

**ANALISIS ESPECTROQUIMICO DEL PLOMO EMPLEADO
EN INSTALACIONES DE OBRAS SANITARIAS**

**Dr. Justo P. Sosa
Qco. Néstor Russo**

Serie II, nº 165

INTRODUCCION

El análisis químico del plomo es un problema que con frecuencia se presenta en el LFMIT, generalmente bajo la forma de caños empleados en instalaciones de obras sanitarias.

Para resolver la composición química de este material por las vías clásicas del análisis químico, ya sea aplicando las técnicas que figuran en las normas IRAM (1) o en las de A.S.T.M. (2), se requieren varios días de trabajo. Además, por las dificultades que provienen en algunos casos de los métodos de separaciones que operan con grandes cantidades de muestra y por consiguiente expuestos a fenómenos de coprecipitación, se plantea a veces cierta incertidumbre en la información de algunos resultados. Todo ello hace que se justifique la búsqueda de técnicas más rápidas y suficientemente exactas. En ese sentido el análisis espectroquímico cumple con esos requerimientos.

Nuestros objetivos son dos:

- 1) Preparar, mediante fusión adecuada muestras de composición conocida para ser empleadas como muestras estándares.
- 2) Buscar las condiciones experimentales más satisfactorias con el equipo de trabajo disponible, con un margen de seguridad razonable, compatible con las exigencias del material.

NORMAS Y ESPECIFICACIONES

La norma IRAM 2 515 establece la composición química de caños de plomo para instalaciones de obras sanitarias;

Pb (determinado por diferencia) mín.	99,70 %
Sb..... máx.	0,20 %
Zn..... máx.	0,01 %
Cu..... máx.	0,18 %
Sn..... máx.	0,15 %
Bi..... máx.	0,05 %

Cualquiera de las impurezas podrá superar en un 20 % el valor prescrito, siempre que el total de ellos no exceda de 0,30 %.

Las especificaciones de Obras Sanitarias de la Nación dan, como única exigencia, que el plomo tenga un grado de pureza mínimo de 99,9 %.

Entre las normas extranjeras, la British Standards (3) establece tres composiciones químicas para caños de plomo de diferentes aplicaciones. Para conducir agua fría o agua caliente establece la clase I:

Pb no menos de.....	99,80 %
Sb no más de.....	0,02 %
Zn no más de.....	0,005 %
Cu no más de.....	0,03 %
Bi no más de.....	0,05 %
Sn no más de.....	0,075 %

Total de otros elementos, no incluyendo los citados, no más de 0,02 %.

El A.S.T.M. no tiene especificaciones para caños de plomo pero sí establece para plomo en lingotes, cuatro calidades.

Las reparticiones oficiales provinciales, exigen a los proveedores el cumplimiento de las normas IRAM.

MUESTRAS PATRONES

Los métodos de análisis espectroquímicos no son absolutos sino relativos. De ahí la importancia de disponer de muestras patrones cuya composición química sea semejante a la de

las muestras problema, para poder construir las curvas de trabajo. Nosotros disponemos de las muestras patrones denominadas plomo químico, de la firma Kirk (4) cuyo tenor en impurezas es muy bajo. Los límites superior e inferior de concentración son los siguientes,

Cu %	de 0,096	a	0,021
Sb %	de 0,021	a	0,0009
Bi %	de 0,080	a	0,014
Ag %	de 0,0063	a	0,0018
Sn %	de 0,023	a	0,0001
As %	de 0,030	a	0,0002

Con el fin de cubrir un intervalo de concentración más amplio y disponer de muestras en cuya composición intervenga el cinc, hemos preparado por fusión, probetas de plomo cuya composición química ha sido establecida por vía del análisis químico, empleando técnicas del A.S.T.M. (2). Su homogeneidad fue verificada previamente mediante el análisis espectroquímico. Para la preparación de estas muestras hemos empleado plomo de alta pureza, cuya única impureza significativa y determinada espectrográficamente era el bismuto (0,015 %). Este plomo fue mezclado por fusión con aleaciones madres de composiciones conocidas: plomo-estaño, plomo-antimonio, plomo-arsénico, estaño-cobre. El cinc y bismuto fueron agregados en estado elemental. Las aleaciones fundidas en crisol de carburundum (para 2 kg) protegidas con grafito en polvo, fueron coladas en un molde cilíndrico de 5 cm de diámetro y 4 cm de altura. De ambas caras, superior e inferior, se desbastó al torno 2 mm de espesor, lo que fue desechado. Luego se extrajeron virutas de ambas caras para el análisis químico, hasta reducir el espesor de la probeta a 1 cm.

Las muestras preparadas tienen los siguientes límites de concentración:

Cu %	de 0,11	a	0,004
Sb %	de 0,25	a	0,03
Bi %	de 0,057	a	0,015
Sn %	de 0,23	a	0,03
As %	de 0,05	a	0,005
Zn %	de 0,30	a	0,005

PARTE EXPERIMENTAL

Equipo

- a) Espectrógrafo Z-3 de Jobin-Yvon, prisma de cuarzo (Cornu) de distancia focal 1 900 mm.
- b) Fuente de excitación "G.M.60" de la firma Durr (francés) formado por: generador de chispa; arco interrumpido unidireccional para 50 y 100 c.p.s.; y arco de corriente continua.
- c) Densitómetro Jarrell-Ash, mod. 21-051.

Flección de la excitación

Sabemos que la excitación por arco de corriente continua ofrece la ventaja de su gran sensibilidad, lo que permite detectar elementos que se encuentran en muy baja concentración. Al mismo tiempo presenta inconvenientes debido a su pobre reproducibilidad como consecuencia de la tendencia que tiene el arco a fijarse en uno o en algunos puntos determinados del electrodo con la consiguiente volatilización de los elementos, según sus puntos de ebullición (pueden subsanarse estas dificultades mediante el empleo de dispositivos apropiados) (5, 6, 7).

La excitación por chispa está desprovista de estos inconvenientes, siendo su característica principal la reproducibilidad. Sin embargo el límite de detección de los elementos está muy por debajo de lo que permite alcanzar el arco de C.C.

Hemos elegido la excitación por chispa entre electrodos formados por un disco plano de plomo y contra electrodo de grafito para la determinación de la mayoría de los elementos, debido a la ventaja ya señalada y por su fácil aplicación en cuanto a preparación de muestra se refiere. En ese sentido hemos tomado como base de nuestro trabajo la técnica de A.S.T.M. (8). Sin embargo, como se verá más adelante, y como consecuencia de las limitaciones de nuestro equipo, no podemos resolver íntegramente la composición química del plomo por vía de la

excitación con chispa en la determinación de arsénico y cinc, cuando estos elementos se encuentran en concentraciones inferiores a 0,01 %. Por ello recurrimos también al uso del arco de c.c.

FNSAYOS PRELIMINARES

A fin de establecer los valores de capacidad, inductancia y tiempo de excitación más apropiados, hemos realizado los siguientes ensayos bajo estas condiciones:

Descarga: chispa, tensión máxima de salida 21 kv, descarga por ciclo 2.

Capacidad: 1 500 cm (0,0016 μ F), 3 000, 4 500, 6 000, 7 500 y 9 000 cm (0,01 μ F).

Inductancia: 0, 80, 320 y 800 μ H.

Tiempo de pre-exposición: 0 segundos.

Tiempo de exposición: 30 segundos.

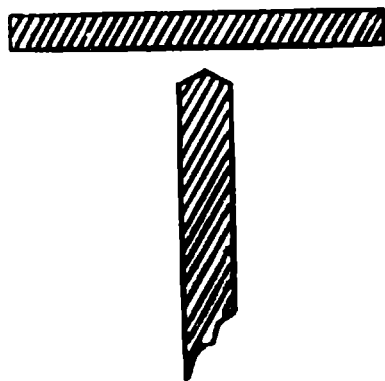
Ranura: 30 μ

Abertura entre electrodos: 2 mm (fig. 1).

Intervalo espectral: 2 280-3 500 A.

Estudiando los espectros obtenidos a diferentes capacidades e inductancias, observamos (fig. 2 a 7) que las intensidades de las líneas aumentan, como es lógico de esperar, con aumentos de la capacidad y de la inductancia, aunque para 800 μ H de inductancia hay una caída con respecto al valor anterior (320 μ H) que se acentúa trabajando con capacidades menores. En la fig. 8 se representan los valores de intensidad en función de la capacidad a inductancia constante (320 μ H

Seleccionamos como parámetros los valores de 9 000 cm y 320 μ H de capacidad e inductancia respectivamente, por considerarlos los más efectivos para nuestro equipo de trabajo, dentro de la excitación con chispa.



Electrodo superior; muestra de Pb

Electrodo inferior, grafito C-2

Fig. 1.- Disposición de electrodos para la realización del ensayo

Para establecer el tiempo de exposición adecuado se hizo un estudio de los espectros obtenidos mediante la técnica del "Moving plate" en tres muestras de composición diferentes:

Elemento	Muestra N° 1	Muestra N° 2	Muestra N° 3
Sb %	0,021	0,25	0,12
Cu %	0,021	0,11	0,03
Bi %	0,080	0,057	0,037
As %	0,006		
Sn %	0,023	0,23	0,11
As %	0,030	0,05	0,03
Zn %	0,000	0,01	0,34

El comportamiento para cada elemento es el mismo en las tres muestras ensayadas, no siendo afectado por la variación de la composición, dentro de los límites ensayados. En la fig. 9 se ilustran las curvas obtenidas de intensidad en función del tiempo para cada elemento, correspondientes a una de las muestras ensayadas. Puede observarse que la máxima intensidad se alcanza a los 20 segundos. Elegimos para nuestro trabajo 50 segundos de exposición, porque con este tiempo y el empleo de un filtro a escalones de tres densidades ópticas diferentes podemos hacer las lecturas densitométricas de las líneas seleccionadas, dentro de un amplio margen de valores, sin que el efecto de fondo de placa se haga muy evidente.

ANALISIS DE MUESTRAS PATRONES Y PROBLEMAS

Las probetas problema, que se presentan generalmente en forma de caños, se cortaron en trozos de aproximadamente 5 cm de largo. Se aplastaron en la morsa y finalmente fue desbastada al torno una de las caras, hasta obtener una superficie pulida.

Se efectuaron cinco determinaciones para cada muestra patrón y tres para las problema.

Excitación, exposición y procesado de la emulsión

Descarga: chispa
Capacidad: 9 000 cm
Inductancia: 320 μ H
Abertura entre electrodos: 2 mm
Ranura: 30 μ
Tiempo de pre-exposición: cero segundo
Tiempo de exposición: 50 segundos
Electrodo superior: muestra de plomo (fig. 1)
Electrodo inferior: de grafito C-2
Filtro de tres escalones
Región del espectro impresionado: 3 500 - 2 300 Å
Emulsión espectrográfica: placa S.A.1 (Eastman-Kodak)

Calibrada con sector de relación 1,585 y fuente de luz de arco de glóbulo de hierro; método de dos escalones (9).
 Revelado: 4 min en D-19 a 20 C (10)
 Baño de paro: 10-30 segundos en 5B-5a
 Fijado: 10 minutos en F-5
 Lavado: en agua corriente, 40 minutos; enjuague con agua destilada.
 Secado: con aire caliente a no más de 30°C.

Fotometría

Se hacen las lecturas de transmitancia (T) de las líneas seleccionadas para cada elemento, en los cinco espectros correspondiente a cada muestra patrón, eligiendo el escalón más adecuado. Estos valores son transformados en densidades ópticas (D) y luego referidos a la curva de calibración de la emulsión a fin de obtener los valores de intensidades.

Para cada elemento se dibuja la curva de trabajo que resulta de representar el valor promedio obtenido de la relación de intensidades del elemento en cuestión y de la línea del plomo (tomada como estandar interno) en función del logaritmo de la concentración (fig. 10 a 16).

<u>Líneas seleccionadas</u>	<u>Estandar interno</u>
Sn 2 839,98	Pb 3 220,54
Bi 3 067,71	Pb 3 220,54
Cu 3 273,96	Pb 3 220,54
Ag 3 280,68	Pb 3 220,54
Zn 3 282,33	Pb 3 220,54
As 2 780,19	Pb 3 220,54
Sb 2 598,06	Pb 2 332,42

Determinación de arsénico y cinc. Excitación con arco de c.c.

Como ya se expresó, cuando la concentración de estos elementos es inferior a 0,01 %, no alcanzamos a visualizar, con

T.A.B.L.A I

Elemento	Método	Muestra A		Muestra B		Muestra C		Muestra D		Muestra E		Muestra F		Muestra G		V			
		ψ	μ	ψ	μ	ψ	μ	ψ	μ	ψ	μ	ψ	μ	ψ	μ	ψ	μ	Min.	Max.
Sn	Q	0,156	0,152	0,152	0,152	0,020	0,066	0,008	0,006	0,008	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	6,6	23,4
	E	0,174	0,160	0,160	0,160	0,021	0,079	0,011	0,008	0,011	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	4,6	18,5
Sb	Q	0,075	0,066	0,066	0,066	0,085	0,110	0,086	0,070	0,086	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	5,9	14,3
	E	0,080	0,080	0,080	0,080	0,105	0,120	0,090	0,070	0,090	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	6,2	12,0
As	Q	0,017	0,028	0,028	0,028	0,007	0,056	0,026	0,015	0,026	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	7,5	20,0
	E	0,020	0,022	0,022	0,022	0,005	0,050	0,030	0,020	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	8,5	30,5
Bi	Q	0,022	0,018	0,018	0,018	0,015	0,038	0,030	0,017	0,030	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	0,017	3,0	c,0
	E	0,020	0,020	0,020	0,020	0,017	0,035	0,028	0,015	0,028	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	0,015	5,3	10,5
Cu	Q	0,08	0,10	0,10	0,10	0,13	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	7,8	25,0
	E	0,10	0,10	0,10	0,10	0,14	0,14	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	8,3	16,0
Zn	Q	0,05	0,04	0,04	0,04	0,02	0,06	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	20,0	25,0
	E	0,06	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	6,0	37,5

Q: Químico
 E: Espectrográfico
 * : Excitación por arco de corriente continua

nuestro equipo de trabajo y por la vía de la excitación con chispa, sus líneas más sensibles. Por lo tanto recurrimos a la excitación con arco de c.c.

Se coloca en la cavidad del electrodo de grafito una cantidad de muestra, cortada recientemente con un alicate, y cuyo peso sea de 100 ± 5 mg.

Procedimiento

Descarga: arco de c.c.

Intensidad: 7 A

Abertura entre electrodos: 2 mm

Ranura: 30μ

Tiempo de excitación: 30 s

Electrodos: inferior, como ánodo P-1 (11)

superior, como cátodo C-6

Filtro de tres escalones

Región del espectro impresionado: 3 500 - 2 500 Å

Emulsión espectrográfica: película S.A.1 (Eastman Kodak) calibrada por el mismo método que para placas

Revelado: 5 min en D-19 a 20°C

Baño de paro: 10-30 s en 5B - 5a

Fijado: 10 min en F-5

Lavado y secado igual que para las placas

Fotometría: se ha seguido el mismo procedimiento aplicado anteriormente. Es de hacer notar que no hemos podido utilizar las líneas de plomo que corrientemente se seleccionan como estándar interno, aún con el empleo de filtro de tres escalones que disponemos, por ser muy intensas.

Línea seleccionada	Estandar interno
A	A
As 2 780,19	Pb 2 657,10
Zn 3 345,02	Pb 2 657,10

Ver curvas de trabajo, fig. 17 y 18.

RESULTADOS COMPARATIVOS CON LOS OBTENIDOS POR VIA QUIMICA

A fin de probar el grado de precisión del método espectrográfico ensayado, hemos analizado algunas muestras por los métodos químicos, siguiendo las técnicas de A.S.T.M. (2) para la determinación de estaño, antimonio, arsénico y bismuto; para el cobre y cinc hemos aplicado la técnica polarográfica (12).

La tabla I contiene los valores obtenidos por los métodos citados, y la precisión expresada como coeficiente de variación V para cada elemento. En cada caso el valor informado corresponde al valor medio de tres determinaciones.

La precisión del análisis espectrográfico expresado como V , en una de las muestras estandar de que disponemos, y sobre la base de 10 determinaciones es la siguiente:

Elemento	%	V
Cu	0,055	7,8
Bi	0,040	8,3
Sb	0,0089	17,5
Sn	0,0048	16,8
Ag	0,0033	1,2
As	0,013	20,0

V : calculado con la siguiente fórmula

$$V = \frac{100}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum d^2}{n - 1}}$$

V coeficiente de variación

\bar{x} concentración media

d diferencia de la determinación con el valor medio

n número de determinaciones

CONCLUSIONES

- 1) Se dan los valores de los parámetros eléctricos más eficientes para nuestra fuente de excitación.
- 2) Se han preparado muestras patrones de plomo dentro de los límites de composición exigidos por las normas IRAM, y ello nos ha permitido obtener las curvas de trabajo para cada elemento.
- 3) Si bien la precisión obtenida por vía espectrográfica es en algunos casos, inferior a la lograda por vía química, está dentro de los límites tolerables con las exigencias de las especificaciones del material.
- 4) Es indudable que se obtiene una ganancia considerable de tiempo en la información de los resultados, factor importante cuando se trata de materiales pertenecientes a obras públicas en ejecución y que requieren un contralor continuo y rápido.
- 5) Puede calcularse en una jornada de trabajo el tiempo necesario para la realización del análisis de 20 muestras.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Instituto Arg. de Racionalización de Materiales. Norma IRAM 2 515. Caños de plomo. (1949).
- (2) A.S.T.M. Standards Chemical Analysis of Metals. Designation E 37-56 (1964).
- (3) British Standards Specifications. Lead pipes for other chemical purposes. B.S. 602 (1956).
- (4) Spectrochemical Standards. Morris P. Kirk & Son, Inc. Los Angeles, California. Boletín, Ed. (1960).

- (5) W. Gerlach and W. Gerlach, "Die chemische Emissionsspektralanalyse" II, L. Voss, Leipzig, (1933). Cit. "Principles and Practice of Spectrochemical Analysis", N. Nachtrieb, pág. 193. McGraw-Hill, New York. (1950)
- (6) A. T. Myers and B.C. Brunstetter, Anal. Chem. 19, 71 (1947).
- (7) F.K. Jaycox and A. F. Ruele, "Proc. Seventh Summer Conference on Spectroscopy" (M.I.T.). The Technology Press, 1940. Cit. "Principles and Practice of Spectrochemical Analysis" N. Nachtrieb, pág. 193, McGraw - Hill, New York (1950).
- (8) A.S.T.M. Methods for Emission Spectrochemical Analysis. Designation E 117-59 T (1964).
- (9) Ibid. E 116-59 T.
- (10) Ibid. E 115-59 T.
- (11) Ibid. E 130-63 T.
- (12) J. M. Kolthoff - J. Lingane. Polarography, Vol.II. 604, 2nd. ed. Interscience, New York, (1952).

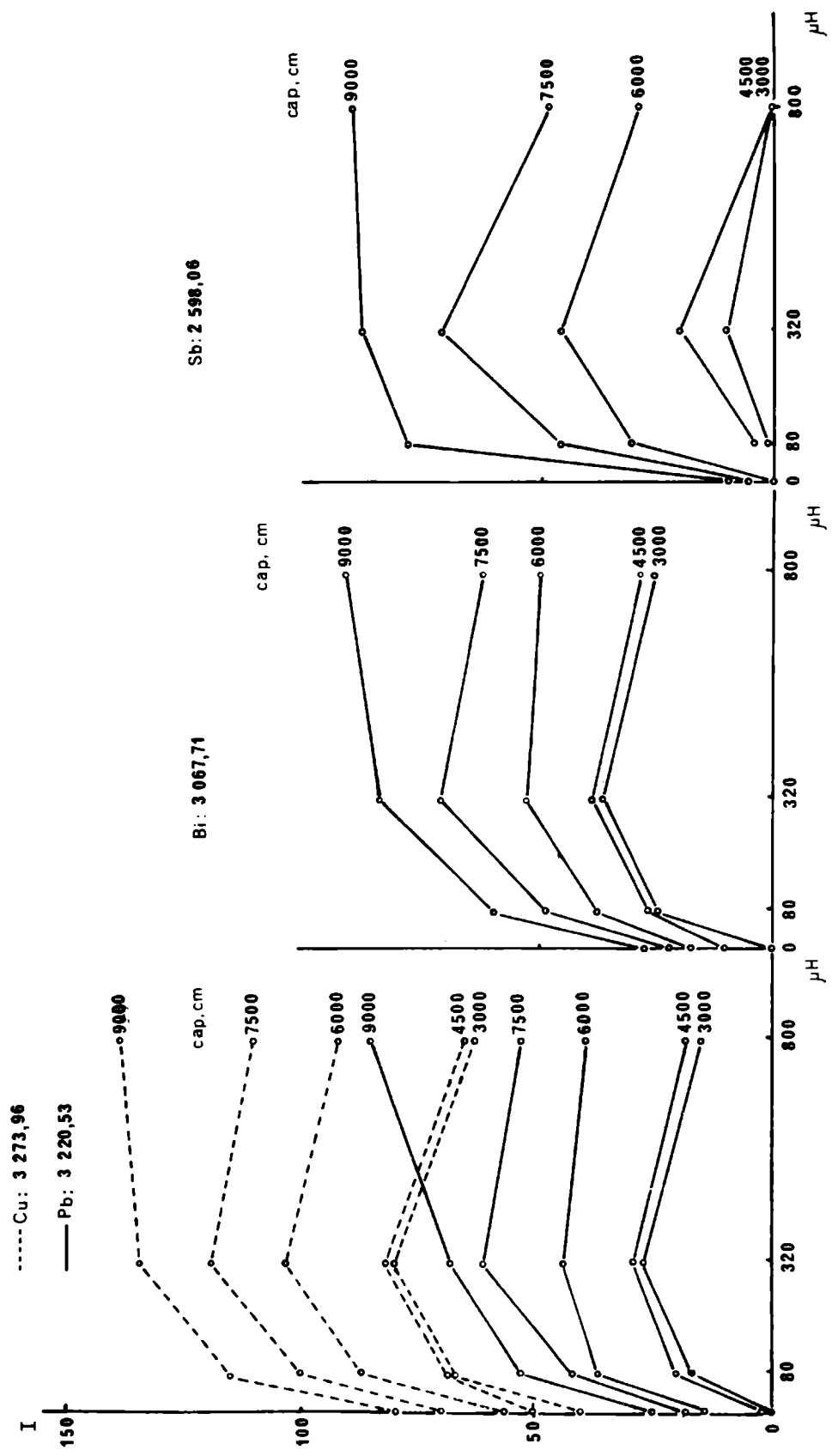


Fig. 4

Fig. 3

Fig. 2

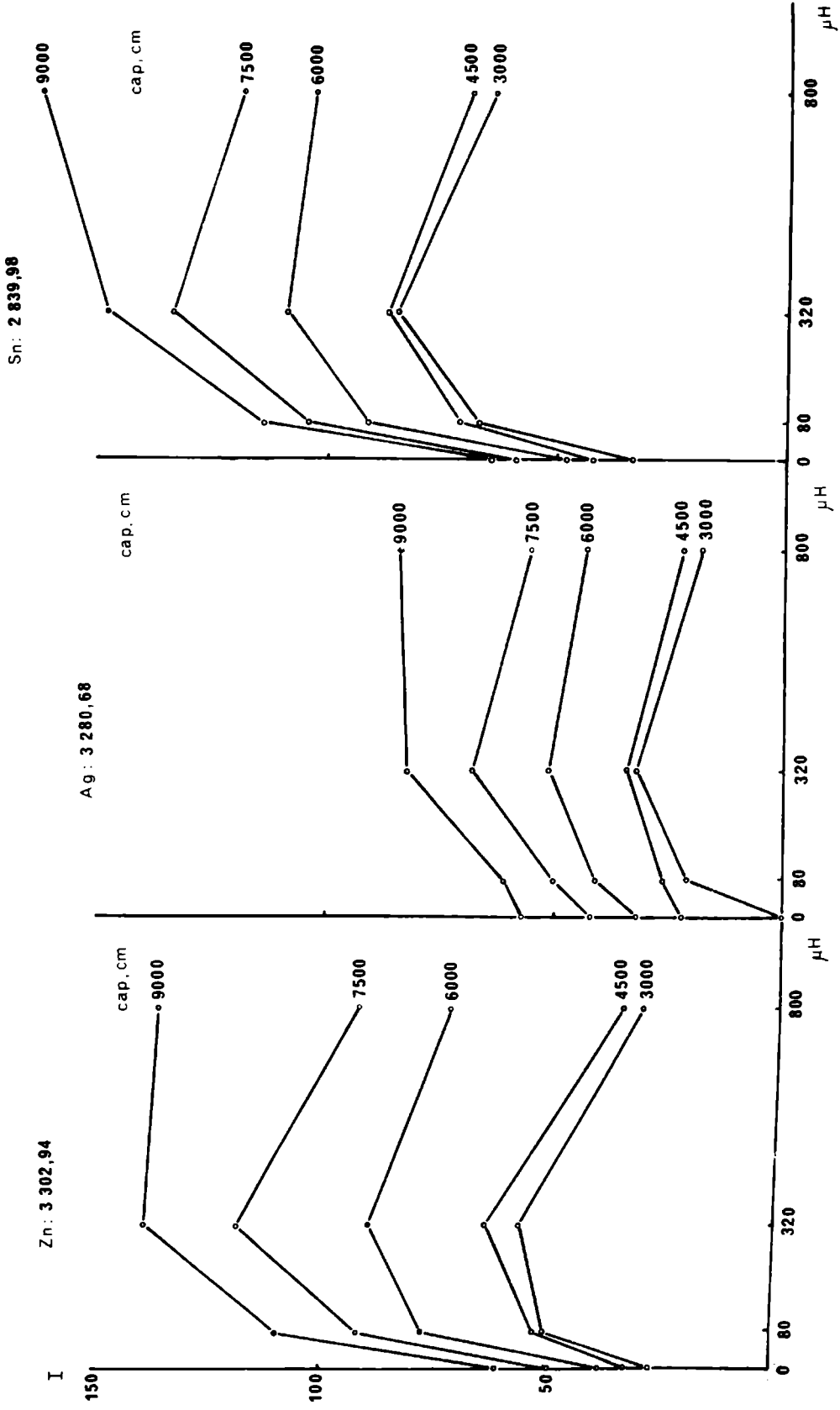


Fig. 5

Fig. 6

Fig. 7

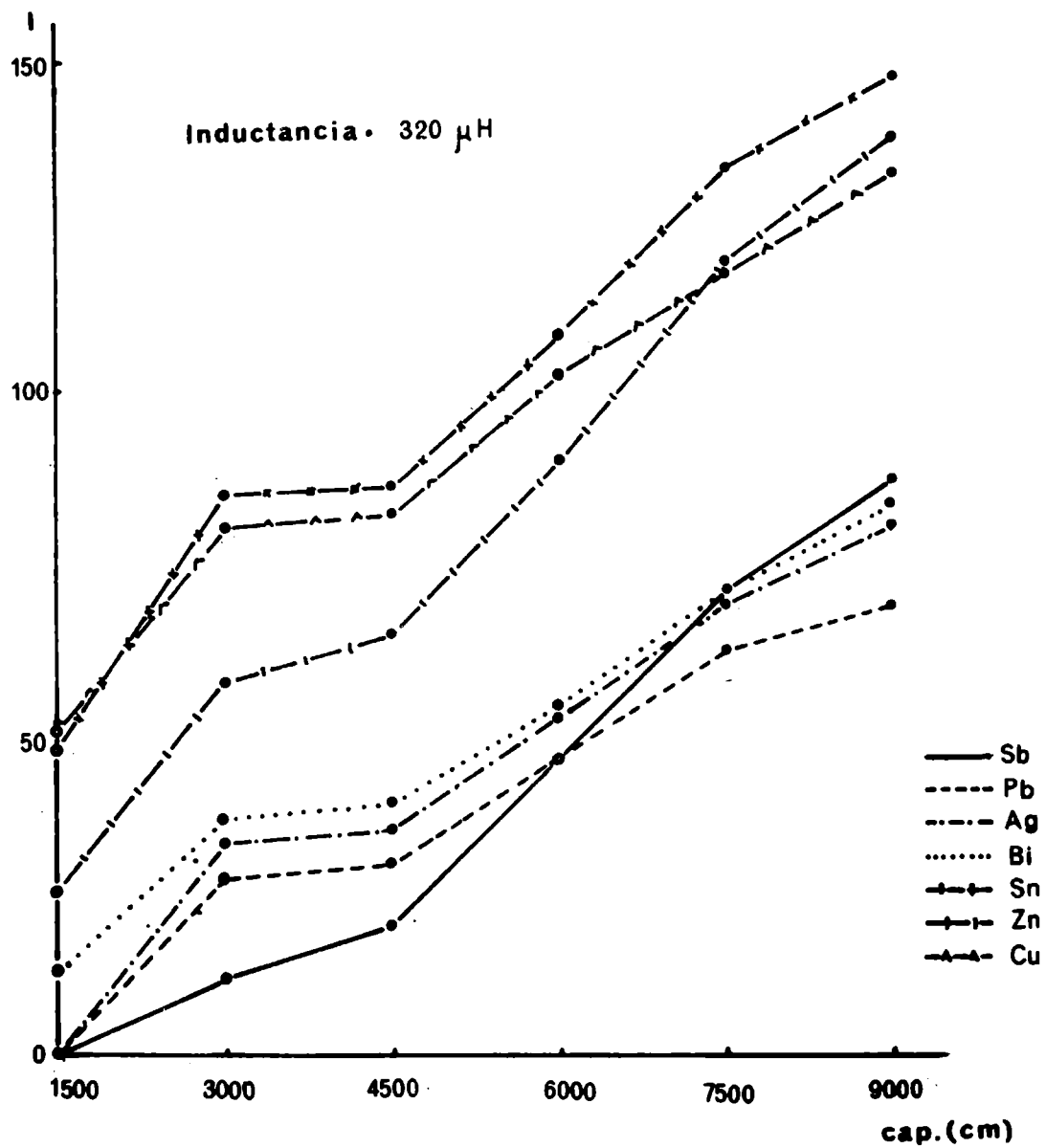


Fig. 8

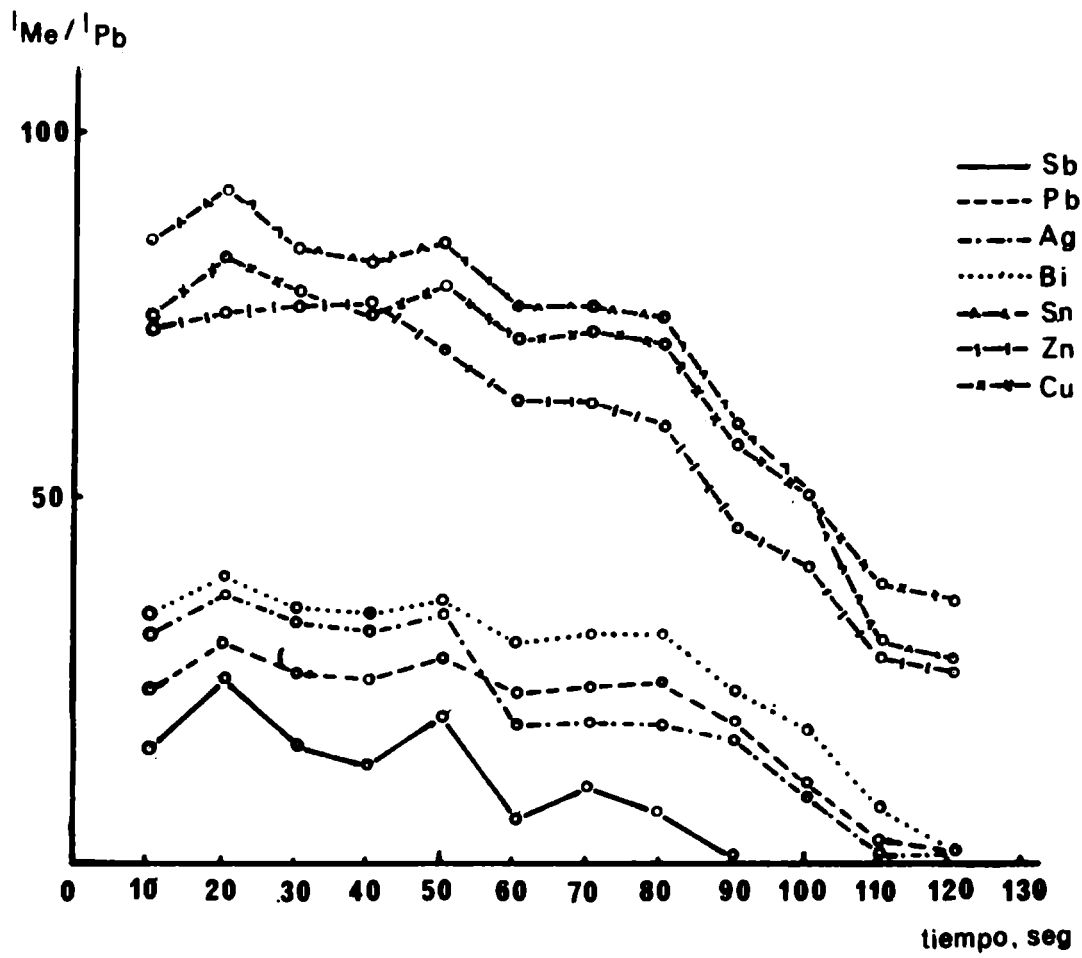
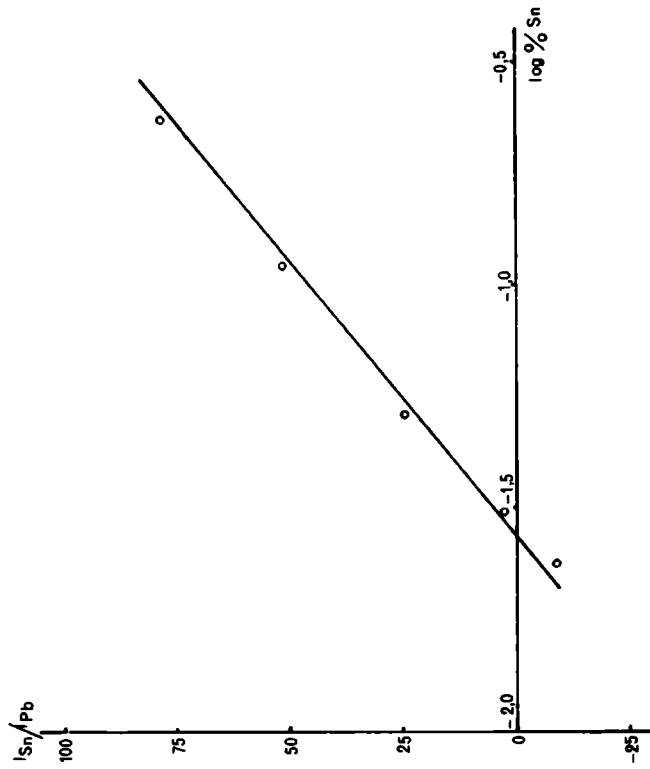


Fig. 9

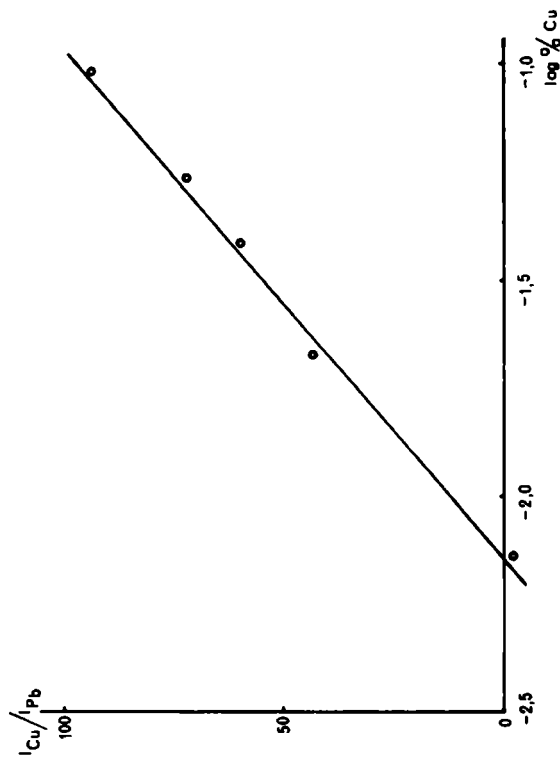
Sn: 2 839,96 A
Pb: 3 220,54 A



M. patrón	%	log %	I_{Sn}/I_{Pb}
1 L	0,23	-0,64	79
2 L	0,11	-0,96	51
3 L	0,05	-1,30	24
4 L	0,03	-1,52	3
K 119	0,02	-1,64	-10

Fig. 11

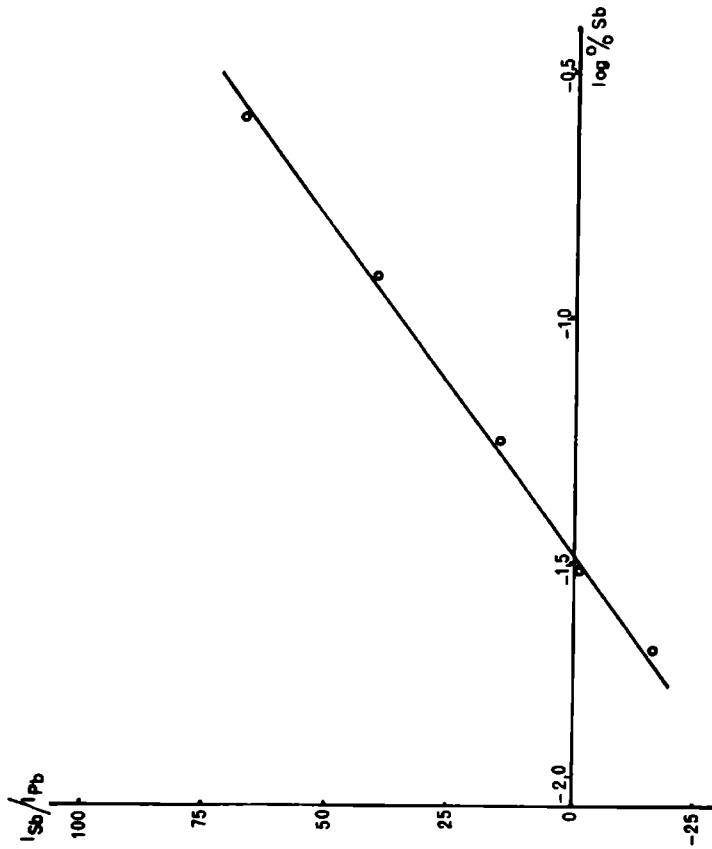
Cu: 3 273,96 A
Pb: 3 220,54 A



M. patrón	%	log %	I_{Cu}/I_{Pb}
K 117	0,096	-1,02	93
K 118	0,055	-1,26	71
K 1115	0,037	-1,43	60
K 119	0,021	-1,68	43
K 1114	0,007	-2,14	-3

Fig. 10

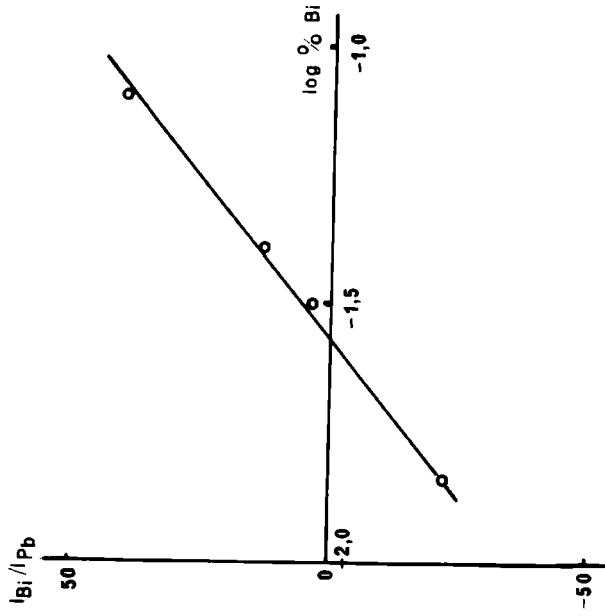
Sb: 2 598,06 A
Pb: 2 332,42 A



M. patrón	%	log %	I_{Sb}/I_{Pb}
1 L	0,25	- 0,60	67
2 L	0,12	- 0,92	40
3 L	0,05	- 1,26	15
4 L	0,03	- 1,52	- 1
K 119	0,02	- 1,68	- 17

Fig. 12

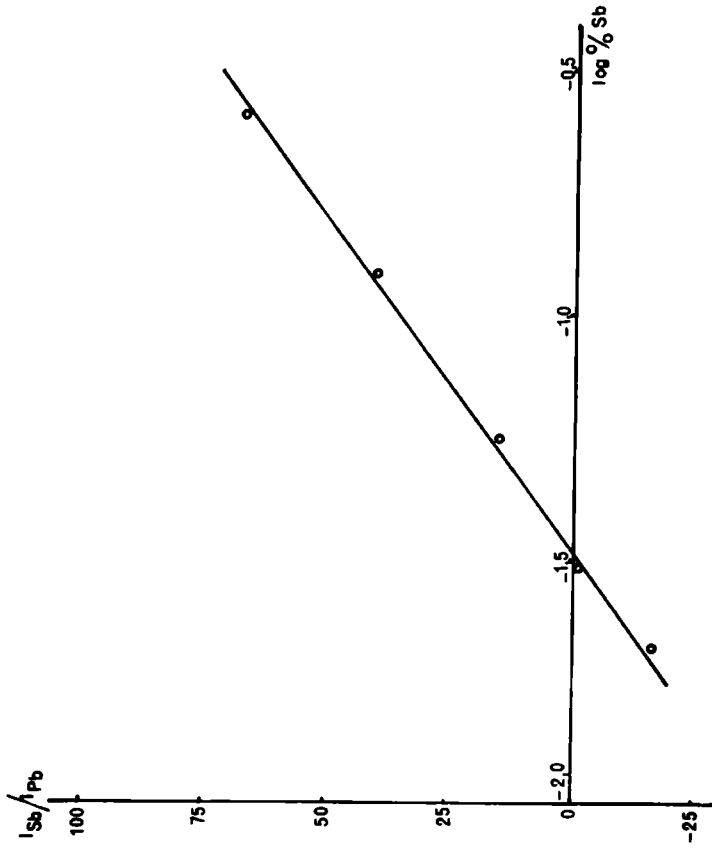
Bi: 3 067,71 A
Pb: 3 220,54 A



M. patrón	%	log %	I_{Bi}/I_{Pb}
K 117	0,014	- 1,85	- 22
K 114	0,031	- 1,51	3
K 115	0,031	- 1,51	4
K 118	0,040	- 1,40	12
K 119	0,080	- 1,10	39

Fig. 13

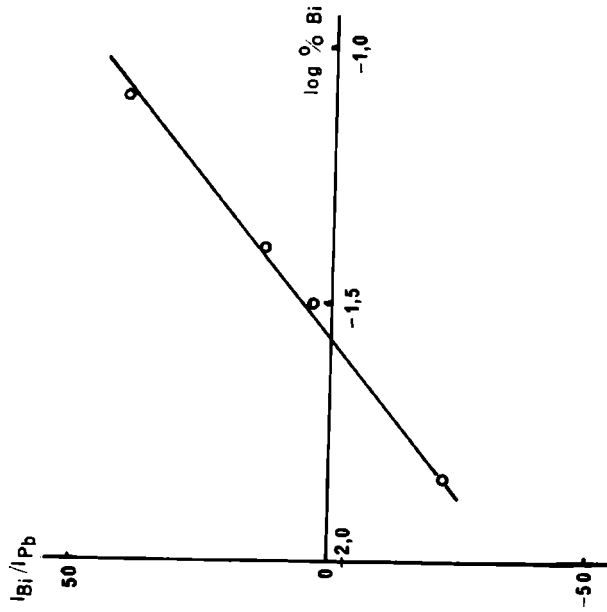
Sb: 2 598,06 A
 Pb: 2 332,42 A



M. patrón	%	log %	I_{Sb}/I_{Pb}
1 L	0,25	-0,60	67
2 L	0,12	-0,92	40
3 L	0,05	-1,26	15
4 L	0,03	-1,52	1
K 119	0,02	-1,68	17

Fig. 12

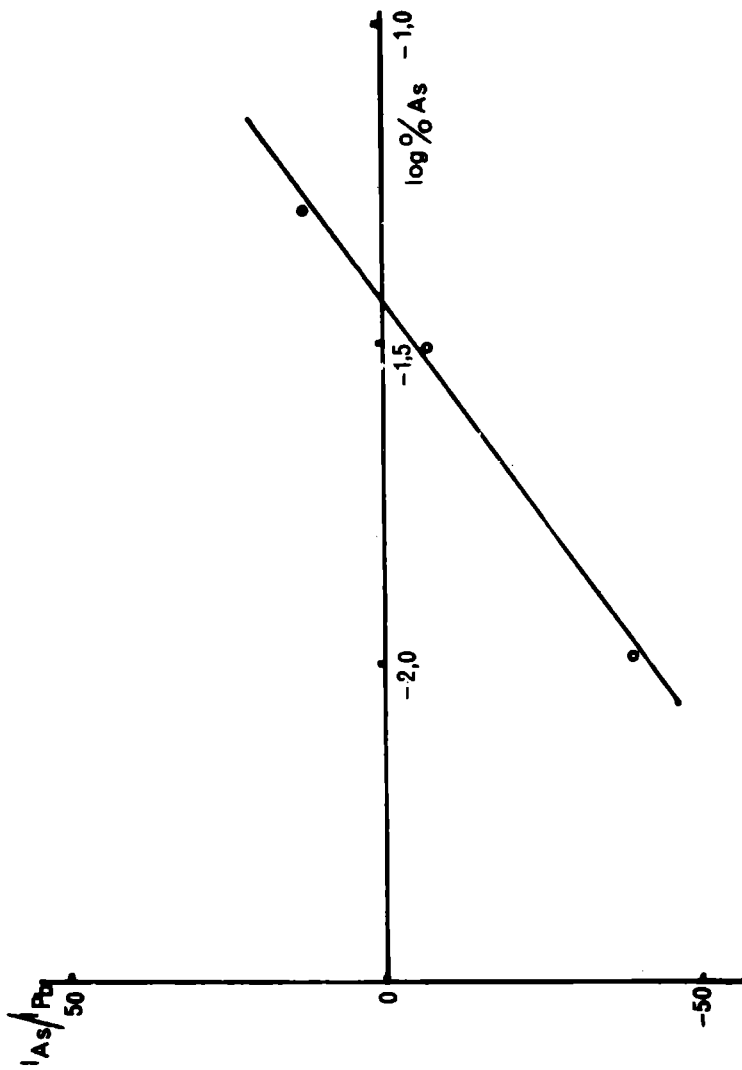
Bi: 3 067,71 A
 Pb: 3 220,54 A



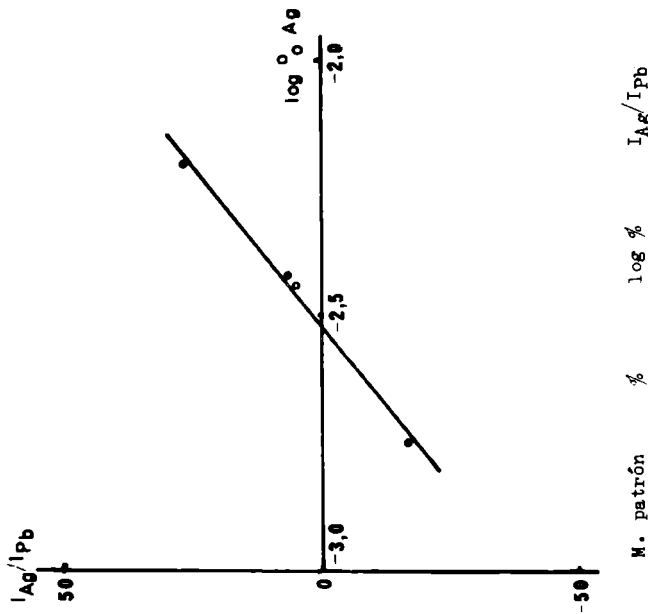
M. patrón	%	log %	I_{Bi}/I_{Pb}
K 117	0,014	-1,85	22
K 114	0,031	-1,51	3
K 115	0,031	-1,51	4
K 118	0,040	-1,40	12
K 119	0,080	-1,10	39

Fig. 13

As: 2 780,19 A
 Pb: 3 220,54 A



Ag: 3 280,68 A
 Pb: 3 220,54 A

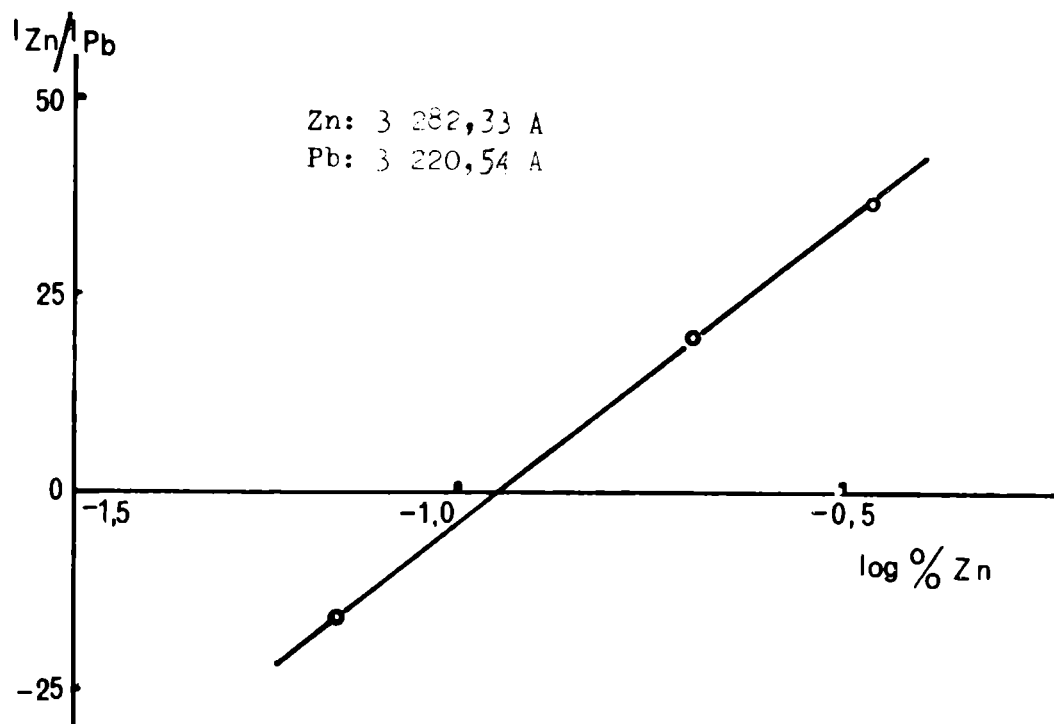


M. patrón	%	log %	I_{Ag}/I_{Pb}
K 117	0,0018	- 2,75	- 18
K 118	0,0033	- 2,48	3
K 1114	0,0037	- 2,43	5
K 1115	0,0038	- 2,42	6,5
K 119	0,0063	- 2,20	26

Fig. 14

M. patrón	%	log %	I_{As}/I_{Pb}
1 L	0,05	- 1,30	12
K 119	0,03	- 1,52	- 8
3 L	0,01	- 2,00	- 40

Fig. 15



M. patrón	%	log %	I_{Zn}/I_{Pb}
2 L	0,34	- 0,47	37,5
3 L	0,20	- 0,70	20,0
4 L	0,07	- 1,16	- 15,5

Fig. 16

58

As: 2 780,19 A
Pb: 2 657,10 A

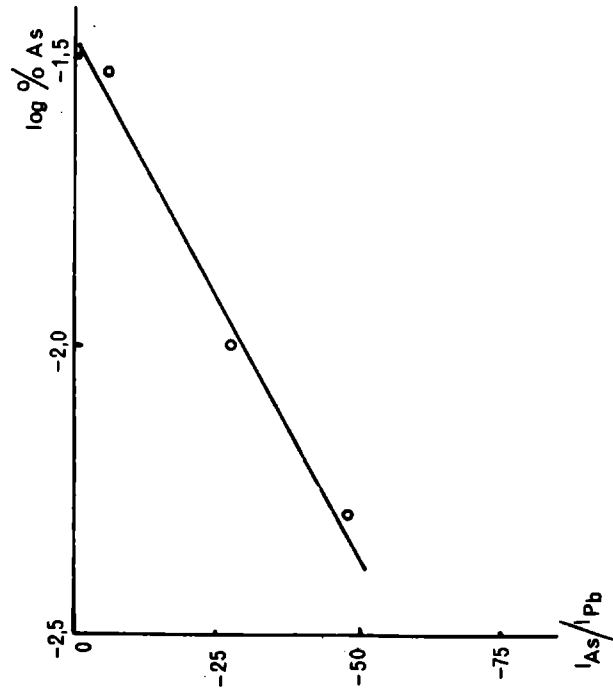


Fig. 17

Zn: 3 345,02 A
Pb: 2 657,10 A

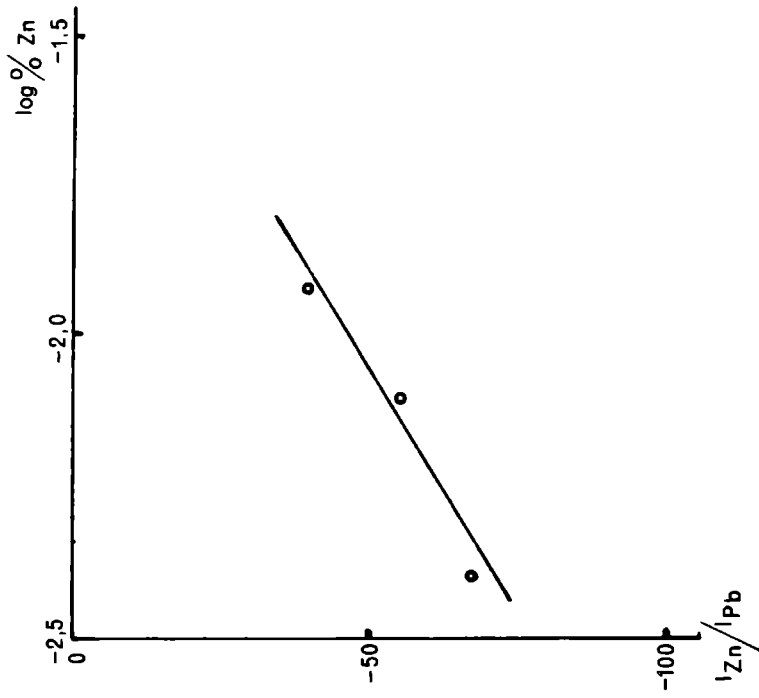


Fig. 18