

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE WOLFRAMIO EN
LOS ACEROS POR EL METODO ESPEC-
TROSCOPICO DE ABSORCION ATOMICA
COMPARADO CON LOS METODOS GRAVI-
METRICO Y FOTOCOLORIMETRICO.**



T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO**

P R E S E N T A

SUSANA FLORES MEJIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis

1973

FECHA

M. E. 98

PROC.



QUIMICA

PRESIDENTE GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES

VOCAL FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA

Jurado asignado originalmente SECRETARIO GRACIELA CHAVEZ BELTRAN

Según el tema

1er. SUPLENTE EDUARDO DIAZ TORRES

2do. SUPLENTE VICTOR M. CORONADO BRAVO.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA. DIV. EST. SUP.
SINDICATO NACIONAL, S. A.

Nombre completo y firma del sustentante SUSANA FLORES MENA

Nombre completo y firma del asesor del tema ING. FRANCISCO FERNANDEZ

NORIEGA

CON CARIÑO A MIS HIJOS

PERLA

Y

FRANCISCO

A QUIENES DEDICO EL PRESENTE TRABAJO

AGRADEZCO:

AL ING. FRANCISCO FERNANDEZ N., DIRECTOR DE ESTE TRABAJO, SU VALIOSA Y DESINTERESADA AYUDA.

AL DEPARTAMENTO DE LA DIVISION DE ESTUDIOS- SUPERIORES DE LA FACULTAD DE QUIMICA, EL HABERME PERMITIDO DESARROLLARLO.

A "SIDERURGICA NACIONAL, S. A." , LAS FACILIDADES BRINDADAS PARA FINALIZARLO.

- I.- INTRODUCCION
- II.- GENERALIDADES
- III.- DESCRIPCION DE METODOS USUALES
 - METODO GRAVIMETRICO
 - a) Procedimiento
 - b) Resultados Experimentales
 - METODO FOTOCOLORIMETRICO
 - a) Procedimiento
 - b) Resultados Experimentales
- IV.- DESCRIPCION DEL METODO DE ABSORCION ATOMICA
 - a) Generalidades
 - b) Procedimiento
 - c) Resultados Experimentales
- V.- DISCUSION Y CONCLUSION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES
- VI.- BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N

Una de las técnicas analíticas mas modernas - es la Espectroscopía de Absorción Atómica, iniciada en 1955 y cuya aplicación es cada día mayor.

El empleo del método de Absorción Atómica para la determinación de metales se inició en 1963 - siendo actualmente una de sus principales aplicaciones. De ahí la gran utilidad que presenta este método en el análisis de aceros.

El wolframio, es uno de los metales que forman parte de los aceros Rápido y Herramienta.

En algunos de estos aceros, el wolframio se encuentra altamente aleado al igual que otros metales, entre ellos el molibdeno; lo que ocasiona se presenten dificultades para su determinación cuando se analiza por los métodos tradicionales.

El interés de realizar esta tesis, nace de los problemas anteriores, así como de encontrar la utilidad práctica del método de Absorción Atómica para el análisis del wolframio en los aceros.

GENERALIDADES

En 1783 los hermanos Juan José y Fausto Elheiyar y Zúdice, descubrieron el wolframio del mineral Wolframita. Su símbolo es W, con un número atómico de 74, configuración electrónica $4d^4, 6s^2$, peso atómico 183.86. Pertenece a la familia de los metales del cromo.

Estado Natural.- No se encuentra al estado nativo, lo contienen minerales poco abundantes, principalmente la Wolframita ($FeMn WO_4$) y la Sheelita ($Ca WO_4$), así como otros minerales de menor importancia como es la Tugstita ($WO_3 \cdot H_2O$) entre ellos.

Los mas grandes yacimientos de Sheelita existen en China, Corea, Japón, U.S.A., Checoeslovaquia, Rumanía, Sajonia, Francia, Portugal, España, Bolivia, Perú y México.

La cantidad de wolframio en la corteza terrestre es de 0.005 %.

Propiedades.- El wolframio es dúctil, duro, resistente a la tensión, no magnético. Presenta los siguientes estados de oxidación: +2, +3, +4, +5 y +6, de los cuales el mas estable a temperatura ordinaria es el +6. El +5 lo presenta en compuestos inestables y algunos complejos.

Como wolframio $+6$ se encuentra en el óxido (WO_3), sulfuro (WS_3), en el ácido wolframico (H_2WO_4).

Aplicaciones.- Se utiliza en la fabricación de la --

aleación estelita (35 % Cr, 10 % W, 55 % Co) que es muy dura y con ella se confeccionan herramientas de corte. En la obtención de su carburo, que por su dureza se utiliza entre otros en la elaboración de piedras de esmeril de uso especial.

El metal puro se aplica a la elaboración de filamentos de lámparas eléctricas incandescentes, tubos radiofónicos, como anticátodo en los tubos de rayos X, rotores de motores de chispa. Sin embargo, su principal aplicación la tiene, en la fabricación de aceros especiales.

El wolframio le imparte al acero ciertas características: forma con el carbono, carburos de wolframio, que son muy duros y presentan mucha resistencia al desgaste. Eleva los límites de alargamiento y ruptura aumentando la dureza y la tenacidad. Afina la estructura, dando por lo tanto aceros de grano fino y superficies tersas.

Por lo anterior, se puede considerar que el wolframio es de gran importancia en la fabricación de aceros Rápidos y aceros Herramienta que deben trabajar en caliente, ya que ayuda a conservar la dureza.

El wolframio incrementa en los aceros la capacidad de conservar el magnetismo, por lo que se puede emplear solo ó combinado con el cromo para la fabricación de imanes.

Modo de empleo del wolframio en los aceros y fabricación de los mismos.- La fabricación de los aceros especiales, en los que se utiliza el wolframio, se hace en hornos eléctricos.

En la mayoría de los hornos eléctricos el calor

es producido por medio del arco eléctrico, ya sea sobre el baño, como en el horno Stassano; ó por medio de arcos entre la escoria y los electrodos de grafito suspendidos sobre el baño. Este último procedimiento es el mas satisfactorio y corriente.

La mayor parte del acero de Herramientas fabricado actualmente, se funde en hornos eléctricos básicos.

El revestimiento de un horno básico es de extrema importancia, proporcionando a dichos hornos sus principales características. La solera debe construirse con magnesita ó dolomita calcinada para resistir la acción de las escorias calcáreas empleadas en este proceso. Las paredes y los techos se construyen de ladrillo que deba resistir temperaturas extraordinariamente elevadas.

La capacidad de los hornos eléctricos es muy variada y va de acuerdo a las necesidades de cada empresa siderúrgica (0.5 - 100 Tons.)

En la fabricación de aceros Herramienta se emplean hornos de poca capacidad (3 - 6 Tons.), pues entre mas pequeña sea ésta, mayor facilidad hay para el afino y aleación.

La temperatura alcanzable en este tipo de hornos está solamente limitada por la naturaleza del refractario del revestimiento de los mismos, pudiendose conseguirse una regulación de temperatura entre límites muy estrechos.

En la preparación de una carga de acero se parte de chatarra de acero seleccionada cuidadosamente, de una composición química tal, que al fundirse, la-

cantidad de los elementos de aleación requerida en el acero sea mínima. De tal manera que se pueden -- agregar ferroaleaciones y carbón para ajustar correctamente el análisis químico de la composición del -- acero (baño del acero).

El wolframio se adiciona al baño en forma de ferrowolframio ó como wolframato de calcio.

Una vez que la carga ha quedado convenientemente desoxidada y de composición química correcta, se vacía en la cuchara y subsiguientemente en las lingoteras (moldes de hierro colado).

Al lingote de acero se le dá el tratamiento y la forma requerida para su empleo en la fabricación de Herramientas.

DETERMINACIONES DE WOLFRAMIO

Como señalamos anteriormente, el wolframio se utiliza para la fabricación de aceros Herramienta y aceros Alta Velocidad.

El grado de aleación del mismo, así como la del Cr, Mo y V, elementos que lo acompañan mas frecuentemente, nos van a dar los diferentes tipos de acero.

La dificultad para la determinación analítica del wolframio, varía de acuerdo a su concentración y a la de los demás elementos aleados.

El wolframio se determina en los aceros por métodos espectrográficos, rayos X y por los métodos analíticos tradicionales de química, como son los métodos gravimétrico y fotocolorimétrico.

Estos dos últimos métodos son los que compararemos con el de Espectroscopía de Absorción Atómica, y de una manera somera, las ventajas que tiene sobre los métodos de emisión.

Para la elaboración de este trabajo se seleccionaron cinco muestras de acero, en las que el contenido de wolframio varía de 0.50 % a 18.00 %.

La composición química y el tipo de acero de las muestras empleadas, así como su principal aplicación, se dan en la siguiente tabla.

| AISI TIPO | COMPOSICION % | | | | | | APLICACION |
|--------------|---------------|-------|------|------|------|------------|--|
| | C | W | Mo | Cr | V | Otros | |
| 01 | 1.10 | 0.53 | -- | 0.45 | 0.28 | Mn 1.20 | Matrices para moldeo de plásticos; matrices para estirado; cortadores de papel; cizallas; machuelos; rimas; punzones; bujes; cuchillas, calibradores; - fresas. |
| H 12 | 0.36 | 1.49 | 1.31 | 4.80 | 0.50 | Si 1.13 | Matrices para extrusión; matrices para forja; mandriles; matrices para moldeo insertos para forjado; punzones; - chucks; boquillas de estirado en frío. |
| M 2 | 0.89 | 6.36 | 5.00 | 4.16 | 1.87 | | Brocas; machuelos; rimas; cortadores; fresas; sierras; punzones; herramientas para torno; herramientas de corte en general. |
| M 7 | 1.00 | 1.68 | 8.50 | 3.60 | 2.01 | | Brocas; machuelos; peines para roscado punzones; discos de corte; cortadores; fresas; rimas y herramientas de corte en general. |
| T 1 | 0.72 | 18.44 | -- | 4.13 | 1.16 | | Brocas; machuelos; rimas; bruñidores; dados de extruñido; insertos para estirado; peines de roscado; herramientas de corte en general. |

METODO GRAVIMETRICO

El wolframio se determina gravimétricamente como óxido.

Fundamento:

El wolframio precipita con ácido clorhídrico y nítrico, como ácido wolfrámico, muy difícil de filtrar y lavar cuantitativamente, debido a que forma suspensiones coloidales. Esta dificultad se salva agregando un alcaloide, que es la cinconina en solución clorhídrica.

El precipitado así obtenido está contaminado con sílice, cromo, vanadio y fierro. Si el acero contiene además molibdeno, éste va a precipitar con la cinconina.

La sílice se elimina volatilizándola con ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico. Las demás impurezas (Fe, Cr, V), efectuando una disolución selectiva del óxido de wolframio.

Reactivos:

HCl concentrado $d = 1.19$

HNO₃ concentrado $d = 1.49$

HF (48 %)

H₂ SO₄

Solución clorhídrica de cinconina al 2 %

HCl 1:1 v/v

Solución de hidróxido de sodio al 10 %

Procedimiento:

Se pesa 1 g. del acero finamente pulverizado ó - en rebaba y se transfiere a un vaso de precipitado de 250 ml. (para aceros con W mayor de 10 % pesar 0.500 g. de muestra y para W menor de 1 % pesar 5 g.). Se agregan 50 ml. de HCl ($d = 1.19$), se cubre con un vidrio de reloj y se calienta hasta que se disuelva.

Una vez disuelta la muestra, se retira del calor y se agrega cuidadosamente, gota a gota, HNO_3 - - - ($d = 1.49$) hasta oxidación completa, (se requieren de 3 a 5 ml. de ácido).

Se coloca el vaso en la parrilla y se calienta - hasta que el wolframio está completamente oxidado. - Se sigue calentando hasta que aparezca un precipitado claramente amarillo de óxido de wolframio. Para aceros con alta aleación de wolframio hay que reducir el volúmen a 15 ml., agregar 5 ml. de HClO_4 (70 - 72 %) - y calentar hasta que se formen sales, las que se llevan a solución con HCl ($d = 1.19$). Se agregan 3 ml. de HNO_3 y reduce nuevamente el volúmen hasta la formación de WO_3 .

Se agregan 10 ml. de solución clorhídrica de cinconina y se calienta hasta reducir el volúmen a 10 ml. aproximadamente. Retirar del calor y lavar las paredes del vaso con HCl 1:1 v/v.

Filtrar inmediatamente (en aceros que no contengan molibdeno dejar reposar 30 minutos antes de filtrar), en pulpa de papel usando succión, lavar el precipitado varias veces con HCl 1:1 y después con - - agua caliente.

Colocar el precipitado en un crisol de platino y

calcinar en una mufla a $750^{\circ} - 850^{\circ} \text{ C.}$

Para eliminar la sílice presente, se evapora, agregando unas gotas de ácido sulfúrico concentrado y 1 ml. de HF (48 %), evaporando en el mechero cuidadosamente hasta que dejen de desprenderse los vapores de SO_3 . Se calcina nuevamente el residuo hasta peso constante, se enfría y se pesa (P_1).

El residuo resultante (WO_3) se disuelve en el mismo crisol con 20 ml. de solución de hidróxido de sodio al 10 % calentando cuidadosamente. Una vez disuelto el WO_3 se filtra en pulpa de papel usando succión y se lava con agua suficiente para eliminar el hidróxido de sodio.

Se coloca la pulpa de papel nuevamente en el crisol original, se calcina hasta peso constante, se enfría y se pesa (P_2).

Cálculos:

$$\text{Factor Gravimétrico: } F = \frac{W}{\text{WO}_3} = 0.7930$$

$$\text{Ecuación: } \% W = \frac{\text{g. de } \text{WO}_3 \times F \times 100}{\text{Peso de muestra}}$$

$$\% W = \frac{(P_1 - P_2) \times 0.7930 \times 100}{\text{Peso de muestra}}$$

RESULTADOS EXPERIMENTALES

METODO GRAVIMETRICO

ACERO AISI 01

| Muestra Nº | Peso de muestra en gramos | Peso de WO_3 en gramos | % W |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|------|
| 1 | 5.0000 | 0.0335 | 0.53 |
| 2 | 4.9965 | 0.0322 | 0.51 |
| 3 | 5.0000 | 0.0335 | 0.53 |
| 4 | 5.0025 | 0.0350 | 0.55 |
| 5 | 5.0010 | 0.0335 | 0.53 |

PROMEDIO % W = 0.53

ACERO AISI H12

| Muestra Nº | Peso de muestra en gramos | Peso de WO_3 en gramos | % W |
|---------------|------------------------------|-----------------------------|------|
| 1 | 1.0000 | 0.0190 | 1.51 |
| 2 | 1.0001 | 0.0189 | 1.50 |
| 3 | 1.0013 | 0.0190 | 1.50 |
| 4 | 1.0005 | 0.0187 | 1.48 |
| 5 | 1.0014 | 0.0192 | 1.52 |

PROMEDIO % W = 1.50

ACERO AISI W7

| Muestra Nº | Peso de muestra en gramos | Peso de WO_3 en gramos ³ | % W |
|---------------|------------------------------|--|------|
| 1 | 1.0000 | 0.0205 | 1.62 |
| 2 | 1.0000 | 0.0218 | 1.73 |
| 3 | 1.0000 | 0.0214 | 1.69 |
| 4 | 1.0000 | 0.0210 | 1.67 |
| 5 | 1.0000 | 0.0220 | 1.74 |

PROMEDIO % W = 1.69

ACERO AISI W2

| Muestra Nº | Peso de muestra en gramos | Peso de WO_3 en gramos ³ | % W |
|---------------|------------------------------|--|------|
| 1 | 1.0000 | 0.0798 | 6.33 |
| 2 | 1.0000 | 0.0796 | 6.31 |
| 3 | 1.0000 | 0.0800 | 6.34 |
| 4 | 1.0000 | 0.8010 | 6.35 |
| 5 | 1.0000 | 0.0799 | 6.32 |

PROMEDIO % W = 6.33

ACERO AISI T1

| Muestra Nº | Peso de muestra en gramos | Peso de WO_3 en gramos ³ | % W |
|---------------|------------------------------|--|-------|
| 1 | 0.5015 | 0.1167 | 18.45 |
| 2 | 0.5038 | 0.1172 | 18.44 |
| 3 | 0.5010 | 0.1165 | 18.44 |
| 4 | 0.5000 | 0.1162 | 18.43 |
| 5 | 0.4998 | 0.1163 | 18.45 |

PROMEDIO % W = 18.44

METODO FOTOCOLORIMETRICO

Fundamento:

El método colorimétrico que vamos a emplear, está basado en la medición de la intensidad de la coloración roja que presenta el complejo formado, por el W (VI), con la hidroquinona en medio sulfúrico.

Interferencias:

Pequeñas cantidades de agua reducen, marcadamente, la intensidad de la coloración. Este efecto se elimina usando solución concentrada de hidroquinona.

La máxima absorción es a 470. sin embargo, en los aceros, se trabaja a 570 - 580 para evitar la interferencia causada por materia orgánica, nitratos y otras sustancias que producen color amarillo en la hidroquinona.

De los elementos integrantes del acero, los que presentan mayor interferencia son: el Mo (VI) que da la misma coloración que el wolframio, y el Fe (III). Estas interferencias se eliminan por reducción con cloruro estannoso. Para prevenir la reducción del W (VI) se adiciona ácido fosfórico.

En estas condiciones el Co, Fe, Cr, Si, V, P y S no causan interferencias.

NOTA.- El molibdeno no causa interferencia siempre y cuando se encuentre en baja concentración, como observaremos en las determinaciones prácticas.

Reactivos:

Mezcla disolvente.- 40 % v/v de H_3PO_4 ; 12 % v/v de H_2SO_4 en solución acuosa.

HNO_3 d = 1.49

H_2SO_4 1:3 v/v

Solución de hidroquinona al 5 % en ácido sulfúrico concentrado (debe emplearse preparada recientemente).

Solución de cloruro estañoso.- 350 g. de $SnCl_2$ se disuelven en 400 ml. de HCl (1:1), se agregan 200 g. de ácido tartárico y se lleva al aforo de 1 l. con agua.

Procedimiento:

Coloque aproximadamente 0.500 g. de muestra en rebaba ó finamente pulverizada, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml. y agregue 25 ml. de mezcla disolvente. Una vez disuelta la muestra, oxide con la menor cantidad de ácido nítrico. Caliente hasta que se desprendan humos densos. Retire del calor y enfríe rápidamente; lave las paredes del matraz con H_2SO_4 1:3 v/v y enfríe.

Una vez frío adicione 10 ml. de solución de cloruro estañoso, lave las paredes del matraz con H_2SO_4 1:3 v/v y enfríe.

Vierta la muestra en un matraz volumétrico de 100 ml., y lleve al aforo con agua destilada. Tome una alícuota de 4 ml. y agréguela a 50 ml. de solución de hidroquinona contenida en un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Deje reposar hasta que la solución sea clara, libre de burbujas (aproximadamente 3 minutos). Transfiera la solución colorida a una celda se

ca del Espectrofotómetro.

El cero es ajustado con solución de hidroquinona.

Para hacer las determinaciones se eligió el Espectrofotómetro Metrohm Herisay, modelo E 1009.

Preparación de los tipos.- Se preparó una solución de 1000 p.p.m. a partir del estandar de acero 50 C. de la N.B.S., con el fin de introducir los elementos que comúnmente integran al acero.

Se hicieron las diluciones y los tipos, como se indica en la tabla siguiente:

| Mililitros de solución 1000 p.p.m. | Aforo 100 ml. sol. resultante p.p.m. | Alicuota | Lecturas E = 570 |
|------------------------------------|--------------------------------------|----------|------------------|
| 0 | 0 | 4 | 0 |
| 10 | 100 | 4 | 0.170 |
| 25 | 250 | 4 | 0.420 |
| 50 | 500 | 4 | 0.800 |
| 75 | 750 | 4 | 0.160 |
| 100 | 1000 | 4 | 1.500 |

ACERO AISI 01

En esta serie de muestras, debido a la baja concentración de W, se llevó al aforo de 100 ml. y se tomó una alícuota de 10 ml.

Cálculos:

$$g \text{ W} = \frac{\text{Conc.} \times 100 \text{ ml.}}{10 \text{ ml.} \times 10^5}$$

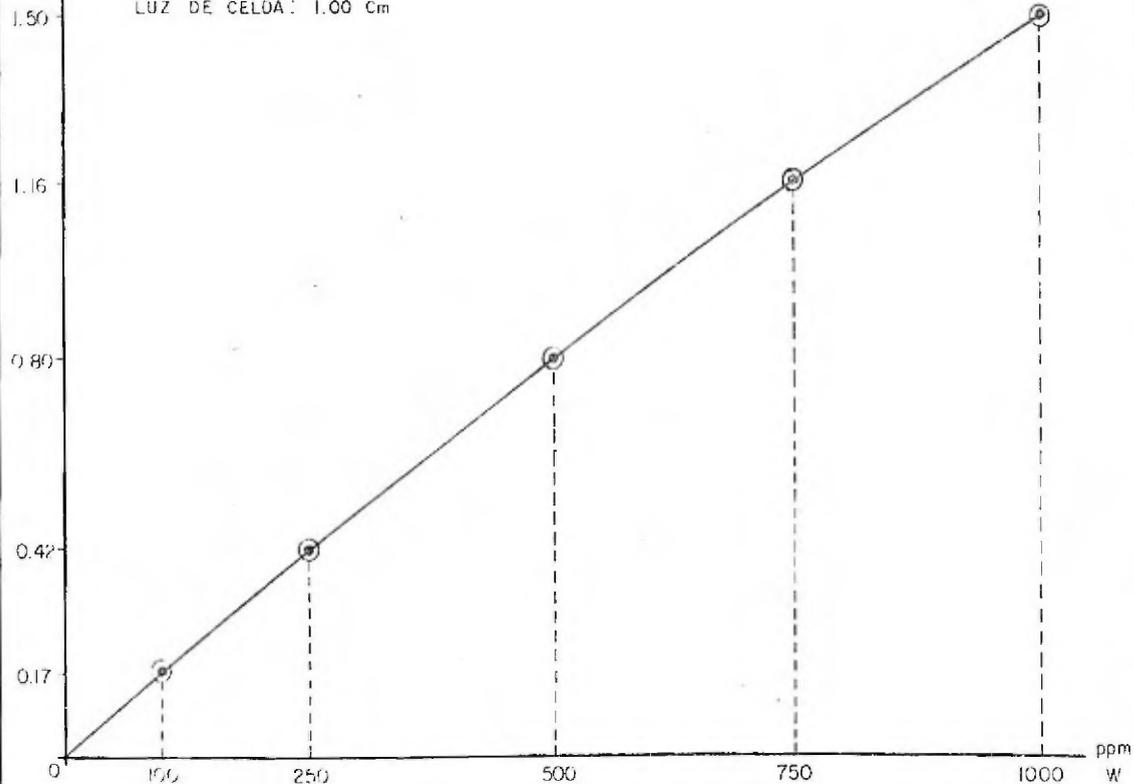
$$\% \text{ W} = \frac{g \text{ de W} \times 100}{\text{Peso de muestra}}$$

As

INSTRUMENTO : ESPECTROFOTOMETRO METROHM HERISAY MOD. E-1009

λ : 570 nm

LUZ DE CELDA : 1.00 Cm



ACERO AISI 01

| Muestra | Lectura | Concentración p.p.m. de W | Peso de - muestra g | % W |
|---------|---------|------------------------------|------------------------|------|
| 1 | 0.42 | 254 | 0.5000 | 0.51 |
| 2 | 0.44 | 264 | 0.4990 | 0.53 |
| 3 | 0.45 | 270 | 0.4995 | 0.54 |
| 4 | 0.45 | 270 | 0.5000 | 0.54 |
| 5 | 0.45 | 270 | 0.5000 | 0.54 |

PROMEDIO % W = 0.53

En las siguientes series de muestras se llevó al aforo de 100 ml. y se tomó una alicuota de 4 ml.

Cálculos:

$$g \ W = \frac{\text{Conc.} \times 100}{10^6}$$

$$\% \ W = \frac{g \ W \times 100}{\text{Peso de muestra}}$$

ACERO AISI H12

| Muestra | Lectura | Concentración p.p.m. de W | Peso de - muestra g | % W |
|---------|---------|------------------------------|------------------------|------|
| 1 | 0.13 | 76 | 0.5000 | 1.52 |
| 2 | 0.12 | 66 | 0.5000 | 1.36 |
| 3 | 0.13 | 76 | 0.5000 | 1.52 |
| 4 | 0.13 | 76 | 0.5000 | 1.52 |
| 5 | 0.136 | 80 | 0.5000 | 1.60 |

PROMEDIO⁺ % W = 1.52

ACERO AISI M7

| Muestra | Lectura | Concentración p.p.m. de W | Peso de - muestra g | % W |
|---------|---------|------------------------------|------------------------|------|
| 1 | 0.18 | 102 | 0.5000 | 2.04 |
| 2 | 0.17 | 100 | 0.5000 | 2.00 |
| 3 | 0.17 | 100 | 0.5000 | 2.00 |
| 4 | 0.18 | 102 | 0.4995 | 2.05 |
| 5 | 0.18 | 102 | 0.4990 | 2.05 |

PROMEDIO % W = 2.02

ACERO AISI M2

| Muestra | Lectura | Concentración p.p.m. de W | Peso de - muestra g | % W |
|---------|---------|------------------------------|------------------------|------|
| 1 | 0.6 | 368 | 0.5000 | 7.36 |
| 2 | 0.56 | 340 | 0.5000 | 6.80 |
| 3 | 0.6 | 368 | 0.5000 | 7.36 |
| 4 | 0.54 | 328 | 0.5000 | 6.56 |
| 5 | 0.54 | 328 | 0.5000 | 6.56 |

PROMEDIO⁺ % W = 6.57

ACERO AISI T1

| Muestra | Lectura | Concentración p.p.m. de W | Peso de - muestra g | % W |
|---------|---------|------------------------------|------------------------|-------|
| 1 | 1.39 | 917 | 0.4980 | 18.41 |
| 2 | 1.40 | 924 | 0.5005 | 18.46 |
| 3 | 1.40 | 924 | 0.5000 | 18.48 |
| 4 | 1.395 | 922 | 0.5000 | 18.44 |
| 5 | 1.40 | 924 | 0.5001 | 18.47 |

PROMEDIO % W = 18.44

+ Promedio de 3 lecturas.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA

La espectroscopía de absorción atómica la podemos definir, como un método analítico de tipo elemental para determinar la concentración de un elemento en una muestra, mediante la medida de la absorción de la radiación de longitud de onda específica y característica del elemento producida exteriormente, - realizada por el vapor atómico procedente de la muestra.

El principio básico de la absorción atómica puede describirse como el opuesto al de los métodos de emisión.

El elemento que nos interesa determinar en la muestra, no es excitado, sino disociado de sus compuestos químicos a un estado atómico. Estado en el cual, el elemento es capaz de absorber la radiación de longitud de onda de líneas resonantes provenientes de elementos iguales a él.

La radiación requerida, es emitida por una lámpara de cátodo hueco generalmente y la disociación del elemento que nos interesa, de sus compuestos químicos, se lleva a cabo por calentamiento de la muestra en una flama.

El proceso de absorción atómica podemos indicarlo en la figura 1.

En a tenemos el espectro de emisión de la lámpara, del que solamente se consideran las líneas de re

sonancia.

En b se muestra la cantidad "X" absorbida por la muestra y que corresponde a la concentración del elemento a determinar.

En c después de pasar la radiación por la flama, la línea de resonancia está reducida en "X", mientras las otras líneas permanecen constantes.

La radiación pasa por un filtro ó monocromador d que separa, la línea que nos interesa, la que es registrada por el fotodetector e.

Sistemas de absorción atómica

El sistema más sencillo se muestra en la figura 2.

En este sistema la luz emitida por la lámpara pa sa a través de la flama; después la línea de resonancia es aislada por un filtro ó monocromador detectada y registrada por el fotodetector y circuito electrónico.

Este sistema es llamado: "Sistema de un solo haz c.d." porque la luz que emite la lámpara y que pasa por la flama no es interrumpida, produciendo corriente directa (c.d.) en el detector. El sistema presenta problemas en la práctica debido a la radiación proveniente de la flama ó radiación de fondo.

Posteriormente se empleo el sistema de un solo haz c. a. (figura 3).

En este sistema la luz emitida por la lámpara es interrumpida por unas aspas, lo que origina que la luz pase por la flama alternativamente, produciendo corriente pulsátil en el detector.

El sistema está diseñado para amplificar solamente la corriente pulsátil, anulando la radiación propia de la flama.

El mismo efecto que produce el interruptor de gas puede obtenerse, empleando una lámpara que trabaje con un interruptor de corriente eléctrica.

Sistema de doble haz corriente alterna

Actualmente se emplean instrumentos de absorción atómica con sistema de doble haz c. a. (figura 4).

En este sistema, la luz al chocar con las aspas del interruptor, es reflejada a un espejo, de tal manera, que la luz pasa a través de la flama (rayo de la muestra) y fuera de ella (rayo de referencia) alternativamente.

Los rayos de la muestra y de referencia, son re-combinados por un espejo de plata, pasando juntos por el resto del sistema.

El circuito electrónico está diseñado para medir la razón de los dos rayos.

El registro es la fracción resultante del rayo de la muestra (numerador) entre el rayo de referencia (denominador). Los cambios en la emisión de la lámpara, en el detector de sensibilidad y en la ganancia electrónica van colocados en el numerador y denominador anulándose.

Una vez vistos los sistemas de absorción atómica, analizaremos sus componentes básicos.

I - QUEMADOR

El sistema del quemador es el punto más importan-

te en la instrumentación de absorción atómica. Así te nemos que un buen quemador debe reunir varias características. Debe ser:

1. Estable.- La absorción para una concentración dada, debe ser constante día con día.
2. Sensible.- Debe ser alta la absorción para una concentración dada.
3. Silencioso.- El quemador debe ser silencioso e instrumentalmente quieto para no provocar oscilaciones en la detección.
4. Hábil para quemar soluciones concentradas.- En mues tras reales, la detección límite es frecuentemente ajustada por la concentración de las soluciones que pueden ser toleradas.
5. Libre de memoria.- El contenido de una muestra no debe tener efecto sobre la siguiente.
6. Libre de fondo.- En soluciones libres del elemento que nos interesa, la absorción debe ser muy pequeña ó nula.
7. Linearidad.- Las curvas de trabajo concentración absorbencia, deben ser rectas en los rangos mas amplios posibles.
8. Versatilidad.- Deben determinarse con el mismo quemador, diversas muestras y elementos.
9. Rapidez en la respuesta.- La absorción debe establecerse rápidamente después de la introducción de la muestra.
10. Emisión mínima.

Dos tipos de quemadores pueden emplearse en la espectroscopía de absorción atómica: de consumo total y de premesclado.

En el quemador de consumo total, el combustible,

oxidante y muestra, pasan a través de cámaras separadas hasta la abertura de donde emerge la flama.

Este tipo de quemador dá una flama turbulenta y de pequeña sección transversal, lo que lo hace deficiente para determinaciones por absorción atómica.

El quemador mas adecuado es el de premezclado ó antecámara, que veremos con detalle.

Quemador de Premezclado.- Recibe este nombre debido a que la muestra, el combustible y el oxidante, son mezclados previamente en una cámara antes de entrar a la flama. (Figura 5).

En este tipo de quemador, la muestra es aspirada a través del tubo capilar al atomizador por la corriente de aire. La mezcla aire-muestra, emerge del atomizador como un fino rocío de gotitas que son mezcladas con el combustible, generalmente acetileno. La mezcla es revuelta vigorosamente por la corriente de las aspas y posteriormente forzada a salir por el mechero.

La mezcla de gases mas comunmente usada en absorción atómica, es aire-acetileno; sin embargo, la temperatura obtenida con esta combinación, no es suficiente para disociar de sus compuestos a numerosos elementos, como son: aluminio, boro, silicio, entre otros. Además se presentan problemas con los elementos que forman óxidos estables. (Elementos refractarios).

Quando se requieren temperaturas mayores en la flama ó cuando se presentan interferencias entre los elementos presentes en la muestra, se emplea la mezcla óxido nitroso acetileno.

La temperatura alcanzada por esta flama, se había calculado de 3228° K. WILLIS, empleando la técnica de línea reversible, encontró que esta temperatura calculada de la flama, sólo se presenta en la primera zona de reacción; correspondiente a la formación estequiométrica de monóxido de carbono.

La temperatura de la región rica en combustible, normalmente usada en espectroscopía de absorción atómica, es de 350° mas baja que en la primera zona de reacción, ó sea de 2880° K.

II - FUENTE

Las fuentes que se emplean en la instrumentación de absorción atómica, son generalmente lámparas de cátodo hueco.

Una lámpara de cátodo hueco consta de un tubo -- que contiene un ánodo y un cátodo hueco, generalmente cilíndrico. El cátodo hueco está hecho del elemento que nos interesa. El tubo contiene un gas raro (neón ó argón) a baja presión. La cubierta de la lámpara es de cuarzo ó vidrio y el ánodo es metálico, hecho comunmente de tungsteno ó níquel.

Cuando la lámpara es conectada y fluye la corriente, el gas raro es ionizado; los iones bombardean el cátodo que expede los átomos del metal. El vapor atómico expedido del metal es excitado por las colisiones con los átomos del gas raro, emitiendo su espectro característico.

Una lámpara de este tipo, la tenemos en la figura 6.

Las lámparas de cátodo hueco pueden clasificarse de acuerdo a sus diferentes características.

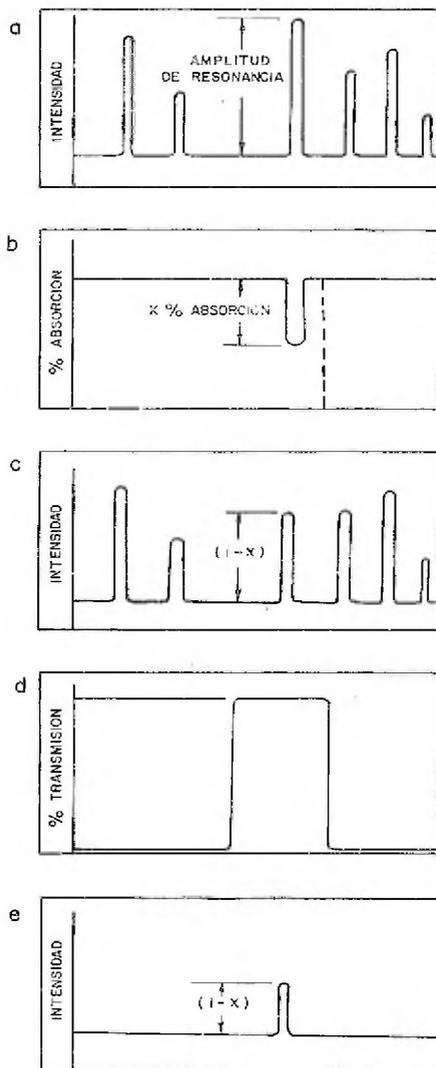


FIG. - 1

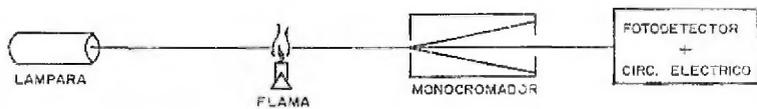


FIG. 2

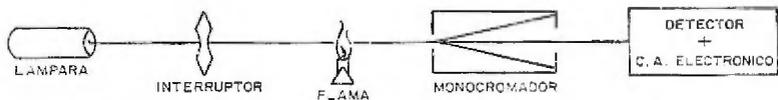


FIG. 3

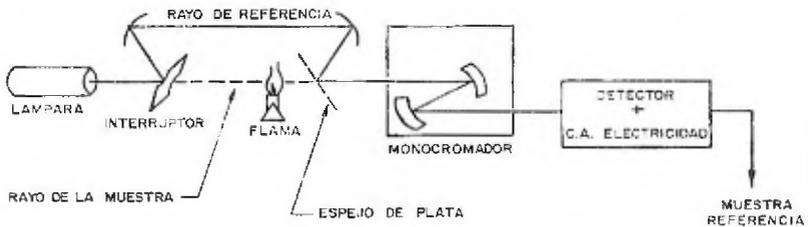


FIG. 4

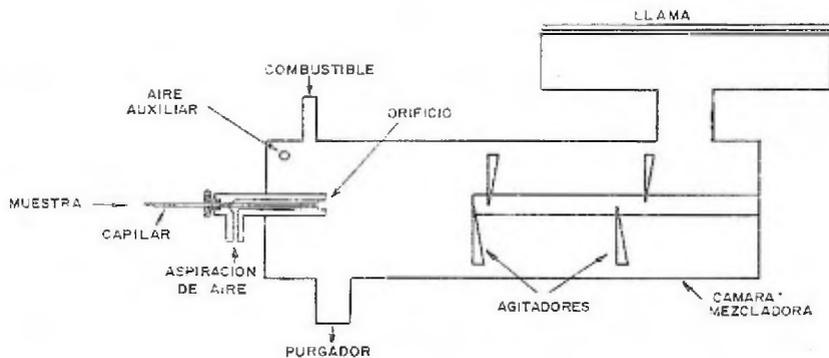


FIG. 5

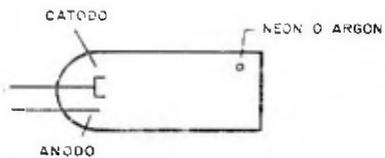


FIG. 6

Una de las mas importantes clasificaciones es de acuerdo al número de elementos que se pueden determinar.

Basándonos en ésto, tenemos lámparas de cátodo hueco para un elemento y lámparas de cátodo hueco para varios elementos. Esta clasificación depende de que el cátodo esté hecho de un elemento, ó de dos ó mas elementos.

Procedimiento:

Se pesa la muestra de acero finamente pulverizado ó en rebaba y se transfiere a un matraz Erlenmeyer de 250 ml. Se disuelve con 25 ml. de H_2SO_4 1:10 v/v y 1 ml. de H_3PO_4 concentrado.

Una vez disuelta la muestra, se agrega HNO_3 $d = 1.19$ gota a gota, hasta la oxidación completa de carburos. Se calienta nuevamente hasta desprenderse de humos densos blancos. Se enfría y transfiere, el contenido, a un matraz aforado de 100 ml., lavando cuidadosamente el matraz Erlenmeyer con 50 - 50 ml. de H_2SO_4 1:3 v/v. Se lleva al aforo con agua destilada.

La muestra así preparada, se determina por espectroscopía de absorción atómica.

Para las determinaciones, se empleó un instrumento de doble haz, Perkin Elmer, modelo 303.

La solución patrón se preparó con una concentración de 2500 p.p.m. de W a partir del estándar 50 C de la N.B.S., con un contenido de wolframio de 18.44 %.

Los tipos requeridos para la gráfica, se prepararon de acuerdo a la siguiente tabla.

| Concentración de W en p.p.m. | ml. Requeridos de sol. 2500 p.p.m. W | Aforo ml. |
|------------------------------|--------------------------------------|-----------|
| 100 | 4 | 100 |
| 250 | 10 | 100 |
| 500 | 20 | 100 |
| 750 | 30 | 100 |

Las condiciones empleadas son:

Lámpara de cátodo hueco de W

Intensidad: 50 mA.

Zona espectral: u. v.

Rendija: posición 3 = 0.3 mm, 2 Å

Se probaron varios grados de atomización de la muestra; primeramente se obtuvo una absorción máxima para el tipo mas concentrado (750 p.p.m. de W) de -- 28.65 % y de los demás tipos la que se muestra en la siguiente tabla:

| Tipos conc. W p.p.m. | % Absorción | Absorbencia |
|----------------------|-------------|-------------|
| 100 | 4.8 | 0.0214 |
| 250 | 11.1 | 0.0511 |
| 500 | 20.8 | 0.1013 |
| 750 | 28.65 | 0.1466 |

Sin embargo se presenta el problema de que en la ranura del quemador se deposita un residuo blanco de óxido de vanadio formado por el vanadio presente en --

Las muestras. Por tal motivo, se buscó una atomiza--
 ción menor; obteniéndose para el tipo de 750 p.p.m.-
 una absorción de 24.6 % y que a pesar de ser menor,
 nos permite hacer un número mayor de determinaciones-
 antes de que obstruya el quemador.

Los resultados obtenidos para la elaboración de
 la gráfica, son los siguiente:

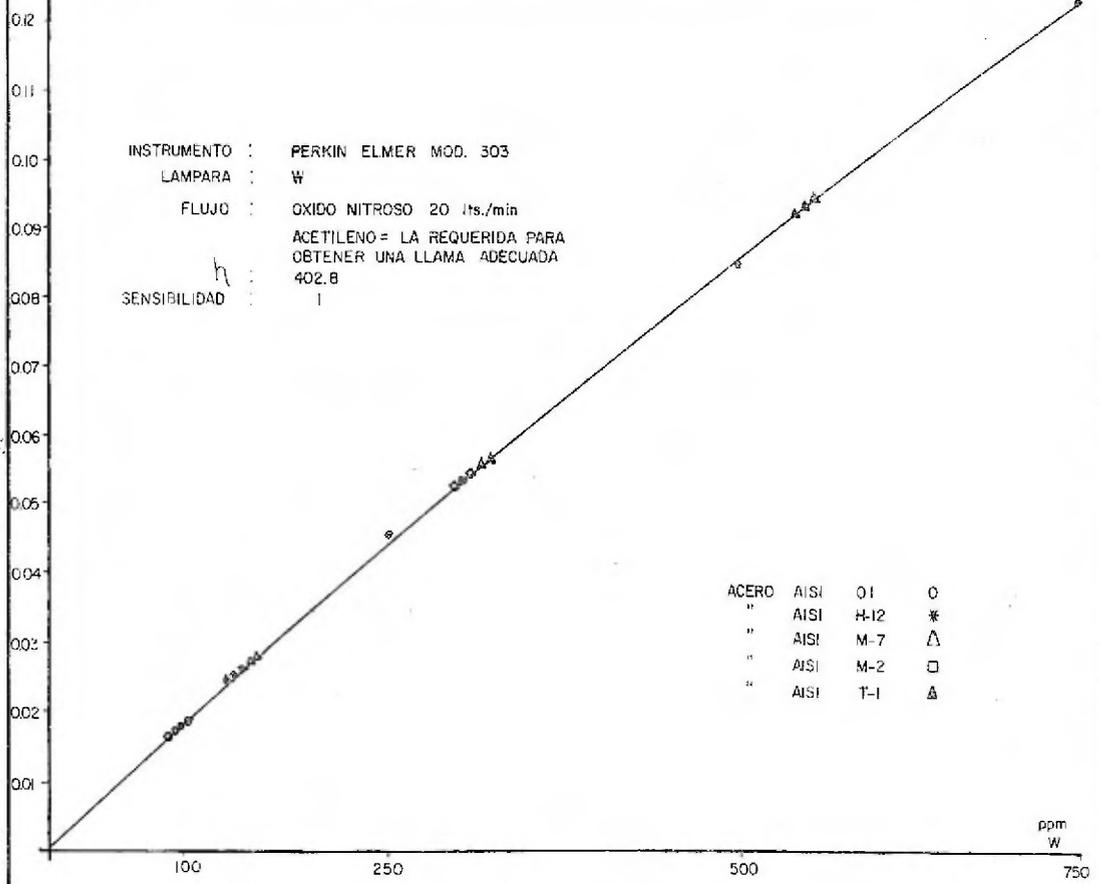
| Tipos conc. p.p.m.W | % Absorción ⁺ | Absorbencia |
|------------------------|--------------------------|-------------|
| 100 | 4.1 | 0.0182 |
| 250 | 10.1 | 0.0462 |
| 500 | 17.7 | 0.0846 |
| 750 | 24.6 | 0.1226 |

⁺ NOTA.- Los resultados informados son el promedio -
 aritmético de por lo menos 10 determinacio-
 nes para cada punto.

ABSORBENCIA

INSTRUMENTO : PERKIN ELMER MOD. 303
LAMPARA : W
FLUJO : OXIDO NITROSO 20 lts./min
ACETILENO = LA REQUERIDA PARA
OBTENER UNA LLAMA ADECUADA
402.8
SENSIBILIDAD : 1

| | | | |
|-------|------|------|---|
| ACERO | AISI | O1 | ○ |
| " | AISI | H-12 | * |
| " | AISI | M-7 | △ |
| " | AISI | M-2 | □ |
| " | AISI | T-1 | △ |



RESULTADOS EXPERIMENTALES

ACERO AISI 01

| Muestra Nº | Peso en g. | % A | Absorbencia | Conc. p.p.m. W | % W en peso |
|---------------|---------------|-----|-------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | 2 | 3.9 | 0.0173 | 90 | 0.45 |
| 2 | 2 | 4.0 | 0.0177 | 96 | 0.48 |
| 3 | 2 | 4.1 | 0.0182 | 100 | 0.50 |
| 4 | 2 | 4.2 | 0.0186 | 103 | 0.53 |
| 5 | 2 | 4.0 | 0.0177 | 96 | 0.48 |
| PROMEDIO | | | | | % W = 0.49 |
| | | | | | % W = 0.53 (r.p.o.m.) |

ACERO AISI H12

| Muestra Nº | Peso en g. | % A | Absorbencia | Conc. p.p.m. W | % W en peso |
|-----------------------|---------------|------|-------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | 1 | 5.5 | 0.0246 | 135 | 1.35 |
| 2 | 1 | 5.7 | 0.0255 | 141 | 1.41 |
| 3 | 1 | 5.8 | 0.0259 | 144 | 1.44 |
| 4 | 2 | 11.8 | 0.0545 | 303 | 1.51 |
| 5 | 2 | 11.8 | 0.0545 | 303 | 1.51 |
| PROMEDIO ⁺ | | | | | % W = 1.47 |
| | | | | | % W = 1.49 (r.p.o.m.) |

⁺ Promedio aritmético de 4 determinaciones.

ACERO AISI M7

| Muestra N° | Peso en g. | % A | Absorbencia | Conc. p.p.m. W | % W en peso |
|---------------|---------------|----------|-------------|-------------------|----------------|
| 1 | 1 | 6.3 | 0.0283 | 153 | 1.53 |
| 2 | 1 | 6.2 | 0.0278 | 150 | 1.50 |
| 3 | 2 | 12.1 | 0.0560 | 318 | 1.59 |
| 4 | 2 | 12.3 | 0.0570 | 326 | 1.63 |
| 5 | 2 | 12.2 | 0.0565 | 323 | 1.61 |
| | | PROMEDIO | % W = | 1.57 | |
| | | | % W = | 1.68 (r.p.o.m.) | |

ACERO AISI M2⁺

| Muestra N° | Peso en g. | % A | Absorbencia | Conc. p.p.m. W | % W en peso |
|---------------|---------------|----------|-------------|-------------------|----------------|
| 1 | 0.5 | 11.8 | 0.0545 | 310 | 6.20 |
| 2 | 0.5 | 11.6 | 0.0535 | 303 | 6.06 |
| 3 | 0.5 | 11.6 | 0.0535 | 303 | 6.06 |
| 4 | 0.5 | 11.7 | 0.0540 | 305 | 6.10 |
| 5 | 0.5 | 11.8 | 0.0545 | 310 | 6.20 |
| | | PROMEDIO | % W = | 6.12 | |
| | | | % W = | 6.36 (r.p.o.m.) | |

+ Aceros que tienen mayor contenido de vanadio.

ACERO AISI T1

| Muestra Nº | Peso en g. | % A | Absorbencia | Conc. p.p.m. W | % W en peso |
|---------------|---------------|----------|-------------|-------------------|----------------|
| 1 | 0.3 | 19.5 | 0.0942 | 558 | 18.60 |
| 2 | 0.3 | 19.3 | 0.0931 | 549 | 18.30 |
| 3 | 0.3 | 19.5 | 0.0942 | 558 | 18.60 |
| 4 | 0.3 | 19.4 | 0.0937 | 552 | 18.40 |
| 5 | 0.3 | 19.4 | 0.0937 | 552 | 18.40 |
| | | PROMEDIO | % W = | 18.46 | |
| | | | % W = | 18.44 (r.p.o.m.) | |

(r.p.o.m.) - Reportado por otros métodos.

D I S C U S I O N

Los resultados obtenidos en las series de análisis de wolframio realizados por los diferentes métodos, objeto del presente trabajo; los podemos resumir en la siguiente tabla:

| ACERO AISI TIPO | % W REPORTADO | M E T O D O | | E M P L E A D O | | A B S O R C I O N A T O M I C A | |
|--------------------|------------------|---------------------|---------|--------------------------|---------|---------------------------------|---------|
| | | GRAVIMETRICO % W | % Error | FOTOCOLORIMETRICO % W | % Error | % W | % Error |
| 01 | 0.53 | 0.53 | 0.0 | 0.53 | 0.0 | 0.49 | -7.5 |
| H 12 | 1.49 | 1.50 | 0.7 | 1.52 | 2.0 | 1.47 | -1.3 |
| M-7 | 1.68 | 1.69 | 0.6 | 2.02 | 20.2 | 1.55 | -7.7 |
| M-2 | 6.36 | 6.33 | -0.6 | 6.57 | 3.3 | 6.12 | -3.7 |
| *T-1 | 18.44 | 18.44 | 0.0 | 18.44 | 0.0 | 18.46 | 0.1 |

* Muestra estandar de acero de la N.B.S. N° 50 C

NOTA.- Los % W son en peso

El % Error es con respecto al contenido de W reportado.

METODO GRAVIMETRICO

Como podemos observar, el error en este método es muy pequeño, lo que indica su exactitud. Los errores se presentan, en aceros que contienen molibdeno, debido a que éste precipita al igual que el wolframio con la cinchonina. En el análisis de los aceros por este método se trata de evitar esta interferencia, -- filtrando inmediatamente después de agregar la solución de cinchonina. Sin embargo, el resultado obtenido puede ser mas bajo ó mas alto que el contenido real de wolframio, debido a que no precipite todo ó se precipite junto con él parte del molibdeno presente.

Esta es la razón por la que en las tres muestras de acero que contienen molibdeno (H12, M7, M2), se obtengan errores de tipo negativo y positivo.

El tiempo empleado para una determinación por este método, es de tres horas y se requiere de mucha práctica para realizarlo en este tiempo, razón por la cual lo hace inadecuado para análisis preliminar -- (cuando el acero está en fusión y hay que ajustar la aleación).

Costo.- Cálculo de 100 determinaciones:

| | | |
|--------------------------|----|-------------|
| Reactivos químicos . . . | \$ | 198.00 |
| Mano de obra | | 4,443.00 |
| T o t a l : - .. | | \$ 4,641.00 |

METODO FOTOCOLORIMETRICO

Los valores obtenidos nos muestran que el error por este método es mayor que por el método gravimétrico. Específicamente en aceros que contienen molibdeno, siendo mayor, el error, conforme aumenta la concentración del mismo. Así tenemos que para el acero AISI M7, en el que el contenido de molibdeno es de 8 %, el error es tan grande que hace el método inadecuado.

En trabajo de rutina, para análisis de control, esta dificultad se salva utilizando un estandar con un contenido de W y Mo similar al de la muestra. El % W se calcula con factor:

$$\begin{aligned} \% W &= \text{Lectura} \times F \\ F &= \frac{\% W \text{ del estandar}}{\text{Lectura obtenida}} \end{aligned}$$

A pesar de que el error es mayor que por el método gravimétrico, este método fotocolorimétrico es el que se utiliza normalmente para análisis preliminar, debido a que se hace en un tiempo menor.

Tiempo: 1 hora 30 minutos.

Costo.- Cálculo de 100 determinaciones:

| | | |
|--------------------------|----|----------|
| Reactivos químicos . . . | \$ | 527.60 |
| Mano de obra | | 2,221.00 |

| | | |
|------------------|----|----------|
| | | <hr/> |
| T o t a l : - °° | \$ | 2,748.60 |
| | | <hr/> |

METODO ESPECTROSCOPICO DE ABSORCION ATOMICA

Por los resultados encontrados podemos decir, - que es el método que mayor error presentó.

Hay que observar que este error en su mayoría - es negativo, y ésto es debido a la presencia del vanadio, ya que su óxido se deposita en la salida del quemador obstruyéndolo. Así tenemos, que para los - aceros con mayor contenido de vanadio (M7, M2), se - presentan los mayores errores.

Posteriormente se estudiará la manera de eliminar el V presente en las muestras de acero, para obtener una mayor exactitud en la determinación de wolfranio por este método.

A pesar de que el error en este método es mayor que por el gravimétrico y el fotocolorimétrico, es - aceptable prácticamente, ya que en los aceros se trabaja con ámbitos muy amplios en la concentración de wolfranio a saber:

| ACERO AISI TIPO: | % W REQUERIDO |
|---------------------|---------------|
| 01 | 0.40 - 0.60 |
| H 12 | 1.40 - 1.75 |
| M 7 | 1.50 - 2.00 |
| M 2 | 6.00 - 6.75 |
| T 1 | 17.50 - 18.50 |

Además, el ámbito de comercio para el análisis - de este elemento, es amplio. Se permite una diferen

cia en el análisis de $\pm 0.06 \%$ total; así tenemos que los resultados de W obtenidos en los aceros AISI O1, H12 y T-1, caen dentro del ámbito admitido, quedando fuera de él solamente las muestras de los aceros AISI M-7 y M-2, que son los aceros que tienen el mayor contenido de vanadio.

Tiempo: 50 minutos.

Costo.- Cálculo de 100 determinaciones:

| | |
|------------------------------|-------------|
| Reactivos químicos | 21.35 |
| Mano de obra | 1,234.00 |
| | <hr/> |
| T o t a l : - . . | \$ 1,255.35 |
| | <hr/> <hr/> |

C O N C L U S I O N

Por lo señalado anteriormente podemos decir, -- que el análisis de wolframio en los aceros, por el -- método espectroscópico de absorción atómica, tiene -- la exactitud requerida comercialmente, lo que unido -- a su rapidez y bajo costo, en comparación con los mé -- todos gravimétrico y fotolorimétrico, lo hace el -- mas adecuado.

El problema que presenta el método de A. A. de -- bido a la presencia de vanadio, se puede eliminar -- por medio de una separación, la cual puede ser del -- tipo de extracción líquido - líquido con diferentes -- solventes, aumentando la exactitud del método.

Si se quiere comparar el método de A. A. con -- respecto a otros métodos clásicos de análisis del ti -- po físico, como es la espectroscopía de emisión; el -- renglón mas importante, es el costo del equipo y el -- límite en el ámbito de la concentración de W que pue -- de determinarse con precisión; ya que este método -- es muy exacto hasta contenidos de W de 1.00 % mien -- tras que para A. A. como hemos comprobado tiene un -- ámbito mucho mas amplio.

Con respecto a Difracción de Rayos X, es el cos -- to del equipo la parte mas importante. Además pode -- mos señalar que la determinación de W por rayos X -- tiene su mayor exactitud en altas concentraciones, -- mientras que en A. A. como dijimos anteriormente, es -- ta limitación no existe.

El mantenimiento de la instrumentación de A. A.

es mas sencillo con respecto a espectrómetros y rayos X.

Sintetizando, podemos decir que prácticamente por Espectroscopía de Absorción Atómica, podemos determinar el contenido de wolframio en todos los tipos de acero, de una manera económica y rápida, con la exactitud requerida comercialmente.

B I B L I O G R A F I A

- 1.- C.E. Bricker and G.R. Waterbury
Colorimetric Determination of Micrograms Amounts
of Tungsten in Uranium-tantalum-tungsten Alloys
Anal. Chem. 29 1093-5 (1957)
- 2.- C.L. Johnson
Rapid Methods for the Chemical Analysis
of Special Steels
John Wiley and Sons. New York, 1932
- 3.- C.G. Johnson and W.R. Weeks
Metalurgia
Reverté, S. A. Barcelona
1961
- 4.- G.E.F. Lundell, H.A. Bright and J.I. Hoffman
Applied Inorganic Analysis
John Wiley and Sons. New York, 1953
- 5.- G.E.F. Lundell, H.A. Bright and J.I. Hoffman
The Chemical Analysis of Iron and Steel
John Wiley and Sons. New York, 1931
- 6.- Metal Progress
Noviembre de 1970
Pag. 73 - 75
- 7.- J. Ramírez Luñoz
Atomic Absorption Spectroscopy and Analysis
by Atomic Absorption Flame
Elsevier. New York, 1968
- 8.- J.W. Robinson
Atomic Absorption Spectroscopy
Marcel Dekker Inc. New York, 1966
- 9.- E.B. Sandell
Colorimetric Determination of Traces of Metals
Interscience Publishers
New York, 1950

- 10.- W. Slavin
Atomic Absorption Spectroscopy
Interscience Publishers
New York, 1968
- 11.- W. Slavin, A. Venghiattis, D.C. Mauning
Absorption Newsletter 5 84-8
1966
- 12.- United Steel Companies
Standard Methods of Analysis of Iron, Steel,
and Ferro Alloys
Sheffield, England, 1933
- 13.- J.B. Willis, J.O. Rasmuson, R.N. Aniseley
and V.A. Fassel
The Temperature of the Nitrous Oxide-Acetylene
Flame
Espectrochimica Acta
1968, Vol. 23-B.