



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA**

**Análisis  
de Aceros  
por Absorción  
Atómica**

**Tesis que presenta**

**Enrique Eduardo Elías López**

**para obtener el título de químico.**

**23**

**91**

**1**

**1973**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ANÁLISIS DE ACEROS POR ABSORCIÓN ATÓMICA

TESIS QUE PRESENTA ENRIQUE EDUARDO ELÍAS LOPEZ  
PARA OBTENER EL TÍTULO DE QUÍMICO.

1 9 7 3



PRESIDENTE Guillermo Hernández Angeles

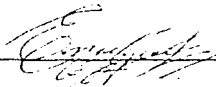
VOCAL Alberto Obregón Pérez

SECRETARIO Irma Aguilera Ortíz

Jurado asignado originalmente Según el Tema  
1er. SUPLENTE José A. Noguez Amaya  
2do. SUPLENTE Carlos Romo Medrano

Sitio donde se desarrolló el tema: División de Estudios Superiores.  
Facultad de Química, C.U.

Nombre completo y firma del sustentante: ENRIQUE EDUARDO ELIAS LOPEZ.

Nombre completo y firma del asesor del tema: 

Nombre completo y firma del supervisor técnico: \_\_\_\_\_

A mis padres y hermanos  
con cariño

•

A María Eugenia  
con cariño

A mis maestros  
con respeto y admiración

•

## CAPITULO I

### A) INTRODUCCION

#### ANALISIS DE ACEROS POR ABSORCION ATOMICA

Pocos métodos son tan adecuados para análisis metalúrgicos como las técnicas de absorción atómica. En efecto, en esta clase de análisis son de la mayor importancia la determinación de elementos en bajas concentraciones, ya sea elementos de aleación, ya impurezas en presencia de un porcentaje muy elevado de los elementos base de las aleaciones. Esto provoca en análisis por métodos químicos, una necesidad de separaciones sumamente tardadas y de interferencias que restan exactitud a las determinaciones. Es cierto que los métodos espectrográficos de emisión son, en muchos casos ideales, pero el precio del equipo lo hace prohibitivo para industrias medianas y pequeñas.

Un compromiso que resolvió parte de los problemas anteriores, fué el método propuesto por Walsh en 1955 y que desde entonces tomó el nombre de espectrofotometría de absorción atómica. En estos métodos la muestra simplemente se pesa, se disuelve y atomiza con la o las lámparas adecuadas, obteniendo una respuesta casi inmediata y sin el uso de reactivos costosos. En la industria metalúrgica aumenta



incesantemente el uso y empleo de métodos instrumentales, especialmente para su control rutinario, ya que la demanda de resultados en breves lapsos es imperativa.

El costo del equipo es aproximadamente 10 veces menor que los espectrógrafos ópticos de lectura directa o el equipo automático de fluorescencia de rayos X, y es posible lograr, debido a las pocas interferencias una precisión muy adecuada.

#### B) OBJETIVOS

La indispensable calibración previa de los aparatos, debe hacerse con sumo cuidado para evitar errores continuos y para tenerlos listos para su uso inmediato, por lo que se pensó en calibrar el equipo existente en la División de Estudios superiores de la Facultad de Química para el análisis de elementos de aleación en aceros, contribuyendo a impulsar la Química Analítica Inorgánica que se desarrolla en la División, así como facilitar a los metalurgistas interesados, el control y análisis de algunas de sus diversas aleaciones.

#### C) FUNDAMENTO DEL METODO

La base del método es la medición de la luz absorbida en la longitud

de onda de una línea de resonancia por los átomos sin excitar del elemento. Por lo tanto, los elementos no excitados por sí mismos para emisión por flama, pueden no obstante determinarse por absorción siempre y cuando el estado atómico sea capaz de existir. A la temperatura de una flama normal de aire-acetileno (o similar), sólo una fracción muy pequeña de todos los átomos se excita para emisión por flama; el 99% permanece sin excitar.

Por lo tanto, la absorción debida a una transición del estado electrónico basal, a un nivel de energía más alto, es virtualmente una medida absoluta del número de átomos en la flama, y, por consiguiente de la concentración del elemento en una muestra.

La flama puede considerarse como si fuera una pila de gas absorbente, como en la espectrofotometría. El número de átomos capaces de absorber cualquier luz transmitida de una longitud de onda apropiada, es proporcional al producto de la concentración de estos átomos en la flama y la longitud del trayecto de la luz a través de la flama.

Una ventaja importante del método de absorción, descansa en el hecho de que éste consiste en la medición de la proporción de dos intensidades: la intensidad de la fuente de la línea monocromática en presencia de y en ausencia de átomos absorbentes. Las proporciones son más

fáciles de medir con exactitud las intensidades de emisión en unidades absolutas.

#### D) INTERFERENCIAS

La fotometría de absorción de flama, está libre de algunas interferencias sufridas por los métodos de emisión. Hasta donde los efectos observados en la emisión, son debidos a las variaciones en la distribución de los átomos sobre los diversos estados de excitación, no tendrán su opositor en la absorción que es debida a la transición del estado natural, la absorción no será estrictamente dependiente de la temperatura de la flama, excepto para asegurar la reducción al estado atómico y siempre que el número de átomos ionizados sea pequeño. Sin embargo, algunos elementos tienden a formar compuestos refractarios en la flama, para que así estén presentes moléculas más bien que átomos. La estabilidad de los óxidos es el factor principal que restringe la detección de todos los elementos que tienen líneas de resonancia accesibles. La disociación será más completa en flamas de oxígeno-acetileno.

La interferencia de condensado-fase afecta igualmente a cada método. El uso de agentes de liberación o protectores por quelación influye en la absorción como en la emisión, con la ventaja de que la absorción no

será perturbada con el espectro del agente de liberación.

La interferencia espectral está disminuida en los métodos de absorción porque el ancho de la banda del monocromador es esencialmente el ancho de la línea de emisión de la fuente, a saber 0.001  $\mu$ . Así, las líneas muy cercanas tales como la de Mg 2852.1 y la del Na 2852.8 no presentan problemas en el trabajo de absorción.

Pueden resultar interferencias físicas procedentes del efecto de las características del soluto o del solvente en la eficiencia o velocidad de transporte del analito dentro de la flama. Generalmente los solventes orgánicos mejoran el grado de absorción - la eficiencia de la atomización se mejora y se controlan la viscosidad y densidad del solvente -. El mejoramiento en la señal es aproximadamente tres veces mayor.

## C A P I T U L O II

### GENERALIDADES SOBRE ABSORCION ATOMICA

La teoría de la espectrofotometría de absorción atómica ha sido presentada claramente por Walsh (1961) y Elwell y Gidley (1962).

#### a) RELACION ENTRE LA ABSORCION ATOMICA A CONCENTRACION ATOMICA

La descripción está restringida a las relaciones físicas más fundamentales y a las líneas de absorción atómica que no tienen estructura hiperfina que son discutidas más ampliamente por Mitchell y Zemanky (1934) y Rosseland (1936). Asumiendo un haz paralelo de energía radiante  $I_{ov}$  a frecuencia  $\nu$  que pasa a través de vapor atómico de  $L$  (cm) de grueso. Si  $I_v$  es la intensidad del haz transmitido, el coeficiente de absorción,  $K$  a frecuencia  $\nu$  es definida por:

$$I_v = I_{ov} e^{-KvL} \quad (a)$$

La dependencia de  $K_v$  en  $\nu$  es determinada por el nivel de transición del electrón durante la absorción y en tales condiciones como son la temperatura, presión y campos eléctricos que afectan los átomos. Estos efectos se discuten a continuación. La relación entre la concentra-

ción y el coeficiente de absorción integrado está dado por:

$$\int K_v dv = \frac{\pi e^2}{mc} N_v f \quad (b)$$

$f$  = Potencia del oscilador (número promedio de electrones por átomo que pueden ser excitados por la radiación incidente).

$N_v$  = Número de átomos por c. c. los cuales son capaces de absorber en el rango de frecuencia  $\nu$  a  $\nu + d\nu$ .

$c$  = Velocidad de la luz =  $3 \times 10^{10}$  cm/seg.

$m$  = Masa electrónica =  $9.1 \times 10^{-31}$  Kg =  $9.1 \times 10^{-28}$  g

$e$  = Carga del electrón =  $4.80 \times 10^{-10}$  ues.

Considerando una transición de un estado  $i$  con energía de excitación  $E_i$ . El número de átomos por c. c. El cual es capaz de absorber ( $N_v$ ) está referido al número de total de átomos por c. c. ( $N$ ) por:

$$N_v = N \frac{P_i e^{-E_i/KT}}{\sum P_j e^{-E_j/KT}}$$

$P_i$  y  $P_j$  = Pesos estadísticos de los estados de la energía inicial y los otros estados de energía. (Por ejemplo: grados de degeneración de los estados de energía).

$K$  = Constante de Boltzmann.

$T$  = Temperatura en grados Kelvin y la sumatoria se hace sobre todos los estados de energía.

Walsh (1955) ha mostrado que la fracción del total de átomos aprovechables, la cual puede existir en el estado excitado, se vuelve apreciable, sólo para átomos con bajos potenciales de ionización y a altas temperaturas.

La gran mayoría de los elementos tienen sus líneas de resonancia más fuertes a longitudes de onda inferior a 6000 Amstrongs, las medidas de absorción atómica usualmente se hacen a temperatura de flama debajo de 3000° C, el número de átomos en el estado basal, generalmente se toma como igual al número de átomos  $N_v = N$ . Las líneas de resonancia son aquellas líneas absorbidas por átomos en el estado basal. Puesto que la gran mayoría de los átomos están en el estado basal, un incremento inherente a la sensibilidad se aumenta, si la absorción de la línea de resonancia se mide. Bajo estas condiciones,  $N_v$  en la ecuación (b) puede ser reemplazada por  $N$ . Esto guía a una relación lineal simple entre la concentración y el coeficiente de absorción integrado. Por consiguiente, la medida del coeficiente de absorción integrado no puede cumplirse satisfactoriamente por las dificultades asociadas con la medición de las variaciones en las características espectrales atómicas.

Por consiguiente, el procedimiento usual, es medir el pico de absorción, más que la absorción integrada.

b) VARIACIONES EN FORMAS Y ANCHO DE LAS LINEAS ESPECTRALES ATOMICAS

Ancho natural.

Para las líneas de resonancia, el ancho natural es del orden de  $10^{-4}$  Å.

Para condiciones experimentales en el análisis de absorción atómica normal, el ancho es despreciable cuando es comparado a las variaciones resultantes de otras causas y no necesitan ser consideradas posteriormente.

- c) Ancho Doppler. Considerando una línea de longitud de onda  $\lambda$ , el ancho Doppler,  $D\lambda$  el ensanchamiento de la línea resultante de los átomos que tienen diferentes componentes de velocidad a través de la línea de observación está dado por:

$$D\lambda = 1.67 \frac{\lambda}{c} \left( \frac{2RT}{M} \right)^{1/2} \quad (d)$$

M = Peso atómico

T = Temperatura absoluta en grados Kelvin

R = Constante universal de los gases

c = Velocidad de la luz

$D\lambda = f(T^{1/2})$ , fluctuaciones menores en la temperatura de la flama no son un problema de espectrofotometría de absorción atómica.



Valores de  $D_{\lambda}$  a varias temperaturas

Elementos	$\lambda$ (Å)	M	$D_{\lambda}$		
			1,000° K (Å)	2,000° K (Å)	3,000° K (Å)
Na	5,890	22.3	0.028	0.039	0.048
Cu	3,247	63.6	0.0092	0.0113	0.016
Zn	2,139	65.4	0.0060	0.0085	0.010

d) ENSANCHAMIENTO DE PRESION DEBIDA A GASES EXTRAÑOS

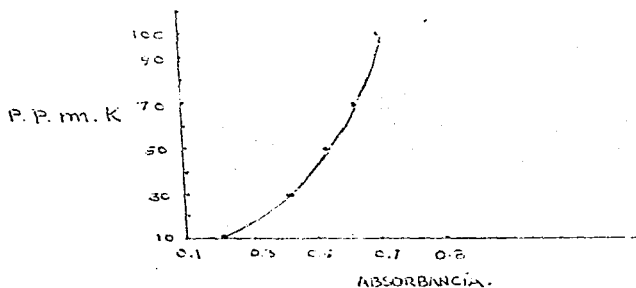
La perturbación de la absorción o emisión de átomos por los átomos de la flama del gas causan ensanchamiento en las líneas espectrales atómicas. Con un incremento en el contenido de gas de la flama, el pico de la línea cambia a longitudes de onda mayores.

Como primera aproximación, la magnitud de estos efectos es linealmente proporcional a la presión del gas y varía para los diferentes elementos, diferentes gases y diferentes líneas atómicas; ha sido hasta ahora imposible calcular exactamente la magnitud del efecto en cualquier caso específico (Walsh 1961). Una regla de trabajo es que para las líneas de resonancia más fuertes, el ensanchamiento causado por una atmósfera de un gas particular está en el rango de 0.01 - 0.1 Å a temperaturas de

1, 500 - 3, 000° K, el ensanchamiento de presión es del mismo orden de magnitud que el ensanchamiento Doppler. Durante un análisis normal, la anchura de presión será un factor constante causando un decrecimiento proporcional de absorción. Esto es, la relación lineal entre la concentración y la absorción puede ser mantenida pero la sensibilidad analítica se reduce.

e) ENSANCHAMIENTO DE RESONANCIA

Es un tipo especial de ensanchamiento de presión resultante de la perturbación de átomos emisores o absorbentes causado por un átomo del mismo tipo. El ensanchamiento de presión es más de un problema de absorción atómica, que es un ensanchamiento de presión normal. Con incremento en la concentración de vapor de la muestra y por consiguiente puede destruir la relación lineal entre la concentración y la absorción. El resultado será una curvatura de la gráfica de calibración sobre el eje de las concentraciones.



Curvatura de la gráfica de calibración a altas concentraciones.

f) ENSANCHAMIENTO DE AUTO ABSORCIÓN

Una causa importante del ensanchamiento de la línea es la auto absorción de las líneas de resonancia emitidas en los tubos de los cátodos huecos.

El ensanchamiento de auto absorción puede minimizarse por el uso de combinaciones de fuentes de longitud y concentraciones de vapor, las cuales reducen la absorción a través de la longitud de la fuente.

Autoreversa es un tipo especial de ensanchamiento que se presenta cuando la fuente está rodeada por una capa más fría de vapor y da por resultado una absorción selectiva en el centro de la línea.

g) ENSANCHAMIENTO DE RIGIDEZ

La división de una simple línea espectral a múltiples líneas ocurre cuando el material es colocado en un fuerte campo eléctrico, esto es el efecto de rigidez. La separación incrementa con la magnitud del campo, un campo no uniforme producirá una serie de componentes de rigidez y resultando un ensanchamiento de la línea. Por consiguiente el campo eléctrico es pequeño en procedimiento de absorción atómica standard, no es generalmente una causa seria del ensanchamiento de la línea.

h) ENSANCHAMIENTO DE ZEEMAN

La división de una línea de espectro en algunos componentes dispuestos

simétricamente ocurre cuando la fuente de luz es colocada en un fuerte campo magnético es llamado efecto de Zeeman, sus efectos son solamente apreciables bajo campos fuertes externos y son despreciables bajo condiciones normales de análisis de absorción atómica.

#### 1) LA CURVATURA DE LA GRAFICA DE CALIBRACION

Una de las causas mayores de la curvatura de la gráfica de calibración es el ensanchamiento de resonancia. Otras causas existen y son discutidas aquí. La curvatura puede alcanzarse a través de la luz incidente cayendo fuera de la región de fuerte absorción esto puede ser causado por la línea de emisión de la fuente, siendo esta muy ancha o por que las regiones de la flama por el monocromador son todas igualmente absorbentes.

En ambos de estos casos la absorción es relativamente "diluida" por algunas luces que escapan de la absorción. Si lo es la intensidad de luz no absorbida entonces la medida de la absorbancia puede ser:

$$\log \frac{I_o + i_o}{I + i_o}$$

$$\log \frac{I_o}{I}$$

En lugar de:

$I_0$  = Intensidad del haz incidente

$I$  = Intensidad del haz transmitido

y la curva de calibración sería asintótica al valor

$$\log \frac{I_0 + i}{I + i}$$

### tabla de sensibilidad analítica

Metal	Detección relativa (mg/l)	Sensibilidad analítica (mg/l para 1% absorción)	$\alpha$ (a)	Referencia 2
Ag	0.02	0.1	3,281	1,13
Al*	0.1	6.0	3,092	1,12
Ar	-	-	8,155	9
As	0.5	5.0	1,937	1,13
Au	0.1	0.3	2,428	1,13
B*	5.0	250	2,497	1,13
B <sup>11</sup>	-	-	2,496	10
B <sup>10</sup>	-	-	2,497	10
Ba	0.1	5.0	5,536	1,13
Be*	0.003	0.2	2,349	1,13
Bi	0.02	1.0	2,231	1,13
Ca	0.005	0.1	4,227	1,13
Ca	-	0.02	-	8.
Cd	0.01	0.04	2,288	1

Co	0.05	0.45	2,407	1, 13
Co	-	0.08	-	8
Cr	0.01	0.15	3,579	1
Cr	-	0.02	-	8
Cs**	0.05	0.5	8,521	1, 13
Cu	0.005	0.2	3,247	1
Cu	-	0.02	-	8
Dy	0.2	-	4,046	12, 13
Er	0.2	-	3,863	12, 13
Eu	0.2	-	4,594	12, 13
Fe	0.02	0.3	2,483	1, 13
Fe	-	0.04	-	8
Ga	0.07	3.0	2,874	1, 13
Ga	0.07	2.3	2,874	5
Gd	4.0	-	3,684	12, 13
Ge	2.0	-	2,651	1, 13
He	-	-	3,889	9
Hf	15.0	-	-	13
Hg****	0.5	10	2,537	1
Ho	0.3	-	4,054	12, 13
In	0.05	0.2	3,040	3, 13
In	0.5	1.0	3,040	1
In	0.05	0.9	3,039	5
Ir	4.0	-	-	13
K**	0.002	0.1	7,665	1, 13

K**	-	0.03	-	8
Kr	-	-	8,060	9
La	80.0	-	3,574	12, 13
Li	0.005	0.07	6,078	1, 13
Lu	-	-	2,989	12
Mg	0.003	0.015	2,852	1
Mg	-	0.001	-	8
Mn	0.01	0.15	2,795	1
Mn	-	0.005	-	8
Mo	0.05	1.5	3,133	1, 13
Na**	0.005	0.05	5,890	1
Nb*	2.0	250	5,059	2, 13
Nd	2.0	-	-	13
Ne	-	-	6,402	9
Ne	-	-	4,634	12
Ni	0.02	0.2	2,320	1, 13
Ni	0.01	0.09	2,320	4
Pb	0.05	0.7	2,170	1, 13
Pb	-	0.13	-	8
Pb	-	0.13	-	8
Pd	0.5	1.0	2,476	1, 13
Pd	-	0.3	2,448	3
Pr	10.0	-	5,133	12, 13
Pt	0.5	2.0	2,659	1

Rb**	0.02	0.2	7,800	1
Re*	1.5	25	3,460	3,13
Rh	0.03	0.3	3,425	1,13
Ru	0.3	0.25	3,499	3,13
Sb	0.2	1.0	3,175	1
Sc*	0.2	5.0	3,907	2,13
Se	1.0	3.0	1,961	1,13
Si*	0.2	-	2,516	1
Sm	5.0	-	4,298	12,13
Sn	0.1	1.0	2,246	7
Sr	0.02	0.2	4,607	1,13
Ta	6.0	-	-	13
Tb	2.0	-	4,318	12,13
Te	0.5	1.5	2,143	1
Ti*	0.2	-	3,443	1,13
Tl**	0.2	1.0	2,768	1
Tm	0.1	-	3,718	12,13
U	30.0	-	5,027	11,13
V*	0.1	-	3,184	1,13
W	3.0	-	4,008	1,13
Xe	-	-	8,232	9
Y	0.3	-	-	13
Yb	-	-	2,465	12
Zn	0.005	0.04	2,138	1



Zn	-	0.005	-	8
Zr	5.0	-	-	13

---

Allen (1962)

Slavin (1964 a)

Goleb (1966 a)

Goleb (1966 c)

\* Una flama de acetileno es usada.

\*\* Lámpara espectral de Osram.

\*\*\* Lámpara de mercurio de G. E. 0Z4

En vez de infinito. Esta luz no absorbida  $i_0$  puede aparecer en muchos modos: La corriente oscura de la fotocelda; luz dispersada en un monocromador; y la luz traspasando a la flama, estos problemas pueden ser minimizados por medio de la instrumentación adecuada. El incremento en la viscosidad, con un incremento de concentración, puede también causar curvatura. Este problema aparece a menudo durante el análisis de soluciones de alto contenido de sales, debido a trazas constituyentes, puede ser reducida por dilución de la muestra, empleando patrones espaciados a intervalos cortos de una viscosidad comparable a la muestra o por el método de adición de patrones.

j) ELEMENTOS ANALIZABLES

La investigación en espectrometría de absorción atómica se está desarrollando de tal manera, que es imposible ultimar los límites de sensibilidad o eliminar cualquier elemento de la consideración. La información dada en la tabla II (Detección relativa y límites analíticos), puede alterarse en el futuro, con la instrumentación y técnicas apropiadas, sin embargo es aconsejable usar esta información y actualizarla periódicamente.

### C A P I T U L O I I I

#### A.) CONSIDERACIONES GENERALES.

#### B.) ATOMIZACION DE UN LIQUIDO.

El término atomización significa la producción de una llovizna en el vapor de aire, u otros gases de soporte en la flama. Algunos investigadores han utilizado un quemador-atomizador combinando el tipo Beckman, pero la mayoría prefiere un sistema de atomización separado, porque esto permite una mayor flexibilidad en las características de la flama, por ejemplo: La forma y composición del gas. Cuando se utiliza quemador y atomizador combinados se acostumbra interponer un cambiador de expansión, así sólo se tienen pequeñas gotas al paso del vapor del gas en el quemador. En la práctica encontramos un máximo alrededor del 10% del rocío, están en forma de pequeñas gotas las cuales pasan a través del cambiador de expansión.

Ambos; el grado de atomización y el radio de líquido en las gotas y gotitas son dependientes, no solamente de las características en el atomizador, sino también de las propiedades de la solución por ejemplo. en la viscosidad y tensión superficial. Así un cambio en la concentración del soluto, o el uso de un solvente alternativo o reactivo, puede-

con calcinación, cuando varios cambios toman lugar, por ejemplo la eliminación del constituyente más volátil, la interacción química entre varias sustancias inorgánicas presentes, incluyendo los gases de la flama, fusión del producto y finalmente, la parcial o completa volatilización del residuo. Para que estos estados consecutivos sean eficientes, todo debe proceder muy rápidamente. Se estima que menos de -- 10 m sec emplea una partícula en atravesar un cm de una flama típica así que para la eficiencia de producción de vapor atómico, conversión de gotitas en vapor se lleva a cabo en una pequeña fracción de este tiempo.

Interferencias que suelen ocurrir debidas a la incompleta volatilización de gotas, con particular referencia a la supresión del fosfato en la absorción del calcio; los más importantes hechos pueden ser resumidos como sigue:

- a) El comportamiento similar en la emisión y absorción y es, por consiguiente, dependiente solamente de la producción de átomos en la flama.
- b) Como la concentración de fosfato es incrementada, la concentración aparente de los átomos de Ca decrece a un punto donde el Ca y Fosfato están presentes en más o menos proporciones equimoleculares.
- c) No hay supresión cuando Ca y Fosfato son independientemente introducidos en la flama. De atomizadores separados.

influenciar las propiedades físicas de una solución lo suficiente para causar un cambio en el grado de atomización.

C.) EFECTOS DE LA FLAMA EN LA CONCENTRACION DEL VAPOR ATOMICO.

El estado final en la determinación de cualquier elemento por ambos procedimientos es una medida de la señal emitida o absorbida. El número de átomos excitados es críticamente dependiente de la temperatura considerando el número de átomos residuales en el estado basal, es casi siempre inafectado, es obvio que suficiente energía es utilizada en la flama, una proporción de los átomos presentes ionizados, así los átomos removidos del estado basal no ionizado, o del bajo estado excitado.

En esta forma la absorción y la emisión pueden ser reducidas debidas a el más bajo número de átomos en estados adecuados. Este es particularmente notable con los metales alcalinos los cuales tienen bajos potenciales de ionización y por consiguiente son significativamente ionizados en flamas muy calientes.

D.) EFECTOS DE LA FLAMA EN LA SUSPENSION DE FINAS GOTAS INTRODUCIDAS EN EL VAPOR DEL GAS DE SOPORTE.

El comportamiento de una solución acuosa puede ser considerado como procedente en varios estados. Gotas del solvente evaporado y partículas sólidas restantes, se observan subsecuentes estados en este proceso

La depresión puede ser reducida eliminándola por varios caminos:

1. Dilución de la solución
2. El uso de más eficientes atomizadores que produzcan gotas más pequeñas
3. Usando el tipo de flama grande no turbulenta en la medida
4. Adición de varios reactivos incluyendo  $MgSO_4$  Etilendiamino Tetracetato de Sodio (EDTA) y Cloruros de Sr, la, Fe, y Sc y tierras raras.

Se han sugerido posibles mecanismos para estas interferencias, diciéndose que la evaporación de las gotas, y posterior disociación del vapor, toma lugar rápidamente, y en forma similar para todos los materiales refractarios, por consiguiente el proceso intermediario de la vaporización del residuo seco puede ser considerado en relación a ciertos parámetros físicos. Es el grado de vaporización comparado con el tiempo de tránsito de la partícula a través de la flama, la cual determina la extensión a la cual el residuo es vaporizado, y las más importantes variables que controlan ésto son la probabilidad de punto de ebullición Presión de Vapor y Tamaño de Partícula. En el caso de una gotita con un punto de ebullición debajo de la temperatura de la flama por ejemplo cloruros de alcalinos, la presión de vapor será una atmósfera y el grado de vaporización casi siempre instantáneo, comparado con el tipo de tránsito a través de la flama, la presión de vapor puede ser solamente una pequeña fracción de una atmósfera y el grado de vaporización

tal que una pequeña porción puede ser vaporizada antes de su descarga de la región de la flama de alta temperatura.

Bajo estas condiciones el tamaño de partícula y presión de vapor serán importantes parámetros.

Usando dilución de la solución y un atomizador más eficiente resultan gotas de fosfato de calcio son mucho más pequeñas y por consiguiente tienen una mayor área de superficie por unidad de volumen. Hay así un mucho mayor grado de vaporización, lo cual implica la producción de más átomos de calcio. Usando una flama grande turbulenta baja, el tiempo de tránsito para una gota individual es aumentado con el correspondiente aumento en el número de átomos formado de la gota.

Las gotas secas formadas por varios reactivos, añadidos para eliminar la interferencia de fosfato puede reaccionar y vaporizar en distintas formas. Por ejemplo:

- a) Una reacción química con fosfato de calcio puede tomar lugar y una  $Ca_1$  de calcio más volátil se obtiene.
- b) Una fusión homogénea puede formar y vaporizar como una simple sustancia.
- c) Una fusión puede formar el constituyente añadido, evapora selectivamente primero, seguido de una vaporización simultánea de los dos constituyentes independientes.
- d) El constituyente añadido puede vaporizar completamente antes que el fosfato de calcio.

Bajo estas condiciones lo más deseable es que el fosfato de calcio sea dispersado como finas partículas o como estructura de esponja con lo que se aumenta el área de superficie por unidad de volumen, lo cual puede ser extremadamente grande con el consiguiente resultado en un mayor grado de vaporización.

Baker ha utilizado en sus experimentos de la vaporización de gotas para comprobar la validez de sus teorías.

En particular él ha examinado el llamado efecto acomplejante de la Sal de Sodio de EDTA señalando él , que es inválido que la formación de la comparación de las sales del  $\text{Na}^+$  y  $\text{NH}_4^+$  de EDTA y encontró que la sal de sodio es más efectiva como agente supresor, particularmente a bajas concentraciones, el siguiente paso lógico fue examinar el efecto de las sales de sodio con otras sales que el  $\text{NaCl}$  fue más efectivo como un supresor de interferencias, así la acción acomplejante de esta probablemente ha tenido un pequeño efecto en el grado de vaporización de la gota. Se utilizó también un compuesto orgánico soluble  $\text{H}_2\text{O}$  (sucrosa) la cual fue encontrada mucho más efectiva, estudios sistemáticos posteriores, harán que estos efectos esenciales antes de comprender completamente el mecanismo de interferencia y supresión.

El grado de vaporización de las gotas es importante, no solo desde el punto de vista de las interferencias pero también por el incremento de



de Sensibilidad Robinson examinando los efectos de los solventes - orgánicos, en ambas características de emisión y absorción de níquel en la flama de oxy-cianógeno, y obteniendo la intensidad de emisión - relativa y medidas de absorción para varios medios orgánicos y  $H_2O$ . Existe un ensanchamiento tanto en absorción como en emisión, esto no puede ser simplemente atribuido como un incremento en la temperatura de la flama y Robinson sugiere que el ensanchamiento es debido a la presencia de mucho mayor número de átomos en la flama, producido - por la mayor volatilización eficiente de las gotas

#### E.) MEDIDA DE LA EMISION O ABSORCION.

Con la medida de ambas absorción y emisión, hay por consiguiente algunas diferencias significantes. Es frecuente encontrar en la fotometría de emisión de flama que la línea de interés analítico está acompañada por líneas debidas a otros constituyentes de la muestra, y las interferencias pueden ocurrir debido a la ineficiencia en la resolución de las - líneas por el monocromador cuando un exceso de otro elemento está - presente. Tal es el caso de la determinación de Mg en presencia de Na, la línea de Mg 2852.13 y la de Na 2852.83A y no son fácilmente resueltas. Tales interferencias no son comunmente ocurrentes en absorción, - porque el ancho efectivo de la banda de monocromador, es el ancho de la línea de la lámpara de emisión del orden de 0.01A.

Una forma similar de interferencia óptica la cual es frecuentemente encontrada en fotometría de flama particularmente, en análisis de trazas,

es la emisión de fondo. Esta es debida a la continua radiación de la flama o, más bien, de la emisión de la banda de espectro de otros constituyentes de la muestra. Haciendo medidas del fondo inmediatamente adyacente a la línea. Es posible hacer correcciones adecuadas. El fondo y las intensidades de línea son medidas por interacción en el mismo período de tiempo, es posible hacer correcciones adecuadas. El fondo y las intensidades de línea son medidas por interacción en el mismo sentido de tiempo, es posible hacer correcciones precisas.

En relación con esto hace factible la medición de bajas intensidades de línea en la presencia de un alto fondo. De esta manera medidas exactas de las intensidades de línea con la línea a ratios de intensidad de fondo tan pequeños como 1:400 han sido reportados.

Es improbable que las transiciones que causan la emisión de fondo son capaces de producir absorción bajo condiciones de la flama y, por consiguiente no serán contraparte a la interferencia de la emisión de fondo en las medidas de absorción.

En suma, el ancho efectivo de la banda del monocromador es del orden de 0.014A. En las medidas de absorción, comparadas con, %A en las medidas de emisión y de esto puede presentar un considerable decremento en el efecto de cualquier emisión de tono o fondo.

Una comparación de las causas de interferencia en ambas emisión y absorción pueden ser resumidos como sigue:

- a) Variación de la eficiencia del atomizador usando soluciones con distintas características físicas.
- b) Diferentes grados de vaporización usando soluciones, en la flama, debido a la variación en la composición de las soluciones.
- c) Cambios en las características de la flama con subsecuentes variaciones en la proporción de átomos, en estados basal, excitado o ionizado.
- d) La radiación de extensión o de toque de fuentes de otro que el elemento determinado.

La absorción atómica no es afectada por la interferencia de radiación, particularmente si una fuente de luz modulada es usada, las variaciones en las poblaciones de los estados basal y excitado causados por las variaciones temperatura no afectan ni afectarán las medidas de absorción, previendo que el número de átomos ionizado es pequeño. Interferencias debidas a la variación de la proporción de átomos ionizados, difieren las proporciones de vaporización y eficiencia atomizador, no afectan simplemente, ni absorción, ni emisión.

Existen además diferencias entre los métodos de hacer medidas de la flama de emisión y absorción. Cerca del límite de detección, la medida de una señal de emisión es controlada por el ruido en el circuito amplificador de medida, porque el máximo adecuado de ganancia es usado. En absorción por consiguientes, en el límite de detección, es necesario -

medir una pequeña diferencia entre dos señales apreciables. Así, para la mayor sensibilidad en un circuito de medida de alta ganancia y bajo ruido es requerido para emisión, mientras que una alta estabilidad es factor esencial en medidas de absorción baja.

Comparado con emisión, los procedimientos de absorción difieren de recursos simples rápidos de variación de Sensibilidad cuando se trata con soluciones conteniendo cantidades variables de los elementos que están siendo determinados porque, además la sensibilidad de las medidas de emisión puede ser variada, meramente por la alteración de la ganancia de las medidas de circuito, la sensibilidad de las medidas de absorción es determinada casi siempre enteramente por las características de la flama, ejemplo: la longitud de la flama.

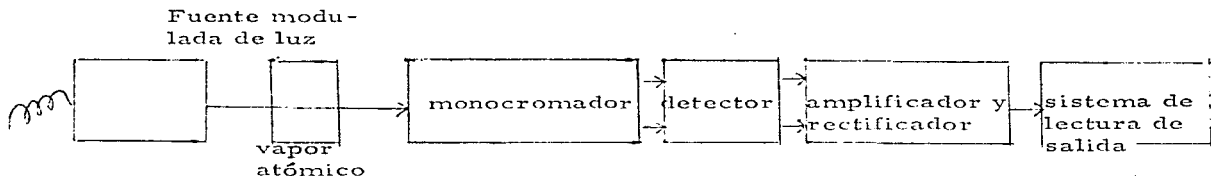
Ha sido establecido por medidas precisas que la absorción debe ser restricta a densidades ópticas en el rango de 0.15 a 0.10 (70 a 10% de transmisión) aunque para determinaciones donde las más altas precisiones no son requeridas, este rango puede ser extendido o aumentado particularmente en la región de absorción baja. Es así posible determinar un elemento con un alto grado de precisión sobre un rango de 20 veces superior, pero a concentraciones en exceso adicional dilución de la muestra es conveniente.

## CAPITULO IV

### INSTRUMENTACION

El espectrofotómetro de absorción atómica consiste básicamente de:

- a) Una fuente de luz la cual emite una línea de espectro definido del elemento a ser determinado.
- b) Un método para producir vapor atómico de la muestra a ser analizada.
- c) Un selector de longitud de onda para separar las líneas de resonancia.
- d) Un detector, amplificador y sistema de lectura de salida.



Componentes de un espectrofotómetro de absorción atómica.

- a) Fuente de luz. Para los elementos volátiles, tales como Talio, Mer-

curio y más de los alcalinos, la lámpara usual es la lámpara de vapor espectral. En ella el vapor del metal es causante de la emisión de las longitudes de onda deseadas. Siendo operada a baja corriente la cual da una descarga estable.

Tubos de cátodo hueco. Que son las más satisfactorias fuentes para los elementos menos volátiles. Estos tubos consisten de un ánodo y un cátodo cilíndrico hueco conteniendo el metal cuyo espectro es deseado. Estos están en un tubo sellado, en una ventana de cuarzo o vidrio y llenos con un gas inerte a baja presión. Conectando a la fuente de corriente eléctrica este tubo. La descarga toma lugar en el cátodo hueco, y bombardeo de átomos de gas inerte causando átomos libres, estos átomos son excitados por la colisión con los átomos de gas inerte y se emite así la línea fina del espectro.

Las lámparas multielementos son producidas ahora comercialmente teniendo ventajas económicas.

Vaporización de la muestra. Hay muchos métodos para vaporizar materiales directamente del estado sólido, muchos investigadores vaporizan la muestra por rociado de la solución de la flama.

Posición de la flama. El máximo de absorción es una función de la posición del rayo de luz en la flama, por ello el analista deberá co-

locarla en su posición adecuada para cada elemento.

- b) Quemador y flamas. La función del quemador es presentar una muestra atomizada al rayo de la luz. Los átomos deben estar en estado basal no ionizado. La temperatura deseada, por consiguiente, es a la cual la disociación de todas las moléculas en la muestra la cual contiene el elemento que es determinado. Pero a el cual un mínimo de ionización ocurre.

La siguiente tabla muestra las diferentes temperaturas alcanzadas por los quemadores comerciales.

Temperaturas de la flama

Flama	Temperatura °K
Aire $H_2$	2,050
$O_2 - H_2$	2,500
$N_2O - H_2$	2,600
Aire $C_2H_2$	2,350
$O_2 - C_2H_2$	3,100
$N_2O - C_2H_2$	2,955
Aire propano	1,925

- c) Combustibles. Los combustibles más usados en la absorción atómica son el acetileno y el propano pero también son usados, el óxido

nitroso y encontrando una amplia aplicación para el análisis de elementos que forman óxidos refractarios, por ejemplo: aluminio, silicio, titanio, vanadio y berilio.

El óxido nitroso acetileno es usado en elementos que forman óxidos refractarios tales como aluminio, titanio, zirconio, silicio y en menor extensión las tierras de alcalinos. En la actualidad es posible decir que es posible determinar todos los elementos metálicos por absorción atómica.

- d) Selector de longitud de onda. El requerimiento básico para un selector de longitud de onda es la separación de la línea de resonancia deseada de otras líneas de emisión de la fuente. Para espectros conteniendo pocas pero las líneas de resonancia, por ejemplo: el espectro de álcalis, un simple filtro es suficiente. Para los más espectros de análisis ultravioleta, y particularmente para espectros complejos, el más útil selector es un monocromador, el cual puede regular el paso a cualquier longitud de onda entre 1 930 y 9 000 Å.

Entre los elementos cuyas líneas de resonancia son rodeados cerradamente por otras líneas son: hierro, níquel y cobalto, éstos requieren un monocromador de alrededor de una banda de paso de dos Å. Una gran banda de paso causa una curva de absorbencia en depresión, una pequeña banda de paso causa un decrecimiento del rango



de señal/ruido.

- e) Detector. Las fotoceldas son satisfactorias para un espectro simple de alta intensidad sin embargo un fotomultiplicador es esencial para resultados exactos en la determinación de metales pesados. Los dos fotomultiplicadores generalmente utilizables son los de Bi-O-Ag o los de tipo cátodo Cs - Sb.

Es posible hacer medidas de absorción atómica en las líneas de resonancia debajo de los 3,500 Å por el uso de corriente directa alimentando la salida del detector a un galvanómetro. En el ultravioleta la flama de emisión es usualmente despreciable pudiendo ser compensada de luz, o ambas por un chopper o supliendo la fuente con corriente alterna o corriente directa modulada. La salida del detector es alimentada a un amplificador de corriente alterna cuya salida es rectificadada y alimentada a un medidor. Por estos varios métodos, cualquier señal resultante de la emisión en la flama es desechada.

#### Sistema de lectura de salida.

- f) Galvanómetro. El sistema normal del mecanismo de lectura de salida es un galvanómetro el cual puede ser ajustado ya sea en forma manual o electrónicamente. El mecanismo de ajuste puede estar conectado a un mecanismo de transmisión de lectura de salida que despliega o exhibe un por ciento de absorción. La señal del galvanómetro

puede ser enviada a un registrador.

Computador analógico integrado. Existe actualmente un sistema electrónico diseñado a integrar la señal amplificada del fotomultiplicador. Los integradores son usados para la colección de datos los cuales incrementan la señal/ruido.

La ecuación de Lambert y Beer es resuelta por un potenciómetro no lineal y la concentración está dada directamente en forma digital.

Tal aparato evita el error de lectura y disminuye el tiempo analítico, porque la curva de lecturas o cálculos no es necesaria.

La Perkin Elmer ha diseñado un digital donde la concentración de salida es incorporada con la supresión de ruido, y poseyendo escala de expansión para la curvatura de la curva analítica.

Los instrumentos de absorción atómica son producidos por Perkin Elmer, Jarroll-ASH, Beckman Instruments y Evans Electro selenium producen instrumentación utilizable comercialmente.

Por citar otros diremos que la Westinghouse Corp., produce manufactura para una gran variedad de tubos para lámparas.

La Zeiss, Techtron, Unicam manufacturan instrumentación.

g) Métodos que incrementan sensibilidad.

A pesar de que la absorción atómica es bastante sensitiva, los investigadores se han interesado en aumentar la sensibilidad por cualquier método de los siguientes:

- a) Solventes orgánicos
- b) Extracción orgánica
- c) Coprecipitación
- d) Métodos electrónicos

La Sensibilidad por el uso de solventes orgánicos, es el resultado de un incremento en la cantidad de muestra llevada a la flama por que además baja viscosidad y de mejoramiento de la vaporización debido al tamaño más pequeño de la gotita resultante de la más baja tensión de superficie de los solventes orgánicos.

Las más prácticas cetonas usadas como solventes orgánicos se encuentran la cuatro metil-dos pentanona entre los alcoholes están el alcohol metílico, alcohol etílico isopropanol.

Por medio de estudios realizados se ha visto que utilizando 2 isopropanol el 50% v/v, su solución incrementó la absorción para níquel dos veces, para cesio 13, para plata dos veces, calcio 3, fierro de 8 a 10 y zinc se duplicó; ésto fue realizado comparando con respecto a las soluciones acuosas.

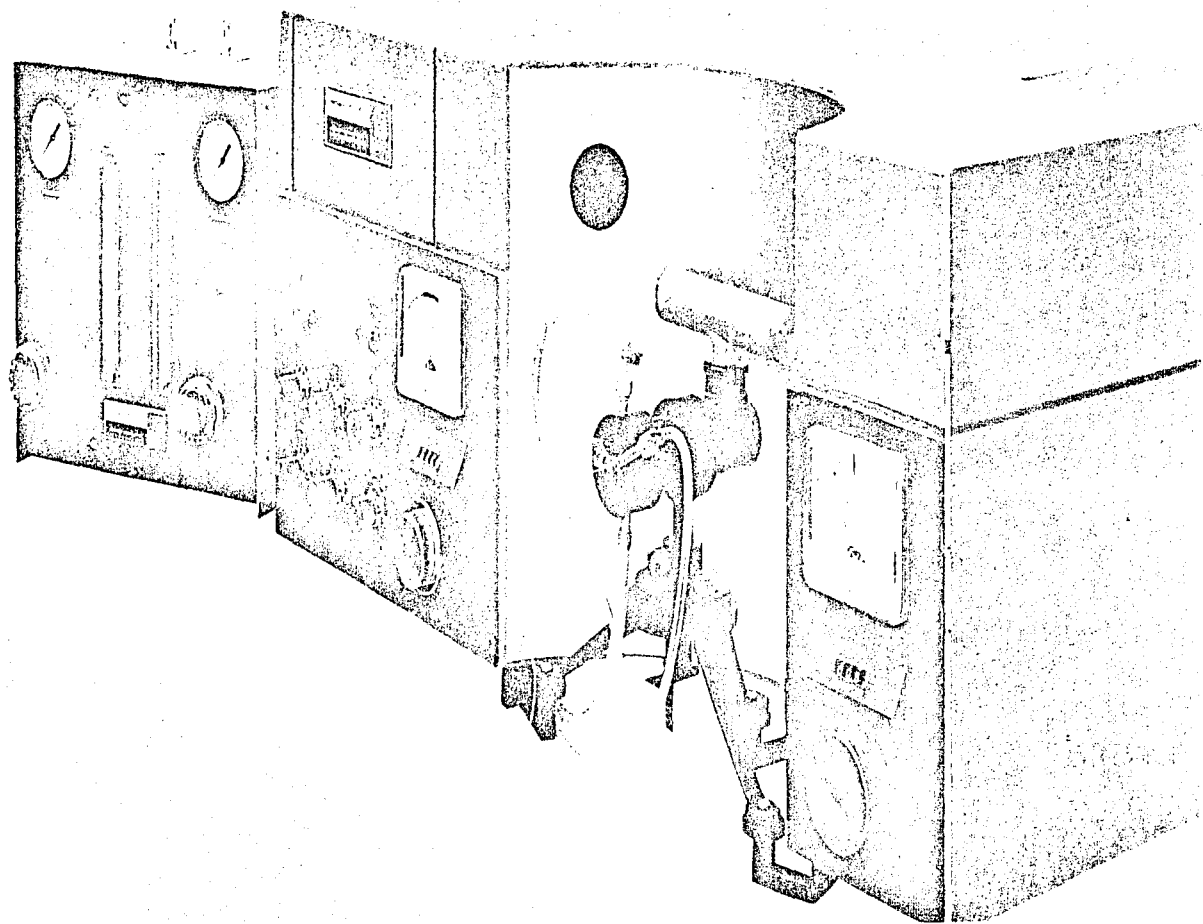
Extracción orgánica. Ultimamente se ha extraído el bismuto, cadmio, coobalto, galio, indio, fierro, plomo, manganeso, mercurio, molibdeno, níquel, paladio, plata, talio, estaño, vanadio y zinc de soluciones a un pH de  $5.0 \pm .3$ . El compuesto usado ha sido pirrolidina del ácido ditio carbónico (PDTCH) extraído en cloroformo que presenta algunas dificultades pero otros solventes para PDTCH pueden ser encontrados.

También se usa otro solvente como ditiocarbamato pirrolidin amonio (APDC) el cual se ha aplicado en metil n-amil cetona para la determinación de plomo, mercurio, bismuto y níquel en la orina siendo posible detectar cantidades menores de 1 mg/1 de estos elementos. Otros elementos extraídos con APDC incluyen cromo, vanadio, molibdeno, manganeso, cobre, zinc, plomo, bismuto, mercurio, níquel, antimonio, cadmio y fierro.

Cooprecipitación. Algunos investigadores han acoplado la cooprecipitación con la extracción de solventes orgánicos para la determinación de níquel y cobalto en aguas naturales, tanto el níquel como el cobalto fueron cooprecipitados con hidróxido de fierro y el precipitado acidificado a pH 2.5 e intercambio con APDC en metil isobutil cetona después de remover el fierro. Detectando de níquel .3 partes por billón y de cobalto .15, en la muestra original.

Métodos electrónicos. La Sensibilidad puede ser mejorada utilizando la selección juiciosa de parámetros de instrumental.

Cada componente del instrumento deberá ser probado para máxima seguridad. Usando el analista soluciones standard puras, la corriente óptima de la lámpara, ancho de rejilla, posición del quemador, amplificación y mezclas de combustible.



## C A P I T U L O V

### A). AJUSTE DE CURVAS DE CALIBRACION.

Dado que las curvas de calibración de los elementos a determinar en su rango de concentraciones fijadas por el método analítico, la absorbancia y la concentración dan una curva lineal, es posible ajustar dicha curva a una ecuación de la forma  $y = a + bx$  donde "y" es igual a la absorbancia y "x" a la concentración, siendo la media de la distribución de las  $y$ 's  $\alpha + Bx$ , en general una "y" observada difiere de esta media estando denotada por:

$$y = \alpha + Bx + \epsilon$$

Donde  $\epsilon$  es un valor de una variable aleatoria cuya media es igual a cero, este valor dependerá en el error posible de medida y otras variables como "x" pueden influir en el valor de "y".

Asumiendo que la regresión de "y" en "x" es lineal la ecuación será:

$y' = a + bx$ , donde a y b son constantes y estiman para y el error  $e_i$  en el valor predicho de "y" para el correspondiente a un  $x_i$  dado es;

$$y_i - y'_i = e_i$$

siendo la ecuación  $y' = a + bx$  una estimación de la ecuación  $y = \alpha + \beta x$

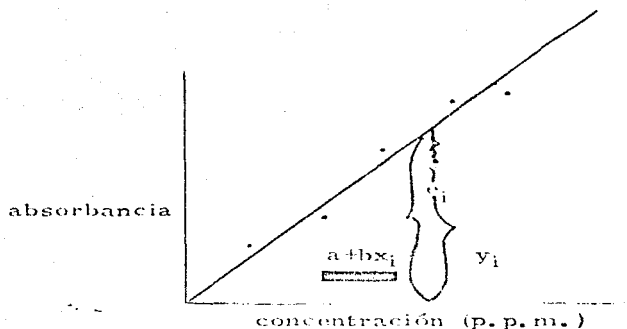


Figura 2

Nosotros tratamos de que la suma ( $\sum e_i$ ) tienda a cero, usando la minimización de cuadrados. En otras palabras, nosotros seleccionamos un  $a$  y  $b$  tal que

$$\sum_{i=1}^n [y_i - (a+bx_i)]^2$$

es un mínimo, es decir minimizamos la suma de cuadrados, este es el llamado de mínimos cuadrados.

Una condición necesaria es que las derivadas de  $a$  y  $b$  sean

$$2 \sum_{i=1}^n (y_i - (a+bx_i)) = 0 \quad (-1)=0$$

$$2 \sum_{i=1}^n x_i (y_i - (a+bx_i)) = 0 \quad (-x_i)=0$$

y reescribiendo en forma más conveniente tenemos:

$$\sum_{i=1}^n y_i = a \sum_{i=1}^n 1 + b \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i y_i = a \sum_{i=1}^n x_i + b \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (2)$$

que son las ecuaciones normales, lineales, de donde se obtendrán los valores de  $a$  y de  $b$ .



Como ejemplo realizamos el ajuste de la curva de calibración de níquel en nuestro experimento por el siguiente criterio:

$$\sum y = .3645 + .5513 + .6615 + .7235 = 2.3008$$

$$\sum x = 5 + 10 + 15 + 20 = 50$$

$$\sum x^2 = 5^2 + 10^2 + 15^2 + 20^2 = 750$$

$$\sum xy = 5(.3645) + 10(.5513) + 15(.6615) + 20(.7235) = 31.7280$$

$$(\sum x)^2 = (50)^2 = 2500$$

$$(\sum y)^2 = (2.3008)^2 = 5.29368064$$

$$\begin{aligned} \sum y^2 &= (.3645)^2 + (.5513)^2 + (.6615)^2 + (.7235)^2 = \\ &= .13286025 + .30390969 + .43758225 + .52345225 = \\ &= 1.39780444 \end{aligned}$$

Resolviendo nuestras ecuaciones (1) y (2) tenemos para las soluciones de a y b

$$a = \frac{(\sum x^2)(\sum y) - (\sum x)(\sum xy)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} = \frac{750(2.3008) - 50(31.7280)}{4(750) - 2500} = 0.2774$$

siendo la curva de regresión lineal  $y = 0.2774 + 0.02416x$

Con esta curva es posible hacer predicciones para una concentración dada, sin necesidad de leer directamente en la curva y evitando el posible error de apreciación humana.

Algunas de las inferencias basadas en el criterio de mínimos cuadrados se pueden discutir ahora para la "bondad" de predicciones basadas en

este método, usándose para ello las siguientes expresiones:

$$S_{xx} = n \sum x_i^2 - (\sum x)^2$$

$$S_{yy} = n \sum y_i^2 - (\sum y)^2$$

$$S_{xy} = n \sum xy - (\sum x) (\sum y)$$

Volviendo a nuestro caso apliquemos las fórmulas

$$S_{xx} = 4(750) - 2500 = 500$$

$$S_{yy} = 4(1.39780444) - 5.29368064 = 0.29753712$$

$$S_{xy} = 4(31.7280) - 50(2.3008) = 12.0800$$

Con ello podemos construir un intervalo de confianza para  $\alpha + \beta x$  ó límites de intervalo de confianza para a y b que no efectuaremos en este caso.

De todo lo visto hasta aquí nos puede interesar obtener de  $S_{xy}$ ,  $S_{xx}$  y  $S_{yy}$  un llamado coeficiente de correlación que nos dirá que tan relacionada está la absorbancia con nuestra concentración.

El coeficiente de correlación puede tener los valores de 1, -1 y 0, en otras palabras el coeficiente de correlación nos ayudará a decidir cuando tenemos un caso de correlación completamente lineal, caso en el que  $r = +1$ , ó  $r = 0$  cuando no existe relación entre la absorbancia y la concentración. Estando dado este coeficiente por:

$$r = \frac{S_{xy}}{\sqrt{S_{xx} \cdot S_{yy}}} = \frac{12.0800}{\sqrt{(500) (0.29753712)}} = \frac{12.0800}{\sqrt{148.768560}} = \frac{12.0800}{12.2} = 0.99016$$

que resulta ser un coeficiente de correlación lineal muy bueno.

Sobre el cual se puede hacer la prueba de distribución de muestra que aproximadamente es una distribución normal.

Probándose la hipótesis nula de que  $\rho = 0$  con la estadística siguiente:

$$Z = \frac{\sqrt{n-3}}{2} \ln \frac{1+r}{1-r} = \frac{\sqrt{4-3}}{2} \ln \frac{1+0.99016}{1-0.99016} = \frac{2.6046}{-----}$$

con lo cual se compará con una Z de tablas a un nivel de significancia dado que existe relación lineal solamente si  $Z > Z_{\alpha}$ . Para nuestro caso la  $Z_{\alpha} = 2.58$  y dado que  $Z = 2.6046$  concluimos que existe una relación lineal entre absorbancia y concentración a un nivel de significancia de 0.95.

B). MAQUINA DE ESTADISTICA DE LABORATORIO.

Nuestras curvas de calibración que son aproximadamente líneas rectas fueron corregidas más aún por el uso de una máquina computadora, la Wang 700 (minicomputadora), permitiéndonos además la verificación de la línea de calibración por ajuste a una regresión lineal, ya que con eso el trazo de la misma línea nos permitió leer de una forma más exacta nuestros problemas (muestras). Para ello se metieron los datos de concentración (ejex), y de absorbancia (ejey), trazándonos la gráfica correspondiente, permitiéndonos además extrapolar a cero cuando fue necesario, y predecirnos los valores de concentración dados los de absorbancia cuando nuestros problemas no cayeron en el rango de concentración de los standards.

Para hacer esto se introdujo un cassette con el programa ya grabado, este fue análisis de regresión lineal que ajustó a la curva  $y = a + b x$  donde  $x =$  concentración y  $y =$  absorbancia, dándonos además idea de lo bueno o malo del ajuste de los datos a dicha curva, esto es el coeficiente de correlación tiene un valor máximo de 1.00 y además obteníamos los valores de los coeficientes de  $a$  y  $b$  teniendo ya así la curva que nos describía el ajuste, de tal forma si se le asignan valores a  $x$  se obtienen los de  $y$  o viceversa.

## DESCRIPCION DE LA WANG 700.

Esta máquina es de las más avanzadas calculadoras programables - electrónicas, de ella existen 4 modelos, poseyendo una capacidad de 12 dígitos, signo y decimal. Posee además un rango dinámico de:  $\pm 10^{-98}$  a  $\pm 10^{+99}$ . Su teclado contiene microswitches con teclas de colores de código. Realiza las operaciones: suma, resta, multiplicación, división, raíz cuadrada, cuadrados, inverso.

Logaritmos:  $\text{Log } e^x \log_{10} x$

Exponenciales:  $e^x, 10^x$

Valor absoluto

Funciones trigonométricas:

Grados a radianes, radianes a grados, seno, coseno, tangente, seno<sup>-1</sup>, coseno<sup>-1</sup>, tangente<sup>-1</sup>, funciones hiperbólicas.

Standards de Estadística:

$\bar{x}, \bar{v}, \bar{v}^2$  (no agrupada),  $\bar{X}, \tilde{V}, \tilde{V}$ , (agrupada)

Distribución normal, estadística  $x^2$ , distribución N.

REGRESION LINEAL: Gama, función, distribución binomial negativa, distribución de poisson, generador de números aleatorios.

Posee memorias.

Los programas entran por medio del teclado a las memorias oprimiendo las teclas en la secuencia apropiada.

Los comandos (teclas de mando) son un total de 111 utilizables en el teclado de la máquina computadora.

Su capacidad de programación de 960 a 1984 pasos. La capacidad del cassette es 32 000 pasos.

Puede realizar además:

Estadísticas generales.

Análisis de variancia.

Función de distribución y prueba estadística.

Sus dimensiones son 9 in alto, 20 in ancho,  $20 \frac{1}{2}$  de profundidad.

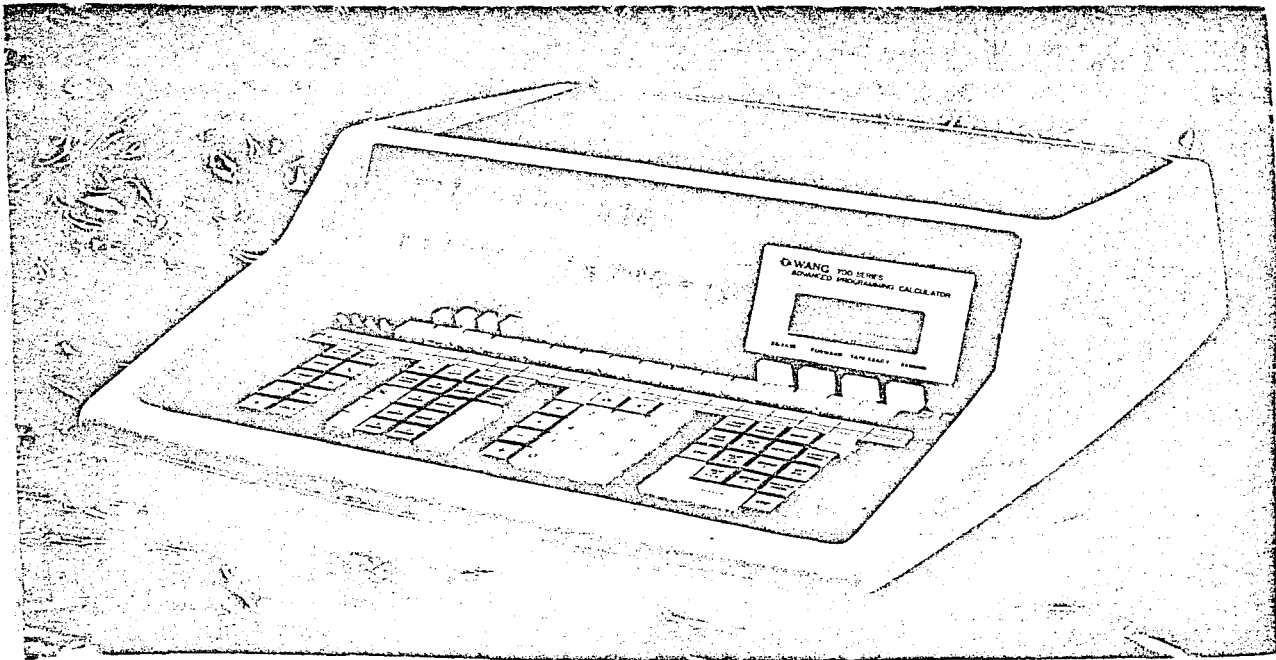
Pesa 39 lb.

Potencia: 115 volt ac  $\pm$  10%, 50/60 Hz, 50 Watts.

Posee además un sistema de salida que es un sistema de impresión de los datos numéricos de salida, esta máquina graficador.

Además es una máquina de tipo digital.

Es ampliamente utilizada en los laboratorios sobre todo en aquellos que son automatizados (laboratorios clínicos.)



C). COMPOSICION DE MATERIALES FERROSOS.

Hierros y aceros siempre contienen Fe, C, Mn, P, S y Si, junto con pequeñas cantidades de oxígeno (como óxidos o escorias), y de nitrógeno (como nitruros).

Otros elementos probables de estar presentes son hidrógeno (como -- hidruros) y más o menos Cu, Ni, Cr, V, Mo, As, Sn, Sb, Al y Ti, - los cuales ha sido intencionalmente añadidos o introducidos en mate -- riales crudos finales o fragmentos. Ferroaleaciones, aleaciones de hierros y aleaciones de aceros conteniendo altos porcentajes de ciertos de éstos constituyentes que aceros comunes y aceros ordinarios, al carbón y - puede en suma contener otros elementos como W, Co, Zr, Ta, Se y B.

Las siguientes composiciones de otras aleaciones de combinaciones de - elementos que pueden ser esperadas. Cada división abarca numerosas - aleaciones en las cuales el porcentaje de composiciones del mayor de los constituyentes varía considerablemente. Solamente éstos constituyentes que han sido intencionalmente añadidos para propósitos de aleación en una o más aleaciones de el tipo son listadas. Elementos conectados por guiones son aquellos que ocurren más frecuentemente en aleaciones del tipo, pero no están necesariamente presentes en todas ellas. Los elementos en paréntesis son usados pero raramente.





Elementos 58 - 71

Los cuadros  incluyen elementos comunes a hierros colados y aceros ordinarios al carbón

incluyen aleaciones comunes o elementos de deshecho

incluyen elementos ocasionalmente usados en aceros especiales

incluyen elementos que usualmente ocurren como impurezas.

#### D.) METALURGIA.

1. Los óxidos de hierro se reducen al estado metálico en un alto horno por medio de carbón. Los materiales que se usan en el alto horno son los siguientes:
  - 1o. Oxidos de hierro obtenidos previamente
  - 2o. Carbón. El coque es el que se emplea como combustible y como agente reductor.
  - 3o. Aire caliente (oxígeno), necesario para mantener una alta temperatura que asegure la combustión activa del coque.
  - 4o. Fundente. Se usa piedra caliza para que reaccione con la ganga (arena y silicatos), que impurifican al mineral.
  - 5o. Escoria. Tiene menos densidad que el hierro fundido, por lo que capta encima de él, preservándolo de reoxidación.

El alto horno tiene como 30 m de altura y una estructura de acero revestida con ladrillos refractarios que resisten altas temperaturas.

Proceso.- A través de la tolva se carga el horno con la mezcla de mineral de hierro, coque y fundente, la cual se calienta con la combustión del coque y la corriente de aire caliente que se impulsa desde la base del horno a través de tubos largos.

El aire caliente es constantemente producido por la caldera. Los gases de las reacciones escapan por los tubos que tiene el horno en su parte superior.

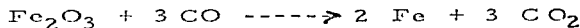
El aire caliente se combina con el coque en la parte inferior del horno, produciendo dióxido de carbono



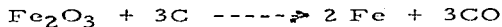
El dióxido de carbono se reduce con más coque caliente



El monóxido de carbono reduce al óxido de hierro



El coque caliente también reduce al óxido de hierro

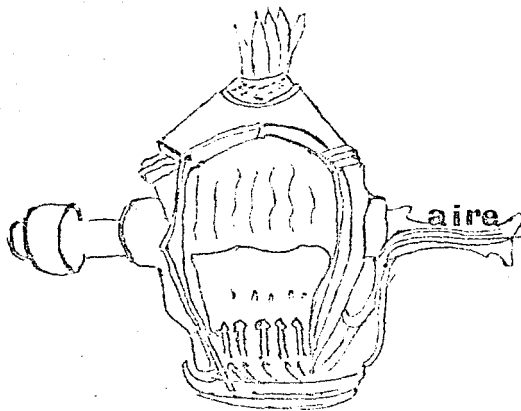


El hierro fundido se acumula en la base del horno, de donde se saca, al igual que la escoria por medio de tubos.

### E.) FABRICACION DEL ACERO.

El acero es hierro con una proporción de carbono intermedia entre las de la fundición y la del hierro forjado. Generalmente contiene manganeso. Frecuentemente se añaden otros elementos, como silicio, níquel, cromo, wolframio, vanadio y molibdeno, con objeto de obtener aceros especiales. El acero se obtiene eliminando las impurezas del arrabio (fundición de primera fusión) y añadiendo luego las cantidades adecuadas de Carbono, manganeso y otros elementos. La mayor parte del acero se produce por dos procedimientos: el de Bessemer y el Martin-Siemens.

a) Procedimiento de Bessemer. El hierro en bruto fundido se vierte en un convertidor Bessemer, revestido de sílice o magnesia (que actúa de fundente) y montado sobre cojinetes que permiten vaciar el producto acabado. A través del metal fundido se inyecta una corriente de aire de una presión de 2-2.5 atm. La oxidación del carbono, del manganeso, del fósforo y del silicio desprende calor suficiente para aumentar la temperatura de la masa hasta el punto de fusión del hierro dulce. Una vez quemadas las impurezas se añade la cantidad necesaria de carbono y manganeso en forma de aleación llamada fundición especular. Luego se hace girar el convertidor sobre sus cojinetes y el acero fundido se vierte en moldes. La operación dura de 15 a 20 minutos.



**convertidor Bessemer**

b) Procedimiento Martin-Siemens. El hierro en bruto (que generalmente se extrae directamente de los altos hornos sin dejarlo solidificar), se mezcla con algo de chatarra y de mineral de hierro (para proporcionar el oxígeno necesario) y se coloca en la solera de un horno calentado con gas y revestida de una gruesa capa de cal y magnesia calcinada. El oxígeno del mineral oxida poco a poco el carbono, el silicio y las demás impurezas, el monóxido de carbono se escapa y los óxidos de silicio y fósforo son absorbidos por el revestimiento básico.

Para economizar combustible y lograr una temperatura suficientemente elevada, Siemens ideó calentar previamente el gas combustible y el aire por un procedimiento regenerativo. Los gases calientes que salen del -

horno pasan por unos conductos de ladrillos refractarios, comunicando a éstos calor. Al cabo de pocos minutos, los ladrillos adquieren elevada temperatura. Se invierten entonces las válvulas y la mezcla de gas combustible y de aire pasa por las cámaras calientes, se calienta de 1000 a 1150 grados centígrados, y arde en forma de enorme soplete a una temperatura de 1800 grados centígrados sobre el hierro de solera. Los gases calientes salen luego por otra serie de cámaras del lado opuesto del horno, calentando su mampostería de ladrillos refractarios. Cuando se han eliminado las impurezas y el análisis de una muestra prueba que el metal contiene la cantidad apropiada de carbono, se añade ferromanganeso, como en el procedimiento de Bessemer. Durante la colada se agrega algo de aluminio (o, más recientemente, ferrotitanio) para que se combine con el oxígeno y el nitrógeno disueltos, dando un lingote más limpio (sin sopladuras).

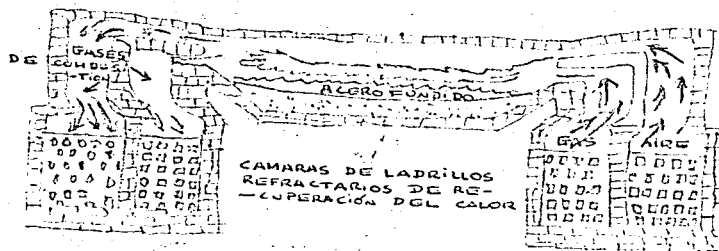


diagrama de horno Siemens-Martin

c) Otros Procedimientos. Algunos aceros especiales se fabrican fundiendo hierro dulce con la cantidad necesaria de carbono y manganeso en un crisol. El acero al crisol suele ser un acero de calidad para herramientas, y con el se hacen navajas de afeitar, limas, plumas y cuchillería.

También se produce acero muy fino en el horno eléctrico, en el que la temperatura se regula fácilmente y se eliminan el azufre y el fósforo - (preveniente del coque). El acero obtenido en el horno eléctrico es más denso que otras variedades y está libre de sopladuras (gases ocluidos) y de escoria. Puesto que en el horno eléctrico pueden alcanzarse temperaturas elevadas, se fabrican por éste procedimiento aceros especiales de alto punto de fusión.

#### ACEROS AL CARBONO. TEMPLADO Y REVENIDO.

Los aceros dulces contienen poco Carbono (hasta 0.2%) y son completamente dúctiles. Al aumentar la proporción de carbono, el acero se endurece y adquiere más tenacidad. Los aceros medios usados para raiiles y construcciones, contienen un 0.2 a un 0.6% de carbono.

Los aceros dulces y medios pueden forjarse y soldarse. Un acero muy duro y quebradizo, tal como el apropiado para instrumentos quirúrgicos y hojas de afeitar, se obtiene calentando un acero rico en carbono (0.75 a 1.50%) a elevada temperatura y enfriándolo bruscamente en agua o - aceite. Este enfriamiento brusco se denomina templado. Volviendo a calentar con precaución el acero templado a 250-300°C, se hace menos quebra-

dizo conservando, no obstante su dureza. El grado de dureza se regula por la temperatura a que se recalienta el acero durante este proceso de revenido, y que se calcula observando el color de la capa de óxido que forma en su superficie: amarillo pálido (230°C), pardo (260°C), púrpura (275°C) y azul (300°C).

#### ACEROS ESPECIALES O ALEACION.

Durante el proceso de fabricación del acero se añaden al hierro pequeñas cantidades de otros elementos, tales como manganeso, aluminio, titanio y silicio, destinados a combinarse con los gases disueltos y eliminándolos. Dichos elementos actúan a modo de "barrenderos" y metales y sus óxidos y nitruros pasan a la escoria. No obstante, cuando éstos u otros metales se añaden en mayores proporciones, el exceso queda en el producto final en estado de disolución sólida o en combinación, y se obtienen los llamados aceros de aleación o aceros especiales.

#### ESTRUCTURA DE LOS HIERROS Y ACEROS.

La facilidad con que pueden modificarse e incluso cambiarse las propiedades del hierro, no sólo por añadir cantidades variables de otros elementos sino por la modificación de su estructura cristalina mediante temple y revenido, obliga a estudiar más detenidamente la constitución de los hierros y aceros.



El hierro puro se presenta en varias formas, siendo las más importantes dos: el hierro alfa, blanco, dúctil y magnético, que se denomina ferrita, y el hierro  $\delta$ , estable por encima de  $768^{\circ}\text{C}$ , más denso y prácticamente no magnético. El hierro alfa, cristaliza en cubos centrados en el cuerpo, y el hierro tiene una estructura cúbica centrada en las caras. A temperaturas por encima de  $1487^{\circ}\text{C}$ ., el hierro  $\delta$  se transforma en hierro  $\beta$ , también centrado en el cuerpo como el hierro  $\alpha$ , pero no magnético.

El carbono disuelto en el hierro fundido se encuentra formando un compuesto  $\text{CFe}$  (6.67% de C), llamado cementita, duro y frágil, y estable a temperatura elevada, si bien puede existir a temperaturas ordinarias en un estado metaestable.

Cuando la fundición o el acero en estado fundido se enfrían puede ocurrir que empiece a separarse una disolución sólida (cristales mixtos), de cementita en hierro, la cual recibe el nombre de austenita (por debajo de un 4.3% de C), que se separe cementita (por encima de un 4.3 de C) o que para esta proporción de carbono se separen conjuntamente, en mezcla íntima, la cementita y la austenita, cuyo eutéctico recibe el nombre de ledeburita y que tiene el menor punto de fusión del hierro,  $1145^{\circ}\text{C}$ .

Hasta un 1.7% de C se separa únicamente austenita, de un 1.7 a un 4.3

de C se separa austenita y ledeburita, de un 4.3 a un 6.67% de C se separa cementita (cementita primaria) y ledeburita, y con un 6.67 de C, la masa fundida y el sólido separado serían exclusivamente cementita.

La disolución sólida austenita con un máximo de C de 1.7% no se mantiene a temperaturas bajas, por lo que, al enfriarse, se empieza a separar, según su composición, hierro (ferrita) o cementita (cementita secundaria), y si la proporción de Carbono es de 0.85 al llegar a 721 °C, los cristales mixtos de austenita se transforman en una mezcla íntima de cristales de ferrita y cementita, un eutectoide (por formarse a partir de una disolución sólida) que se denomina perlita, muy tenaz. Con menor proporción de Carbono se formaría una mezcla de ferrita y perlita, y con mayor proporción de carbono se formaría una mezcla de perlita y cementita.

PROPIEDADES DEL ACERO.

- Maleabilidad. Comprobada en la fabricación de navajas de afeitar y en las láminas que se usan en las carrocerías.
- Ductibilidad. Comprobada en agujas y alambres.
- Elasticidad. Esto se observa por ejemplo en una espada que se puede flexionar.
- Fragilidad. Por ejemplo, una aguja puede romperse.
- Tenacidad. Tiene gran resistencia a la ruptura por tracción, por ejemplo, cables que soportan grandes cargas, son de acero.
- Inoxidable. Resiste a la corrosión de ácidos y al calor intenso, se usa en la construcción de plantas químicas industriales y en las refinerías de petróleo.
- Temple. Se obtiene calentando al rojo y enfriándolo bruscamente con agua.
- Aumentando con ésto su dureza a su fragilidad el acero.

## ACEROS ESPECIALES O DE ALEACION

ACERO AL	COMPOSICION	PROPIEDADES CARACTERISTICAS	APLICACIONES
Manganeso	10-18% Mn	Muy duro y resistente al desgaste	Maquinaria de molinería, cajas de caudales, etc.
Cromo-Vanadio	1-10% de Cr 0.15% de V	Gran resistencia a la tracción a la compresión y a la torsión	Ejes de otras piezas de automóviles
Wolfranio	10-20% de W 3-8% de Cr	Conserva el temple a elevadas - temperaturas	Herramientas cortantes rápidas
Molibdeno	6-7% de Mo	Conserva el temple a elevadas - temperaturas	Herramientas cortantes rápidas
Níquel	2-4% Ni	Resistencia a la corrosión, gran dureza y elasticidad	Arboles de impulsión, en granajes, cables, etc.
Aleación Invar	36% de Ni	Coefficiente de dilatación muy pequeño	Reglas graduadas y varillas de péndulos
Níquel-cromo	1-4% de Ni 0.5-2% de Cr	Gran resistencia a la tracción, gran dureza y elasticidad	Blindajes
"18-8"	18% de Cr 8% de Ni	Inoxidable	Instrumentos, utensilios de cocina, ornamentación

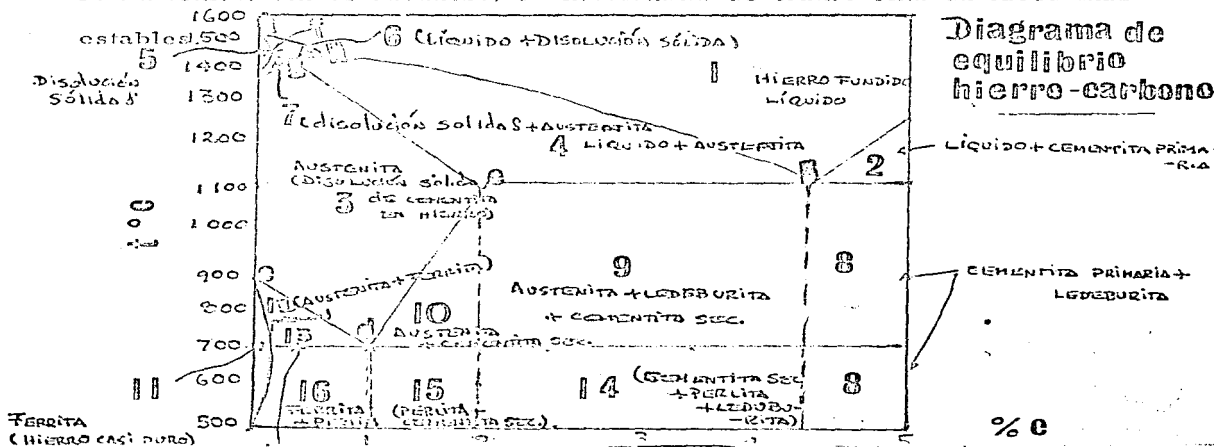
El diagrama de equilibrio inestable hierro-carbono permite, clasificar prácticamente los aceros y fundiciones. A la izquierda del punto C, - menos de un 1.7% de carbono se tienen los aceros y a la derecha de éste punto más de 1.7% de carbono, existen las fundiciones. Si los aceros tienen menos de un 0.85% de carbono, izquierda del punto eutectoide D, se denominan aceros hipoeutectoides y si contienen un 0.85%-1.7% de carbono situados entre los puntos D y C del diagrama, se llaman aceros hipereutectoides. Análogamente, las fundiciones con un 1.7-4.3% de carbono, comprendidas entre los puntos C y B, reciben el nombre de fundiciones hipoeutécticas y si tienen más de un 4.3% de carbono, derecha del punto B, se llaman fundiciones hipereutécticas. Una fundición con un 6.67 de - carbono sería cementita pura, pero no se conocen fundiciones con una proporción tal elevada de carbono.

Si el enfriamiento tiene lugar lentamente, la cementita, inestable se descompone en ferrita y grafito. No obstante, el manganeso y el níquel tienden a mantener el carbono en disolución. La fundición blanca, formada por enfriamiento rápido de la masa fundida, contiene cementita, mientras que la fundición gris, formada por enfriamiento lento, contiene grafito de laminillas interpuestas en el hierro puro. Las fundiciones blanca y gris son quebradizas, la gris porque las láminas de grafito blandas, interpuestas entre la ferrita disminuyen la tenacidad de ésta, y la blanca, causa de la cementita que es frágil. No obstante, existe una fundición maleable más -

tenaz y menos frágil que las fundiciones gris y blanca, la cual se obtiene por tratamiento térmico de la fundición gris de composición adecuada. Bajo éste tratamiento, las láminas de grafito se reúnen en partículas globulares que por su menor superficie, debilitan menos la ferrita.

Los aceros dulces contienen menos de un 0.2% de C y son maleables y dúctiles y no se endurecen al templearlos. Los aceros medios contienen de un 0.2 a un 0.6% de C, se usan para fabricar railes y viguetas de construcción y pueden ser soldados y forjados. Los aceros de alto contenido en carbono, de un 0.75 a un 1.50% de C, se emplean fundamentalmente para fabricar navajas de afeitar, instrumentos quirúrgicos y herramientas, y lo mismo como los aceros medios pueden ser templados y revenidos.

Si el acero se enfría bruscamente desde una temperatura superior a 900 grados C, la disolución sólida obtenida, de cementita en hierro  $\delta$ , se denomina martensita, muy dura y frágil, que es una forma de transición de la austenita. En el revenido, la martensita se transforma en fases más -



A = Temperatura de solidificación hierro puro 1535°C

B = Punto eutéctico a 1145°C y 4.3% de carbono. El eutéctico formado por cristales mixtos de austenita (Disolución sólida de cementita en -- hierro) y cementita (un carburo de hierro,  $Fe_3C$ . Un hierro con 6,67% de carbono sería cementita pura). Recibe el nombre de ledeburita.

C = Disolución sólida, austenita, de máxima concentración de carbono (1.7% de C) a la temperatura eutéctica.

D = Punto eutectoide a 721°C y 0.85 de carbono. El eutectoide está formado por ferrita hierro (casi puro) y cementita secundaria. recibe el nombre de perlita.

E = Temperatura de 906°C a la que empieza a esperarse (a ferrita línea FH = Transformación de hierro  $\delta$  cubo centrado en el cuerpo en - hierro cubo centrado en las caras) a 1487°C - F, 0.10% C, G 0.18% de C H, 0.50% de C.

Línea HF transformación hierro  $\delta$  en  $\lambda$

#### F). METODOS PARA ANALISIS DE ACEROS POR ABSORCION ATOMICA.

Se ha propuesto por D.R. Thomerson y W. J. Price un esquema de -- analisis comprensivo para un amplio rango de aceros por espectrofometría de absorción atómica, en dicho esquema quedan comprendidos algunos de los elementos de nuestro estudio como son níquel, cromo, manganeso y molibdeno incluyendo algunos otros elementos como : aluminio, plomo, cobalto, titanio, estaño por un método directo de absorción atómica. Este

método involucra la disolución de las muestras en  $\text{HClO}_4$ , ahorrando un tiempo considerable comparado con los métodos tradicionales y lográndose una exactitud similar.

Las serias interferencias depresivas causadas por el hierro en la respuesta de algunos elementos son superadas o eliminadas en la flama de óxido nitroso-acetileno, y efectos menores son corregidos por la inclusión de estándares de calibración de hierro, no existiendo otras interferencias interelementales en solución de  $\text{HClO}_4$  en la presencia de hierro.

Silicio y tungsteno, que no son retenidas en solución en este esquema son determinadas en una disolución separada de la muestra.

Los problemas suscitados en la determinación de Cr y Mo tienen hasta aquí el desarrollo de un esquema general para análisis de hierros y aceros por absorción atómica.

Un método recientemente publicado en 1971 en el cual éstos problemas aparecen, han sido sucesivamente superados, dando un indicio a tal esquema en el cuál todos los elementos comúnmente encontrados en aceros pueden ser determinados por procedimientos directos simples.

Dicho esquema cubre la determinación de 12 elementos, todos los elementos a excepción de W son determinados por muestra simple de solución:

(Un gramo de muestra de acero es disuelta en  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$ ) y la solución finalmente es evaporada a humos con  $\text{HClO}_4$ . La muestra de solución es comparada directamente con standard de calibración preparados de una



manera idéntica a la que se usó para las muestras. De ésta forma - Mn; Ni, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Sn, Al, Pb (son determinados en un amplio rango de aceros).

Un procedimiento alternativo para la determinación de W y para Mo en la presencia de W es necesaria. El procedimiento está basado en el uso de una mezcla de  $\text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  que retienen el W en solución.

MANGANESO (Mn). D.P. Hubbard y H.H. Monks han publicado un artículo que trata de la determinación de manganeso en un amplio rango de aceros y hierro colado por absorción atómica.

En el artículo dicen que Belcher y Kinson han descrito un procedimiento para la determinación de 0.001-2% de manganeso en bajas y altas aleaciones de aceros, usando una solución conteniendo  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  y una pequeña cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_3$  para reducir cualquier interferencia de sal de manganeso oxidada. La interferencia de Fe es prácticamente eliminada - por el uso estequiométrico de flama, aire-acetileno, la interferencia de cromo es reducida a un nivel de 20% por el limitamiento de la trayectoria de absorción en una pequeña sección de la flama.

Los resultados de muestras de N.B.S. obtenidos por Slavin muestran que el uso de agua regia para la disolución del acero, así como el procedimiento similar de Belcher y Kinson son de pobre precisión y en ciertos-



Todos los reactivos deberán tener grado analítico.

Utilizando una solución Std (100 p.p.m.). Disolver 0.1 g de Mn electro-líticamente puro en 5 ml de HCl conc. y diluir la solución a 1000 ml - con agua destilada.

Solución Std de hierro 10.000 p.p.m. Disolver 5.0 g de hierro "Hilger" de alta pureza en 20 ml HCl conc. y 5 ml de ácido nítrico evaporar a sequedad, agregar 50 c.c. de  $\text{HClO}_4$  conc. y diluir a 500 c.c. con agua destilada.

#### Análisis de aceros y hierro colado

Por conveniencia 0.1 g de aleación deberán estar presentes en 100 ml de sol final. Esto corresponde a 1000 p.p.m. de metal en el sol. final y 1% de Mn en la aleación que corresponde a 10 p.p.m. de Mn en solución. Método disolver 1 g de aleación en 15 ml de HCl y 5 ml de solución -- concentrado de  $\text{HNO}_3$  con calentamiento. Evaporar primero la solución - a sequedad, enfriar, tomar el residuo en 10 ml de  $\text{HClO}_4$  conc. hasta humos ligeros. Enfriar y añadir 50 ml de agua destilada a disolver las - sales. Filtrar la solución recibiendo la en un matraz de 100 ml y aforar la marca con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.

Pipetear a una alícuota de 10 ml de esta solución en un matraz y añadir 50 ml de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  y aforar a 100 c.c. atomizar la solución en la flama en la forma usual y determinar la absorbancia. Calcular la concentración

de Mn contenido en la aleación por la lectura de la conc. de Mn en la sol. por la curva de calibración.

Nota: los solventes orgánicos incrementa la sensibilidad del método - pudiendo se elimina algunas interferencias encontradas en solución acuosa, siendo el etanol el más apropiado como solvente, para éste caso.

T A B L A LA INFLUENCIA DE ACIDOS DE SOLVENTE Y CONCENTRACION DE HIERRO EN LA SENSITIVIDAD DE ABSORCION DE Mn.

MEDIO DE SOLVENTE	ABSORBANCIA (2795 Å)	
	10 p. p. m. Mn <sup>2+</sup> + 10 p. p. m. 0 p. p. m. Fe <sup>3+</sup> + 10000 p. p. m. de Fe <sup>3+</sup>	
ACUOSO	0.640	- - - -
10% (V/V) HNO <sub>3</sub>	0.660	0.640
10% (V/V) HCl	0.585	0.585
10% (V/V) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.525	0.555
10% (V/V) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.525	0.525
4.5% (V/V) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 4.5% (V/V) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.535	0.540

T A B L A            C O N T E N I D O D E M A N G A N E S O E N H I E R R O S Y A C E R O S  
 S T A N D A R D E N E L R A N G O 0-0.1% D E M n .

MUESTRA	COMPOSICION	% Mn		
		Observado	Prom. Certif.	Rango Certif.
J M Grado II <sup>a</sup>	Hierro puro	0.004	0.001	- - -
B. C. S. 252	4% Ni; 0.5% V 0.2% Cr-Hierro	0.016 0.017 0.018	0.016	0.012
N. B. S. 55d	Hierro	0.028	0.030	0.028
N. B. S. 125a	3.351 - Acero	0.050	0.052	- - -

TABLA INFLUENCIA DE SOLVENTES Y CONCENTRACION DE HIERRO EN LA SENSIBILIDAD DE ABSORCION DE NIQUEL.

MEDIO SOLVENTE	ABSORBANCIA	
	30 p. pm Ni; 0 p. pm. Fe	30 p. pm. Ni; 10000 p. pm. Fe
ACUOSO	0.315	-----
10% (V/V) HCl	0.295	0.295
10% (V/V) HNO <sub>3</sub>	0.310	0.295
10% (V/V) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.265	0.265
10% (V/V) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.265	0.250
4.5 (V/V) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - 4.5 (V/V) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.275	0.255

TABLA            CONTENIDO DE NIQUEL DE ACEROS STANDARD  
 EN EL RANGO DE 0.1%, 0-2%, y 0-5% DE --  
 NIQUEL.

MUESTRA	TIPO	COMPOSICION NOMINAL	%Ni	
			Observado	Certif.
BCS 257	Aleación acero	1.4% Mn, 1.7%Cr, 0.3 CU	0.85	0.84
ECS 325	" "	0.7% Cr	1.19	1.18
BCS 254	" "	1% Mo, 0.5% Mn, 0.5CR 0.5% V.	2.03	2.08
BCS 253	" "	0.04% Cr, 0.9% Mo, 0.2%V	3.08	2.92
BCS 254	" "	2% Mo	5.33	5.15



La determinación de níquel en hierro y acero por espectrofotometría de absorción atómica fue investigada por K. Kinson y Belcher. (4)

El níquel es un elemento importante en hierro y acero y un gran número de procedimientos han sido establecidos para su determinación. El níquel en aleaciones ferrosas puede ser precipitado como dimetilgloxinato de níquel rojo y subsecuentemente determinado por gravimetría, por volumetría o por técnicas de electrodeposición. El complejo de níquel soluble y de color rojo obscuro de dimetilgloxina formado en un medio alcalino, es usado ampliamente en espectrofotometría. Otras técnicas fisicoquímicas, las cuales han sido usadas incluyen espectrografía, polarografía y fotometría de emisión de flama. Walsh ha indicado que la espectrofotometría es prácticamente libre de interferencias y la técnica ha sido aplicada a materiales biológicos y agrícolas. La determinación de níquel en aceros con la flama de aire acetileno es fácil. Kinson y Belcher proponen el uso de  $H_3PO_4 + H_2SO_4$  (mezcla) porque retiene W y otros elementos hidrolizables en solución.

Las longitudes de absorción del Ni son discutidas por varios investigadores, encontrando preferible usar la línea más sensitiva a 232.0 mm para niveles de níquel abajo del 1%; pero ellos notaron que para la gráfica de calibración la línea de 341.5 mm es más lineal que para 232 mm.

Molibdeno (Mo) y (Cr). Los autores describen como las dificultades de Cr encontradas en la determinación en aceros que contienen cromo y molib-

deno han sido vencidas.

La depresión de la respuesta de absorción es minimizada por el uso de óxido nitroso-acetileno en lugar de las flamas de aire acetileno.

Las variaciones causadas por la diferencia en el estado de oxidación de Mo y Cr entre las muestras y standards son eliminadas por evaporación de ambas muestras y standards hasta humos con  $\text{HClO}_4$ .

Vanadio (V). Capacho-Delgado y Manning (6) determinaron vanadio en aceros por un método directo, en él, se usó flama de óxido nitroso y acetileno y soluciones acuosas de calibración de vanadio.

Usando ellos los ácidos  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para la disolución de las muestras y notaron, que el sulfúrico decrece la señal del vanadio, en tanto que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  la mejora. Estos dos efectos, uno cancela al otro y los resultados producidos son buenos comparados con valores certificados.

En solución de  $\text{HClO}_4$  se vió que en la presencia de 1% de hierro mejora la señal de vanadio, para alrededor de 20%, necesitándose así la adición de hierro a las soluciones de calibración, no existiendo interferencias interelementales que afecten la respuesta.

#### METODO PROPUESTO

Solución concentrada de Mn, 1000 mg  $l^{-1}$  .- Disuelva 1.000 g de Mn puro metal en 50 ml de HCl (Sp. gr. 1.18) y diluya a un litro.

Solución concentrada de Ni, 1000 mg l<sup>-1</sup>. - Disuelva 1.00 g. de nickel metálico puro en 40 ml de HNO<sub>3</sub> SN y diluya a 1 L.

Solución concentrada de Cr, 1000 mg. l<sup>-1</sup>. - Disuelva 1.000 g. de cromo metálico puro en 20 ML. de HCl (gravedad específica 1.18) y diluya a 1 L.

Solución concentrada Mo 1000 mg l<sup>-1</sup>. - Disuelva 1.820 g. de reactivo - grado analítico de molibdato de amonio en agua y deluya 1 L.

Solución concentrada V 1000 mg. l<sup>-1</sup>. - Disuelva 2.296 g. de vanato de amonio grado analítico en 20 ml de peróxido de hidrógeno 100 volúmenes y diluya a 1 L.

#### SOLUCIONES DE CALIBRACION

Basado en 1.0 g. de muestra y volúmen final de 100 C. C.

##### MANGANESO (Mn)

Solución stock diluída (100 mg. l <sup>-1</sup> ) ML.....	0	1.0	2.0	5	10.0	15.0	20.0
Conc./mg l <sup>-1</sup> .....	0	1	2	5	10	15	20
Mn/ por ciento.....	0	0.01	0.02	0.05	0.010	0.015	0.20

##### NIQUEL (Ni)

Solución concentrada (200 mg l <sup>-1</sup> ).....	0	1.0	2.5	5.0	10.0	15.0	20.0
Conc./Mg l <sup>-1</sup> .....	0	2	5	10	20	30	40
Niquel.....	0	0.02	0.05	0.010	0.020	0.030	0.040

##### CROMO (Cr)

(Hasta a 0.5 por ciento).

Solución concentrada (500 mg l <sup>-1</sup> ).....	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
--	---	-----	-----	-----	-----	-----	------

Concentración/mg l-l.....	0	5	10	20	30	40	50
---------------------------	---	---	----	----	----	----	----

**CROMO (Cr)**

(Hasta 40 por ciento.....)	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
----------------------------	---	-----	-----	-----	-----	-----	------

Solución stock (1000 mg l-l)

ml.....	0	10	20	40	60	80	100
Concentración/Mg l-l.....	0	0.4	0.8	1.6	2.4	3.2	4.0

**CROMO (Cr)**

(Hasta 12 por ciento)

Para este rango el quemador debe estar en posición girada rotada.

Solución stock (1000 mg l-l)

/ML.....	0	2.5	5.0	7.5	10	20	30
Concentración/Mg l-l.....	0	25	25	75	100	200	300
Cromo/Per ciento (0.25 de muestra).....	0	1.0	1	3	4	8	12

**MOLIBDENO (Mo)**

(Hasta 0.2 por ciento)

Solución stock diluida (100 -

mg l-l) ml.....	0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0
Concentración/Mg l-l.....	0	2	5	10	15	20
Molibdenu/Per ciento.....	0	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20

**MOLIBDENO (Mo)**

(Hasta 0.5 por ciento)

Solución concentrada (500 mg-

l-l)ML.....	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10
Concentración/mg l-l.....	0	5.0	10	20	30	40	50
Molibdenu, por ciento.....	0	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5

**MOLIBDENO (Mo)**

(Hasta 1.0 por ciento)

Solución concentrada (1000 mg-

l-l)ML. o concentración/mg l-l	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
	0	10	20	40	60	80	100
Molibdenu, por ciento.....	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

## VANADIO (V)

Solución concentrada (1000 mg- l-l)/ML.....	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10
Concentración/Mg l-l.....	0	10	20	40	60	80	100
Vanadio/porciento.....	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

## NORMAS EXISTENTES DE METODOS QUIMICOS EN MEXICO

Determinación de	<u>Carbono</u>	Volumétrico
Determinación de	<u>Fósforo</u>	Alcalimétricos
Determinación de	<u>Manganeso</u>	Persulfato y Bismutato
Determinación de	<u>Silicio</u>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Determinación de	<u>Azufre</u>	Combustión directa
	Cobre	
	Estaño	Yodométrico.

## ANALISIS DE ACERO

### DETERMINACION DE ACERO COMUN AL CARBON

En esta determinación el acero es quemado en atmósfera de -- oxígeno, los productos volátiles de combustión son pasados --- a través de reactivos los cuales condensan o absorben todo, - pero el oxígeno y el  $\text{CO}_2$ , el  $\text{CO}_2$  es entonces absorbido en un recipiente el cual es pesado antes y después de que tome lugar la absorción.

Los pasos del proceso son ilustrados como sigue:

## DETERMINACION DE CARBON EN ACERO

Muestra (1)

Temperatura de 1000-1300°C dependiendo

del tipo de acero

Oxígeno libre de CO<sub>2</sub> y compuestos orgánicos

Residuo

Materia volátil

En combinación Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>O<sub>2</sub>con bases Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CuO, NiOCO<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> (fijado en parte)SO<sub>2</sub>

Paso a través de un agente oxidante

Condensado y absorbido en parte

Presente aún

SO<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>

Paso a través de un desecante

Polo ahora enteramente removido por  
condensación o absorción por reacti-  
vos en su trayectoria

Presente aún

SO<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OCO<sub>2</sub>Vasija pesada conteniendo un-  
absorbente alcalino seguido por  
un desecanteEnteramente  
removido

Presente aún

CO<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Vasija pesada otra vez

CARBONO

Por método de combustión directa (método volumétrico) en aceros.  
 Recomendable para aceros al carbono y productos siderúrgicos con un contenido máximo del 6%.

## Fundamento.

Consiste en calentar hasta fusión en un horno eléctrico el metal reducido a partículas finas y oxidar el carbono que contiene hasta  $\text{CO}_2$  mediante el paso de una corriente de oxígeno puro, la mezcla de gases es medida en una bureta graduada de donde se pasa a un frasco para absorber con una solución de KOH el  $\text{CO}_2$ , el resto de los gases es medido en la misma bureta obteniendo el % de  $\text{CO}_2$  absorbido.

## Calculos.

El % de C en la muestra se obtiene así, si la bureta está graduada en % C.

$$\% \text{ C} = \frac{L_1 - L_2}{M} \times B$$

$L_1$  = Lectura en la Det. de Carbono en la muestra.

$L_2$  = Lectura prueba de corrección

M = Peso muestra en gramos

B = Factor corrección.

Por temperatura y presión actuales.

$$B = \text{Factor} = \frac{(P - P^*)}{P_0} \times \frac{T_0}{T}$$



P = Presión barométrica en mm de Hg

p = Presión de vapor del agua a la temperatura de los gases

Po = Presión a la que se calibró la bureta en mm. de Hg

T = Temperatura del termómetro en la bureta en grados Kelvin

To = Temperatura a la cual se calibró la bureta en ok

Si la bureta mide el volúmen dentro del Co<sub>2</sub> en ml.

$$\% C = 27.29 \times \frac{V_1 - V_2}{M} \times D$$

M = Peso en gramos

V<sub>1</sub> = Ml de CO<sub>2</sub> en la determinación del C

V<sub>2</sub> = Ml. de CO<sub>2</sub> en la prueba de corrección

D = Densidad del bióxido de carbono en las condiciones

D = Presión y temperatura actuales.

$$D = 0.00371 \frac{P - P}{T}$$

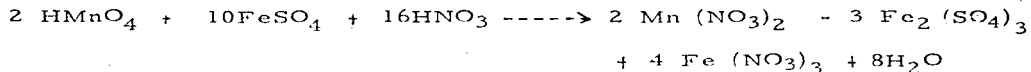
La densidad del CO<sub>2</sub> se puede obtener en tablas construídas a porciones y temperaturas diferentes.

DETERMINACION DE MANGANESO EN ACEROS COMUNES AL CARBON

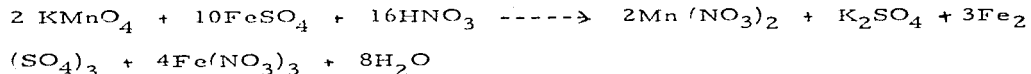
En el siguiente método para la determinación de manganeso en aceros comunes al carbón, los puntos esenciales son:

1. La oxidación del nitrato manganeso a ácido permangánico por la acción del bismutato en solución de  $\text{HNO}_3$  diluído.

2. La reducción de ácido permangánico por el uso de solución standard de  $\text{FeSO}_4$ , añadida en exceso.



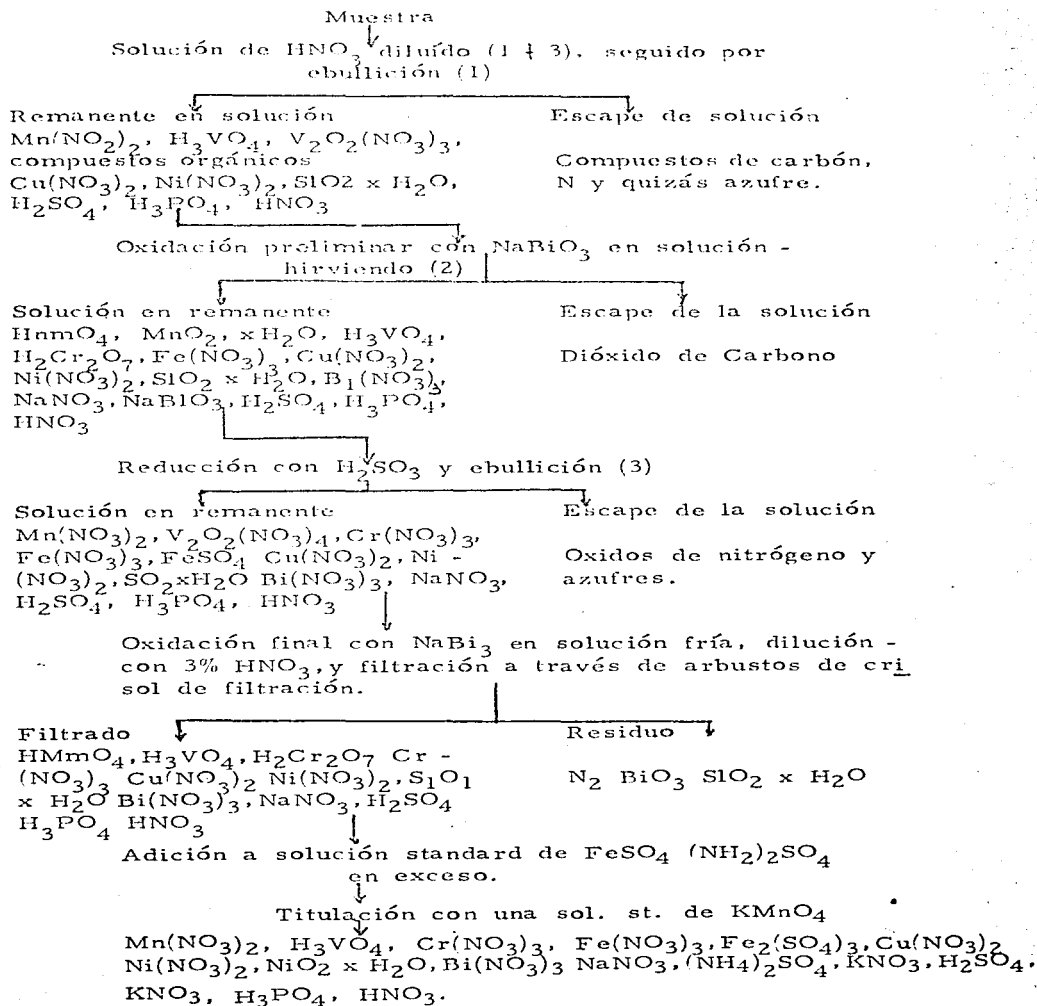
3. La oxidación del exceso de  $\text{FeSO}_4$  por el significado de una solución estándar de  $\text{KMnO}_4$ .



Si las soluciones standard de  $\text{FeSO}_4$  y de  $\text{KMnO}_4$  son exactamente equivalentes, la diferencia entre los volúmenes de cada que son usados representa el volumen de permanganato estándar que contiene la misma cantidad de manganeso como la muestra de acero.

Los pasos son mostrados en la tabla siguiente:

DETERMINACION DE MANGANESO EN ACERO DE CARBON  
ORDINARIA

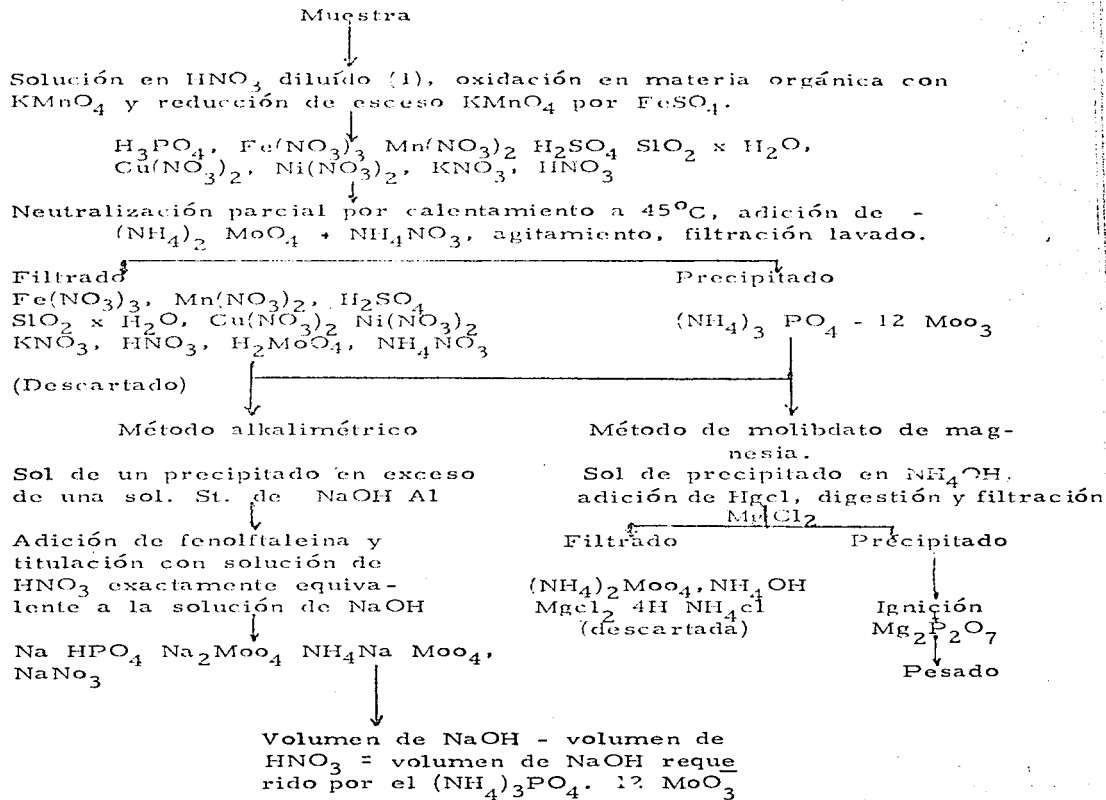


## DETERMINACION DE FOSFORO EN ACEROS COMUNES AL CARBON

Prácticamente todo el fósforo en aceros comunes al carbón - ocurre en combinación de hierro como fósforo. Son convertidos a  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  y ácido ortofosfórico disolviendo el acero en  $\text{HNO}_3$  diluido, después de lo cual el fósforo es precipitado -- como fosfomolibdato de amonio.

En el análisis de alta precisión el precipitado es disuelto en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y el fósforo precipitado dos veces como fosfato de magnesio amoniacal, el cual es convertido a fosfato de magnesio y pesado. En análisis ordinario, el fosfomolibdato de amonio precipitado disuelto en un exceso de solución estándar de  $\text{NaOH}$ , la solución es titulada con solución estándar de  $\text{HNO}_3$ , el que es requerido para reaccionar con el fosfomolibdato.

## DETERMINACION DE FOSFORO EN ACERO DE CARBONO COMUN

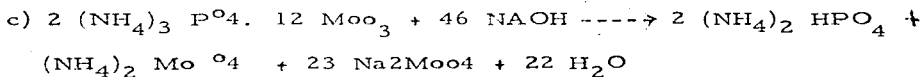
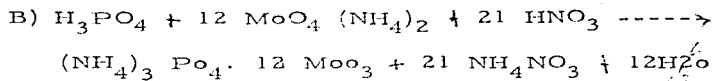
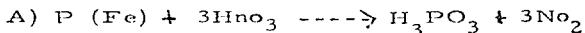


FOSFORO.

Al igual que el carbono, el fósforo es otro elemento cuya presencia en mayor o menor contenido es normal en aceros.

Método Volumétrico.

Consiste en oxidar el metal con  $\text{HNO}_3$  y transformar el fósforo en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Las materias orgánicas y carbonosas se eliminan por oxidación mediante  $\text{KMnO}_4$ . El ácido fosfórico formado es precipitado como fosfomolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_3\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 12\text{MoO}_3$  por la adición de molibdato de amonio, al precipitado se le agrega un exceso de  $\text{NaOH}$  hasta su disolución, valorándose el exceso con una solución de  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Reacciones.Cálculos.

Porcentaje de fósforo se calcula por medio de la ecuación siguiente:

$$\% \text{ P} = \frac{V_0 - V_1}{M} \quad N \times 0.001349$$

$V_0$  = Ml. de  $\text{HNO}_3$  prueba de corrección

$V_1$  = Ml. de  $\text{HNO}_3$  gastados con la muestra

n = Normalidad solución de  $\text{HNO}_3$

M = Gramos de la muestra

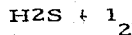
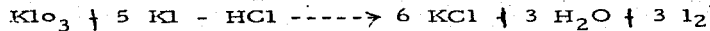
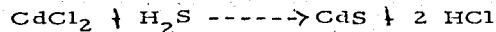
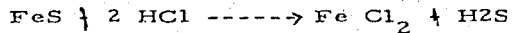
La recisión de los resultados es de  $\pm 0.005\%$

### AZUFRE

Este elemento es también de gran interés en los aceros pero se encuentra en cantidad tan pequeña que los métodos deben satisfacer requisitos estrictos en cuanto a exactitud.

### METODO EVOLUCION

El método se basa en separar el azufre contenido en el acero bajo la forma de  $H_2S$ , el cual se fija en una solución amoniacal de  $CdCl_2$ , formándose  $CdS$  que se trata con  $HCl$ , valorándose el  $H_2S$  desprendido con una solución de  $Klo_3$ . Las reacciones observadas son las siguientes:



### CALCULOS

Para obtener el % de azufre en el producto deberá emplearse la fórmula siguiente:

$$\% = \frac{(V - V_1) T}{M} \times 100$$

V = Volúmen en Ml. de la solución de yodato gastado en la titulación de la muestra

V<sub>1</sub> = Volúmen en Ml de la solución de yodato, gastado en la titulación de la prueba en blanco.

T = Título de la sol. de KIO<sub>3</sub> expresado en g/Ml de S

M = Peso de la muestra en el acero en gramos

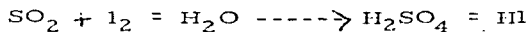
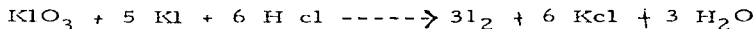
Reproducibilidad ± 0.005%

### COMBUSTION DIRECTA

Fundamento.

El azufre del acero se convierte a SO<sub>2</sub> por combustión en corriente de oxígeno, este SO<sub>2</sub> se absorbe en una solución acidulada de un yoduro con solución de almidón y es determinado durante la combustión, - por titulación con KIO<sub>3</sub>.

### REACCIONES



### CALCULOS

$$\% S = \frac{(A - B) \times T \times 100}{M}$$

A = Ml de sol. Valorada de KIO<sub>3</sub> necesarios para titular la muestra

B = Ml de sol valorada de KIO<sub>3</sub> necesarios para la titulación en - blanco.

T = Equivalente del azufre de la solución valorada de KIO<sub>3</sub> en gramos /Ml.

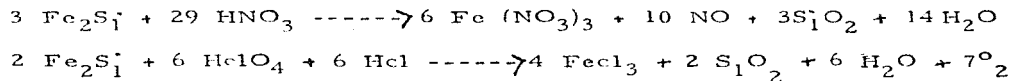
M = Peso de la muestra



SILICIO

Método del ácido perclórico.

El Silicio se encuentra normalmente en los aceros, bajo la forma de siliciuro de hierro  $Fe_2S_1$ , del cual es separado del silicio por medio de oxidación como  $S_1O_2$  hidratado insoluble, que filtrado y calcinado es posteriormente tratado con Hf para su volatilización.

REACCIONESCALCULOS

$$\% S = 46.745 \frac{(C_1 - C_2) - (C_3 - C_4)}{M}$$

$C_1$  = Peso del crisol de  $P_1$  antes del tratamiento con Hf, expresado en gramos

$C_2$  = Peso del crisol de Pt después del tratamiento con Hf, en gramos.

$C_3$  = Peso del crisol de Platino, en la prueba en blanco, antes del tratamiento con Hf, en gramos

$C_4$  = Peso del crisol de platino en la prueba en blanco después del tratamiento con Hf, expresado en gramos.

M = Peso de la muestra del acero, en gramos

REPRODUCIBILIDAD

Hasta un contenido de 0.70% de  $S_1 \pm 0.02\%$

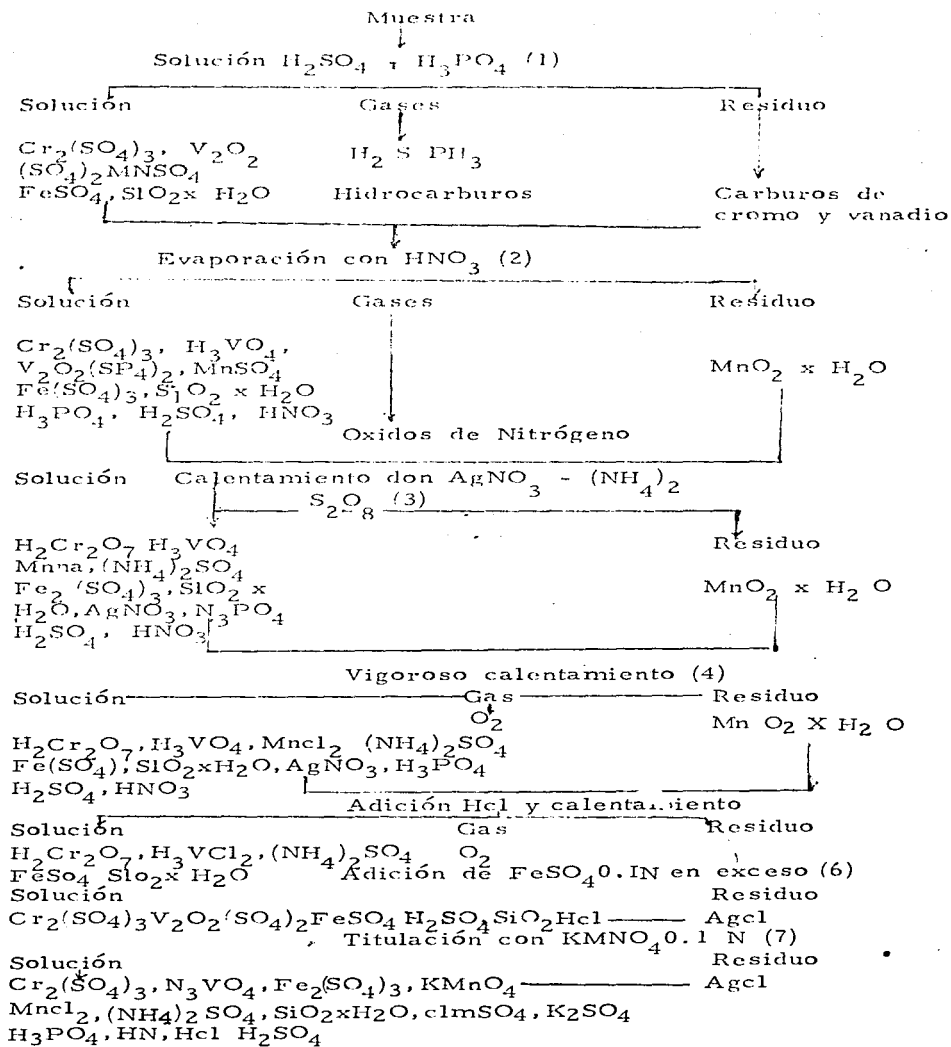
Más de 0.70A 1.50% de silicio  $\pm 0.03\%$

Más de 1.50% de silicio  $\pm 0.04\%$

### DETERMINACION DE CROMO EN ACEROS DE CROMO-VANADIO

En esta determinación, la cual ilustra los métodos volumétricos rápidos a menudo son usados en análisis de materiales metalúrgicos, la muestra del acero es disuelta en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y fosfórico diluido y la solución es tratada en sucesión con (1)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  y persulfato de amonio, (2) ácido hidrociónico diluido (3) una solución estándar de  $\text{KMNO}_4$  los pasos del proceso se ilustran a continuación.

DETERMINACION DE CROMO EN ACEROS DE CROMO-VANADIO



DETERMINACION DE VANADIO EN ACEROS DE  
CROMO - VANADIO

(En la solución que quedó de la determinación de cromo)

Solución

$H_3VO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $(NH_4)_7SO_4$   
 $SiO_2 \times 1.20$ ,  $NmSO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $Ag_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$

↓  
Adición de  $FeSO_4$  en moderado exceso

$V_2O_2(SO_4)_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $(NH_4)_2SO_4$   
 $SO_2 \times H_2O$ ,  $MnSO_4$ ,  $K_7SO_4$ ,  $AgCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$

↓  
Adición de  $(NH_4)_2S_2O_8$  en moderado exceso.

$V_2O_2(SO_4)_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $MnCl_2$   
 $(NH_4)_2SO_4$ ,  $SiO_2 \times H_2O$ ,  $MnSO_4$ ,  $K_2SO_4$ ,  $AgCl$   
 $N_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NnO_3$ ,  $HCl$

Titulación con solución estandarizada de  
 $KMnO_4$

$H_3VO_4$ ,  $KMnO_4$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $(NH_4)_2S_2O_8$ ,  $MnCl_2$   
 $(NH_4)_2SO_4$ ,  $SiO_2 \times H_2O$ ,  $MnSO_4$ ,  $AgCl$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ , -  
 $HNO_3$ ,  $HCl$

## CAPITULO VI

### PARTE EXPERIMENTAL.

#### TECNICA EMPLEADA.

a) Para nuestra parte experimental de las seis muestras de acero a determinar se pesaron las siguientes cantidades:

MUESTRA 1 ACERO TIPO 8E30 =	0.7420 g = 472 mg
MUESTRA 2 ACERO TIPO 12E =	1.0340 g = 1034 mg
MUESTRA 3 ACERO TIPO 316L =	0.5755 g = 575.5 mg
MUESTRA 4 ACERO TIPO 316 =	0.6040 g = 604 mg
MUESTRA 5 ACERO TIPO ESPECIAL =	0.2336 g = 233.6 mg
MUESTRA 6 ACERO INOXIDABLE =	0.6452 g = 645.2 mg

Cada peso de muestra fue colocado en un vaso de precipitados de 150 c.c. y agregándose ácido nítrico + clorhídrico 1:1 o sea 5 ml de ácido nítrico + 5 ml de agua destilada y 5 ml de ácido clorhídrico + 5 ml de agua destilada y se calentó hasta disolución de las muestras, tapando con un vidrio de reloj los vasos de precipitados después de pasado un tiempo se observa la disolución, se lava perfectamente el vidrio de reloj y en caso de que haya quedado residuo como sucedió para nuestras muestras 3 y 4 se agrega ácido percló-

rico + agua destilada 1 : 1 y se prosigue el calentamiento hasta humos, finalmente fueron filtradas todas las muestras, lavando el residuo con ácido clorhídrico + agua destilada. Se aforaron las muestras a 100 ml.

Se hicieron las diluciones apropiadas de las soluciones concentradas para cada elemento a determinar y éstas fueron guardadas en sus respectivas botellas de plástico para posterior utilización. Las diluciones de la solución concentrada son citadas para cada elemento en las condiciones standard del método analítico para absorción atómica.

Se procedió a leer en el aparato de absorción primeramente todas las soluciones standard para cada elemento y posteriormente la lectura de las muestras de acero fueron leídas para la escala de absorción, pudiéndose de esta manera tener la curva de calibración dada por las soluciones standard. De la cual es factible obtener la concentración de cada muestra en el elemento a determinar.

Esta lectura se hace con previa corrección de los valores de absorción a por ciento de absorbancia y dado que nuestras soluciones standard son de concentración en p. p. m. obtendremos una lectura de concentración a una absorbancia dada.

## b) CROMO (Cr)

Condiciones standard.

Soluciones analíticas.

Solución concentrada. 1000 p.p.m. de Cr en solución acuosa.

Soluciones Standard de Cr. 25 ml de soluciones conteniendo 5, 10, 15 y 20 p.p.m. de Cr.

Rango óptimo de trabajo. de 2 a 20 p.p.m. en solución acuosa.

Condiciones de operación.

Longitud de onda	3579 A	Modelo 303	Rango U.V. longitud de onda	358
Rejilla			Rejilla	3 (0.3 mm, 2A)
Fuente - cátodo hueco			Fuente use la corriente de la	lámpara
Combustible - acetileno (flama reductora)			Flujo	9.0
Oxidante - Aire			Flujo	7.5

Sensitividad y límite de detección. Usando soluciones standard la sensitividad de Cr es alrededor de 0.15 p.p.m. para 1% de absorción.

Interferencias. En la flama de aire acetileno la absorción de Cr es bajada por el fierro y el níquel, la interferencia no existe en la fla-

ma de óxido nitroso-acetileno.

Flama. La determinación de Cr requiere una rica flama amarilla de aire acetileno. La absorción es sensitiva a el radio del combustible de aire.

La flama de óxido nitroso provee una sensitividad de 0.45 p. p. m. para 1% de absorción pero reduce o elimina interferencias que ocurren en la flama de aire acetileno. Con la flama de óxido nitroso acetileno el rango máximo de trabajo de cromo es de 5 a 50 p. p. m. en solución acuosa .

Lámparas. Lámparas multiclementos conteniendo las siguientes combinaciones de elementos, pueden ser utilizadas:

Cr-Cu-Co-Mn-Ni

Cr-Cu-Ni-Ag

Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni

Cr-Cu-Fe-Ni-Ag

A continuación damos un método empleado en las aleaciones bajas de hierros y aceros para la determinación de cromo.

El procedimiento es ajustado para la concentración de cromo entre .2 y .002% en la muestra de hierro o acero. Algunos lí-



mites más bajos pueden ser alcanzados por el uso de la escala de expansión. Las concentraciones más altas deberán ser determinadas por el uso de una cantidad más pequeña de muestra y tanto hierro deberá ser añadido a los standard como el que esté presente en las muestras. Las interferencias pueden ser encontradas en muestras conteniendo más de un 5% de níquel y más de 5% de W o más de 1% de Mo.

Por consiguiente la adición de 2% de cloruro de amonio ha sido encontrado que elimina la interferencia de Fe en el análisis de 1 a 4 p. p. m. de Cr.

Reactivos:

$H_3PO_4$  (gravedad específica 1.75)

$H_2SO_4$  (gravedad específica 1.84)

$HNO_3$  (gravedad específica 1.48)

$NH_4Cl$  (solución al 2%)

Soluciones Standard. Prepare una solución conteniendo 15% (v/v) de  $H_2SO_4$  y 15% (v/v) de ácido fosfórico.

Standard de Cr.

Prepare 25 ml de soluciones conteniendo 1% de fierro y 4.5% de ácido fosfórico y 4.5 de ácido sulfúrico.

Las condiciones utilizadas son las condiciones standard para Cr.

Preparación de la muestra.

Transfiera una muestra pesada de hierro o acero de alrededor de 1 gr a un matraz de 124 ml. Añada 30 ml de solución ácida y caliente. Evapore a humos por un minuto, y el residuo del extracto es enfriado con 30 ml de agua y digiera por 5 min.

Se filtra a través de papel filtro Whatman 541 en un matraz volumétrico de 100 ml, enfríe y afore hasta la marca.

## c) MANGANESO (Mn)

Condiciones standard.

Soluciones analíticas.

Solución concentrada. 1000 p.p.m. de Mn en solución acuosa.

Standards de Mn. 25 ml de soluciones conteniendo 5, 10, 15, 20 p.p.m. de Mn.

Rango óptimo de trabajo de 2 a 20 p.p.m. de Mn.

Modelo 303

Longitud de onda 2795, 2798, 2801 Å - rango de U. V. Long. de onda 279

Rejilla

- 7 A

Fuente cátodo hueco

- Use la corriente de la lámpara

Combustible - acetileno  
(flama-oxidante)

- Flujo 9.0

Oxidante-aire

- Flujo 9.0

Preparación de la muestra.

Coloque la muestra en solución y diluya el contenido de Mn hasta que se encuentre en el rango de 2 a 20 p.p.m. Solamente ha sido observada como interferencia el silicio cuando se utiliza la flama de aire-acetileno.

Sensitividad y límite de detección. Si una gran resolución es usada (2 Å); la línea de 2801 Å puede ser excluida de la línea de 2795 y la sensitividad aumentada alrededor de dos veces cuando

las condiciones standard son usadas, la sensibilidad para las líneas combinadas es alrededor de 0.10 p. p. m. de Mn para 1% de absorción.

Flama. La flama de óxido nitroso acetileno provee una sensibilidad de 0.3 p. p. m. para 1% de absorción. Con esta llama, el rango máximo de trabajo para manganeso es de 3 a 30 p. p. m. en solución acuosa.

Las lámparas múltiples que pueden ser usadas con las siguientes combinaciones se citan a continuación:

Mn-Co-Cr-Cu-Ni

Mn-Co-Cr-Cu-Fe-Ni

Mn-Co-Cu-Fe-Mo

Mn-Cu-Fe-Zn

## d) MOLIBDENO (Mo)

Condiciones Standard.

Solución concentrada. 1000 p.p.m. de Mo en solución acuosa.

Standards de Mo-soluciones de 25 ml conteniendo 25, 50, 75 y 100 p.p.m. de Mo.

Rango óptimo de trabajo. De 10 a 100 p.p.m. de Mo.

Condiciones de operación.

Modelo 303

Longitud de onda 3 133 A

Rango U.V. Longitud de onda 313

Rejilla

Rejilla

Fuente-cátodo hueco

Fuente-use la corriente de la lámpara

Combustible-acetileno

(flama reductora)

-

Oxidante  $N_2O$

Flujo 6.0

Sensitividad y límite de detección. La sensitividad de la determinación de Mo es alrededor de 0.6 p.p.m. para 1% de absorción. El límite de detección del modelo 303 es alrededor de 0.03 p.p.m. de Mo. en solución acuosa.

Flama. En aire acetileno puede ser usada para determinar Mo también, pero las interferencias serán mucho más grandes.

Lámparas. Las lámparas conteniendo Mo- Co- Fe- Mn- Cu son apropiadas y pueden ser usadas con utilidad para estas determinaciones.

## e) NIQUEL (Ni) EN HIERRO Y ACEROS

Este método que vamos a citar a continuación es utilizable para la determinación de níquel en hierro y acero en un rango de 0.001 a 5%.

## Reactivos.

$H_3PO_4$  (gravedad específica 1.75)

$H_2SO_4$  (gravedad específica 1.84)

$HNO_3$  (gravedad específica 1.42)

## Soluciones standard.

Soluciones standard de níquel. Prepara 25 ml de soluciones conteniendo la cantidad de Ni y hierro listadas abajo en la tabla. Cada solución puede contener 4.5 v/v de ácido sulfúrico.

Solución ácida. Prepare la solución conteniendo 15% v/v de ácido fosfórico y 15% v/v de ácido sulfúrico.

## Preparación de la muestra.

Contenido observado	Tamaño muestra (g)	(A)	Standards p. p. m. Ni %	Fe
% Ni	0.1	3,415	50,40,30,20	NO
5 - 0.5	1.0	3,415	50,40,30,20	1
0.5 - 0.05			50,40,30,20	1
0.1 - 0.001	1.0	2,320	10,7.5,5,2.5	

Transfiera la muestra pesada de hierro o acero de alrededor del tamaño indicado en la tabla a un recipiente de 125 ml. Añada 30 ml de solución ácida y caliente.

Añada ácido nítrico goteando (ciertas clases de aleaciones pueden requerir agua regia para disolución). Evaporar a humos ligeros por un minuto, extraer el residuo frío con 70 ml de agua y digerir por 5 minutos. Si la filtración es necesaria filtrar en papel filtro Whatman 541.

Filtrar en un matraz mi volumétrico de 100 ml y aforar a la marca. A continuación se dan las condiciones de operación standard para Ni.

Condiciones de operación del Ni.

Modelo 303

Longitud de onda	2 320	Rango U.V. Long. de onda	232
Rejilla		Rejilla-	3(0.3 mm. 2A)
Fuente cátodo hueco		La corriente de la lámpara	
Combustible-acetileno		Flujo	9.0
Oxidante-aire		Flujo	9.0

f) VANADIO (V)

Condiciones standard para Vanadio.

Solución concentrada 1000 p.p.m. de V en solución acuosa.

Standards de V. 25 ml de soluciones conteniendo 25, 50, 55 y 100 p.p.m. de V.

Rango óptimo de trabajo. 5 a 100 p.p.m. de V.

Condiciones de operación.

Longitud de onda - 3183, 3184, 3185 A°

Modelo 303

Rango U. V.

Longitud de onda 318

Rejilla

Rejilla - 4 (1 mm-7 A°)

Fuente-cátodo hueco

Use la corriente dada en la lámpara

Combustible-acetileno

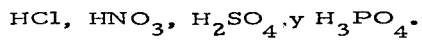
Oxidante N<sub>2</sub>O

Flujo 6.0

Determinación de V en acero

Este método que se cita a continuación provee en la determinación de V en aceros un rango de 0.02 a 0.06% de V en acero.

Reactivos.





Las soluciones standard que son preparadas conteniendo 0, 2, 4, 6 p.p.m. de V.

Las soluciones de ácido sulfúrico y ácido fosfórico son preparadas cada una al 15%.

Preparación de la muestra.

Pesar aproximadamente 0.5 grs. de muestra en un matraz de 100 ml y añada 20 ml de mezcla de 15% de ácido sulfúrico y 15% de ácido fosfórico. La mezcla es calentada hasta reacción completa y concentrado de ácido nítrico que es añadido goteando a la solución a un matraz volumétrico de 100 c.c. y después enfríe y diluya hasta la marca.

C) CURVAS DE CALIBRACION OBTENIDAS

## ESTÁNDARES DE CRONO

CANC. (P.P.M.)

5  
10  
15  
20

ABSORBANCIA (%)

.0067  
.00132  
.0181  
.0219

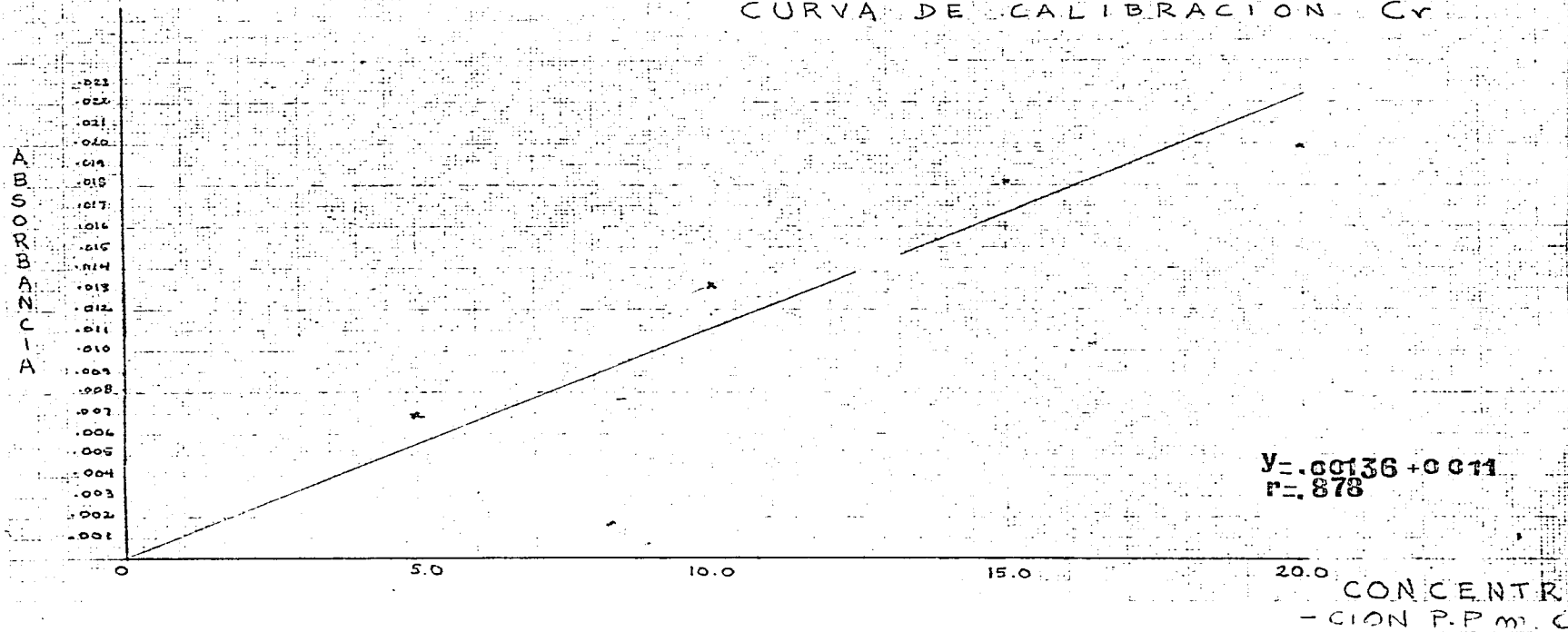
## MUESTRA

M<sub>1</sub> dil:1:10  
M<sub>2</sub> dil:2:50  
M<sub>3</sub>  
M<sub>4</sub> } 1:100  
M<sub>5</sub> —  
M<sub>6</sub> 1:100

ABSORBANCIA (%)

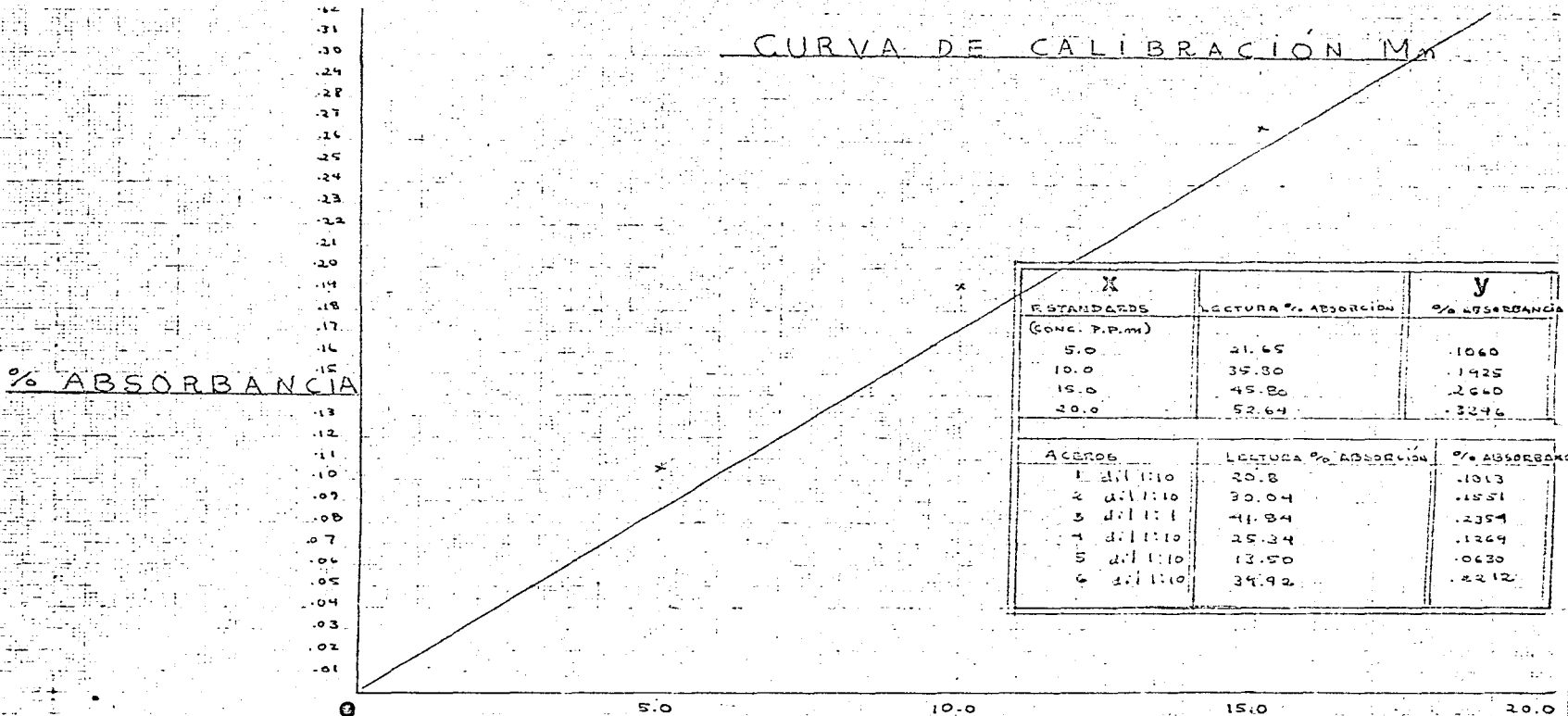
.0034  
.0043  
.0098  
.0154  
.3354  
.0154

## CURVA DE CALIBRACION Cr





# CURVA DE CALIBRACIÓN Mn



% ABSORBANCIA

X	Y
ESTANDARDS (CONC. P.P.M)	LECTURA % ABSORCIÓN % ABSORBANCIA
5.0	0.0660
10.0	0.1425
15.0	0.2260
20.0	0.3246

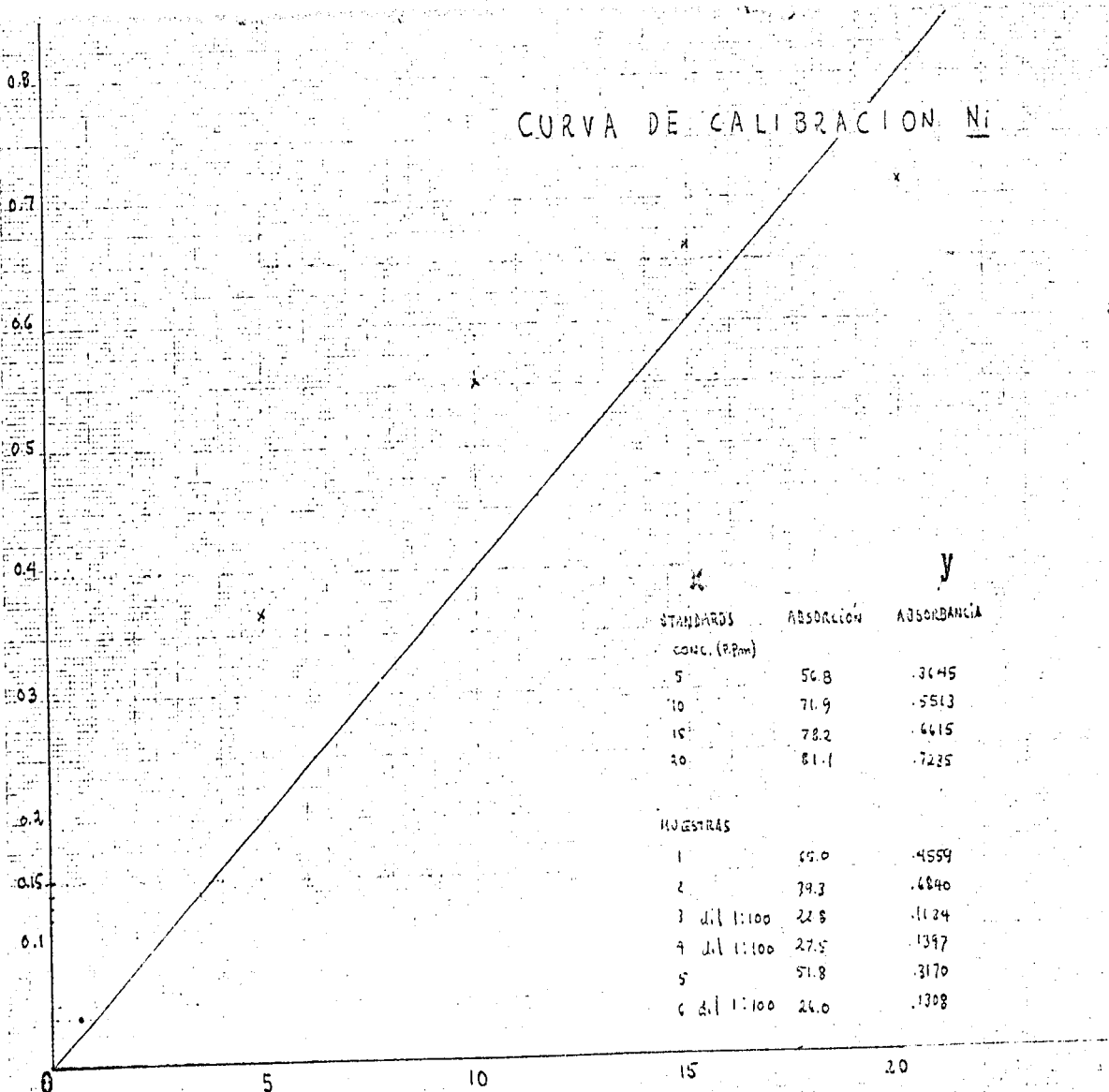
ACEROS	LECTURA % ABSORCIÓN	% ABSORBANCIA
1 201110	0.208	0.1013
2 201110	0.3004	0.1551
3 201110	0.4184	0.2354
4 201110	0.2534	0.1269
5 201110	0.1350	0.0620
6 201110	0.3992	0.2212

$y = .039 + .014x$   
 $r = .997$

CONCENTRACION  
 (P.P.m. Mm)

# CURVA DE CALIBRACION Ni

% ABSORBANCIA



X	Y	
STANDARDS	ABSORCION	
CONC. (PPM)	ABSORBANCIA	
5	50.8	.3645
10	71.9	.5513
15	78.2	.6615
20	81.1	.7225

MOUESTRAS	ABSORCION	ABSORBANCIA
1	55.0	.4559
2	39.3	.6840
3 dil 1:100	22.8	.1124
4 dil 1:100	27.5	.1397
5	51.8	.3170
6 dil 1:100	26.0	.1308

$y = .113 + .034x$   
 $r = .947$

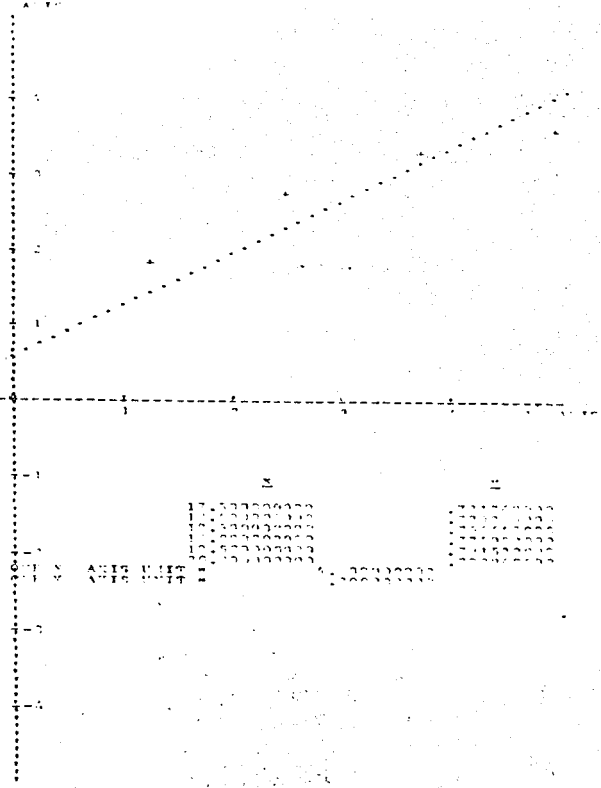
CONCENTRACION  
 (P.P.M)  
 NIQUEL

A 10

X	Y
1	1
2	2
3	3
4	4
5	5
6	6
7	7
8	8
9	9
10	10
11	11
12	12
13	13
14	14
15	15
16	16
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50

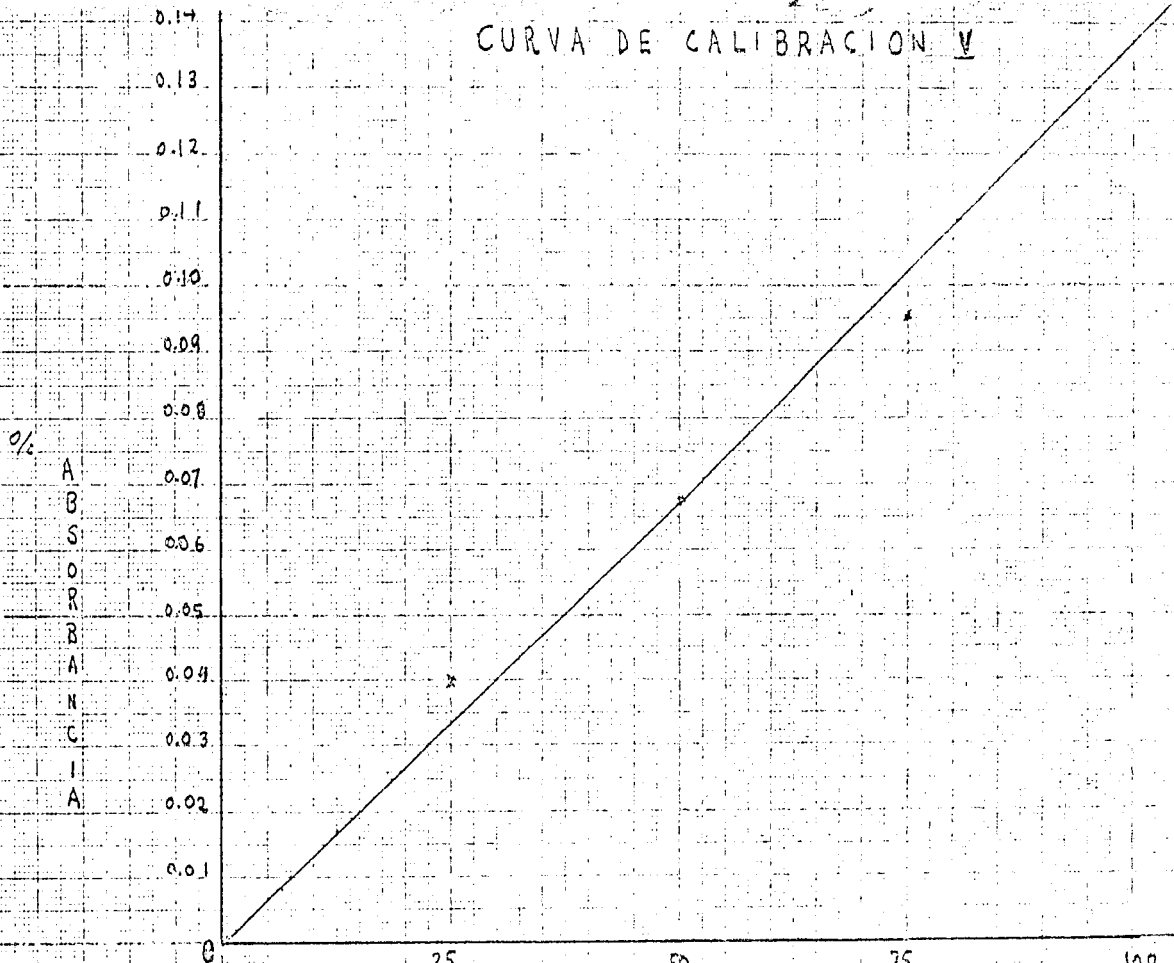
$\sum X = 1050$   
 $\sum Y = 1050$   
 $\sum X^2 = 42000$   
 $\sum Y^2 = 42000$   
 $\sum XY = 42000$

$$y = .011365656x + .634856565x$$



X	Y
17	17
18	18
19	19
20	20
21	21
22	22
23	23
24	24
25	25
26	26
27	27
28	28
29	29
30	30
31	31
32	32
33	33
34	34
35	35
36	36
37	37
38	38
39	39
40	40
41	41
42	42
43	43
44	44
45	45
46	46
47	47
48	48
49	49
50	50

# CURVA DE CALIBRACION V



STANDARDS	ABSORCIÓN	ABSORBENCIA	MUESTRAS	ABSORCIÓN	ABSORBENCIA
25 ppm	8.73	.0400	1	83	.0641
50	14.00	.0695	2	145.7	.0942
75	19.56	.0951	3	193	.0998
100	25.83	.1487	4	206	.0998
			5	40	.0670
			6	60	.0670

CONCENTRACION  
(P.P.M)

VANADIO

$$Y = .0016 + .0014 X$$

$$r = .9832$$







X	Z
92.1000000000	-133566279
92.1100000000	-133266279
92.1200000000	-132966279
92.1300000000	-132666279
92.1400000000	-132366279
92.1500000000	-132066279
92.1600000000	-131766279
92.1700000000	-131466279
92.1800000000	-131166279

СОНС 103-103.8 варио

X	Z
105.1000000000	-137700000
105.1100000000	-137400000
105.1200000000	-137100000
105.1300000000	-136800000
105.1400000000	-136500000
105.1500000000	-136200000
105.1600000000	-135900000
105.1700000000	-135600000
105.1800000000	-135300000

СОНС 103-103.8 варио

X	Z
92.1900000000	-130866279
92.2000000000	-130566279
92.2100000000	-130266279
92.2200000000	-129966279
92.2300000000	-129666279

СОНС 103-103.8 варио

X	Z
105.1900000000	-134900000
105.2000000000	-134600000
105.2100000000	-134300000

X	Z
92.2400000000	-129366279
92.2500000000	-129066279
92.2600000000	-128766279
92.2700000000	-128466279
92.2800000000	-128166279
92.2900000000	-127866279
92.3000000000	-127566279
92.3100000000	-127266279
92.3200000000	-126966279
92.3300000000	-126666279
92.3400000000	-126366279
92.3500000000	-126066279
92.3600000000	-125766279
92.3700000000	-125466279
92.3800000000	-125166279
92.3900000000	-124866279
92.4000000000	-124566279
92.4100000000	-124266279
92.4200000000	-123966279
92.4300000000	-123666279
92.4400000000	-123366279
92.4500000000	-123066279
92.4600000000	-122766279
92.4700000000	-122466279
92.4800000000	-122166279
92.4900000000	-121866279
92.5000000000	-121566279
92.5100000000	-121266279
92.5200000000	-120966279
92.5300000000	-120666279
92.5400000000	-120366279
92.5500000000	-120066279
92.5600000000	-119766279
92.5700000000	-119466279
92.5800000000	-119166279
92.5900000000	-118866279
92.6000000000	-118566279
92.6100000000	-118266279
92.6200000000	-117966279
92.6300000000	-117666279
92.6400000000	-117366279
92.6500000000	-117066279
92.6600000000	-116766279
92.6700000000	-116466279
92.6800000000	-116166279
92.6900000000	-115866279
92.7000000000	-115566279
92.7100000000	-115266279
92.7200000000	-114966279
92.7300000000	-114666279
92.7400000000	-114366279
92.7500000000	-114066279
92.7600000000	-113766279
92.7700000000	-113466279
92.7800000000	-113166279
92.7900000000	-112866279
92.8000000000	-112566279
92.8100000000	-112266279
92.8200000000	-111966279
92.8300000000	-111666279
92.8400000000	-111366279
92.8500000000	-111066279
92.8600000000	-110766279
92.8700000000	-110466279
92.8800000000	-110166279
92.8900000000	-109866279
92.9000000000	-109566279
92.9100000000	-109266279
92.9200000000	-108966279
92.9300000000	-108666279
92.9400000000	-108366279
92.9500000000	-108066279
92.9600000000	-107766279
92.9700000000	-107466279
92.9800000000	-107166279
92.9900000000	-106866279
93.0000000000	-106566279

СОНС 99.5 p.p.m. — 100 p.p.m. d.v

X	Z
105.2200000000	-134000000
105.2300000000	-133700000
105.2400000000	-133400000
105.2500000000	-133100000
105.2600000000	-132800000
105.2700000000	-132500000
105.2800000000	-132200000
105.2900000000	-131900000
105.3000000000	-131600000
105.3100000000	-131300000
105.3200000000	-131000000
105.3300000000	-130700000
105.3400000000	-130400000
105.3500000000	-130100000
105.3600000000	-129800000
105.3700000000	-129500000
105.3800000000	-129200000
105.3900000000	-128900000
105.4000000000	-128600000
105.4100000000	-128300000
105.4200000000	-128000000
105.4300000000	-127700000
105.4400000000	-127400000
105.4500000000	-127100000
105.4600000000	-126800000
105.4700000000	-126500000
105.4800000000	-126200000
105.4900000000	-125900000
105.5000000000	-125600000
105.5100000000	-125300000
105.5200000000	-125000000
105.5300000000	-124700000
105.5400000000	-124400000
105.5500000000	-124100000
105.5600000000	-123800000
105.5700000000	-123500000
105.5800000000	-123200000
105.5900000000	-122900000
105.6000000000	-122600000
105.6100000000	-122300000
105.6200000000	-122000000
105.6300000000	-121700000
105.6400000000	-121400000
105.6500000000	-121100000
105.6600000000	-120800000
105.6700000000	-120500000
105.6800000000	-120200000
105.6900000000	-119900000
105.7000000000	-119600000
105.7100000000	-119300000
105.7200000000	-119000000
105.7300000000	-118700000
105.7400000000	-118400000
105.7500000000	-118100000
105.7600000000	-117800000
105.7700000000	-117500000
105.7800000000	-117200000
105.7900000000	-116900000
105.8000000000	-116600000
105.8100000000	-116300000
105.8200000000	-116000000
105.8300000000	-115700000
105.8400000000	-115400000
105.8500000000	-115100000
105.8600000000	-114800000
105.8700000000	-114500000
105.8800000000	-114200000
105.8900000000	-113900000
105.9000000000	-113600000
105.9100000000	-113300000
105.9200000000	-113000000
105.9300000000	-112700000
105.9400000000	-112400000
105.9500000000	-112100000
105.9600000000	-111800000
105.9700000000	-111500000
105.9800000000	-111200000
105.9900000000	-110900000
106.0000000000	-110600000

СОНС 103-103.8 варио

X	Z
92.8000000000	-120000000
92.8100000000	-119700000
92.8200000000	-119400000
92.8300000000	-119100000
92.8400000000	-118800000
92.8500000000	-118500000
92.8600000000	-118200000
92.8700000000	-117900000
92.8800000000	-117600000
92.8900000000	-117300000
92.9000000000	-117000000
92.9100000000	-116700000
92.9200000000	-116400000
92.9300000000	-116100000
92.9400000000	-115800000
92.9500000000	-115500000
92.9600000000	-115200000
92.9700000000	-114900000
92.9800000000	-114600000
92.9900000000	-114300000
93.0000000000	-114000000

СОНС 55.000 p.p.m. — 45.10 p.p.m. d.v

D) CALCULOS UTILIZADOS

Lectura P. P. M. obtenida de la curva de calibración (mg/l) = cantidad de mg en 100 c. c.  
(aforo de muestras).

Peso de la muestra (en mg) = 100%

Cantidad mg en 100 c. c. = x

x = % del elemento en la muestra

El % Fe por ser el componente de composición mayor se determina por diferencia

% C y S no se determinan por absorción atómica. (No existen lámparas para estos elementos).

NOTA: Para efectos de cálculos consideramos que los únicos elementos integrantes del

Acero eran: C, Mn, Cr, Ni, V, S, Si, Fe.

## E) RESULTADOS

	% C	% Mn	% Cr	% Ni	% V	% S	Si
MUESTRA 1 Acero tipo 8E30 (% Fe = 97.893)	0.271	0.808	0.47	0.154	0.404	—	—
MUESTRA 2 Acero tipo 12E (% Fe = 97.3986)	0.194	0.870	0.72	0.16	0.010	0.0394	0.61
MUESTRA 3 Acero tipo 316L (% Fe = 79.126)	0.028	0.23	15.3	4.3	0.112	0.039	0.865
MUESTRA 4 Acero tipo 316 (% Fe = 69.064)	0.116	0.99	22.8	5.79	1.24	—	—
MUESTRA 5 Acero tipo 8630 Esp. (% Fe = 93.256)	0.362	1.54	0.12	3.08	0.53	—	1.112
MUESTRA 6 Acero inoxidable (% Fe = 92.07)	—	2.01	0.21	4.9	0.81	—	—

## f) CONCLUSIONES

- a) El acero que encuentra aplicabilidad en gran escala, posee propiedades que lo delimitan para un determinado uso, ya sean propiedades físicas: de gran conductividad, de baja conductividad, ferromagnéticos, paramagnéticos, duros, resistentes al frío, calor, etc.
- b) Determinante es también la cantidad de carbón, pudiendo dar un acero de carbón bajo, medio y alto. Y su consiguiente aumento traerá como consecuencia una baja en el punto de fusión, una mayor pureza o bien menos dúctil.
- c) El contenido en los elementos de aleación va aunado a las propiedades del acero, de allí su importancia en conocer las concentraciones por métodos precisos que ahorren tiempo, costo y eficiencia en dicha operación.
- d) El S y p son originarios de la Mena, el Ni es de los más importantes de las aleaciones y pudiendo llegar de un 1% a un 50% originando una gran resistencia, Si y Mn, no se consideran elementos de aleación. Cr varía de un 1% su cantidad y en aceros inoxidables llega hasta un 12%.

- e) La calibración para un determinado aparato se puede hacer fácilmente ya que si la absorción contra concentración no siempre es lineal, la absorbancia y la concentración si lo es, de tal manera es posible por método estadístico obtener curvas precisas que ajusten los puntos por regresión lineal, estos puntos serán los standards los cuales darán un punto a cada absorbancia que corresponderán a una concentración que buscamos evitando errores al cálculo visual, también es factible conocer con una lectura de determinada absorbancia por medio de una máquina Wang producir su concentración exactamente con varias cifras después del punto decimal.
- f) Así técnicas modernas se ponen en uso para servicio del que desea investigar, controlar algún acero, con ahorro de tiempo y exactitud plena, evitando error humano, que repercutirá en el mejor aprovechamiento de un análisis químico de un acero por absorción atómica, así como considerable poca manipulación como son métodos tradicionales exactos pero de mayor empleo de tiempo.

## g) BIBLIOGRAFIA

1. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry.  
Perkin Elmer.
2. Ancino, Billines.  
Methods in geochemistry and geophysics.  
Elsevier publishing company.  
(1967)
3. Babor, J. E. Ibarz, J.  
Química General Moderna.  
7a. Edición.  
(1964)
4. Belcher C. B. y Kinson, K; Analytica Chim Acta, 30, 483-487 (1964)
5. Boletín informativo laboratorios "WANG".
6. Capacho - Delgado, L; y Manning, D. C. Atomic Absorption News  
letter, 5. 1, (1966).
7. D.R. Thomerson y W. J. Price. A comprehensive scheme for  
Analysis of a wide range of steels by atomic absorption spectropho-  
metry. The Analyst 96, 825-832. (1971).



8. Elwell, W. T. and Gidley, J. A. F., 1962 Atomic Absorption Spectrophotometry. Mac Millan. N. Y.
9. Hubbard, D. P., y Monks, H. H., The determination of manganese in a wide range of steels and cast iron by atomic absorption spectroscopy. Analytica Chim. Acta, 47, 197-201. (1969).
10. Irwin Miller and John E. Freund  
Probability and statistics for Engineers  
Prentice Hall  
(1965)
11. Materials in industry  
W. J. Patton  
Prentice Hall  
(1968)
12. Métodos de Análisis Químico del Acero  
S. I. C.  
Dirección General de Normas  
(1962)
13. Outlines of Methods of Chemical Analysis  
G. E. F. Lundell et al.  
John Willey and Sons  
New York, N. Y.

- Allan (1962) Atomic Absorption Spectrophotometry absorption lines and detection limits in air acetylene flame. Spectrochim. Acta, 18: 259-263.
  
- Goleb (1966 a). Near Ultraviolet-Visible Atomic Absorption spectra of noble gases, Anal. Chem; 38: 1 059-1 061.
  
- Elwell, W. T. Gidley, J. A. F. (1962) Atomic Absorption Spectrophotometry. Mac Millan, N. Y.
  
- Slavin (1964 a) Atomic Absorption instrumentation. and technique a review: In L. Fowler, D. K. Lee and R. E. Harmon (Editors), Analysis Instrumentation. Plenum. N. Y., p.p. 235-251. Slavin (1966); Recent Developments in Analytical Atomic Absorption Spectroscopy. At. Absorption Newsletter, Perkin Elmer Corp., 5-42-45.
  
- Walsh (1955) the application of atomic absorption spectra to chemical analysis spectrochim acta, 7: 108-117.
  
- Walsh (1961) Application of atomic absorption spectra to chemical analysis in: H. W. Thomson (editor) advances in spectroscopy. Interscience, N. Y. 11: 1-22.

Thomerson, D. F., y Price, W. J. Analyst 1971, 96, 321.

Para el interesado en los métodos de análisis de acero rutinarios consultar la siguiente bibliografía.

Métodos de análisis químico del acero  
Secretaría de Industria y Comercio.  
Dirección General de Normas  
(1962)

Boletín Informativo No. 7  
Comisión de Fomento Mincero  
(1957)

Ver la referencia 13 citada en la bibliografía anterior.

## h) CONTENIDO

<u>Capítulo I</u>	<b>Página</b>
a) Introducción -----	1
b) Objetivos -----	2
c) Principio del Método -----	2
d) Interferencias -----	4
 <u>Capítulo II</u>	
Generalidades sobre absorción atómica. ---	6
a) Relación de la absorción atómica a concentración atómica --	6
b) Variaciones en la forma y ancho de las líneas espectrales atómicas--	9
c) Ancho Doppler -----	9
d) Ensanchamiento de presión debida a gases extraños -----	10
e) Ensanchamiento de resonancia -----	11
f) Ensanchamiento de autoabsorción -----	12
g) Ensanchamiento de rigidez -----	12
h) Ensanchamiento Zeeman - -----	13
i) Curvatura de la gráfica de calibración -----	13
j) Elementos analizables -----	19

Capítulo III

a) Consideraciones generales. ....	20
b) Atomización de un líquido. ....	20
c) Efectos de la flama en la concentración del vapor atómico. ...	22
d) Efectos de la flama en la suspensión de gotas finas introducidas en el vapor del gas de soporte. ....	22
e) Medidas de la emisión o absorción. ....	26

Capítulo IV

## Instrumentación

a) Fuente de Energía: tubos de cátodo hueco. ...	30
b) Quemadores y flamas. ....	32
c) Combustibles .....	32
d) Selector de longitud de onda. ....	33
e) Detectores. ....	34
f) Sistema de lectura de salida. ....	34
g) Métodos que incrementan sensibilidad: Solventes orgánicos, extracción orgánica, coprecipitación y métodos electrónicos. ....	37

Capítulo V.

a) Curvas de calibración: Ajuste y descripción. ....	39
--	----

- b) Máquina estadística de laboratorio. Descripción y utilización. -- 44
- c) Composición de los materiales ferrosos en aceros.
- d) Metalurgia del hierro. ----- 49
- e) Fabricación de acero y propiedades del acero. ---58
- f) Método propuesto para el análisis de aceros por espectrofotometría  
y absorción atómica para los elementos Ni, Cr, Mn, Mo, etc., y  
métodos tradicionales para análisis de aceros. ---62

## Capítulo VI

### Parte Experimental:

- a) Técnica utilizada. ----- 93
- b) Condiciones standard de los elementos en el acero. ---96
- c) Curvas de calibración obtenidas.
- d) Cálculos utilizados. ----- 107
- e) Resultados. ----- 108
- f) Conclusiones. ----- 109
- g) Bibliografía. ----- 111
- h) Contenido. ----- 115