

2ej. 87



# Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**METODO PARA DETERMINAR RUTINARIAMENTE  
METALES DE DESGASTE EN EL ACEITE LUBRICAN-  
TE DE LAS LOCOMOTORAS DIESEL-ELECTRICAS  
DE LOS FERROCARRILES NACIONALES DE MEXICO.**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

## T E S I S

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO**

P r e s e n t a :

**Roberto Villalobos Ramírez**

México, D. F.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1988



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

## I N D I C E

			Página
Capítulo	I.	Introducción	1
	I.1	Importancia del mantenimiento preven- tivo en los ferrocarriles	1
	I.2	Finalidad de este trabajo	5
Capítulo	II.	Antecedentes históricos	7
	II.1	En el ámbito internacional	7
	II.2	Antecedentes históricos en México.	11
Capítulo	III.	Métodos de análisis de aceites usa- dos	14
	III.1	Breve descripción de diversos méto- dos para la determinación de metales en aceites.	14
	III.2	Método directo para la determinación de metales en aceites usados, por ab- sorción atómica	20
	III.3	Discusión del método	23
Capítulo	IV.	Parte experimental	28
	IV.1	Aparatos y materiales	28
	IV.1.1	Espectrofotómetro de absorción atómi- ca	28
	IV.1.2	Equipos auxiliares	32
	IV.1.3	Materiales y reactivos	32
	IV.2	Patrones utilizados y su preparación	33
	IV.2.1	Selección del disolvente	33
	IV.2.2	Aceites empleados en la preparación	34

		página
	de los patrones y su contenido metálico.	
IV.2.3	Patrones utilizados	40
IV.3	Desarrollo del método	49
IV.3.1	Selección de la dilución de los aceites	49
IV.3.1.1	Prueba de succión	51
IV.3.1.2	Pruebas con estandar interno	57
IV.3.2	Selección de parámetros instrumentales	63
IV.3.2.1	Sodio	64
IV.3.2.2	Cobre	65
IV.3.2.3	Plata	68
IV.3.2.4	Plomo	68
IV.3.2.5	Zinc	73
IV.3.2.6	Cromo	76
IV.3.2.7	Silicio	83
IV.3.2.8	Aluminio	83
IV.3.2.9	Hierro	86
Capítulo V	Resultados y discusión	97
Capítulo VI	Conclusiones	103
Apéndice A	Método para determinar rutinariamente metales de desgaste en el aceite lubricante procedente de locomotoras diesel-eléctricas, por espectrometría de absorción atómica.	112

Apéndice B.	Método para determinar el contenido metálico del aceite nuevo dieselmex-ferrocarril, por espectrometría de absorción atómica.	126
Apéndice C.	Medidas de control para el programa de análisis de aceites usados de <u>lo</u> comotoras, por absorción atómica.	136

TABLAS INCLUIDAS EN EL PRESENTE TRABAJO

	página
I Sales organometálicas Eastman Kodak para la preparación de patrones orgánicos para determinación de metales en aceite por absorción atómica.	21
II Disolventes orgánicos utilizados en absorción atómica de flama	34
III Contenido metálico de aceites básicos	36
IV Especificaciones del aceite dieselmex-ferrocarril	37
V Contenido metálico de diversas muestras de aceite nuevo dieselmex-ferrocarril procedentes de carros-tanque de diferentes fechas.	39
VI Preparación de patrones secundarios	42
VII Patrón de básicos 1:4 de aceite-xileno	44
VIII "Tiempo específico de succión" para diferentes relaciones de aceite-xileno en peso	54
IX Resultados de las pruebas efectuadas con <u>estandar</u> interno para diluciones 5X, 6X y 10X	58
X Interpretación del contenido metálico de aceite usado.	59
XI Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del sodio en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de	66

	aire-acetileno y quemador de 3 ranuras a 90°	
XII	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del cobre en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras a 90°	69
XIII	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad de la plata en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras.	71
XIV	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del plomo en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras.	74
XV	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del zinc en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras	77
XVI	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del cromo en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama reductora de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras a 90°	79

	página	
XVII	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del cromo en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama de óxido nítrico-acetileno.	81
XVIII	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del silicio en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama reductora de óxido nítrico-acetileno y quemador de una rana de 5 cm de longitud.	84
XIX	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del aluminio en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno por espectrometría de absorción atómica.	87
XX	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del hierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador a 30°	90
XXI	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del hierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama de aire-acetileno y quemador a 0°	92
XXII	Condiciones instrumentales para las pruebas	94



	de linealidad del fierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama de aire-acetileno y quemador a 60°.	
XXIII	Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del fierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno por espectrometría de absorción atómica, con flama de óxido nítrico-acetileno.	95
XXIV	Cuadro-resumen de las condiciones instrumentales seleccionadas para la determinación de metales en aceites usados de locomotoras diesel-eléctricas en dilución 1:5 con xileno.	101
XXV	Condiciones para los metales de soluciones 1:5 de aceite dieselmex-xileno.	102
1A	Valores recomendados para la preparación de patrones secundarios en aceite.	115
2A	Pesos y concentraciones recomendadas para la preparación de patrones de calibración 1:5 de aceite-xileno.	118
3A	Cuadro-resumen de las condiciones instrumentales seleccionadas para la determinación de metales en aceites usados de locomotoras diesel-eléctricas en dilución 1:5 con xileno.	122
4A	Condiciones para los metales de soluciones	123

	página
1:5 de aceite dieselmex-xileno.	
1B Valores recomendados para la preparación de patrones secundarios en xileno.	131
2B Preparación del patrón multielemento de calibración en xileno.	131
3B Condiciones instrumentales para la cuantificación del contenido metálico del aceite dieselmex nuevo por espectrometría de absorción atómica.	134

FIGURAS INCLUIDAS EN EL PRESENTE TRABAJO

	página
1 Distribución de los átomos de hierro en flama de poco acetileno.	25
2 Distribución de los átomos de hierro en flama rica en acetileno.	25
3 Espectrofotómetro de absorción atómica, P.E. 603.	30
4 Patrones de metales en aceite.	41
5 Prueba de succión.	52
6 Cronómetro utilizado en las pruebas.	52
7 (a).- Gráficas de distribución de tiempos específicos de succión para diluciones 1:2 y 1:3 de aceite usado-xileno.	55
(b).- Gráficas de distribución de tiempos específicos de succión para diluciones 1:4 y 1:5 de aceite usado-xileno.	56
8 Gráfica de absorbancia vs concentración de sodio de soluciones de aceite-xileno 1:5, para línea de resonancia de 589.0 nm con flama de aire-acetileno y quemador a 90°	67
9 Gráfica de absorbancia vs concentración de cobre de soluciones de aceite-xileno 1:5, para las dos principales líneas de resonancia con flama de aire-acetileno y quemador a 90°	70

	página
10 Gráfica de absorbancia vs. concentración de plata de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 328.1 nm, con flama de aire-acetileno.	72
11 Gráfica de absorbancia vs. concentración de plomo en soluciones 1:5 de aceites-xileno, para la línea de 283.3 nm con flama de aire-acetileno.	75
12 Gráfica de absorbancia vs. concentración de zinc de soluciones 1;5 de aceite-xileno para la línea de 213.9 nm, con flama de aire-acetileno.	78
13 Gráficas de absorbancia vs. concentración de cromo de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 357.9 nm con flamas de diferentes proporciones de aire-acetileno y quemador a 90 °	80
14 Gráficas de absorbancia vs. concentración de cromo de soluciones 1:5 de aceite-xileno, a 357.9 nm, con flama de óxido nitroso-acetileno.	82
15 Gráfica de absorbancia vs. concentración de silicio de soluciones 1:5 de aceite-xileno a 251.6 nm, con flama de óxido nitroso-acetileno.	85
16 Gráfica de absorbancia vs. concentración de	88

- aluminio de soluciones 1:5 de aceite-xileno, a 309.3 nm, con flama de óxido nitroso-acetileno.
- 17 Gráficas de absorbancia vs. concentración de fierro, de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para 3 líneas de resonancia, con flama de ai re-acetileno y quemador a 30° 91
- 18 Gráficas de absorbancia vs. concentración de fierro, de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para las líneas de resonancia de 296.7 nm y 246.3 nm, con flama de aire-acetileno y quemador a 0°. 93
- 19 Gráficas de absorbancia vs. concentración de fierro, de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 248.3 nm, para diferentes flamas y ángulos de quemador. 96
- 20 Gráficas probables para el fierro por el desgaste normal de una máquina y su correspondiente nivel en el aceite. 109
- 21 Esquema que muestra cómo la observación de la tendencia de concentración de un elemento permite la detección de la falla de una parte del motor. 110
- 22 Sólo la observación de las tendencias de los elementos permite la detección temprana de una fuga de agua. 110

## LISTA DE ABREVIATURAS UTILIZADAS EN EL PRESENTE TRABAJO

A	absorbancia
AA	absorción atómica
Absorpt.	Absorption
ALCO	American Locomotive Company
Anal.Chem.	Analytical Chemistry
Anal.Chim.	Analytica Chimica
aprox.	aproximado
ASTM	American Society of Testing Materials
At.	Atomic
C <sup>o</sup>	grado centigrado (Celsius)
ccmd	concentración crítica máxima de la dilución
Comb.	combustible
conc.	concentración
D.S.	desviación estandar
Elem.	elemento
EMD	Electro-Motive Division
E.U.A.	Estados Unidos de America
Fig.	figura
G.E.	General Electric
Gr. Esp.	gravedad específica
L.E.	lectura estable
LME	lectura muy estable
L.I.	lectura inestable
Máx.	máximo
Mín.	mínimo
min.	minuto
Newsl.	Newaletter
o	grado

P.E. Perkin Elmer  
ppm partes por millón (ug/g)  
SAE Society of Automotive Engineers, Inc.  
sec. secundario  
Std. estandar  
S.U.S. segundos saybolt universal  
Te temperatura de ebullición  
Ti temperatura de inflamación  
UV ultravioleta  
VIS visible

## I. INTRODUCCION

### I.1 Importancia del mantenimiento preventivo en los ferrocarriles.

El mantenimiento preventivo del equipo de trabajo en cualquier empresa, es una de las actividades obligatorias a realizar si se desea mantener un nivel alto de productividad y evitar gastos importantes por reparaciones del equipo y por prolongados períodos de inactividad de los mismos. La ejecución oportuna de estos trabajos en los ferrocarriles, representa además delo anterior, poder mantener una capacidad constante de movilización, tanto de carga como de pasajeros.

En un ferrocarril el equipo que requiere de una atención constante, es el equipo tractivo, porque la falla de una locomotora representa para muchas toneladas de carga, espera de varios días para ser movilizadas, y decenas de horas-hombre empleadas en su reparación. Un buen mantenimiento preventivo puede reducir todo lo anterior a unas cuantas horas y evitar los trastornos ocasionados por la inactividad de una máquina.

Una herramienta de trabajo en el mantenimiento de las máquinas diesel-eléctricas, es el muestreo programado del aceite del motor, cuyo análisis químico permite la cuantificación de elementos extraños y de metales de desgaste que indican las condiciones mecánicas de las máquinas.



Una reparación mayor de cualquier motor de automóvil e.g., una rectificación, tiene actualmente un costo de 2 a 4 millones de pesos, pero si el motor a reparar es el de una locomotora, el costo puede ser hasta de 700 millones de pesos, esta cantidad aumenta considerablemente si se contabiliza el tiempo que la máquina deja de funcionar. Por lo que con una sola máquina a la que se le evite este tipo de reparación, se paga el costo de una decena de espectrofotómetros de absorción atómica como los que se tienen actualmente instalados en diversos laboratorios de los Ferrocarriles Nacionales de México en la República.

La detección temprana de fallas no solo evita tener que hacer reparaciones drásticas, también ayuda a aprovechar al máximo partes de consumo que por su volumen de compra, representan un considerable ahorro de dinero en lapsos no muy largos. V.gr., es posible prolongar el tiempo de uso de los filtros del aire de una locomotora, mediante la cuantificación de los niveles de silicio en el aceite del motor. El costo de los filtros del aire de una locomotora es aproximadamente de un millón de pesos, y es factible que los filtros puedan funcionar adecuadamente el doble del tiempo estipulado por el fabricante de la locomotora. Si esto se logra tan solo para la décima parte de las 1700 locomotoras que aproximadamente tiene en operación Ferrocarriles Nacionales de México, el ahorro por este concepto en un año, rebasa fácilmente los 1000 millones de pesos.

Detectar a tiempo una fuga de agua del sistema de enfriamiento de una locomotora, que contamine el aceite del motor, antes de que le ocurra un daño grave y antes de que el aceite deba desecharse por un exceso de este líquido, representa un ahorro considerable. El carter de una locomotora tiene una capacidad de 1200 litros en general, si cada litro tiene un costo de \$1500.00, al evitarse el desecho prematuro del aceite por contaminación con agua, en el transcurso de un año se están ahorrando algunos miles de millones de pesos, lo cual se puede comprender mejor si se considera que el consumo estimado para 1988 solo para las locomotoras de Ferrocarriles Nacionales, es de poco más de 30 millones de litros de aceite "diesel-mex-ferrocarril" con un importe aproximado de 45 mil millones de pesos.

En resumen, la interpretación adecuada de los resultados obtenidos mediante el análisis químico del aceite muestreado a intervalos regulares, bajo estrictas condiciones de muestreo y de la técnica instrumental del análisis, puede conducir a:

- Diagnosticar fallas mecánicas, cuando se observa un incremento súbito en la concentración de determinados elementos.
- Determinar el desgaste anormal de partes del motor. Al observar cambios en la tendencia de la concentración de los elementos.

- Determinar la necesidad de la revisión o cambio de los filtros del aire del motor diesel. Al encontrar niveles altos de silicio en el aceite.
  
- Determinar el cambio de aceite del motor cuando se re basan los límites de tolerancia fijados por las compa<sup>ñ</sup>ías fabricantes de locomotoras para los elementos in volucrados.
  
- Conocer la existencia de fugas del sistema de enfria- miento, por el incremento de la concentración de los metales contenidos en el inhibidor de corrosión que se utiliza en dicho sistema.

Las aplicaciones mencionadas son suficientes para apreciar la importancia que tiene para el sistema ferroviario nacional disponer de un Programa de Análisis Espectrométrico del aceite con resultados computarizados, que permita la detección temprana del desgaste de componentes sin el desmantelamiento de la máquina, antes de que produzcan fallas severas. Tal programa debe ser, si se le reconoce la importancia que tiene y se le dan los pocos recursos que necesita, una herramienta decisiva para los programas de mantenimiento de su fuerza tractiva.

## I.2 Finalidad de este trabajo.

Es la finalidad de este trabajo establecer y correlacionar los valores óptimos de las variables involucradas en la determinación de los metales del aceite de las locomotoras, utilizando el método directo de absorción atómica, esto es: Encontrar la dilución idónea de las muestras y patrones, seleccionar; las líneas espectrales analíticas, el tipo de quemador y su ángulo de giro más adecuado, el tipo de comburente, la concentración de los patrones requeridos y el número indispensable de los mismos para cada elemento. También, indicar el procedimiento para preparar los patrones de calibración, así como mencionar las precauciones que deben tomarse en su preparación y en la aplicación de la técnica instrumental para la determinación de cada uno de los elementos.

Además por otra parte, se sugerirán los mecanismos de control necesarios para asegurar resultados exactos, dentro de las limitaciones que este método tiene, y una reproducibilidad de resultados suficientemente buena con una supervisión adecuada. Lo anterior es requisito indispensable para computarizar los resultados y poder observar las tendencias de las concentraciones de los elementos de interés para cada una de las locomotoras diesel en operación. Es necesario aclarar que los datos a computarizar procederán de muestras analizadas por diferentes laboratorios de los ferrocarriles y por lo tanto

el error en algunas partes por millón, de los resultados, dificultaría apreciar las tendencias de los elementos o retardar la detección del desgaste anormal de un componente mecánico.

Los valores de las variables mencionadas se establecerán en base a: Las especificaciones que el fabricante de las locomotoras define para cada uno de los elementos que son indicativos de las fallas que se busca detectar, las características del aceite lubricante dieselmex-ferrocarril, y por las características de los instrumentos con que cuentan los laboratorios que realizan los análisis químicos de los aceites.

## II. ANTECEDENTES HISTÓRICOS

### II.1 En el ámbito internacional

La aparición de las máquinas diesel-electricas en la década de los 30 en Europa y Estados Unidos de Norteamérica (30), trajo consigo la necesidad de realizar pruebas al aceite lubricante que el motor de estas máquinas utiliza, con la finalidad de saber cuando desecharlo. No se encontró información acerca de cuando se inició la determinación de metales en el aceite de las locomotoras diesel, pero ya en los cuarenta, este trabajo era realizado rutinariamente en algunos ferrocarriles (9).

Inicialmente la determinación de los metales involucraba la calcinación del aceite y el análisis químico de las cenizas. El pequeño número de máquinas diesel en un principio permitió el uso de este método, que requiere de mucho tiempo, mucho trabajo y está propenso a los errores que surgen durante la calcinación. En la actualidad difícilmente algún laboratorio utilizaría este método para análisis de rutina de aceites procedentes de locomotoras. La necesidad de obtener resultados exactos y más rápidos, condujo al desarrollo de diversos métodos que implicaron el uso de costosos y sofisticados equipos, como el de la espectrografía de emisión, en la que la cantidad de trabajo y la demora debida al proceso fotográfico involucrado, eliminó al espectrógrafo

en el uso para un gran volumen de trabajo analítico de aceites usados.

A fines de la década de los 40 surgen los métodos espectroscópicos de emisión, y entre 1950 y 1956 aumentan rápidamente en los Estados Unidos de Norteamérica conforme los ferrocarriles descubren el gran valor del análisis de aceites usados como un medio para la detección temprana de problemas en las máquinas. El interés que estos métodos espectroscópicos despiertan, se detecta por la entusiasta acogida de los dos simposios llevados al cabo en Nueva York en 1952 y 1953. En 1956 la ASTM (American Society of Testing Materials) otorga el imprimatur para el método de análisis por emisión de aceites usados, con lo cual la espectroscopía de emisión para el análisis de aceites usados queda consagrada como el método idóneo. Con el advenimiento del método de disco rotatorio combinado con el espectrómetro de emisión de lectura directa, el análisis de aceites usados tomó su forma más amplia. (9)

A principios de los 60 surge una nueva técnica de análisis químico i.e., la absorción atómica, y pronto se inician las primeras pruebas para la determinación de metales en aceites de locomotoras por absorción atómica. Sabina Sprague et al. de la Perkin Elmer Corporation, presentan uno de los primeros estudios ante la National Association of Railroad Engineers of Test, en Pittsburgh, Penn., E.U.A. en oc

tubre de 1962 (1). Diversos elementos que es posible encontrar en aceites de distintas procedencias fueron estudiados y cuantificados por varios investigadores (2),(3),(4),(6),(7),(8). Sin embargo por limitaciones instrumentales los primeros métodos de absorción atómica no incluían silicio que es el indicador de contaminación por aire sucio en el aceite. Fué solo hasta por 1967 que el desarrollo en la instrumentación de la absorción atómica permitió la inclusión del silicio en el programa analítico de aceites.(9) Por otra parte también la evolución en el diseño de los equipos proporcionó dispositivos de seguridad adecuados y lectura directa de concentración, que no era una facilidad disponible en los primeros instrumentos de absorción atómica. En esta misma década de los sesenta, la técnica de absorción empieza a ser utilizada por los ferrocarriles, como en la Canadian National Railways, que en 1968 sustituye la técnica de emisión para el análisis de aceites usados por la de absorción atómica, con resultados ampliamente favorables para esta última (9), no tan solo por su calidad analítica, sino también por su bajo costo.

Estas últimas características mencionadas, bajo costo y alta calidad analítica, han hecho que los métodos de análisis químico por absorción atómica de aceites usados, compitan favorablemente con los métodos de emisión, a pesar de la rapidez con que los espectrómetros de tipo simultáneo, como lo son los



cuantómetros, realizan un análisis químico. Sin embargo dicha rapidez puede ser igualada y aún superada para un gran volumen de muestras por la técnica de absorción atómica. De cualquier manera los métodos de emisión y de absorción atómicas son actualmente los métodos a seleccionar para la determinación de metales en aceites usados, es decir son las opciones mas aceptables por cuanto a que la muestra puede manejarse con poco o ningún tratamiento previo al análisis y los resultados se pueden obtener con la menor demora. La espectroscopía de emisión atómica de lectura directa llegó a ser la técnica idónea para el análisis de aceites usados porque; suministra simultáneamente los resultados para todos los elementos de interés, la muestra no requiere tratamiento previo alguno y se tiene un porcentaje de recuperación ligeramente más alto que con la absorción atómica para los elementos presentes en partículas relativamente grandes. Sin embargo los estudios comparativos de estas técnicas, que varios autores han realizado (6),(9),(12), muestran que la absorción atómica tiene ventajas decisivas sobre la emisión para el análisis de aceites usados.

## II.2 Antecedentes históricos en México.

En México las primeras máquinas diesel empiezan a utilizarse en 1947. Para 1952 ya existen en los Ferrocarriles Nacionales de México, 122 locomotoras de este tipo y para 1967, la totalidad de la fuerza tractiva consiste ya en máquinas diesel-eléctricas, alrededor de ochocientas locomotoras (30).

El uso de locomotoras diesel obligó a la empresa a equipar a los laboratorios instalados en los talleres de mantenimiento, con aparatos que permiten determinar el estado del aceite de las máquinas, mediante pruebas tales como: determinación del punto de inflamación, de ignición, de sólidos en el aceite, de viscosidad, de contenido de agua, etc. Dichas determinaciones permiten detectar problemas como; contaminación del aceite con diesel, degradación del aceite, fugas de agua del sistema de enfriamiento (cuando la cantidad de agua en el aceite es relativamente grande), sin embargo dichas pruebas no permiten detectar, por ejemplo, el desgaste anormal de una pieza del motor. No fue sino hasta 1966 que en el laboratorio de San Luis Potosí, S.L.P. de los Ferrocarriles Nacionales de México, se pone en funcionamiento un espectrómetro de emisión de disco rotatorio pero no de lectura directa, con canales para determinar los siguientes elementos químicos: Ag, Al, Ca, Cu, Cr, Fe, B, Na, Pb, Si y Zn. La calibración de este espectrómetro

era muy laboriosa y su repetibilidad muy pobre. Tal vez por su alto costo ya no fue adquirido ningún otro equipo de este tipo. Dicho equipo estuvo en servicio hasta 1984, en que por falta de refacciones y por la imposibilidad de obtener el mantenimiento requerido, quedó fuera de servicio. A mediados de los 70 el Ferrocarril del Pacífico inició el análisis espectroscópico del aceite de locomotoras. Los análisis se realizaban con un espectrofotómetro de absorción atómica instalado en el laboratorio de sus talleres de mantenimiento en Guadalajara, Jal. y los resultados obtenidos eran correlacionados por medio de la inspección física de las partes involucradas con las anomalías detectadas a través de los análisis químicos de los aceites. Estas inspecciones eran posible, entre otros aspectos, por lo poco numeroso de su flota. En Ferrocarriles Nacionales de México es difícil que dichas correlaciones sean llevadas al cabo, debido a que su flota es muy grande y se tiene un gran requerimiento de máquinas.

El aumento en el número de locomotoras de los Ferrocarriles Nacionales de México y desde luego la conciencia de la importancia del análisis químico del aceite como una herramienta para detectar fallas tempranas de partes importantes y costosas de las máquinas diesel, determinó la adquisición de nuevo equipo destinado al análisis de aceites. Debido a la buena experiencia obtenida por el Ferrocarril del Pacífico, los equipos adquiridos en 1978 son de ab-

sorción atómica y fueron instalados uno en la Terminal Valle de México y otro en el laboratorio de Monterrey N.L. En 1983 se pone en funcionamiento otro equipo de absorción atómica en el laboratorio de Guadalajara, Jal. En 1986 comienzan a operar otros cuatro: En San Luis Potosí, S.L.P. en sustitución del de emisión, en Torreón, Coah., en Matías Romero, Oax. y en Jalapa, Ver. En 1988 entrarán en funcionamiento uno en Aguascalientes, Ags. y probablemente otro en Mérida, Yuc. Cabe mencionar que el Ex-Ferrocarril Chihuahua-Pacífico tiene instalado un espectrómetro de emisión de lectura directa en la Junta, Chih., el cual solo ha estado operando en forma manual. En total son; 10 equipos de absorción atómica y uno de emisión.

### III. METODOS DE ANALISIS DE ACEITES USADOS

#### III.1 Breve descripción de diversos métodos para la determinación de metales en aceites.

La siguiente descripción breve de los principales métodos analíticos se dá para aclarar las diferencias en las técnicas a quienes no están familiarizados con este tipo de trabajo.

Mineralización.- El método inicialmente utilizado para la determinación de metales es el de la calcinación de las muestras para transformarlas en mezclas de óxidos. Este método tiene la ventaja de concentrar los elementos en muchas veces su valor inicial, pero el tiempo que consume esta operación es demasiado largo, sobre todo si se tiene un gran volumen de muestras. Por otra parte existe el riesgo de la contaminación de la muestra durante el quemado y la calcinación. El procedimiento para el secado de los óxidos no se discutirá aquí, pero una vez mineralizados los metales existen varias alternativas para su determinación tanto por gravimetría como por volumetría o utilizando técnicas instrumentales como las que se mencionan más adelante. El procedimiento detallado para la determinación de metales en aceites se encuentra en el método D-811-48 de la ASTM.

Espectrografía de emisión.- En la técnica de espectrografía de emisión, el espectro de la mues-

tra se registra en una placa fotográfica y después de que un cierto número de muestras se ha corrido, la placa se revela, se fija y se seca dentro de un local acondicionado para ello. Después se mide la densidad óptica de las líneas espectrales y los resultados deben calcularse antes de que los datos analíticos estén disponibles para su interpretación. El trabajo y la demora por el proceso fotográfico elimina al espectrógrafo en el uso para un gran volumen de trabajo analítico (9). Por otra parte es una técnica que implica un alto costo inicial.

Otro método que no requiere de conversión a cenizas de la muestra, pero requiere de control y calibración cuidadosos, así como de una cuantiosa inversión, es la espectrometría de Rayos-X.

Los métodos espectrofotométricos por reacciones coloridas o de complejación requieren de una laboriosa preparación de la muestra y tienen muchas interferencias.

Por otro lado la activación por neutrones permite un análisis no destructivo y es una buena técnica para el estudio del desgaste de un componente específico de la máquina, pero se necesita un generador de neutrones.

Espectrometría de emisión de lectura directa.- En

un espectrómetro de lectura directa, la muestra se escurre dentro de una navecilla, la cual se coloca bajo un pequeño electrodo de grafito en forma de disco, que gira perpendicularmente dentro de la navecilla impregnándose de aceite, entonces se produce un arco entre el disco y un contraelectrodo. El arco excita los elementos, los cuales emiten su radiación característica. Esta radiación se detecta y amplifica por una serie de fotomultiplicadores. La intensidad de la radiación es proporcional a la concentración de cada elemento y se obtiene para todos los elementos unos 30 segundos después de haberse provocado el arco.

Un instrumento capaz de tal análisis simultáneo, es altamente costoso. Además un equipo que utiliza un sistema óptico tan grande como es el de estos equipos, requiere de una alineación en extremo precisa requiere de ciertas condiciones ambientales, tales como temperatura y humedad controladas, estar libre de vibraciones y personal que entienda lo suficiente de espectroscopía para que pueda realizar cualquier cambio en el programa analítico de rutina.

Espectroscopía de Absorción Atómica de Flama.- La revisión de los resúmenes del Chemical Abstract desde 1940, ilustra el interés en las determinações de metales en aceites lubricantes y la gran variedad de métodos utilizados, tanto químicos como

instrumentales. La espectroscopía atómica ha sido la más ampliamente usada de todas las técnicas y dentro de ésta, la espectroscopía de absorción atómica de flama es la técnica más ampliamente usada en esta década (24), superando a las técnicas de espectroscopía de emisión y de rayos-X que fueron muy utilizadas. Esto se explica porque es una técnica relativamente libre de efectos de interferencias y los equipos tienen un costo inferior al de otros espectroscopios (de 1/15 a 1/2).

Diversos métodos han sido desarrollados para la determinación de metales en aceites usados por espectroscopía de absorción atómica de flama y la diferencia esencial es la forma de preparar la muestra antes de la determinación de los elementos por absorción. Los principales métodos de preparación son los siguientes:

- 1) Digestión ácida total o calcinado de la muestra de aceite y su disolución con un ácido apropiado como  $\text{HNO}_3$  por ejemplo. Aún cuando el contenido metálico total de fierro, cobre, cromo, y silicio se determinan exactamente, los metales volátiles tales como el plomo y el zinc se ven generalmente disminuidos durante el calcinado, proceso que además es muy tardado.
- 2) Filtración de la muestra de aceite al través de una membrana de  $0.80 \mu\text{m}$ ,  $0.45 \mu\text{m}$  ó  $0.30 \mu\text{m}$  y di



gestión del filtro y las partículas por un ácido y después el análisis de la solución acuosa y del filtrado por el otro. Es un proceso tardado, aunque no tanto como el anterior y requiere; una bomba de vacío y un sistema de filtración micro-porosa.

- 3) Formación de emulsiones con ácidos inorgánicos y diversos tipos de sustancias surfactantes (16), (22), utilizando patrones emulsionados para la calibración del equipo. Es un método simple, relativamente rápido, poco costoso y es independiente del tamaño de partícula de los sólidos en el aceite, ya que éstas son atacadas y disueltas por el medio ácido.
- 4) Método directo que consiste en la dilución de la muestra de aceite en un disolvente orgánico, y su comparación con una serie de patrones organometálicos, es el más simple y rápido de todos y el más adecuado para un gran volumen de muestras (4, 10, 12). Este método no mide el contenido metálico total, porque algunos elementos presentan partículas relativamente grandes que no pueden ser atomizadas, no obstante, la información obtenida por este método es relevante y tiene una alta reproducibilidad (7).

Respecto a las alternativas que ofrece la absorción

atómica, solo resta aclarar que cuando se mencione en este trabajo el método de absorción atómica para el análisis de aceites usados, esta se refiere al método directo que es el que se ha seleccionado para utilizarse en el análisis químico de los aceites de locomotoras diesel-eléctricas, por las ventajas ya mencionadas.

### III.2 Método directo para la determinación de metales en aceites usados por absorción atómica.

El método directo consiste en la dilución de una pequeña cantidad del aceite, del orden de 1 a 2 gramos, con un disolvente que produzca un mínimo de disturbios a la flama, tal como xileno (1),(10) o Metil Isobutil Cetona (2-metil-4-pentanona) (3), (4),(6) que han sido reportados como los más adecuados. Las diluciones que se utilizan son desde una relación de 1:2 (1) de aceite-disolvente en adelante (10), de tal manera que el metal a cuantear puede encontrarse en un intervalo de 0.1 a 1000 veces la sensibilidad del instrumento para ese metal. Sin embargo se ha reportado (3) que concentraciones de aceite mayores del 20 % en solución, ocasionan carbonización en el quemador y obstrucción del tubo capilar por el que se succiona la muestra.

Los patrones que se utilizan pueden ser sales organometálicas disueltas por disolventes orgánicos, como los de Eastman-Kodak, las cuales se disuelven en una mezcla de 6-metil-2,4-Heptanodiona y ácido 2-Etil Hexanoico, sin embargo las sales de algunos metales como el aluminio y el sodio, presentan dificultad para disolverse y sus soluciones son estables solo por unas cuantas semanas.

TABLA I

Sales organometálicas Eastman Kodak para la preparación de patrones orgánicos para determinación de metales en aceite por absorción atómica. (25)

<u>METAL</u>	<u>SAL ORGANOMETALICA</u>
Cu	Bis(1-fenil-1,3-butanodiona) de cobre
Pb	Ciclohexanobutirato de plomo
Cr	Tris (1-fenil-1,3-butanodiona)de cromo
Fe	Tris(1-fenil-1,3-butanodiona)de fierro
Ag	Ciclohexanobutirato de plata
Al	Ciclohexanobutirato de aluminio
Na	Ciclohexanobutirato de sodio
Si	Octafenilciclotetrasiloxano de silicio
Zn	Ciclohexanobutirato de zinc

Los patrones mas prácticos son aquellos en que los metales se encuentran en solución de aceite, como los de marca Conostan, que utilizan sulfonatos orgánicos en hidrocarburos parafínicos. Estos patrones pueden obtenerse en metales individuales de 5000 ppm y son estables por varios años. También pueden obtenerse soluciones multielementos con 12 ó 21 elementos diferentes, en concentraciones de 10, 30, 50, 100, 300, 500 y 900 ppm (26).

En cualesquiera de los casos el patrón con el que se calibra el instrumento se prepara a la misma dilución a la que se preparan las muestras, utilizando el aceite nuevo correspondiente. La concentra-

ción de los patrones de calibración depende del intervalo lineal de cada elemento y de las concentraciones de los metales en el aceite. Dichas variables determinan el uso de uno o más patrones para un mismo elemento.

Como blanco puede utilizarse el disolvente utilizado para la dilución de las muestras o preparar una dilución de aceite nuevo libre de metales con el disolvente orgánico seleccionado.

La calibración del equipo se hace con uno o mas patrones de baja concentración para cada elemento, en cuyo caso al menos uno de los patrones debe tener una concentración con valor dentro del intervalo lineal del elemento conforme a la línea espectral seleccionada.

En los equipos actuales se dispone de la facilidad para obtener valores de concentración directamente, y los valores obtenidos serán exactos si los valores de concentración de las muestras no exceden el intervalo lineal que es diferente para cada elemento y para cada línea espectral, en el caso de que esto ocurra los actuales instrumentos permiten, utilizando un algoritmo (22) expandir el intervalo de trabajo del elemento, con solo oprimir una tecla.

### III.3 Discusión del Método

El método directo para el análisis de aceites usados permite la determinación rápida del contenido metálico sin embargo existen varios aspectos que deben considerarse para obtener resultados exactos y reproducibles, el primer aspecto a considerar es el de la viscosidad, es decir es necesario evitar los errores debidos a las diferencias de viscosidad entre las muestras, esto se puede minimizar con la dilución de las muestras que permite, por una parte, obtener una viscosidad adecuada para que las muestras se puedan succionar y por la otra, tener una matriz muy semejante entre las muestras. Es recomendable que la dilución sea baja.

Sabina Sprague (1) encontró que la rapidez de succión de las soluciones de aceite con p-xileno (aceite procedente de locomotoras) varía con la viscosidad entre los límites de 3 ml/min y 11 ml/min para diluciones de 2 a 100 veces

Por otra parte no existen factores atribuibles a las muestras que afecten la determinación de metales, Burrows (3) encontró que la presencia de aditivos del aceite no afectan la determinación por este método, asimismo la influencia de un metal en la determinación de otro es despreciable.

Respecto a la repetibilidad del método, este mismo

autor Burrows, encontró que para análisis por du plicado se obtiene una desviación estandar bastante aceptable, en tanto que para las muestras tomadas y medidas con 4 semanas de diferencia, es bastante mala, sin embargo esto es atribuible a una falta de muestreo adecuado sobre todo para los aceites que contienen muchos sedimentos, por lo tanto es necesario que el muestreo se haga sistemáticamente de la misma forma.

Como se mencionó ya, el método directo no mide el contenido metálico total. J.H. Taylor et al. (11) lo explican de la siguiente manera. El proceso de atomización puede describirse mediante la secuencia de 3 procesos; nebulización, desolvatación y vaporización, de los cuales los 2 últimos ocurren dentro de la flama. La flama controla 2 condiciones primarias, la temperatura, para la desolvatación de las pequeñas gotas y la subsecuente vaporización de la partícula, y las especees ambientales, tales como la abundancia de oxígeno. Finalmente la eficiencia de aspiración y la eficiencia de atomización depende en gran medida del tamaño de partícula y algunas partículas alcanzan la fla ma pero nunca se vaporizan completamente.

Por otra parte encontraron que la mayor eficiencia de atomización para muestras con partículas metálicas ocurre a una altura de quemador distinta para metales en compuestos organometálicos. (ver figuras 1 y 2)

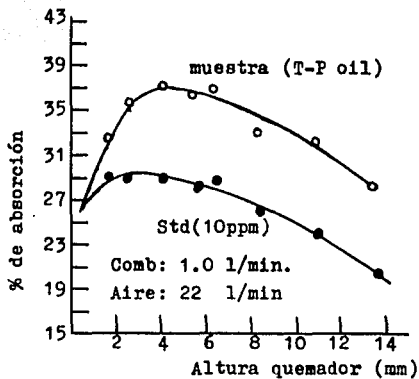


Fig.1 Distribución de los átomos de hierro en flama de poco acetileno. J.H.Taylor

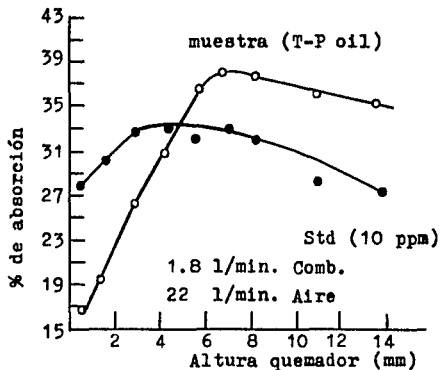


Fig.2 Distribución de los átomos de hierro en flama rica en acetileno. J.H.Taylor



En resultados comparativos para determinaciones de Cu, Cr, Fe, Pb y Ag en aceites procedentes de loco motoras por diferentes métodos (directo, calcinación y colorimétrico) (3) se pueden hacer las siguientes observaciones respecto a la eficiencia del método directo para cuantificar el contenido me talico total:

Para los elementos Ag y Pb prácticamente no hay di ferencias.

Cu y Cr presentan algunas diferencias de más de 2 ppm el cobre en 7 de 21 resultados y en una de las cuales la diferencia es mayor que 5 ppm. Para el Cromo solo se tienen 2 casos en 20 en que la diferencia es mayor de 2 ppm

Para el fierro 3 resultados de 12 presentan diferencias del orden de 8 y 25 ppm

En general se puede decir que en base a las pruebas comparativas realizadas para los metales que normal mente se encuentran en el aceite el metal que presenta generalmente bajo por ciento de recuperación es el fierro; sin embargo esto solo representaría problema si el estado de una máquina se evaluara con tan solo los resultados de una sola muestra en una ocasión, pero la práctica general cuando se uti liza el análisis de aceite para la detección temp rana de fallas, es observar el cambio del contenido

metálico con respecto al tiempo de operación de la máquina en observación y si el muestreo es realizado en la misma forma, la proporción de partículas debe mantenerse, aún cuando el contenido metálico aumente y finalmente la proporción de partículas detectadas se mantendrá constante respecto al contenido total y por lo tanto la información obtenida de dichos resultados será útil. Las consideraciones anteriores dejan al muestreo como responsable principal de una buena reproducibilidad de resultados.

De acuerdo a las pruebas realizadas (2,6,7) se puede decir que las partículas, en el caso del hierro, que contribuyen en mayor proporción a los resultados, son las de tamaño menor a  $1 \mu\text{m}$  y que el % de recuperación de las partículas de mayor tamaño, disminuye conforme su tamaño aumenta.

Respecto al tipo de flama que debe utilizarse para tener una mayor recuperación en la determinación de hierro, Kriss y Bartels (13) concluyeron que no hay una ventaja significativa de la flama de óxido nitroso-acetileno sobre la de aire-acetileno para la determinación de hierro en aceites usados, ambos tipos de flama suministran datos reproducibles con una recuperación de hierro similar, aún después de una semana. Los problemas ocasionales de reproducibilidad parecen estar asociados más con la matriz de la muestra que con la técnica instrumental.

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

### IV.1 Aparatos y materiales

#### IV.1.1 Espectrofotómetro de absorción atómica

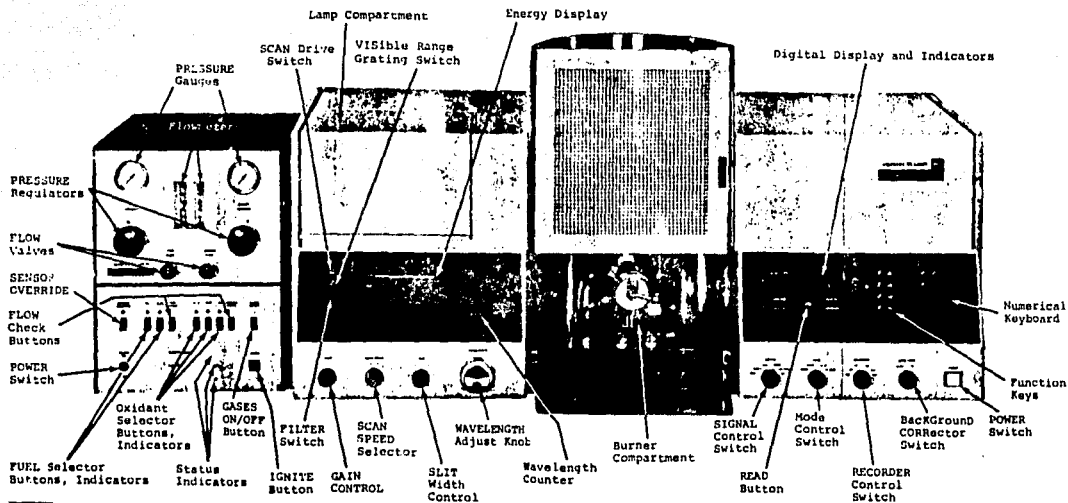
Las características del espectrofotómetro utilizado para las pruebas del presente trabajo son esencialmente las mismas que las de los equipos que se encuentran instalados en los laboratorios del Sistema Ferroviario Mexicano y corresponden también en general a las de cualquier espectrofotómetro de los últimos 10 años. (P.E. 603, P.E. 4000 y 5000)

Fotómetro.- Es un sistema óptico de doble haz con un solo detector compartido por ambos haces. La luz procedente de la lámpara es ópticamente modulada y pasa alternadamente al través y alrededor de la flama, después de lo cual los haces se recombinan y pasan al monocromador y de ahí hasta el único fotomultiplicador-detector. El fotómetro de vapor sellado herméticamente y cubierto con sílice fundida, con ventana transparente a la luz UV, es de sistema "AC".- La emisión de la lámpara es modulada por un espejo de sector, rotatorio, en tanto que la luz de la flama no es modulada, lo cual evita la señal de fondo.

**Monocromador.**- El monocromador es un sistema de rejilla de diseño Czerny-Turner de alta dispersión; tiene una distancia focal de 400 nm. El intervalo espectral del sistema es de 180 a 900 nm, cubierto por dos rejillas, ambas utilizadas en primer orden. La rejilla para la región UV tiene 2880 líneas por milímetro con una área de rayado de 84 X 84 mm, optimizada a 210 nm. La rejilla para la región visible tiene 1440 líneas/mm y una área de rayado también de 84 X 84 mm, optimizada a 580 nm. La dispersión lineal recíproca es de aproximadamente 0.65 nm/mm en la región UV y de 1.3 nm/mm en la región visible, lo anterior indica una muy buena separación de las líneas espectrales, lo cual permite el uso de ranuras más anchas, que proporciona mayor energía luminosa disponible. El sistema tiene 5 tamaños de ranura, con anchuras de banda espectral de aproximadamente; 0.04, 0.07, 0.2, 0.7 y 2 nm en la región UV y 0.08, 0.14, 0.4, 1.4 y 4.0 nm en el rango visible.

**Lector.**- El lector es controlado por un teclado con microprocesador digital. Los resultados se muestran en una pantalla electrónica de 6 dígitos. Proporciona lecturas directas de concentración, las cuales se pueden leer en 5 dígitos iluminados, en la unidad deseada.

MODEL 603 WITH OPTIONAL GAS CONTROLS\*



\*Assembly Numbers 060-0071/2  
060-0076/7/8  
060-0079/80/1

Figura 3.- Espectrofotómetro de absorción atómica P.E. 603

El equipo dispone de emisión de flama interconstruida, no dispone de correctores de fondo. Dispone de integración de tiempos de pico de monitoreo variable desde 0.2 segundos hasta 60 segundos en intervalos nominales de 0.2 segundos, esto es que las señales electrónicas de una muestra se suman durante el período de integración y el valor promedio resultante aparece en la pantalla.

Dispone de establecimiento de cero automático, calibración en concentración, incluyendo corrección de curvatura automática hasta con 3 patrones en todos los modos de operación. Dispone de capacidad para restablecer la pendiente de la curva de calibración con un solo patrón adicional.

Fuentes de luz.- Se utilizaron en todos los casos, lámparas de cátodo hueco de un solo elemento con ventana de cuarzo.

Quemadores.- Se utilizó el quemador de 3 ranuras de 10 cm de longitud específico para soluciones orgánicas y el quemador de una ranura de 5 cm de longitud para mezcla de óxido nitroso-acetileno.

#### IV.1.2 Equipos auxiliares

Balanza analítica electrónica marca A & D, modelo ER-180 A, con capacidad máxima de 180 g y resolución de 0.1 miligramos

Balanza electrónica marca Sauter, modelo K1200, con dos campos: De 120 gramos de capacidad con resolución de 0.01 gramo y campo de 1200 gramos de capacidad con resolución de 0.1 gramos.

#### IV.1.3 Materiales y reactivos

- Xileno grado reactivo de J.T. Baker
- Acetileno, grado para soldar
- Oxido nitroso de Infra.
- Aire, de la compresora de los talleres, libre de humedad y aceite por filtración con filtro de papel microporoso.
- Patrones primarios marca Conostan, metales individuales disueltos en aceite con una concentración de 5000 ppm.
- Aceite "dieselmex-ferrocarril de Pemex.
- Aceite básico 90/50 de 305 S.S.U.
- Aceite básico libre de zinc de 879 S.S.U.
- Aceite pesado libre de zinc de 4101 S.S.U.
- Aceite pesado 90/175 de 4500 S.S.U.
- Frascos de plástico de 150 ml

## IV.2 Patrones utilizados y su preparación

### IV.2.1 Selección del disolvente

Existen varios disolventes orgánicos que pueden utilizarse en absorción atómica, sin embargo los más ampliamente usados en el análisis de aceites son; la metil-isobutil-cetona (2-metil-4-pentanona) o (4-metil-2-pentanona), el keroseno y el xileno. La metil-isobutil-cetona presenta la desventaja de tener un fuerte olor penetrante y desagradable y además se le han asociado algunos efectos adversos a la salud. Por otra parte el keroseno no puede ser adquirido siempre con la misma pureza, por lo que el disolvente seleccionado fue el xileno, normalmente suministrado por los proveedores como m-xileno y a veces como mezcla de o,m,p-xileno.

A continuación se enlistan algunos disolventes orgánicos que se utilizan en absorción atómica de flama.



TABLA II

Disolventes orgánicos utilizados en absorción atómica de flama (19)

Disolvente	Ti(°C)	Te(°C)	Gr.Esp.
4-metil-2-pentanona	22	118	0.79
2-metil-1-propanol	23	108	0.78
m-xileno	29	139	0.80
Ciclohexanona	34	155	0.948
Keroseno	39-74	175-325	0.78
Alcohol isoamílico	43	132	0.81
3-heptanona (etil-butil-cetona)	46	148	0.818
2,6-dimetil-4 hepta nona	60	166	0.806
Ciclohexanol	68	161	0.96
Tetrahidronaftaleno	71	207	0.97

IV.2.2 Aceites empleados en la preparación de los patrones y su contenido metálico.

- Aceites básicos.- Fueron analizados para los elementos de interés 4 tipos de aceites básicos: Básico neutro libre de zinc, Básico pesado libre de zinc, aceite 90/50 y aceite 90/175, estos dos últimos son los básicos empleados en la formulación del aceite diesel-mex-ferrocarril. Los análisis se realizaron utilizando diluciones 15X para los aceites y

calibrando con soluciones patrón en xileno. Se les determinó también su viscosidad para establecer la proporción en que debían mezclarse para obtener las viscosidades deseadas. Los resultados aparecen en la tabla III.

- Aceite dieselmex-ferrocarril.- Formulado con los aceites básicos 90/50, 90/175 y aditivos, es el aceite que se emplea para la lubricación del motor de las locomotoras diesel-eléctricas de todas las marcas que operan en ferrocarriles, es producido por Pemex y debe cumplir con las especificaciones que aparecen en la tabla IV. El aceite dieselmex empleado en la preparación de los patrones fue analizado para los elementos de interés; algunos elementos fueron determinados con patrones preparados con básicos y xileno con dilución 1:4, con muestras también diluidas 1:4. Los básicos se mezclaron en la proporción requerida para igualar la viscosidad promedio de las muestras de aceite dieselmex. Otros elementos fueron determinados con patrones en xileno, con una dilución 15X para las muestras. Los resultados obtenidos aparecen en la tabla V.

T A B L A    III

Contenido metálico de aceites básicos (ppm)

	Aceite 90/50	Aceite 90/175	Básico neutro libre de Zn	Básico pesado libre de Zn
Viscosidad SUS a 37.8°C	305	4498	879	4101
Na	2.29	1.07	2.11	2.16
Zn	0.02	16.19	0.09	1.36
Fe	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	<0.01	<0.01	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.000	<0.002	0.000	0.029
Si	0.0	0.0	0.0	0.0
Al	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	0.0	0.0	0.0	0.0

TABLA IV  
 ESPECIFICACIONES DEL ACEITE DIESELMEX-FERROCARRIL

<u>P R U E B A S</u>	<u>UNIDADES</u>	<u>ESPECIFICACIONES</u>	<u>METODO</u>	<u>ASTM</u>
Peso específico a 20/4 °C	--	0.897 aprox	D 1298 - 67	
Densidad API a 15.6/15.6 °C	° API	25.7 aprox.	D 287 - 67	
Color	--	8.0 aprox.	D 1500 - 64	
Temperatura de inflamación	° C	226 mínimo	D 92 - 72	
Viscosidad S.U. a 37.8 °C	s	780 aprox.	D 445 - 72 D 2161 - 66	
Viscosidad S.U. a 98.9 °C	s	77/80	D 445 - 72 D 2161 - 66	
Temperatura de escurrimiento	°C	-10 máximo	D 97 - 66	
Indice de viscosidad	-	95 mínimo	D 2270 - 64	
Corrosión lámina de plata 72 horas a 148.9 °C			EMD-L.0 201-47	
pérdida en peso	mg	5 máximo		

TABLA IV  
 ESPECIFICACIONES DEL ACEITE DIESELMEX-FERROCARRIL (continuación)

<u>P R U E B A S</u>	<u>UNIDADES</u>	<u>ESPECIFICACIONES</u>		<u>METODO ASTM</u>
<u>Prueba de espuma</u>		Tendencia	Estab	D 892 - 72
1) a 23.9 °C	ml	300 Máx	0	
2) a 93.3 °C	ml	25 Máx	0	
3) a 23.9 °C	ml	300 Máx	0	
(después de prueba 2)				
Número Alcalino Total	mg KOH/g	8.0	mínimo	D 664 - 58
Zinc	ppm	10	máximo	espectrometría
Calcio	% en peso	0.31	mínimo	D 811 - 48
Cloro	% en peso	0.22	mínimo	D 808 - 63
Azufre	% en peso	0.20	mínimo	D 129 - 64

TABLA V

Contenido metálico de diversas muestras de aceite dieselmex-ferrocarril procedentes de carros-tanque de diferentes fechas.  
(ppm)

No tanque	98318	75714	54274	124031	54261	54415	54222
fecha	6/VI	14/VI	27/VI	28/VI	11/VII	13/VII	17/VII
viscosidad SUS a 40°C	726	727	749	762	717	756	785
Na	2.90	3.39	4.09	4.75	7.33	6.88	4.00
Zn	1.07	7.88	2.43	0.65	2.47	152	0.62
Si	4.5	7.0	4.5	4.0	3.5	3.0	4.9
Fe	2.76	2.36	2.77	2.85	3.51	3.12	3.00
Al	3.2	0.8	2.4	1.6	2.4	1.6	0.5
Cr	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Pb	1.84	1.73	0.83	0.63	0.64	2.82	1.56
Ag	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06

IV.2.3 Patrones utilizados.- Los patrones utilizados en este trabajo son los siguientes:

- Patrones primarios (pp).- Patrones concentrados marca Conostan de metales individuales en solución de aceite de 5000 ppm cada uno.
- Patrones secundarios en aceite (psa).- Patrones preparados a partir de los patrones primarios por dilución con aceite básico 90/50. Estas soluciones de menor concentración que los patrones primarios son utilizadas para preparar los patrones de calibración y son estables por varios meses.

Los patrones secundarios en aceite se prepararon pesando en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg, la cantidad necesaria del patrón primario de acuerdo con la tabla VI y aforando a 100 g con el aceite 90/50. Como el aceite básico 90/50 contiene algunos metales de interés (ver tabla III), fué necesario corregir la concentración de los patrones secundarios correspondientes, para lo cual se dedujo y aplicó la siguiente fórmula:

$$C_{psa} = \frac{P_{pp} \times 5000 + P_{90/50} \times C_{90/50}}{P_{psa}}$$

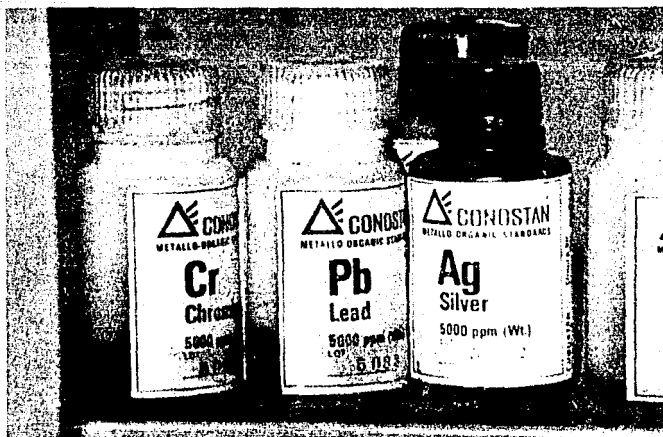


Figura 4.- Patrones de metales en aceite.



En donde:  $C_{psa}$  = concentración del patrón secundario  
 $P_{pp}$  = peso del patrón primario  
 $P_{90/50}$  = peso del aceite 90/50  
 $C_{90/50}$  = concentración del aceite 90/50 para el elemento de interés  
 $P_{psa}$  = peso total del patrón secundario en aceite.

TABLA VI  
 Preparación de patrones secundarios  
 en aceite (psa)

Elem. (ppm)	$C_{pp}$	$P_{pp}$ (g)	$P_{psa}$ (g)	$C_{psa}$ (ppm)
Fe	5000	15.0150	75.075	1500.783
Al	5000	20.0420	100.268	999.419
Cr	5000	29.9933	150.0347	999.545
Cu	5000	25.0170	150.014	833.822
Pb	5000	20.0476	100.263	999.753
Si	5000	20.0047	100.130	998.935
Na	5000	8.0048	100.000	402.320
Ni	5000	1.0057	20.150	249.552
Li	5000	1.0074		249.976
Zn	5000	1.9825	100.013	99.323
Ag	5000	1.0199	101.997	49.996

Patrones de calibración (pca).- Patrones de baja concentración (0.5 ppm a 15 ppm) preparados a partir de los patrones secundarios por dilución con aceite y xileno o solamente con xileno. Estas soluciones son utilizadas para calibrar el espectrofotómetro en el análisis de aceites y son estables por varias semanas si se manejan y almacenan adecuadamente. Los utilizados en el presente trabajo fueron los siguientes:

- Patrones de calibración 1:4 de básicos-Xileno (pcab).- Se preparó solución multielemento con los metales de interés, la proporción de básico 90/50 y básico libre de zinc empleada en la preparación de la solución fué la requerida para igualar la viscosidad promedio de los aceites dieselmex nuevos analizados con este patrón, la cantidad de xileno agregado, fue 4 veces el peso de la mezcla de aceites. Las pesadas se hicieron en una balanza analítica con precisión de 0.1 mg. Los pesos utilizados y las concentraciones obtenidas aparecen en la tabla VII

TABLA VII  
Patrones de calibración 1:4 de  
básicos-xileno (pcab)

Elem.	C <sub>psa</sub> (ppm)	P <sub>psa</sub> (g)	P <sub>pcab</sub> (g)	C <sub>pcab</sub> (ppm)
Si	999.00	0.5020	50.73	9.88
Fe	1500.78	0.0970		2.87
Na	402.32	0.5087		4.01
Al	999.42	0.5092		10.03
Pb	999.75	0.5058		9.97
Ni	249.55	0.2033		1.00
Li	249.98			1.00
Cr	999.54	0.1296		2.55
Cu	998.00	<u>0.1230</u>		2.42
		2.5786		

Aceite por estándares	2.5786 g	} 10.01 g
aceite 90/50	2.6252 g	
aceite básico pesado	4.811 g	

Xileno 40.72 g  
50.73 g

En donde: P<sub>psa</sub> = peso utilizado del patrón secundario en aceite.

$P_{pcab}$  = peso total del patrón de calibración 1:4 de básicos-xileno.

$C_{pcab}$  = Concentración del patrón de calibración 1:4 de básicos-xileno.

- Patrones de calibración en xileno.- Se prepararon 50 g de solución multielemento con los metales de interés a partir de los patrones secundarios por dilución con xileno. Esta solución patrón se utilizó para calibrar el espectrofotómetro en el análisis de los aceites básicos y dieselmex nuevos.
- Patrones de calibración 1:5 de aceite dieselmex-xileno ( $pcax$ ).- Patrones preparados para cada uno de los elementos de interés a partir de los patrones secundarios por dilución con aceite dieselmex nuevo y xileno en una proporción de 1:5. Estos patrones se utilizan para analizar los aceites usados.

Para la preparación de los patrones de calibración 1:5 de aceite-xileno es necesario calcular primero el peso de patrón secundario que se debe utilizar en cada caso, en base al contenido metálico encontrado en el aceite dieselmex y de acuerdo a la cantidad

de patrón que se desea preparar.

La cantidad total de metal en el patrón de calibración, es el resultado de la suma de la cantidad de metal que aporta el aceite dieselmex, mas la cantidad de metal aportado por el patrón secundario en aceite 90/50. Lo anterior está representado por la ecuación (1)

$$C_{dmex} P_{dmex} + C_{psa} P_{psa} = C_{pcax} P_{pcax} \quad (1)$$

En donde:  $C_{pcax}$  = concentración del patrón de calibración de aceite-xileno para el metal de interés.

$P_{pcax}$  = peso del patrón de calibración aceite-xileno.

$C_{dmex}$  = concentración del metal de interés en el aceite dieselmex

$P_{dmex}$  = peso del aceite dieselmex

$C_{psa}$  = Concentración del patrón secundario en aceite

$P_{psa}$  = peso del patrón secundario

Por otra parte la cantidad total de aceite en el patrón de calibración es igual a la suma de los pesos de aceite dieselmex y de

patrón secundario en aceite, lo cual está representado en la ecuación No. 2

$$P_{dmex} + P_{psa} = P_{a/pcax} \quad (2)$$

$$\text{de (2) } P_{dmex} = P_{a/pcax} - P_{psa} \quad (3)$$

En donde:  $P_{a/pcax}$  = peso del aceite en el patrón de calibración de aceite-xileno.

Sustituyendo (3) en (1) y resolviendo para  $P_{psa}$  se tiene:

$$P_{psa} = \frac{C_{pcax} P_{pcax} - C_{dmex} P_{a/pcax}}{C_{psa} - C_{dmex}} \quad (4)$$

La ecuación (4) permite calcular la cantidad de patrón secundario en base al contenido del metal de interés del aceite dieselmex, a la cantidad de patrón que se desea preparar y a la cantidad total de aceite en el mismo, de acuerdo a la dilución seleccionada.

Una vez calculada la cantidad de patrón secundario, la cantidad de dieselmex que debe utilizarse se calcula con la ecuación (3).

Finalmente la concentración exacta de las soluciones patrón, se obtiene despejando  $C_{pcax}$  de la ecuación (4), quedando:

$$C_{pcax} = \frac{P_{psa} C_{psa} + P_{dmex} C_{dmex}}{P_{pcax}}$$

y resolviendo con los valores reales obtenidos al pesar. Los resultados se redondean a centésimos.

### IV.3 Desarrollo del método

#### IV.3.1 Selección de la dilución de los aceites

Las muestras de aceite procedentes de las máquinas diesel-eléctricas presentan características muy diferentes, la mayoría de ellas contiene partículas de carbón en suspensión, algunas también contienen una gran cantidad de gomas, producto de la oxidación del aceite, lo que en conjunto forman sedimentos, además generalmente están diluidas con combustible diesel en proporciones muy diversas, otras en cambio son de aceite poco degradado o casi nuevo y todas en mayor o menor cantidad contienen algunos metales tanto como impureza inicial del aceite como por contaminación durante la operación de la máquina, en este último caso, la mayoría de éstos consiste en partículas generalmente muy finas de diversos tamaños del orden de micrómetros. Todas las sustancias mencionadas causan diferencias en propiedades tales como la viscosidad, que afecta la rapidez de succión de las muestras. La diferencia en la rapidez con que las muestras son succionadas, causa que aceites con igual concentración de un elemento pero con diferente viscosidad, den lecturas de concentración diferentes, lo cual repercute en la reproducibilidad de los resultados ya que el aceite sufre cambios de viscosidad en el transcurso del tiempo de operación de la máquina.



Al diluir las muestras se reduce la diferencia de viscosidad entre ellas y por lo tanto se reducen los efectos mencionados, en mayor proporción conforme la relación de disolvente-aceite aumenta, sin embargo los valores altos de dilución originan que elementos que normalmente se encuentran en bajas concentraciones en los aceites, lleguen a niveles de concentración tan bajos que sus lecturas tienen una gran incertidumbre, que es el caso de elementos de alta Concentración Característica que son también afectados por las condiciones de la flama, como el silicio y el aluminio entre los metales considerados. Para que lo anterior no ocurra, fue necesario encontrar una dilución óptima a la cual las diferencias de viscosidad de las muestras afecten lo menos posible la reproducibilidad de los resultados y a la vez se reduzca al mínimo la incertidumbre en los valores que se obtienen para los elementos difíciles, como el aluminio y el silicio.

La determinación de la dilución óptima se hizo con dos pruebas, en la primera se midió el tiempo de succión de varias muestras de aceite usado diluidas con xileno para diversos valores de dilución, en la segunda se leyó el níquel agregado como estandar interno en diluciones 6X y 10X de 20 muestras de aceite usado para observar la magnitud de las diferencias en las lecturas, originadas por la diferencia de viscosidad de las muestras.

#### IV.3.1.1 Prueba de succión

Las diluciones ensayadas fueron: 3X, 4X, 5X y 6X. La finalidad de la prueba fue la de determinar la dilución en que los tiempos de succión de las muestras ensayadas tuvieran poca diferencia.

El tiempo de succión para cada muestra se realizó de la siguiente manera: La muestra en solución se colocó en una probeta de 10 ml de capacidad con divisiones de 0.1 ml, con franja de fondo para lectura de menisco. Por el color obscuro del aceite las lecturas se hicieron con la parte superior del menisco. Con el nivel inicial de la muestra por encima de 10, con el equipo y flama encendidos para análisis se introducía el capilar hasta el fondo de la probeta, la muestra comenzaba a ser succionada bajando su nivel, en el momento en que el nivel de la muestra alcanzaba el mililitro 10, se iniciaba el conteo con un cronómetro digital con precisión de 0.01 segundos, al pasar por cada mililitro se detenía la lectura sin parar el conteo para registrar el tiempo para cada mililitro. El

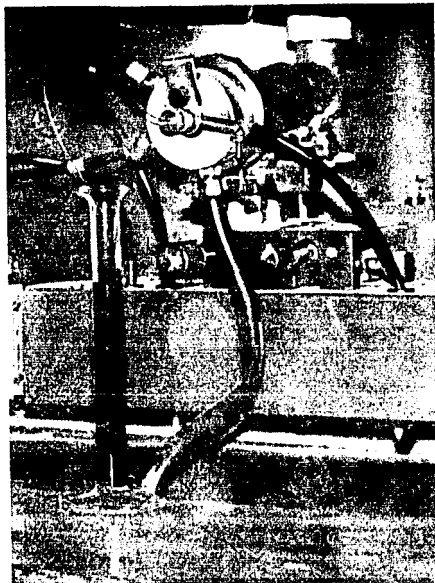


Figura 5.- Prueba de succión

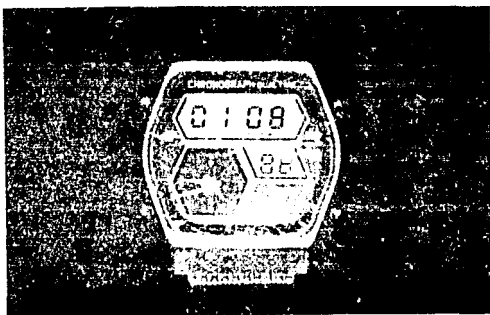


Figura 6.- Cronómetro utilizado en las pruebas

resultado final para cada muestra se obtuvo dividiendo el tiempo total de succión entre el número de mililitros succionados. El conteo se detenía antes de terminarse el aceite en la probeta. Los resultados para cada serie aparecen en la tabla VIII. Las unidades se conservan por representatividad, en segundos/mililitro, por lo que se le llamó "tiempo específico de succión" o rapidez de succión recíproca. Con los resultados obtenidos se elaboraron gráficas que presentan la distribución de los valores obtenidos para cada prueba. El valor del intervalo de clase es el mismo en todas las distribuciones. Las gráficas corresponden a la figura No. 7.

TABLA VIII

"Tiempo específico de succión" para diferentes relaciones de aceite-xileno en peso (s/ml)

	<u>3X</u> <u>1:2</u>	<u>4X</u> <u>1:3</u>	<u>5X</u> <u>1:4</u>	<u>6X</u> <u>1:5</u>
1)	12.17	9.88	9.65	8.82
2)	12.20	10.08	9.45	8.58
3)	12.73	9.93	9.63	8.72
4)	12.38	9.91	9.54	8.63
5)	11.94	9.99	9.76	8.58
6)	13.05	9.97	10.06	8.78
7)	12.42	9.58	9.66	8.66
8)	12.68	9.91	9.50	8.78
9)	12.27	9.79	9.19	8.82
10)	12.53	9.88	9.54	8.78
11)	13.27	10.22	9.71	8.57
12)	12.29	10.27	9.83	8.73
13)	12.43	10.01	9.22	8.89
14)	11.80	9.75	9.20	8.81
15)	11.98	10.28	9.67	8.67
A-16)	12.28	10.09	9.55	8.77
R)	7.24	7.20	7.13	7.16
$\bar{X}$ )	12.40	9.97	9.57	8.73
D.S.)	0.39	0.18	0.23	0.09

A-16 = aceite nuevo dieselmex, R = referencia, xileno

$\bar{X}$  = media aritmética. D.S. = desviación estandar.

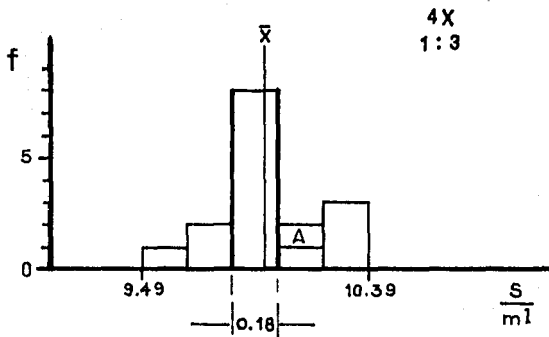
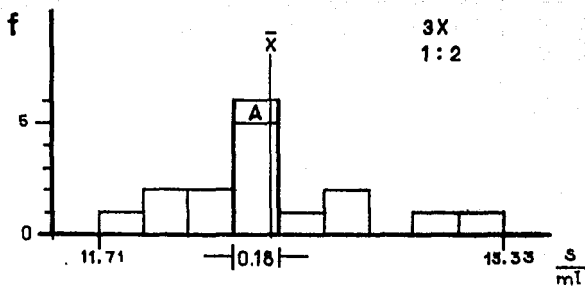


Figura No. 7.- (a) Gráficas de distribución de tiempos específicos de succión para diluciones 1:2 y 1:3 de aceite usa do-Xileno.

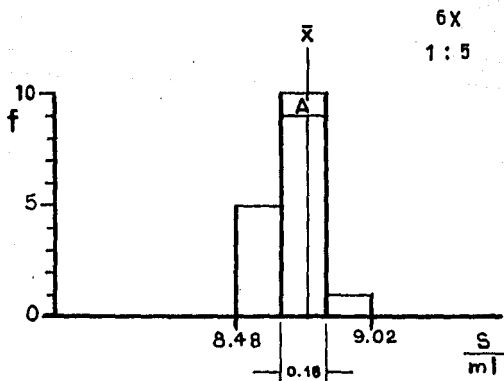
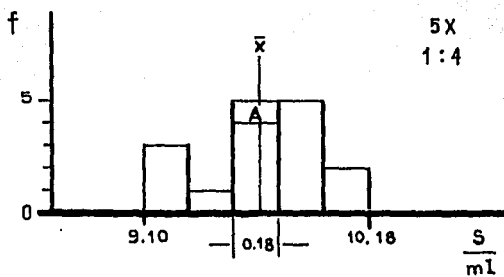


Figura No. 7.- (b) Gráficas de distribución de tiempos específicos de succión para diluciones 1:4 y 1:5 de aceite usado-xileno.

#### IV.3.1.2 Pruebas con estandar interno.

Las pruebas con estandar interno se realizaron para determinar las variaciones de los resultados obtenidos de muestras de aceite usado para un elemento presente con igual concentración en todas las muestras, con la finalidad de comparar la magnitud de las diferencias de concentración entre muestras preparadas a diferentes diluciones.

Las diluciones ensayadas fueron las siguientes: 5X, 6X y 10X. Como estandar interno se utilizó níquel en una parte por millón para cada muestra. Las muestras ensayadas fueron tomadas del motor de 20 locomotoras internadas para inspección. Los resultados aparecen en la tabla IX.



TABLA IX

Resultados de las pruebas efectuadas con estandar interno  
para diluciones 5X, 6X y 10X

	Concentración en ug/ml (ppm) de Ni		
	(5X) <u>1:4</u>	(6X) <u>1:5</u>	(10X) <u>1:9</u>
1)	1.06	0.99	0.84
2)	1.08	0.98	0.80
3)	1.15	0.98	0.78
4)	1.10	0.97	0.81
5)	1.09	1.00	0.82
6)	1.09	1.00	0.82
7)	1.13	1.03	0.83
8)	1.10	1.04	0.87
9)	1.22	1.13	0.91
10)	1.18	1.11	0.87
11)	1.09	1.03	0.82
12)	1.06	1.00	0.85
13)	1.05	1.03	0.83
14)	1.08	1.00	0.82
15)	1.00	1.08	0.83
16)	1.18	1.07	0.89
17)	1.16	0.98	0.82
18)	1.05	0.99	0.83
19)	1.05	1.00	0.82
20)	1.21	1.11	0.91
$\bar{X}$	1.106	1.025	0.838
DS	0.058	0.048	0.034

$\bar{X}$  = media aritmética. DS = desviación estandar

T A B L A X

INTERPRETACION DEL CONTENIDO METALICO DE MUESTRAS DE ACEITE USADO (31,32,38)

FUENTE DE CONTAMINACION	METAL INVOLUCRADO	contenido metálico (ppm)			RECOMENDACIONES
		ALCO	G. E.	E.M.D.	
Fuga de agua	Cr	25	25	40	- Corregir fuga de agua
	Na	50	50	50	- Medir la presión del tanque del filtro del aceite
Aire	Si	10	10	10	- Inspeccionar filtros del aire
Combustible contaminado (catalizador del cracking)	Al	10	10	5	- Verificar pureza del combustible
					- Verificar calibración del inyector y erosión de las puntas
					- Verificar si los anillos del pistón están excesivamente gastados

NOTAS: (31,32,38) ver referencias.

T A B L A X (continuación)

INTERPRETACION DEL CONTENIDO METALICO DE MUESTRAS DE ACEITE USADO (31,32,38)

FUENTE DE CONTAMINACION	METAL INVOLUCRADO	contenido metálico (ppm)			RECOMENDACIONES
		ALCO	G. E.	E.M.D.	
	Zn	10	10	10	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Revisar si el aceite está en contacto con superficies galvanizadas o pintadas.</li> <li>- Inspeccionar pernos porta pistón</li> </ul>
Aceite					<ul style="list-style-type: none"> <li>- Verificar si el aceite contiene Zn o es corrosivo a la Ag.</li> <li>- Inspeccionar tubos de enfriamiento de pistones por roturas</li> <li>- Medir los claros a la cabeza del pistón con lecturas de avance.</li> <li>- Revisar eficiencia del enfriador del aceite o control de temperatura impropio</li> </ul>
	Ag	3	3	2	

NOTAS: (31,32,38) ver referencias

T A B L A X (continuación)

INTERPRETACION DEL CONTENIDO METALICO DE MUESTRAS DE ACEITE USADO (31,32,38)

FUENTE DE CONTAMINACION	METAL INVOLUCRADO	contenido metálico (ppm)			RECOMENDACIONES.
		ALGO	G. E.	E.M.D.	
Desgaste anormal o corrosión (incrementos rápidos, aún dentro del rango normal deben considerarse em el límite y tomarse una nueva muestra)	Cr	10	10	20	- Inspeccionar conjuntos
	Cu	10	10		- Inspeccionar cojinetes principales y de biela
		75	100		- Inspeccionar además collarín de empuje. - Cortar unidad, cambiar aceite
				150	- Medir claros a la cabeza del pistón con lecturas de avance
	Fe	50	20	125	- Inspeccionar anillos y conjuntos y lavar cámaras de aire.

NOTAS: (31,32,38) ver referencias.

T A B L A X (continuación)

INTERPRETACION DEL CONTENIDO METALICO DE MUESTRAS DE ACEITE USADO (31,32,38)

FUENTE DE CONTAMINACION	METAL INVOLUCRADO	contenido metálico (ppm)			RECOMENDACIONES
		ALCO	G. E.	E.M.D.	
Desgaste anormal o corrosión (incrementos rápidos, aún dentro del rango normal deben considerarse en el límite y tomarse una nueva muestra)	Pb	20	20	75	- Inspeccionar cojinetes principales  - Inspeccionar cojinetes de biela
	Cu	dos de los tres elementos		75	- Revisar el engranaje del cigüeñal por residuos de desgaste de bujes  - Revisar claros de cojinetes del engranaje  - Revisar cojinetes principales
	Fe			75	
Pb			50		

NOTAS: (31,32,38) ver referencias

#### IV.3.2 Selección de parámetros instrumentales.

La selección de las líneas espectrales analíticas, así como de las otras variables instrumentales, se hizo en base a la concentración crítica que para cada uno de los elementos establecen las compañías fabricantes de locomotoras, tomando en cuenta las características del espectrofotómetro utilizado y la información que para cada elemento aparece en el manual de métodos analíticos del fabricante del equipo de absorción atómica. El término concentración crítica de un elemento se utiliza en este trabajo para referirse a la concentración mínima de ese elemento en el aceite, a partir de la cual alguna acción correctiva debe ser realizada de acuerdo a la tabla No X. También se emplea el término "concentración crítica máxima de la dilución" (ccmd), para designar a la concentración crítica de mayor valor de un elemento considerado en una muestra ya diluida, es decir el valor de la concentración crítica dividido entre el valor de la dilución.

Se realizaron pruebas para encontrar los valores de las variables instrumentales que permitan mantener la "concentración crítica máxima de la dilución" de los elementos considerados, dentro del intervalo lineal de las curvas de

calibración correspondientes, por lo que para cada uno de los elementos se determinó su absorbancia y su concentración en soluciones patrón 1:5 de aceite dieselmex nuevo y xileno, ensayando una o varias líneas espectrales y en algunos casos dos o mas tipos de flama y diferentes posiciones del quemador según el elemento ensayado. A continuación se describe elemento por elemento cada una de las pruebas realizadas.

IV.3.2.1 Sodio.- La concentración crítica del sodio es de 50 ppm, este valor para una muestra preparada a una dilución de 1:5 pasa a ser de  $50/6 = 8.33$ , es decir:  $ccmd = 8.33$ . Para este elemento solo se tienen 2 líneas de resonancia; la de 589.0 nm en la región VISIBLE con un intervalo lineal desde cero hasta 0.5 ppm aproximadamente en soluciones de xileno y una segunda línea 1500 veces menos intensa, que no se consideró. Utilizando la primera línea se determinó la absorbancia y concentración de una serie de patrones con una rapidez de succión normal y después con una rapidez de succión reducida. Para aumentar el intervalo lineal has

ta 5 ppm aproximadamente se colocó el quemador de 3 ranuras a  $90^{\circ}$ . Las gráficas obtenidas aparecen en la figura 8 y las lecturas de absorbancia y concentración en la tabla XI.

IV.3.2.2 Cobre.- Las concentraciones críticas para este elemento en muestras ya diluidas son:  $10/6 = 1.67$ ,  $75/6 = 12.5$ ,  $100/6 = 16.7$  y  $150/6 = 25$ , por lo que el intervalo de concentración de interés es de 0 a 25 y la concentración crítica máxima de dilución (ccmd) es igual a 25 ppm.

El cobre tiene 7 líneas de resonancia, sin embargo considerando que el intervalo lineal para soluciones de aceite en xileno es de aproximadamente la mitad (2.5 ppm) del de soluciones acuosas (5 ppm para cualquiera de las dos primeras líneas) y que con el quemador a  $90^{\circ}$  su valor es aproximadamente 10 veces mayor, se determinaron absorbancias y lecturas de concentración sólo para las dos primeras líneas de resonancia, con el quemador a un ángulo de  $90^{\circ}$  respecto a la trayectoria del haz en ambos casos, con la suposición de que el ccmd



TABLA XI

Na

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del sodio en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras a 90°

- Longitud de onda: 589.0 nm (VIS) ( $\lambda_{R1}$ )
- Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.8 l/min
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo.

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(‡)

	concentración (ppm)	SUCCION NORMAL		SUCCION REDUCIDA			
		absorbancia	patrón (ppm)	absorbancia	patrón (ppm)	patrón (ppm)	patrón (ppm)
1)	8.40	0.253	8.4	0.176	8.2	8.5	8.4
ccmd (8.33)							
2)	7.88	0.225	7.7	0.160	7.4	7.7	7.6
3)	6.95	0.204	7.0	0.143	6.8	6.9	6.9
4)	4.92	0.142	4.9	0.100	4.8	4.9	4.9
5)	3.91	0.118	4.0	0.085	3.9	4.2	4.0
6)	2.91	0.089	3.0	0.064	2.9	3.1	3.0
7)	0.97	0.026	0.9	0.021	0.9	1.0	0.9

Fig. 8

Fig. 8

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.  
(‡) Cada lectura corresponde al promedio de 5 valores.

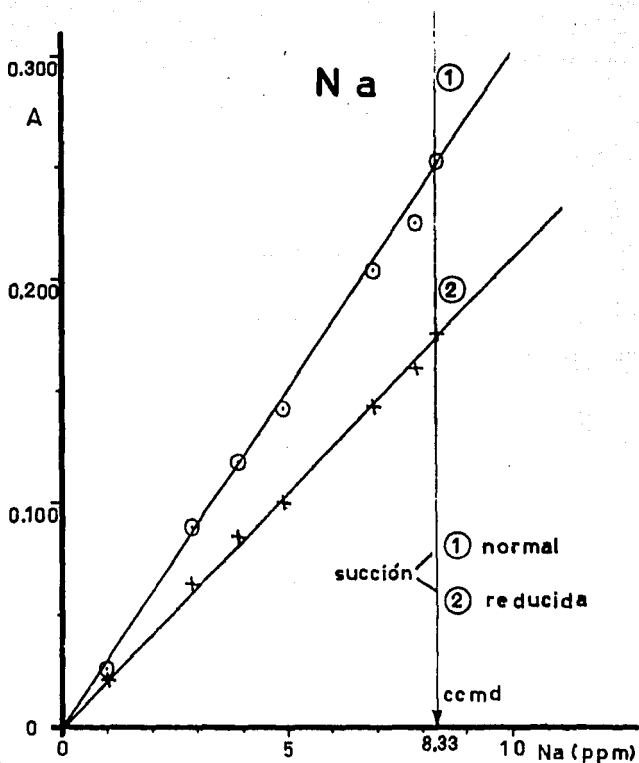


Figura No. 8.- Gráfica de absorción vs concentración de sodio de soluciones de aceite-xileno 1:5, para línea de resonancia de 589.0 nm con flama de aire-acetileno y quemador a 90°

quedaría en el límite dentro del intervalo lineal de este elemento.

Las gráficas obtenidas aparecen en la figura No. 9 y las lecturas de absorbancia y concentración en la tabla XII.

IV.3.2.3 Plata.- La plata es uno de los elementos que no representa problema alguno ya que sus concentraciones críticas para las muestras ya diluidas son 0.33 ppm y 0.5 ppm, valores que se encuentran dentro del intervalo lineal que para las condiciones normales es de aproximadamente 2 ppm para soluciones de aceite en xileno.

Se determinaron absorbancias y lecturas de concentración para una serie de 6 patrones utilizando la primera de las dos únicas líneas de resonancia. Las lecturas de concentración obtenidas aparecen en la tabla XIII y la curva de calibración en la figura No. 10

IV.3.2.4 Plomo.- Este es otro de los elementos que prácticamente no representa problema, porque sus concentraciones

TABLA XII

Cu

- a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del cobre en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras a 90°

- Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.8 l/min
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

- b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(✱)

	concentración (ppm)	$\lambda_{R1} = 324.8 \text{ nm}$			$\lambda_{R2} = 327.4 \text{ nm}$		
		absorbancia	patrón 10.4 (ppm)	patrón 15.1 (ppm)	absorbancia	patrón 10.4 (ppm)	patrón 15.1 (ppm)
1)	1.01	0.011	1.1	1.1	0.006	1.1	1.1
2)	10.40	0.103	10.4	10.3	0.055	10.4	10.4
3)	15.08	0.149	15.2	15.1	0.078	15.1	15.1
4)	20.16	0.196	20.2	19.7	0.102	19.7	19.9
5)	24.96	0.238	24.7	25.0	0.125	25.1	24.5
ccmd (25.00)							
6)	29.70	0.280	29.3	29.2	0.146	29.9	29.6
		Fig. 9	L.E.		Fig. 9	LME	

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.

L.E. lectura estable LME: lectura muy estable

(✱) Correspondientes al promedio de 5 lecturas

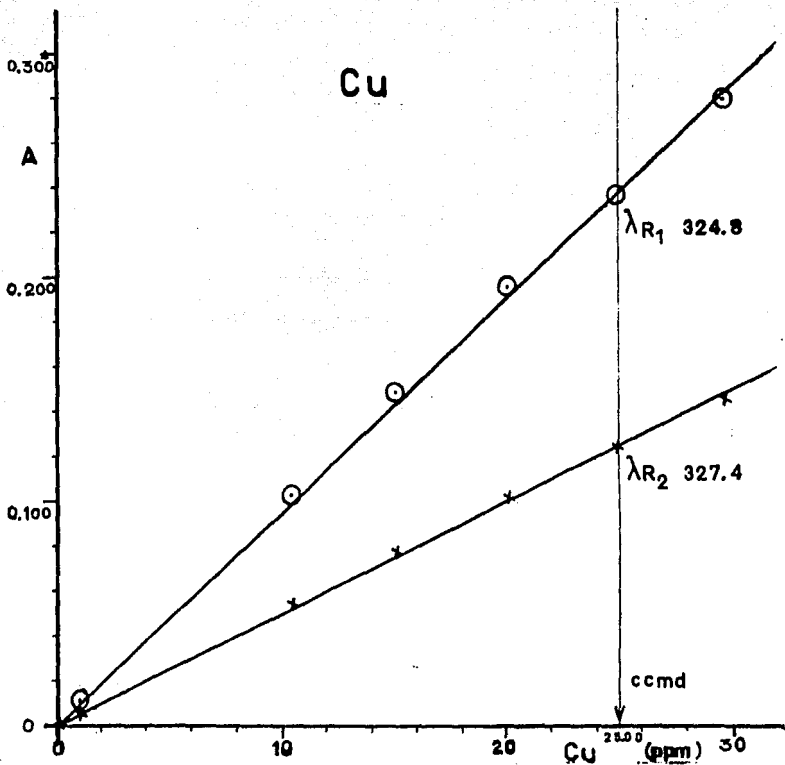


Figura No. 9.- Gráfica de absorbancia vs. concentración de cobre de soluciones de aceite-xileno 1:5, para las dos principales líneas de resonancia con flama de aire-acetileno y quemador a  $90^\circ$ .

TABLA XIII

Ag

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad de la plata en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras

- Longitud de onda: 328.1 nm. Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.8 l/min
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(‡)

	concen- tración (ppm)	absor- bancia	patrón 0.50 (ppm)	patrón 2.53 (ppm)
1)	0.082	0.082	0.08	0.08
ccmd	(0.050)			
2)	0.503	0.045	0.50	0.50
3)	1.011	0.092	1.01	1.03
4)	1.526	0.138	1.53	1.53
5)	1.976	0.178	1.97	1.99
6)	2.53	0.228	2.52	2.53

Fig.10

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.  
(‡) Correspondientes al promedio de 5 lecturas

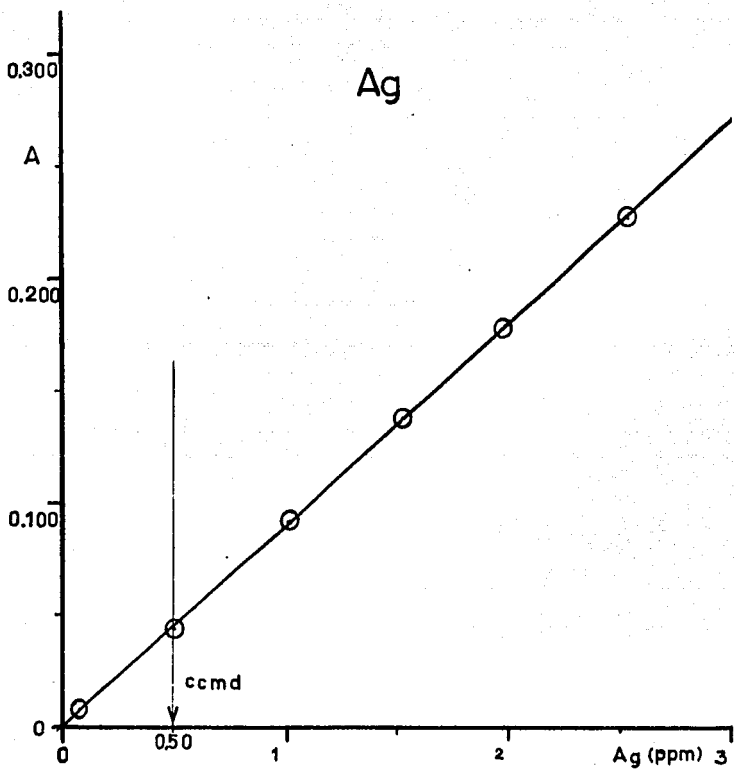


Figura No. 10.- Gráfica de absorbancia vs concentración de plata de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 328.1 nm, con flama de aire-acetileno.

críticas,  $20/6 = 3.3$  y  $75/6 = 12.5$ , para la muestra ya diluida, quedan dentro de los límites de linealidad para la línea 283.3 nm, con tan solo disminuir ligeramente la rapidez de succión para que una solución de 12.5 ppm proporcione 0.180 unidades de absorbancia o menos.

Se realizaron lecturas de absorbancia y de concentración para una serie de 6 patrones con la línea de resonancia 283.3. Las lecturas de concentración aparecen en la tabla XIV y la curva de calibración en la figura No. 11

IV.3.2.5 Zinc.- Para el zinc es necesario de tectar con exactitud 1.7 ppm en la muestra ya diluida, ya que la concentración crítica en el aceite, para este elemento es de 10 ppm, sin embargo el intervalo lineal de la línea de resonancia principal de acuerdo con el manual de métodos analíticos es de aproximadamente 0.5 para soluciones en xileno, por lo que en este caso se hicieron pruebas de lecturas de concentración utilizando



TABLA XIV

Pb

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del plomo en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras

- Longitud de onda: 283.3 nm ( $\lambda_{R2}$ ). Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.8 l/min
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(\*)

	concentración (ppm)	absorbancia	patrón (ppm)	patrón (ppm)	patrón (ppm)	patrón (ppm)
			1.4	4.9	8.3	12.5
1)	1.37	0.012	1.4	1.3	1.2	1.3
2)	4.92	0.048	5.5	4.9	4.9	5.0
3)	8.29	0.081	9.3	8.3	8.4	8.4
4)	12.48	0.123	14.0	12.5	12.6	12.5
ccmd (12.50)						
5)	15.26	0.150	17.2	15.3	15.3	15.1

Fig.11

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.

(\*) correspondientes al promedio de 5 lecturas

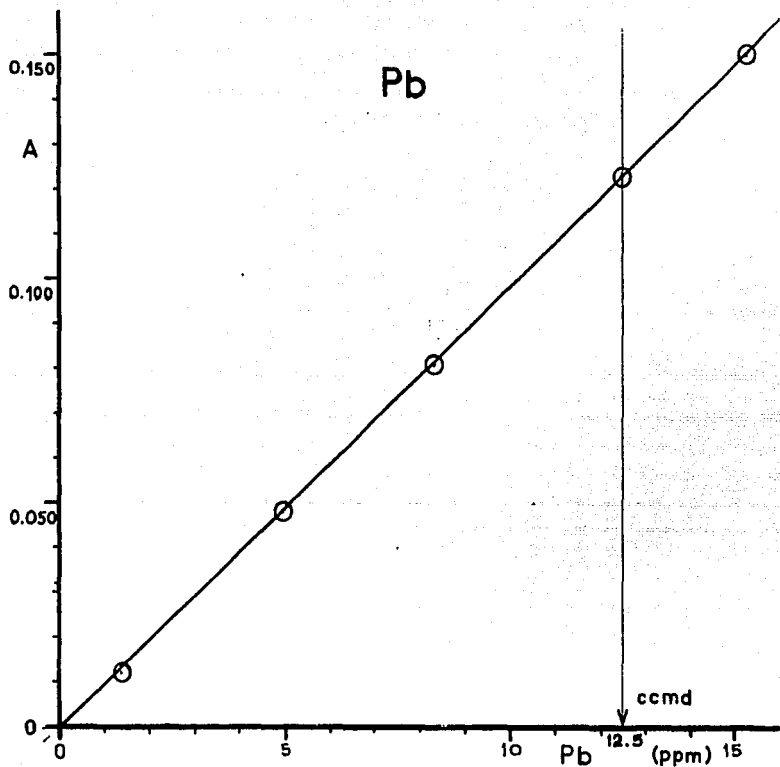


Figura No. 11.- Gráfica de absorción vs. concentración de plomo de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 283.3 nm, con flama de aire acetileno.

dos estándares. Las lecturas obtenidas aparecen en la tabla XV y la gráfica de absorbancias en la figura No. 12

IV.3.2.6 Cromo.- Como puede observarse en la tabla X las concentraciones críticas para el cromo son: 1.7, 3.33, 4.17 y 6.7 para las muestras ya diluidas. Por otra parte con la línea de resonancia de 357.9 nm el cromo tiene un intervalo lineal de 0 a 5 ppm en soluciones acuosas y por lo tanto aproximadamente 2.5 ppm para soluciones de aceite en xileno con flama de aire-acetileno. Para esta misma línea utilizando flama de óxido nitroso-acetileno aumenta la concentración característica del cromo en tres veces aproximadamente, por lo que el intervalo lineal debe aumentar hasta 7.5 ppm, por lo que las pruebas se realizaron con la línea mencionada para ambos tipos de flama, utilizando diversas relaciones de aire-acetileno y el quemador a 30° 60° y 90°. Los resultados aparecen en las tablas XVI y XVII y las gráficas correspondientes en las figuras Nos. 13 y 14.

TABLA XV

Zn

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del zinc en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras

- Longitud de onda: 213.9 nm ( $\lambda_{R1}$ ). Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.8 l/min.
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(\*)

	concen- tración (ppm)	absor- bancia	patrón 1) 0.46 2) - - (ppm)	patrón 1) 1.00 2) 1.81 (ppm)	patrón 1) 1.00 2) 2.15 (ppm)	patrón 1) 1.00 2) 2.98 (ppm)
1)	0.46	0.126	0.46	0.43	0.45	0.44
2)	0.76	0.207	0.76	0.73	0.76	0.75
3)	1.00	0.272	1.01	0.99	1.03	1.01
4)	1.22	0.320	1.22	1.20	1.24	1.21
ccmd (1.7)						
5)	1.81	0.480	1.79	1.81	1.84	1.80
6)	2.15	0.560	2.05	2.16	2.15	2.08
7)	2.98	0.792	2.83	3.31	3.13	2.98

Fig.12

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución  
(\*) Correspondientes al promedio de 5 lecturas

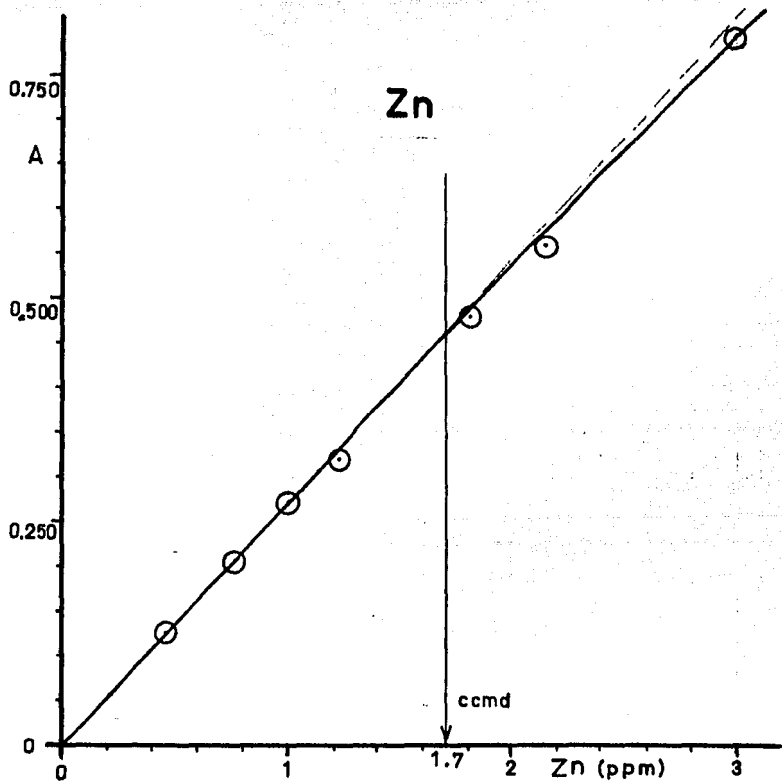


Figura No. 12.- Gráfica de absorbancia vs. concentración de zinc de soluciones 1: 5 de aceite-xileno para la línea de 213.9 nm, con flama de aire-acetileno.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

TABLA XVI

Cr

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del cromo en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama reductora de aire-acetileno y quemador de 3 ranuras a 90°

- Longitud de onda: 357.9 nm ( $\lambda_{R1}$ ). Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.8 l/min
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>, (l/min): A) 18.5, B) 21.6, C) 23.7
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(\*)

	Concen- tración (ppm)	AIRE: A)		AIRE: B)		AIRE: C)	
		absor- bancia	patrón 5.5 (ppm)	absor- bancia	patrón 5.5 (ppm)	absor- bancia	patrón 5.5 (ppm)
1)	14.99	0.140	13.0	0.126	15.6	0.098	15.0
2)	9.96	0.095	9.3	0.085	10.3	0.064	9.6
3)	9.60	0.092	9.2	0.082	9.8	0.062	9.2
ccmd (6.7)							
4)	5.50	0.051	5.5	0.047	5.5	0.034	5.3
5)	2.47	0.024	3.0	0.022	2.5	0.016	2.3
6)	1.49	0.014	2.1	0.012	1.4	0.010	1.3

Fig.13 L.I.

Fig.13 L.E.

Fig.13 L.I.

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución  
L.I. lecturas inestables. L.E. lecturas estables  
(\*) Correspondientes al promedio de 5 lecturas.

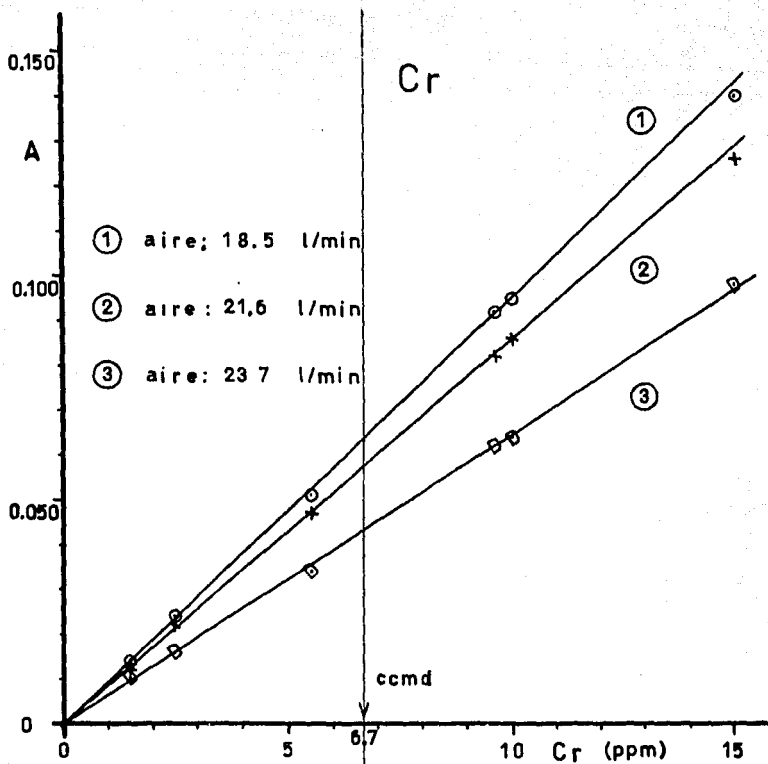


Figura No. 13.- Gráficas de absorvancia vs. concentración de cromo de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 357.9 nm con flamas de diferentes proporciones de aire-acetileno y quemador a 90 °

TABLA XVII

Cr

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del cromo en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama de óxido nitroso-acetileno.

- Longitud de onda: 357.9 nm ( $\lambda_{R1}$ ). Paso de banda: 0.7 nm
- Flujo del óxido nitroso a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 13.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 6.2 l/min
- Tipo y ángulo del quemador: de una ranura de 5 cm de longitud, a 30° y 60°
- Altura del haz sobre el quemador: 0.7 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo.

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(\*)

	concentración (ppm)	30°		60°
		absorbancia	patrón 5.5 (ppm)	absorbancia
1)	14.99	0.196	14.1	0.112
2)	9.96	0.128	9.7	0.083
3)	9.60	0.125	9.5	0.073
ccmd	(6.7)			
4)	5.50	0.071	5.5	0.045
5)	2.47	0.036	2.5	0.021
6)	1.49	0.019	1.4	0.011
	Fig.14	Fig.14		Fig.14

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.

(\*) Correspondientes al promedio de 5 lecturas.



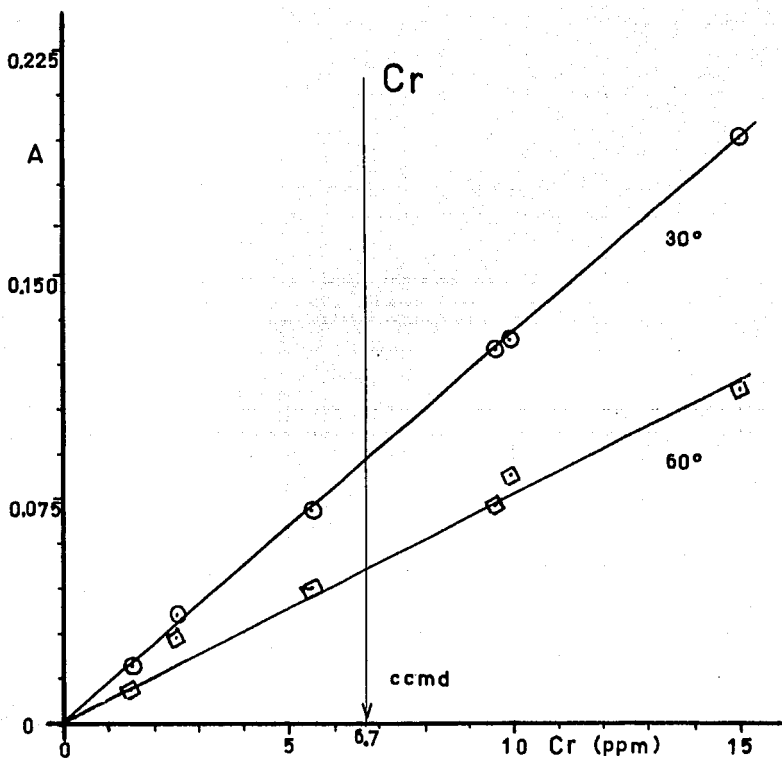


Figura No. 14.- Gráfica de absorción vs. concentración de cromo de soluciones 1:5 de aceite-xileno, a 357.9 nm con flama de óxido nitroso-acetileno.

IV.3.2.7. Silicio.- El silicio tiene una concentración característica de 2.1 ppm para soluciones acuosas con la línea 251.6 que es la de mayor absorción es también un elemento que le afectan las condiciones de la flama y la altura del quemador, lo anterior hace que su determinación en bajas concentraciones sea de poca precisión. Como su concentración crítica máxima de la dilución 1:5 es de 1.67 ppm, para las pruebas realizadas se puso especial atención a los valores de los flujos de gases, a la altura del haz sobre el quemador y a la estabilidad de las lecturas.

Las condiciones instrumentales utilizadas y los resultados obtenidos se enlistan en la tabla XVIII. La gráfica correspondiente aparece en la figura No. 15.

IV.3.2.8 Aluminio.- El del aluminio es un caso similar al anterior, porque su concentración característica para soluciones acuosas con la línea de resonancia de mayor intensidad, es de 1.1 ug/ml. Al igual que el silicio es un elemento que también es afecta

TABLA XVIII

Si

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del silicio en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama reductora de óxido nitroso-acetileno y quemador de una ranura de 5 cm de longitud.

- Longitud de onda: 251.6 nm ( $\lambda_{R1}$ ). Paso de banda: 0.2 nm
- Flujo del óxido nitroso a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 12.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 6.2 l/min
- Altura del haz sobre el quemador: 0.7 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(\*)

	concentración real(1) (ppm)	concentración considerada (ppm)	absorbancia	patrón 10.0 (ppm)	patrón 7.9 (ppm)
ccmd	(1.67)				
1)	2.47	1.7	0.010	2.2	2.2
2)	2.71	1.9	0.011	2.4	2.4
3)	6.40	5.3	0.026	6.0	5.5
4)	8.64	7.9	0.035	8.0	7.9
5)	10.87	10.1	0.044	10.0	9.8

Fig.15

- NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución  
 (1): concentración corregida por el silicio contenido en el aceite utilizado en la preparación del patrón.  
 (\*): Correspondientes al promedio de 5 lecturas.

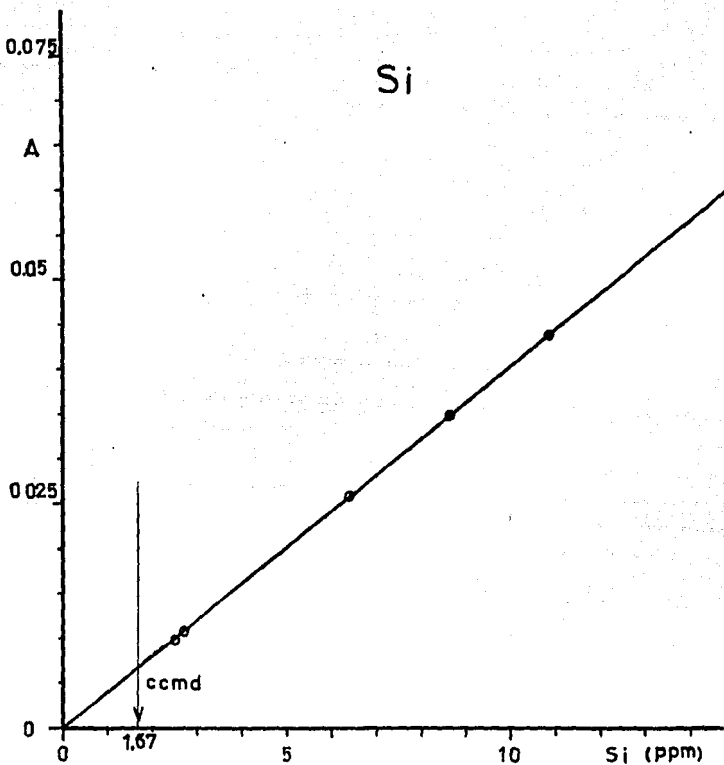


Figura No. 15.- Gráfica de absorbancia vs. concentración de silicio de soluciones 1:5 de aceite-xileno, a 251.6 nm con flama de óxido nitroso-acetileno.

do por las condiciones de la flama y la altura a la que el haz procedente de la lámpara pasa por ésta, además de sufrir ionizaciones. Por lo anterior su determinación en concentraciones de menos de una parte por millón son también de poca precisión.

Como las concentraciones críticas del aluminio en los aceites usados diluidos 1:5 son muy bajas (0.83 ppm y 1.67 ppm), en las pruebas realizadas se optimizaron cuidadosamente las variables instrumentales mencionadas para obtener la máxima absorbancia. No obstante para no hacer laborioso el método, se omitió la adición de sustancia alguna para controlar la ionización. Los resultados de las pruebas aparecen en la tabla XIX y la gráfica correspondiente en la figura No. 16.

IV.3.2.9. Fierro.- Para el fierro existen 14 líneas reportadas en el manual de métodos analíticos del fabricante, de las cuales fueron ensayadas diez. En las pruebas se utilizaron 8 soluciones de concentraciones diversas, cubriendo un intervalo desde cero

TABLA XIX

A1

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del aluminio en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno por espectrometría de absorción atómica.

- Longitud de onda: 309.3 nm (  $R_1$  ), Paso de banda: 0.2 nm
- Tipo de flama: Oxido nitroso-acetileno, reductora.
- Flujo del óxido nitroso a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 13.2 l/min.
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 6.2 l/min.
- Tipo y ángulo del quemador: de una ranura de 5 cm de longitud a  $0^\circ$
- Altura del haz sobre el quemador: 0.7 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo.
- Tiempo de integración: 1 segundo.

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones (♣)

	concentración real(1) (ppm)	concentración considerada (ppm)	absorbancia	patrón 5.6 (ppm)	patrón 8.2 (ppm)	patrón 10.8 (ppm)
1)	1.63	1.6	0.007	1.7	1.7	1.9
ccmd	(1.67)					
2)	1.73	1.7	0.008	1.75	1.9	1.9
3)	1.92	1.8	0.009	1.9	2.0	2.0
4)	5.72	5.6	0.027	5.6	5.6	5.6
5)	8.33	8.2	0.040	7.8	8.2	7.9
6)	10.84	10.8	0.051	9.8	11.1	10.8
				L.E.	L.E.	L.E.

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.  
 L.E. lecturas estables  
 (♣) correspondientes al promedio de 5 lecturas.

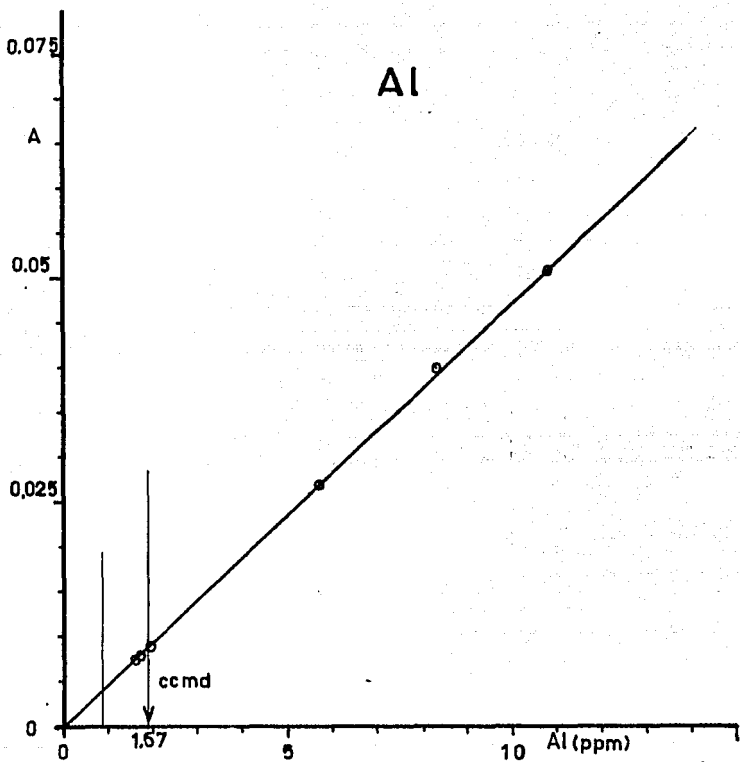


Figura No. 16.- Gráfica de absorción vs. concentración de aluminio de soluciones 1:5 de aceite;xileno, a 309.3 nm con flama de óxido nitroso-acetileno.

hasta 26 ppm. Las líneas ensayadas fueron las siguientes:

$\lambda_{R1}$	248.3	con aire-Ac.	a	0°
	"	"	a	30°
	"	"	a	60°
		con N <sub>2</sub> O-Ac.	a	30°
$\lambda_{R2}$	252.3	con aire-Ac.	a	30°
$\lambda_{R3}$	248.8	"	"	a 30°
$\lambda_{R4}$	271.9	"	"	a 0°
		"	"	a 30°
$\lambda_{R5}$	302.1	"	"	a 0°
$\lambda_{R6}$	252.7	"	"	a 0°
		"	"	a 30°
$\lambda_{R7}$	296.7	"	"	a 0°
		"	"	a 30°
$\lambda_{R8}$	246.3	"	"	a 0°
$\lambda_{R9}$	373.7	"	"	a 0°
$\lambda_{R10}$	344.1	"	"	a 0°

Los resultados de las pruebas aparecen en las tablas de la XX a la XXIII y las gráficas construidas en las figuras de la 17 a la 19.



TABLA XX

Fe

- a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del hierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica, con flama oxidante de aire-acetileno y quemador a 30°

- Paso de banda: 0.2 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.7 l/min
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

- b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(\*)

	concentración (ppm)	$\lambda_{R1} = 248.3 \text{ nm}$		$\lambda_{R2} = 252.3 \text{ nm}$		$\lambda_{R4} = 271.9 \text{ nm}$	
		absorbancia	patrón 5.6 (ppm)	absorbancia	patrón 5.6 (ppm)	absorbancia	patrón 5.6 (ppm)
1)	2.74	0.025	2.7	0.015	2.9	0.011	2.8
2)	5.59	0.050	5.5	0.034	5.6	0.020	5.6
3)	10.59	0.095	10.0	0.063	10.5	0.039	10.9
4)	13.39	0.116	12.5	0.080	13.0	0.049	13.8
5)	16.91	0.148	15.8	0.102	16.2	0.062	17.3
6)	20.43	0.175	18.8	0.122	19.5	0.073	21.1
ccmd (20.83)							
7)	23.15	0.196	21.0	0.138	21.75	0.084	23.8
8)	26.40	0.224	23.8	0.156	24.65	0.093	27.1
		Fig.17	L.E.	Fig.17	L.E.	Fig.17	

NOTAS: ccmd: concentración crítica máxima de la dilución.

L.E. lecturas estables

(\*) Correspondientes al promedio de 5 lecturas

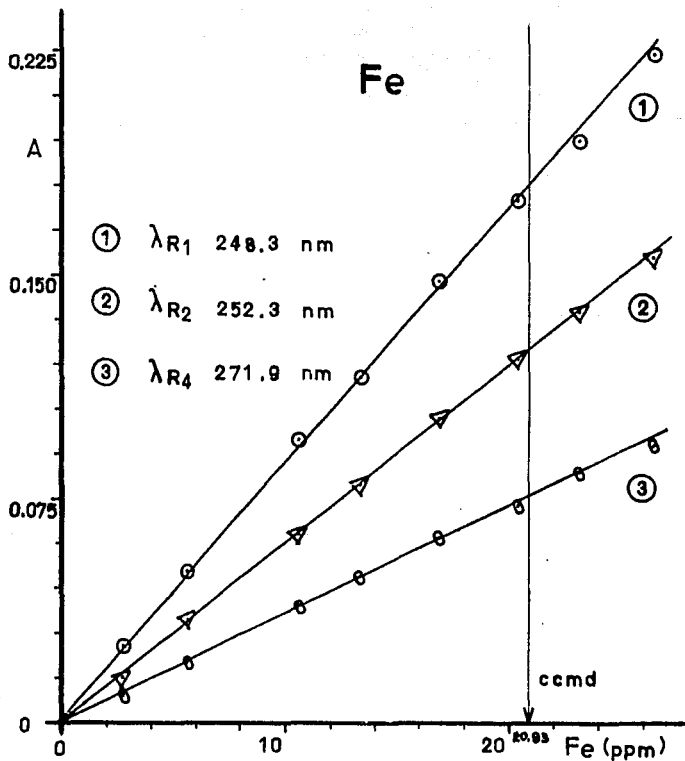


Figura No. 17.- Gráficas de absorbancia vs. concentración de hierro, de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para 3 líneas de resonancia con flama de aire-acetileno y quemador a 30 °.

TABLA XXI

Fe

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del fierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama de aire-acetileno y quemador a 0°

- Paso de banda: 0.2 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.7 l/min
- Tipo y ángulo del quemador: de 3 ranuras a 0°
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(¶)

	concentración (ppm)	$\lambda_{R7} = 296.7 \text{ nm}$			$\lambda_{R8} = 246.3 \text{ nm}$		
		absorbancia	patrón 5.6 (ppm)	patrón 10.6 (ppm)	patrón 16.9 (ppm)	absorbancia	patrón 10.6 (ppm)
1)	2.74	0.022	2.7	2.6	2.6	0.014	2.9
2)	5.59	0.045	5.6	5.5	5.7	0.035	5.7
3)	10.59	0.086	10.7	10.6	10.7	0.070	10.6
4)	13.39	0.108	13.4	13.4	13.3	0.087	13.4
5)	16.91	0.135	17.0	16.9	16.9	0.112	16.7
6)	20.43	0.163	20.3	20.3	20.2	0.137	20.0
ccmd (20.83)							
7)	23.15	0.183	23.2	23.0	23.0	0.159	22.4
8)	26.40	0.206	26.2	26.1	25.8	0.181	25.2

Fig.18

Fig.18 L.M.I.

NOTAS: L.M.I. lecturas muy inestables  
 ccmd concentración crítica máxima de la dilución.  
 (¶) correspondientes al promedio de 5 lecturas

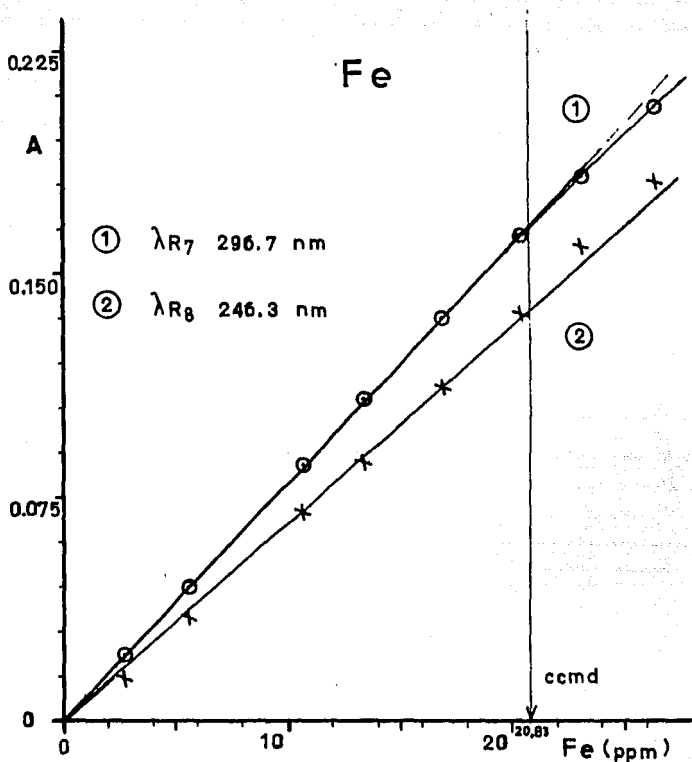


Figura No. 18.- Gráficas de absorbancia vs. concentración de hierro, de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para las líneas de resonancia de 296.7 nm y 246.3 nm, con flama de aire-acetileno y quemador a 0 °

TABLA XXII

Fe

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del hierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno, por espectrometría de absorción atómica con flama de aire-acetileno y quemador a 60°

- Longitud de onda: 248.3 nm ( $\lambda_{R1}$ ). Paso de banda: 0.2 nm
- Flujo del aire a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 30 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 1.7 l/min
- Tipo y ángulo del quemador: de 3 ranuras a 60°
- Altura del haz sobre el quemador: 0.5 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(♣)

	concentración (ppm)	absorbancia	patrón 2.7 (ppm)	patrón 5.6 (ppm)	patrón 10.6 (ppm)	patrón 13.4 (ppm)
1)	2.74	0.015	2.7	2.6	2.8	2.7
2)	5.59	0.029	6.1	5.6	5.6	5.5
3)	10.59	0.054	11.3	10.5	10.6	10.6
4)	13.39	0.069	14.1	13.0	13.6	13.4
5)	16.91	0.087	17.6	16.5	17.0	17.1
6)	20.43	0.104	21.5	19.7	20.6	20.6
cmd (20.83)						
7)	23.15	0.114	24.0	22.3	22.9	23.3
8)	26.40	0.135	27.6	25.5	26.4	26.3
		Fig. 19	L.E.	L.E.	L.E.	L.E.

NOTAS: cmd: concentración crítica máxima de la dilución.  
 L.E. lecturas estables.  
 (♣) correspondientes al promedio de 5 lecturas

TABLA XXIII

Fe

a) Condiciones instrumentales para las pruebas de linealidad del hierro en solución 1:5 de aceite dieselmex-xileno por espectrometría de absorción atómica, con flama de óxido nítrico-acetileno.

- Longitud de onda: 248.3 nm ( $\lambda_{R1}$ ). Paso de banda: 0.2 nm
- Flujo del óxido nítrico a 2.1 kg/cm<sup>2</sup>: 13.2 l/min
- Flujo del acetileno a 0.56 kg/cm<sup>2</sup>: 6.2 l/min
- Tipo y ángulo del quemador: de una ranura de 5 cm de longitud, a 30°
- Altura del haz sobre el quemador: 0.7 cm
- Sistema de nebulización: Deflector de flujo.
- Tiempo de integración: 1 segundo

b) Lecturas de absorbancia y concentración de las soluciones(¶)

	concentración (ppm)	absorbancia	patrón 2.7 (ppm)	patrón 5.6 (ppm)	patrón 10.6 (ppm)	patrón 13.4 (ppm)	patrón 16.9 (ppm)
1)	2.74	0.020	2.7	2.7	2.8	3.0	3.1
2)	5.59	0.034	4.9	5.6	5.7	5.9	6.2
3)	10.59	0.061	8.6	10.4	10.6	10.9	11.0
4)	13.39	0.075	10.6	13.0	13.4	13.4	13.7
5)	16.91	0.094	13.1	16.4	16.8	17.0	16.9
6)	20.43	0.112	15.6	19.8	20.3	20.4	20.5
ccmd (20.83)							
7)	23.15	0.127	17.6	22.6	22.7	23.1	22.8
8)	26.40	0.141	19.7	25.4	25.8	26.1	25.6

Fig.19

IMI

NOTAS: IMI= lecturas muy inestables.

ccmd = concentración crítica máxima de la dilución.

(¶) Correspondientes al promedio de 5 lecturas

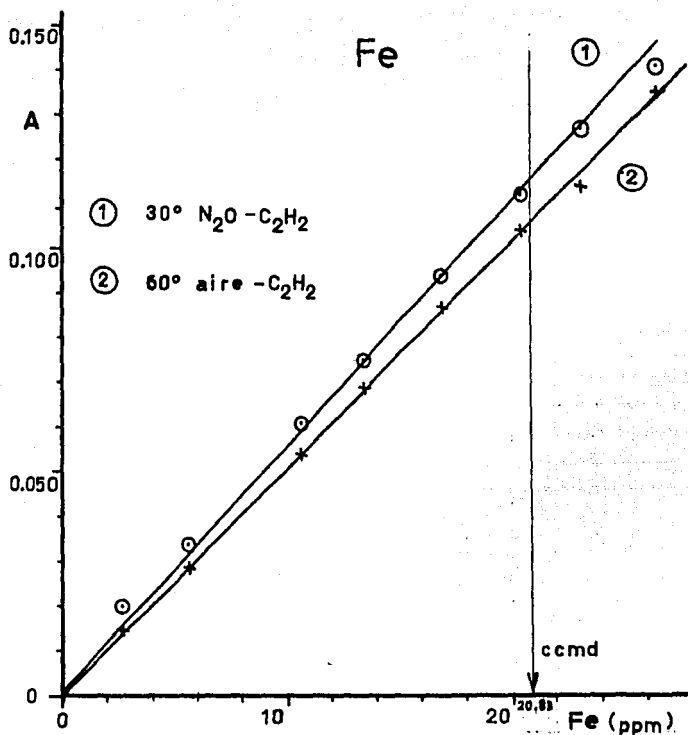


Figura No. 19.- Gráficas de absorbancia vs. concentración de hierro, de soluciones 1:5 de aceite-xileno, para la línea de 248.3 nm, para diferentes flamas y ángulos de quemador.

## V.- RESULTADOS Y DISCUSION

La tabla VIII muestra los resultados obtenidos en la prueba de succión, antes de realizar dicha prueba se ajustó el nebulizador para obtener la máxima absorbancia para una solución de cobre de 5 ppm.

El uso del xileno como referencia fue para asegurar que las condiciones de nebulización eran las mismas en cada corrida. Las diferencias de unos cuantos centésimos de segundo en los valores obtenidos para el xileno se deben al error de la medición.

Tanto en la tabla VIII como en la figura 3 se puede observar que el intervalo de valores de los tiempos de succión se estrecha conforme la dilución es mayor. El intervalo en la dilución 1:5 tiene ya un intervalo suficientemente pequeño por lo que se consideró como la dilución óptima. Para observar las diferencias en las lecturas de concentración de los aceites usados, causadas por diferencias en su viscosidad se realizó la prueba de estandar interno cuyos resultados que aparecen en la tabla IX muestran que en la mayoría de los casos la diferencia en tre las lecturas para dicha dilución es mínima y que para una dilución mucho mayor (10X) no hay una reducción significativa en dichas diferencias.

Una vez definida la dilución óptima se procedió a seleccionar las variables instrumentales, los resultados obtenidos se discuten elemento por elemento.



En el caso del sodio con las condiciones instrumentales ensayadas se tiene una linealidad hasta 8.40 ppm que es prácticamente el mismo valor que la concentración crítica de la dilución óptima encontrada. De acuerdo con la gráfica correspondiente para una solución patrón de 5 ppm que proporcione menos de 0.150 unidades de absorbancia se tendrá un intervalo lineal que incluya el valor de 8.33 ppm que es la concentración crítica de la dilución para este elemento.

Por otra parte de acuerdo con la estabilidad de las lecturas, se observó que una solución patrón con valor de concentración dentro del intervalo lineal, cercano a la concentración crítica para el sodio, da mejores resultados.

Para el cobre, de acuerdo con las gráficas de la figura No. 9, es posible utilizar la línea de resonancia de 324.8 nm con el quemador de 3 ranuras a 90°, ya que la concentración crítica máxima de la dilución queda dentro del intervalo lineal de la curva de calibración. También se observó que la estabilidad de las lecturas directas de concentración, es mejor con soluciones patrón de baja concentración, que con patrones con valor cercano al límite de linealidad para este elemento. v.gr. resultaron más estables las lecturas con el patrón de 10 ppm que con el de 15 ppm, tanto para una línea como para la otra.

La plata es un elemento que no representa problema alguno, ya que la concentración crítica máxima de la dilución queda completamente dentro del intervalo lineal para las condiciones normales utilizadas en los ensayos.

El plomo al igual que la plata dá un intervalo lineal que se extiende más allá de la concentración crítica de la dilución, empleando las condiciones normales que aparecen en la tabla XIV.

En el caso del zinc, su linearidad empleando las condiciones normales de operación llega hasta un poco más de 1.22 ppm, Lo anterior se puede apreciar en la tabla XV en la columna de lectura directa con solución patrón de 0.46 ppm, después de la lectura de 1.22 ppm los valores obtenidos son progresivamente mas bajos que los reales lo cual indica que dichos valores están fuera del intervalo lineal. Por lo anterior en este caso es necesario el uso de 2 patrones; uno con valor dentro del intervalo lineal y otro con un valor fuera del intervalo, 2 ó 3 veces mayor que el valor del primer estandar. De acuerdo con las pruebas realizadas se obtienen mejores resultados con patrones X y 3X que con valores X y 2X.

Para el cromo, en todos los casos ensayados se tiene un intervalo lineal, pero las condiciones de óxido nitroso-acetileno con quemador a 30° ofrecen una mejor alternativa porque la concentración característica del cromo para estas condiciones es menor (0.32 ug/ml) que en los otros casos, lo cual garantiza un mejor límite de detección. De acuerdo a los resultados obtenidos, un patrón de 5 ppm es lo más recomendable para la determinación del cromo con las condiciones instrumentales seleccionadas, ya que este valor que da próximo al de 6.7 que es la concentración crítica máxima de la dilución óptima encontrada.

El silicio y el aluminio son elementos que no tienen líneas y condiciones alternativas para los niveles de concentración que de éstos elementos se requiere medir. En ambos casos se tienen que utilizar las líneas de resonancia primarias y las condiciones normales de operación.

En el caso del fierro solo se graficaron las líneas espectrales ensayadas en las que la concentración crítica máxima de la dilución quedó dentro del intervalo lineal. Entre las las condiciones ensayadas y de las cuales se presentan los resultados, las de la línea 296.7 nm con aire-acetileno y quemador a 0° de giro, y las de la línea 248.3 nm, con flama de óxido nitroso-acetileno y quemador a 30° son las que ofrecen una concentración característica más baja y con ambas se obtuvieron buenos resultados en las pruebas realizadas con los patrones a base de aceite nuevo. Sin embargo aunque no se ha probado contundentemente que la flama de óxido nitroso proporcione una mayor recuperación de partículas de fierro, las pruebas comparativas realizadas por varios autores indican que si se obtienen resultados más altos para el fierro utilizando la flama de óxido nitroso-acetileno, por lo que para esta rutina de análisis se seleccionan las condiciones ensayadas con dicha flama. A continuación se presenta un cuadro resumen con las condiciones instrumentales para los elementos considerados en este trabajo. Tabla XXIV

TABLA XXIV

Cuadro resumen de las condiciones instrumentales seleccionadas para la determinación de metales en aceites usados de locomotoras diesel-eléctricas en dilución 1:5 con xileno.

Variables Instrumentales	Condiciones seleccionadas								
	Ag	Pb	Zn	Cu	Na	Si	Al	Cr	Fe
MODO	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
TIPO DE FLAMA	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	on-ac	on-ac	on-ac	on-ac
FLUJO DE GASES (l/min) (1)									
- aire (a)	30	30	30	30	30	-	-	-	-
- acetileno (ac)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	6.2	6.2	6.2	6.2
- óxido nitroso(on)	-	-	-	-	-	12.2	13.2	13.2	13.2
TIPO DE QUEMADOR	3R	3R	3R	3R	3R	5 cm	5 cm	5 cm	5 cm
ANGULO QUEMADOR	0°	0°	0°	90°	90°	0°	0°	30°	30°
ALTURA DEL HAZ SOBRE EL QUEMADOR(mm)	5	5	5	5	5	7	7	7	7
SISTEMA DE NEBULIZACIÓN	D	D	D	D	D	D	D	D	D
LÍNEA ESPECTRAL	$\lambda R1$	$\lambda R2$	$\lambda R1$	$\lambda R1$	$\lambda R1$	$\lambda R1$	$\lambda R1$	$\lambda R1$	$\lambda R1$
LONGITUD DE ONDA(nm)	328.1	283.3	213.9	324.8	589.0	251.6	309.3	357.9	248.3
REGION ESPECTRAL	UV	UV	UV	UV	VIS	UV	UV	UV	UV
PASO DE BANDA (nm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7	0.2

NOTAS: (1) Ver gráficas de conversión en el manual de operación del instrumento.

3R: tres ranuras. D: deflector de flujo. AA: absorción atómica.

TABLA XXV

Condiciones para los metales de soluciones 1:5 de aceite dieselmex-xileno.

Condiciones	valores correspondientes								
	Ag	Pb	Zn	Cu	Na	Si	Al	Cr	Fe
CONCENTRACION:									
- Estandar 1 (ppm)	0.50	10	0.60	10	8	5	5	5	15
- Estandar 2 (ppm)	-	-	1.80	-	-	-	-	-	-
ABSORBANCIA TIPICA:									
- Estandar 1	0.050	0.100	0.165	0.100	0.250	0.020	0.025	0.070	0.085
- Estandar 2	-	-	0.470	-	-	-	-	-	-
INTERVALO LINEAL:									
- Absorbancia (1)	0.320	0.444	0.200	0.250	0.400	0.300	0.400	0.250	0.200
- Concentración aproximada (ppm)	0 - 3	0 - 40	0 - 1.8	0 - 25	0 - 12	0 - 75	0 - 75	0 - 15	0 - 30
- ccmd (ppm)	0.50	12.50	1.7	25.0	8.33	1.67	1.67	6.7	20.83
CONCENTRACION CARACTERISTICA									
- Esperada (ppm)(2)	0.03	0.23	0.01	0.38	0.06	1.1	0.6	-	-
- Encontrada (ppm)	0.048	0.44	0.016	0.44	0.15	1.08	0.95	0.33	0.76

NOTAS: (1) Calculadas a partir de datos para condiciones estandar, referencia 34

(2) Estimadas Idem (1).

## VI CONCLUSIONES

El método desarrollado se enfocó al análisis de aceites usados procedentes de locomotoras diesel-eléctricas, sin embargo el método puede aplicarse al análisis de aceites de distinta procedencia, tales como; barcos, que utilizan el mismo tipo de motor que las locomotoras, flotas de camiones o de trailers, etc. La dilución utilizada en este método es aplicable a otros tipos de aceites. El intervalo lineal encontrado para cada elemento con las condiciones seleccionadas, es bastante amplio y puede aplicarse a valores de concentración crítica más altos, solamente es necesario verificar si la concentración crítica máxima de la dilución, queda dentro del intervalo lineal utilizando para ello las gráficas aquí presentadas. Si se requiere la determinación de un nuevo elemento sólo será necesario convertir los valores para soluciones acuosas que se encuentran en el manual de métodos analíticos del fabricante, a valores para soluciones en xileno, tomando en cuenta las consideraciones que al respecto se hacen en el capítulo anterior.

En la técnica de absorción atómica cuando el análisis es multielemental, generalmente se recomienda utilizar una solución multielemento de calibración, la cual contiene todos los elementos a analizar, sin embargo, tratándose de patrones organometálicos, es fácil incurrir en el manejo indebido de los mismos, lo que conduce a la concentración acelerada de la solución por volatilización

del disolvente, originando resultados equivocados, además por otra parte, se incrementa el costo del análisis por consumo excesivo de soluciones patrón. Por lo tanto para el análisis de los aceites de locomotoras se estipulan soluciones patrón de un solo elemento.

Calculando un consumo promedio de solución de calibración de tres mililitros por corrida de sesenta muestras, para un elemento, cien gramos de la solución de calibración durará aproximadamente un mes. Por otra parte las soluciones de calibración no muestran indicios de degradación en lapsos de un mes y la concentración solo sufre cambios mínimos si se tiene la precaución de mantenerlas herméticamente tapadas y alejadas del calor. En respuesta a lo anterior y a la experiencia del autor, la cantidad de solución patrón de calibración que se recomienda preparar es de 100 gramos para todos los elementos, excepto para el silicio, aluminio y zinc, para los que conviene preparar 120 gramos de cada uno de ellos, debido a su consumo adicional al ajustar las condiciones de flama para los dos primeros y a la continua recalibración que requiere el zinc.

En la preparación de los patrones de calibración se utiliza aceite dieselmex nuevo, con lo que se consigue que la viscosidad de la solución de calibración tenga un valor muy cercano a la viscosidad promedio de las muestras. El aceite dieselmex que se utilice en la preparación de los patrones, o al menos en el de la solución patrón de zinc,

debe tener un bajo contenido de dicho metal, para que no exceda el valor de concentración que debe tener la solución de calibración. La cuantificación exacta y con la mayor precisión posible del contenido metálico del aceite dieselmex, es necesaria para calcular la cantidad de patrón secundario a utilizar en la preparación de las soluciones patrón de calibración.

Con la finalidad de disponer en el momento que se requiera de aceite dieselmex con bajo contenido metálico, es necesario rutinariamente, analizar el aceite de los carros-tanque que se reciben y seleccionar el más adecuado.

Respecto a la preparación de las muestras de aceite usado, para tener exactitud en las determinaciones de los metales y una buena reproducibilidad de los resultados, es imprescindible que las diluciones se hagan en peso y no en volumen. La preparación de las muestras en volumen disminuye sensiblemente la posibilidad de tener una reproducibilidad suficiente para llevar un estudio de las tendencias de los elementos.

La limpieza previa al análisis, del area donde se colocan las muestras a analizar por absorción atómica, debe ser práctica habitual, si se desea evitar;obstrucciones continuas del capilar, y la contaminación de las muestras de aceite debida al polvo y peluza que el capilar levante e introduzca a las soluciones. En ambos casos se afectaría la exactitud de los resultados.



Durante el análisis, al verificar la calibración del instrumento, es determinante para la exactitud de los resultados que las lecturas del patrón utilizado para la calibración, o el promedio de las mismas si son diferentes, corresponda a su valor de concentración. También es determinante que antes de proceder al análisis de las muestras se obtenga lectura de cero al succionar el blanco (xileno).

Con el valor de concentración seleccionado para los distintos patrones, sus lecturas directas de concentración no deben ser variables, si hay variación apreciable de la lectura ( $>0.2$  para Ag y Zn,  $>2$  ppm para Si, Al, Cr y Na,  $>3$  ppm para Cu, Pb y Fe) seguramente se debe a alguna anomalía en el sistema de nebulización o en la flama, anomalías como: obstrucciones en el tubo capilar, ruptura del mismo, normalmente en el extremo que se inserta en el nebulizador, o depósitos de carbón en el quemador. Si hay disminución continua en las lecturas, entonces el tubo capilar tiene una obstrucción que va aumentando o posiblemente el suministro de aire esté fallando.

Durante el análisis de las muestras se debe estar atento a cualquier variación en el tiempo y forma de respuesta de la flama, ya que las obstrucciones del tubo capilar repercuten en dichos aspectos. En el caso de observar variaciones como las mencionadas, después de eliminar las causas que las originan, debe recalibrarse el instrumento y reestablecerse el cero. Lo mejor, para evitar pérdida de tiempo en repeticiones y asegurar la exactitud de los resultados, es que aún cuando no se observen alteraciones

durante las determinaciones, se verifique la calibración del instrumento y del cero, y se reestablezcan si es necesario cada 10 muestras por lo general, o hasta cada 20 muestras para elementos como la plata o el plomo, cuyas lecturas presentan buena estabilidad, sin embargo para elementos que se determinan con flama de óxido nitroso, cuyas condiciones van cambiando paulatinamente como es el caso del silicio, el cero debe verificarse y en su caso reestablecerse, antes de la lectura de cada muestra.

Para el análisis de los aceites usados el tiempo de integración seleccionado fue de un segundo, este tiempo de integración es el máximo recomendable para dichos análisis. Un tiempo de integración mayor, implicaría un consumo elevado de muestra y no se ganaría mucho en la precisión de las lecturas, por el contrario la aspiración ocasional de partículas relativamente grandes modificaría el valor promedio de las mismas con la posibilidad de registrar lecturas inexactas.

Respecto a la calibración del instrumento, el uso del valor de concentración del elemento multiplicado por la dilución de la muestra como valor para calibrar el instrumento, permite disponer de los resultados directamente sin cálculos posteriores y aumentar el grado de precisión de los mismos debido al uso de un factor de expansión.

Con la finalidad de aclarar el significado de las tendencias de los metales en los aceites usados, a continuación

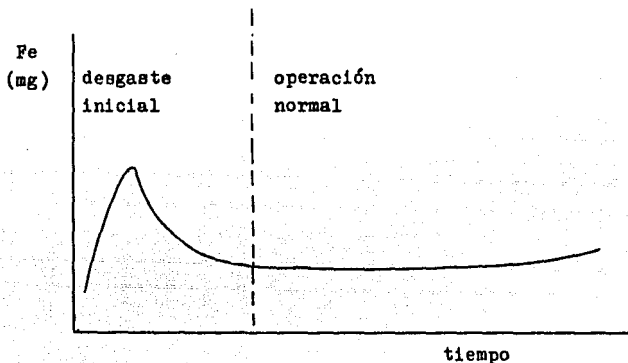
se presentan algunos esquemas que ilustran casos supuestos de detección de fallas por observación de las tendencias de algunos elementos.

La figura 20 ilustra la tendencia probable de la concentración de fierro en el aceite para un motor nuevo o reparado, desde el período de asentamiento hasta su operación normal.

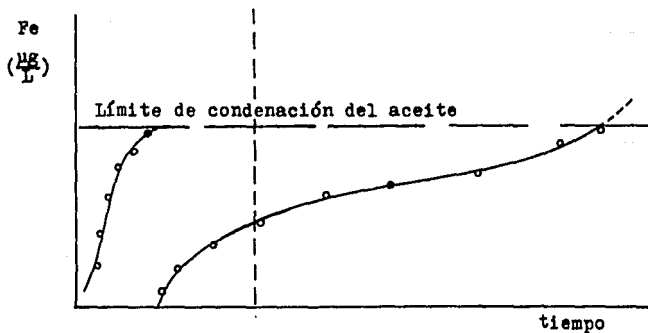
Las figuras 21 y 22 ilustran las tendencias para dos elementos diferentes y la detección temprana de fallas conociendo las tendencias de dichos elementos.

La determinación normal de los metales en el aceite permite detectar anomalías en la máquina cuando la falla de una pieza puede ya haber ocasionado mucho daño, con el estudio computarizado de las tendencias, mediante el análisis controlado y programado de muestras de aceite, es posible detectar la falla cuando ésta apenas ha ocurrido y muy probablemente antes de originar daños mayores. v.gr. un valor de 25 ppm de sodio en el aceite de una locomotora no es indicio, en un análisis aislado, de falla alguna, ya que la concentración a la que debe tomarse una acción correctiva es de 50 ppm. Sin embargo si se tiene el antecedente de un valor previo de 15 ppm, se puede sospechar de una fuga de agua, lo cual se verificaría si a una nueva muestra, tomada varias horas después, se le encontrara un nivel de sodio superior a las 25 ppm.

Figura 20.- Gráficas probables para el fierro por el desgaste normal de una máquina y su correspondiente nivel en el aceite



(a) Desgaste de hierro con respecto al tiempo de operación de la máquina.



(b) Acumulación de hierro en el aceite correspondiente al desgaste en (a)

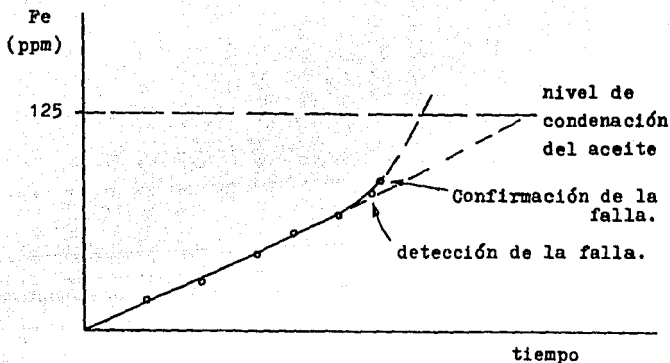


Figura 21.- Esquema que muestra cómo la observación de la tendencia de concentración de un elemento permite la detección de la falla de una parte del motor.

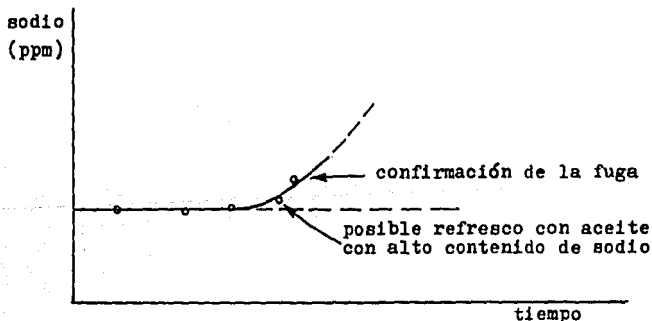


Figura 22.- Sólo la observación de las tendencias de los elementos permite la detección temprana de una fuga de agua

Es importante aclarar que por el alto número de máquinas que deben controlarse y por el número de laboratorios que intervienen en el análisis de las muestras, la "historia" de cada máquina sólo podrá obtenerse y utilizarse eficazmente si los resultados de los análisis se computarizan.

Por último, tanto el método para determinar metales de desgaste en aceites usados, como el método para determinar el contenido metálico del aceite nuevo diesel-mex-ferrocarril se describen por separado en los apéndices A y B respectivamente.

También se incluyen, en el apéndice C, las medidas de control para el programa de análisis de aceites usados de locomotoras.

## APENDICE A

METODO PARA DETERMINAR RUTINARIAMENTE METALES DE DESGASTE EN EL ACEITE LUBRICANTE PROCEDENTE DE LOCOMOTORAS DIESEL-ELECTRICAS, POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

1. ALCANCE.- Este método cubre la determinación de Ag, Zn, Na, Cu, Cr, Fe, Pb, Si y Al en aceites procedentes de locomotoras diesel-eléctricas, dentro de los límites que a continuación se mencionan:

Elemento	ccmd (1) (ppm)	Intervalo lineal (ppm)
Plata	0 - 0.50	0 - 3.0
Zinc	0 - 1.7	0 - 1.8
Sodio	0 - 8.34	0 - 12
Cobre	0 - 25.0	0 - 25
Cromo	0 - 6.7	0 - 15
Fierro	0 - 20.83	0 - 30
Plomo	0 - 12.5	0 - 40
Silicio	0 - 1.67	0 - 75
Aluminio	0 - 1.67	0 - 75

2. RESUMEN.- La muestra de aceite después de una dilución 1:5 con xileno se quema en la flama de un espectrofotómetro de absorción atómica. La energía radiante procedente de una lámpara de cátodo hueco se hace pasar al través de la flama, en donde una parte de su energía es absorbida. La con-

NOTAS: (1) ccmd = concentración crítica máxima de la dilución.

centración del elemento en la muestra diluida está directamente relacionada con la medición de la absorción. Los elementos se determinan utilizando; para la flama de aire-acetileno, el quemador de 3 ranuras y para la flama de óxido nitroso-acetileno, el quemador de una sola ranura de 5 cm de longitud.

### 3. APARATOS

- 3.1 Espectrofotómetro de absorción atómica.- Consiste de un nebulizador equipado con una entrada auxiliar de aire que permite mantener constante el flujo de aspiración de muestra. Una caja de control de gases que suministra al nebulizador la mezcla adecuada de oxidante y combustible, equipada con dispositivos para la medición de presión y flujo necesarios. Un sistema óptico y monocromador capaz de resolver, sin interferencias espectrales, la radiación específica necesaria para los elementos a determinar. El detector debe ser capaz de medir y amplificar la señal correspondiente a la luz radiada en la región espectral de 200 a 600 nm. Debe estar equipado con microprocesador que proporcione lecturas directas en concentración. Como fuente de energía radiante se utilizan lámparas de cá todo hueco de un solo elemento.
- 3.2 Balanza analítica con capacidad mínima de 160 g y precisión de lectura de 0.1 mg.
- 3.3 Balanza granataria digital de un solo plato con precisión de lectura de 0.01 g mínimo.



### 3.3 Material de laboratorio

- Probetas de 10 ml de boca ensanchada con divisiones de 0.1 ml
- Tubos de ensaye con capacidad de 7 a 10 ml
- Tapones de hule o de corcho del número 000
- Frascos de plástico de 150 ml de capacidad con tapa para cierre hermético.
- Frasco lavador de plástico de 200 ml de capacidad.
- Vasos de precipitados de 10 ml de capacidad
- Vasos de precipitados de 30 ml de capacidad

### 4. REACTIVOS Y SOLUCIONES PATRON

- 4.1 p-xileno
- 4.2 Patrones Conostan de 5000 ppm de los siguientes metales individuales en solución de aceite: Ag, Zn, Na, Cu, Cr, Fe, Pb, Si y Al.
- 4.3 Aceite básico 90/50 de Pemex, libre de Zn analizado para los metales de interés (1)
- 4.4 Aceite dieselmex-ferrocarril analizado para los metales de interés, con contenido máximo de Zn de 3.6 ppm.
- 4.5 Patrones secundarios en aceite básico 90/50 (1) de los siguientes metales y concentraciones en ppm: Ag 50, Zn 100, Na 400, Cu 500, Cr 500, Pb 500, Al 500, Si 500 y Fe 500.

NOTAS: (1) Se pueden utilizar otros aceites básicos de baja viscosidad. Se recomienda un valor de viscosidad entre 40 y 100 cSt a 38.8 °C para su fácil transferencia.

Patrones secundarios en aceite básico 90/50.- En el frasco de plástico previamente tarado, se pesa en la balanza analítica con aproximación de 0.1 mg, la cantidad de patrón primario ( $P_{pp}$ ), indicada en la tabla 1, utilizando para verterlo un vaso de 10 ml que contiene en exceso la cantidad a pesar del patrón primario. No se debe regresar al recipiente el residuo del vaso. Se afora con aceite básico 90/50 al peso que se indica en la tabla 1.

TABLA 1 A

Valores recomendados para la preparación de patrones secundarios en aceite

metal	$C_{pp}$ (ug/g)	$P_{pp}$ (g)	(ug) de metal	$P_{90/50}$ (g)	$C_{psa}$ (ppm)
Ag	5000	0.20	1000	20	50
Zn	5000	0.40	2000	20	100
Na	5000	1.6	8000	20	400
Cu	5000	2.0	10000	20	500
Cr	5000	2.0	10000	20	500
Pb	5000	2.0	10000	20	500
Al	5000	2.0	10000	20	500
Si	5000	2.0	10000	20	500
Fe	5000	2.0	10000	20	500

La concentración exacta de los elementos en las soluciones patrón, se calcula, empleando los valores reales obtenidos, con la siguiente fórmula:

$$C_{psa} = \frac{P_{pp} \times 5000 + P_{90/50} \times C_{90/50}}{P_{psa}}$$

- En donde:
- $C_{pp}$  = concentración del patrón primario
  - $C_{psa}$  = concentración del metal en el patrón secundario de aceite 90/50
  - $P_{pp}$  = peso empleado del patrón primario
  - $P_{90/50}$  = peso empleado del aceite 90/50
  - $C_{90/50}$  = concentración del metal correspondiente en el aceite 90/50
  - $P_{psa}$  = peso total del patrón secundario en aceite 90/50

**4.6 Soluciones patrón de calibración 1:5 de aceite-xileno para cada uno de los elementos de interés, en las concentraciones que se indican en la tabla 2.**

Para la preparación de los patrones de calibración 1:5 de aceite-xileno, es necesario calcular primero el peso de patrón secundario que se debe utilizar en cada caso, en base al contenido metálico encontrado en el aceite dieselmex y de acuerdo a lo que se indica en la tabla 2. Después se calcula la cantidad de aceite dieselmex que se requiere.

El peso de patrón secundario en aceite 90/50 ( $P_{psa}$ ), se calcula con la siguiente fórmula:

$$P_{psa} = \frac{C_{pcax} P_{pcax} - C_{dmex} P_{a/pcax}}{C_{psa} - C_{dmex}} \dots (1)$$

En donde:  $C_{pcax}$  = concentración del metal en el patrón de calibración de aceite-xileno.

$P_{pcax}$  = peso recomendado del patrón de calibración aceite-xileno.

$C_{dmex}$  = Concentración del metal correspondiente en el aceite dieselmex.

$P_{a/pcax}$  = peso recomendado del aceite en el patrón de calibración de aceite-xileno.

El peso de aceite dieselmex ( $P_{dmex}$ ) necesario se determina mediante la fórmula siguiente:

$$P_{dmex} = P_{a/pcax} - P_{psa} \dots (2)$$

Una vez conocidas las cantidades necesarias de patrón secundario y aceite dieselmex, se procede a la preparación del patrón de calibración de la siguiente manera:

- Se agita vigorosamente el recipiente que contiene el patrón secundario para asegurar su homogeneidad
- Se vierte en un vaso de 10 ml la cantidad de patrón a pesar con 0.2 a 0.4 g de exceso.

- En la balanza analítica se pesa, con aproximación de 0.1 mg en el frasco de plástico previamente tarado, la cantidad de patrón secundario indicada en la tabla No. 2
- Se vierte en un vaso de 30 ml la cantidad aproximada a pesar de aceite dieselmex.
- En la balanza analítica se pesa, con precisión de 0.01 g en el frasco de plástico previamente tarado la cantidad de dieselmex calculada con (2).
- Con precisión de 0.01 g, se afora con xileno de acuerdo con la tabla 2

TABLA 2 A

Pesos y concentraciones recomendadas para la preparación de patrones de calibración 1:5 de aceite-xileno.

	C <sub>Psa</sub> metal (ug/g)	ug del metal	P <sub>a/pcax</sub> (g)	P <sub>xil</sub> (g)	P <sub>pcax</sub> (g)	C <sub>pcax</sub> (ug/g)
Ag	50	48	16	80	96	0.5
Zn	100	57.6	16	80	96	0.6
Zn	100	216	20	100	120	1.8
Si	500	600	20	100	120	5.0
Al	500	600	20	100	120	5.0
Cr	500	480	16	80	96	5.0
Na	400	768	16	80	96	8.0
Pb	500	960	16	80	96	10.0
Cu	500	960	16	80	96	10.0
Fe	500	1440	16	80	96	15.0

La concentración real de las soluciones patrón de calibración 1:5 de aceite-xileno se calcula, empleando los valores reales de concentración y peso, con la fórmula siguiente, redondeando los resultados a milésimos:

$$C_{pcax} = \frac{P_{psa} C_{psa} + P_{dmex} C_{dmex}}{P_{pcax}}$$

En donde:  $C_{pcax}$  = concentración del metal correspondiente en el patrón de calibración 1:5 de aceite-xileno.

$P_{psa}$  = peso utilizado de patrón secundario

$C_{psa}$  = concentración real del patrón secundario.

$P_{dmex}$  = peso del aceite dieselmex utilizado en la preparación del patrón de calibración 1:5 aceite-xileno.

$C_{dmex}$  = concentración del metal correspondiente en el aceite dieselmex.

$P_{pcax}$  = peso total de la solución patrón de calibración 1:5 de aceite-xileno.

Las soluciones patrón deben guardarse tapadas herméticamente en un lugar fresco, seco y al abrigo de la luz, en sus envases debe aparecer en forma legible la siguiente información:

- Matriz del estandar y valor de la dilución.
- Elemento y concentración en ppm hasta centésimos.
- No. de lote y fecha de preparación.

## 5. PREPARACION DE LAS MUESTRAS DE ACEITE USADO

En la balanza granataria se pesa con 0.01 g de precisión en la probeta de 10 ml, de 1.0 a 1.3 gramos de muestra y se agrega xileno hasta obtener exactamente 6 veces el peso del aceite (1 parte de aceite + 5 de xileno), se tapa la probeta con un tapón de hule y se agita vigorosamente hasta que al invertirla, no quede aceite adherido en el fondo de la misma. Después se pasa la muestra a un tubo de ensayo de donde será aspirada.

## 6. PROCEDIMIENTO

Después de encender el instrumento, instalar la lámpara y aplicarle la corriente recomendada, seleccione la longitud de onda y paso de banda correctos (ver tabla No. 3) y alnie el quemador adecuado. Ajuste en la caja de control de gases las presiones del combustible y del comburente a  $0.56 \text{ kg/cm}^2$  y  $2.1 \text{ kg/cm}^2$  respectivamente (55 kPa y 207 kPa) establezca el flujo del combustible al valor indicado en la tabla 3 y con el valor de flujo del aire un poco abajo del indicado en la misma tabla, encienda la flama, si la flama a utilizar es la de aire-acetileno, con el capilar succio-nando xileno, se ajusta el flujo del aire hasta que desaparezca cualquier tinte amarillo de la flama, Si la flama a utilizar es la de óxido nitroso-acetileno, haga el cambio de flama y ajuste el flujo al valor indicado en la tabla 3 ó a máxima absorbancia al aspirar el patrón correspondiente.

Establezca el cero mientras aspira xileno. Mida la absorbanu

cia del patrón y compare su valor con el que aparece en la tabla 4 para verificar que las condiciones instrumentales estén optimizadas. Registre el o los valores obtenidos para cualquier aclaración posterior o para futura referencia.

Establezca un tiempo de integración de monitoreo de lectura de 1 segundo y reestablezca el cero al aspirar xileno.

Para determinar directamente la concentración de los metales en las muestras de aceite sin operaciones aritméticas posteriores, multiplique el valor del estandar, que debe incluir al menos dos cifras decimales, por seis, e introduzca al microprocesador del instrumento el valor obtenido redondeado a la unidad más próxima en todos los casos, excepto en la plata y el zinc, cuyo valor introducido al microprocesador debe incluir una cifra decimal.

Se considera que la calibración es correcta cuando al leer la solución patrón, sus lecturas o el promedio de éstas corresponden al valor de concentración introducido al microprocesador del instrumento. Si la variación de la lectura es alta ( $>0.2$  para Ag y Zn,  $>2$  ppm para Si, Al, Cr y Na,  $>3$  ppm para Cu, Pb y Fe) hay que determinar la causa de la variación, tales como; depósitos de carbon en el quemador, pequeñas obstrucciones en el tubo capilar, probable rotura del capilar, normalmente en el extremo que se introduce en el nebulizador. Si hay disminución continua en las lecturas, entonces el tubo capilar tiene una obstrucción que va aumentando o posiblemente el suministro de aire esté fallando.



TABLA 3 A

Cuadro resumen de las condiciones instrumentales seleccionadas para la determinación de metales en aceites usados de locomotoras diesel-eléctricas en dilución 1:5 con xileno.

Variables Instrumentales	Condiciones seleccionadas								
	Ag	Pb	Zn	Cu	Na	Si	Al	Cr	Fe
MODO	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
TIPO DE FLAMA	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	on-ac	on-ac	on-ac	on-ac
FLUJO DE GASES (l/min) (1)									
- aire (a)	30	30	30	30	30	-	-	-	-
- acetileno (ac)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	6.2	6.2	6.2	6.2
- óxido nitroso(on)	-	-	-	-	-	12.2	13.2	13.2	13.2
TIPO DE QUEMADOR	3R	3R	3R	3R	3R	5 cm	5 cm	5 cm	5 cm
ANGULO QUEMADOR	0°	0°	0°	90°	90°	0°	0°	30°	30°
ALTURA DEL HAZ SOBRE EL QUEMADOR(mm)	5	5	5	5	5	7	7	7	7
SISTEMA DE NEBULIZACION	D	D	D	D	D	D	D	D	D
LINEA ESPECTRAL	λR1	λR2	λR1	λR1	λR1	λR1	λR1	λR1	λR1
LONGITUD DE ONDA(nm)	328.1	283.3	213.9	324.8	589.0	251.6	309.3	357.9	248.3
REGION ESPECTRAL	UV	UV	UV	UV	VIS	UV	UV	UV	UV
PASO DE BANDA (nm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2	0.2	0.7	0.2

NOTAS: (1) Ver gráficas de conversión en el manual de operación del instrumento.

3R: tres ranuras. D: deflector de flujo. AA: absorción atómica.

TABLA 4 A

Condiciones para los metales de soluciones 1:5 de aceite dieselmex-xileno.

Condiciones	valores correspondientes								
	Ag	Pb	Zn	Cu	Na	Si	Al	Cr	Fe
<b>CONCENTRACION:</b>									
- Estandar 1 (ppm)	0.50	10	0.60	10	8	5	5	5	15
- Estandar 2 (ppm)	-	-	1.80	-	-	-	-	-	-
<b>ABSORBANCIA TIPICA:</b>									
- Estandar 1	0.050	0.100	0.165	0.100	0.250	0.020	0.025	0.070	0.085
- Estandar 2	-	-	0.470	-	-	-	-	-	-
<b>INTERVALO LINEAL:</b>									
- Absorbancia (1)	0.320	0.444	0.200	0.250	0.400	0.300	0.400	0.250	0.200
- Concentración aproximada (ppm)	0 - 3	0 - 40	0 - 1.8	0 - 25	0 - 12	0 - 75	0 - 75	0 - 15	0 - 30
- cmd (ppm)	0.50	12.50	1.7	25.0	8.33	1.67	1.67	6.7	20.83
<b>CONCENTRACION CARACTERISTICA</b>									
- Esperada (ppm)(2)	0.03	0.23	0.01	0.38	0.06	1.1	0.6	-	-
- Encontrada (ppm)	0.048	0.44	0.016	0.44	0.15	1.08	0.95	0.33	0.76

NOTAS: (1) Calculadas a partir de datos para condiciones estandar, referencia 34

(2) Estimadas Idem (1).

Antes de proceder al análisis de las muestras es sumamente importante comprobar que el instrumento lea cero al succionar la solución de referencia (xileno), o que el promedio de varias de dichas lecturas sea cero. Si después de unos 7 segundos el instrumento no lee ceros, se debe reestablecer el cero.

Después de lo anterior se procede a la lectura de las muestras, tomando en cada caso el valor inmediato al mas alto (4a a 6a lectura).

Durante el análisis observe el tiempo y forma de respuesta de la flama, así como su sonido, al iniciar la succión de cada muestra, alguna variación en estos aspectos es indicio de obstrucción en el capilar, compruébelo succionando la solución patrón, si el valor que se lee es diferente al inicial o tiene mucha variación no lo reestablezca, primero elimine la obstrucción del capilar y después succione xileno para arrastrar las pequeñas partículas adheridas a la pared interior del capilar, vuelva a leer el patrón, si persiste una pequeña diferencia reestablezca el valor del estandar, verifique el cero y continúe con el análisis. Como norma se debe succionar xileno antes de introducir el capilar al patrón para no contaminarlo. También antes de reiniciar la lectura de las muestras para eliminar residuos del estandar en el capilar y verificar el cero.

Aún cuando no se observen alteraciones durante la succión de las muestras es necesario verificar la lectura del pa-

trón y del cero cada 10 muestras, este lapso puede duplicarse para aquellos elementos que presenten muy buena estabilidad y disminuirse para los que presentan mayor variación en sus lecturas como el silicio, para el cual, además, debe verificarse el cero antes de la lectura de cada muestra.

## 7. RESULTADOS E INFORME

Todos los resultados deberán presentarse en números enteros de partes por millón, excepto el Zn y la Ag cuyos resultados deben precisarse hasta décimos.

## APENDICE B

**METODO PARA DETERMINAR EL CONTENIDO METALICO DEL ACEITE NUEVO DIESELMEX-FERROCARRIL, POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.**

1. **ALCANCE.-** Este método cubre la determinación de Ag, Zn, Na, Cu, Cr, Fe, Pb, Si y Al en aceite dieselmex-ferrocarril nuevo, aceites básicos libres de aditivos o aceites comerciales de uso diverso con bajo contenido de zinc, con la finalidad de utilizarlos en la preparación de soluciones patrón, dentro de los límites que a continuación se mencionan: (1)

Elemento	Intervalo lineal (ppm)	equivalencia en el aceite (ppm)
Plata	0 - 3.0	0 - 45
Zinc	0 - 1.50	0 - 23
Sodio	0 - 1.50	0 - 23
Cobre	0 - 2.5	0 - 38
Cromo	0 - 2.5	0 - 38
Fierro	0 - 2.5	0 - 38
Plomo	0 - 5	0 - 75
Silicio	0 - 5	0 - 75
Aluminio	0 - 5	0 - 75

2. **RESUMEN.-** La muestra de aceite después de una dilución 1:14 con xileno, se quema en la flama de un espectrofotómetro de absorción atómica. Se hace pasar al través de la flama la

**NOTAS: (1)** La determinación de calcio no está contemplada en este método.

energía radiante procedente de una lámpara de cátodo hueco, parte de la cual es absorbida. La concentración del elemento en la muestra diluida está directamente relacionada con la medición de la absorción. Los elementos se determinan utilizando; para la flama de aire-acetileno el quemador de 3 ranuras y para la flama de óxido nitroso-acetileno, el quemador de una sola ranura de 5 cm de longitud, el ángulo del quemador respecto a la trayectoria del haz procedente de la lámpara es de  $0^\circ$  en todos los casos.

### 3. APARATOS.

3.1 Espectrofotómetro de absorción atómica.- Consiste de: Un nebulizador equipado con una entrada auxiliar de aire que permite mantener constante el flujo de aspiración de la muestra. Una caja de control de gases que suministra al nebulizador la mezcla adecuada de oxidante y combustible, equipada con dispositivos para la medición de presión y flujo necesarios. Un sistema óptico y monocromador capaz de resolver, sin interferencias espectrales, la radiación específica necesaria para los elementos a determinar. El detector debe ser capaz de medir y amplificar la señal correspondiente a la luz radiada en la región espectral de 200 a 600 nm. Debe estar equipado con microprocesador que proporcione lecturas directas en concentración. Como fuente de energía radiante se utilizan lámparas de cátodo hueco de un solo elemento.

3.2 Balanza analítica con capacidad mínima de 160 g y pre

cisión de lectura de 0.1 mg.

### 3.3 Material de laboratorio

- Matraces aforados con tapón de vidrio esmerilado de 25 ml ó 50 ml de capacidad.
- Frascos de plástico de 150 ml de capacidad con tapa para cierre hermético.
- Frasco lavador de plástico, de 200 ml de capacidad.
- vasos de precipitados de 10 ml de capacidad
- Tubo de vidrio en tramos de 14 cm para toma de soluciones.

## 4. REACTIVOS Y SOLUCIONES PATRON

4.1 p-xileno

4.2 Patrones Conostan de 5000 ppm de los siguientes metales individuales en solución de aceite: Ag, Zn, Na, Cu, Cr, Fe, Pb, Si y Al.

4.3 Patrones secundarios en xileno de los siguientes metales y concentraciones en ppm:

- Patrón secundario de Ag, Zn y Na, de 100 ppm cada elemento
- Patrón secundario de Cu, Cr y Fe, de 250 ppm cada elemento
- Patrón secundario de Pb, Si y Al, de 500 ppm cada elemento

4.3.1 Patrón secundario de Ag, Zn y Na, de 100 ppm cada elemento.- En la balanza analítica dentro del frasco de plástico previamente tarado, se pesa 1.0 g de

cada uno de los patrones primarios de Ag, Zn y Na, con precisión de 0.1 mg, utilizando para la transferencia de la solución, un vaso de 10 ml que contiene en exceso la cantidad a pesar del patrón primario. Se afora con xileno a 50 g.

4.3.2. Patrón secundario de Cu, Cr y Fe, de 250 ppm cada uno.- Después de haber agitado vigorosamente los patrones primarios de 5000 ppm, en la balanza analítica dentro del frasco de plástico previamente tarado, se pesan 2.5 gramos de cada uno de los patrones primarios de Cu, Cr y Fe, con precisión de 0.1 mg, utilizando para la transferencia del patrón primario, el pequeño vaso que contiene en exceso la cantidad a pesar del patrón primario. Se afora con xileno a 50 g.

4.3.3. Patrón secundario de Pb, Si y Al, de 500 ppm cada uno.- En la balanza analítica dentro del frasco de plástico previamente tarado, se pesan 5.0 gramos de cada uno de los patrones primarios de Pb, Si y Al, con precisión de 0.1 mg, utilizando para su transferencia el pequeño vaso que contiene en exceso la cantidad requerida de patrón primario. Se afora con xileno a 50 gramos.

La concentración para cada uno de los elementos en las soluciones patrón, se calcula con la siguiente fórmula:



$$C_{ps} = \frac{P_{pp} (g) \times 5000 (ug/g)}{P_T (g)}$$

En donde:  $C_{ps}$  = concentración del patrón secundario

$P_{pp}$  = peso obtenido del patrón primario

$P_T$  = peso total de la solución

4.4 Solución patrón multielemento de calibración en xileno, con Zn y Na de 0.5 ppm.- Se preparan 100 gramos de la solución multielemento en el frasco de plástico previamente tarado en la balanza analítica. Utilizando los tubos de vidrio se agregan las cantidades de patrón secundario especificadas en la tabla 2. Los pesos se registran con aproximación de 0.1 mg. Se afora con xileno a 100 gramos.

4.5 Solución patrón de Na y Zn de 1.5 ppm en xileno.- Se preparan 50 gramos de esta solución. En el frasco de plástico previamente tarado en la balanza analítica, utilizando los tubos de vidrio para transferir, se pesan 0.75 g de cada uno de los patrones secundarios de Na y Zn. Se afora con xileno a 50 gramos.

Las concentraciones de cada uno de los elementos de los patrones de calibración se calculan mediante la siguiente fórmula, redondeando los resultados a milésimos:

TABLA 1 B  
Preparación de patrones secundarios en xileno

Elemento	C <sub>pp</sub> (µg/g)	P <sub>pp</sub> (g)	(µg) de metal	Aforo (g)	C <sub>ps</sub> (µg/g)
Ag	5000	1.0	5000		100
Zn	5000	1.0	5000	50	100
Na	5000	1.0	5000		100
Cu	5000	2.5	12500		250
Cr	5000	2.5	12500	50	250
Fe	5000	2.5	12500		250
Pb	5000	5.0	25000		500
Si	5000	5.0	25000	50	500
Al	5000	5.0	25000		500

TABLA 2 B  
Preparación del patrón multielemento de calibración en  
xileno

Elemento	C <sub>ps</sub> (µg/g)	P <sub>ps</sub> (g)	(µg) de metal	Aforo (g)	C <sub>pm</sub> (µg/g)
Ag	100		50		0.5
Zn	100		50		0.5
Na	100		50		0.5
Cu	250	1.0	250	100	2.5
Cr	250		250		2.5
Fe	250		250		2.5
Pb	500	1.0	500		5.0
Si	500		500		5.0
Al	500		500		5.0

$$C_{pm} = \frac{P_{ps} (g) \times C_{ps} \mu g}{P_{Tsm} (g) \quad g}$$

- En donde:  $C_{pm}$  = concentración del patrón multielemento  
 $P_{ps}$  = peso del patrón secundario  
 $C_{ps}$  = concentración del patrón secundario  
 $P_{Tsm}$  = peso total de la solución multielemento

#### 5. PREPARACION DE LA MUESTRA DE ACEITE NUEVO.

En un matraz aforado de 25 ml de capacidad previamente tarado se pesa con precisión de un miligramo, 1 gramo del aceite nuevo y se afora a 15 g con xileno.

#### 6. LECTURA DE LOS ELEMENTOS POR ABSORCION ATOMICA

Las muestras se analizan para cada uno de los elementos em pleando las condiciones instrumentales que aparecen en la tabla 3.

Después de la alineación rutinaria de la lámpara y del quemador, para los elementos que utilizan flama de aire-acetileno, con el flujo de acetileno especificado en la tabla 3, y con el capilar succionando xileno, se ajusta el flujo del aire hasta que desaparezca cualquier tinte amarillo de la flama.

El análisis se inicia estableciendo el cero mientras se suc  
ciona xileno. Posteriormente se miden la absorbancia del pa  
trón y de la muestra, y se compara el valor de absorbancia  
del patrón con el del elemento correspondiente que aparece  
en la tabla 3 para verificar que las condiciones instru-  
mentales estén optimizadas. Se registran los valores obten  
idos para cualquier aclaración posterior.

Se establece un tiempo de integración de monitoreo de lectu-  
ras de 3 segundos.

Para determinar la concentración de los elementos se intro-  
duce al microprocesador del equipo, el valor de concentra-  
ción del patrón del elemento correspondiente. Para los ele-  
mentos Na, Ag y Zn los valores deben tener 3 cifras decimal  
es, y 2 cifras decimales los restantes elementos.

Antes de leer la muestra se debe verificar que el equipo in  
dique cero al succionar el blanco, o que el promedio de va-  
rias lecturas seguidas sea cero. También se debe cuidar que  
el promedio de las lecturas del patrón sea igual al valor  
introducido al microprocesador.

Después de lo anterior se procede a la lectura de la mues-  
tra registrando el promedio de 3 lecturas si éstas son esta-  
bles y de 5 ó más si las lecturas son variables.

TABLA 3 B

Condiciones instrumentales para la cuantificación del contenido metálico del aceite dieselmex nuevo por espectrometría de absorción atómica

Variables Instrumentales	Condiciones seleccionadas								
	Ag	Zn	Na	Cu	Cr	Fe	Pb	Si	Al
-MODO	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA
-TIPO DE FLAMA	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	a-ac	on-ac	on-ac
-FLUJO DE GASES (l/min) (1)									
- aire (a)	(2)	(2)	(2)	(2)	21.7	(2)	(2)	-	-
- acetileno (ac)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.65	1.8	1.8	6.2	6.2
- óxido nitroso(on)	-	-	-	-	-	-	-	12.2	13.2
-TIPO DE QUEMADOR	3R	3R	3R	3R	3R	3R	3R	5 cm	5 cm
-ANGULO QUEMADOR	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°
-ALTURA DEL HAZ SOBRE EL QUEMADOR(mm)	5	5	5	5	5	5	5	7	7
-NEBULIZACION	D	D	D	D	D	D	D	D	D
-LONGITUD DE ONDA(nm)	328.1	213.9	589.0	324.8	357.9	248.3	283.3	251.6	309.3
-REGION ESPECTRAL	UV	UV	VIS	UV	UV	UV	UV	UV	UV
-PASO DE BANDA (nm)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.2	0.7	0.2	0.2

NOTAS: (1) Ver gráficas de conversión en el manual de operación del instrumento.

(2) Flama oxidante color azul intenso. 3R: tres ranuras. D: deflector de flujo.

## 7. CALCULOS Y RESULTADOS

La concentración de cada metal en el aceite se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$C_m = \frac{L_m (\mu\text{g/g}) P_T (\text{g})}{P_{an} (\text{g})}$$

En donde:  $C_m$  = concentración del metal considerado en el aceite

$L_m$  = lectura promedio del elemento considerado

$P_{an}$  = peso de la muestra de aceite nuevo

Los resultados finales para todos los elementos se redondean a dos cifras decimales, excepto para el aluminio y el silicio que se redondean a una cifra decimal.

## APENDICE C

### MEDIDAS DE CONTROL PARA EL PROGRAMA DE ANALISIS DE ACEITES USADOS DE LOCOMOTORAS, POR ABSORCION ATOMICA

- 1 PATRONES; PREPARACION, ALMACENAMIENTO Y MANEJO.
  - 1.1 Los patrones primarios que se utilicen en la preparación de los patrones subsecuentes deben adquirirse en solución de aceite, como los de marca Conostan, y no como sales organometálicas que deban disolverse (las sales organometálicas usuales para absorción atómica son higroscópicas, lo cual puede conducir a errores en las pesadas, además sus soluciones no son muy estables.)
  - 1.2 Los patrones de calibración que se utilicen en el programa de análisis deben ser preparados por un solo laboratorio, que se encargará de su envase y distribución apropiados. Dicho laboratorio deberá contar con los recursos materiales, humanos y técnicos que garanticen el análisis y características requeridos de las soluciones patrón.
  - 1.3 Los analistas y personal que maneje las soluciones patrón, debe observar las siguientes recomendaciones:
    - Mantener los recipientes que contengan las solu-

ciones patrón, tapados herméticamente.

- Conservar los recipientes limpios, al abrigo de la luz y alejados del calor y de posibles fuentes de contaminación.

## 2 CONTROL DE LAS SOLUCIONES PATRON

Cada laboratorio llevará un registro de los valores de absorbancia obtenidos para cada uno de los elementos de las soluciones patrón de calibración, el registro deberá incluir la siguiente información: La concentración correspondiente a cada elemento, las condiciones instrumentales bajo las cuales se obtuvieron las lecturas registradas, número del lote de los patrones y fechas de recepción y terminación del lote.

Cada vez que un laboratorio reciba un nuevo lote de soluciones patrón, debe proporcionar al laboratorio de control, la información pertinente de los registros que lleva. El laboratorio de control llevará a su vez un registro de la información recopilada procedente de todos los laboratorios incluidos en el programa, con la finalidad de detectar:

- Cambios de concentración en las soluciones patrón o su posible degradación.
- Fallas en la optimización de los instrumentos.



Necesidad de cambios relativos a la cantidad de las soluciones.

Por otra parte la recopilación de la información permitirá disponer de datos para la realización de estadísticas e inducir a la ejecución cuidadosa de los trabajos.

### 3 MUESTREO.

La toma de las muestras debe normalizarse considerando las variantes que pudieran requerirse debidas a los diferentes tipos de máquinas. Una supervisión constante debe mantenerse sobre la forma de llevar al cabo el muestreo.

### 4. PREPARACION DE LAS MUESTRAS.

Las siguientes actividades deben formar parte de la rutina:

- Verificar que la balanza esté calibrada y calibrar la si se requiere.
- Examinar el material por limpieza.
- Cuidar que la dilución de las muestras sea exactamente 1:5 (una variación de  $\pm 0.02$  g es aceptable)
- Tomar medidas para evitar la posibilidad de confusión de las muestras.

## 5 CALIBRACION DEL ESPECTROFOTOMETRO

Antes de iniciar cada determinación, en lo relativo a la calibración del espectrofotómetro de absorción atómica debe verificarse que:

- Las condiciones instrumentales estén optimizadas
- Al iniciar la preparación del instrumento el area de trabajo esté limpia y seca.
- Los valores de calibración introducidos al microprocesador sean los correctos.
- El instrumento quede debidamente calibrado

## 6 ANALISIS DE LAS MUESTRAS

Durante el análisis de las muestras se debe cuidar: que:

- Las muestras hayan sido preparadas recientemente.
- Al succionar el blanco antes de iniciar las determinaciones el instrumento de lectura de cero.
- La verificación del cero y del valor de concentración del patrón de calibración se realicen con la regularidad indicada o necesaria para asegurar la exactitud de los resultados.
- Los resultados registrados correspondan exactamente a las lecturas obtenidas.

## 7 MUESTRA DE REFERENCIA

El laboratorio de control deberá periódicamente suministrar a cada laboratorio incluido en el programa de análisis de aceites, una muestra común de aceite usado que servirá; inicialmente para determinar la reproducibilidad del método y posteriormente como referencia de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Se elige y toma una muestra (de 0.5 a 1 litro) con alto contenido metálico, en su defecto se mezclan cantidades adecuadas de diversas muestras.
- Se adiciona a la muestra o mezcla de muestras, la cantidad suficiente de solución patrón de 5000 ppm de níquel para obtener 1 ppm en la solución preparada 1:5 con xileno.
- Se homogeneiza la muestra de aceite usado y se divide en 9 ó 10 partes (de acuerdo al número de laboratorios incluidos en el programa) y se envía una parte a cada uno de los laboratorios bajo la identificación de muestra de referencia.
- Cada laboratorio analiza por triplicado la muestra de referencia para los metales de interés y remite los resultados del análisis al laboratorio encargado de coordinar y supervisar el programa (laboratorio de control).
- El laboratorio de control evalúa los resultados, establece el valor correcto para cada elemento, de-

termina la reproducibilidad del método y proporciona la información a los laboratorios del programa para que utilicen la muestra de aceite usado como muestra de referencia en los análisis de rutina.

## 8 PERSONAL

El personal que se seleccione para la realización de los trabajos relativos a la preparación y análisis de las muestras debe ser responsable y cuidadoso y antes de responsabilizarlo de los trabajos correspondientes debe entrenársele y evaluársele.

## Referencias

- 1.- S.Sprague and W.Slavin: Determination of the metal content of lubricating oils by atomic absorption spectrophotometry At.Absorpt.Newsl. No. 12, 20-22, abril 1963.
- 2.- E.A. Means and D. Ratcliff: Determination of wear metals in lubricating oils by atomic absorption spectroscopy. At. Absorpt.Newsl. 4, 174-179, enero 1965.
- 3.- J.A.Burrows, J.C.Heerd, and J.B.Willis: Determination of Wear metals in used lubricating oils by atomic absorption spectrometry, Anal.Chem. 37, 579-582, abril 1965.
- 4.- S.Slavin and W.Slavin, Fully automatic analysis of used aircraft lubricating oils. At.Absorpt.Newsl. 5, 106-112, 1966.
- 5.- Philips bulletin: Report on the application of emission spectrochemical methods for the analysis of petroleum products. noviembre 1969.
- 6.- T.T.Bartels and M.P.Slater: Comparison of the effectiveness of emission spectrographic and atomic absorption techniques for measuring iron particles in lubricating oil.At.Absorpt. Newsl. 9, 75-77, 1970.
- 7.- R.H.Kriss and T.T.Bartels: Improved atomic absorption techniques for measuring iron particles in lubricating oil. At. Absorption Newsl. 9, 78-79, 1970.
- 8.- H.L.Kahn,G.E.Peterson, and D.C.Manning: The determination of Iron and chromium in used lubricating oils. At.Absorpt.Newsl. letter, 9, 79-80, 1970.
- 9.- D.R.Jackson: Comparison of atomic absorption and emission spectroscopy in the evaluation of lubrication in normally-operating diesel engines. Lubric.Eng. 28, 76-81, 1972.

- 10.- W.B.Barnett,H.L.Kahn,and G.E.Peterson: The rapid determination of several elements in a single lubricating oil sample by atomic absorption spectroscopy. At.Absorption Newsletter, 10, 106-110, 1971.
- 11.- J.H.Taylor,T.T.Bartels,and N.L.Crump: Behavior of metal particles compared to organometallic compounds measured by flame atomic absorption spectrophotometry. Anal.Chem., 43, 1780-1784, noviembre 1971.
- 12.- H.L.Kahn: Lubricating oil analysis: absorption versus emission.At.Absorpt.application study No. 510,The Perkin Elmer Corp. septiembre 1972.
- 13.- R.H.Kriss and T.T.Bartels: Comparison of the effectiveness of nitrous oxide-and air-acetylene flames for the measurement of iron in used lubricating oil. At.Absorpt.Newsl., 11, 110-112, 1972.
- 14.- R.J.Luk<sub>3</sub>siewicz and B.E.Buell: Study of zinc determination in lubricating oils and additives by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., 47, 1673-1676, agosto 1975.
- 15.- H.L.Kahn and J.C.Pau: Determination of wear metals in Lubricating oils by two-channel atomic absorption spectroscopy. Canadian research II, 29, abril 1978.
- 16.- J.Hernández,L.Polo,and A.Bernal: Analytical applications of emulsions. Determination of lead in lubricating oils by atomic absorption spectrometry. Anal.Chim. Acta 108, 39-44, 1979.
- 17.- R.L.Klug: Scheduled oil sampling as a maintenance tool. SAE, 720372, abril 1972.

- 18.- J.J.Sotera, T.L. Corum, and H.L. Kahn: The determination of wear metals and metal contaminants in organic materials. Instrumentation laboratory Inc. 16, diciembre 1979
- 19.- T. McKenzie; Safety practices using organic solvents in flame atomic absorption spectroscopy. Varian AA-6, mayo 1980.
- 20.- T. McKenzie: Atomic absorption spectrophotometry for the analysis of wear metals in oil samples. Varian AA-10, enero 1981.
- 21.- C.S. Saba, W.E. Rhine, and K.J. Eisentraut: Efficiencies of sample introduction systems for the transport of metallic particles in plasma emission and atomic absorption spectrometry. Anal. Chem. 53, 1099-1103, junio 1981.
- 22.- A. Salvador, M. de la Guardia, and Berenguer: Determination of the total iron content of used lubricating oils by atomic-absorption with use of emulsions. Talanta 30, 986-988, 1983.
- 23.- W.B. Barnett: A calibration algorithm for atomic absorption. Spectrochimica Acta 39B, 829-836, 1984.
- 24.- M. de la Guardia and A. Salvador: Flame atomic absorption determination of metals in lubricating oils: A critical review. Atomic Spectroscopy 5, 150-155, 1984.
- 25.- Eastman organic chemicals: Standard for atomic absorption.
- 26.- Conostan: Standards for X-ray F., A.A., and F.E.
- 27.- L. Conil: Wear metals control in lubricating oils by emission spectrometry. Philips, Science and Industry No. 5, 1975.

- 28.- ASTM Standards on petroleum products and lubricants, method D-811-48(1960). Edición 1979. Parte 24
- 29.- Ing. Guillermo Valencia Andrade: Manual de lubricación. Edicol, edición 1974. Tomo II
- 30.- Beatriz Urfas, Jaime del Palacio, Andres Caso Lombardo. Los ferrocarriles de México 1837-1987.
- 31.- ALCO MI-12009B, Lubricating oil system. Marzo 1962.
- 32.- General motors, electro-motive division. Maintenance instruction M.I. 1761 Rev. C. marzo 1979.
- 33.- Instructions model 603 atomic absorption spectrophotometer, Norwalk, Conn. U.S.A. Rev. Diciembre 1976.
- 34.- Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, Norwalk, Conn. U.S.A. Rev. septiembre 1976.
- 35.- Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, Norwalk, Conn. U.S.A. Rev. enero 1982.
- 36.- ASTM Standards on petroleum products and lubricants, method D-2788-72. Edición 1979. Parte 24
- 37.- ASTM Standard Practice for flame atomic absorption Analysis.- E-663-78. Edición 1979. Parte 41.
- 38.- DPAYCC. Límites de condensación del aceite lubricante usado, agua del sistema de enfriamiento y tareas para las locomotoras diesel eléctricas de los Ferrocarriles Nacionales de México.