

**DETERMINACION POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE LOS
CONSTITUYENTES METALICOS EN ACEITES ADITIVADOS**

Dr. Claudio L. Miniussi *

Tco. Quím. Jorge F. Meda

Tco. Quím. Raúl H. Pérez

SERIE II, Nº 335

* Jefe de la División Química Analítica del LEMIT.

INTRODUCCION

La resolución del problema de la determinación de los componentes metálicos por fluorescencia de rayos X en aceites lubricantes ha sido encarada por diversos investigadores (1, 3), entre ellos Haycock. Este, para resolver el problema de corrección de los efectos de exaltación y depresión de la intensidad del elemento a determinar utiliza un estándar interno que adiciona al aceite problema bajo la forma de naftenato y para cada elemento metálico a dosar emplea un estándar interno adecuado, complicando de esta manera la preparación de la muestra.

Otros autores, tratan de relacionar la intensidad de la radiación de fluorescencia con la concentración del elemento en cuestión, mediante ecuaciones provenientes de discusiones que tienen fundamentalmente en cuenta dos fuentes básicas. Una es el tratamiento riguroso del fenómeno físico a través de la fórmula de Sherman, donde la intensidad se da como una función de los diversos elementos intervinientes y de las constantes físicas involucradas (4). Como lamentablemente esta función no es reversible y lo que interesa desde el punto de vista analítico es obtener la concentración en función de la intensidad, se han desarrollado simplificaciones y métodos iterativos cuya precisión está sujeta al grado de aproximación y a la exactitud de las constantes fundamentales.

La otra forma de encarar el problema es aproximar una curva a datos experimentales y determinar en forma práctica los factores de influencia de los diversos elementos presentes, utilizando los términos necesarios como para obtener el ajuste requerido.

En este trabajo utilizaremos este último método por estimar que, con una función sencilla que evita el uso de computación, se puede obtener una precisión adecuada para el control de aditivos de aceites. La variante que se utiliza es reemplazar la intensidad por la relación entre la intensidad del analito y la intensidad del "scattering" coherente proveniente de una línea espectral de la fuente de rayos X.

El uso del "scattering" como referencia o estándar externo permite una mayor seguridad, ya que se producen dos tipos de correcciones, una por fluctuaciones o deriva del equipo y otra debida a que esta radiación, al atravesar la matriz y tener una longitud de onda cercana al analito, sufre influencias de absorción por lo menos similares a las del elemento en cuestión.

Así, si consideramos un solo elemento A en una matriz liviana, como primera aproximación puede expresarse:

$$A = a R_A \quad (1)$$

donde: A es la concentración del analito;

R_A es la relación de intensidades entre la línea del elemento A y el "scattering" coherente;

a es una constante

En este caso se supone una relación lineal.

En una segunda aproximación puede hacerse:

$$A = a R_A + b R_A^2 \quad (2)$$

donde b es otro coeficiente.

Por expansión de esta serie se puede obtener una aproximación cada vez mayor. En nuestro caso se consideró suficiente la que presenta la ecuación (2).

Al introducir un elemento B, obtendremos toda una familia de curvas, una para cada porcentaje de B, encima o por debajo de la ecuación (2), según que el efecto sea de exaltación o depresión. Entonces al determinar la concentración de A en una matriz liviana que a su vez contenga a B, cometeremos un error positivo o negativo que denominaremos Δ , De esta manera deberemos modificar la ecuación teniendo en cuenta esta diferencia:

$$A = a R_A + b R_A^2 + \Delta \quad (3)$$

pero Δ debe ser proporcional a A y B:

$$\Delta = m AB \quad (4)$$

Dado que no puede esperarse que Δ sea simétrico respecto de A y de B, debemos reemplazar a m por una función que cambie con la concentración, siguiendo en cierta medida el razonamiento para Δ de Rousseau y Claisse (3).

Luego:

$$\Delta = AB (C + dB) \quad (5)$$

Podemos reemplazar A y B por R_A y R_B , ya que las diferencias en la linealidad no van a ser significativas en Δ , quedando así:

$$\Delta = R_A R_B (c + dR_B) \quad (6)$$

De esta forma la ecuación 3, después de un reordenamiento de términos, toma la expresión:

$$A = a R_A + b R_A^2 + R_A (c R_B + d R_B^2) \quad (7)$$

que es la ecuación utilizada en este trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Se efectuó el análisis químico de cuatro muestras de aditivos concentrados, por vía clásica, a fin de determinar la composición química de los mismos en lo que se refiere al contenido de calcio, bario y cinc, cuyos valores figuran en la tabla I.

T A B L A I

Aditivo	Zn %	Ca %	Ba %
A	10,7	-	-
B	0,91	4,64	-
C	2,0	2,8	-
D	-	-	0,31

Utilizando tres muestras de aceites no aditivados de viscosidad SAE 30-40 y 60 y los aditivos A y B se prepararon 51 muestras de aceites aditivados. Sobre las mismas se determina la intensidad de radiación de fluorescencia para las líneas $K\alpha$ del cinc y del calcio, y la reflexión coherente de las líneas $CrK\alpha$ y WLa , como sustituto de estándar interno.

Con los valores así obtenidos se confeccionaron las tablas II y III y los correspondientes gráficos 1, 2 y 3.

En los gráficos nombrados precedentemente se puede observar que la diferencia de matriz correspondiente a la distinta composición química del aceite de viscosidad SAE 30-40 o 60 no influye en la relación de las intensidades $I_{ZnK\alpha}/I_{WLa}$ y $I_{CaK\alpha}/I_{CrK\alpha}$, pero en cambio en el gráfico 4, donde se relacionan las intensidades netas del cinc contra su concentración, corregidas por condiciones de instrumental, se observa una pequeña diferencia debida al cambio de matriz.

La curva 1 corresponde a un aceite de viscosidad SAE 30, la curva 2 a un aceite SAE 40 y la 3 a un SAE 60. Este efecto de matriz puede ser anulado tomando las relaciones de las intensidades $I_{ZnK\alpha}/I_{WLa}$, donde la reflexión $L\alpha$ del tungsteno se toma como referencia. En este caso se utiliza un tubo con anticátodo de tungsteno. En el calcio, como la determinación de la intensidad de la línea $K\alpha$ del mismo se hace con un tubo de cromo, se toma como referencia la línea $CrK\alpha$.

En los gráficos 1, 2 y 3 se observa este efecto.

Para el estudio de la influencia del cinc sobre la intensidad de la línea del calcio y la influencia del calcio sobre la determinación de cinc, se prepararon muestras sintéticas con valores porcentuales de calcio y de cinc conocidos. Se indican las intensidades de las líneas de fluorescencia para el calcio y el cinc y las reflexiones para las líneas del tungsteno y cromo, para calcular así la relación de intensidades que figuran en la tabla IV.

En base a los valores de las medidas que figuran en la tabla citada y tomando como referencia, para obtener una curva de trabajo, las medidas realizadas sobre las muestras 8, 9, 10, 11 y 12, se puede establecer la influencia del calcio en la determinación del cinc; los resultados figuran en la

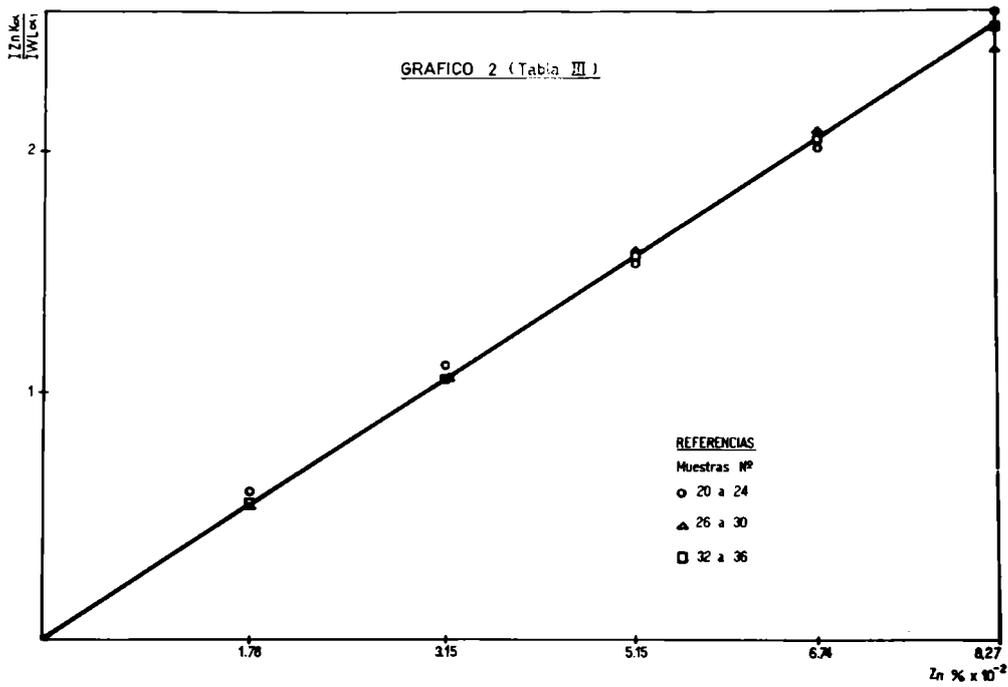
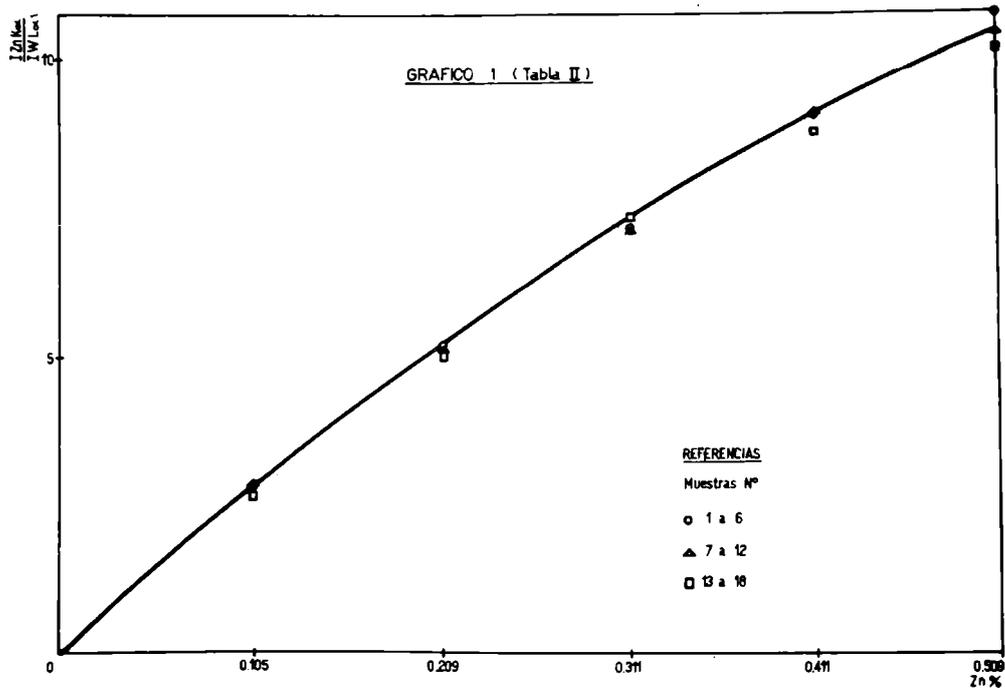


tabla V.

En la tabla VI se indica la influencia del cinc en la determinación del calcio; ha sido confeccionada en base a valores calculados, usando como curva de trabajo las lecturas correspondientes a las muestras 27, 28, 29 y 30.

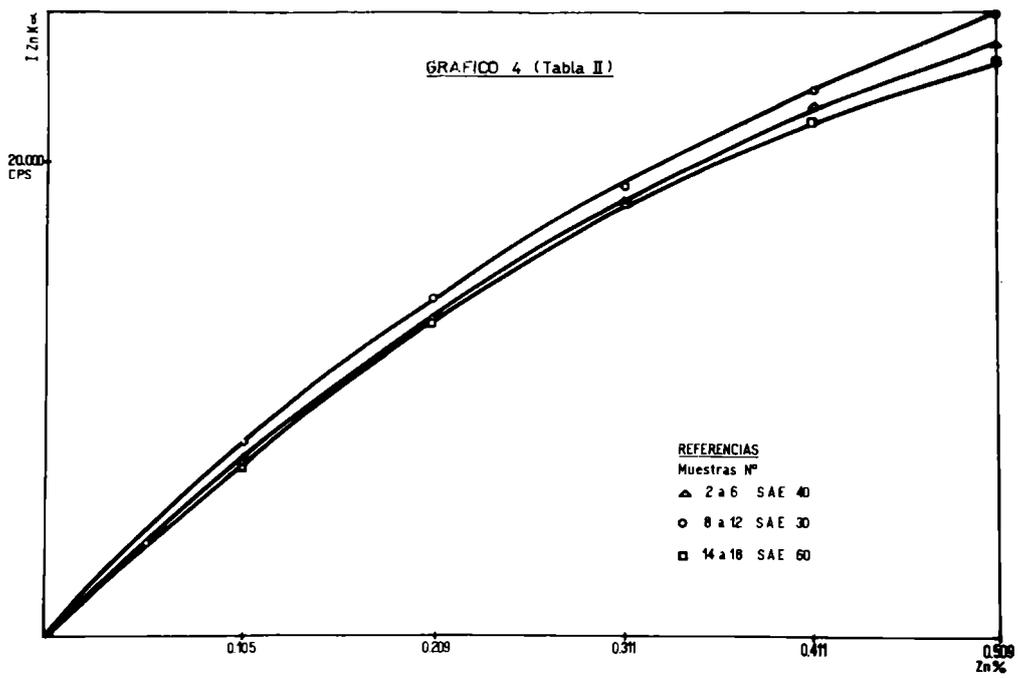
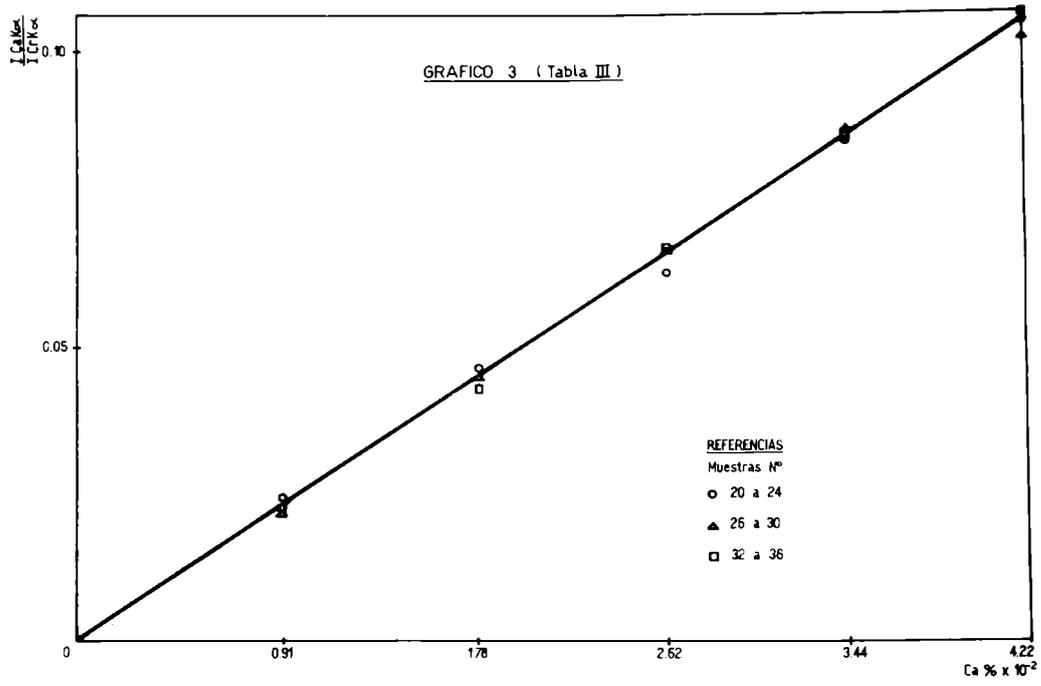
De acuerdo a los valores de estas tablas podríamos decir que es mayor la interferencia del cinc en la determinación del calcio, que la que produce la presencia del calcio en la determinación del cinc. En este último caso podría ser despreciable, dentro del ámbito de valores en que se encuentran estos elementos en los aceites lubricantes.

En el caso del bario, en general, de acuerdo a la bibliografía consultada, se utiliza como línea analítica la $L\beta$ a $2,567 \text{ \AA}$ o la $L\alpha$ a $2,776 \text{ \AA}$. Haycock (1) utiliza la línea $L\alpha$ y $CrK\alpha$ como estándar interno agregado bajo la forma de naftenato de cromo. En nuestro caso, dada la posibilidad de disponer de una mayor potencia, se excitó el bario con el espectro continuo proveniente de un tubo con anticátodo de molibdeno, en las condiciones adecuadas para la obtención del espectro K, pudiendo así usarse como línea analítica la $K\alpha$ del Ba a $0,387 \text{ \AA}$ y como línea de referencia la $K\alpha$ del Mo.

Este sistema presenta la ventaja que en esta zona son muy bajos los coeficientes de absorción de los elementos intervinientes, lo que se traduce en una respuesta lineal de este elemento como puede verse en el gráfico 6.

INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Las tablas IV y V fueron confeccionadas en forma directa, la aplicación de la fórmula (7) a los mismos datos introduce una mayor precisión como puede verse en las tablas VII y VIII; para la utilización de esta ecuación se realizaron cuidadosas medidas que permitieron obtener los siguientes valores para los coeficientes de la misma:



	Ca en presencia de Zn	Zn en presencia de Ca
a	3,80	0,0331
b	2,20	0,0014
c	0,07	$8 \cdot 10^{-4}$
d	- 0,0013	$2,2 \cdot 10^{-6}$

En consecuencia:

$$\text{Ca \%} = 3,80 R_{\text{Ca}} + 2,20 R_{\text{Ca}}^2 + R_{\text{Ca}} (0,07 R_{\text{Zn}} - 0,0013 R_{\text{Zn}}^2)$$

$$\text{Zn \%} = 0,0331 R_{\text{Zn}} + 0,0014 R_{\text{Zn}}^2 + R_{\text{Zn}} (8 \cdot 10^{-4} \cdot R_{\text{Ca}} + 2,2 \cdot 10^{-6} R_{\text{Ca}}^2)$$

Es evidente, dada la magnitud de los valores de c y d para la influencia de calcio en la determinación de cinc, que el valor de Δ es despreciable. No ocurre así en la determinación de calcio en presencia de cinc, que está de acuerdo con lo que muestra el gráfico 5 (influencia del contenido de cinc en el valor de la relación $\text{ICaK}\alpha/\text{ICrK}\alpha$).

En el caso del bario, como se mencionó anteriormente, la relación es lineal, por lo que la ecuación (7) queda reducida a:

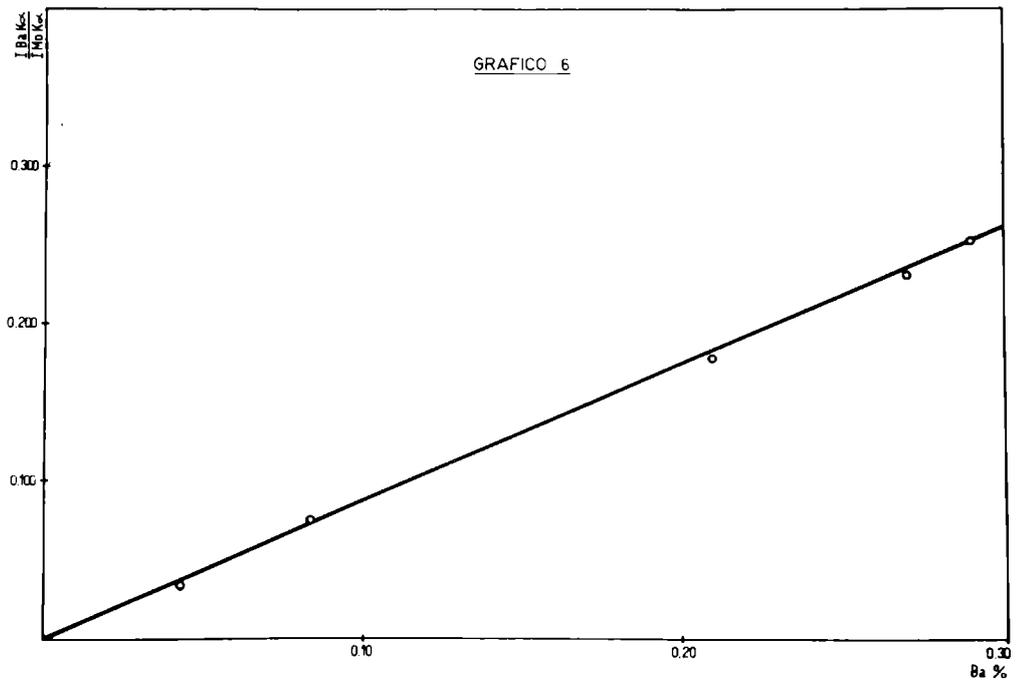
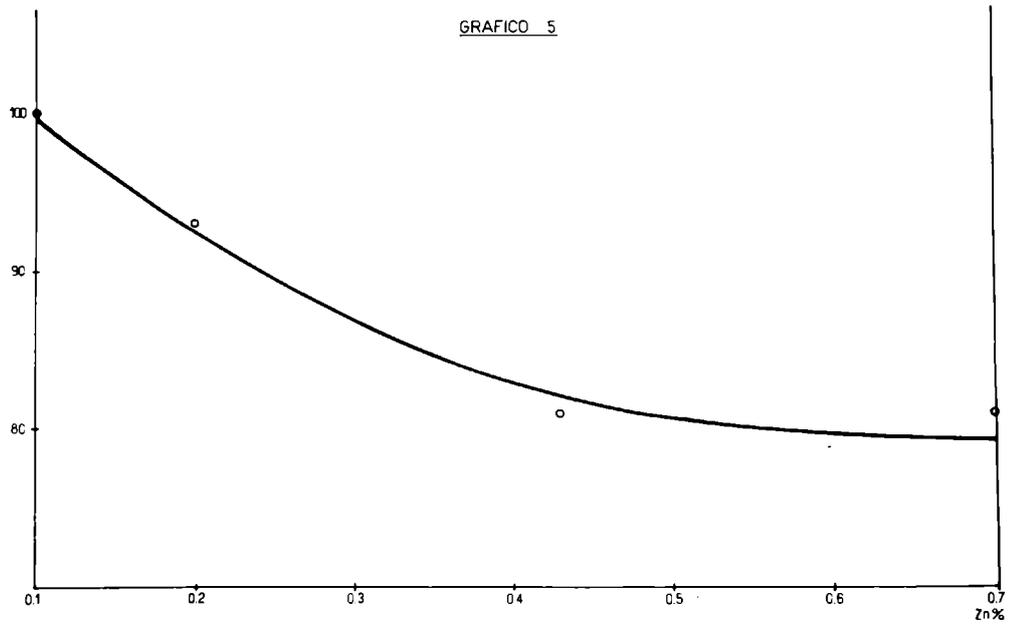
$$\text{Ba \%} = 1,179 R_{\text{Ba}}$$

pudiendo despreciarse el segundo y tercer término de la misma, por ser muy pequeños los valores de los coeficientes b, c y d.

La influencia del bario en la determinación de calcio y cinc no fue determinada, ya que los lubricantes contienen cantidades muy pequeñas de este elemento, que ha sido casi totalmente desplazado por el uso de aditivos en base a Ca.

CONCLUSIONES

1. El uso de un "scattering" coherente adecuado proveniente-



te del anticátodo del tubo de rayos X como referencia, suple con gran ventaja, comodidad y rapidez la utilización de estándar interno (uso de naftenatos que complican la preparación de la muestra) en la determinación de los componentes metálicos correspondientes a los aditivos en aceites lubricantes.

2. El uso de una fórmula con coeficientes de corrección del efecto de matriz, que involucran los coeficientes de absorción y la geometría del equipo, permiten obtener una mayor precisión con respecto a los métodos directos.

3. Se ha encontrado que el contenido de cinc tiene una notable influencia en el valor de la relación $ICaK_{\alpha}/ICrK_{\alpha}$; la recíproca no es tan notoria.

4. El uso de la línea K_{α} del bario como línea analítica proporciona una relación libre de interferencias, encontrándose una relación lineal entre la concentración de bario y el valor de la relación $IBaK_{\alpha}/IMoK_{\alpha}$, aun en presencia de moderadas cantidades de calcio y cinc.

5. Se propone una técnica ágil y segura para el análisis de aceites lubricantes por espectrometría de RX.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Haycock, R. F. - Journal of the Institute of Petroleum. 50, 125, 1964.
- (3) Davis, E. and R. van Nordstrand - Determination of Ba, Ca and Zn in lubricating oils by use of XR spectroscopy. Anal Chem., 26, 973, 1954.
- (2) Sherman, J. - Spectrochem. Acta, 7, 238, 1955.

⋮

TABLA II

Muestra Nº	% de aditivo A	% de Zn	I _{ZnKα}	I _{WLα}	$\frac{I_{ZnK\alpha}}{I_{WL\alpha}}$	Viscosidad SAE
1	0,00	0,000	0	2934	0	30
2	0,99	0,105	8136	2862	2,843	30
3	1,96	0,209	14099	2737	5,151	30
4	2,91	0,311	18873	2646	7,132	30
5	3,84	0,411	22942	2535	9,050	30
6	4,76	0,509	26271	2442	10,758	30
7	0,00	0,000	0	2780	0	40
8	0,99	0,105	7521	2700	2,785	40
9	1,96	0,209	13394	2634	5,085	40
10	2,91	0,311	18392	2560	7,184	40
11	3,84	0,411	22343	2552	9,112	40
12	4,76	0,509	24915	2392	10,415	40
13	0,00	0,00	0	2983	0	60
14	0,99	1,105	7562	2845	2,658	60
15	1,96	0,209	13737	2742	5,009	60
16	2,91	0,311	19343	2645	7,313	60
17	3,84	0,411	22565	2577	8,756	60
18	4,76	0,509	25480	2502	10,138	60

T A B L A III

Muestra Nº	% adit. B	% de Ca	% de Zn	I ZnK α	I WL α	I CaK α	I CrK α	$\frac{I ZnK\alpha}{I WL\alpha}$	$\frac{I CaK\alpha}{I CrK\alpha}$
20	1,96	0,090	0,018	1444	2571	765	31498	0,561	0,0240
21	3,84	0,178	0,035	2665	2534	1403	30780	1,052	0,0456
22	5,66	0,262	0,051	3589	2466	1864	30143	1,455	0,0617
23	7,40	0,343	0,067	4510	2382	2482	29339	1,893	0,0846
24	9,09	0,422	0,081	5553	2302	2991	28599	2,412	0,1046
26	1,96	0,090	0,018	1290	2522	673	31042	0,511	0,0216
27	3,84	0,178	0,035	2489	2479	1336	30243	1,004	0,0441
28	5,56	0,262	0,051	3558	2382	1963	29715	1,493	0,0660
29	7,40	0,343	0,067	4458	2286	2507	29127	1,950	0,0860
30	9,09	0,422	0,081	5132	2257	2919	28778	2,274	0,1014
32	1,96	0,090	0,018	1302	2493	682	31057	0,522	0,0219
33	3,84	0,178	0,035	2426	2429	1279	30379	0,998	0,0421
34	5,66	0,262	0,051	3516	2362	1957	29725	1,488	0,0658
35	7,40	0,343	0,067	4544	2359	2458	29084	1,926	0,0845
36	9,09	0,422	0,081	5336	2268	3000	28457	2,352	0,1054

Muestra Nº	% de Zn	% de Ca	$\frac{IZnK\alpha}{IWL\alpha}$	$\frac{ICaK\alpha}{ICrK\alpha}$
26	0,0178	0,0909	0,511	0,0216
27	0,0350	0,1784	1,007	0,0441
28	0,0515	0,2630	1,493	0,0661
29	0,0674	0,3436	1,950	0,0861
30	0,0827	0,4217	2,274	0,1014
126	0,1267	0,0900	3,196	0,0221
127	0,1487	0,1765	3,833	0,0431
128	0,1750	0,2595	4,269	0,0654
129	0,1837	0,3397	4,493	0,0837
130	0,1948	0,4163	4,684	0,0954
226	0,3554	0,0880	8,006	0,0191
227	0,3904	0,1725	8,377	0,0370
228	0,4132	0,2536	9,057	0,0552
229	0,4134	0,3325	9,073	0,0710
230	0,4272	0,4081	9,623	0,0836
336	0,6135	0,0858	12,590	0,0195
337	0,7247	0,1685	12,774	0,0383
338	0,6596	0,2476	13,165	0,0774
339	0,6480	0,3225	12,923	0,0729
340	0,6902	0,3970	13,286	0,0840

T A B L A V

Muestra Nº	% de Ca	% de Zn	% de Zn RX	Diferencia
26	0,091	0,018	0,018	0,000
126	0,090	0,127	0,121	- 0,006
226	0,088	0,355	0,366	+ 0,011
27	0,178	0,035	0,036	+ 0,001
127	0,176	0,149	0,152	+ 0,004
227	0,172	0,390	0,385	- 0,005
28	0,263	0,051	0,056	+ 0,005
128	0,259	0,175	0,173	- 0,002
228	0,254	0,413	0,426	+ 0,013
29	0,343	0,077	0,070	+ 0,003
129	0,340	0,184	0,185	+ 0,001
229	0,332	0,413	0,427	+ 0,014
30	0,422	0,083	0,086	+ 0,003
130	0,417	0,195	0,194	- 0,001
230	0,408	0,427	0,456	+ 0,029

T A B L A VI

Muestra Nº	% de Zn	% de Ca	% de Ca RX	Diferencia
126	0,126	0,090	0,089	- 0,001
127	0,148	0,176	0,174	- 0,002
128	0,175	0,259	0,264	+ 0,005
129	0,183	0,340	0,339	- 0,001
130	0,194	0,417	0,386	- 0,031
226	0,355	0,088	0,077	- 0,011
227	0,390	0,172	0,149	- 0,027
228	0,413	0,254	0,223	- 0,031
224	0,413	0,332	0,287	- 0,045
230	0,427	0,408	0,339	- 0,070
336	0,613	0,086	0,079	- 0,007
337	0,624	0,168	0,155	- 0,013
338	0,659	0,247	0,313	+ 0,066
339	0,648	0,322	0,295	- 0,027
340	0,692	0,397	0,340	- 0,057

T A B L A VII

Muestra Nº	% de Zn	% de Ca	% de Ba	$\frac{\text{IBaK}\alpha}{\text{IMoK}\alpha}$	% Ba RX	Diferencia
47	0,024	0,022	0,045	0,034	0,040	- 0,003
48	0,048	0,044	0,084	0,074	0,087	+ 0,003
49	0,110	0,100	0,210	0,178	0,209	- 0,001
50	0,170	0,150	0,290	0,252	0,297	+ 0,007
51	0,230	0,200	0,420	0,346	0,408	- 0,012
52	0,060	0,060	0,110	0,087	0,102	- 0,008
53	0,170	0,150	0,270	0,230	0,271	+ 0,001
54	0,420	0,380	0,740	0,637	0,751	+ 0,011

T A B L A VIII

Muestra Nº	% de cinc (quím.)	% de cinc (RX)	Diferencia
2	0,105	0,106	+ 0,01
3	0,209	0,209	0,000
4	0,311	0,310	- 0,001
5	0,411	0,418	+ 0,007
6	0,509	0,524	+ 0,015
8	0,105	0,103	- 0,002
9	0,209	0,206	- 0,003
10	0,311	0,313	+ 0,002
11	0,410	0,422	+ 0,011
12	0,509	0,502	- 0,007
14	0,105	0,098	- 0,007
15	0,209	0,202	- 0,007
16	0,311	0,320	+ 0,009
17	0,411	0,401	- 0,010
18	0,509	0,485	- 0,024
20	0,018	0,019	+ 0,001
21	0,035	0,036	+ 0,001
22	0,051	0,051	0,000
23	0,067	0,068	+ 0,001
24	0,081	0,088	+ 0,007
26	0,018	0,018	0,000
27	0,035	0,035	0,000
28	0,052	0,053	+ 0,001
29	0,067	0,070	+ 0,003
30	0,081	0,082	+ 0,001
126	0,127	0,126	- 0,001
127	0,149	0,148	- 0,001
128	0,175	0,168	- 0,007
129	0,183	0,176	- 0,007
130	0,195	0,187	- 0,008
226	0,355	0,356	+ 0,001
227	0,390	0,279	- 0,011
228	0,413	0,413	0,000
229	0,413	0,415	+ 0,002
230	0,427	0,447	+ 0,020
336	0,613	0,647	+ 0,034
337	0,624	0,660	+ 0,036
338	0,669	0,687	+ 0,028
339	0,648	0,670	+ 0,022
340	0,692	0,696	+ 0,004

T A B L A IX

Muestra Nº	% de Ca (quím.)	% de Ca (RX)	Diferencia
20	0,090	0,092	+ 0,002
21	0,178	0,181	+ 0,003
22	0,262	0,249	- 0,013
23	0,343	0,348	+ 0,005
24	0,422	0,438	+ 0,016
26	0,090	0,084	- 0,006
27	0,178	0,175	- 0,003
28	0,262	0,267	+ 0,005
29	0,343	0,354	+ 0,011
30	0,422	0,423	+ 0,001
32	0,090	0,084	- 0,006
33	0,178	0,167	- 0,011
34	0,262	0,265	+ 0,003
35	0,343	0,341	- 0,002
36	0,422	0,441	+ 0,019
126	0,090	0,090	0,000
127	0,176	0,179	+ 0,003
128	0,259	0,275	+ 0,016
129	0,340	0,357	+ 0,017
130	0,417	0,411	- 0,006
226	0,088	0,082	- 0,006
227	0,172	0,162	- 0,010
228	0,254	0,245	- 0,009
229	0,332	0,318	- 0,014
230	0,408	0,379	- 0,029
336	0,086	0,088	+ 0,002
337	0,168	0,175	+ 0,007
338	0,247	0,257	+ 0,010
339	0,322	0,336	+ 0,014
340	0,397	0,394	- 0,003