

DETERMINACION DE HIERRO, COBRE, ESTAÑO Y PLOMO POR ESPECTROGRAFIA DE EMISION

**Q. I. TOMAS BENSE
BACH. O. GIORDANO
FACULTAD DE QUIMICA
SECCION QUIMICA CUANTICA Y
ESPECTROQUIMICA**

1. — Introducción.

A través del presente trabajo se desarrolla un método espectrográfico para el análisis de aceites lubricantes usados. Dicho método incluye la determinación de los niveles de concentración de algunos de los metales presentes, incorporados fundamentalmente por el desgaste de distintas piezas del motor. A través de la detección de niveles anormales en la concentración de dichos metales, o de aumentos repentinos de aquélla pueden evidenciarse fallas en las piezas componentes de un motor.

La importancia de los análisis espectrográficos de aceites lubricantes usados, dentro de los programas de mantenimiento de equipos, se ha incrementado enormemente desde 1950 hasta la fecha, fundamentalmente por la necesidad de disponer de métodos de dosificación rápidos, razonablemente precisos y de gran sensibilidad, dadas las bajas concentraciones de los elementos a determinar. En este campo la espectrografía aventaja ampliamente a los métodos analíticos clásicos, que no sólo requieren un tiempo considerable sino que también suelen tener límites de detección incompatibles con las exigencias de este tipo de problemas. Las ventajas del método espectrográfico se ponen de relieve cuando se analiza un elevado número de muestras de aceites lubricantes, siendo necesario cubrir un amplio rango de composición y determinar simultáneamente varios elementos.

La presencia de diversos elementos, en su mayoría metálicos, en los aceites lubricantes obedece a varios orígenes. Así por ejemplo es corriente el agregado de aditivos para conferir a los aceites determinadas propiedades especiales. Tales aditivos son fundamentalmente compuestos de calcio, bario, zinc, fósforo, etc. Al determinar analíticamente estos elementos en el aceite no sólo se controlará el agotamiento del

aditivo, sino que se detectará un eventual cambio en el aceite empleado, si éste contiene distintos aditivos que el original. La detección de metales tales como el cromo y el boro, empleados comúnmente como inhibidores de oxidación en el agua de enfriamiento, indicará pérdidas del aceite refrigerante. La aparición de silicio, incorporado principalmente por el polvo del medio ambiente, está asociada a una mala filtración del aire. El hierro, cobre, estaño, plomo, níquel y aluminio son metales componentes del motor, y su presencia es señal de desgaste de las piezas móviles que incorporan estos elementos al aceite. En particular el cobre, estaño y plomo son elementos componentes de los cojinetes y su presencia usualmente revela la existencia de problemas en éstos. Cabe señalar que algunos fabricantes de motores introducen ex profeso ciertos elementos en determinadas piezas del motor, de modo que la presencia de dicho elemento (plata por ejemplo) en el aceite indicará dificultades en un área fácilmente determinable.

2. — Análisis espectrográfico de aceites lubricantes.

En la literatura especializada se encuentran numerosos ejemplos de la aplicación de métodos espectrográficos al análisis de aceites lubricantes. Citemos entre otros a Gassman y O'Neill(1), que determinan fósforo por dos técnicas diferentes: una de ellas sumergiendo los electrodos, previamente calentados al rojo blanco, en el aceite a analizar "quenched electrodes"), la otra utilizando electrodos de copa porosa. En pruebas de reproductibilidad en el rango de 100 a 500 ppm obtienen desviaciones promedio respecto a concentraciones conocidas de, respectivamente, 17.3 y 12.5 % para los dos métodos ensayados. Hansen et al.(2) desarrollan un método para la dosificación de hierro reduciendo primero la muestra de

aceite a cenizas en un electrodo de diseño especial. Gillette y Kemp(3) proponen un método cuantométrico utilizando un electrodo rotativo excitando directamente la muestra y abarcando la dosificación de doce elementos. Key y Hoggan(4) analizan espectrográficamente grasas lubricantes previamente diluidas con un solvente especial someténdolas a excitación directa mediante electrodo rotatorio; determinan aluminio, calcio, litio, sodio y bario, introducidos como aditivos bajo forma de jabones metálicos a niveles de concentración superiores a 1.000 ppm del elemento obteniendo desviaciones máximas que oscilan entre 4 y 19% según el elemento. Perkins et al.(5) discuten la influencia de diferentes factores experimentales en el análisis de aceites lubricantes empleando excitación directa. Meyers(6) determina zinc y fósforo en aceites lubricantes utilizando un electrodo rotatorio y reduciendo previamente a cenizas, sobre el mismo platrodo, la muestra a analizar: obtiene una precisión de $\pm 30\%$ al nivel de 95% de confianza. Carlson et al(7) proponen un método para determinar hierro, níquel, cromo, vanadio, calcio, sodio, silicio y aluminio en aceites lubricantes en un rango de concentraciones de 2 a 100 ppm. Su técnica implica el uso de cobalto y litio como standards internos y recurre a la simple impregnación del electrodo con el aceite a analizar. La precisión obtenida depende de la naturaleza de los elementos analizados: así por ejemplo, para elementos "livianos" como el aluminio, las concentraciones halladas se desvían de las verdaderas hasta por un factor de casi 3. Para los elementos "pesados" como el hierro se obtienen desviaciones máximas de 24%.

3. — Fundamentos del método propuesto.

En el presente trabajo se propone un método para determinar hierro, cobre, estaño y plomo en aceites

lubricantes por excitación directa en arco de corriente continua, previa mezcla de la muestra con un buffer espectroscópico de carbonato de litio-grafito al cual se incorporó óxido de indio como standard interno. Realizada la exposición y revelada la placa se procede a la medida densitométrica de la línea analítica del elemento investigado y del standard interno, obteniendo sus respectivas intensidades. Refiriéndose a curvas de calibración previamente preparadas, y que representan el logaritmo de la relación de intensidades de ambas líneas en función de la concentración del elemento analizado, puede obtenerse ésta para la muestra investigada.

La intensidad I de una línea espectral bajo condiciones de excitación dadas cumple en general la siguiente relación:

$$I = KC^n$$

$\log I = \log K + n \log C$ (1)
donde C es la concentración del elemento emisor, n su factor de emisividad, usualmente próximo a la unidad y K una constante.

Si se utiliza un elemento standard interno, y si llamamos I_A la intensidad de la línea analítica del elemento investigado e I_B la intensidad de la línea standard interno se cumplirá, llamando respectivamente

C_A y C_B las concentraciones del elemento analizado y del standard interno:

$$\log \frac{I_A}{I_B} = \log \frac{K_A}{K_B} + \frac{n}{B} \log \frac{C_A}{C_B} \quad (2)$$

o, puesto que la concentración C_B del standard interno es constante,

$$\log \frac{I_A}{I_B} = \text{Const.} + \frac{n}{A} \log C_A \quad (3)$$

Por lo tanto, bajo condiciones adecuadas, existirá una relación lineal entre los $(I / I_B) / C_A$.

Los valores de intensidad de las líneas espectrales se obtienen a partir de medidas densitométricas y recurriendo a la curva característica de las placas espectrográficas utilizadas.

Llamemos I_{A+FA} a la intensidad de la línea analítica superpuesta al correspondiente fondo espectral; la intensidad de éste, determinada en la región inmediata a la línea analítica será I_{FA} .

La línea standard interno denominaremos a las correspondientes cantidades I_B e I_{FB} . Si ahora hacemos

$$\log \frac{I_{A+FA}}{I_{FA}} = \log x \quad \text{y} \quad \log \frac{I_{B+FB}}{I_{FB}} = \log x' \quad (4)$$

y pasamos a calcular las cantidades $\log(x-1)$ y $\log(x'-1)$, podremos escribir:

$$\log(x-1) - \log(x'-1) = \log \frac{I_A}{I_B} + \log \frac{I_{FB}}{I_{FA}} \quad (5)$$

Si a esta cantidad se le resta algebraicamente $\log(I_{A+FA} / I_{FA})$, se obtiene

$\log(I_A / I_B)$, que es la variable que nos interesa graficar en función de C_A para obtener la curva de calibración.

4. — Parte experimental.

Al desarrollar este método se buscó simplificar al máximo la técnica experimental, sin recurrir a formas elaboradas de soportes de excitación, como electrodos rotatorios u otros de diseño especial. Además, la excitación se efectúa directamente sobre el aceite, sin necesidad de su previa reducción a cenizas: simplemente, para amortiguar los efectos de matriz, se diluye en la proporción 1:1 con un buffer espectroscópico consistente en una mezcla de CO_2Li_2 (4.5g) y polvo de grafito (5.0g) a la cual se adiciona 100 ppm de indio bajo forma de In_2O_3 .

cuyo fundamento discutiremos brevemente.

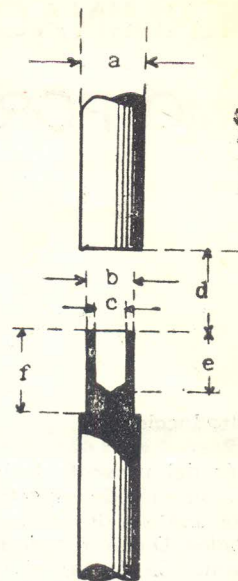


FIG. 2

Si preparamos una curva de calibración preliminar para un dado elemento, en la que graficamos la relación de intensidades de la línea analítica del elemento y de la línea del standard interno en función de la concentración de dicho elemento introducida artificialmente en las muestras de calibración, deberá obtenerse una curva que pase por el origen de coordenadas. Si no ocurre así, y obtenemos por ejemplo una curva del tipo de la A en la fig. 1, esto es índice de que existe alguna otra fuente que incorpora como impureza el elemento analizado; en nuestro caso podrán ser los electrodos, el buffer espectroscópico o el aceite base. Desplazando paralelamente a sí misma la curva experimental hasta hacerla pasar por el origen de coordenadas, tendremos una nueva curva B. El cálculo de la concentración C_A de impurezas se ilustra en la figura 1 y no exige mayores comentarios.

Vemos pues que la aplicación de este método en la preparación de escalas de calibración permite corregir simultáneamente las impurezas aportadas por el aceite base y los electrodos. Cuando se analizan muestra problema, en cambio, deben correrse paralelamente blancos con los electrodos y el buffer solamente, para así poder efectuar las correcciones pertinentes.

Nuestras escalas de calibración cubrieron el rango de 25 a 500 ppm para los diferentes elementos analizados. El llenado de los electrodos con las mezclas de calibración se efectuó en forma similar a la descrita en la sección 4.2.

4.2. — Preparación de las muestras y exposición.

El aceite lubricante a analizar, previamente homogeneizado, se mezcla en la relación 1:1 con el buffer espectroscópico que contiene el standard interno (In_2O_3). La pasta resultante se introduce, con ayuda de una microespátula, en el cráter del correspondiente electrodo, llenándolo a ras. De esta manera, si se utilizan electrodos de las dimensiones establecidas en 4.3, la carga resulta de aproximadamente 40mg.

Cada determinación analítica se efectúa por doble exposición, de acuerdo a las condiciones establecidas en 4.3, superponiendo en la placa los dos espectros de cada

muestra y utilizando para ambas exposiciones el mismo contraelectrodo.

4.3. — Equipo y parámetros espectrográficos utilizados.

- Espectrógrafo: Hilger Large Quartz Spectrograph.
- Fuente de excitación: Hilger BNF Spectrographic Source Unit.
- Densitómetro: Hilger, no registrador.
- Electrodos: National Spectroscopic Electrodes, tallados de acuerdo al diseño dado en la fig. 2.
- Condiciones de excitación: Arco de corriente continua, 12 amperios, tiempo de excitación 120 segundos.
- Condiciones de rendija: 0.02 mm de ancho, 3 mm de altura. Fren-

te a la rendija se colocó un filtro de dos etapas, de densidades ópticas 0 y 0.99 respectivamente. De los dos espectros obtenidos se utiliza el más adecuado a la medida fotométrica. En nuestro caso se utilizó siempre el escalón de $D=0.99$.

- Condiciones de enfoque: iluminación uniforme de la rendija utilizando la lente Hilger F 1025.
- Rango espectral: 2459—3500 Å.
- Placas espectrográficas y condiciones de revelado: se emplearon placas Kodak S. A. N° 1, revelador Kodak F 19 b y fijador Ilford IF 15. El revelado se efectuó en tanque con agitación constante, durante 3 minutos, a $20 \pm 0.5^\circ C$.

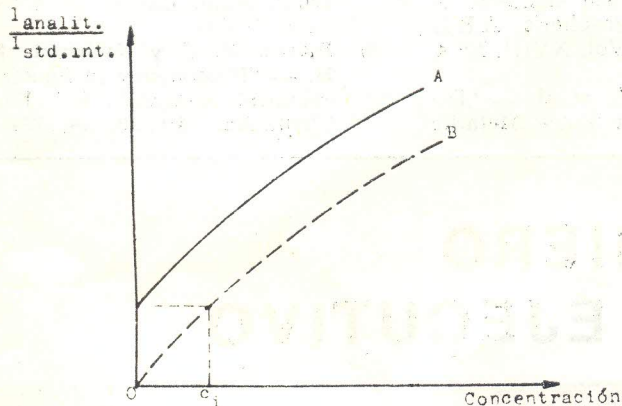


FIG. 1

—Líneas analíticas utilizadas:

Elemento	Longitud de onda en Å
Cobre	3273.96
Plomo	2833.06
Estaño	3175.02
Hierro	3021.07
Indio (Std. int.)	3256.06

5. — Resultados obtenidos.

En la Fig. 3 se representan las curvas de calibración obtenidas. En pruebas de reproductibilidad realizadas al nivel de concentración de 50 ppm de los elementos investigados, se halló que la desviación media de los valores obtenidos respecto al valor verdadero oscilaba entre ± 20 y $\pm 30\%$, lo cual permite considerar este método como de carácter sólo semicuantitativo. No obstante, como se verá en los ejemplos de

aplicación de la sección 6, esta precisión es suficiente para los fines perseguidos.

6. — Ejemplos de aplicación.

En la fig. 4 se representan gráficamente los resultados obtenidos en análisis espectrográficos periódicos de aceites lubricantes usados provenientes de motores diesel.

A través del estudio de estas gráficas, se puede apreciar cómo el método analítico propuesto permite seguir la variación en el tiempo del contenido en hierro, cobre, estaño y plomo de dichos aceites.

Todas las determinaciones se efectuaron, tal como se describe en la sección 4.2, a partir de dos muestras cuyos espectros se superpusieron. Aunque la precisión obtenida de este modo parece ser suficiente

para las aplicaciones prácticas de control de mantenimiento, es evidente que aumentando el número de repeticiones podrá aumentarse la confiabilidad de los resultados.

7. — Resumen.

Se describe un método espectrográfico para la determinación de Fe, Cu, Sn y Pb en aceites lubricantes usados. La técnica se basa en la excitación directa en arco de corriente continua de la muestra de aceite, previamente homogeneizado y mezclada con igual peso de un buffer espectroscópico de grafito y CO_2Li_2 que incluye 100 ppm de In como standard interno. Se presentan curvas de calibración para el rango comprendido entre 25 y 500 ppm de cada elemento. En pruebas de reproductibilidad al nivel de 50 ppm de los elementos in-

CURVAS DE CALIBRACION

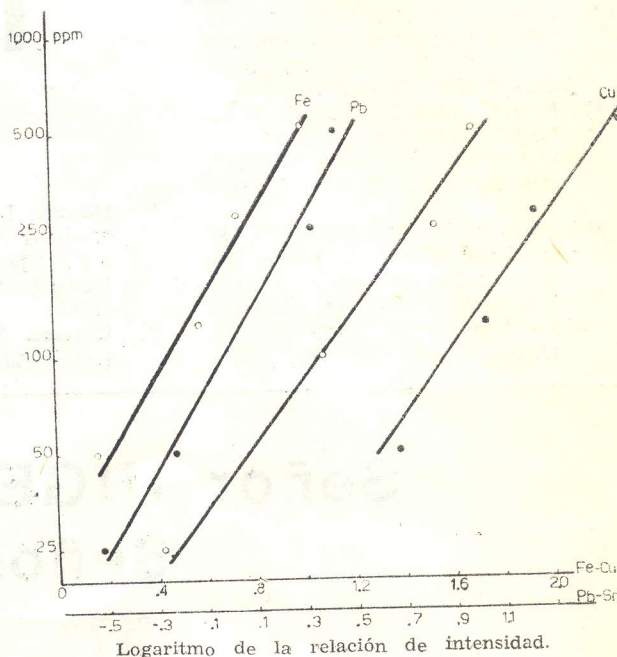


FIG. 3

vestigados se halló que la desviación media de los valores obtenidos respecto a la concentración verdadera oscilaba entre ± 20 y $\pm 30\%$, precisión que estimamos suficiente para la mayoría de las aplicaciones prácticas.

8. — Bibliografía.

- 1) Gassmann, A. G. y O'Neill, W. R. — "The use of a porous-cup electrode in the spectrographic analysis of lubricating oils". Fourteenth Mid-Year Meeting of the API, Division of Refining, Texas, abril de 1949.
- 2) Hansen, J., Skiba, P. y Hodgkins, C. R. — "Determination of iron in used lubricating oils by spectrochemical analysis". Anal. Chem., 23, 1362 (1951).
- 3) Gillette, J. M. y Kemp, J. W. — "Quantometric analysis of lubricating oils with the rotating disk electrode". Applied Research Laboratories, Glendale, Calif., (1953).
- 4) Key, C. W. y Hoggan, G. D. — "Spectrographic method for analyzing lubricating greases". Anal. Chem., 26, N° 12, 1900, (1954).
- 5) Perkins, W. D., Miller, J. R. y Moser, J. H. — "Direct determination of metals in used lubricating oils by emission spectrography". Shell Oil Co. (1956).

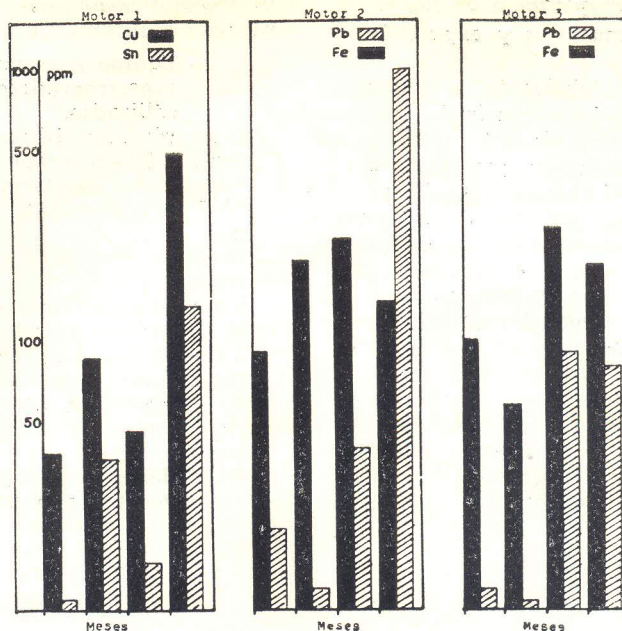


FIG. 4

- 6) Meyers, L. J. — "Quantitative analysis of trace elements in oil". Spectrographer's ARL News Letter. Vol. XVIII, N° 4, (1965).
- 7) Carlson, M. T., et al. — "Determination of Trace Metallic

- Components in Petroleum Oils". Anal. Chem., 22, N° 9, 1118, (1964).
- 8) Pierce, W. C. y Nachtrieb, N. H. — "Photometry in Spectrochemical Analysis". Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 774, (1941).

Señor INGENIERO Señor EJECUTIVO

wagons
lits/cook

LO LLEVA A MEXICO AL

IX CONGRESO PANAMERICANO DE VALUACION

8 AL 14 DE JULIO 1973

o a donde usted viaje por Trabajo, Estudios o Placer

wagons
lits/cook | 511
Agencias
en todo
el mundo

RIO NEGRO 1356 — TELS.: 91 14 26 — 91 60 27

"EL MUNDO CONOCE A WAGONS LITS"

LA ORGANIZACION DE VIAJES MAS GRANDE DEL MUNDO