

UNIVERSIDAD AUTONOMA POTOSINA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

*Espectroscopia de las Impurezas Metálicas  
en los Aceites Lubricantes Usados*

TESIS PROFESIONAL

que para obtener el Título de

**QUIMICO INDUSTRIAL**

presenta la Pasante

*Ma. Guadalupe Rodriguez Martinez*

\* \*

SAN LUIS POTOSI, S. L. P.

1961

*A la memoria de mi Madre  
con veneración y respeto.*

*A mi querido Padre  
y Hermana,  
con la satisfacción del deber cumplido*

*A mis Maestros  
y compañeros*

Con mi mayor agradecimiento al  
Ing. Mario Horcasitas (F.)  
sin cuya valiosa cooperación no  
hubiera podido llevar a cabo este trabajo

## C O N T E N I D O

- I.—INTRODUCCION.
- II.—DESARROLLO HISTORICO DE LA ESPECTROSCOPIA Y ESPECTROGRAFIA.
- III.—FUENTES DE EXCITACION.
- IV.—OPTICA ESPECTROSCOPICA
- V.—ESPECTROSCOPIOS Y ESPECTROGRAFOS
- VI.—ESPECTRO-ANAL.
- VII CONCLUSIONES
- VIII.—BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

Las consideraciones que me han llevado al desarrollo del presente trabajo, son el resultado de un estudio preliminar, sobre la posibilidad de dar aplicación al "Espectro-anal" dentro del laboratorio analítico de rutina y de investigación.

Es una serie de experimentos que llevé a cabo en el laboratorio de Físico-Química tomando como base las indicaciones del "Espectro-anal".

Sabemos que durante mucho tiempo el análisis Químico General, se ha desarrollado bajo dos métodos: el Cualitativo y el Cuantitativo; ya sea por vía húmeda o por seca, sin embargo en muchos casos estos métodos han resultado ineficaces, como en el caso de materiales radio activos, en los estudios de la composición de los rayos solares, cuando los elementos químicos se encuentran mezclados unos con otros en cantidades de p. p. m. etc.

Del constante progreso de la investigación Físico-Química ha surgido el Espectroscopio y Espectrógrafo, al principio solo era un equipo más de investigación; conforme ha ido avanzando el tiempo se le ha ido encontrando diversas aplicaciones dentro del análisis Químico.

El Espectro-anal, que no es más que un espectroscopio elemental simplificado, se ha tratado de introducir dentro del análisis Químico de rutina.

Observarán Uds. en la descripción que hago a continuación que es necesario un conocimiento más o menos claro de los espectros de los elementos Químicos, Óptica, Física, Electricidad, con el objeto de llegar a manipular perfectamente el Espectro-anal.

Por ejemplo: cuando dos elementos tienen la misma emisión y formación de banda, hay extinción de uno o del otro, si el manipulador no es hábil cometerá un error de confundir dichos espectros. En un futuro no lejano la Espectroscopía y Espectrografía tomará parte activa dentro de los análisis químicos de rutina, e irán desplazando al mismo tiempo al tubo de ensayo y a la bureta.

Tomando en consideración lo tardado y bromoso de las técnicas analíticas de rutina actual y comparándolas con las técnicas Espectroscópicas que se vienen aplicando podemos darnos cuenta que no hay relación en el tiempo empleado y la exactitud de los mismos.

Espero que los Sres. Sinodales sepan comprender mi punto de vista y sean magnánimos, ya que el presente estudio lo he llevado a cabo con el equipo Espectroscópico que se encuentra en el laboratorio de Físico-Química que está a cargo del Ing. Rogelio Jiménez J. Al Ing. Rubén Ortiz Díaz Infante, Director de la Escuela doy las mas sinceras gracias por la facilidad que me dió para usar dicho equipo.

EX LIBRIS

INSTITUTO DE INVESTIGACION  
DE ZONAS DESERTICAS

## DESARROLLO HISTORICO DE LA ESPECTROSCOPIA Y ESPECTROGRAFIA

Describir detalladamente la Historia de como se ha desarrollado la Espectroscopía y Espectrografía sería objeto de un trabajo aparte.

Me limitaré a describir brevemente los hechos sobresalientes en los cuales figuran los investigadores que fueron los pioneros de esta moderna ciencia.

NEWTON Y SUS TRABAJOS. (1642-1727).—Sus principales experimentos fueron sobre el rayo de luz reflejado y refractado, uno de sus experimentos fue: dejar pasar un rayo de luz solar a través de un orificio pequeño después sobre un prisma y finalmente sobre una pantalla (Espectroscopio Moderno). En la pantalla observaba la descomposición del rayo en colores que iban desde el rojo al violeta, esta descomposición la llamó "Spectrum". Después de recoger el spectrum lo hacía pasar sobre otro prisma observando que no se descomponía y sí se refractaba, tal rayo de luz lo llamó Homogéneo para distinguirlo del "Heterogéneo", que tienen diferentes refractibilidades, con este experimento demostraba que la luz solar es una mezcla de rayos heterogéneos.

De todos sus experimentos en el campo de la óptica él concluía que el índice de refracción y dispersión eran proporcio-

nales a la desviación producida por todos los lentes, esto es que todos los lentes, tienen el mínimo poder de dispersión. Sin embargo Newton afirmaba que la fabricación de lentes acromáticos no se llegaría a efectuar nunca lo cual era falso, y que Dollond en 1758 llegó a fabricar lentes acromáticos.

THOMAS YOUNG. (1802).—Había estudiado todos los trabajos de Newton que durante 150 años habían quedado guardados. La línea amarilla que en la época de Newton no tenía explicación parecía que ya se podía explicar su naturaleza, los trabajos de Young sobre diferentes clases de luz, llegó a creer que dicha línea era un fenómeno de interferencia, teoría que después Brewster y Gladstone (1860) usaron para explicar la línea de "Fraunhofer".

W. HERSCHEL. (1800).—El más grande astrónomo del siglo XIX. Mientras estudiaba la distribución del calor radiante del sol con la ayuda de termómetros muy sensibles, colocados a lo largo del espectro solar, encontró que el calor radiante era tan fuerte que estaba fuera del espectro visible rojo.

En otras palabras, había descubierto el espectro infrarrojo. En 1801, J. W. RITER, al estar estudiando la acción del espectro solar sobre la sal de cloruro de plata bajo una acción prolongada, observaba que esta acción salía fuera del espectro violado, encontrando posteriormente el espectro ultravioleta. En 1802, Thomas Young hacía las primeras determinaciones de las longitudes de onda con sus experimentos de la interferencia y la Teoría Ondulatoria de la luz, de esta manera el espectro ya podía medirse, Thomas Young determinó para tal  $675 \times 10^{-6}$  mm a  $424 \times 10^{-6}$  mm. En este mismo año, W. H. Wollaston observó la línea oscura que interrumpen al "espectro continuo" del sol y que ahora lo conocemos como línea de Fraunhofer.

FRAUNHOFER. (1787-1850).—Este novel y genio de la óptica es a quien la espectroscopía debe mas por sus notables descubrimientos e inventos en el campo de la óptica.

En 1814, estudiaba la manera de medir el espectro solar mediante el índice de refracción en los lentes. Este óptico fué el primero en rechazar el espectroscopio de Newton, para lo cual utilizó un teodolito-telescópico invento del mismo, mediante el cual podía medir exactamente los ángulos de desviación de los rayos de luz, colocando prismas de vidrio especial de 60 grados C. a 24 pies de la ranura de entrada de la luz y el diafragma, observando siempre el espectro un número incalculable de líneas fuertes y débiles. Fraunhofer no pudo explicar estas líneas pero hizo un estudio detallado de 700 de ellas asignándoles 8 letras del alfabeto A-H a las más prominentes, las cuales conocemos. Con estos experimentos, la espectroscopía tomó carácter de ciencia.

Utilizando este prisma objetivo de ángulo de  $37^{\circ} 40'$  y colocándolo antes de un telescopio objetivo de 4" Fraunhofer observó el primer espectro estelar, de esta manera observó la luz y el espectro que emitía Sirio y los otros planetas, encontraba que el espectro formado por los planetas y el del sol eran el mismo pero diferentes al de las estrellas. Fraunhofer además contribuyó con más inventos a la espectroscopía introduciendo su nuevo sistema de lentes reticulados y graduados, mediante finísimos hilos de plata, esta primera lente tenía 192 líneas por centímetro y además obtuvo medidas exactas para la longitud de onda, por ejemplo, para la línea "D" de Sodio 0.0005882 mm. a 0.0005897 mm. estas cantidades son exactas para las que actualmente se han determinado por métodos más complejos y modernos.

Finalmente Fraunhofer inventó una máquina con diamante para rayar metales, de esta manera hizo el primer escalímetro esférico para calcular las líneas del espectro, así fué como calculó la línea "D" con una longitud de onda de 0.0005890 mm. y .... 0.0005896 mm. el círculo rayado resolvería desde 625 líneas a 3,000 líneas por cm.

J. F. W. HERSCHEL. (1823).—Hijo del descubridor de los rayos infrarojos, hizo estudios completos sobre el espectro producido por la flama. Este investigador de la flama llegó a la con-

clusión siguiente: "Los diferentes colores que producen la flama de las sales de los metales, son capaces de indicarnos que existen pequeñísimas cantidades de ellos".

W. H. FOX-TALBOT. (1825).—También estudió el color producido por la flama y su espectro, concluía: "El color anaranjado de los rayos puede ser efecto de la estroncionita de aquí que Herschel, haya encontrado en el cloruro de estroncio estos rayos naranja". Diez años más tarde el Litio y Estroncio en pequeñas cantidades podían ser fácilmente indetectables por métodos espectroscópicos.

Otros investigadores estudiaron ampliamente el espectro producido por la flama y el arco, entre estos estaba Sir William Crookes (1861) utilizando una bujía de alto voltaje, volatilizaba metales entre los electrodos, obteniendo en cada caso espectros diferentes, los cuales podían ser identificados rápidamente sin la menor equivocación.

ANGSTROM Y ALTER. (1855).—Publicaron extensos trabajos sobre espectros metálicos detallando perfectamente las características de cada uno de ellos. Estos mismos investigadores estudiaron el espectro gaseoso y de absorción.

KIRCHHOFF. (1861).—Este genio de la investigación siendo profesor de la Universidad de Heidelberg estudió el espectro desde el punto de vista matemático uniendo en una ley general las propiedades del espectro de absorción y emisión. Las leyes de Kirchhoff establecieron que: "La relación que existe entre el poder de emisión y el poder de absorción para los rayos de una misma longitud de onda son constantes para todos los cuerpos a la misma temperatura". Como complemento de su ley, decía que los cuerpos transparentes no pueden emitir luz y cualquiera que emita luz tendrá espectro opaco, además un gas que irradia un espectro línea a la misma temperatura las líneas irradiadas serán absorbidas. Kirchhoff demostraba esto, haciendo pasar un rayo de luz solar a través de una flama de gas conteniendo

do sal común, observando que las líneas amarillas eran iguales a la línea "D" de Fraunhofer y que esta misma flama de sodio podría absorber esta misma luz amarilla de un rayo de luz más fuerte que lo atravesara (luz monocromática amarilla). De esta manera él explicaba que las líneas oscuras de Fraunhofer en el espectro solar son causadas por la absorción de los elementos que se encuentran en la zona de la atmósfera fría que atraviesa la luz solar y que el espectro continuo emitido por el calor interno del sol se observaba Na y Ca que se encontraba presente mientras que el Li estaba ausente. De esta manera se introdujo el análisis químico de la atmósfera solar.

Kirchhoff junto con Bunsen estudiaron el espectro de la flama y la bujía producidos por los elementos metálicos puros y demostraba la presencia de ellos, en este mismo año de 1861 encontraron un cuarto metal alcalino el Ce y 1/5 después el Rb es quizá Kirchhoff a quien la espectroscopía deba más ya que con sus estudios quedaron sentadas las bases de la teoría atómica.

ANGSTROM, (1868).—Este gran científico e investigador del espectro solar preparó los primeros estandars para hacer determinaciones exactas del espectro solar, hizo una tabla para mil longitudes de onda de las líneas de Fraunhofer (EN UN ESPECTRO NORMAL SOLAR) debido a sus determinaciones de longitud de onda se adoptó (UA).

Unidad Angstrom o sea  $10^{-8}$  cm. para medidas espectroscópicas.

HENRY ROWLAND. (1870).—Profesor de física del JOHNS HOPKINS UNIVERSITY no únicamente contribuyó con mejores lentes reticulados sino que además introdujo los lentes cóncavos reticulados con los cuales se obtiene mayor resultado comparativo con el método de coincidencia.

En 1887 Rowland publicó tablas nuevas de la longitud de onda solar y en los años siguientes tablas de las long de onda del

espectro de arco de muchos elementos y de las líneas de Fraunhofer.

Sus tablas cubrían valores desde 2152.91 a 7714.08 unidades Rowland basadas en los estándares del mismo actor.

A. A. MISHELSON (1893).—Este científico que había inventado el interferómetro en la Universidad de Chicago fue capaz de medir 3 líneas de Cd en término del sistema métrico decimal y sus determinaciones checan con los valores de Rowland.

Cadmium	Michelson	Rowland	Proporción
Línea roja	6438.4722 x 10 <sup>-8</sup> Cm.	6438.680	1.000033
" verde	5085.824 x 10 <sup>-8</sup> Cm.	5086.001	1.000036
" azul	4799.910 x 10 <sup>-8</sup> Cm.	4800.097	1.000039

FABY Y PEROF. (1900).—Aplica en París el método del interferómetro a líneas de otros elementos determinando su longitud de onda en términos del valor de Michelson.

La Unión Internacional por cooperación de investigaciones solares (1904) adaptó los estándares de Michelson.

Faby y Perof en 1901 introducen su corrección al valor de Michelson utilizando aire seco a 15 grados C y 76 mm. de Hg para línea roja de Cd. igual a 6438.4696A.

La Unión Astronómica Internacional de (1922) preparó numerosos estándares entre estos el espectro de arco del Fe y los gases raros, se introdujo el término frecuencia en función de la velocidad de la luz y la longitud de onda  $\lambda v = C$  en donde  $\lambda$  = longitud de onda  $v$  = frecuencia  $c$  = velocidad de la luz

Se amplió más la teoría atómica y las bandas moleculares, también se estudió los límites de observación óptica del ser humano o sea la sensibilidad óptica a los colores encontrando ser de 4000 a 7500 A.

Sin embargo en algunos se encontraban valores de 2000 Å que corresponden a la ultravioleta.

TEODORO LYMMAN. (1920).—Restituyó los lentes reticulados cóncavos por cristales ópticos de fluorita en este tipo de cristal Lyman llegó a hacer mediciones de longitud de onda  $\alpha$  bajo de quinientos Å Milican, Bowen, Lawyer llegaron a medir longitudes de onda de 4 Å que están los límites de los rayos X.

SCHRODINGER, PLANCK, DEBROGLIE. (1920-1925).—Llegó a la conclusión de estos estudios con la teoría cuántica, teoría atómica y teoría vibratoria-corpúscular.

De 1935 a 1945 se trabajó intensamente pero bajo secreto de guerra y en 1948 apareció el espectrógrafo aplicado a estudios científicos, tanto en la industria, agricultura y medicina.

En 1955 la Applied Research Laboratories introdujo un cuantómetro con densitómetro que puede determinar 15 elementos químicos en 15 minutos basados en el viejo espectrógrafo de Fraunhofer.

## FUENTES DE EXCITACION

Para poder excitar a átomos y a moléculas de los diferentes elementos Químicos es necesario una fuerte excitación que sobrepase a los límites de la energía interna de los mismos átomos y moléculas; para ello se dispone del calor o de la electricidad, una temperatura de baja excitación se obtiene mediante la flama produciendo temperaturas que fluctúan entre 1000 grados C., para temperaturas más altas se recurre al arco eléctrico cuya temperatura es de 3,000 a 6,000 grados C. y para temperaturas de excitación aún mas alta, se utiliza la bujía eléctrica. Para excitación de materiales gaseosos se usa el tubo de Geissler de descarga eléctrica.

Es bien conocido por todos nosotros que la flama, como fuente de excitación, tiene sus límites y por lo tanto solo se puede usar en ciertos elementos químicos, como el: K, Na, Ca, Sn, y en general con los alcalinos y alcalinotérreos; como fuente de excitación de los metales realmente la flama no tiene aplicación; solamente 25 elementos químicos pueden emitir espectros por la excitación de la flama y su sensibilidad es comparativamente baja en muchos casos, es decir que su espectro es débil. Sin embargo, esta desventaja, tiene su ventaja, ya que se pueden determinar elementos químicos en grandes cantidades, mezclados

con otros que requieran una excitación mayor, por ejemplo: Los alcalinotérreos y gran número de otros, el espectro producido por ellos cuando se excita por medio de la flama se obtiene un espectro diatómico o molecular en banda, el Cu de por si mismo colorea la flama, en cambio sus sales como el Cu Cl<sub>2</sub> produce un color verde fuerte brillante en espectro de banda, cuando el nitrato de estroncio es calentado sobre la flama produce un color rojo intenso que es producido por el óxido de estroncio que se forma rápidamente, dando espectro en banda. Las pruebas de flama son generalmente hechas con sales de elementos de baja volatilidad y baja excitación. Generalmente el espectro formado por la flama, es en banda, en proporción al espectro lineal.

Lundegasth, científico moderno espectroscopista, trabajando en la flama de acetileno con la cual ha hecho determinación de 32 elementos químicos con datos bastante satisfactorios, en los cuales incluye a los siguientes: Ag, Ca, Cr, Dy, Gd, N, Mg, Wd, Pd, An, Cd, Cs, Fe, Hg, La, Mn, Pr, Ba, Co, Cu, Ga, In, Li, Na, Ni, Rh, Rn, Sr, I, Zn, Te. Para estos elementos se puede encontrar su longitud de onda en cualquier tabla al respecto marcada con letra F.

ARCO ELECTRICO COMO FUENTE DE EXCITACION Es quizá el arco eléctrico la fuente de excitación más adecuada, ya que su temperatura varia entre 3,000 g. C. y 6,000 grados C. (según el tipo de electrodo y la intensidad de circuito utilizado). El arco eléctrico es una fuente polarizada, de aquí que se tenga cuando se está operando una alta concentración de partículas negativas alrededor del electrodo positivo; y cargas positivas alrededor del electrodo negativo, la excitación puede variar de 150 a 250 Volts y la caída del voltaje no llega a más de 40 volts.

Generalmente esta caída de voltaje solo ocurre en el cátodo donde se concentra la alta ionización, las líneas formadas por ésta y las impurezas son mejoradas en este cátodo. Algunos metales, tales como el Fe tienden a formar capa de óxido en el

polo positivo y así el ánodo será el electrodo más bajo en el arco de corriente directa.

En otros metales la polaridad no tiene importancia y cualquier polo puede ser utilizado ya sea el superior o el inferior. En muchos casos es mejor no usar enteramente el arco eléctrico, manteniéndose a distancia adecuada la distancia focal del centro del arco, eliminando las concentraciones iónicas de los polos, de esta manera se produce un espectro continuo por la incandescencia de los polos.

Respecto a la caída del voltaje en la sección transversal del arco deberá ser el mínimo, ya que este produce líneas en el espectro. Por lo cual recomiendo utilizar el centro del arco para la observación. Finalmente para obtener un buen espectro se puede usar un voltaje de 100 a 200 volts con caída de voltaje de 50 a 60 volts transversalmente y una intensidad de 3 a 6 amperes. Usando dos electrodos de carbón, es costumbre colocar la muestra para analizar en el ánodo.

**ELECTRODO POSITIVO.**— Este tendrá en la punta una encorvación de 4 a 5 mm. el cual sirve de electrodo positivo o sea el que se coloca debajo. Cuando se opera con electrodos de carbón es necesario tener centrados todos los lentes tanto el colimador, el objetivo, el focal y los lentes secundarios, se procurará que los porta-electrodos estén perfectamente aislados eléctricamente y térmicamente, este porta electrodo deberá tener movimiento independiente en cualquier dirección.

Los electrodos de carbón tendrán 1/4", serán redondos y afilados en la punta del electrodo superior, y el inferior tendrá la excavación de 4 a 5 mm. de profundidad, deberán ser de grafito puro, sin ninguna impureza y tendrán un largo de 6", en este tipo de electrodo se puede utilizar el material por analizar en polvo o en pequeñas lentejas; cuando se usa material en polvo, puede usarse un standard interno, a veces se usa carbonato de

litio para hacer la combustión más ligera y rápida, de esta manera la distancia focal puede ser fácilmente controlada.

Cuando se usa solución para su análisis se sigue una técnica especial que consiste en lo siguiente: Calientese el electrodo especial para soluciones a 105 gr. C., gotéese lentamente, de 2 a 3 gotas de solución en el centro del electrodo caliente, evapórese el líquido del problema, generalmente agua para poder arquear de manera usual, si se observa que el líquido tiene tendencia a difundirse a través del electrodo en lugar de evaporarse, póngase una gota de gasolina la cual puede ser introducida en la copa del electrodo; puede también formarse un molde con cera en la copa del electrodo e introducir así la solución problema, de esta manera se elimina la difusión y se aumenta la evaporación.

**BUJIA ELECTRICA COMO FUENTE DE EXCITACION.**—La bujía eléctrica es quizá la mejor fuente luminosa de excitación de átomos y moléculas sin embargo presenta sus problemas de carácter eléctrico que requieren un amplio conocimiento de la misma. La naturaleza del arco de bujía está determinado por la resonancia del sistema producido por la condensación y la inductancia del circuito según el diagrama, Fig. Podemos ver que no es tan sencilla la excitación por bujía eléctrica.

En este circuito se puede ajustar la capacidad del condensador y la inductancia de la bobina de acuerdo con la onda formada o resonancia de la bujía. La variación de esta bujía determinará lo que conocemos como resonancia de bujía condensada o resonancia incondensada lo que produce dos diferentes líneas en el espectro, el tamaño de los electrodos de la bujía será de acuerdo con las condiciones del circuito, del tamaño de la imagen y del tipo del espectro que deseamos estudiar.

El espectro de resonancia condensada, será más intenso que la resonancia no condensada; pero también tendrá mucho mayor No. de líneas de aire debido al  $N_2$  y  $O_2$ , por lo tanto será

necesario utilizar un segundo circuito con una bobina de autoinductancia que reduce la intensidad de las líneas de aire. Esta bobina de autoinductancia tiene muchas ventajas, a).—Uniformiza el espectro. b).—Mantiene constante el voltaje. c).—Reduce el mínimo de caída del voltaje. d).—La frecuencia se mantiene constante. La siguiente ecuación nos determina la frecuencia:

$$n = \frac{1}{2LC}$$

en donde:

L= Autoinductancia en Henrys

C= Capacitancia en microfaradios.

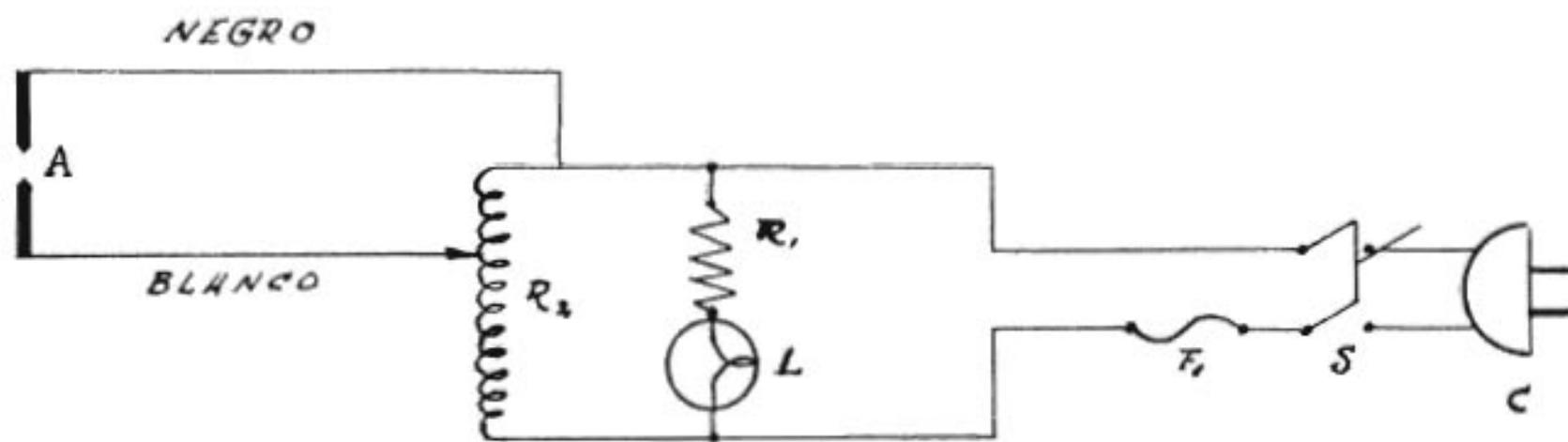
Por lo tanto la frecuencia  $n$  es igual a oscilaciones por segundo; se puede utilizar en un circuito secundario un voltaje de 10,000 a 15,000,  $1 \times 10^4$  volts a  $1.5 \times 10^3$  volts con capacitancia de 0.001 a 0.005 microfarads y en inductancia de 0.02 a 1.5 milihenrys.

ARCO ELECTRICO O BUJIA ELECTRICA.—No se puede decir cual de las dos es mejor fuente de excitación, cada uno presenta enormes ventajas y desventajas, desde luego todo depende de la cantidad de muestra del tipo de línea y de espectro requerido. Para sustancias de bajo punto de fusión tal como el Pb. aleaciones Sn, metal Woods y productos similares, será preferido arco eléctrico con electrodos de carbón y enfriados tales electrodos durante el arqueo. La bujía libre de descarga eléctrica la hace más útil en aquellos casos en que la descarga eléctrica causa disturbios y sobretodo en aquellos casos en que la sustancia está en pequeñísimas concentraciones o se dispone de pequeñas cantidades de material. El arco eléctrico presenta más utilidad donde la cantidad de material por analizar es mayor aunque en concentraciones bajas.

Desde luego si un laboratorio puede tener los dos será tanto mejor porque podría usar uno u otro según el caso se presente.

TUBO DE GEISSLER.—Para detectar la presencia de gases raros He, A Kr, Ne, Xe, así como H, O, N, S, y ciertas combinaciones moleculares, es necesario hacer uso del Tubo de Geissler de descarga eléctrica, el cual se compone de las siguientes partes: a).—Electrodos dentro de una camisa de cuarzo. b).—Una pequeña llave de gas por donde se introduce el gas por analizar a baja presión. c).—Un vaso más grande donde se encuentra encerrado todo lo anterior, todo este aparato no pasa de tener 3 cms. de tamaño.

En el tubo de Geissler se introduce por la llave el gas por analizar a baja presión y se hace pasar por los electrodos una tensión de 5,000 volts y una densidad de 30 milimperes, un transformador de la luz Neon es ideal para este trabajo, cuando el gas por analizar es excitado se produce un espectro tipo bujía muy característico.



## ESPECTRO-ANAL

- A-ELECTRODOS
- R<sub>1</sub>-RESISTENCIA
- R<sub>2</sub>-REOSTATO
- L-LAMPARA
- F<sub>1</sub>-FUSIBLE
- S-SWICH
- C-CONTACTO

ESC. DE CIENCIAS QUÍMICAS.		
DIBUJO:	CIRCUITO	1961
M <sup>o</sup> Gua.	ELECTRICO	
RODRIGUEZ		

## OPTICA ESPECTROSCOPICA

Si consideramos al Espectroscopio y Espectrógrafo como dos instrumentos ópticos, me creo obligada a hacer un estudio óptico para tales instrumentos. En un capítulo anterior dejé senado que el Espectroscopio de Newton, funcionaba bajo el principio del prisma óptico.

Nuevos estudios, nuevos investigadores en óptica instrumental han hecho avanzar a pasos agigantados la óptica, tanto del prisma como de los lentes.

El espectroscopio es un instrumento que mediante el prisma óptico separa las diferentes longitudes de onda, dispersándolas para un sistema de lentes, biconcavas la reúnen en un punto focal para después ser observadas (Espectroscopio) o fotografiarlo (Espectrógrafo).

El Espectrógrafo consiste en general de un sistema dispersor (prisma) que separa las radiaciones en sus diferentes longitudes de onda pasando a través del prisma a diferentes ángulos emergentes de que un sistema de lentes y espejos reflejan y refractan estas radiaciones a un punto llamado centro focal para que posteriormente ser fotografiado en placa fotográfica de solución especial; la fuente de luz por analizar penetra por una ranura de dimensiones muy pequeñas de forma rectangular que requiere un cuidado especial ya que esta entrada depende la

proyección del espectro, la claridad de su proyección en la pantalla.

En la primera parte del capítulo anterior hice una descripción general de los puntos de energía lumínica; de acuerdo con la fig. 10 voy a describir cada parte, de su importancia en el espectroscopio y en el espectrógrafo.

El espectroscopio más sencillo es el de Bunsen que consta de:

- A.—La ranura de entrada de la luz.
- B.—Lentes colimadores.
- C.—Prismas cortados a 60 grados de cuarzo.
- D.—Lentes centralizadores.
- E.—Un Ocular.

A).—RANURA DE ENTRADA DE LUZ.—Esta ranura está formada por dos quijadas o puertas una a continuación de la otra en línea recta que van separadas mediante un tornillo micrométrico graduado con tambor y graduado en micras, su límite es de 0.01 mm. lo que quiere decir que por cada vuelta que da el tambor se abre 0.00001 mt., 0.01 mm., generalmente la graduación llega a las 200 micras, estas quijadas o puertas se construyen de acero inoxidable, níquel, o acero monel; sus filos están cortados a 45 grados para evitar que los rayos de luz sufran desviaciones cuando se maneja esta ranura se tendrá mucho cuidado al abrirla o al cerrarla ya que cualquier presión sobre el tornillo micrométrico fuera de los límites de 200 micras causarán daños en la quijada además deberá cuidarse que siempre esté perfectamente limpia por razones lógicas.

B).—LENTES COLIMADORES.—Los rayos de luz lineales por analizar que deja pasar la rendija y que está colocada en el plano focal principal al objetivo, serán recibidos por una lente colimadora, esta forma de la rendija da una imagen en el infini-

to, los rayos pues son paralelos y deben atravesar el prisma que dispersa los colores en la mínima desviación.

Esta lente colimadora generalmente se compone de un doblete de lentes o sea, una lente planocóncava y una lente biconvexa, juntas, eliminan los tres defectos que suelen aparecer en los dioptrics que son: Aberración cromática, aberración esférica y Coma.

**ABERRACION CROMATICA.**—Es cuando un medio transparente (lente) tiene diferente índice de refracción para rayos de diferente longitud de onda, de aquí que la distancia focal de este lente función del índice de refracción, por tal motivo, una lente simple biconvexa cuando es atravesada por un rayo de luz de color no dará más que el mismo color este defecto se corrige utilizando un par de lentes, un plano cóncavo unido a una biconvexa. Cuando una lente tiene además de la aberración cromática, la aberración esférica, será necesario corregir los dos defectos inmediatamente una combinación de lentes convergentes y divergentes, corrección para dos colores.

**ABERRACION ESFERICA.**—Esta es muy común en los lentes y es el defecto producido por la falta de una superficie esférica, correcta por tal motivo cuando un rayo de luz atraviesa una lente con tal defecto la imagen no tendrá su punto definido, sino que formará una zona difusa. Para eliminar este defecto puede haber dos caminos. 1o.—Compensar una lente biconvexa que el fabricante garantiza que no hay defecto alguno, desde luego estos lentes hay en el mercado (lentes Zeiss) pero muy caros.

2o.—Formar un doblete con lentes convergentes y divergentes, esto es muy fácil y económico.

**COMA.**—Este tercer defecto también es común a lentes que no han sido perfectamente curvados o tallados en la superficie esférica consiste en una aberración esférica más fuerte que se produce en los extremos de la lente cuando un rayo de luz pasa

α través de la lente unos rayos sufren una inclinación muy marcada hasta treinta grados cayendo fuera del centro focal donde se reúnen todos los rayos, esta desviación produce un círculo difuso y una imagen difusa fuera del foco. La coma se puede reducir por medio de un diafragma colocado enfrente del lente con el objeto de remover todos los rayos que sufren esta desviación.

Para poder eliminar estos tres defectos será necesario un doblete acromático de acuerdo con la siguiente ecuación:

Supongamos tener dos rayos de índice de refracción distinto, raya azul "F" y raya roja del espectro solar con focos distintos.

$$\frac{1}{fF} = (n_f - 1) \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_2} \right), \text{ y } \frac{1}{f_e} = (n_e - 1) \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{fF} = \frac{1}{fF'} = (nF - 1) k \quad \text{y} \quad \frac{1}{f_e} = (n_e - 1) k' \quad (2)$$

Juntemos otra lente de índice  $n'$  y de distancia focal divergente se obtendrá una distancia focal resultante.

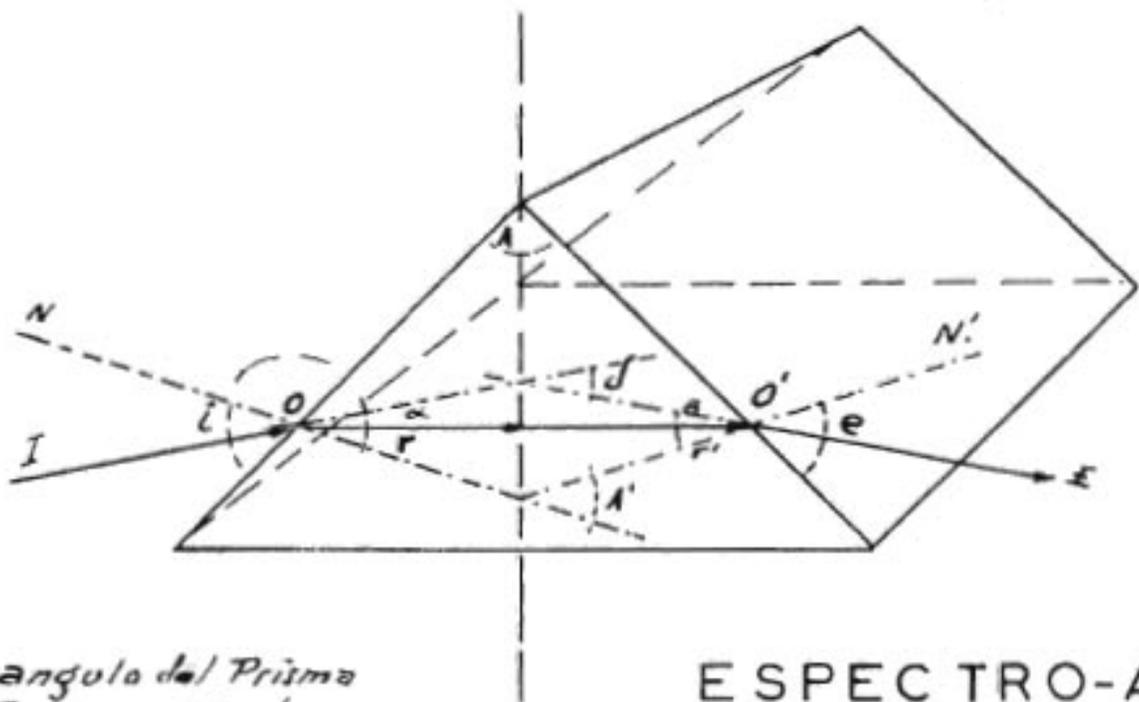
$$\frac{1}{Ff} = \frac{1}{fF'} - \frac{1}{fF} = (nF - 1) k - (n'f - 1) k' \quad (3)$$

$$\frac{1}{F_e} = (n_e - 1) k - (n'e - 1) k' \quad (4)$$

Este sistema será **acromático** cuando coincidan los dos focos de las rayas azul y roja es decir que  $\frac{1}{Ff} = \frac{1}{F_e}$  de donde

$$(n_f - 1) k - (n'f - 1) k' = (n_e - 1) K - (n'e - 1) k' \quad (5)$$

$$k (n_f - n_e) = k' (n'f - n'e) \quad (6)$$



ESPECTRO-ANAL

AA'-ángulo del Prisma  
 I- Rayo incidente  
 E- Rayo Emergente  
 O-ángulos Externos.  
 NN'-ángulos del Incidente  
 y Emergente.  
 D- Ángulo de Mínima Desviación  
 r & r'- ángulos internos.

ESC. DE CIENCIAS QUÍMICAS		
Dibujo: M <sup>o</sup> . Gua Rodríguez.	PRISMA OPTICO	1961

PRISMA.—Las lentes ya sean convergentes o divergentes son dispositivos fundamentales en todos los equipos ópticos; pero en el caso del espectroscopio el prisma, es el fundamental sin éste no podrá construirse un espectroscopio no podría tampoco estudiarse los espectros motivo por el cual voy a hacer un estudio de este "Dióptico plano".

Todo medio refringente, limitado por dos caras planas que forman un ángulo diedro se llama prisma; este ángulo diedro se llama ángulo del prisma, la intersección de las caras se denomina arista.

Para estudiar el prisma será necesario referirme a la figura. De acuerdo con la figura:

Cuando un rayo de luz atravieza el prisma sufre dos refracciones uno en la entrada en O y otra en la salida O'. El ángulo de salida "e" se llama ángulo de emergencia; y el ángulo  $\delta$  formado por el rayo incidente "I" y el emergente "E" es el llamado "ángulo de desviación". Si el prisma tiene un índice de refracción mayor que el medio exterior, el rayo se desvía hacia la base y si es menor el índice, se desvía hacia la arista. Si después de la primera refracción, el rayo interior "O O'" forma con la segunda cara un ángulo recto mayor que el límite, el rayo no sale al exterior sino que sufre una reflexión total.

Supongamos que hay un rayo emergente en una de las caras y que tratara de pasar de lado a lado, geoméricamente se tiene; el ángulo externo "A" formado por el triángulo "O O' A" que tiene sus caras perpendiculares a las caras del prisma, es igual al ángulo "A" del prisma y como es también igual a la suma de los dos ángulos internos no adyacentes se tiene:

$$A = r + r'.$$

El ángulo formado por "O O'" y las prolongaciones de los rayos incidentes "I" y emergentes "E" el ángulo externo  $\delta$

que es igual a la suma de los dos internos  $\alpha$  y  $B$ ; pero  $\alpha = i - r$   
 $B = e - r'$  . $\therefore \delta = \alpha + B = (i + e) - (r + r') = e + i - A$   
 (7)

Esta ecuación determina la "mínima desviación del prisma".

La desviación varía, con el ángulo  $A$ , con el valor de incidencia  $i$ , y depende del índice  $n$  por ser variada  $e$  con  $n$ . Como el medio natural los colores se propagan con velocidades distintas, tienen distinto índice por consiguiente cuando un rayo de luz blanca atraviesa el prisma los diversos colores sufrirán desviaciones distintas y crecientes al aumentar el índice de refracción. Por esta razón aumentando el índice desde los rayos rojos hasta el violeta estos colores aparecen separados formando un ESPECTRO, en el que el violeta es el que más se aproxima hacia la base del prisma. Este fenómeno se llama "Dispersión Prismática". Por igual cuando un objeto luminoso blanco se mira a través del prisma, presenta sus bordes coloreados, mediante este fenómeno Newton pudo demostrar que la luz blanca era la superposición de colores simples o luces monocromáticas, que podían superpuestos recomponer a luz blanca haciéndola pasar a través de dos prismas combinados pero invertidos.

¿Cómo se puede determinar el índice de refracción a partir del "ángulo de mínima desviación"?

Utilizamos la construcción de Weirstrauss que sirve para determinar la refracción en un dioptrio plano: Si e  $i$

$$A = \alpha ; \delta = \quad \text{de la ecuación } \delta = i + e - A \quad \text{queda } \delta = 2i - \alpha \quad (8)$$

Por lo tanto  $r = \frac{\alpha}{2}$  de acuerdo con la ley de Snell de refracción.

$$n = \frac{\text{Sen } i}{\text{Sen } r} = \frac{\text{Sen } \frac{\theta + \alpha}{2}}{\text{Sen } \frac{\alpha}{2}} \quad (9)$$

Esta ecuación nos determina el ángulo de la mínima desviación y el ángulo del prisma  $\alpha$ .

Establezcamos la ecuación diferencial:

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{\text{Cos } \frac{\theta + \alpha}{2}}{2 \text{ Sen } \frac{\alpha}{2}} \quad \text{o también} \quad \frac{d}{dn} = \frac{2 \text{ Sen } \frac{\alpha}{2}}{\text{Cos } \frac{\theta + \alpha}{2}} \quad (10)$$

$$\text{Sen}^2 \frac{\theta + \alpha}{2} + \text{Cos}^2 \frac{\theta + \alpha}{2} = 1 \quad (11)$$

$$\text{Cos } \frac{\theta + \alpha}{2} = \sqrt{1 - \text{Sen}^2 \frac{\theta + \alpha}{2}}$$

$$\text{Sen } \frac{\theta + \alpha}{2} = n - \frac{d\theta}{dn} \frac{2 \text{ Sen } \alpha/2 \text{ de la ecuación 10:}}{\sqrt{1 - \text{Sen}^2 \alpha/2}}$$

Esta ecuación es válida para pequeños valores que fluctúan de 8 a 10 grados.

$$\Delta\theta = (n_1 - n_2) \frac{2 \operatorname{Sen} \alpha/2}{\sqrt{1 - n_2^2 \operatorname{Sen}^2 \alpha/2}} = n \frac{2 \operatorname{Sen} \alpha/2}{\sqrt{1 - n^2 \operatorname{Sen}^2 \alpha/2}} \quad (12)$$

para encontrar el paso angular producido en un prisma entre dos rayos de longitud  $\lambda_1, \lambda_2$  para los cuales los índices de refracción son respectivamente  $n_1$  y  $n_2$  y en donde

$n = \frac{n_1 + n_2}{2}$  si  $n$  lo hacemos  $n = \frac{n_1 + n_2}{2}$  introducimos su valor en la ecuación (12) queda:

$$\Delta\theta = n_1 - n_2 \frac{2 \operatorname{Sen} \alpha/2}{\sqrt{1 - n^2 \operatorname{Sen}^2 \alpha/2}}$$

Esta ecuación es usada para calcular la longitud en las placas cuando es fotografiado un espectro.

Si  $x$  es la distancia entre dos líneas en un espectro lineal las cuales difieren en su longitud de onda por  $\lambda$ .

Si la dispersión angular  $\frac{d\theta}{d\lambda}$  puede ser obtenida utilizando

la relación

$$\frac{\text{radianes}}{\text{angstroms}} = \frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad ; \quad \text{pero } \frac{d\theta}{dn} \text{ está en la ecuación (10)}$$

para obtener una expresión analítica que nos pueda dar el valor de la dispersión  $\frac{d\theta}{d\lambda}$  es necesario tener una ecuación que

nos relacione  $\lambda$  y  $n$ , y una buena aproximación de  $\frac{dn}{d\lambda}$  se puede

de obtener de curva que se obtiene graficando  $n$  contra  $\lambda$ , es decir índices de refracción contra longitudes de onda.

Una buena ecuación para pequeños valores es la ecuación de Hartmann o sea:  $\lambda =$

$$\lambda_0 + \frac{C}{n - n_0} \quad (13)$$

$$n = n_0 + \frac{C}{\lambda - \lambda_0} \quad (14)$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = - \frac{C}{\lambda - \lambda_0} \quad (15) \text{ de aquí queda}$$

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 \text{ Sen } \alpha/2}{\sqrt{1 + n^2 \text{ Sen}^2 \alpha/2}} \cdot \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)} \quad (16)$$

Está calculado que para calcular la dispersión en una serie de prismas todos ajustados a la mínima desviación es igual a la suma algebraica de las dispersiones en cada prisma si se tienen prismas idénticos la ecuación (16) se modifica así:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{2 m \text{ Sen } \alpha/2}{\sqrt{1 + n^2 \text{ Sen}^2 \alpha/2}} \cdot \frac{C}{\lambda - \lambda_0} = \begin{matrix} \text{radianos} \\ \text{angstroms} \end{matrix}$$

## PODER DE RESOLUCION DE UN PRISMA

Dispersión angular =  $d\theta/d\lambda$ , radianos o grados /Å.

Dispersión lineal =  $dx/\Delta\lambda$ , = a la separación de las diferentes longitudes de onda en el plano focal. En la ecuación diferencial  $x$  es la distancia entre 2 líneas del espectro, las cuales difieren en longitud de onda por  $\lambda$  y cuando  $x$  se

aproxima a cero se tomará su derivada  $\frac{dx}{d\lambda} = Cm/\lambda$ . Si tomamos

en cuenta que  $d\theta/d\lambda$  es la dispersión angular producida por el sistema dispersante  $f$  la distancia focal del sistema óptico por medio del cual la luz es traída al centro focal, la dispersión

lineal puede ser dada  $\frac{dx}{d\lambda} = f \frac{d\theta}{d\lambda}$

De acuerdo con lo anterior podemos llamar "Poder de resolución de un Prisma" a la propiedad física que tiene un sistema óptico cualquiera que sea para separar un determinado número de líneas o longitudes de onda, el cual tiene un límite y al ser observadas por ejemplo; el espectrógrafo puede reconocerse por pequeñas dispersiones entre dos ondas consecutivas. Si consideramos un rayo de luz del infinito penetrando a través de una hendidura rectangular y pasando a través de un sistema óptico tendremos dos rayos de luz emergentes al salir del prisma  $x$   $x'$  y  $y$  y  $y'$  con longitudes de onda  $\lambda$  y  $\lambda + \Delta\lambda$  respectivamente dando imágenes en el plano focal de las lentes de la cámara para ser resueltos. Los rayos emergentes serán separados según la ecuación:

$\Delta\theta = \frac{\lambda}{B A} = \frac{\lambda}{a}$ ;  $a$  -- sección de la hendidura rectangular o apertura. Si introducimos el término en la ecuación

ción de poder de resolución queda  $R = \frac{1}{\Delta\theta} = \frac{1}{a} \frac{d\theta}{d\lambda}$

de la ecuación de la dispersión angular:

$$\frac{d\theta}{d\lambda} = \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda} \quad \therefore \quad R = a \cdot \frac{d\theta}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda}$$

Utilizando la ecuación de los senos

$$\frac{d\theta}{dn} = \frac{2 \operatorname{Sen} \alpha/2}{\sqrt{1 - n^2 \operatorname{Sen}^2 \alpha/2}}$$

$$R = \frac{2\alpha \operatorname{Sen} \alpha/2}{\operatorname{Cos} \alpha} \cdot \frac{d\theta}{d\lambda} \quad \text{si tomamos en considera-}$$

ción el espesor de los prismas queda  $R = T \cdot \frac{dn}{d\lambda}$

Para obtener el espesor real del prisma será necesario determinar (t-e) como podemos ver el cálculo del poder de resolución en un sistema de prismas será igual "a la suma algebraica de los poderes de resolución de cada uno de ellos". Por ejemplo supongamos tener lectura a través del prisma ¿cuál será su poder de resolución?

$$\lambda_0 = 4358 \text{ \AA}$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = 2.708 \times 10^{-5} \text{ por \AA} \quad R = T \cdot \frac{dn}{d\lambda} = 2.708 \times 10^{-5} \cdot T$$

$$T = 1.68030$$

$$a = 146.2336 \text{ (Constante de Hartmann)} \quad (l) \text{ en centímetros}$$

Espejos utilizados en los espectroscopios.—El uso de los espejos es principal uso de los fabricantes ya que éstos presentan sus ventajas y desventajas por ejemplo son más económicos que los lentes, para la región infrarroja y ultravioleta son magníficos debido a que en estas regiones los lentes no tienen transparencia, la aberración cromática desaparece así que la longitud de onda es reflejada en toda su pureza. Para la espectroscopía fotográfica no deberá utilizarse espejos debido a la coma y al astigmatismo. El uso de los espejos ya sea cóncavos parabólicos, etc., estará restringido según el tipo de aparato y de sus necesidades.

## ESPECTROSCOPIOS Y ESPECTROGRAFOS

Para entrar en la discusión de los equipos que utilizamos para la observación del espectro, así como en su cuantificación será necesario hacer un estudio detallado del Espectro y sus diferentes clases.

Todos sabemos que cuando un rayo de luz solar o la emitida por un sólido en incandescencia, producirá un espectro visible si la luz emitida ha pasado a través de un prisma de determinadas características. El espectro así producido no es el mismo en todos los casos; en general se puede definir "como un conjunto disperso de radiaciones simples o monocromáticas que forman una luz compleja" todas las ondas sean caloríficas, luminosas, actínicas, de rayos X, rayos gama y en suma cualquier onda electromagnética, tiene espectro propio, el cual puede ser determinado por el valor de su longitud de onda o frecuencia.

Los espectros pueden ser continuos o discontinuos, los primeros están formados por una sucesión continua de radiaciones formando una línea o faja coloreada que provoca en el ojo la sensación cromática que caracteriza al espectro solar. Los discontinuos aparecen formados por una sucesión discontinua o conjunto de radiaciones o coloraciones aisladas que por su forma rectilínea, como imágenes de una rendija lineal usada como foco, se denominan líneas o rayas espectrales brillantes. El espectro discontinuo puede ser de líneas o de bandas. El prime-

ro parece formado por líneas brillantes irregularmente distribuidas aunque veremos que obedecen a una ordenación. En aparatos potentes este Espectro aparece una cantidad de líneas en serie, cuya mayor aproximación e intensidad es la que determina el aspecto más brillante y recortado de la cabeza de la banda.

Los espectros pueden ser de emisión y de absorción. En los primeros la cinta continua colocada es luminosa, sin presentar debilitaciones ni discontinuidades perceptibles: o está formada por líneas o bandas brillantes sobre fondo obscuro. Los espectros de absorción consisten en la aparición sobre el fondo brillante de un espectro continuo de emisión de ciertas zonas de debilitación bandas de absorción, o de líneas o series de líneas oscuras; el espectro, es pues, como el de emisión de líneas o de bandas y puede presentar zonas parciales de absorción continuas.

El espectro de emisión sirve para caracterizar la naturaleza del foco y un espectro de absorción demuestra la existencia de una sustancia interpuesta entre el observador y el foco que lo produce el espectro continuo y a una temperatura menor que ésta. Los espectros continuos los producen los sólidos y los líquidos en incandescencia son debidos a cuerpos en ignición, hierro incandescente, materias orgánicas que arden, llamas ordinarias. Los espectros de emisión los originan los gases hechos luminiscentes por una temperatura lo bastante elevada o por la descarga eléctrica, como metales y metaloides en estados de vapor a temperatura y presión convenientes: Na, K, Sr, Ca, en la llama del mechero de Bunsen; Fe, Cu, Mg, volatilizados en el arco eléctrico o la chispa, H, O, N, en los tubos de Geissler. Estos espectros son de líneas si los producen átomos y son de bandas si los originan moléculas, los espectros de absorción, son debidos a que la luz atraviesa un cristal o líquido absorbente, determinando zonas continuas y bandas de absorción, producidas por la materia que constituye el cuerpo o porque al cruzar la luz una masa gaseosa o un vapor a menor temperatura que el foco de-

tiene por absorción parcialmetne aquellas radiaciones que el gas o vapor emitiría si actuára como foco según al ley de Kirchhoff.

**ESPECTRO EN BANDA.**—Se utiliza este término para designar al espectro producido ya sea por emisión o absorción producido por las moléculas de un compuesto, lo que lo distingue del espectro lineal el cual es producido por los átomos de un elemento químico. El espectro en banda lo podemos considerar como histórico ya que es descriptivo y se le estudió cuando se usaban aparatos de bajo poder de dispersión, todos los espectros en banda son muy complejos cuando se utiliza una alta resolución y solamente se observan en la región más alta del infrarojo. La diferencia principal entre espectro de emisión y de absorción o sea atómico y molecular se explica por el cambio de energía en cantidad definida y los cambios exteriores en las capas electrónicas del átomo así como la energía rotacional y vibracional que resulta del cambio de estructura interna del átomo a partir de su centro de gravedad. Estos cambios de energía pueden ser representados en la siguiente ecuación.

$$E_t = E_e + E_v + E_r$$

$E_e$  = Energía interna,  $E_v$  = Energía vibratoria,  $E_r$  = Energía rotatoria. Puede ser que no siempre estén todas las formas de energía presentes; por ejemplo cuando sólo se encuentra cuantificada la energía rotacional en su forma más pura en este caso el espectro en banda se encuentra localizado en la región del infrarojo alcanzando los 20 micrones. Un ejemplo de espectro en banda con energía rotacional es el producido por el vapor de agua cuando un papel es tratado por éste según Randall, Dennison, Ginsburg, aquí las fuerzas actuantes se han encontrado que generalmente oscilan entre 3 y 15 micrones. Las primeras observaciones del vapor de agua fueron hechas por Eva von Barh en 1913 y luego por Sleater y Imes para ácidos halogenados. En un corto tiempo la interpretación del Quantum del espectro fué llevado a cabo todos los problemas que presentó el

espectro del vapor de agua fueron resueltos perfectamente dentro de la clásica teoría del Quantum y la mecánica ondulatoria.

En la evolución de la teoría del Quantum, para explicar los detalles más sobresalientes del molecular es costumbre empezar con el espectro de moléculas biatómicas, (O<sub>2</sub>) la explicación utilizada para las moléculas biatómicas también será utilizada para las poliatómicas. Supongamos tener un modelo físico en forma de Palanqueta de gimnasia: Pensemos tener ahora un sistema rotator puesto que tiene un eje central y con fuerte centro de gravedad sobre el cual gira el núcleo o esfera, supongamos las bolas o esferas como los átomos y unidos por la barra central, la energía rotacional que nos puede suministrar esta molécula biatómica será:

$$E_r = J(J + 1) \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

En donde (h) constante de Planck, I = Momento de inercia, J = Quantum rotacional el cual puede ser tomado como valor integral 0, 1, 2, 3... n. Esta fórmula puede ser escrita  $F(J) = B J(J + 1)$  de donde la constante

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

Cada estado se caracteriza por un valor (J) definido para cada grado de energía rotacional. En la mecánica del Quantum se requiere un sistema selector para la energía de transición en los estados  $\Delta J = \pm 1$ , de aquí que tales transiciones se expliquen las líneas espectrales de Emisión o absorción y la frecuencia de las mismas, la cual se determina por:  $V = F(J + 1) - F(J)$  o también  $V = 2B(J + 1)$  en donde: J = 0, 1, 2, 3. Esto da una serie de líneas equidistantes, tal espectro se puede observar a lo largo del infrarojo; volviendo a nuestro rotator podemos determinar su frecuencia rotacional

$$V_{\text{rot.}} = C 2B \sqrt{J(J+1)} = C 2BJ$$

Esto para cualquier estado caracterizado por (J) la frecuencia rotacional es aproximadamente igual a la frecuencia de la línea espectral la cual está en un estado superior. Actualmente la molécula no es estrictamente rígida. Se ha llevado una corrección a la fórmula anterior la cual ha resultado de la observación hecha cuando se produce una centrifugación en el núcleo, el efecto producido es que los átomos se amarran uno al otro produciendo un alargamiento lo que modifica la energía rotacional la cual queda:  $F(J) = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$  o  $D = (4B^3/W)$  ∴ W = frecuencia vibratoria la cual es pequeña

El modelo que hemos considerado como "palanqueta de gimnasia" ahora la consideraremos como un **oscilador armónico** que se caracteriza por su movimiento armónico simple de los átomos unidos por la ley de Fuerza de Hooke por lo cual la frecuencia espectral observada en algunas instancias igual a la frecuencia vibratoria clásica de una molécula con la descripción antes mencionada: esto es interesante porque la ecuación que gobierna a un movimiento armónico simple puede determinar la frecuencia vibratoria:

$$V_{\text{osc}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad \text{de donde}$$

(K) es una constante de la fuerza o fuerza requerida para producir el desplazamiento de la unidad y no es la masa del punto que está uniéndose en forma armónica simple, en nuestro modelo la masa concentrada (m1 y m2) (m) puede ser reemplazada por la masa reducida:

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

La teoría clásica solo prevee un solo movimiento o sea una frecuencia vibratoria. La ecuación ondulatoria de Schrodinger para la oscilación armónica es la siguiente donde se encuentra la energía vibratoria incluida.

$$E(v) = h\nu_{osc} (v + 1/2)$$

en donde  $(v)$  es el número de quantum vibracional el cual toma un valor 0, 1, 2, 3, ... n. transformando la ecuación anterior queda:

$$G(v) = \frac{V_{osc}}{C} (v + 1/2) \quad \text{o también}$$

$G(v) = w (v + 1/2)$  en donde  $(w)$  es la frecuencia vibratoria en  $\text{cm}^{-1}$ , nosotros así podemos obtener una serie de niveles de energía espaciados equidistantes. Ahora el quantum de energía emitido o absorbido en  $\text{cm}^{-1}$  toma lugar respectivamente por una transición de nivel más alto, al más bajo, o inversamente del más bajo al más alto, de aquí que el número de onda caracterizado en tal transición está dado por  $V = G(v') - G(v'')$  en donde  $v'$  y  $v''$  son el quantum vibratorio ya sea en nivel bajo o nivel alto de energía.

Un sistema para gobernar tales transiciones lo explica la mecánica cuántica como:  $V = v' - v'' = \pm 1$ , lo cual también se puede escribir  $V = G(v + 1) - G = w$  en mecánica cuántica quiere decir que la frecuencia es igual para todas las transiciones.

TEORÍA DE BOHR.—Para poder tener una idea completa y poder interpretar el espectro ya sea de emisión o absorción es necesario e indispensable conocer los postulados de la teoría de Bohr. La primera publicación vio las luces en 1913 la cual contiene dos postulados: Primero. "La existencia de un estado estacionario del átomo". Segundo.—La identificación de la frecuencia de la radiación monocromática asociada a la línea espectral

existiendo una diferencia de energía de los dos estados dividida por la constante de Planck. Los postulados preveen al átomo como un sistema planetario donde el núcleo está cargado positivamente y las órbitas están recorridas por los electrones que son cargas negativas y se rigen al igual que los planetas por las leyes de Kepler.

Si nos imaginamos el átomo de hidrógeno con un protón y un solo electrón girando en órbita podemos llamar a éste un estado estacionario ya que no hay emisión de radiación ya que esta fue emitida en un largo período de vida del Hidrógeno, para poder interpretar esta teoría se trató de hacerlo por medio de la electrodinámica lo cual fué imposible, puesto que no se tenía una explicación Físico-Matemática experimental correcta por lo tanto se abandonó.

De acuerdo con las leyes de la Electrodinámica, un electrón no puede mantenerse en su órbita bajo las leyes de Coulomb, si no hay desprendimiento de energía, o inversamente para que el electrón esté en su órbita constantemente será necesario absorber energía o emitirla, variando la frecuencia, lo que quiere decir que: La emisión o absorción de energía por parte del átomo según el 2o. postulado será en sentido de que hay un salto o brinco electrónico en las órbitas de los electrones al cual se llama "Quantum de Cambio", de un estado estacionario a otro, la absorción está asociada con salto electrónico con aumento de energía, la emisión con una pérdida de energía. Los experimentos con el átomo abierto con los "rayos X" llevado a cabo por Rutherford y Chadwick modificaron la teoría de Niels Bohrs aún más, con la teoría de Max Planck del quantum que explicaba la continua radiación ya sea de la emisión o absorción la cual basaba sobre el comportamiento cuantificado del electrón en forma ordenada de una oscilación armónica. Finalmente el establecimiento del término Espectro o Espectral por Lydberg constituyó la piedra angular del concepto de la energía nuclear.

Nuestro átomo de Hidrógeno tuvo que sufrir más tarde una serie de modificaciones; si queremos explicarnos como actúan las fuerzas de Coulomb en el núcleo del átomo de hidrógeno tenemos que considerar lo siguiente: Al electrón con masa  $m$  el cual es sostenido en la órbita por la fuerza de Coulomb actuante balanceando la fuerza centrífuga en continuo movimiento del electrón ( $a$ ) será el radio de la órbita ( $r$ ) la velocidad  $v$  lo largo y ( $\omega$ ) la velocidad angular de donde:

$$\frac{m v^2}{r} = m v \omega = m a r \omega^2$$

La fuerza de Coulomb para un estado electrostático es  $Ze^2/a^2$  de donde ( $Z$ ) es el número de cargas positivas del núcleo por lo tanto  $m a r \omega^2 = Ze^2/a^2$  o simplemente  $m a^3 r \omega^2 = Ze^2$ . El quantum del Planck puede ser introducido en la teoría de Bohr y de hecho así se hizo puesto que: El Momentum angular orbital será igual a un número entero o integral de unidades de quantum de  $h/2\pi$  ya que  $p = nh/2\pi r$  de donde ( $h$ ) es la constante universal de acción. Esto representa un caso especial al desarrollo de la teoría de Planck aplicado especialmente a la oscilación armónica. En el caso de una partícula con masa de momentum ( $p$ ) y posición ( $q$ ) se puede generalizar que describe una forma cíclica la cual es verificada en la fase espacial, el quantum que se obtiene de este grado de libertad del sistema tiene un valor el cual es múltiple de ( $h$ ) y se escribe:

$$|k = p|qk = Nk h$$

Es necesario notar que un simple rotator su energía no está relacionada con el quantum pero sí un quantum del momento angular. La evaluación de la fase integral a partir del momentum angular es constante para un movimiento circular quedando reconocido simplemente en  $2\pi p$ .

Se puede decir que esto es un punto básico para el desarrollo de la estructura atómica en relación con lo más sobresaliente.

te en el espectro de emisión. Volvamos a nuestro átomo de hidrógeno donde su momento angular  $P = \frac{n h}{2 \pi}$

$$m c^2 w = \frac{n h}{2 \pi}$$

mediante una sencilla operación algebraica podemos combinar esta ecuación con la última ecuación de la fuerza de atracción de Coulomb y obtendremos expresiones para (a), (v), (w) y (t) en términos de (n).

$$v = \alpha w = \frac{2\pi Ze^2}{n h} \quad \text{velocidad orbital}$$

$$a = \frac{n^2 h^2}{4\pi^2 m Z e^2} \quad \text{radio}$$

$$w = \frac{8\pi^3 m Z^2 e^4}{n^3 h^3} \quad \text{velocidad angular}$$

$$T = \frac{2\pi}{w} = \frac{n^2 h^2}{4\pi m Z^2 e^4} \quad \text{Valor de N.}$$

(n) puede ser 1 o más según las órbitas éste último es de acuerdo con las leyes de Kepler. Para poder determinar el radio de la primera órbita del átomo de hidrógeno de Bohr el cual corresponde a su estado normal, nosotros suponemos  $\alpha n = 1$ , de acuerdo con las constantes físicas  $\alpha = 0.528 \times 10^{-8}$  cms., la cual es una excelente medida ya que checa con el valor obtenido con los experimentos en la colisión atómica. Otra relación que tiene una consideración física es la que hay entre la velocidad orbital y la velocidad de la luz la cual fue calculada pri-

mero por Bohr designando  $\alpha$  a esta: 
$$\alpha = \frac{v}{c} = \frac{2\pi e^2}{ch}$$

esta fue llamada constante estructura fina y su valor  $7.28 \times 10^{-3}$  o su forma recíproca  $1/137.29$  esta aparece en la formulación de la estructura fina de las líneas de hidrógeno también en las fórmulas de grupos de líneas múltiples dobles y triples y hasta cuartos. La energía del electrón en su órbita es igual a la suma de las energías potencial y cinética, la primera aumenta con la fuerza de atracción de Coulomb y queda

$$E_{\text{pot}} = \frac{-Ze^2}{a} \quad - \quad \frac{4\pi^2 m e^4 Z^2}{N^2 h^2}$$

(A) (B)

La ecuación (B) se obtiene por sustitución del radio, el signo negativo se usa porque la fuerza de atracción es utilizada en mover un electrón fuera del núcleo.

De acuerdo con el segundo postulado de Bohr nos encontramos lo siguiente: Dice que: "La frecuencia de una línea espectral es proporcional a la diferencia entre dos estados de energía", lo que quiere decir que: (Masa electrónica — Número de capas electrónicas)  $h\nu = w_m - w_n$

Suponemos estar tratando con un espectro de emisión ya que según la ecuación anterior, hay una transición de un estado de energía mayor a un estado de energía menor. De una manera convencional dejamos introducir el número (n) haciéndolo negativo puesto que hay cambio de energía y a (m) ampara para el quantum desprendido o emitido de donde y sustituyendo a los valores queda:

$$\nu = w_m - w_n = \frac{2\pi m e^4}{h^3} Z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Obsérvese que el quantum ( $m$ ) está asociado con su estado inicial y ( $n$ ) con el final; por tal motivo para determinar la frecuencia por medio de el número de onda ( $\nu$ ) es igual a  $\nu/c$  lo que equivale a decir que la frecuencia está dividida por la velocidad de la luz para obtener el número de onda, ahora sustituyamos por el valor de ( $R$ ) quedará:

$$R = \frac{2\pi mc^4}{h^3 C} \quad \text{y } (\nu) \text{ será } \nu = R Z^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Esta ecuación es idéntica a la fórmula de Balmer la cual es usada por Rydberg. ( $R$ ) está identificada con la constante de Rydberg, el valor de esa constante está calculada del valor conocido de:

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{h^3 c}$$

Esta ecuación es casi igual que el valor ( $w/m$ ) que se refiere al quantum en el estado inicial y que checa con el 2o. postulado de Bohr, como puede observarse que la fórmula de Balmer y la constante de Rydberg fueron o son los primeros de muchos postulados de Bohr. Respecto a lo más característico del espectro de emisión, absorción, las series hidrogenicas y los tipos de espectro complejo. Como una explicación de lo anterior voy a hacer referencia a un problema que en un principio tuvo mucha dificultad para su explicación y que al fin Bohr pudo dar una explicación detallada, de acuerdo con los postulados del anterior era determinar o interpretar una serie de líneas observadas primeramente en ciertos espectros estelares que habían sido observados y nombrados por Pickering. Estas series al principio se pensó que eran originadas de una fuente de hidrógeno desconocido ya que sus miembros que alternaban unos con otros coincidían con las series de Balmer. Bohr explicaba que eran átomos de Helio ionizado si  $Z = 2$  y si tomamos el número de onda en las series hidrogenicas tenemos

$$v = 4R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

En las series de Pickering  $n_1$  es 4 y  $n_2$  tiene valores corridos de 5, 6, 7, ... En el Laboratorio de Pickering para estudio de series hidrogénicas y espectros complejos Fowler en 1914 del "Imperial College de London" fué el primero en observar las series anteriores. Para las medidas de longitud de onda precisas de estas series después de haberse determinado se encontró una pequeña diferencia entre las longitudes de onda de los miembros de las series de Balmer para el hidrógeno y las líneas de la serie del espectro del Helio ionizado que caían en la misma zona. Esta diferencia de la longitud de onda se puede explicar si tomamos en consideración la diferencia de la masa nuclear del hidrógeno y del helio.

Para resolver el problema anterior de diferencia de longitud de onda se tomó en consideración la constante de Rydberg con valores diferentes.

Rydberg para masa infinita:  $R = 109737.31 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$

Rydberg para hidrógeno  $R_H = 109677.58 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$

Rydberg para Helio:  $R_{He} = 109722.40 \pm 0.05 \text{ cm}^{-1}$

Para las series posteriores a la hidrogénica se puede formular como sigue:

$$z = 3 \quad \text{Li III} \quad 9R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

$$z = 4 \quad \text{Be IV} \quad 16R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Esta secuencia se llamó isoelectrica y fueron creadas por Edlén en 1930 contribuyendo Ericsson de la Universidad de Lund.

Después la secuencia fué extendida por Edlen y sus estudiantes de 0 a VIII contribuyendo a ello Tyren en 1940. Esta secuencia isoelectrónica determinaba al espectro como de origen iónico de los elementos en orden ascendente de acuerdo con el número atómico pero con idéntica configuración electrónica.

Otro problema que trató de explicar Bohr en su postulados era o es el "Desplazamiento de las líneas originadas en el Deuterio, isótopo del hidrógeno con masa atómica 2" (descubierto Urey, Brickwedde y Murphy 1932. (Efecto de masa nuclear).

Este problema trató de explicarse por medio de la interpretación de las órbitas electrónicas circulares y las órbitas tipo elíptico que describía Sommerfeld y que según él se gobernaban por la elipses Keplerianas en función del eje mayor o menor habiendo un desplazamiento en el perihelio si se compara con el planeta Mercurio de acuerdo con la teoría relativista diciendo que hay un cambio de velocidad en el eje mayor o sea el perihelio, sin embargo esta teoría orbital elíptica no se pudo aplicar al átomo de hidrógeno quedando este como lo había predicho Bohr.

NOTACION ESPECTRAL.—Para poder clasificar los espectros ha sido necesario inventar un sistema ortográfico y estadístico que pueda usarse de tal modo que de una manera sistemática y sencilla pueda reconocerse fácilmente el elemento clasificado.

Hasta la presente fecha no hay realmente un sistema gráfico estadístico para designar a un espectro. Ya en dos ocasiones se han reunido los comités internacionales astronómicos con el objeto de poder establecer un sistema gráfico que sea sencillo, el resultado de estas reuniones ha logrado por lo menos sentar las bases de lo que será el día de mañana un catálogo ordenado de todas las series espectrales.

En varias series de líneas de los espectros de los elementos con más de un electrón son a menudo distinguidos por su apariencia lo que ha dado lugar a crear los términos Forma definida

(S) Forma Principal (P), Forma difusa (D) y Forma Fundamental (F) se establece, S, P, D, F.

La identificación de las series se ha llevado a cabo de acuerdo con sus propiedades por ejemplo: La línea de Forma Principal serán aparentemente producidas por un efecto de absorción por un elemento en estado de vapor y viceversa, por ejemplo la propia absorción debida a la absorción de la luz por enfriamiento de los vapores que rodean al arco o la bujía. Otras propiedades pueden ser usadas para clasificar y asignar términos a las series incluyendo el efecto de Zeeman, excitación potencial, efecto de Stark y efecto Paschen-Bach. Rydberg desarrolló una fórmula general para las series las cuales podían ser expresadas como

$$v = \frac{v_1 - R}{(m + a)^2} \quad \text{donde } (a) \text{ es una constante característica de la serie de números enteros, } (R) \text{ la conocemos como constante de Rydberg y es constante prácticamente para todas las series } (v) \text{ es la frecuencia límite en la serie, así que es posible indicar cada serie y el valor de } (a) \text{ será diferente en cada elemento. También se ha hecho uso del cambio de nivel de energía en los cuales se ha establecido un código especial tipo notación o clasificación, este sistema fue primeramente aplicado por Paschen o Gotze a elementos típicos tales como el Na, de las cuatro series anotadas con nivel más bajo se estableció las formas 3S, 3P, 3D, 4F, y para los términos superiores en estas series se estableció prefijo y así quedaba mS, mP, mD, mF, donde m es un número entero o igual o más grande que el prefijo numérico del término donde se encuentra el electrón o su órbita con un aumento en el número de electrones en el átomo habrá series adicionales las cuales serán indicadas por el término G, H, I, J., etc.$$

Un ejemplo de lo anterior será las series de sodio que quedan como sigue:

Forma o serie	Principal	(P)	3S—mP—(1)
"	"	(S)	3P—mS—(2)
"	"	(D)	3P—mD (3)
"	"	(F)	3D—mF (4)

$$m = 3, 4, 5, \dots (1)$$

$$m = 4, 5, 6, \dots (2)$$

$$m = 3, 4, 5, \dots (3)$$

$$m = 4, 5, 6 \dots (4)$$

Respecto al sodio podemos decir que en el diagrama de Gortian en la primera línea de la serie principal (P) de sodio nos encontramos con una notación 3S-3P lo cual quiere decir que hay un cambio de energía o sea de quantum pasando del nivel 3P al 3S, en este mismo diagrama podemos notar que hay una limitación en la combinación de términos por ejemplo: términos con (S) o sea serie definida se combinan únicamente con P, términos de la serie (P) se combinan con (S) o (D) y (D) solamente se combinan con (P) y F.

La serie espectral puede ser simple, doble, triple o múltiple para poder distinguir esta conjugación de series se ha propuesto el prefijo, 2, 3, etc., antepuesto a la notación literal por ejemplo 2p significa un doblete de la Forma o serie principal, 3p, un triplete, esta notación es para los términos inferiores, para los términos superiores se usa una numeración de 0, 1/2, 1, 1 1/2, ... 2, ... como subíndice a la literal S, P, D, F, por ejemplo  $3^2\text{So } 1/2$  también se añaden para indicar los valores de J, por ejemplo el potasio un doblete el calcio tiene una serie sencilla y un triplete el escandio tiene un doblete y un cuarteto el titanio un simple, un triplete y un quinteto, sigamos con el mismo sodio, por ejemplo en su espectro podemos encontrar  $3^2\text{So } 1/2 - m^2\text{po } 1/2$  lo que indica un nivel bajo de frecuencia y  $3^2\text{So } 1/2 - m^2\text{P } 1/2$  indica un nivel de alta frecuencia, serie doble en la línea amarilla "D" la cual es el primer miembro. En las series definidas (S) y series fundamentales (F) esta separación de dobletes es constante en la escala de la frecuencia y la separación de dobletes en la serie

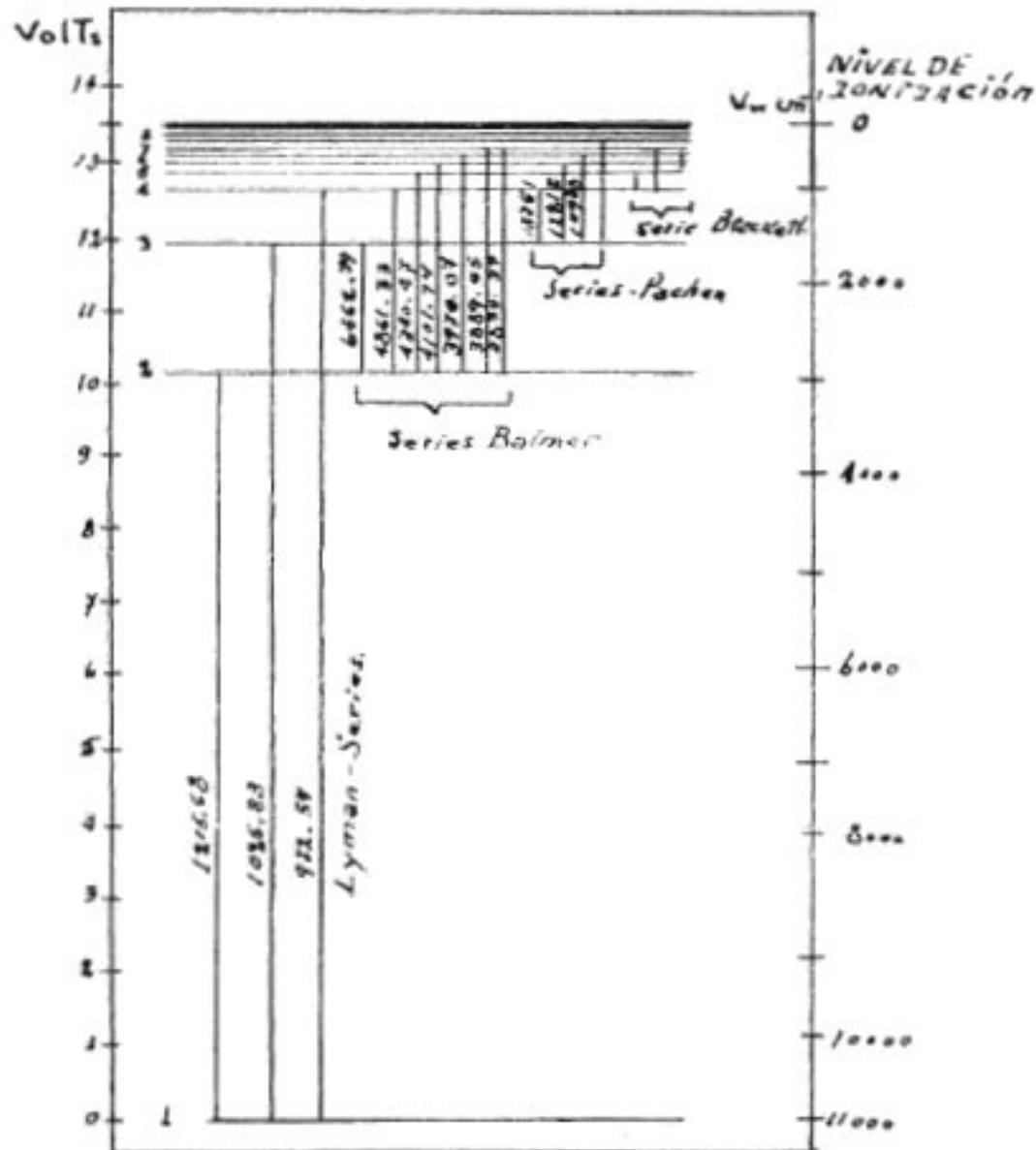
principal (P) y Difusa (D) está asociada en la separación de las series definidas y fundamental, sin embargo esta separación no es constante.

Para terminar con la notación espectral diremos lo siguiente: Sabemos que la teoría de Bohr asigna al átomo cierto número de órbitas a las cuales las designa a partir de la letra K del alfabeto o sea K a la primera L, M, N, O, P... y a todos los electrones en la misma órbita, el mismo número de quantum por ejem: para el órbita K el quantum será igual a  $n = 1$ , para la segunda órbita L,  $n = 2$  . y así sucesivamente, además subdividió a cada órbita en subórbitas a las cuales denominó con las minúsculas s, p, d, f, de electrones presentes asignándole el número quantum orbital (l). Por ejem: el hidrógeno tiene un electrón en el estado (1s) y de acuerdo con las reglas que hemos visto su estado normal será  $2S_{01/2}$  y como la mitad del valor J o sea del momento angular desde luego será una multiplicidad para su doblete del grupo I de la tabla periódica. El Helio de otra manera tiene dos electrones será en la 1a. órbita  $n = 1$  por lo tanto  $1S^2$  y su estado normal será  $1S_0$ , para el carbón se puede expresar como  $1S^22S^22p^2$  y su estado normal será  $3P_0$ .

Para aclarar un poco la notación espectral voy a hacer referencia a las series hidrogénicas que son modelo de estudio del espectroscopista ya que siendo el átomo de hidrógeno el más sencillo y el más estudiado por los investigadores es el más fácil de entender. El espectro del hidrógeno está compuesto por una serie de líneas las cuales han sido arregladas según los investigadores que lo han estudiado con mayor intensidad.

Según el diagrama de Grotian:

En este diagrama puede observarse que las líneas o series de líneas están relacionadas con sus niveles de energía, las cuales representan un incremento en el voltaje o la frecuencia sobre la energía ordinaria, se notará que se requiere una mayor ener-



# SERIES HIDROGENICAS

## ESPECTRO-ANAL

ESC. DE CIENCIAS QUIMICAS

Dibujo:  
M<sup>a</sup> GUA.  
Rodriguez

DIAGRAMA  
DE  
GROTRIAN

1961

gía para mover un electrón de su nivel estable o sea en el nivel más bajo de energía a su próximo nivel o sea el superior. Como se puede ver un electrón necesita de un pequeño incremento de energía para ser removido de su órbita y decimos que hay una ionización. Se han encontrado varias series espectrales cuando el átomo de hidrógeno es excitado con lo cual el nivel electrónico cambia en la absorción por lo tanto el electrón ha sido desalojado de su órbita. Las series de Balmer las cuales incluyen a la serie visible del espectro de hidrógeno, éstas representan el regreso de electrones de un nivel alto a un nivel más bajo o segundo nivel. Se puede observar que el electrón puede pasar de su nivel de energía superior a su nivel de energía inferior por diferentes pasos, lo que quiere decir que un electrón en su cuarto nivel pasa al tercero. (Series de Paschen con 18751 Å). El segundo nivel será la serie de Balmer con 6562 Å y finalmente el primer nivel o series de Lyman con 1215 Å ; Sin embargo se puede pasar del primer nivel al 3o. y regresar al segundo nivel. Serie de Lyman 1025 Å, todo dependerá del número de átomos excitados y de las condiciones de excitación el resultado se obtendrá en las diferencias espectrales observadas ya sea en el arco o en la bujía. En el diagrama del hidrógeno las líneas verticales indicarán la transmisión electrónica. La transmisión del electrón del nivel alto, al nivel bajo, causa una emisión en líneas con una determinada longitud de onda que indica cada línea, la transición de un electrón del tercer nivel al segundo nivel resulta con una Emisión de energía en forma de luz con longitud de onda 6562-79Å.

En la parte superior del diagrama la energía cuando el electrón está completamente ionizado. Las distancias de los niveles de esta ionización se expresan en  $\text{cm}^{-1}$  y pueden ser representados por la fórmula  $R/n^2$ . La diferencia entre dos niveles medida en  $\text{cm}^{-1}$  también puede ser expresada en la frecuencia en  $\text{cm}^{-1}$  de la línea producida por un electrón en transición del nivel más alto al más bajo.

**DETERMINACION DE LA LONGITUD DE ONDA.**—La teoría aceptada actualmente de la luz es una combinación de muchas

teorías y de tenez lucha investigadora por parte de muchos científicos entre ellos Newton (1666) teoría corpuscular, la teoría ondulatoria de Huggens (1673), teoría electromagnética de Maxwell (1860), y los recientes trabajos de Hertz, Lorentz y Planck. Todos los científicos anteriores, formularon su teoría de acuerdo con sus investigaciones y poco a poco se fueron fusionando una con otra hasta llegar a la teoría más moderna conceptuando a la luz como un quantum (foton) de energía, propagada en forma de onda que dió lugar al nacimiento de la teoría corpúsculo ondulatoria de la luz. De acuerdo con la Fig.

Si fijamos un punto en el espacio y si  $\alpha$  través de este punto o por enfrente pasan una cantidad de ondas en la unidad de tiempo se llamará a esta cantidad, frecuencia de la luz: Llamemos ( $\lambda$ ) a la longitud de (A — B), número de onda ( $v'$ ) a las ondas que hay en C y D, frecuencia ( $v$ ) a las ondas que pasan por enfrente del punto fijo (y) en la unidad de tiempo. Observemos la figura No. 3 la cual contiene las energías en forma vibratoria y su propagación al espacio A y B representa la escala fotográfica del Espectro visible sin incluir a los rayos X, como podemos ver el espectro visible representa una pequeña parte de la escala de la energía vibratoria del universo. Establezcamos cuál es la relación que hay entre las diferentes unidades que pueden determinar la longitud de onda y así el espectro.

$$\frac{1}{\text{Long. de onda.}} = \text{número de onda} = \frac{\text{frecuencia}}{\text{Vel. de la luz.}}$$

de donde queda:

Sabemos que la velocidad de la luz es constante que tiene una velocidad de  $299,796 \times 10^8$  mets/seg. en el vacío, para trabajos científicos es necesario hacer una serie de correcciones de acuerdo en el medio en que se trabaja, por ejem. para el análisis cualitativo y cuantitativo de emisión espectral y absorción, lo cual hace necesario preparar tablas de medición en el aire

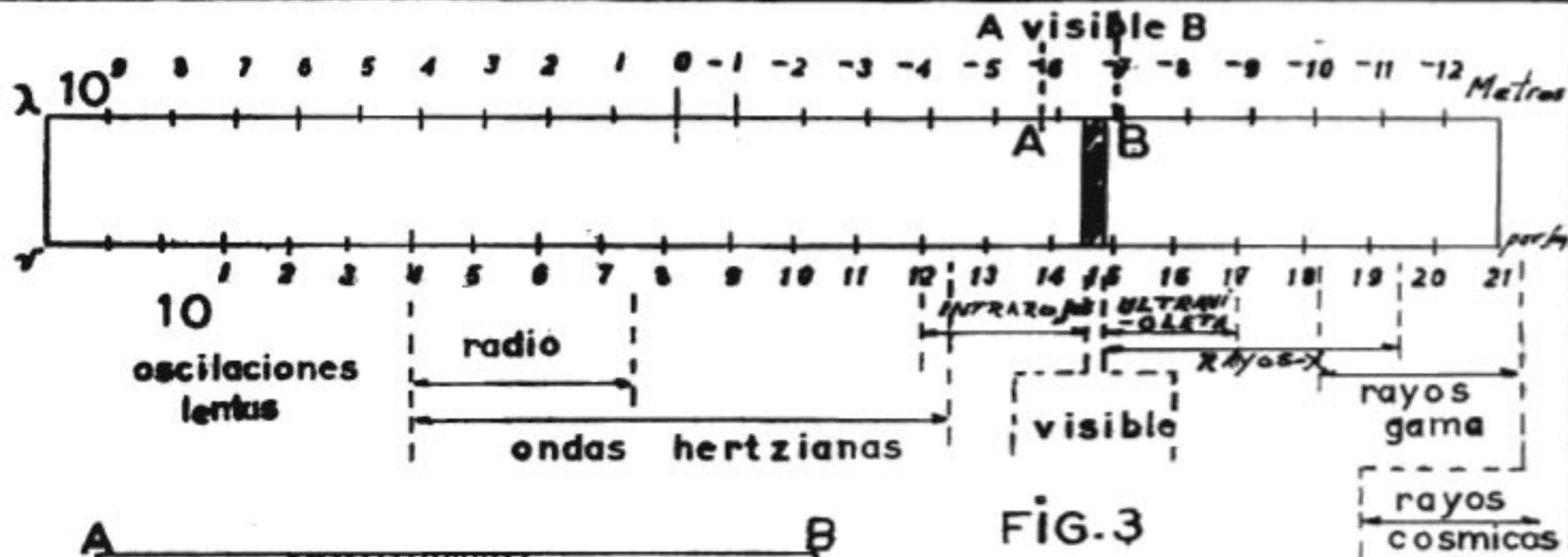


FIG.3

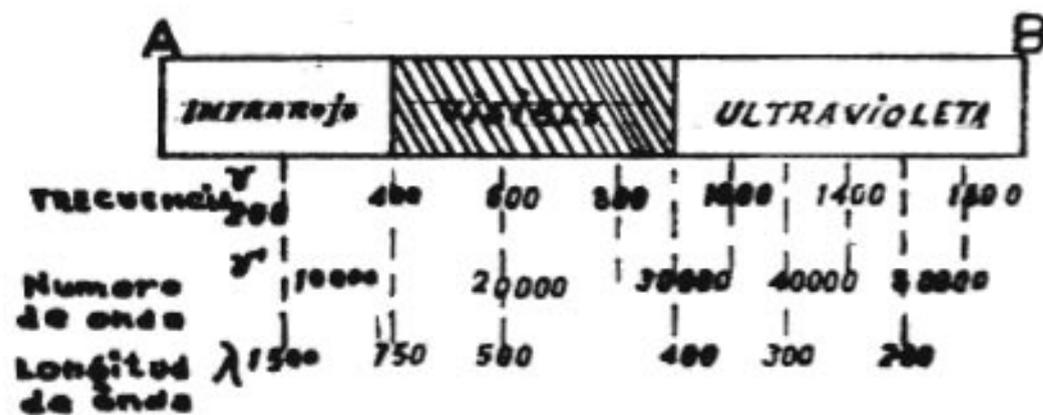


FIG.2

E S P E C T R O - A N A L

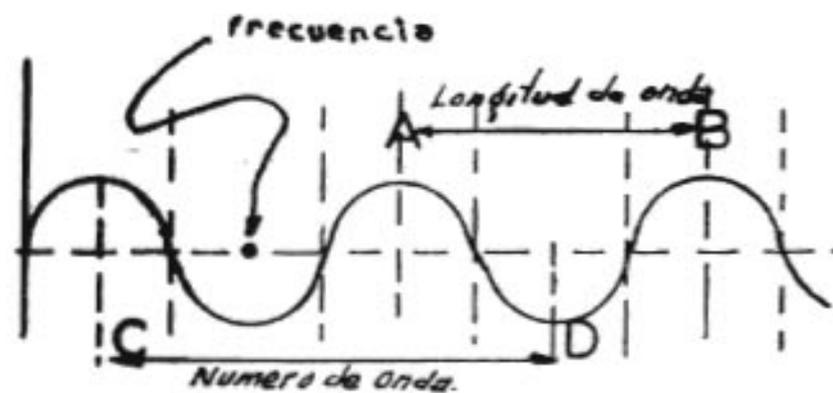


FIG.1

ISC. DE CIENCIAS QUIMICAS		
Diseno:	NIVELES DE ENERGIA	1961
M. Guo.		
Rodriguez		

en condiciones Estandar pero en general se puede tomar, ver Fig.

$$c = 3 \times 10^{10} \text{cm./seg.}$$

Los limites de la longitud de onda de los espectros visibles son encontrados por la observación entre  $4 \times 10^{-7}$  y  $7.5 \times 10^{-7}$  mts., también  $4000 \times 10^{-10}$  a  $7500 \times 10^{-10}$  a esta unidad se le llamó Angstrom en honor de un científico sueco y es igual a  $1/6438.4696$  de la longitud de onda de la línea roja del cadmio o sea igual a:

$$\frac{1}{10,000,000,000} \quad \text{de un metro.}$$

a continuación una lista de las principales unidades en la determinación de la longitud de onda y de aquellas que están relacionadas con ella.

Para luz.

Longitud de onda  $\lambda$ .

$$\text{Angstrom (A)} = \frac{1}{6438.4696} \text{ de la long. de onda de la línea roja del cadmio.}$$

Milimicrón = metros  $\times 10^{-9}$

Micrón = metros  $\times 10^{-6}$

Número de onda: ( $\nu'$ )

Onda por cm. =  $\text{cm.}^{-1}$

Frecuencia ( $\nu$ )

Fresnel (f) = vibraciones/segundo  $\times 10^{-12}$

Relación entre las anteriores.

$$\frac{1}{\lambda} = \nu' = \frac{\nu}{c} \text{ de donde } c = 3 \times 10^{10} \text{ cm./seg.}$$

$$\text{Ejemplo de Conversión: } \frac{1}{\lambda} \text{ en } \mu\text{v} \times 10^7 = \nu' \text{ en cm.}^{-1};$$

$$\nu \text{ en cm.}^{-1} \times 3 \times 10^{-2} = \nu \text{ en Fresnel.}$$

$$400 \text{ m} = \frac{1}{400} \times 10^7 = 25000 \text{ cm.}^{-1} = 3 \times 10^{-2} \times 25000 = 750 \text{ fresnel.}$$

Absorción.

I = Intensidad incidente.

I/I<sub>0</sub> = Transmisión o factor de transmisión. (T)

T x 100 = % de transmitancia.  
— ked.

I = I<sub>0</sub> x 10 de donde c = concentración en gramos /litro,  
d = espesor en centímetros,  
k = coeficiente de extinción.

1 - T = A, = absorción.

E = Extinción = Long. I<sub>0</sub>/I = kcd.

K = Extinción específica. = E/cd.

log E = log extinción.

E = Extinción molecular. = k x peso molecular.

La aplicación de los métodos espectroscópicos en el análisis cualitativo fueron ensayados y propuestos primero por Bunsen y Kirchoff, después han venido contribuyendo a su desarrollo y aplicación perfecta un mayor número de investigadores los cuales sería largo enumerar. El descubrimiento de que un elemento produce un espectro característico trajo como consecuen-

cia la sospecha de que había elementos desconocidos y que por falta de métodos más eficaces no se habían descubierto.

Fue posible entonces analizar la luz solar mediante métodos espectroscópicos se desarrolló la astrofísica y se estudió la energía radiante de astros y estrellas. Se estudiaron los eclipses mediante la temperatura, la masa, distancia, rapidez de su movimiento y muchos otros factores importantes, se estudió la composición química de los cuerpos radiantes.

Al hablar de la notación Espectral explicaba que cada elemento químico cuando es excitado produce un determinado número de líneas que corresponden a un grado de excitación en el núcleo del átomo, el cual desprende un quantum de energía o sea la transición electrónica entre varios estados.

Algunos elementos tales como el hidrógeno, sodio, cobre y mercurio se obtiene de ellos en su excitación nuclear y electrónica un sistema o grupo de líneas simples, dobles o triples, pero en otros elementos, como el fierro, tungsteno, molibdeno en su excitación se encuentra una serie o grupos de líneas formando sextetos, heptetos y octetos; cuando ese grupo o sistema de líneas aparece se hace más fácil la identificación del elemento pero más difícil su explicación de la formación de estos grupos. Por todos los estudios que se han llevado a cabo dentro de la Espectroscopía cualitativa y cuantitativa, se pueden analizar y cuantear 70 elementos y con métodos densitométricos y fotométricos se pueden reconocer 80 elementos en total de los 92. Actualmente digamos del período de 1940-1950 a 1960 se han modificado muchos de los métodos anteriores y se han inventado otros como son: los métodos para las determinaciones de los No-Metales, como los halogenados, azufre, gases raros, estos no-metales son más difíciles de determinar, pues requieren una mayor excitación debido a su alto grado de ionización. Cuando existe una mezcla de estos elementos con otros hay mucha dificultad, en su determinación ya que un átomo fácilmente excitable tiende a suprimir a otro que tenga potencial de excitación alto por

ejm: el Helio es suprimido por el nitrógeno, este nitrógeno es suprimido por el mercurio y el mercurio es suprimido por el potasio. Hace 5 años se propuso un método para la determinación de Yodo, Bromo, cloro, azufre, selenio, oxígeno, nitrógeno, el cual requiere una cámara a presión reducida en la bujía y a bajo voltaje, este método ha dado muy buenos resultados cualitativos y cuantitativos.

Los procedimientos actuales para identificar a un elemento puro o sustancia puede hacerse por método comparimétrico de los espectros producidos y fotografiados en placas de emisión espectrográfica especial.

1o.—Se toma el espectrograma o se fotografía el espectro de una sustancia o elemento puro.

2o.—Después se hace el espectrograma del elemento desconocido o de la sustancia.

3o.—Se revelan fotográficamente ambos espectrogramas con la misma solución reveladora.

4o.—Se hace la comparación de espectrogramas mediante un comparador microscópico.

5o.—Se mide la longitud de onda de ambos, primero el estándar y luego el problema, de esta manera se puede determinar cualquier elemento hasta una concentración de 0.001%, lo que por métodos corrientes sería más que difícil.

Para la medida de la longitud de onda se puede hacer de la siguiente manera:

A.—Por medio de un interferómetro de medida directamente de la longitud de la línea.

B.—Medida de la relativa posición de la línea entre dos líneas de longitud de onda conocida e interpolando.

C.—El uso de una escala que tenga longitudes de onda previamente preparadas de antemano fotográficamente en emulsiones especiales o por observación directa.

D.—Superposición de un espectro conocido con elementos idénticos y proyección de los desconocidos sobre la placa fotográfica.

El uso del interferómetro es muy difícil ya que se requiere un conocimiento amplio del mismo, sin embargo se usa en la determinación de la longitud de onda de las series de líneas y constituye lo que se llama Standard primario y secundario.

Para Standard primario se ha seleccionado a la línea roja del cadmio la cual aparece como una línea de alta resolución y es una simple línea, la longitud de onda de esta línea es de 6438.4696 Å. tomada en atmósfera de aire seco a 15 grados centígrados y 760 mm. de Hg. presión, el tubo de vacío y electrodos.

Esta longitud de onda ha sido aprobada por la Unión Internacional de Cooperación en Investigaciones Solares, Unión Internacional Astronómica y la Oficina Nacional de Standard de los Estados Unidos de América. También se definió al Angstrom como  $1/6438.4696$  de la longitud de onda de la línea roja del cadmio, la exactitud de esta determinación es de 1 parte en 10,000,000, por lo tanto el Angstrom puede tomarse en una equivalencia de  $10^{-10}$  de metro, se preparan estandars secundarios y estandar terciario, los secundarios son principalmente de hierro, ya que es muy fácil preparar muestras muy puras y también porque tiene un espectro lineal muy grande que va desde 3700 Å a 5,500 Å. Desarrollando más los métodos fotográficos tanto en el infrarojo y el ultravioleta ha sido necesario incluir otros elementos tales como el Neon y Cobre, para poder cubrir la parte del espectro que no puede cubrir el hierro.

Aún así estos estandars secundarios no cubren todo el espectro es decir no dan suficientes números de líneas para poder determinar la longitud de onda de elementos desconocidos por lo cual hay necesidad de preparar standars adicionales los cuales a menudo son aceptados. Los estandars terciarios son determinados o preparados con una adecuada interpolación de medidas entre un elemento conocido y un estandar secundario.

Rowland determinó para el sodio línea "D" 5896.156 Å. esta longitud de onda tenía un pequeño error el cual fue después corregido por otros investigadores. Ya sea que se usen standars primarios, secundarios o terciarios será necesario usar un determinado equipo espectrográfico. En el mercado hay muchos tipos de aparatos y cada casa vendedora tiene una serie de aparatos para determinado tipo de análisis y de costo muy variado. Para trabajo de investigación se tiene equipos de trabajo muy exactos, delicados y en su manejo, y muy costosos.

Para trabajo de rutina hay equipos económicos no tan exactos como los anteriores y más manejables. Todos estos equipos tienen los mismos principios ópticos, físicos-matemáticos, lo único que cambia es la disposición de la colocación y del número de piezas ópticas.

En los E. U. A. estos equipos son vendidos por la "Applied Research Laboratories", "La Central Scientific Company", "La Bausch and Lomb", "La Baird Atomic Co.", "La Spencer Lens Co." Todas estas casas fabricantes de estos equipos espectrográficos los fabrican de acuerdo con los planos y diseños y cálculos de los investigadores, por ejem: La Bausch and Lomb, fabrica el espectrógrafo Littrow de cuyo investigador lleva su nombre, el espectrómetro Hilger también lleva el nombre del investigador, el espectrógrafo Gaertner cuyo investigador e inventor es Gaertner.

Sin embargo existen pocos equipos que realmente son útiles y efectivos en todos sentidos, hay tres investigadores que lograron hacer un espectrógrafo efectivo eliminando el prisma unas veces y otras lo combinan con la lente cóncava reticulada, esta lente cóncava reticulada tiene más ventajas que el primero puesto que tiene una fuerte dispersión y está exenta de producir deficiencias ópticas como son: aberración cromática, astigmatismo y coma, son más económicas que los prismas y se pueden actualmente fabricar de una calidad inigualable. Esta clase de lentes fueron primeramente fabricados por Rowland en (1883) con

bastantes defectos y errores sin embargo todos los estudios que hizo Rowland sobre espectroscopía química con su lente cóncava reticulada eran para su época la mayor y mejor aportación a la ciencia de la espectroscopía. Entre 1920 a 1940 se desarrolló ampliamente la fabricación de este tipo de lente, Wood ha sido uno de los que contribuyó a perfeccionar la técnica de fabricación de dicha lente aluminizando la superficie cóncava al vacío y luego reticulando con punta de diamante, la lente se obtiene una mayor dispersión de la luz y desde luego del espectro, en esta lente la reflexión es uniforme respecto a la longitud de onda y actúa como un sistema acromático por ejem: La Baird Atomic Research fabrica un espectrógrafo con lente cóncava reticulada de 3-M de longitud focal en un montaje "Aguila" modificado. Rowland demostró la formación de un espectro de buena calidad haciendo pasar la luz a través de una ranura de .5 a 1 mm, de abertura siguiendo el camino este rayo de luz hasta la lente cóncava reticulada y de allí reflejado a una placa fotográfica de emulsión especial obteniendo de esta manera un espectro de alta calidad.

Como complemento de esta lente cóncava reticulada o rayada está la placa fotográfica sin esta el espectrógrafo no puede estar completo ni sirve, es decir que la placa fotográfica es elemento fundamental para poder tener un buen espectrograma y un buen espectrógrafo.

No quiero extenderme más ya que solamente ocuparía un capítulo aparte el estudio de las emulsiones y papeles espectrográficos y como el propósito de mi tesis es un ligero estudio del espectroscopio y algunas de sus aplicaciones dejo por aparte el estudio de las emulsiones.

Volviendo a la preparación de los estandars me resta decir lo siguiente:

Es verdad que la preparación de los estandar requiere un esfuerzo considerable y mucho tiempo, pero recompensa después el tiempo perdido.

Suongamos que vamos a analizar Bronces continuamente dentro de una fundición y que esta requiere el reporte químico inmediato para saber si el bronce está siendo elaborado de acuerdo con determinadas especificaciones por lo tanto será necesario preparar el estandar de bronce puro.

En general un bronce es una aleación de cobre y estaño.

Para poder llevar a cabo nuestro análisis espectrográfico debemos seguir los lineamientos siguientes.

- A.—Selección de nuestro equipo.
- B.—Ajuste del equipo.
- C.—Selección de la placa fotográfica.
- D.—Preparación del Standar de cobre.
- E.—Preparación del Standar de estaño.
- F.—Preparación del Standar Cobre-Estaño.

A 1.—No deberá ser costoso el equipo seleccionado. 2.—Deberá ser de fácil manejo, 3.—Deberá tener pieza accesoria o refacciones. 4.—Se operará con corriente alterna o esta será transformada en el mismo equipo. 5.—No será de gran tamaño. 6.—Será de poco peso 10 a 20 Kg. 7.—Las lentes serán de primera calidad. 8.—Deberá ser combinado en prisma y lente rayada de alta dispersión. Puede ser sistema Litrow o sistema Rowland. Ver Fig. 10. Es preferible de sector logarítmico. Observando la Fig. 1 que es un diafragma eléctrico de un espectrógrafo con fuente de energía de alto voltaje e ignición electrónica automática

- A.—Electrodos o bujías.
- S1.—Ranuras de entrada de la luz.
- S2.—Ranura de salida de la luz.
- P.—Prisma de cuarzo.

L1 L2.—Lentes biconvexas para aumentar la entrada y salida de la luz.

Pt.—Placa fotográfica.

D.—Motor sincrónico para hacer girar al espejo.

M.—Espejo.

L.—Lente rayada de alto poder dispersante.

R1, R2, R3, R4, R5.—Resistencias.

V1 y V2.—Tiratrones (bulbos electrónicos).

C.—Condensador.

G1 y G2.—Electrodos de grafitos auxiliares.

T.—Transformador.

Durante muchos años se ha sabido que la ignición electrónica asegura la uniformidad de la ignición dentro de un electrodo de grafito que tengan cabida para colocar la solución o el sólido por analizar, sin embargo para poder manejar este tipo de ignición es necesario un alto voltaje y una descarga instantánea, por lo tanto es necesario tener tiratrones o tubos de alto voltaje. Si utilizamos un par de electrodos auxiliares G1 y G2 además de los tiratrones V1 y V2, los cuales se usan para eliminar la sobredescarga del voltaje y así entrar los chispazos. El condensador C es cargado a través del tubo rectificador (v) así empieza el proceso de ignición aplicando el voltaje a la grilla del tiratrón (V2), así que los tubos se encienden al recibir la descarga de C y pasan a G1, la cual empieza a trabajar aplicando el voltaje a C a través de R5 y R4: R5 es más grande que R4, así que A empieza a trabajar sin chispear e instantáneamente, ahora todo el voltaje de C es aplicado a través de R4 el cual hace trabajar a G2. Ahora C se descarga a través de todo el circuito por los tres electrodos, así que toda la fuerza o energía no la conduce V2 o la rectifica.

B.—Ajuste del equipo. Una vez que se tiene seleccionado el equipo espectrográfico es necesario tomar una serie de precauciones antes de iniciar el trabajo, todo equipo requiere un ajuste en todas sus piezas y medidas. 1o.—Revisar la limpieza en todo el equipo, en los lentes, en los tubos, en el prisma, en la ranura de la entrada de la luz, etc. Checar todo el circuito principalmente que el voltaje no tenga una variación de .2 volts la cual deberá ser autoregulada, una vez encendido el equipo la temperatura no deberá exceder de lo normal.

3.—Ajustar los electrodos a 3 mm. de distancia entre punta y punta.

4.—Ajustar la ranura de entrada de luz a 0.02 a 0.05 mm.

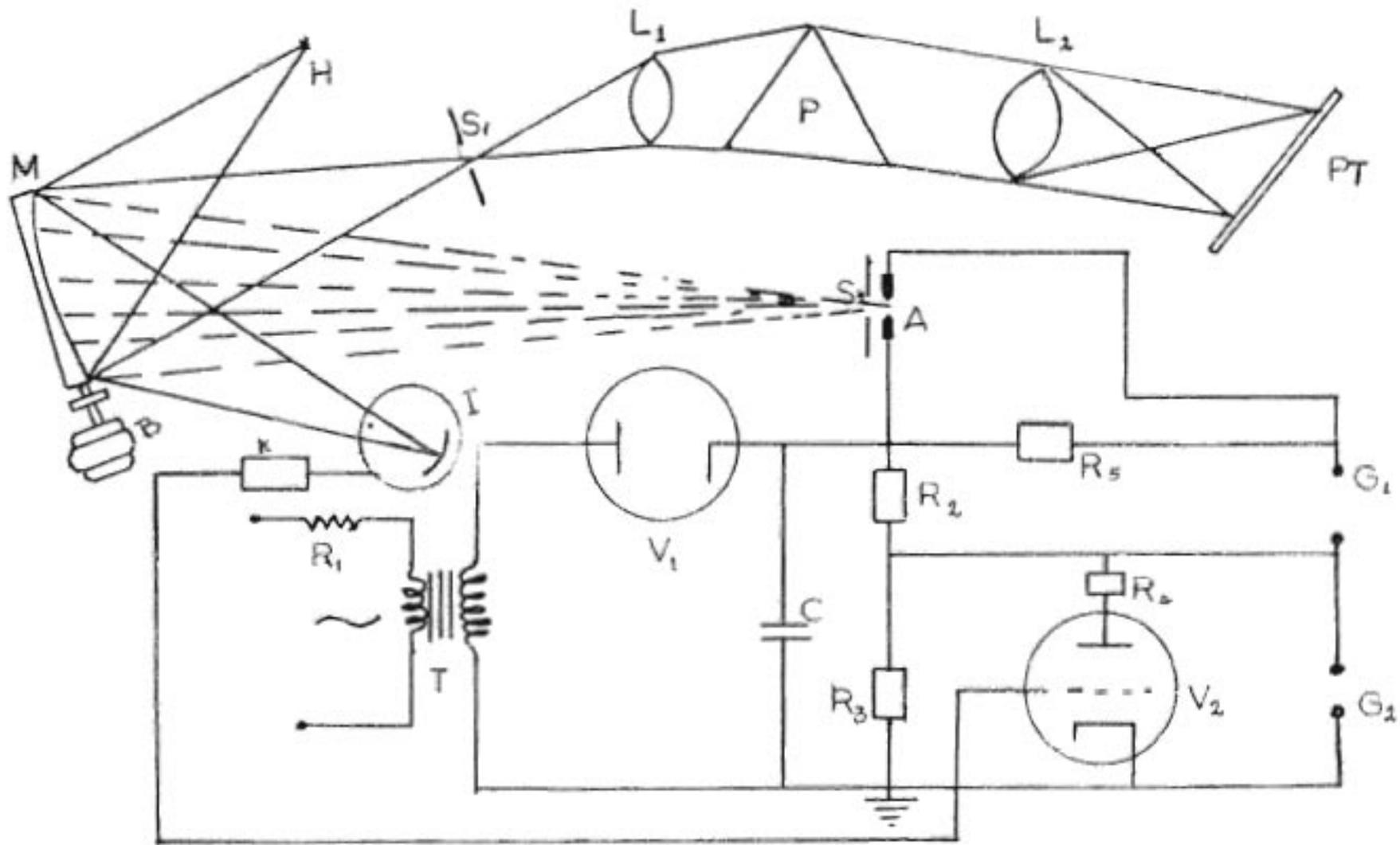
5.—La distancia focal deberá ajustarse de acuerdo con las indicaciones del fabricante.

6.—La lente rayada será accionada de acuerdo con la longitud de onda la cual se moverá a lo largo de su eje óptico, para mantener el foco.

7.—La placa fotográfica se checará su distancia y se ajustará en tal forma que quede frente a la ranura o eje de entrada de luz.

C.—Selección de la placa fotográfica. Es necesario utilizar un tipo especial de placa fotográfica preparada con emulsiones propias para espectrografía. La casa Kodak tiene una serie de películas que son sensibles al espectro con longitud de onda de 3,000 a 12,000 Å, las hay de fuerte contraste, de bajo contraste en blanco y negro, las hay para velocidad muy rápida o de larga exposición: La Kodak para análisis espectroscópico No. 1 y No. 2, al Eastman No. 33 para alta rapidez y grano fino, la Agfa Ultra sensible y la Eastman triX Panchromatic film. Además en las placas fotográficas se requieren los baños de revelado y fijación especiales.

D.—Preparación del standar de cobre. La preparación de un standar de cobre o de cualquier otro elemento requiere una



- |                                                |                                                     |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| A - Electrodo                                  | T - transformador                                   |
| S <sub>1</sub> - Ranuras de entrada            | V <sub>1</sub> - Ignitron                           |
| S <sub>2</sub> - " "                           | V <sub>2</sub> - Tiratron                           |
| R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> - Resistencias | G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> - bujías Auxiliares |
| R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub> - Resistencias | H - Punto de observación                            |
| R <sub>5</sub> - Resistencia                   | I - Montaje Rayado                                  |
| C - Condensador                                | L <sub>1</sub> , L <sub>2</sub> - Lentes            |
| M - Observación                                | P - Prisma                                          |

ESC. DE CIENCIAS QUIMICAS		
Dibujo.	ESPECTRO -	1961
MA. GON.	GRAFO	
RODRIGUEZ		

habilidad extrema en el manejo de la balanza analítica y la distinción del elemento por analizar. En muchos casos es mejor pedir a la casa vendedora del equipo que surta el estandar de cobre, también se puede optar por prepararlos. Se pueden pesar 10 mgs. de  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  principalmente ya que cualquier otra solución como la de  $\text{CuSO}_4$  o  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  son muy perjudiciales por el azufre y nitrógeno. Se colocan los 10 mgs. de  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  en la cápsula del electrodo y se saca la fotografía para tener un espectrograma de cobre, la sal de cobre deberá ser de lo más pura y se deberán obtener el mayor número de espectrogramas. También se harán espectrogramas con las diferentes sales y se escogerá el más adecuado, también se puede hacer con cobre metálico en polvo perfectamente limpio, utilizando un Buffer y un soportador; el Buffer es grafito y el soportador es el Carbonato de Litio.

De la misma manera se preparará el estandar de estaño.

Se pueden preparar estandars con diferentes pesos de tal manera que partiendo de 50 gramos se tengan diluciones representativas de

Cu — 0.01 %	0.05 %	1.0% , 1.5 %
Sn — 0.01 %	0.05 %	1.0% , 1.5 %

De la misma manera también se puede preparar el estandar de cobre-estaño a diferentes concentraciones para obtener una serie de espectrogramas. Una vez que se tienen los espectrogramas se hará el análisis del bronce o de la muestra por analizar una vez tomada la espectrografía de la muestra se manda revelar la placa, la placa en solución especial Eastman. Después de obtener los negativos se llevan al comparadero densitométrico o micrométrico y por comparación y superposición de fotografías se puede obtener la longitud de onda así como el porcentaje de cobre y estaño e impurezas de la muestra.

Al tomar las espectrografías se harán con una intensidad de 4 amperes y 50 volts de caída de voltaje, el tiempo de exposición de cada placa será de 10 a 15 segundos.

## ESPECTRO-ANAL

En los capítulos anteriores he mencionado todos los aspectos generales de los espectros y el equipo necesario para medirlos y conocerlos.

Los motivos que me han llevado a hacer el estudio de las impurezas metálicas en los aceites lubricantes usados es el problema que presentan la presencia de éstos en la lubricación de un motor de combustión interna ya sea gasolina o diesel.

Actualmente no basta hacer una serie de determinaciones físicas como son: punto de inflamación, A. P. I. viscosidad número ácido o número básico, prueba de corrosión, índice de lubricación, color, precipitación, etc., etc.

Cuando se trate de aceites nuevos especificados bastaría con estas determinaciones para saber si son de buena calidad o si están dentro de las especificaciones correspondientes, pero si se trata de aceites en uso ya sea en automóvil, ferrocarril, tractor, barco, plantas diesel fijas o semi-fijas será necesario hacer un análisis espectrográfico mensual.

Mi trabajo consiste en determinar las impurezas metálicas en los aceites usados en las unidades diesel del ferrocarril. Los métodos de trabajo pueden ser aplicados a cualquier tipo de unidad diesel. Para dicho trabajo he utilizado el espectroanal de la Facultad de Ciencias Químicas.

Este equipo es un espectroscopio Kirchhoff-Bunsen con prisma de cuarzo, lente biconvexa escala en la pantalla graduada de cero a diez, fuente de iluminación para escala, fuente de excitación de bajo voltaje (110 Volts) un par de electrodos de platino, reóstato de control de voltaje y un ocular objetivo para la observación del espectro sobre la pantalla graduada. Cuando se excitan soluciones acuosas que contienen un ión metálico se produce un corto circuito entre los electrodos de platino que están separados tres milímetros, la luz producida penetra por la ranura del espectroscopio, pasa a través del prisma y se recibe la imagen en el ocular, a su vez la fuente luminosa es reflejada sobre el prisma para ser recibida de nuevo sobre el ocular y así queda escala y espectro superpuestos. Este equipo requiere una serie de ajustes como son: primero ranura limpiada perfectamente, segundo ajustar el prisma centrándolo a una altura equivalente, 3o. centrar la fuente de iluminación, 4o. ajustar el centro focal con el ocular objetivo, 5o. empezar a excitar con 1.3 V.

Operación y manejo del Espectroscopio.—Para operar y obtener mejores resultados con el espectroanal sería necesario seguir las instrucciones del fabricante en este caso la Fisher-Scientific, tratándose de un sólido metálico o de una sal será necesario utilizar una solución preparada de la manera siguiente: Un gramo de nitrato de potasio, diez cc. de ácido nítrico, 90 cc. de agua destilada. A esta solución se le puede llamar "Factor" ya que se trata de una solución usada en la eliminación de espectro que produce el platino y que en muchos casos interfiere el espectro, se usan en cada prueba 2 cc. Una vez preparada la solución y colocada en el tubo de ensayo este se coloca dentro de un vaso de agua fría a una altura conveniente de tal manera que pueda dejar pasar los rayos de luz perfectamente.

Se sumergen los electrodos de platino a 2 mm. de distancia de la superficie, se conecta la corriente y se excita, primero con 3 V. dejando calentar unos tres a cinco segundos, se observa el espectro claramente y se abre convenientemente la rendija o pa-

so de luz de tal manera que se vea perfectamente el espectro sobre el ocular y la escala, el espectro cae fuera de la escala o muy encima de la escala, se nivelará el prisma y la escala cuidadosamente. Si el espectro es normal se sigue la observación, se aumenta la excitación hasta 7 volts y se verá lo siguiente: En el número 1 una línea roja (Hidrógeno).

En el número 4 una línea azul (Hidrógeno).

En el número 1.95 una línea amarilla (Sodio).

En el número 5.48 una serie de líneas azules débiles (Platino) Estas líneas las podemos llamar Persistentes. Como mi trabajo se refiere a impurezas metálicas en el aceite lubricante, empecé a preparar muestras en blanco de los metales siguientes:

Cloruro de Aluminio. Cloruro de Fierro. Cloruro de Antimonio.  
Cloruro de Calcio. Silicato de Sodio. Cromato de Potasio.  
Cloruro de Zinc. Nitrato de Cobre. Cloruro de Estaño.  
Fosfato de Sodio. Carbonato de Litio. Nitrato de Plomo  
Nitrato de Plata.

Además preparé muestras de metales puros: Cu, Fe, Al, Pb, Zn, Sb, Sn, Cr, Ag.

También preparé mezclas de sales, como: Cloruro de Fierro, Cloruro de Antimonio, Cloruro de Aluminio, Nitrato de Cobre con Nitrato de Plata, Cloruro de Estaño con Cloruro de Antimonio y por último mezcla de 3 sales de diferentes metales.

Cloruro de Aluminio más Cloruro de Fierro más Nitrato de Plata, todo esto solo es para pruebas cualitativas, para pruebas cuantitativas seguía el sistema diluciones sucesivas y fui obteniendo los espectros de cada metal así como su longitud de onda.

Metal.—	Escala.— 0-10	Longitud de Onda $\nu = A$
Aluminio	1.43, 8.80, 8.95	6237, 3961, 3944
Fierro	3.22, 3.30, 4.05	5270, 5230, 4957
Antimonio	1.58, 1.78, 2.40	6129, 6000, 5600
Calcio (Banda)	1.4- 2.0	6200        5900
Silice	3.78 1.28	5056, 6347
Sodio	1.95	5893,
Cromo	6.7 6.78 6.88	4290, 4275, 4254
Zinc	4.53 5.00	1810, 4680,
Cobre	3.33 3.50 3.63	5218, 5153, 5105
Estaño	2.10 2.5 2.55	5799, 5563, 5593
Litio	1.6 4.00	6103, 4972,
Plomo	8.08 3.9	4000 5005
Plata	2.75 3.35	5465, 5209,

Fósforo.—No tiene espectro visible, es muy complejo su espectro debida a Sal y quizá a su rápida oxidación.

Los espectros que más problemas presentaron fueron la mezcla de Aluminio-Fierro en el cual hay fenómenos de extinción para el Aluminio y sólo aparece el Fierro.

Hay que tener mucha precaución de limpiar los electrodos, pues de otra manera se encuentran huellas de metales antes ensayados lo cual es muy frecuente.

Respecto al análisis cuantitativo es muy difícil saber cuánto hay de metal, pues se trata de un equipo óptico muy rudimentario, lo único que pude encontrar es que aumentando la concentración hay un aumento de intensidad en la brillantez de las líneas y disminuyéndola se puede llegar al límite de concentración debido a que el espectro se va perdiendo.

Una vez que me familiaricé con el Espectro-Anal y los espectros anteriormente mencionados empecé a efectuar los análisis espectroscópicos de los aceites usados.

Seleccioné para este trabajo una serie de motor de un tipo único el cual fué 7,400 a 7,419 , serie 251 Marca ALCO (American Locomotore Company).

Formulando los siguientes datos:

Fecha de llegada.	10 de Febrero de 1961.
Número de Unidad.	7,412.
Kilometraje recorrido.	30,000 Km.
Con aceite usado.	20,000 "
Ultima reparación.	No hay.
Fallas mecánicas	Ninguna.
Cambio de Filtro de aire.	Cada 4,000 Kms.
Datos analíticos de las pruebas físicas.	Normal ligera, Dilución 1.26%
Cambio de Inyectores.	8,000 Kms.
Si hay o no hay cambio de anillos.	No hay.
Tipo de Combustible.	2D Pemex.
Datos analíticos del Combustible.	Octano Alto (60).

#### Análisis Espectroscópico Cualitativo.

Para poder hacer estos análisis seguí el método de calcinación en mufla, elevando la temperatura hasta 950 grados C.

Se hizo una prueba en blanco con aceite lubricante Mobiloil DTR-4 con los siguientes datos analíticos:

A. P. I	22
Viscosidad Soybolt S. S. U. a 100 Grados C.	980
Viscosidad Soybolt S. S. U. a 210 Grados C.	72
Punto de Inflamación	225 g. C.
Indice de Viscosidad	80
Color	6
Corrosión	Negativa

Agua	No.
Número Acido	0.02
Número Básico	0.0
Dilución con Combustible	0.15%
Precipitación	0.01%
Punto Pobre	0
Punto Niebla	-35
Insoluble en Pentano	0.50
Cenizas	0.6%
Sedimento	0
Saponificación	0.50
Residuo de Carbón	0.25%

#### Análisis espectrográfico:

Se toma una muestra de 7 gr. y después de calcinar se obtienen 0.017 grs. de cenizas ligeramente grises las cuales se disuelven en ácido nítrico y luego en HCl hasta su evaporación total, finalmente se diluyen con agua destilada para mezclarse con la solución factor nítrica se usan 2 centímetros de esta solución, preparada ya la solución se analiza al Espectroscopio observando lo siguiente:

Escala	Longitud de Onda	Metal
1	6,563	Hidrógeno
Línea Amarilla-Verde		
1.4 a 1.8	6,240 a 5,985	Calcio
1.6 " 4.0	6,103 a 4,972	Litio

Los 2 cateones provienen de los detergentes de Calcio y Litio organometálicos que le son añadidos a los aceites lubricantes para mejorar su condición de lubricación. Una vez obtenido las cenizas del aceite nuevo empecé a usar los aceites usados.

En un aceite usado Diesel encontraremos los siguientes cateones: Al, Cu, Sn, Sb, Zn, Fe, Cr, Ag, Si, Pb, Ba, Ca, P.

La presencia de estos metales tienen un significado bastante apreciable en muchos sentidos, por ejemplo:

**ALUMINIO.**—Se encuentra debido a un desgaste prematuro de los cilindros de aluminio por falta de lubricación y asentamiento de los mismos.

**COBRE.**—Proviene del intercambiador de calor de las chumaceras.

**ESTAÑO.**—Proviene de las chumaceras por falta de lubricación o por corrosión producida por el aceite y el combustible.

**ANTIMONIO.**—Por el mismo efecto anterior.

**ZINC.**—Por el desgaste prematuro de los cojinetes de suspensión por falta de lubricación o corrosión causados por el aceite.

**FERRO.**—Desgaste de pistones, anillos y cigüeñal.

**CROMO.**—Desgaste en las camisas cromada por falta de lubricación.

**PLATA.**—Desgaste en los pernos de biela por falta de lubricación.

**SILICE.**—Cuando se encuentra en el aceite quiere decir que los filtros de aire no trabajan con la eficiencia necesaria del polvo del aire se está filtrando y llega al motor.

**BARIO.**—Del aditivo añadido al aceite lubricante.

**CALCIO.**—Por el mismo motivo.

**FOSFORO.**—Por el mismo motivo.

Aclarado lo anterior el análisis espectrográfico se reduce prácticamente a la interpretación y sus limitaciones de la presencia de los cateones anteriores.

Fecha: 12 de mayo de 1961.

Unidad 7,407

Peso de las cenizas      Voltaje 6-7 Volts.      Intensidad 3 a 5 amp.  
0.018 grs.                      Kilometraje recorrido 30,000 Kms.

#### ANALISIS ESPECTROSCOPICO

Aluminio	Estaño + + + +	Cobre
Fierro * + + +	Calcio + + + +	Plata
Zinc	Bario	Silice +
Antimonio	Cromo	Fósforo

Conclusión: Asentamiento del Motor. Aditivo Normal. Ligera diferencia de los filtros de aire.

Fecha: 10 de julio de 1961.

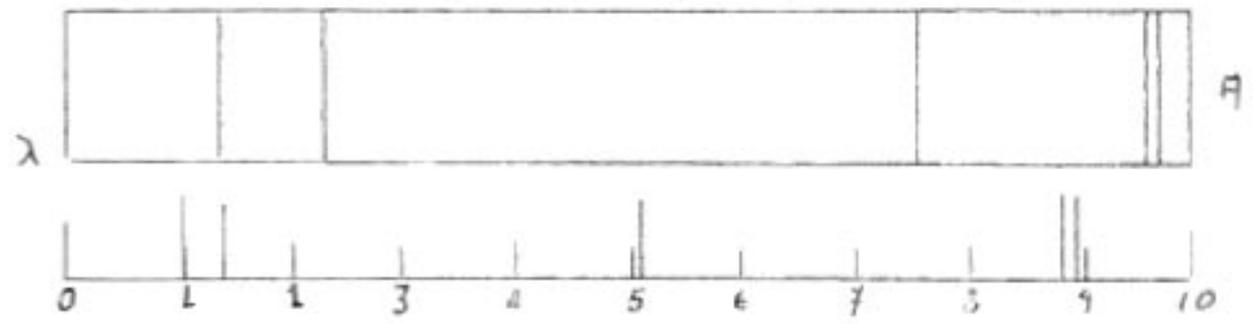
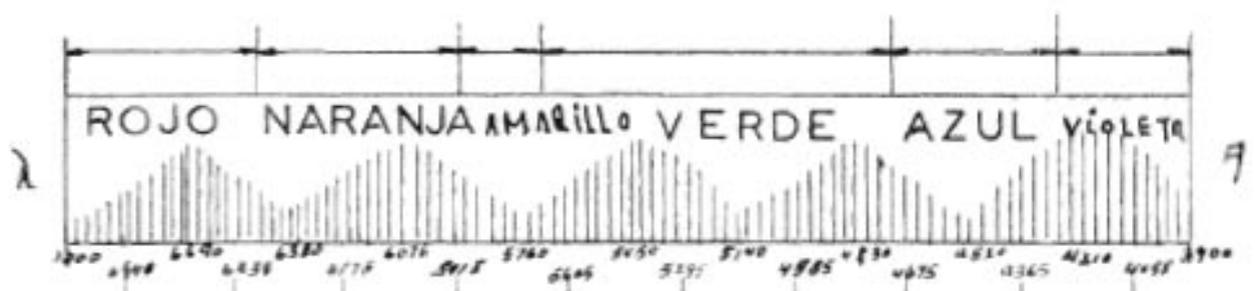
Unidad 7415                      Peso de las Cenizas 0.015 grs.  
Kilometraje recorrido 50,000 Kms.

#### ANALISIS ESPECTROSCOPICO

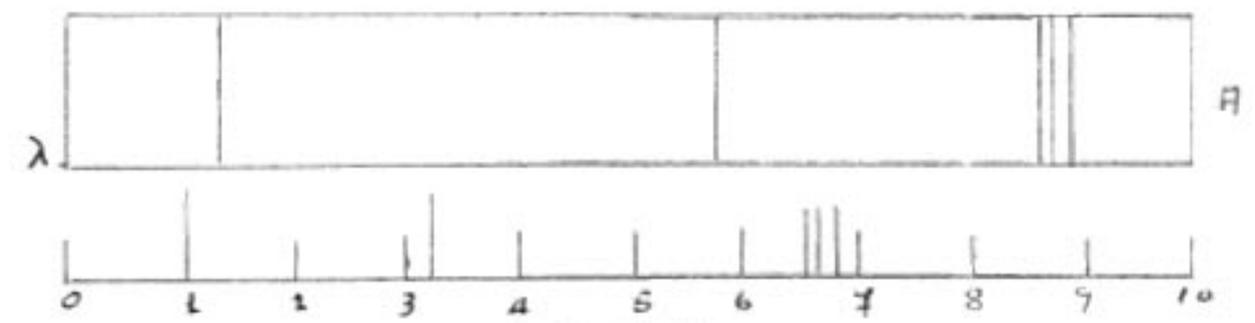
Aluminio + +	Calcio	Silice + + + +
Estaño	Plata +	Antimonio
Cobre	Zinc	Cromo + + +
Fierro + +	Bario	Fósforo

Conclusión.—Filtros de aire trabajando mal desgaste prematuro de anillos. Se recomienda revisar filtros de aire y checar presión de motor.

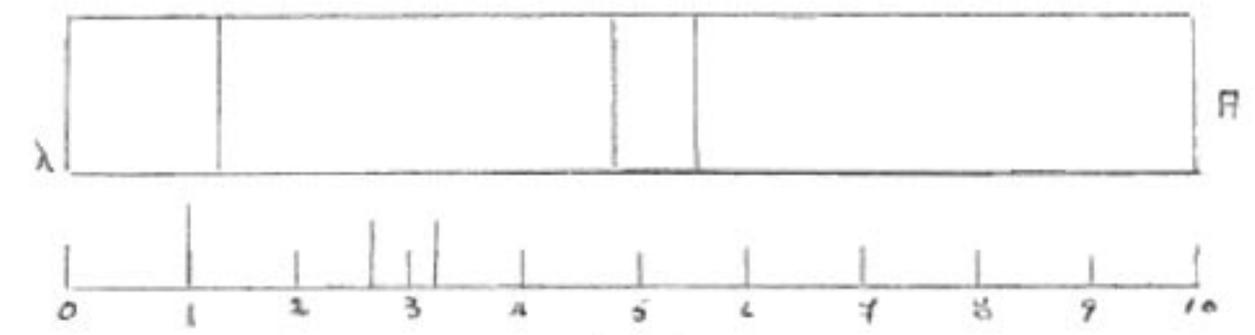
Durante el tiempo que estuve trabajando con el Espectro-Anal llegué a hacer 82 Unidades durante un mes, así que más o menos 700 análisis fueron verificados, pero no los menciono todos por ser muy bromoso y llegué a las conclusiones siguientes.



ALUMINIO

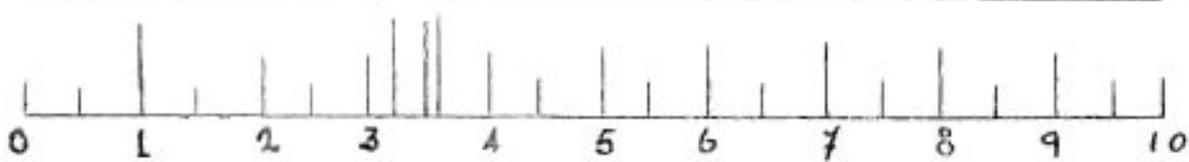
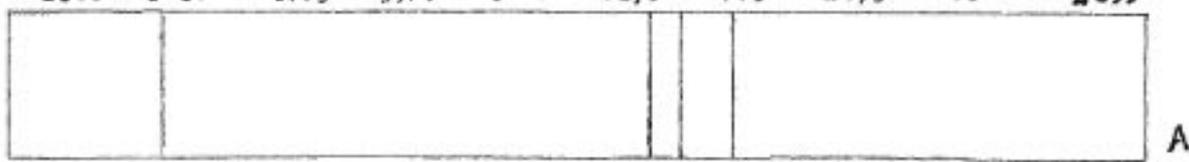
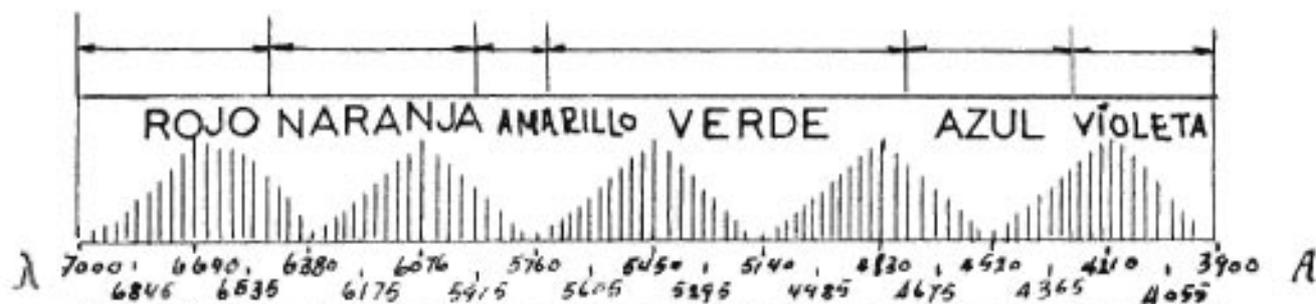


CROMO

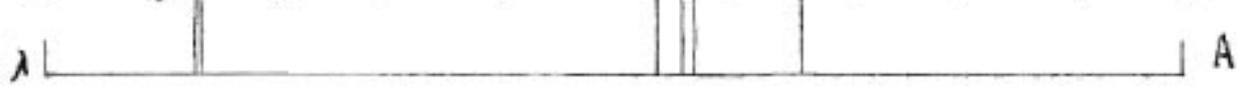
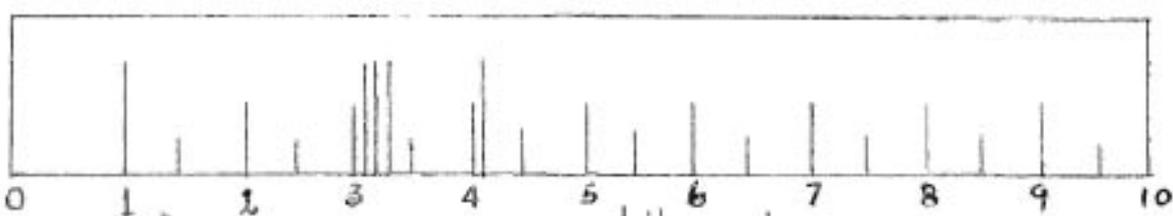


PLATA

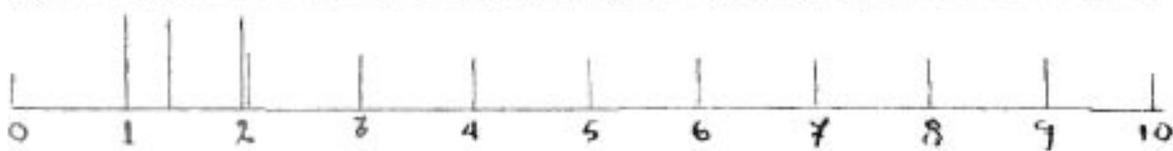
ESC. DE CIENCIAS QUIMICAS		
Dibujo: M <sup>te</sup> Guada. Roaiguera	ESPECTRO ANAL	1961



COBRE

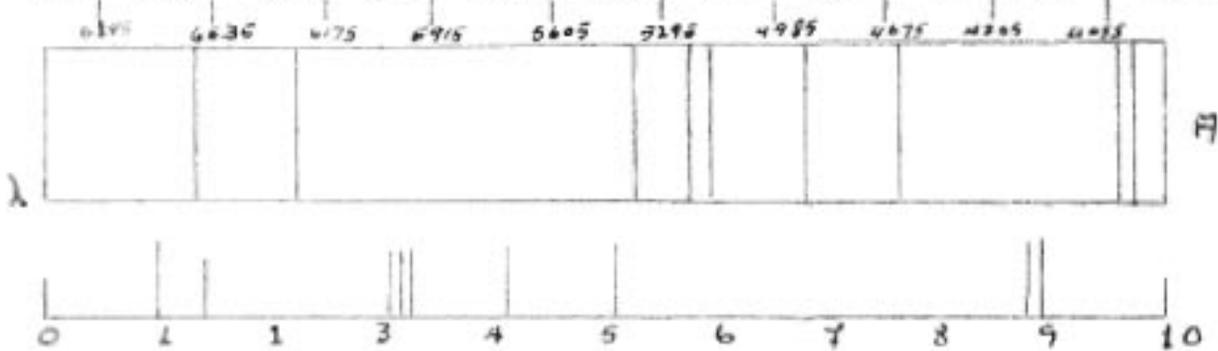


FIERRO

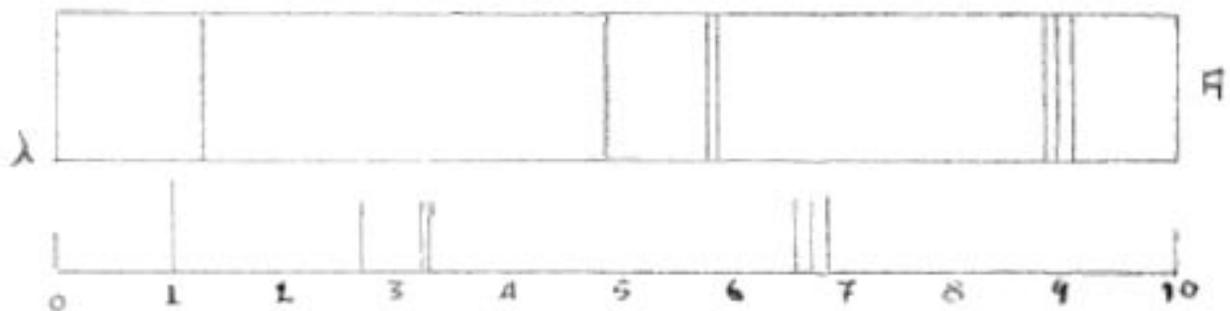


CALCIO

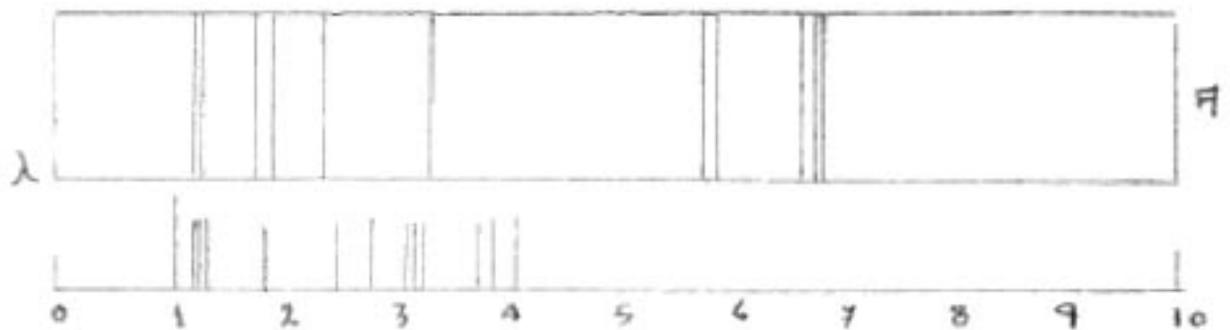
ESC. DE CIENCIAS QUIMICAS		
Dibujo: M <sup>a</sup> Gu. Rodriguez	ESPECTRO ANAL	1961



ALUMINIO-FIERRO



PLATA - CROMO



CALCIO-SILICE-FIERRO

ESC. DE CIENCIAS QUÍMICAS		
Dibujo: M <sup>o</sup> Gordo Rostigors	ESPECTRO ANAL	1961

## C O N C L U S I O N E S

- 1o.—No se admite discusión en la ayuda que puede prestar el Espectro-Anal.
- 2o.—Para pruebas rudimentarias en la defección de cateones metálicos de uso corriente es recomendable.
- 3o.—Se recomienda que cualquier laboratorio que tenga medios económicos puede adquirir un Espectro-Anal.
- 4o.—Para la enseñanza de Química Cualitativa, presenta bastantes ventajas.
- 5o.—Debido a su fácil manejo, no presenta ninguna dificultad.
- 6o.—Es necesario que para manejar el Espectro-Anal, la persona que lo haga esté entrenado en Espectrocopia, Espectrografía, Cuantometría, Densitometría y también su conocimiento sobre fotografía en general.
- 7o.—El costo de análisis es mínimo.
- 8o.—El material y equipo de análisis es mínimo.
- 9o.—Se ahorra el mayor tiempo y elimina muchas maniobras en el laboratorio.

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

- 1.—A S T M Standard (1955) Vol 5, Fuels, Petroleum Aromatic, Hydrocarbons Engine Antifreezes.
- 2.—George L. Clark. Research Professor of Analytical Chemistry University of Illinois "The Encyclopedia of Spectroscopy. 1960.
- 3.—M. L. Jackson. Professor of soils of Wisconsin Agricultural Experiment Station, Madison Wisconsin.
- 4.—Ralph Sawyer Experimental Spectroscopy.
- 5.—Royce Gerald Kloeffler, Industrial Electronic and Control. 2a. Ed. 1960.
- 6.—Scott Wilfred W. Standard Methods of Chemical Analysis. 1959.
- 7.—V. C. Barth, Asst. Engr. of Test Chicago and Northwestern Ry System. Direct Reading Spectrographic Evaluation of used railroad oils.
- 8.—Wallace R. Brode. Associate Director, National Bureau of Standards. Chemical Spectroscopy Sec. Edition 1956.

