estos dan origen a la transformación de ácido sulfúrico; el cual ataca al aceite y forman compuestos que se depositan. Esto puede remediarse disminuyendo el contenido de azufre en los combustibles o usando inhibidores de la oxidación o detergentes. Cuando las temperaturas de operación son bajas se forman lodos los cuales no se pueden combatir por los anteriores métodos ya que aquí los productos de la combustión se condensan o polimerizan; además se ha encontrado que la presencia del nitrógeno atmosférico favorece grandemente la formación de depósitos.

Por estudios hechos se ha postulado que la reacción general de formación de depósitos es :



donde Mg producto monomérico gaseoso, M_1 monómeros líquidos los cuales son hidrocarburos oxigenados acompañados de óxidos de nitrógeno y de azufre, R resinoso, C sólido carbonoso.

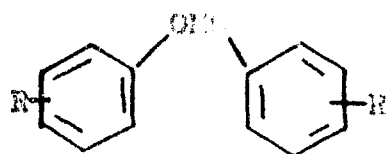
Estas reacciones pueden prevenirse con el cambio continuo de aceite, por el uso de aditivos detergentes en los aceites o por inhibidores de la oxidación como ya se había visto.

Detergentes.- Son sales de metales de compuestos orgánicos, entre los metales más usados se encuentra el Al, Ca, Na, Mg, Pb, Fe, Zn y el Mn. El naftenato de aluminio fue el primer detergente comercial. Estos detergentes se han sustituido por detergentes más efectivos como fenatos-

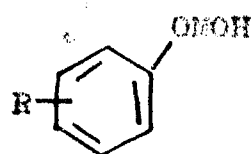
metálicos, sulfonatos de calcio y bario y sales de ácidos de fósforo.

Los fenatos son obtenidos por reacciones de sustitución de fenoles con reactivos metálicos, o con óxidos o hidróxidos dispersados en un hidrocarburo o un solvente polar tal como alcohol o glicerol, si se emplea un exceso de óxido o hidróxido de la cantidad teórica necesaria se obtiene un fenato más básico con lo cual estos fenatos poseen un gran poder de neutralización.

Las estructuras de los fenatos básicos y de los fenatos normales son los siguientes:



fenato normal.



fenato básico.

donde R es Ca o Ba, R grupo soluble en aceite.

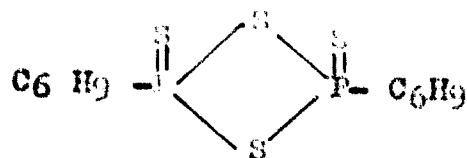
Los sulfonatos de calcio y bario se producen a partir de aceites solubles y ácido sulfónico obtenido en la refinación de aceites lubricantes y por sulfonación de alquil bencenos sintéticos. Los alquil bencenos sintéticos se obtienen por alquilación del benceno con ceras cloradas u olefinas. También pueden obtenerse sulfonatos por clorosulfonación de hidrocarburos con dióxido de azufre y cloro y por reacción de olefinas de alto peso molecular con ácido clorosulfónico.

Los sulfonatos alcalinoterreos pueden obtenerse directamente por reacciones del ácido sulfónico con el óxido metálico o hidróxido o de sulfonato de sodio con el cloruro del metal.

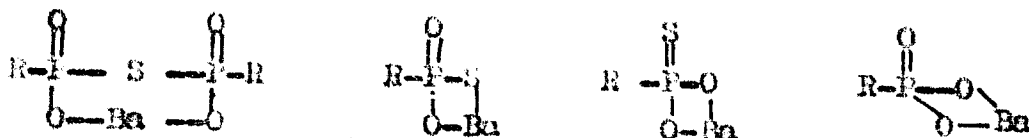
Sales de ácidos de fósforo. Fosfatos orgánicos metálicos, tri fosfatos, fosfonatos y productos de reacción de sulfuros de fósforo con hidrocarburos y olefinas son empleados como detergentes. Como en el caso de los fenatos y sulfonatos el exceso de base es conveniente. por ejemplo carbo-

nato de bario puede dispersarse en las sales y formar aditivos fuertemente básicos.

Fay y Lan Kelma establecieron que el producto de reacción del ciclohexeno con penta sulfuro de fósforo era la tio anhidrasa.



Por análisis espectrométricos se han concluido las estructuras de varios detergentes de fósforo entre ellos están:



Tiopiroposfato Tiofosfonato Tiofosfonato Fosfonato
R es grupo poliolséfínico.

C.- Modificación de las propiedades físicas de los aceites.

Detergentes reductores de cenizas.

Los detergentes poliméricos mejoran el índice de viscosidad del aceite a la vez que controlan la formación de depósitos en una máquina.

También entre los detergentes reductores de cenizas se encuentran compuestos de bajo peso molecular estos únicamente controlan la formación de lodos. Entre los aditivos de bajo peso molecular que se emplean para máquinas que operan con gasolina a baja temperatura se encuentran los poliésteres que contienen grupos aminos.

Naturaleza micelar de los aditivos detergentes.

Por investigaciones hechas, se ha comprobado que los detergentes forman en soluciones de hidrocarburos agregados moleculares llamados micelas.

Además los rayos X, microscopio electrónico y ultracentrifugación han podido determinar el tamaño y forma de estas micelas.

Mecanismo de detergencia.

Se han establecido tres mecanismos por los cuales actúan los aditivos detergentes para reducir la formación de depósitos.

1.- Reacción con los ácidos orgánicos producidos de la oxidación del aceite y particularmente de la oxidación del combustible.

2.- Neutralización del ácido sulfúrico formado por la combustión de los compuestos de azufre en el combustible.

3.- Dispersión de depósitos formados.

Se ha propuesto que los detergentes forman una capa que se adsorbe en la superficie metálica y que impide la adherencia de resinas y una acción que evita la aglomeración de las partículas insolubles, esta acción dispersante o antifloculante se ha estudiado extensamente; y se debe a que el detergente forma una capa alrededor de la partícula y como todas las partículas quedan con igual carga se rechazan; otro mecanismo que impide la aglomeración consiste en la adsorción de compuestos alquil aromáticos sobre las partículas de carbón por impedimento estérico no se aglomeran. Otra dispersión mecánica es la solubilización de los compuestos polares precursores de los depósitos. Por el microscopio electrónico se ha comprobado que juegan un papel muy importante en la dispersión de los precursores de depósitos la solubilización y la formación de una película más que la carga estabilizada. Se comprobó que los detergentes poliméricos tienen un extraordinario poder dispersor ya que estos detergentes son absorbidos en la interfase sólido hidrocarburo.

Depresores del punto de goteo.

Modifican la cristalización de las ceras de los aceites minerales y reducen la temperatura a la cual todavía son fluidas. Existen dos tipos, los obtenidos a partir del al-

PROBLEMA	SOLUCION	EFECTOS.
Corrosión	1) Neutraliza- ción ácida.	Resortes elásticos.
	2) Uso de inhibi- dores de la - oxidación.	Alquil fenoles.
	3) Formación de una película impermeable.	Ditiofosfatos de zinc.
Depósitos de lodos.	1) Uso de aditi- vos detergen- tes.	Poles de metales de compuestos -- orgánicos.
	2) Empleo de in- hibidores de la oxidación.	Amino aromáticos
Modificación de las propie- dades físicas.	1) Detergentes - poliméricos.	Copolímeros de al- quil metacrilato - y vinil pirrolidona
	2) Represores - del punto de goteo.	Esteres vinílicos.

quil naftaleno más cereas cloradas y los segundos polímeros de alto peso molecular de olefinas, esteres vinílicos y — otros más.

Por todo lo visto anteriormente se puede decir que las funciones de los aceites lubricantes son las siguientes:

1.- Evitar el desgaste causado por el contacto directo de metal con metal. Para altas cargas se emplean agentes de presión extrema, estos agentes son combinaciones de sulfuros, cloruros y fosfuros ya sea mezclados o en un mismo compuesto. También son empleados los jabones de zinc y plomo.

2.- Impedir el desgaste abrasivo, causado por partículas sólidas que maltratan la superficie. Este desgaste se controla por el uso de filtros de aceite y aire.

3.- Evitar el desgaste corrosivo causado por ataque a los metales por agua, ácidos y otros materiales corrosivos. Se controla con el uso de aditivos alcalinos.

4.- Impedir la formación de lodos que se depositan en la máquina. Se controla con el uso de aditivos detergentes.

c) ALGUNAS PROPIEDADES FÍSICAS IMPORTANTES DE LOS ACEITES LUBRICANTES.

Viscosidad.

La viscosidad es una de las más importantes propiedades de los aceites lubricantes. Se puede decir que la viscosidad es la resistencia a la movilidad o a la fluidez — que ofrece cualquier líquido o gas.

La viscosidad cinemática de un fluido es igual al coeficiente de la viscosidad dinámica entre la densidad del fluido a una temperatura dada.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

donde: ρ es la densidad (g/cm^3), η es la viscosidad dinámica en poise, ν es la viscosidad cinética en stokes.

La viscosidad cambia con la temperatura facilmente.

Peso Especifico.

Es la relación de la densidad de un producto con respecto a la densidad de un volumen igual de agua destilada a la misma temperatura.

Para los compuestos del petróleo se reporta el peso específico en grados API.

$$\text{Grados API} = \frac{141.5}{\text{Gr. Esp. a } 15.6^\circ\text{C}} - 131.5$$

Calor Especifico.

El calor específico de una sustancia es la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de dicha sustancia para incrementar su temperatura en un grado.

La ecuación de Sieder relaciona el calor específico con la temperatura y el peso específico.

$$\text{Calor específico} = \frac{1}{\sqrt{v}} (.423 + .000405t)$$

las unidades son: calor específico $\text{cal/g}^\circ\text{C}$

peso específico (v) adimensional.

La ecuación es exacta en más o menos 5% para un gran número de hidrocarburos. El valor de calor específico varía entre .43 y .53 para lubricantes minerales a temperaturas de -17.8°C a 37.8°C .

Conductividad Térmica.

La conductividad térmica para aceite minerales varía de .078 a .182 $\text{BTU/ft}^\circ\text{Fhr}$ o .00322 a .00338 en el sistema cgs.

La ecuación de Sieder relaciona la conductividad térmica

ca con el peso específico (ρ) y la temperatura (t).

$$\text{Conductividad térmica} = \frac{.0677}{9} \left[1 - .0003(t-32) \right] \frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \text{ hr}}$$

$$\delta: \frac{.00054}{9} (1 - .00054t) \times 10^{-3} \text{ en el cgs.}$$

La resistencia eléctrica, la constante dieléctrica y la tensión superficial difieren de la conductividad térmica y del calor específico en que varían grandemente con los aditivos.

La tensión superficial para aceites minerales simples a 15.5°C es de 26 a 28 dinas/cm y la caída es alrededor de 5 dinas/cm para cada 37.8°C de elevación de temperatura.

Existen en la literatura algunas curvas de tensión superficial para parafinas puras.

Punto Mínimo de Fluidos.

Es aquella mínima temperatura a la cual el aceite continúa fluyendo. Esta propiedad es de suma importancia en los aceites para motores.

Punto de Inflamación.

Es la temperatura máxima que soporta un lubricante sin incendiarse.

Referencias (4), (6), (12), (13), (14) y (15).

III.- E S P E C T R O M E T R I A D E E M I S I O N.

a) FUNDAMENTOS.

La espectrometría de emisión es una técnica analítica- mediante la cual es posible determinar cualitativamente y - cuantitativamente los elementos que una muestra puede conte- ner. En principio, el fenómeno puede explicarse mediante el modelo de Rutherford. Si se considera a un átomo como un mo- delo en miniatura del sistema solar, en donde el sol viene- a ser el núcleo que contiene las cargas positivas y los pla- netas, los electrones que poseen carga negativa, los elec- trones giran a una cierta distancia del núcleo. Las trayec- torias que llevan los electrones al girar alrededor del nú- cleo se les denomina orbitales. En la distribución de los e- lementos en la tabla periódica, los elementos estan arregla- dos de acuerdo con el número de orbitales que contienen, y- a cada grupo, se les llama generalmente períodos. Los elec- trones que se encuentran en las órbitas exteriores, fácil- mente absorben energía que puede ser adquirida por colisión con electrones en movimiento rápido, colisiones con otros - átomos excitados o por absorción de fotones de energía. Si- esta energía es suministrada a un electrón, éste se moverá de su órbita normal a una más externa. Como la tendencia de los electrones es la de permanecer en sus orbitales norma- les, el electrón tratará de volver a su órbita normal. Al- hacer esto, tendrá que desprender la energía que adquirió - al pasar a la órbita exterior. Esta energía podrá emitirse en un solo paso o en varios, y será en forma de energía lu- minosa, cuyas características de frecuencia dependen del - cambio de energía experimentado por el electrón al saltar- de un nivel de mayor a uno de menor energía. Matemáticamente

te lo anterior se expresa mediante la ecuación de E. Planck.

$$\Delta e = h \nu$$

en donde Δe es la energía de la radiación emitida.

ν es la frecuencia de la radiación.

h es la constante de Planck, y tiene el valor de 6.624×10^{-27} erg/seg.

Como la energía liberada que se relaciona con las fuerzas de atracción entre el electrón y el núcleo, cada clase de átomo tendrá por lo tanto, un número limitado de formas posibles de liberar esta energía. Si esta energía luminosa se pasa através de un medio dispersante, la dispersión de este rayo luminoso, dependerá de la frecuencia y obtendremos un espectro característico del elemento energizado. Esto puede constituir un método de identificación de elementos. El modelo del átomo de Rutherford no explica en forma satisfactoria numerosos efectos observados en los espectros atómicos, de ahí que se originaron otras teorías para explicar la distribución de los electrones en el átomo. Entre ellas se encuentran la teoría de Bohr, la cual también adolece de errores. La teoría más aceptada actualmente es la mecánica cuántica o mecánica ondulatoria desarrollada simultáneamente por W. Heisenberg y E. Schrödinger. La ecuación de onda de Schrödinger nos permite conocer las energías de los electrones y la probabilidad de que dichos electrones se encuentran en una cierta posición. Esta teoría de Schrödinger, junto con el principio de exclusión de Pauli, nos permitió conocer de una manera más satisfactoria la estructura atómica y nos explica más fácilmente los espectros atómicos.

Tipos de espectros.

Los espectros se clasifican en tres tipos.

1.- Continuos.

2.- De bandas.

3.- De líneas.

1.- Los espectros continuos son producidos por sólidos-incandescentes, este equipo de espectros no es usado en análisis espectroquímicos, ya que constituyen un problema la medición de las líneas espectrales.

2.- Los espectros de bandas se obtienen por moléculas-excitadas. Las formas moleculares, que son estables a las temperaturas del arco y de chispa producen espectros de bandas los cuales son muy poco utilizados en análisis espectros químicos, sin embargo este tipo de bandas interfiere en otros tipos de espectros. Las bandas resultantes de las moléculas de CN en las descargas de arco, formados como resultado de la combinación química del carbón de los electrodos y el nitrógeno atmosférico y que presenta dificultades a los espectrografistas porque aparecen en la región ultravioleta y violeta del espectro.

3.- Los espectros de líneas son los obtenidos por excitación de átomos o iones atómicos y son los que se utilizaron en la presente tesis. Los fenómenos que aparecen con las diferentes energías de excitación se explican en el siguiente inciso.

b) TIPOS DE EXCITACION.

Los diferentes tipos de excitación que se pueden aplicar van condicionados al grado de excitación atómica. Los grados de excitación pueden ser:

- 1.- De muy baja energía.
- 2.- Energías de medio nivel.
- 3.- De media a alta energía.
- 4.- De energía alta.

1.- De muy baja energía.- se puede considerar al estado base como primer nivel de energía. Ahora bien, si se da una energía de excitación la cual no logra cambiar a un electrón al segundo nivel de energía, únicamente esta energía será aprovechada por el átomo como energía cinética sin

sufrir cambio interno.

2.- Energía de medio nivel.- Si la energía suministrada es suficiente solo para mover un electrón al segundo nivel emitirá solo un rayo de luz de una longitud de onda al regresar a su estado base, y a esta energía se le llama POTENCIAL DE RESONANCIA DE ARCO. Este potencial de resonancia varía para cada clase de átomo. A las líneas producidas por este rayo de luz se les llama líneas persistentes por ser las más probables que se produzcan al excitar un átomo. En algunos casos hay dos niveles casi idénticos representando la excitación más probable y como resultado aparecen dos líneas de sensibilidad casi iguales en el espectro. A estas configuraciones se les llama DOBLTES, tal es el caso del cobre.

3.- Excitación de media a energía alta.- A mayor energía suministrada los electrones son movidos más lejos del estado base y pueden regresar en una serie de movimientos emitiendo diferentes longitudes de onda en diferentes etapas. También puede regresar a su estado base emitiendo la línea persistente. Cuando la energía con la que se excita a 1 electrón es tan grande que el electrón no puede volver a su estado base, se dice que el átomo se ha ionizado. A esta energía se le llama POTENCIAL DE IONIZACIÓN.

La longitud de onda de la radiación emitida por un átomo con un electrón movido a algún estado entre el potencial de arco resonante y el primer potencial de ionización se le llama LÍNEA DE ARCO.

4.- Excitación de energía alta.- Al aplicar una alta energía a un sistema de átomos, ellos resultarán con un electrón menos y emitirán un nuevo tipo de espectro que es característico para átomos ionizados. Estos átomos también tienen un estado mínimo de excitación llamado de estado ionizado y también emiten líneas persistentes. Este nivel resonante emitirá líneas a medida que se incrementan las energías, y así se podrá perder un segundo electrón. A este punto se le nombra POTENCIAL DE IONIZACIÓN. El proceso

puede continuar con todos los electrones que quedan en el átomo. El espectro del átomo entre el primero y el segundo potencial de ionización es llamado PRIMER ESPECTRO DE CHISPA y las líneas se conocen como LINEAS DE CHISPA.

Un fenómeno que aparece en la excitación atómica es la AUTOABSORCIÓN. Así como un átomo excitado puede dar energía en forma de luz, al regresar a su estado base, inversamente un átomo en el estado base, puede absorber energía en forma de luz. La intensidad de las líneas espectrales depende primordialmente de la probabilidad de que se verifique el salto o transición de energía. Una autoabsorción disminuye la intensidad de algunas líneas fuertes. Esta autoabsorción es debida a la reabsorción de energía por átomos fríos que están en la zona exterior de la fuente de energía.

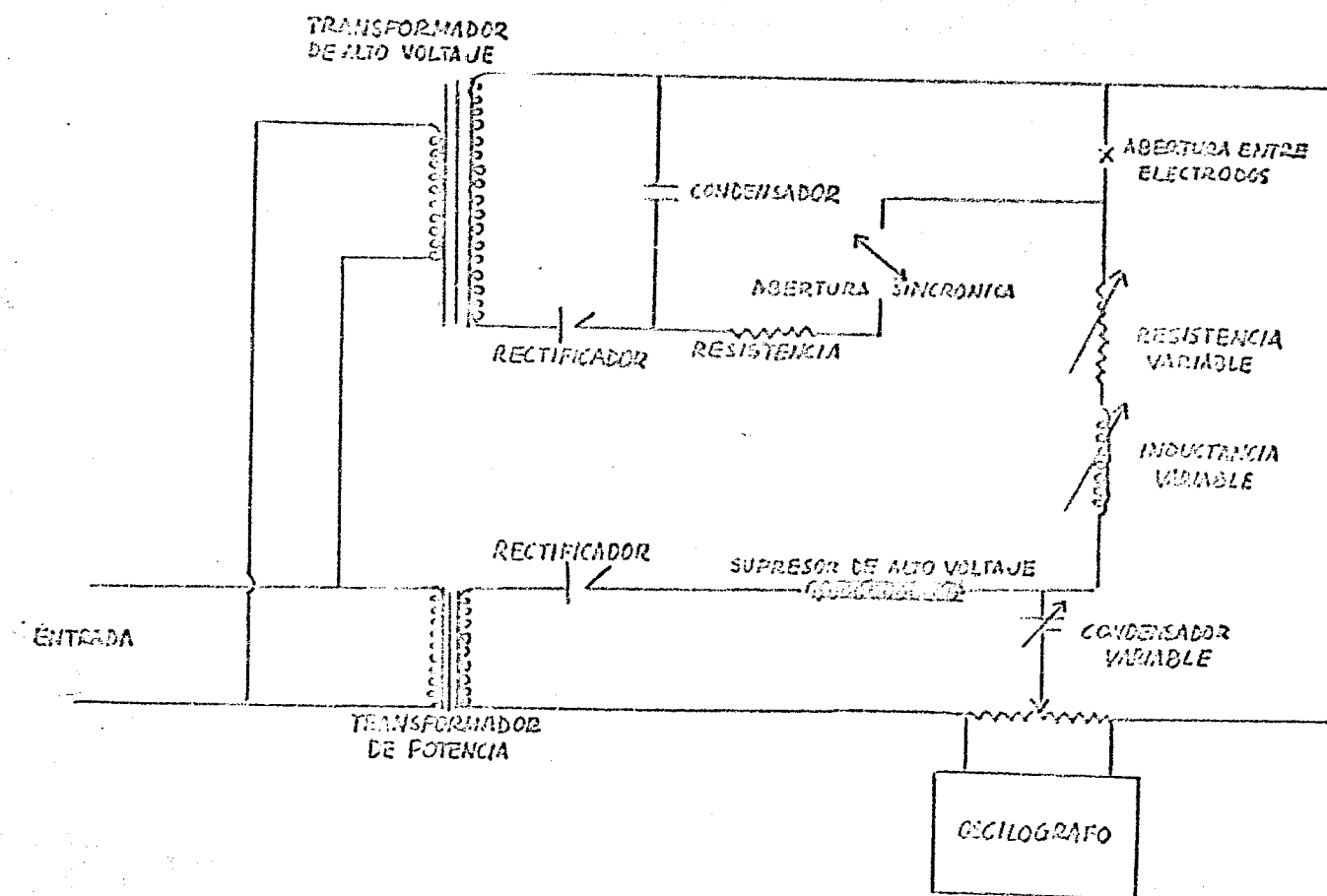
c) METODO DE EXCITACION.

Existen tres formas de excitación.

- 1.- Arco de corriente continua.
- 2.- Arco de corriente alterna o arco interrumpido.
- 3.- Chispa de alto voltaje.

1.- Arco de corriente continua.- Utiliza un voltaje de de 50 a 250 volts, es capaz de excitar a todos los metales. Las rayas producidas por los átomos neutros son señaladas por el símbolo del elemento. Los producidos por iones con una carga por I, los que se producen por los iones con dos cargas II, y así sucesivamente.

Los constituyentes más volátiles son evaporados selectivamente dando lugar a las líneas espectrales sobre la película. Cuando el arco opera con electrodos de carbón se forman moléculas de cianógeno (CN), las cuales al excitarse dan un espectro de bandas entre 4600 a 4200 Å lo cual si se quiere evitar se puede utilizar una corriente continua de helio. Este arco de corriente continua se utiliza para concentraciones muy pequeñas.



CIRCUITO DE DESCARGA DISCONTINUA

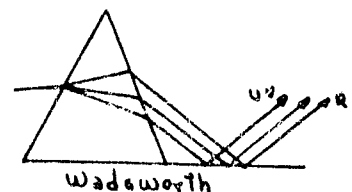
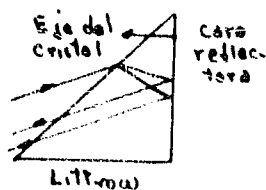
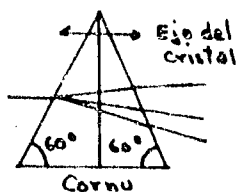
2.- En el arco de corriente alterna se emplea una diferencia de potencial de 1000 voltios o más. La extensión del arco es de 0.5 a 3 mm, se debe verificar la separación de los electrodos, el potencial y la corriente para hacer reproducible los análisis. Es una fuente muy estable. Es útil para analizar barras metálicas o soluciones.

3.- Chispa de alto voltaje.- De mayor energía de excitación y menor efecto calorífico que los de arco. La chispa se origina al conectar un transformador de 10000 a 50000 voltios. La chispa excita preferentemente a los átomos para producir espectros iónicos y es más reproducible y estable que los de arco. Se requiere poco material de ahí que se utilice para concentraciones altas y productos de bajo punto de fusión, no existen perturbaciones de bandas cianógenicas, pero si la chispa choca con una rancha del electrodo da indicaciones erróneas de la concentración de la sustancia que se va a determinar.

d) FORMAS DE DISPERSION DE LA LUZ.

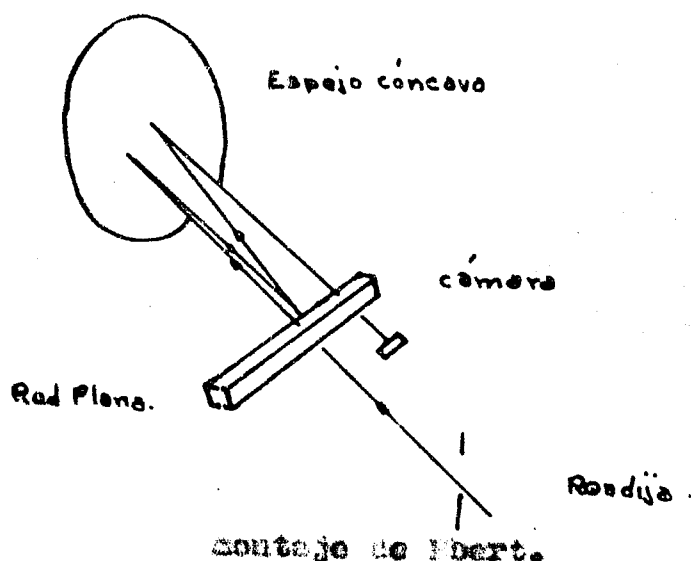
La principal diferencia entre los espectrógrafos está en el medio de dispersión que se emplea, ya sea un prisma o una red de difracción y el tipo de montaje.

Instrumentos de prisma.- Los montajes más usuales son los de Cornu, Littrow y de Wadsworth cuyos prismas se ilustran en seguida:



se utiliza cuarzo para la fabricación de los prismas generalmente. En el prisma de Cornu se utiliza un cuarzo levógiro y uno dextrógiro para evitar que se formen dos imágenes.

Instrumento de red.- Consiste en un gran número de líneas paralelas igualmente espaciadas y trazadas sobre un vidrio o superficie metálica. En la mayoría de los espectrógrafos, las superficies rayadas son cóncavas cubiertas con una capa delgada de aluminio. En el espectrógrafo utilizado en la presente tesis, fue el modelo tipo de Applied Research Laboratories Inc; la red es plana y a este forma de montaje se le conoce como montaje de Ebert.



Además del montaje de Ebert, existen otros tipos de montaje que emplean redes cóncavas y estos son: Montaje de Wadsworth, el de Eagle, el de Rowland y el de Paschen-Runge.

En los instrumentos de red la dispersión normalmente es si no cambia con la longitud de onda lo cual se traduce en una dispersión normal que es muy ventajosa.

El poder de resolución de un instrumento de red depende de la calidad de la red y del orden del espectro según la siguiente relación.

$$R = n\lambda$$

en donde R es el poder de resolución,

n es el orden del espectro.

λ es el número de líneas de la porción iluminada de la red.

En los instrumentos de prisma el índice de refracción del prisma depende de la longitud de onda según la fórmula de Hartmann:

$$n = n_0 - \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)}$$

en donde: n = índice de refracción.

λ = longitud de onda.

n_0 , λ_0 y c constantes.

La dispersión angular es la desviación que sufre un rayo luminoso al atravesar un prisma por efecto de la longitud de onda.

Para calcular la longitud de onda desconocida se puede usar las gráficas contruidas para el instrumento o bien midiendo la posición de tres rayos conocidos y la del desconocido haciendo uso de la fórmula de Hartmann.

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{c}{(d_0 - d)}$$

en donde: λ = longitudes de onda conocidas.

d = distancia medida.

λ_0 , c , y d_0 constantes.

substituyendo la λ y d se encuentran λ_0 , c y d_0 .

Poder de resolución (R) es la capacidad de un espectrógrafo para resolver dos líneas espectrales separadas por una cierta longitud de onda.

$$R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda} = t \frac{dn}{d\lambda}$$

en donde $\bar{\lambda}$ = longitud de onda media de dos líneas juntas, distinguibles una de otra.

t = espesor de la base del prisma.

n = índice de refracción del prisma.

como $\frac{dn}{d\lambda}$ es casi constante, a mayor t mayor R .

$\Delta\lambda$ = diferencia de longitud de onda entre dos líneas.

c) ESPECTROMETRÍA.

En el presente subcapítulo se estudian las formas de medir los espectros, y estos son dos:

- 1.- fotográficamente.
- 2.- fotocléctricamente.

1.- Espectrometría fotográfica.- En esta forma de detección se emplea una película en la cual se mide el ennegrecimiento que sufre ésta al ser expuesta a las radiaciones luminosas. Ahora bien, como el ennegrecimiento que sufre la película depende fundamentalmente de la cantidad de luz emitida que es proporcional a la concentración de la muestra no obstante como la intensidad de la luz también influye en el ennegrecimiento de la película, se hace necesario efectuar una calibración de esta para poder efectuar la conversión de ennegrecimiento a concentración. Se puede decir que la curva de calibración fotográfica es la relación de la intensidad de la luz incidente que llega a la película y la respuesta fotoquímica resultante de la emulsión.

Factores que influyen en la curva de calibración.- La forma de la curva depende del tipo de emulsión, del tiempo de revelado, del tipo de revelador, de la temperatura del revelador, de la concentración del revelador, y de otras variables. La curva de calibración puede ser diferente para la luz intensa de corta duración comparada con una menos intensa pero de mayor duración, aún cuando el flujo radiante total de ambas sean idénticos. La curva de calibración puede ser diferente para varias regiones del espectro. La curva de calibración puede variar para luz que incide sobre la emulsión fotográfica de una manera continua a aquella que excita a la película en forma intermitente. La curva de calibración puede ser diferente para un espectro continuo y uno discontinuo, o para líneas anchas o líneas estrechas.

En la curva de calibración fotográfica se grafica el ennegrecimiento de la película expresado en términos de densidad

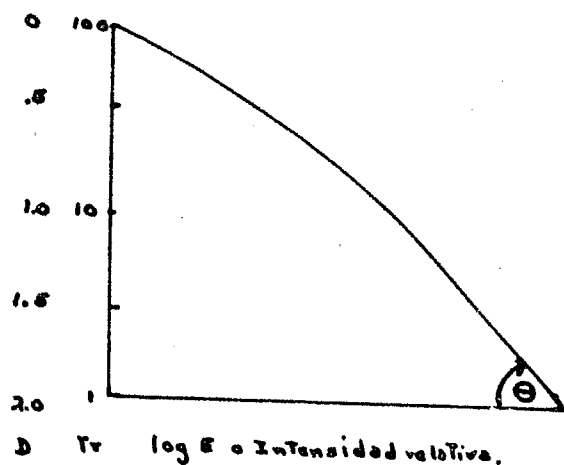
sidad, deflexión galvanométrica y transmitancia, contra el logaritmo del cociente de la intensidad del rayo luminoso - que atraviesa la porción clara de la película y la intensidad del rayo que ha pasado por la porción expuesta de la película en función del logaritmo de la exposición se define como:

$$E = I \cdot t$$

en donde I = intensidad de la fuente.

t = tiempo de incidencia de la luz sobre la película.

El caso de la transmitancia es un caso especial de la deflexión galvanométrica en la cual el circuito se ajusta para que dé una escala de 100 unidades.



$\gamma = \tan \Theta$, γ nos expresa el contraste fotográfico. -- Para altos valores de γ gran contraste y para bajos valores de γ poco contraste.

2.- Fotoeléctricamente.- Esta forma de detección se basa en que al incidir un rayo de luz sobre una cierta superficie metálica emite electrones; ahora bien si estos electrones se logran multiplicar hasta hacerlos medibles pueden constituir un método de detección de elementos tanto cualitativamente como cuantitativamente.

A los tubos empleados para lograr la multiplicación de los electrones se les conoce como multiplicadores electró-

nicos. Estos tubos consisten de una serie de electrodos cada uno con un potencial más elevado que el anterior que le precede. Estos electrodos se colocan de manera que el electrón original choca contra el primer electrodo, haga que se desprenda una emisión secundaria; estos electrones son atraídos por el siguiente electrodo y cada electrón que choca — produce más electrones y así sucesivamente van chocando — los electrones hasta obtener un número de electrones detectables. Existen dos tipos de multiplicadores, usando un campo magnético para enfocar el haz de electrones y hacerlo — que choque contra el siguiente electrodo. Utilizando electrodos de determinada forma de tal manera que los electrones son atraídos automáticamente de un electrodo a otro por las diferencias de potencial resultantes en un campo electrostático. Estos son los más empleados. Este método de medición es más exacto que el de placa fotográfica ya que aquí no es necesario el paso de calibración de la película — y además es más rápido. Pero en cambio es más costoso ya — que requiere un multiplicador para cada elemento que se quiere analizar.

En este trabajo no se utilizó debido a que se encontraba desconectada la consola con los fototubos.

Referencias consultadas (3), (7), (8), (9), (10), (11) y (17).

IV.- METODO ANALITICO.

a) SELECCION DE MUESTRA.

Toda muestra que va a ser analizada por espectrometría de emisión requiere la introducción de una referencia interna con el fin de eliminar el efecto de ciertas variables que con intrínsecas del análisis, estas variables pueden ser de dos tipos:

- 1.- Controlables o
- 2.- Incontrolables.

1.- las variables controlables son aquellas incluyendo el complejo problema de las condiciones ópticas, eléctricas y de la muestra. suponiendo que las muestras y los blancos están adecuadamente preparados y que se usan condiciones de excitación reproducibles aproximadamente de un día a otro, la simple variación del tiempo de exposición para variar las intensidades de las líneas por lo que los resultados cuantitativos que se obtengan están erróneos.

2.- Entre las variables no controlables se encuentra la humedad que se condensa en las superficies ópticas la cual tendrá un efecto absorbente o dispersante, de la radiación, la temperatura o humedad que pueden afectar las emulsiones fotográficas aun ve estas variables todavía representa un punto de controversia entre los espectrografistas: la descarga a tierra o las unidades de poder dan algunas ligeras variaciones en la potencia del circuito de descarga. Otras variables que pueden influir en las variaciones de las emulsiones en los diferentes tipos de películas, diferencias en las superficies pulidas de las muestras, repavadas para trabajos de calibración, fluctuaciones de las descargas que pueden ser diferentes para cada corrida y esto último puede deberse a variaciones en el voltaje de la línea que disminuye o aumenta entre una muestra y un blanco, o durante el curso de una

quier exposición lo que afectaría todas las intensidades.-- Otros de los factores que afectan los niveles absolutos de intensidad para una muestra y para un punto en la concentración de una descarga en una área de la muestra, como resultado del desplazamiento de la luz por la trama de entrada o la rejilla. Cambios físicos repentinos de corriente de aire en un cuarto pueden hacer que la descarga se desvíe hacia un lado o al otro corriente de un gas se usa en -- arco las variaciones de presión pueden cambiar las intensidades que se registran.

Para eliminar estos activos de error se utiliza la introducción de una referencia interna. El método consiste en hacer una relación de intensidades entre la intensidad producida por un porcentaje variable de un elemento en una muestra y la intensidad producida por un porcentaje constante de un elemento en la misma muestra. Para bien como es una relación de intensidades y estos elementos se ven sujetos a las mismas condiciones las variables se anulan.

En el presente trabajo se empleó como referencia interna el cobalto ya que es un elemento que no se encuentra presente en los incolorantes y que además no se utiliza en los aditivos.

DE PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA CALIBRACIÓN.

En la preparación de los tipos para obtener las curvas de concentración con cidas se utilizaron compuestos orgánicos y aditivos lubricantes, los cuales tienen las siguientes concentraciones:

Compuesto orgánico de 16 color	0.4%	Concentración
" " de calcio	1.0% y	nes del ad-
" " de zinc	1.0%	tivo lubricante
" " de bario	11.1%	como 1.0%
" " de plomo	14.0%	como 1.0%

Ahora bien de acuerdo con la siguiente tabla de rangos de porcentaje de concentraciones en los diversos grupos de lubricantes.

	B	P	Ca	Ba	Zn	Pb
GRUPO I	.036-.06	.03-.13	.01-.03	.14-.36	.01-.09	-
GRUPO II	-	-	1-.5	.36-.47	-	-
GRUPO III	-	.23-.35	-	-	.23-.35	-
GRUPO IV	-	-	-	-	-	1.2-2.5
GRUPO V	-	.006-.022	-	-	-	-

Se procedió a la preparación de los blancos.

Basandose en la concentración del elemento organometálico se calculó la cantidad requerida para la preparación de cinco tipos para cada grupo. Se empleó como medio de dilución aceite básico neutro.

Las concentraciones prácticas obtenidas para el GRUPO I fueron:

Tipo A					Tipo B		
	P	Ca	Ba	Zn		B	Zn
1	.13%	.04%	.39%	.038%	1	.095%	.089%
2	.107%	.032%	.327%	.032%	2	.048%	.074%
3	.082%	.027%	.25%	.024%	3	.041%	.063%
4	.056%	.018%	.17%	.016%	4	.034%	.053%
5	.033%	.01%	.11%	.01%	5	.027%	.042%

Con el tipo A se prepararon los blancos para el P, Ca, Ba y parte de los del Zn. Con el tipo B se obtuvieron los del B y el resto de los blancos de Zn.

Concentraciones para el GRUPO II.

Tipo	Ba	Ca
1	.45%	.43%
2	.402%	.397%
3	.44%	.344%
4	.378%	.302%
5	.346%	.03%

Concentraciones para el GRUPO III.

Tipo	P	Zn.
1	.401%	.374%
2	.351%	.327%
3	.301%	.314%
4	.251%	.233%
5	.200%	.186%

Concentraciones para el GRUPO IV.

Tipo	Pb
1	3.03%
2	2.515%
3	2.020%
4	1.500%
5	1.010%

Concentraciones para el GRUPO V.

Tipo	P
1	.023%
2	.020%
3	.015%
4	.010%
5	.005%

c) TECNICA.

Las líneas espectrales que se emplearon para la determinaciones fueron:

Ba	2304.24	° A
B	2496.78	° A
Zn	3345.02	° A
Ca	3624.11 y 3158.5	° A
Pb	2169.9 y 3158.5	° A
P	2149.11, 2534, 2535.3 y 2533.1	° A
Co	3409.18	° A

Ya preparados los tipos de acuerdo con el inciso (b);- se procedió a pesar nueve gramos del primer tipo del Grupo-I y añadirle un gramo de la referencia interna (esta referencia se preparó pesando cuatro gramos del compuesto organometálico y completando a 4.00 gramos con aceite cristal). Después se calentó la muestra en una estufa alrededor de 70°C- por unos diez minutos con el objeto de poder mezclar y tener una muestra perfectamente homogénea.

Se tomaron tres porciones de la anterior solución y se colocaron en unas revellitas de porcelana y se procedió a - el análisis.

Las condiciones de excitación fueron:

Resistencia 25 ohms.

Capacitancia 30 microfaradios.

Inductancia 360 microhenrios.

183 volts.

1-2 amperes.

Hartman en posición 4

Filtro vertical 1

Filtro de etapas metidos.

Tiempo de exposición 60 seg.

Corriente de Nitrógeno.

Electrodos de grafito

El análisis fué por triplicado.

Revelado.

Una vez terminadas las exposiciones se sacó la película y se procedió a su revelado en un cuarto oscuro.

La solución reveladora empleada fué Eastman Fórmula -- D-19 (alto contraste).

Como detenedor de la acción del revelador el Detenedor SB-1a (ácido acético al 15%).

El fijador usado fué Eastman Kodak F-5

Los tiempos: en el revelador tres minutos, 25 segundos en el ácido y dos minutos en el fijador.

La temperatura fué controlada termostáticamente a 20°C , con un ligero vaivén durante los tres procesos de revelado.

Después de lo anterior se lavó la película con agua fría durante cinco minutos y se coloca en un secador de películas; terminado lo anterior se procedió a su lectura -- en el densitómetro.

Para la lectura se utilizó una película que tenía señaladas las líneas analíticas deseadas para la determinación de los elementos. Se colocaron las dos películas perfectamente con lo cual fácilmente se localizaron las líneas por leer, se tomaron los porcentos de transmitancia tanto para los elementos como para la referencia. Cada lectura constará de cuatro porcentos diferentes; ya que cada línea tiene diversos grados de ennegrecimiento.

Efectuado lo anterior se colocó la lectura del cobalto en el cilindro de porciento de transmitancia, con el cursor se hace coincidir con la recta de calibración de la película, luego se ajustó la regla de concentraciones a uno, efectuado lo anterior se colocó el porciento de transmitancia del compuesto por analizar y moviendo el cursor se hace que coincida con la curva de calibración. De ésta forma se obtiene en la escala de concentraciones el valor de la relación de I/I_0 .

Esto que se transcribió se realizó para cada blanco del Grupo 1 y en forma similar para los siguientes grupos.

Con los valores obtenidos de I/I_0 para cada elemento se contruyeron las gráficas de trabajo; en las abscisas se colocaron las concentraciones y en las ordenadas los valores de I/I_0 .

Calibración de la Película.

Se corrió sobre la película un espectro de una barra de fierro y un electrodo de grafito a diferentes tiempos de exposición 10, 15 y 20 seg; las demás condiciones de excitación fueron las mismas que las que se utilizaron --

para correr los blancos. Corridos los espectros se tomaron las intensidades intermedias de las líneas y se transformaron a funciones Seidel de acuerdo con el método NETH (H16) en donde β es para línea más intensa y γ para la menos intensa. Ahora bien:

$$T = \log \left(\frac{1}{1 - T} \right), \quad T \text{ es transmitancia relativa.}$$

Estas funciones Seidel tienen por objeto relacionar todos los valores de transmitancia de varias líneas para obtener una sola línea recta.

Transformadas las transmitancias a funciones Seidel se graficaron los valores $\Delta\beta$ contra $\Delta\gamma$ y se obtuvo la curva previa de calibración. Sobre la gráfica obtenida se tomó un punto de $\Delta\beta$ y se observó a que $\Delta\gamma$ correspondía y este valor de $\Delta\gamma$ obtenido se colocó sobre el $\Delta\beta$ y se vio a que $\Delta\gamma$ correspondía y así sucesivamente hasta obtener cuatro valores de $\Delta\beta$. Estos valores $\Delta\beta$ se transforman a porcentajes de transmitancia en las tablas de funciones Seidel. Con los valores obtenidos se calcula el factor de corrección H .

$$H = \frac{\log \frac{\beta \gamma}{\alpha \delta}}{\log \frac{(100 - \beta)(100 - \gamma)}{(100 - \alpha)(100 - \delta)}}$$

en donde: α es el valor más bajo de transmitancia o sea el de mayor concentración que se considera como 10% de concentración.

β el valor que corresponde al 50% de concentración.

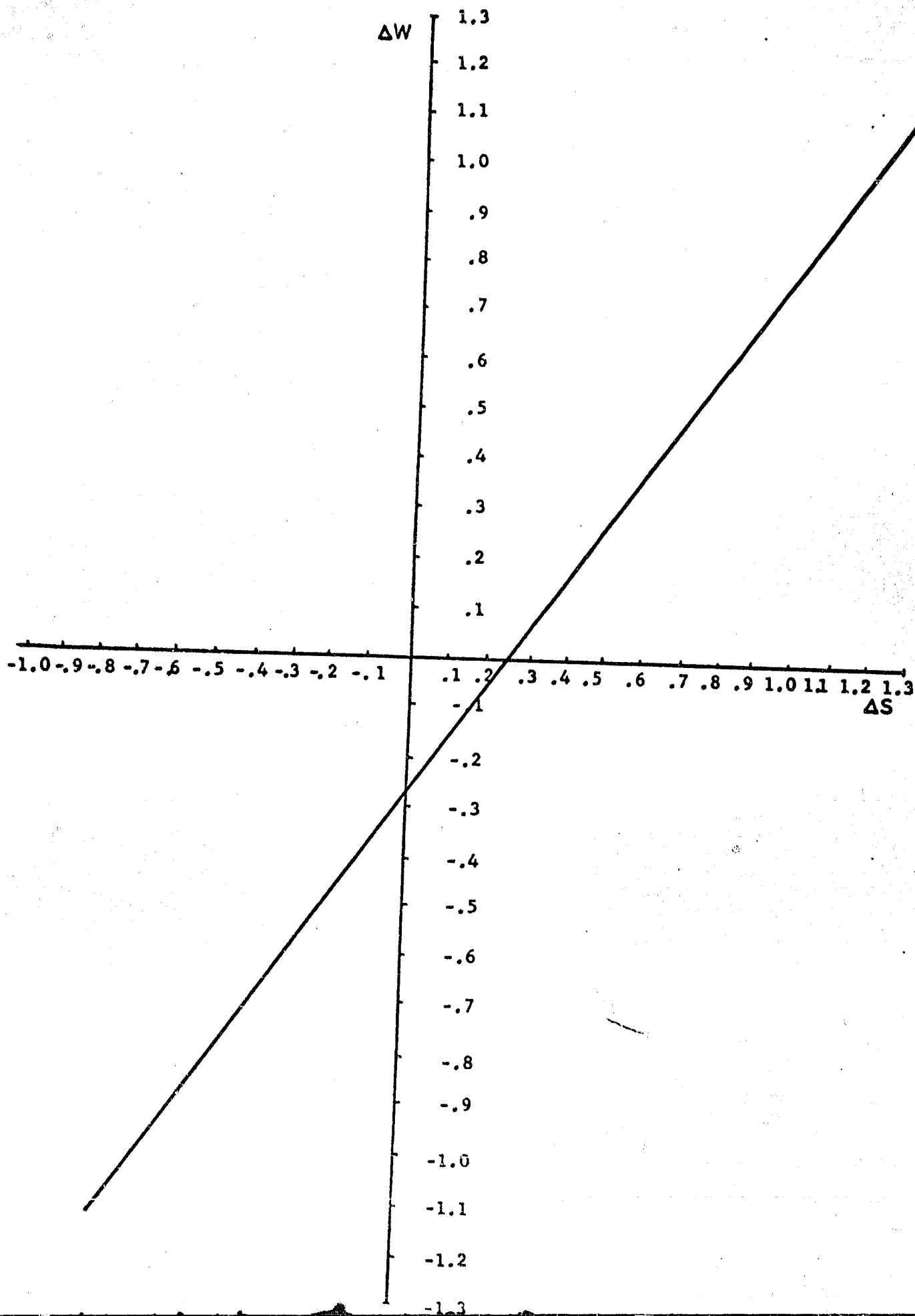
γ equivale al 10% de concentración.

δ corresponde al 11.5% de concentración.

Una vez calculado el valor de H se colocó sobre el tambor de porcentaje de transmitancia. Luego el valor de transmitancia y el cursor se llevó a el valor de uno sobre la

regla de concentraciones señalándose ese punto se procedió a colocar el valor siguiente de transmitancia y con el cursor llevar al .5 en la regla de concentraciones, anotado - el punto se señalo el tercer valor de transmitancia en el - tambor y se colocó con el cursor el .45 en la regla de con- centraciones, el cuarto valor también se colocó en el tam- bor de transmitancia y se señalo el punto en .12 de la re- gla de concentraciones; finalmente se trazó la recta con - los cuatro puntos obtenidos. Esta recta es la recta de ca- libración de la película.

Referencias (1) y (8).



$\frac{I}{I_0}$

GRUPO I

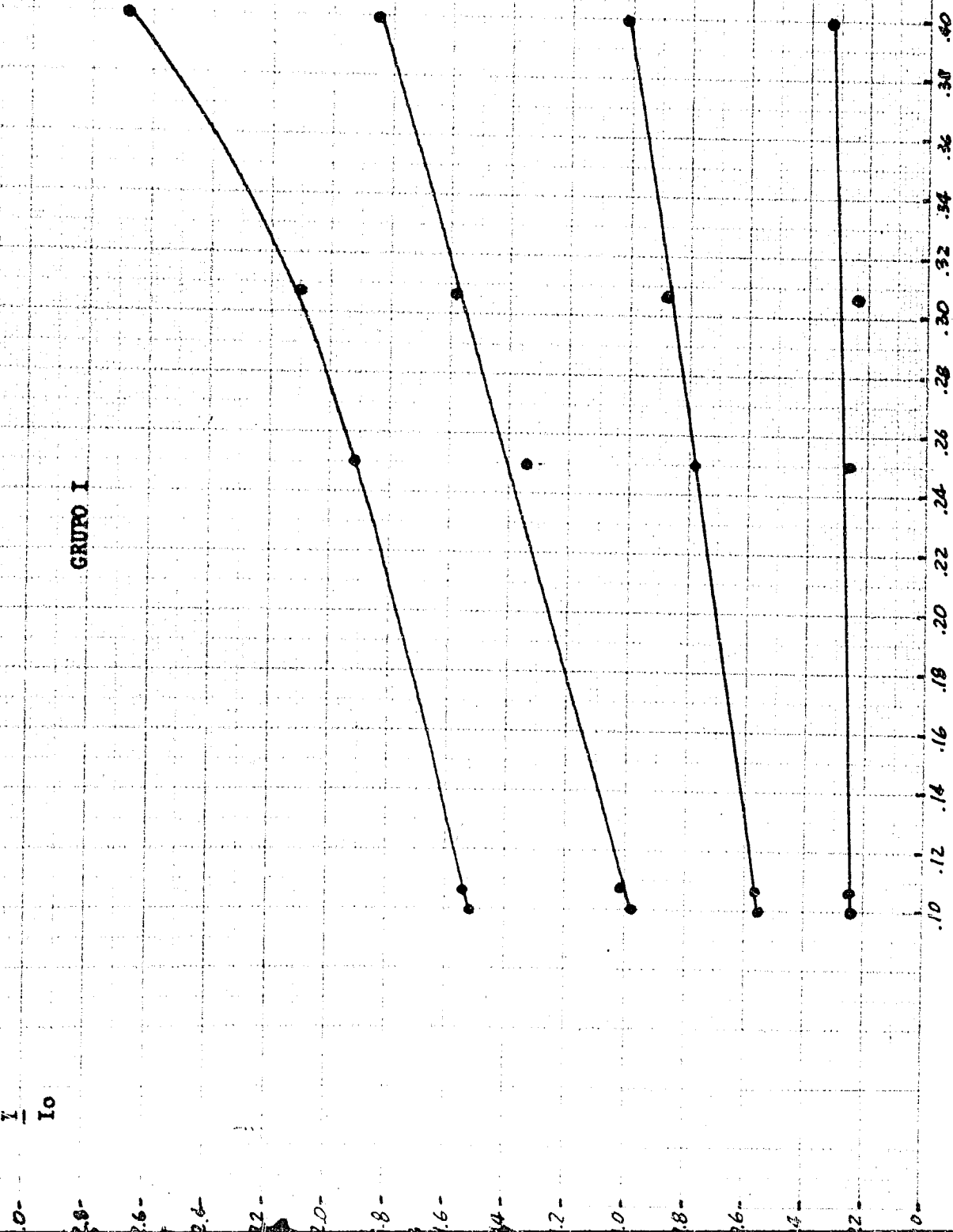
(1)

(2)

(3)

(4)

% de Ba.



$\frac{I}{I_0}$

GRUPO I

(1)

(2)

(3)

(4)

% de Ca.

3.6-
3.4-
3.2-
3.0-
2.8-
2.6-
2.4-
2.2-
2.0-
1.8-
1.6-
1.4-
1.2-
1.0-
0.8-
0.6-
0.4-
0.2-
0.0-

.010 .012 .014 .016 .018 .020 .022 .024 .026 .028 .030 .032 .034 .036 .038 .040

$\frac{I}{I_0}$

GRUPO I

(1)

(2)

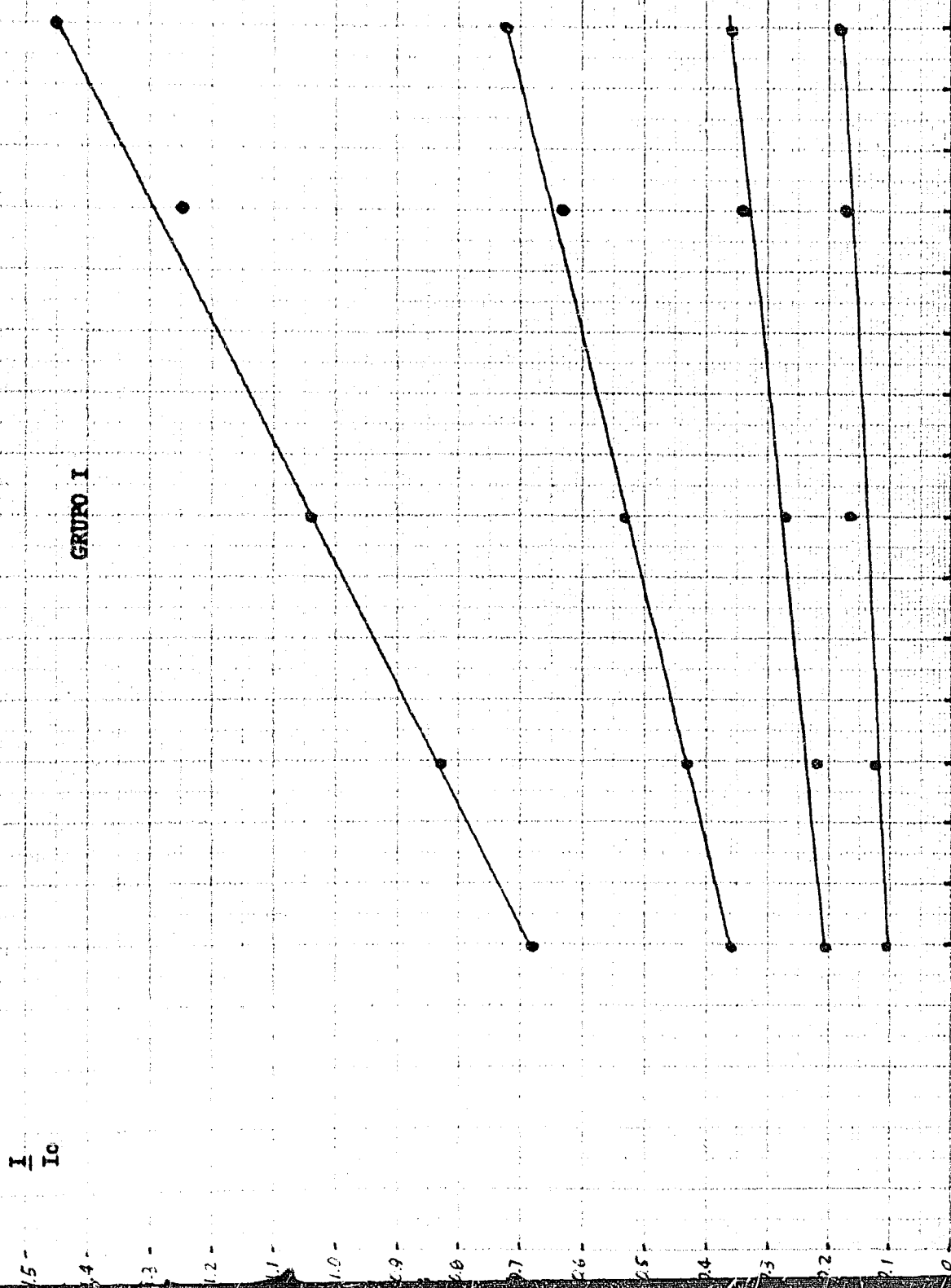
(3)

(4)

% de Zn.

1.5 -
1.4 -
1.3 -
1.2 -
1.1 -
1.0 -
0.9 -
0.8 -
0.7 -
0.6 -
0.5 -
0.4 -
0.3 -
0.2 -
0.1 -
0

.010 .012 .014 .016 .018 .020 .022 .024 .026 .028 .030 .032 .034 .036 .038 .040



$\frac{I}{I_0}$

GRUPO I

(1)

(2)

(3)

(4)

% de Zn.

0.00 0.20 0.40 0.60 0.80 1.00 1.20 1.40 1.60 1.80 2.00 2.20 2.40 2.60 2.80 3.00 3.20 3.40 3.60 3.80 4.00 4.20 4.40 4.60 4.80 5.00 5.20 5.40 5.60 5.80 6.00 6.20 6.40 6.60 6.80 7.00 7.20 7.40 7.60 7.80 8.00 8.20 8.40 8.60 8.80 9.00 9.20 9.40 9.60 9.80 10.00

$\frac{I}{I_0}$

GRUPO I

(1)

(2)

(3)

(4)

720 700 680 660 640 620 600 580 560 540 520 500 480 460 440 420 400 380 360 340 320 300 280 260 240 220 200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0

% de B.

$\frac{I}{I_0}$

GRUPO II

(1)

(2)

(3)

(4)

% de Ba.

.34 .35 .36 .37 .38 .39 .40 .41 .42 .43 .44 .45 .46 .47 .48 .49 .50

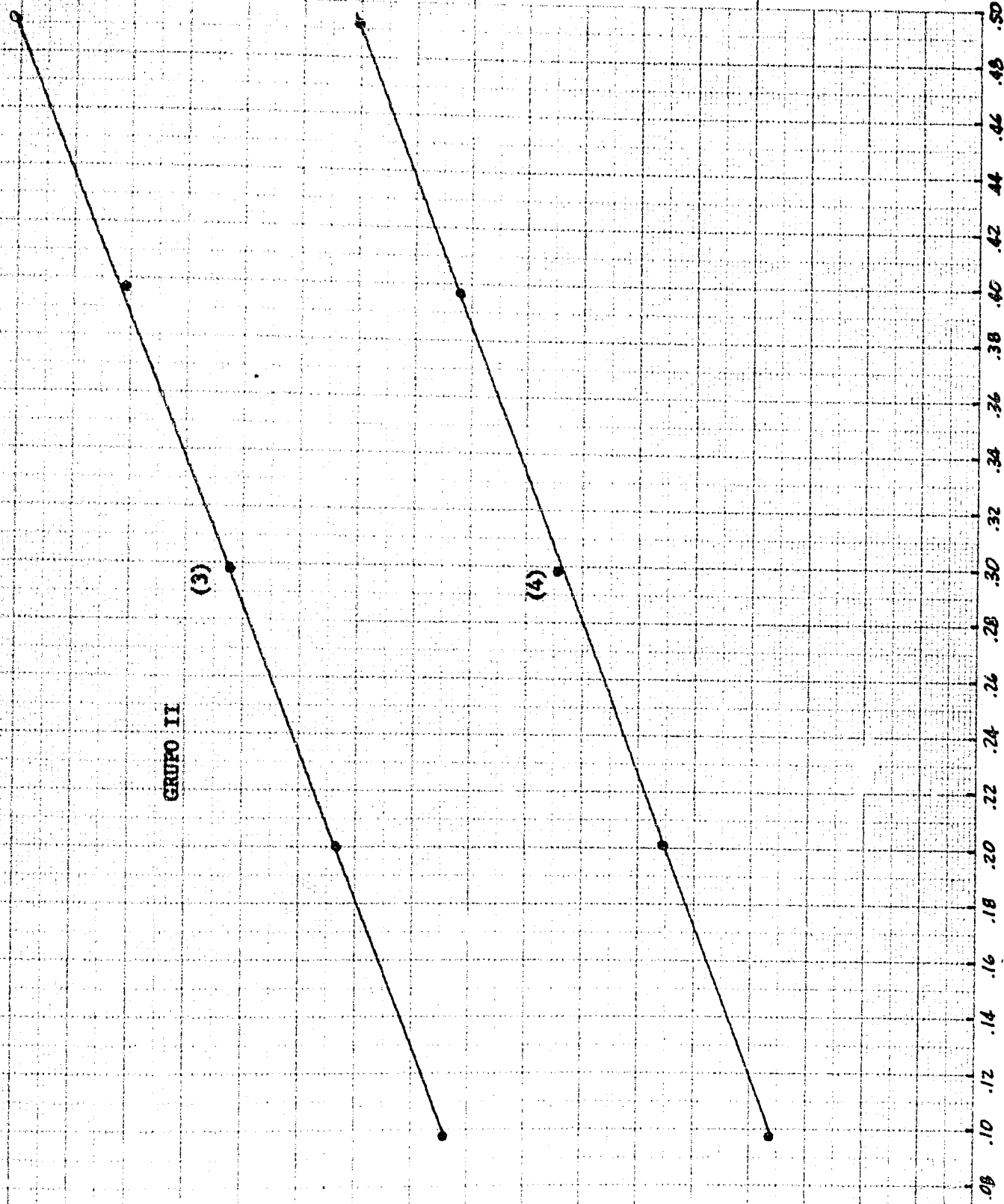
$\frac{I}{I_0}$

GRUPO II

(3)

(4)

% de Ca.



I
Io

GRUPO III

(1)

(2)

(3)

% de P.

5-

4-

3-

2-

1-

0.0

VI.- CONCLUSIONES.

Este trabajo fué hecho porque se estaba seguro de que se podían obtener ciertas ventajas que a continuación se explican.

1° El método espectrométrico de emisión es un método con el cual se puede efectuar un análisis a una velocidad mucho mayor que con el método de vía húmeda, pues se logra una rapidez de manejo de muestra hasta diez veces mayor — que el método tradicional.

2° El ahorro de tiempo significa un ahorro de trabajo; por lo que para cualquier empresa que posea un espectrometro de emisión su uso en análisis rutinarios será de gran ayuda tanto económica como de proceso.

3° Debido a la rapidez y sencillez de los análisis, se ahorrará la inversión debida al empleo de personal de laboratorio; ya que con esta ventaja es posible la reducción del número de personal.

4° Se puede discutir aquí que la inversión inicial por compra de equipo es muy grande pero se puede lograr una pronta amortización de acuerdo con las ventajas anteriores. También se puede notar, según el método empleado en este trabajo, que el uso de reactivos, también se reduce en una proporción considerable.

5° Por lo que concierne al método, a la muestra no hay que hacerle una preparación previa, no requiere más que agregarle un elemento de referencia interna, siendo este método comparativamente más simple y de menos trabajo que el de vía húmeda.

En el método aquí seguido, las condiciones aplicadas para determinar los elementos contenidos en los aceites — lubricantes fueron las más adecuadas, pero el fósforo a estas condiciones resultó muy volátil, por lo que, en caso —

de querer hacer su determinación, hay que efectuar un análisis a diferentes condiciones y únicamente para su cuantificación.

Actualmente, además de los métodos de vía húmeda y de emisión existen otros que también presentan muchas ventajas y estos son el de absorción atómica y activación con neutrones.

El principio de la absorción atómica es el mismo solamente que en vez de usar arco eléctrico, la excitación se hace por medio de flamastría. Dependiendo del tipo de aparato es posible determinar la mayor parte de los elementos pero tampoco es adecuado para el fósforo. Se puede decir que los aparatos más adecuados para la determinación del fósforo son el fotómetro de flama y el activador con neutrones.

El método desarrollado en este trabajo es un método bastante conveniente en trabajos de investigación desde el punto de vista cualitativo; si se desean hacer análisis cuantitativos es muy laborioso por tenerse que hacer curvas de calibración, las cuales se obtienen a partir de un gran número de determinaciones.

Referencias (2), (5) y (16).

VII.- BIBLIOGRAFIA.

- (1) ASTM "Methods for Emission Spectrochemical Analysis" 26-27, Committee E-2 on Emission Spectroscopy American Society for Testing Materials, Philadelphia 1960.
- (2) Barros H.G. y Smith H.W., "Atomic Absorption in the Petroleum Industry" Panel N°15 (8), 7° Congreso Mundial del Petróleo, 1967 México.
- (3) Barros H.G., "Química Física" 58-59, Editorial Reverte S.A. México 1964.
- (4) Cameron A., "Principles of Lubrication", 501-519, Longmans Green & Co. Ltd, Gran Bretaña 1965.
- (5) Gray F.H., "Fast neutron activation analysis using accelerator produced Neutrons" Panel N°15 (4), 7° Congreso Mundial del Petróleo, 1967 México.
- (6) Gunderson A.C y Weenick R., "Synthetic Lubricants", Ed by Reigh C, Gunderson, New York 1962.
- (7) Halliday D. y Resnick R., "Physics" Part II 1031-1042, Toppan Company Ltd, Tokio Japón 1962.
- (8) Harvey G.E., "Spectrochemical Procedures", Applied Research Laboratories Glendale, Calif, 1950.
- (9) Kaiser H., "Spectrochemical Emission and Absorption Analysis (including some remarks on mass spectroscopic analysis of solids)", Panel N°15 (1)

7º Congreso Mundial del Petróleo, 1967 México.

- (10) Kröplin F., "Nouveau Spectrographe réseau plan", 42, 448-453, R.O.S., Chino anal. (1960).
- (11) Meggers R.F., "Emission Spectroscopy", Anal. Chem. 22 18-23, (1950).
- (12) Roberto R. y Owens R., "A chemical approach to lubrication, Science Journal 2 68-73 (1966)
- (13) Sears F., "Fundamentos de Física", 80-92, Editorial Aguilar Madrid 1957.
- (14) Sears. F. y Zemansky M., "Física General", Editorial Aguilar Madrid 1957.
- (15) Stewart R.F. y Stuart R., "Lubricating Oil Additives" Vol VII Capítulo 1, "Advances in Petroleum Chemistry and Refining, New York 1963
- (16) Vahl R.H y Kramer R., "Neutron-Activation Analysis" Scientific American 15 No. 4, 66-72, 75-82 (1967)
- (17) Willard H.H., "Métodos instrumentales de análisis", 13-43, Editorial Continental S.A. México D.F 1965.