

Tesis de Posgrado

Análisis polarográfico de plomos refinados

Pezzano, Hilda

1952

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

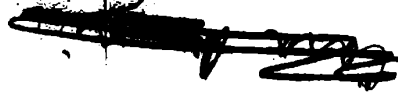
This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Pezzano, Hilda. (1952). Análisis polarográfico de plomos refinados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0730_Pezzano.pdf

Cita tipo Chicago:

Pezzano, Hilda. "Análisis polarográfico de plomos refinados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1952.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0730_Pezzano.pdf



RESUMEN DE LA TESIS :

"ANALISIS POLAROGRAFICO DE PLOMOS REFINADOS."

TESIS: 730

Hilda Pezzano.

Hilda Pezzano

EXPERIMENTACIONES QUE SE TOMARON COMO BASE.

En lo relativo al problema del análisis polarográfico de plomos refinados, resulta particularmente digna de interés la publicación de M. Zotta en Gazz. Chim. Ital. 78, 143-51 (1948), que trata ese tema en especial.

Ese experimentador pareciera haber llegado a una solución cómoda y rápida del problema de la determinación de las impurezas contenidas en un plomo, aún cuando ellas se encuentren en mínimas cantidades por efecto de un proceso de refinación. En efecto, eligiendo determinada solución base, M. Zotta asegura la posible determinación simultánea del Cu, Cd, Ni y Zn.

Tomando esto como base, resulta interesante verificar si esa posibilidad se mantiene cualquiera sea el plomo que se elija. No debe olvidarse que, siendo muchos los elementos que entran en la composición del plomo como impurezas, puede ocurrir que uno de ellos, encontrándose en determinada concentración, llegue a molestar ó impedir la determinación de otro.

PLAN DESARROLLADO.

Las experiencias realizadas se pueden resumir en el esquema siguiente:

1°- Determinación de los potenciales de media onda del Cu, Cd, Ni y Zn en la solución soporte propuesta por M. Zotta: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005%.

2°- Construcción de las curvas de calibración del Cu, Cd, Ni y Zn empleando soluciones puras.

3°- Determinaciones de Cu, Cd, Ni y Zn en distintos plomos, de acuerdo con las curvas de calibración obtenidas.

Para hacer estas determinaciones se atacó el plomo a ana-

lizar con HNO_3 1:3 y se precipitó con SO_4H_2 . El líquido filtrado se llevó a un determinado volumen, se evaporó una porción alícuota del mismo y el residuo se disolvió en un pequeño volumen de solución base.

Los resultados obtenidos son en general más altos que los logrados por el método químico, aunque siempre del mismo orden. Sin embargo, hay una excepción en el caso del Cd, ya que parece encontrarse en algunos plomos en cantidad apreciable, mientras que el método químico da concentraciones muy pequeñas ó simplemente vestigios.

4º-Recuperaciones: Se efectuaron agregados de cantidades conocidas de los cationes en estudio a la solución nítrica de un plomo, precipitando luego el SO_4Pb .

De la observación de los datos obtenidos resulta evidente que no se recuperan las cantidades agregadas de Cu, Cd, Ni y Zn.

5º- Curvas de calibración construidas en base a recuperaciones sobre un plomo refinado.

El objeto de la construcción de estas nuevas curvas de calibración fué tratar de eliminar la incidencia del efecto de la adsorción sobre los datos finales, colocándose en las mismas condiciones que en la muestra a analizar. En efecto, los sucesivos puntos de las curvas fueron determinados agregando cantidades conocidas de los iones en estudio a la solución nítrica de un plomo, antes de su precipitación.

El resultado de estas experimentaciones fué que se pueden obtener curvas utilizables para hacer valoraciones por comparación en los casos del Cu, Ni y Zn, pero no en el caso del Cd, en que no aparece una proporcionalidad entre la concentración y la corriente de difusión.

6°- Análisis de plomos utilizando las curvas de calibración construidas en base a recuperaciones.

Los datos obtenidos resultaron algo modificados con respecto a los logrados con las curvas de calibración en soluciones puras (para Cu, Ni y Zn).

7°- Estudio del caso del Cd: Se hicieron nuevas experiencias con este elemento standardizando rigurosamente las condiciones de operación, de modo de poder descartar cualquier efecto derivado de la precipitación del Pb (variación de las cantidades adsorbidas) como causa de las irregularidades observadas. Sin embargo, aún en estas condiciones no pudo obtenerse una curva continua y ascendente. Además en algunos polarogramas pudo notarse un punto de inflexión en la porción ascendente de la curva del Cd que hizo pensar en la posibilidad de la descarga de otro elemento a un potencial muy próximo al de ese metal.

El problema quedó entonces concretado a determinar qué elemento (entre los que también están contenidos en los plomos como impurezas: As, Sb, Sn, Fe, Bi) interfiere con la onda del Cd.

8°- Estudio de interferencias: Se comprobó que la onda del As interfiere con la del Cd en la solución base propuesta por Motta, pudiendo llegar a interferir con el Ni si su concentración es muy grande. Además, el Sb se descarga en esa solución a un potencial casi idéntico al del Cd, lo cual hace que su onda se confunda con la de este elemento. En cambio, el Bi y el Fe no interfieren.

Se comprobó la observación de Kolthoff de que el As no descarga en soluciones de tartrato utilizando la solución base: tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N. Sin embargo, el Cd es interferido por el Pb en este soporte, por lo cual resulta impedida la valoración de ese elemento.

Se ensayó entonces una solución base combinada de tartrato

y sales amoniacales : $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, HONH_4 0,5 N, tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, gelatina 0,005 %. En este medio tampoco descarga el As y las ondas del Cu, Cd, Pb, Ni y Zn aparecen lo suficientemente distanciadas unas de otras como para que no se produzcan interferencias entre ellas. El Sb no interfiere con la onda del Cd, pero puede molestar la determinación de Ni si su concentración es muy elevada.

9°- Aplicación del método comparativo en la solución base combinada de tartrato, utilizando plomo espectrográfico como base de la calibración.

10°- Análisis de algunos plomos en la solución base combinada.

Los resultados obtenidos para Cu, Ni y Zn son muy cercanos a los que se obtuvieron en la solución base amoniacal. En cambio, son muy diferentes los datos de Cd, que aparecen más en concordancia con los resultados del método químico.

11°- Análisis polarográfico de plomo espectrográfico: Las concentraciones obtenidas de impurezas concuerdan con los datos espectrográficos.

TECNICA DEL METODO.

De las experiencias realizadas resulta que en la solución base propuesta por M. Zotta pueden valorarse fácilmente el Cu, el Ni y Zn presentes en un plomo, pero cuando es elevado el porcentaje de Sb (caso muy frecuente) resulta dificultosa la valoración del Cd.

En cambio, en la solución base : $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, HONH_4 0,5 N, tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, gelatina 0,005 %, sólo excepcionalmente podrá haber dificultades en la valoración del Ni, que generalmente se encuentra en proporción ínfima.

La técnica del método se puede resumir en lo siguiente: Disolver 100 grs de un plomo que se tomará como base de la calibración (y analizado polarográfica ó espectrográficamente) y preferentemente

may puro, en 500 ml de HNO_3 1:3. Se toman luego 50 ml de la solución nítrica y se pasan a un matraz aforado de 100 ml, se precipita con 10 ml de SO_4H_2 concentrado, se agrega agua bidestilada hasta llevar a enrase, se agita y se deja reposar durante media hora. Con una pipeta se toman 50 ml del líquido sobrenadante, se llevan a sequedad en cápsula de porcelana y el residuo se disuelve en 10 ml de solución base. Los sucesivos puntos de las curvas de calibración se determinan agregando cantidades crecientes de los iones que interesa determinar a los 50 ml de la solución nítrica. Una vez construida la curva, se puede analizar un plomo cualquiera utilizando un procedimiento análogo.

VENTAJAS DEL METODO POLAROGRAFICO.

El método polarográfico, empleado para el análisis de plomos, resulta de mayor exactitud que el método químico. En efecto, en este último puede producirse fácilmente un error del 20 % en la determinación de un cierto elemento solamente a causa de la adsorción producida por el cuantioso precipitado de SO_4Pb que es necesario separar. En cambio, teniendo en cuenta la imprecisión en la medición de las alturas de onda, y considerando la posibilidad de obtener las ondas del Cu, Cd, Ni y Zn en un mismo polarograma, con una altura media de 40 mm cada una, resulta que la precisión del método polarográfico es de $\pm 6\%$ para el Cu, $\pm 4\%$ para el Cd, y $\pm 3\%$ para el Ni y el Zn. Hay que tener en cuenta que el método comparativo, por su misma naturaleza, elimina en gran parte la incidencia del efecto de la adsorción sobre los resultados finales.

Finalmente, eligiendo una adecuada solución base, creemos haber generalizado el método de M. Zotta, haciéndolo más extensamente aplicable dentro de toda la gama de proporción de impurezas que es posible hallar en los plomos refinados.

Lu. B. A.

R. P. R.

Fesis: 785

Al presentar este trabajo de tesis deseo expresar mi agradecimiento a la Dirección de Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, que me facilitó ampliamente los medios de poder realizarlo experimentalmente, en particular al Dr. Daniel Bengolea por el interés que demostró en todo momento por la prosecución y el resultado de estas experiencias.

No menor reconocimiento debo a mis padrinos de tesis: Dr. José Bach, que me asesoró en los métodos químicos de análisis de plomos refinados, y a la Dra. Susana M. de Sa- las, que se inició en la técnica polarográfica.

Quiero recordar también con gratitud al Dr. Eduar- do Quevedo, que supo allanarme gentilmente muchas dificulta- des técnicas, al Dr. Rodolfo García, por la ayuda que me pres- tó en varias ocasiones, y en especial a la compañera Dra. May- dee Aruándola, por su solícita y valiosa colaboración en la realización de este trabajo.

6

PONA

BIBLIOGRAFIA PRELIMINAR.

Método polarográfico en general.

Tratado general sobre la teoría y aplicación del método. "Polarography"- J.M. Kolthoff.

Una introducción al método polarográfico. Electroanálisis por electrodo gotero de mercurio. Gelsio Venossi. Tesis II, 155-207 (1941)..

Una revisión general del método polarográfico: El método polarográfico de análisis. H. G. Ulmer. Chem. Education 18, (1941). Varios artículos. Los conceptos sobre constante del capacitor y potencial de electrodo han sido tratados en detalle en este trabajo por considerarlos de gran importancia y precisión.

Si se ha decidido retirarse, en lo que se refiere a las bases de la polarografía, a los conceptos emitidos en ese sentido por el fundador del método polarográfico: "Polarographie". W. Heyrovsky.

Los trabajos sobre polarografía general se citan en la bibliografía final.

FOFRA

IMPORTANCIA Y LIMITACIONES

DEL METODO POLAROGRAFICO.

El método polarográfico, aplicado al análisis químico, ofrece posibilidades muy variadas y tiene la ventaja de su rapidez. Pero, sin embargo (como lo han hecho notar algunos autores), está muy lejos de llegar al extremo de que sea suficiente poner en marcha un aparato con ayuda de un simple contacto para obtener, sin otro trabajo, los resultados del análisis registrados sobre una curva.

A esto se debe que el entusiasmo que suscitó el análisis polarográfico en el comienzo de su desarrollo haya sido seguido por un período de depresión, causado sobre todo por las dificultades que provocan en el método los falsos contactos y el mal funcionamiento de los capilares y que son sorteadas, sin embargo, con alguna perseverancia.

Aquí, probablemente más que en ninguna otra técnica, el operador debe conocer el comportamiento de su aparato de modo de poder decidir la causa de cualquier incidente; a la no observancia de esta regla psicológica son debidos, sin duda, numerosos sinsabores sobrevenidos en la práctica industrial, donde se confía a personas no experimentadas un aparato apresuradamente instalado; se tiene la tendencia a pensar que es suficiente que el aparato esté instalado para obtener todo aquello que se desee.

Si, en cambio, el analista tiene idea real de las posibilidades exactas del método y de la manera con que se debe abordar la búsqueda de un nuevo modo de dosaje, dispone de un instrumento utilísimo, que le permitirá efectuar, por un método elegante y en

POLAROGRAFÍA

tiempo récord (generalmente inferior a una hora, comprendido el ataque de la muestra), el dosaje, a menudo simultáneo, de pequeñísimas cantidades de varios constituyentes de una sustancia.

Las posibilidades y limitaciones del método se pueden enunciar como sigue:

1- Es evidente que su carácter de micrométodo no lo hace apto (salvo excepcionalmente) para desplazar a los métodos clásicos, en la determinación de constituyentes principales (Fe en acero, Cu en un latón).

Pero, para la determinación de constituyentes en pequeñas cantidades la polarografía es superior, en precisión y rapidez, a los métodos clásicos (micrométodos químicos, colorimetría, espectrografía cuantitativa).

2- Actualmente no existe, para ciertos elementos, un método de dosaje polarográfico que sea conveniente, práctico o general. No hay que tratar obstinadamente de aplicar la polarografía en estos casos.

3- El operador, al adoptar un procedimiento nuevo de dosaje, deberá someterlo a prueba y no admitir a priori que le proporcionará resultados satisfactorios en las condiciones y el medio que se propone utilizar.

4- Con raras excepciones, cada análisis polarográfico propuesto presenta su propio problema, para el cual el investigador debe desarrollar su propia técnica. Esta consiste principalmente en elegir electrolitos soportes que proporcionen la necesaria separación de las ondas polarográficas, tal que cada onda sea destacable y medible.

La seguridad de cada procedimiento debe ser estudiada por la construcción de las curvas de calibración, bajo condiciones i-

5-5-55

dénticas a las establecidas para la realización del análisis. Es esencial una comprensión clara de los principios fundamentales.

Una vez que un procedimiento particular ha sido totalmente desarrollado, el análisis puede ser realizado por otro operador con algún entrenamiento en análisis químico, aunque siempre dependiendo del consejo de un experto, puesto que la experiencia ha mostrado que aún en los más simples análisis pueden ocurrir anomalías no previsibles.

5- La adopción de un modo de dosaje exige un período de adaptación (se deben observar los resultados obtenidos con muestras de composición conocida).

BASES DE LA POLAROGRAFIA.

Los fundamentos de la polarografía están relacionados muy estrechamente con el significado del potencial de electrodo y la polarización.

Lippmann experimentó por primera vez con una célula en que uno de los electrodos consistía en un menisco de mercurio en un capilar conectado a un bulbo y el otro en una gran gota de ese mismo metal.

El objeto de estas experimentaciones era estudiar la electrocapilaridad del Hg.

En tal célula, el potencial del electrodo más grande permanecía constante debido a su pequeña densidad de corriente; de ese modo, la variación de la F.E.M externa aplicada a la célula sólo producía cambios de potencial en el pequeño electrodo.

En 1903, Kučera modificó el método de Lippmann elevando el bulbo de Hg, de modo que éste gotee lentamente del capilar, y obtuvo una serie de parábolas electrocapilares, en algunas de las cuales se observaban máximos anómalos.

Heyrovsky se propuso estudiar la causa de estas anomalías. Su primera conclusión fué de que se obtenía un mejor reflejo de los procesos que ocurrían en el electrodo gotero, midiendo las intensidades de corriente que pasan a través de la célula a diferentes voltajes.

Demostró además que el electrodo gotero es especialmente conveniente para reproducir exactamente una variedad de fenómenos, puesto que ofrece las siguientes ventajas: 1) él proporciona siempre una superficie fresca y regularmente renovada del Hg, tal que

no son posibles efectos de tiempo debido a la acumulación de los productos de los electrólisis; 2) la sobretensión sobre el Hg evita la separación del hidrógeno, tal que aún metales alcalinos pueden ser depositados sin que tenga lugar la descomposición del agua; 3) puesto que la extensión de la electrólisis es pequeña, son despreciables cambios de concentración del ión que descarga (despolarizados) en la solución y, en consecuencia, las mediciones pueden ser repetidas muchas veces con la misma pequeña cantidad de solución con resultados idénticos; 4) debido al goteo perfectamente regular, todos los procesos se repiten a cada gota fresca de Hg con un alto grado de exactitud, tal que la intensidad de corriente es una función bien definida del potencial del electrodo gotero.

γ : tensión superficial

El peso de la gota, W , está dado por $W = 2 \pi r \gamma$, siendo r el radio de la boca del capilar. Por otra parte, W es igual a $m \cdot t$, siendo m la velocidad de flujo del mercurio del capilar y t el tiempo de goteo; de aquí, a una F.E.M aplicada constante, $W = m \cdot t = 2 \gamma r = k$ es una constante. Además, puesto que m es proporcional a la altura h del reservorio de mercurio, t debe ser inversamente proporcional a h .

De la regularidad de las condiciones bajo las cuales es desarrollada la superficie de cada gota, Ilkovic y por último, Nideál y Mac Guillavry dedujeron que la corriente media i_p , debida a electrólisis de un despolarizador presente en una concentración c en una solución concentrada de un electrolito indiferente, está determinada por la ecuación:

$$i_p = 0,627 n \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{2}} \cdot (c - c_0)$$

donde n es la electrovalencia, F la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión y c_0 la concentración del despolarizador

en la superficie del electrodo, estando expresadas todas las cantidades en unidades absolutas; i_D alcanza su límite cuando $c = 0$ en cuya condición el despolarizador está completamente exhausto en la superficie del electrodo. Esta corriente es entonces llamada "corriente de difusión"; ella da la "altura de la onda polarográfica" y es proporcional a la concentración c del despolarizador en el cuerpo de la solución, tal que ella sirve como una medida de su concentración.

De las relaciones dadas arriba entre m, t y h se deduce que la "corriente de difusión" es proporcional a \sqrt{h} , es decir, varía como la raíz cuadrada de la altura del bulbo de Hg.

La relación entre la intensidad i y el potencial E del electrodo de Hg polarizado, ha sido deducida por Ilkovic y Heyrovsky de la fórmula de Peters:

$$E = -\frac{RT}{nF} \log \frac{[red] \cdot k}{[oxid]} \quad \text{como} \quad E = -\frac{RT}{nF} \log \frac{i}{i_D - i} \cdot k \sqrt{\frac{D}{D'}}$$

donde D y D' son los coeficientes de difusión del despolarizador en sus estados oxidado y reducido respectivamente, siendo el proceso electrolítico: $ox + n(-) \rightarrow red.$ e.j.; $Pb^{++} + 2(-) \rightarrow Pb.$

E depende del voltaje V (F.E.M aplicada externa) en la forma $E = -V + iR$ donde R es la resistencia en el circuito. Puesto que i y R son pequeños, E es prácticamente idéntico a V .

La curva que da esa dependencia de la intensidad i del potencial E , es decir, la curva intensidad-voltaje, tiene una inflexión para $i = \frac{i_D}{2}$, en cuyo punto la concentración del despolarizador en la superficie del electrodo ha disminuido a la mitad ($c = c/2$) y también la concentración de la amalgama de Pb alcanza la mitad de su valor final.

El potencial $E_{i/2}$, al cual esto sucede, es una constante

independiente de la concentración del despolarizador c , y de las propiedades del capilar (m, t) . Este es el llamado "potencial de media onda", que caracteriza la cualidad del despolarizador.

Si usamos en lugar de Hg puro en el electrodo gotero, una amalgama de Pb diluida, sea 0,001 por ciento, y la polarizamos catódicamente en una solución pura de un electrolito indiferente, empezando con un gran voltaje, por ej. 1,0 voltios, la intensidad de corriente es prácticamente cero. Disminuyendo el voltaje, es decir, impartiendo al electrodo gotero potenciales más positivos, empieza la disolución anódica de Pb : $Pb \rightarrow Pb^{++} + 2(-)$.

A un potencial al cual la mitad del contenido de Pb de la superficie se disuelve, se ha alcanzado "el potencial de media onda" del Pb y cuando todo el Pb de la superficie de la gota amalgamada es disuelto, sucede una "corriente de difusión" anódica i_d' . Se obtiene entonces una curva de la misma forma que cuando usamos mercurio puro goteando en una solución de sal de Pb.

Si la amalgama de Pb gotea en una solución conteniendo una sal de Pb, hay una corriente de difusión catódica i_d , así como una corriente de difusión anódica, i_d' , la primera indicando la concentración de Pb en la solución, la segunda en el mercurio.

En resumen, en polarografía siempre tenemos un equilibrio del despolarizador en sus estados oxidado (ox.) y reducido (red.), es decir, potenciales redox.

La curva intensidad-voltaje para casos en que están presentes las formas oxidada y reducida, está representada por la ecuación:

$$E = -\frac{kT}{nF} \log \frac{i - i_d'}{i_d - i} \sqrt{\frac{D}{D'}}$$

Esta fórmula es aplicada a soluciones de indicadores redox

y otros sistemas conteniendo componentes red. y oxid. por ej: Fe^{2+}
 Fe^{3+} , Cr^{2+} Cr^{3+} , Sn^{2+} - Sn^{4+} , quinona-hidroquinona, lactoflavina-leucoba-
se, etc.

En polarografía basta tener uno de los componentes del sis-
tema redox, el otro es formado en el electrodo; esto es de especial
valor si una de las formas es inestable. Además el intervalo de
potenciales negativos a los cuales pueden ser estudiados los sis-
temas redox es considerablemente extenso (hasta -2 voltios del ce-
ro, correspondiente al electrodo de calomel normal).

APLICACIONES DEL METODO POLAROGRAFICO.

El número de casos particulares en que puede aplicarse el método polarográfico es muy grande, pero no es total.

Muchos análisis con electrodo gotero de Hg se hacen tan complicados que es mejor usar un método diferente. Otros requieren una cuidadosa combinación de procedimientos electroquímicos y analíticos generales.

Todo esto no impide que el método polarográfico pueda servir para resolver numerosos problemas en forma conveniente, y en muchos casos, con ventajas sobre los otros métodos.

Para poderle aplicar el análisis polarográfico, una sustancia debe ser electroreducible o electroxidable dentro del intervalo de potenciales que se pueden dar al electrodo, debe estar en solución verdadera y debe ser estable durante el tiempo que requiere la determinación, para poder obtener una única corriente de difusión.

En el caso del electrodo gotero de Hg, el intervalo de potenciales es de +0,6 a -2,6 voltios con respecto a E. calomel saturado en condiciones óptimas. Sin embargo, algunas sustancias que se sabe que son reducibles por el hidrógeno, tales como el ácido oleico, no son reducidas dentro de este intervalo de potenciales. En consecuencia, no se puede hacer con certeza una predicción acerca de la electroreducibilidad de una sustancia, sino que siempre es necesaria una experimentación previa.

LA POLAROGRAFIA EN LA METALURGIA.

En el campo de la metalurgia no ferrosa pocos elementos son determinados cuando ellos son metales bases de la aleación. Es de práctica general determinar la concentración de ciertas impurezas, sumar el total de éstas y considerar la diferencia entre éste y 100% como la concentración del elemento metálico predominante.

Muchas trazas de elementos ó aquellos sin efectos metalúrgicos conocidos, a menudo no son determinados. Sin embargo, el número de elementos no determinados decrece continuamente a medida que las investigaciones metalúrgicas revelan los efectos específicos de muchos elementos, aún cuando estén presentes en mínimas cantidades.

La determinación de elementos presentes en mínimas cantidades ha sido grandemente facilitada por el desarrollo de procedimientos colorimétricos, espectroquímicos y polarográficos.

Al iniciarse el desarrollo de la química analítica en la metalurgia fueron realizados pocos análisis de control, comparativamente a los actuales. Durante el proceso de producción, ya sea del metal mismo ó de la aleación, el análisis del metal en proceso no tenía por objeto hacer modificaciones, correcciones ó ajustamientos de la composición. Aunque los productos finales ó a cierto nivel del proceso fueron analizados, esto fué hecho para comparar el resultado de otros procedimientos de control y establecer la calidad del producto.

El simple hecho fué que los métodos tradicionales aplicables no eran suficientemente aptos para ser usados como procedimientos

practicables de control.

Sin embargo, el desarrollo de los métodos físicoquímicos durante los últimos 25 ó 30 años ofrece una posible solución al problema y hoy son aprovechables para ese fin diversos métodos de rapidez y precisión adecuadas, que permiten la introducción y uso de procedimientos de control en diferentes etapas del proceso y que se traducen en una mejor calidad del producto y en mayor economía de los costos de producción.

Otra ventaja de los métodos físicoquímicos es su objetividad más grande en contraste al gran elemento de subjetividad en los procedimientos tradicionales gravimétricos y volumétricos.

Aunque la instrumentación moderna y la mecanización han sido incorporadas en los métodos tradicionales ó clásicos, este progreso no ha podido contener el uso creciente de los procedimientos físicos más nuevos.

En particular, el método polarográfico ofrece considerable promesa en el campo del análisis no ferroso.

Varios investigadores demostraron fehacientemente en los últimos años que los procedimientos polarográficos son aplicables satisfactoriamente a la metalurgia no ferrosa, incluyendo al mismo creador del método, Heyrovsky.

Aunque estos procedimientos no han podido competir francamente con otros métodos en amplio uso en laboratorios de analítica no ferrosa, particularmente desde el punto de vista de la economía en pequeños laboratorios de escasos recursos, la existencia de un equipo polarográfico bien standardizado permite un máximo aprovechamiento del tiempo.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que, una vez perfec-

teniente estudiadas las condiciones adecuadas para el análisis de un determinado elemento , el empleo del polarógrafo resulta ideal cuando es preciso efectuar análisis en serie, caso frecuente en metalurgia.

EL METODO POLAROGRAFICO
PARA EL ANALISIS DEL PLOMO REFINADO.

El plomo refinado del comercio es generalmente muy puro, conteniendo de 99,95 a 99,99% de plomo y además, trazas de bismuto, hierro, cobre, antimonio, cinc, plata, arsénico, cadmio, níquel y estaño, provenientes principalmente de los minerales utilizados para la extracción del metal.

No obstante sus bajos valores, si los porcentajes de esos elementos superan ciertos límites, las propiedades y las aplicaciones del plomo pueden resentirse en forma considerable. Así, por ejemplo, la presencia de 0,0015% de cobre impide la utilización del plomo para la fabricación del cristal y del albayalde debido a que el cobre les imparte una coloración verdosa; también trazas de bismuto (0,0075%) son a este respecto perjudiciales pues colorean el albayalde de amarillo. El antimonio, el bismuto y el cobre presentes en cantidad superior a 0,35%, hacen el plomo muy duro, con estructura cristalina y fácilmente atacable por agentes corrosivos; también el arsénico le imparte mayor dureza, pequeñas cantidades de cobre lo hacen, en cambio, más difícilmente atacable por los ácidos y, por lo tanto, muy conveniente para la construcción de las cámaras de plomo y otros aparatos.

Por lo demás, el plomo destinado a la industria química, para resistir a la acción de los ácidos, debe ser muy puro; los límites de impurezas, generalmente permitidas en este caso, son:

(Pb: 99,935%)	Zn: 0,002%	Cu: 0,05%
Ag: 0,002%	Fe: 0,003%	Ni y Sn: 0,001%

Bi : 0,005%

Sb : 0,003%

A causa de los variados usos del plomo y de la notable influencia que, como se ha dicho, ejercen sobre las propiedades de este metal trazas aún muy pequeñas de impurezas, la industria se halla empeñada desde hace tiempo en la producción de metal muy puro; para obtenerlo se han propuesto y aplicado numerosos procedimientos.

Paralelamente a los nuevos métodos de purificación del plomo, también las técnicas de análisis han debido perfeccionarse.

Los métodos de análisis químico ponderal usados primeramente, debido a la pérdida de tiempo y de material que representan (500 grs de plomo por cada análisis completo), han sido substituídos poco a poco por métodos físicos-químicos. Entre estos merecen mención particular los colorimétricos: Fainebrg ha determinado el antimonio en el plomo refinado; Petit, Meraux y Robinson el bismuto; este mismo elemento ha sido determinado por Woldemar, Grosheim y Krysko en las aleaciones de plomo. Russell ha determinado colorimétricamente el bismuto, después de haber establecido que los métodos espectroscópicos no responden al objeto propuesto cuando la cantidad de impureza desciende por debajo del 10^3 % (excluido el hierro).

Los métodos colorimétricos presentan una notabilísima sensibilidad y precisión; exigen, sin embargo, el uso de un reactivo apropiado, y a veces, un procedimiento aparte para cada metal a determinar, así que no debe sorprender si en el caso del plomo han sido aplicados solamente para algunas de las impurezas más frecuentes.

Las aserciones de Russell acerca de la limitada sensibilidad del método espectrográfico, se hallan también confirmadas por

los trabajos de Balz, quién determinó trazas de Ag, As, Bi, Sb y Cu.

Entre los numerosos trabajos espectrográficos de análisis del plomo se pueden citar los de Smith sobre Sn, Sb y Cd; de Schleicher y Clermont sobre Sn; de A. Jwamura sobre el Cu; de Dreblow y Harvey sobre Sb; de Breckpot sobre Tl y Bi; de H. Kaiser sobre Sn, Sb y Cd; de Rudolf Werner sobre As, Sb Bi y Te; de Argudich sobre Ag, Cu, Bi y Sn.

Estos métodos espectrográficos permiten un gran ahorro de tiempo y de material en la ejecución del análisis; sin embargo, la sensibilidad no suficientemente elevada del dosage de algunos elementos, la dificultad de la puesta a punto en condiciones reproducibles de trabajo, especialmente para quien no posea un generador de chispa tipo Feussner, y el hecho de que el análisis da las concentraciones de impurezas existentes en la superficie de los electrodos y no la concentración media existente en la muestra han orientado a algunos experimentadores hacia el empleo del método polarográfico para la resolución de este delicado problema analítico.

Así, por ejemplo, Shaikind y Kilter han determinado trazas de Cu, Cd, Ni, Zn, Co y Mn en el filtrado que se obtiene disolviendo el plomo en ácido nítrico y precipitándolo como sulfato de plomo. Como solución base han empleado una solución amoniacal; para distinguir cinc de cobalto, han electrolizado una parte de esta solución en presencia de SO_4Na_2 e HONa : la onda del cobalto sigue inmediatamente a la del cinc; el método ha demostrado ser exacto dentro de algunos porcientos, para una cantidad de impureza comprendida entre 10^{-2} y $10^{-3}\%$.

Kalousek ha propuesto un método citado por Heyrovsky en su monografía "Polarographie", Springer, Wien, (1941), que permite

el dosage de trazas de Bi, Sb, Cu, Zn, Ni, Co y Mn en el plomo puro. Agregando citrato sódico y amoníaco hasta pH:6 al filtrado de la precipitación sulfúrica, la curva obtenida muestra la onda debida a la suma Cu+Fe, después la del Bi y por último la del Pb no precipitado completamente. La onda ^{del Sb} se presta sólo para determinaciones cualitativas y se obtiene después de la onda debida a la suma Cu+Fe+Bi, electrolizando la solución nítrica ó sulfúrica de la muestra.

En 1944, Drotschmann determinó también el Se y el Te presentes en el plomo duro; su procedimiento permite el dosage simultáneo de Cu, Cd, Ni y Zn en solución de $SO_4(NH_4)_2$ y del Bi en solución cítrica.

El objeto de las experiencias que se describirán más adelante fué hallar un método polarográfico conveniente que pudiera reemplazar con ventaja al método químico, superándolo en exactitud y que al mismo tiempo permita analizar plomo muy puro, como el requerido para las baterías de acumuladores. En este caso es notable la gran influencia que pueden ejercer pequeñas cantidades de impurezas. Trazas de Sb, As y Cu en la masa activa de la placa catódica bajan tanto la sobretensión del hidrógeno sobre el plomo como para provocar la formación de SO_4Pb , desprendimiento de hidrógeno y la propia descarga del elemento. Parece ser probable además la influencia de pequeña cantidad de Bi sobre la corrosión de la placa anódica.

Los límites de impurezas generalmente tolerados por las fábricas de acumuladores son del siguiente orden:

Sb: 0,003%	Fe: 0,003%	Ag: 0,005%
Bi: 0,002%	Cu: ausente	Zn: 0,002%
As: ausente		

en el caso de que todas las ~~im~~ impurezas estén simultáneamente presentes, y:

Sb: 0,01% Fe: 0,01% Ag: 0,005%
 Bi: 0,005% Cu: 0,005% Zn: 0,02%
 As: 0,03%

en el caso de que esté prácticamente presente una sola de estas impurezas.

Una idea del tipo y de la concentración de las impurezas que ordinariamente se encuentran en el plomo comercial resulta dada por la siguiente tabla, publicada por la Dirección de Laboratorios de O.S.N.

Especificaciones para plomo puro.

Tipo Usos	A	B	C
	Cañerías de agua, malla de plomo, etc.	Lingotes para fundición, pas, etc.	Plomo químico (Fabricas de SO ₄ H ₂ y coagulantes)
	g%	g%	g%
Plomo(p.d.) mínimo	99,70	99,90	99,85
Impurezas admitidas			
Antimonio máximo	0,20	0,02	0,02
Arsénico "	-	-	
Estaño "	0,15	0,01	0,005
Sinc "	0,01	0,01	0,005
Cobre "	0,18	0,05	0,09
Bismuto "	0,05	0,02	0,02
Hierro "	-	0,005	0,005
Otras impurezas	-	-	0,01
Total de impurezas	0,30	0,10	0,15

que demuestra que las impurezas más importantes contenidas en un plomo son: Cu, Bi, As, Sb, Ni, Fe, Cd, Zn, Ag y Sn.

En el presente trabajo nos hemos limitado al estudio de una técnica polarográfica rápida y precisa para la determinación de Cu, Cd, Ni y Zn, contemplando al mismo tiempo la posibilidad de valorar esos cuatro elementos conjuntamente, de lo cual resultaría una considerable simplificación en el problema de la valoración de impurezas en los plomos.

Atmospheric Science

ELEMENTOS Y FACTORES
QUE INTERVIENEN EN EL METODO POLAROGRAFICO.

1- Aparato utilizado (polarógrafo)

Se ha utilizado para la ejecución de este trabajo un polarógrafo Sargent Modelo XXI. Este aparato produce un registro continuo y visible de la curva intensidad-voltaje que es característica de una solución sometida a electrólisis entre un electrodo gotero de Hg y un electrodo de referencia. Además está provisto de controles para permitir la elección del intervalo de voltaje en que cae la porción utilizable de la curva y el ajuste de la sensibilidad de registro de la intensidad de corriente desarrollada.

Haciendo ajustes apropiados, es posible controlar el tamaño y la pendiente de la curva, así como facilitar la medición y acentuar detalles.

Tiene dispositivos que permiten : 1) establecer una F.E.M. constante a través de la célula electrolítica y registrar la curva intensidad-tiempo; 2) amortiguar las oscilaciones producidas por el crecimiento y caída de las gotas de Hg y 3) evitar el registro de ondas no deseadas en la curva por medio de la "compensación".

Por medio de un puente rotativo y un contacto es obtenida una F.E.M. que varía con velocidad constante . La corriente que pasa a través de la célula electrolítica por la imposición de esta F.E.M. a la célula está medida por el registrador potenciométrico como la caída I.R. a través de una resistencia conveniente y conocida, en serie con la célula.

La sensibilidad para el registro de la intensidad de corriente puede variar entre 1,500 y 0,003 microamperios por milímetro.

Colocación

La colocación del aparato debe ser tal que esté libre de vapores corrosivos y calor directo y con espacio suficiente para el equipo accesorio, así como para la instalación del electrodo gotero.

El polarógrafo no debe ser colocado inmediatamente adyacente a fuentes de campos electromagnéticos muy intensos, puesto que aunque el aparato esté enteramente blindado, tales campos pueden inducir algunas corrientes dispersas, que varían la lectura del instrumento.

El polarógrafo es completamente insensible a vibraciones extrañas. Sin embargo, el electrodo gotero de Hg, aunque inafectado por vibraciones menores, no puede estar sometido a las repercusiones de choques fuertes y repentinos.

Para evitar el efecto de la humedad ambiente, el aparato contiene, en lugar conveniente, cierta cantidad de un agente secante no corrosivo. Se puede emplear como tal la gel de sílice ó el perclorato de Mg anhidro.

Célula electrolítica.

La célula electrolítica utilizada consiste simplemente en un recipiente de vidrio tronco-cónico, terminado en una corta prolongación cilíndrica, en la cual se puede ajustar un tapón de goma perforado que es atravesado por el capilar.

Un pequeño brazo lateral, que se prolonga por dentro casi hasta el fondo de la célula, permite hacer burbujear gas inerte a través del líquido contenido en ella. El empleo del gas inerte tí-

ne como fin eliminar el oxígeno disuelto en la solución.

En sentido opuesto a ese brazo lateral la célula tiene acoplados otros dos brazos a distintos niveles; el superior tiene comunicación con el interior de la célula y sirve como escape del gas que burbujea dentro. El otro brazo no tiene comunicación hacia el interior; en cambio, la pared de la célula es atravesada por un alambre de platino de modo que la porción que sobresale queda dentro del tubo lateral, que es llenado con mercurio.

Una gota grande de mercurio que cubre el fondo de la célula sirve como ánodo. Se establece la comunicación eléctrica con el aparato por el alambre de platino, a través del mercurio.

La capacidad de la célula es de 10 cc. como máximo.

2- Termóstato.

La corriente de difusión depende indirectamente de la temperatura ya que el coeficiente de difusión D , que figura en la fórmula de Ilkovic, es influenciado sensiblemente por ella. Como D aumenta con la temperatura, lo mismo ocurre con la corriente de difusión I_d .

Por lo tanto, es necesario trabajar a temperatura constante para eliminar ese factor de variación, de modo que D sólo dependa del ión de que se trate.

Con ese fin, la célula electrolítica debe estar sumergida casi hasta su cuello en el agua de un termóstato. Este consiste en un recipiente de vidrio contenido dentro de otro de latón que está recubierto a su vez por cubiertas aislantes. Todo está apoyado sobre una plancha aisladora de goma.

Se ha asegurado la constancia de la temperatura por medio de un termoregulador de mercurio.

Un tubo de vidrio, conectado a una cañería de aire, que llega hasta el fondo del termóstato, permite, por medio de un suave burbujeo, la agitación del agua y, por consiguiente, la homogeneidad de la temperatura. El burbujeo no debe ser muy fuerte, pues hemos comprobado que se producen vibraciones que afectan el tiempo de goteo del capilar.

Un termómetro permite controlar la constancia de la temperatura, que durante todo el transcurso de este trabajo ha sido fijada en 25°C.

3- Capilar Determinación de su constante.

Es evidente de la ecuación de Ilkovic que, con todos los otros factores constantes, la corriente de difusión será directamente proporcional al producto $m^{3/2} \cdot t^{1/2}$, es decir, $I_d: k \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2}$. Esto comprueba la dependencia de I_d con las variables que concierne al capilar.

Los datos obtenidos experimentalmente prueban que la corriente de difusión, I_d , aumenta y que el tiempo de goteo, t , disminuye con un aumento de la presión sobre el mercurio del capilar, mientras que el peso individual de cada gota, W , es independiente de la presión. Por lo tanto, a voltaje constante, un cambio en la presión alterará sólo el tiempo de goteo, pero no el tamaño de las gotas de mercurio. Este último es una función de la tensión superficial y de las características del capilar.

La cantidad de mercurio que fluye del capilar por segundo, m , es directamente proporcional a la presión, P , pero es independiente de la F.E.M. aplicada.

Teniendo en cuenta la relación arriba mencionada, Kolthoff

y Lingane propusieron que cada experimentador proporcionara los datos de m , t y el producto $m^3 \cdot t^{1/6}$ con los cuales trabajó en sus experiencias.

Puede ser demostrado que cada electrodo gotero puede ser caracterizado por una "constante del capilar" que, una vez determinada en las condiciones más simples, puede ser usada para todos los cálculos concernientes a ese capilar en particular.

En efecto, la ecuación de Poiseuille, que rige el flujo de líquidos a través de tubos capilares, está dada por:

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{8 V l}$$

en la cual V es el volumen de líquido de viscosidad η , que fluye a través de un tubo capilar de longitud l y radio r , en el tiempo t y bajo la presión P . El volumen V se puede substituir por W/d , donde W es el peso del líquido y d su densidad; luego:

$$W = \frac{\pi d r^4}{8 \eta l} \cdot t P$$

Para el caso del electrodo gotero de Hg, podemos considerar W como el peso de una única gota de mercurio y t como el tiempo necesario para la formación de esa gota. W/t es entonces igual a m , la cantidad de mercurio que fluye del capilar por segundo, ó sea:

$$m = \frac{\pi d r^4}{8 \eta l} \cdot P$$

que puede ser escrita $P/m = k$.

En otras palabras, la relación de la presión a la cantidad de mercurio que fluye del capilar por segundo es una constante que caracteriza el capilar usado para el electrodo gotero de Hg.

La ventaja práctica de esta observación es que basta con que la constante del capilar k sea determinada sólo una vez. Para este propósito, no es necesario recoger mercurio en el interior

de una solución para tener luego que lavarlo y secarlo antes de poderlo pesar, sino que el mercurio puede ser recogido mientras el electrodo está goteando en aire.

Como en el producto $m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}}$ está indirectamente incluida la presión P , por ser inversamente proporcional al tiempo de goteo t , se toma dicha expresión como constante del capilar.

Técnica de la determinación. : Para la determinación de t , se sumerge el electrodo gotero en la solución base que se ha de utilizar (solución concentrada de electrolitos indiferentes) y se lo sostiene por medio de un soporte adecuado, de modo que quede bien fijo. El nivel a que quede situado será el mismo en todas las determinaciones subsiguientes.

El tiempo de goteo puede variar entre ciertos límites, fuera de los cuales las condiciones son menos convenientes. Estos límites suelen fijarse en 2 y 5 segundos el inferior y superior, respectivamente. En efecto, se ha encontrado que con tiempos de goteo demasiado cortos y con concentraciones muy pequeñas, las corrientes de difusión no son estrictamente proporcionales a las concentraciones. Por otra parte, si el tiempo de goteo es muy largo se hacen demasiado grandes las variaciones de la intensidad de corriente debidas al crecimiento y caída de las gotas de mercurio y por lo tanto, las oscilaciones registradas en el aparato.

Se regula a voluntad el tiempo de goteo subiendo o bajando el bulbo de mercurio. Una vez colocado éste a una altura conveniente, se comienza la determinación, que debe hacerse a circuito abierto, pues t varía con el potencial aplicado al electrodo gotero.

En el instante preciso en que cae una gota de mercurio se pone en marcha un cronómetro. Se cuentan diez gotas sucesivas, de

teniendo la marcha del cronómetro al caer la última de ellas. La décima parte del tiempo transcurrido es el valor que se quería determinar.

Para definirlo en términos más precisos, lo que se denomina t en la constante del capilar es el tiempo en segundos que transcurre entre las caídas de dos gotas sucesivas.

La determinación, efectuada en la solución soporte que se indica en el párrafo 6, dió por resultado un tiempo de goteo de 2,8 seg.

Para determinar m o masa de mercurio caída por segundo, se procede en la siguiente forma:

Se toma el tiempo de goteo en aire, procediendo en la misma forma que en el caso anterior, con la única diferencia de dejar gotear libremente el mercurio en el aire. No debe modificarse la presión del mercurio.

Se tara luego un pesafiltro y se recogen en él 10 gotas de mercurio, estando el capilar al mismo nivel que para las determinaciones de tiempo de goteo. Se pesa y se tiene entonces el peso de cada gota de mercurio. Conociendo el tiempo que tarda en caer una gota, se calcula fácilmente la masa de mercurio que cae por segundo.

Hay que tener en cuenta que m varía con la temperatura, pues depende de la viscosidad del mercurio, y por lo tanto, si la temperatura ambiente difiere en más de un grado de 25°C, hay que termostatizar.

En nuestro caso, los valores obtenidos fueron:

Tiempo de goteo en aire: 26".

Peso de cada gota de mercurio caída (w): 61,4 mgr.

m (masa de mercurio/seg.): 2,3 mgr.

$m^{2/3} \cdot t^{1/2} : 2,3^{2/3} \cdot 2,8^{1/2} : 2,007$ en solución soperte.

$m^{2/3} \cdot t^{1/2} : 2,3^{2/3} \cdot 2,6^{1/2} : 2,999$ en aire.

Es muy importante la determinación de la constante del capilar pues al fijarle de antemano un determinado valor será posible mantener la invariabilidad de las condiciones experimentales indispensable en el transcurso de todo trabajo polarográfico.

Aun cuando sea inevitable cambiar el capilar con que se trabaja, el conocimiento del valor de la expresión $m^{2/3} \cdot t^{1/2}$ permitirá mantenerla invariable ajustando convenientemente el valor de sus factores componentes, y por lo tanto, serán comparables las determinaciones efectuadas con otro capilar.

Como en todo el transcurso de este trabajo se usó el mismo tubo capilar, resultó suficiente mantener constante la altura del mercurio y controlar periódicamente el tiempo de goteo.

4- El mercurio para el electrodo gotero. Su purificación

El mercurio para el electrodo gotero debe estar escrupulosamente limpio; de otro modo se producirán irregularidades en el tiempo de goteo y en lamasa de cada gota de mercurio.

Para evitar estos inconvenientes se usó mercurio lavado previamente con ácido nítrico diluido y sometido luego a una doble destilación que se practica en el vacío haciendo actuar una débil corriente de aire para oxidación de las impurezas; éstas quedan formando una capa delgada sobre la superficie del mercurio y se pueden separar filtrando con papel de filtro finamente perforado.

Esta bide-stilación del mercurio debe hacerse periódicamen-

te , así como la limpieza del bulbo y del tubo flexible que lo comunica con el capilar. En estas experiencias se usó un tubo de neoprene, material libre de azufre; de esta manera se evitó la impurefacción del mercurio por el azufre que contiene la goma común.

La limpieza del tubo de neoprene se hace insuflando vapor de agua en ebullición a través del mismo y secándolo luego por medio de una corriente de aire caliente.

Debe mantenerse siempre el electrodo gotero a nivel más bajo que el bulbo, para evitar la entrada de líquido en el interior del capilar. Sin embargo, en el caso de que éste llegara a ensuciarse interiormente, puede limpiárselo eficazmente conectándolo por medio de un tubo de goma a una trompa de vacío y sumergiendo su otro extremo en ácido nítrico puro concentrado y caliente. Luego se le lava con agua bidestilada, se lo seca cuidadosamente con papel de filtro y se completa el secado en estufa a temperatura moderada.

Otro factor que hay que tener en cuenta es que la gelatina que contiene la solución base hace que se ensucie periódicamente la extremidad sumergida del capilar. Hemos comprobado que si cada vez que se reanudan las experiencias, (interrumpidas durante unas horas), se hace gotear el mercurio en mezcla sulfocrómica y se lava luego el electrodo gotero con agua bidestilada, se evita grandemente ese inconveniente.

También los contactos de platino de la célula electrolítica, que están continuamente sumergidos en mercurio ó en diversas soluciones, pueden oxidarse ó ensuciarse y perder así su facultad de conducir la corriente a través de la célula. Esta posibilidad fue evitada vertiendo periódicamente dentro de la célula una pequeña cantidad de agua regia y dejándola actuar durante un cierto tiempo

Luego se enjuaga cuidadosamente la célula con agua bidestilada.

5- El oxígeno disuelto. Su eliminación.

El oxígeno atmosférico disuelto en la solución a polarizar es fácilmente reducido en el electrodo gotero y produce un polarograma consistente en dos ondas de igual altura.

La primera onda es debida a la reducción del oxígeno a peróxido de hidrógeno:



La segunda onda corresponde a la reducción del H_2O_2 :



Esta segunda onda es idéntica a la que se obtiene con una solución de H_2O_2 libre de aire y en solución de ClK 0,05N se extiende en un intervalo de potenciales de más o menos -0,5 a -1,3 voltios.

Kolthoff y Miller encontraron que el potencial $E_{1/2}$ de la primera onda es prácticamente independiente del pH de la solución pero varía algunas veces con la naturaleza y la concentración de aniones que están presentes.

En ácidos sulfúrico, nítrico ó clorhídrico diluidos, y en buffers acetato, la primera onda tiene un $E_{1/2}$: +0,15 voltios con respecto a E.C.S. (electrodo de calomel saturado). En HClNa diluido $E_{1/2}$: 0 voltios. Kolthoff y Miller demostraron además que el potencial $E_{1/2}$ de la primera onda es prácticamente constante a -0,05 voltios con respecto al E.C.S. en soluciones buffers ordinarias de pH entre 1 y 10.

El oxígeno está presente en una concentración de alrededor de $2,5 \cdot 10^{-4} M$ en soluciones acuosas diluidas saturadas con aire. Por lo tanto, si la sustancia a determinar es más concentrada que $10^{-3} M$, es posible generalmente trabajar con las soluciones directamente al aire. En caso contrario, el oxígeno interferirá probablemente con las ondas de las sustancias que interesa determinar.

Por eso, en soluciones más diluidas que $10^{-3} M$, el oxígeno atmosférico debe ser eliminado antes de la electrólisis por medios físicos (gas inerte) ó químicos (sulfito de sodio).

En el caso del gas inerte, se hace pasar nitrógeno por el tubo lateral de la célula, de modo que burbujee a través de la solución. Cuando la eliminación del aire es completa, se cierra el tubo lateral con un pequeño tapón ó tubo de goma ajustado con una pinza.

La corriente de gas debe ser interrumpida durante la electrólisis, pues de otra manera la agitación resultante causa un goteo irregular del mercurio del capilar y fluctuaciones en la corriente.

Se ha usado como gas inerte en estas experiencias el nitrógeno comercial que se expende en cilindros. Como se ha notado, sin embargo, que la pequeña cantidad de oxígeno que contiene este nitrógeno comercial interfería en la realización de los análisis, se ha procurado su eliminación completa. Para eso, el nitrógeno que sale del cilindro se hizo pasar por dos frascos lavadores conteniendo pirogalato alcalino.

El pequeño residuo de oxígeno que queda es eliminado al hacer pasar el gas sobre virutas de cobre reducidas con alcohol metílico y calentadas a $400-450^{\circ}C$ dentro de un tubo refractario.

El calentamiento se hace por medio de un horno eléctrico

cilíndrico. Las virutas de cobre deben ser reducidas periódicamente para mantenerlas activas en la eliminación del oxígeno.

El gas burbujea además a través de un frasco de vidrio conteniendo agua destilada antes de entrar a la célula, de modo de saturarse con vapor acuoso y evitar la evaporación de agua de la solución a analizar.

El tiempo requerido para eliminar el aire en el líquido contenido en una célula de 10 cc de capacidad no pasa de 15 minutos, con burbujeo lento del gas.

En cuanto al empleo del SO_2Na , aunque algunos autores lo recomiendan por efectuar una eliminación más rápida y completa del oxígeno, hemos observado anomalías en los casos de las ondas del Cu y del Cd al utilizar la solución soporte descrita en el parágrafo 6 y dicho agente reductor, por lo cual su uso ha sido descartado.

6- Solución soporte.

La solución a polarizar debe contener sales, ácidos ó bases indiferentes que conduzcan la corriente pero que no reaccionen con las sustancias en estudio ni tampoco con el electrodo en el intervalo de potenciales aplicados.

Se han sugerido una enorme variedad de electrolitos indiferentes que son convenientes para muchos procedimientos analíticos. A menudo son mezclas buffers para mantener un pH constante, con agregado de coloides como supresores de máximos. (Los máximos son rápidos aumentos de intensidad de corriente producidos por fenómenos de adsorción).

Una determinada mezcla de electrolitos indiferentes y supresores de máximos constituye un soporte, y su disolución en a-

gua bidestilada en relativamente alta concentración, una solución soporte ó solución base.

La elección de un electrolito soporte conveniente es de gran importancia en polarografía. Hohn (*) ha publicado una lista de gran número de soportes con recomendaciones para su uso que, perfeccionada ó modificada, usan muchos laboratorios para sus problemas particulares.

Puesto que tanto las sustancias orgánicas como las inorgánicas tienen potenciales de reducción característicos en determinada solución base, y que se cuentan por varios centenares las sustancias electroreducibles ú oxidables, es obvio que sus potenciales de reducción ú oxidación pueden coincidir en muchos casos ó acercarse tanto que sea imposible la separación de las correspondientes ondas. Aún cuando se considere un número mucho más pequeño de iones inorgánicos, ocurren coincidencias de onda en condiciones óptimas de concentraciones relativas. Estas coincidencias pueden ser abolidas a veces cambiando el pH de la solución ó por formación de complejos convenientes, pero a menudo el análisis puede ser todavía imposible si está en exceso un ión con potencial de reducción más positivo.

De aquí se desprende que el problema de la elección de soporte puede complicarse considerablemente cuando se quieren determinar varios elementos simultáneamente.

En nuestro caso hemos tratado de lograr la determinación conjunta de Cu, Ni, Zn y Cd y con este fin hemos experimentado pri-

(*). Hohn. "Anleitung für die chemische Laboratoriumspraxis". Vol.III, Julius Springer, Berlin, 1937.

meramente con la solución soporte que propone Mario Zotta para el análisis polarográfico de plomos.

Se verá más adelante que, al comprobar la interferencia de impurezas que están presentes muy frecuentemente en los plomos refinados, hemos debido modificar tal solución soporte.

Solución soporte propuesta por M. Zotta.

Está constituida por $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$, HONH_4 y gelatina, en las siguientes concentraciones:

$\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$: 1,5 N
 $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$: 0,1 N
 NH_4OH : 0,5 N
gelatina : 0,005 %

Por razones de comodidad en el trabajo hemos mezclado cada vez, al preparar el líquido a polarizar, iguales volúmenes de la solución en estudio y de la solución base. Por lo tanto, debe disponerse de una solución soporte con concentraciones de sus componentes que sean dobles de las mencionadas, es decir:

3N en $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, equivalente a 198 gr de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ /litro
0,2 N en $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$, equivalente a 9,6 gr de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ /litro
1 N en NH_4OH , " " 35 gr " NH_4OH /litro
0,01 % de gelatina, " " : " 0,1 gr/litro

Para obtener la normalidad en HONH_4 hay que tener en cuenta que esta substancia se encuentra comúnmente en solución acuosa. Podría obtenerse también como NH_3 libre de humedad por destilación, lo cual sería conveniente para el caso en que se dudara de la pureza del NH_4OH de que se dispone.

En este trabajo se ha utilizado una solución muy pura de concentración 25% en NH_3 y densidad 0,910. La normalidad en NH_4OH traducida en volúmenes, equivaldría a diluir hasta un litro $\frac{25}{3}$

de esta solución.

Es indispensable controlar si la solución así preparada es polarográficamente pura, es decir, si no acusa la presencia de ninguna onda en un amplio intervalo de voltajes. Como es natural, se extreman estas precauciones en la zona de potenciales en que se efectuarán las determinaciones.

En estas experiencias, utilizando drogas de pureza controlada, diluidas en agua bidestilada sobre vidrio Pyrex, se ha comprobado la indiferencia polarográfica de la solución soporte en un gran intervalo de voltajes que va desde 0 hasta -1,5 voltios. Al llegar a ese potencial se observa que comienza la descarga de la base.

7- Concentraciones y volúmenes adecuados.

Los análisis pueden ser practicados más fácilmente si el material a ser analizado está en una concentración de 10^{-4} a 10^{-3} molar y si el volumen de solución es de 5 a 20 cc. En casos extremos pueden ser analizados soluciones 10^{-6} M y volúmenes de 0,005cc. Entonces son necesarias precauciones especiales, porque la cantidad de material que es separado por electrólisis y también los productos finales formados dejan de ser insignificantes en estas condiciones.

Se puede calcular que cantidades tan pequeñas como 0.001 μ g son aún determinables; 1 microgramo puede ser considerado como el límite práctico del método.

Si operamos con volúmenes de solución que exceden de 1 cc la exactitud del análisis cuantitativo llega a menudo al 1%. Esto es posible repitiendo los análisis de la misma solución varias ve-

ces y promediando los resultados. Los análisis individuales tienen generalmente una exactitud de alrededor del 5% ; cuando se hacen en condiciones extremas probablemente no tengan una exactitud mayor que el 20%.

En nuestro caso se ha polarizado siempre un volumen de solución de 10cc, con una cantidad mínima total de substancia electroreducible de 10 μ g.

Cada polarograma ha sido repetido varias veces empleando distintas sensibilidades y volviendo a pasar nitrógeno cuando se ha sospechado de la entrada de oxígeno a la célula. En esta forma se ha procurado evitar el incurrir en errores accidentales groseros.

8- Potencial del electrodo gotero.

Las reacciones que han hecho posible una comprensión clara de los procesos en el electrodo gotero de mercurio son las reversibles en un sentido termodinámico, representadas por la siguiente ecuación:



donde Red representa la misma substancia que Ox, difiriendo en el número n de cargas negativas (e); juntas forman un sistema de oxidación-reducción. El potencial de electrodo es una función de los componentes del sistema y está dado por:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, n el número de electrones que intervienen en la reacción, F el Faraday y a_{Red} y a_{Ox} las actividades del reductor y del oxidante,

respectivamente. Es el potencial de electrodo que caracteriza el sistema de oxidación-reducción, cuando las actividades del oxidante y del reductor son iguales. Para hacer esta ecuación aplicable a un electrodo durante la electrólisis tenemos que usar las actividades de los reactivos que existen en la superficie del electrodo y no las que existen en el cuerpo de la solución.

El potencial del electrodo gotero no se puede medir aisladamente, de modo que es necesario tomar un electrodo de referencia y medir la F.E.M. de la pila así constituida,

Como no ha sido posible construir un electrodo que tenga cero absoluto de potencial, fué elegido el electrodo de hidrógeno como standard arbitrario. Su potencial a la presión atmosférica y con la unidad de actividad de iones hidrógeno es tomado como cero para todas las temperaturas. Los potenciales referidos a este standard son generalmente designados por E_h .

En la práctica es más conveniente medir potenciales contra el electrodo de calomel saturado. El potencial de tales electrodos de calomel a 25°C es 0,246 voltios más positivo que el electrodo standard de hidrógeno, tal que los valores de $E_{E.C.S.}$ pueden ser convertidos fácilmente en E_h agregando esa diferencia.

En medidas de potenciales de electrodo debe tomarse el mayor cuidado en evitar el flujo de corriente. Si no se toma esta precaución, el electrodo puede polarizarse, es decir, presentar un potencial diferente del que tendría en condiciones de equilibrio. Esta polarización puede ser debida a cambios en el electrodo mismo ó en la capa adyacente de solución.

Se ha medido el potencial del electrodo gotero en la solución soporte mencionada en el parágrafo 6, con respecto al electrodo de calomel saturado, utilizando un potenciómetro de Leeds & Nor-

to

of ... + ,

in of

to call , the

action

it + E

and

the do, q

variables to the the

electrons,

in the con

variables. q is

the con stitue

into, is con,

of the non

character, cons-

to

electron for =

and

i

of the, con

the

in the con

the, con stitue

✓

of

con stitue + constant.

to

the

of the.

of

the elec

to

of

MÉTODOS DE VALORACIÓN ABSOLUTOS Y COMPARATIVOS.

Método absoluto.

El método absoluto de análisis polarográfico hace uso de la ecuación de Ilkovic para la interpretación de los polarogramas y el cálculo de la concentración del ión polarizable. En su estricta aplicación todos los términos de la ecuación $i_d = 0,627nF \cdot D^{3/2} \cdot m^{3/2} \cdot t^{1/2} \cdot c$ deben ser valorados por mediciones experimentales directas.

Aunque las mediciones absolutas son ciertamente realizables, deben ser tomadas precauciones especiales para asegurar las condiciones apropiadas.

Métodos comparativos.

Son denominados comparativos aquellos métodos en los cuales el polarograma sirve simplemente para mostrar el grado de correspondencia de ondas obtenidas con una solución conocida y una desconocida. Por su utilización muchas de las dificultades inherentes al método absoluto pueden ser eliminadas ó reducidas.

La precisión de tales métodos aumenta cuanto mayor es la correspondencia de la composición de las muestras conocida y desconocida y de las condiciones físicas del análisis. Los factores límites son naturalmente la reproducibilidad de las ondas y la precisión con la cual puede ser hecha la intercomparación de las alturas de onda. El último factor es casi independiente del método de medición cuando son usados procedimientos similares para la solución desconocida y la standard.

Un cierto número de métodos han sido descriptos que pueden ser clasificados como comparativos.

El método de representación de corriente de difusión - concentración.

Este método es quizá el más simple de usar.

Se preparadas soluciones de varias concentraciones del ión en cuestión, en las cuales la composición del electrolito soporte es la misma que en la solución que contiene ese ión en concentración desconocida.

Se miden las alturas de las ondas obtenidas, se convierten en corrientes de difusión y se representan como una función de la concentración. La desconocida es medida exactamente como la standard y la concentración se lee directamente de la curva.

Este método es estrictamente empírico y no se hacen suposiciones a no ser la correspondencia con las condiciones de calibración.

La altura de onda es generalmente una función lineal de la concentración, pero puede no serlo en condiciones límites, por ejemplo, a muy bajas concentraciones (parte inicial de la curva).

La precisión puede decaer apreciablemente si no es suficientemente preciso el control del electrodo, de la temperatura y de la composición de la solución.

Para mejores resultados se asegurará que las soluciones standard tengan concentraciones menores y mayores que la desconocida, tal que el análisis se haga un simple proceso interpolativo.

Como consecuencia de la construcción de las curvas de calibración el análisis se hace laborioso. Sin embargo, en determinaciones de alta precisión, donde la labor extra resulta justificada-

da, ningún otro método polarográfico da mayor exactitud.

La realización de la máxima precisión de cada método analítico depende del conocimiento de sus fuentes de error, y su eliminación ó compensación.

Las inseguridades en los valores de las constantes de los aparatos y los errores causados por la no idealidad de las ondas pueden suprimirse en gran parte, de modo que la exactitud está limitada principalmente por la no reproducibilidad de las ondas, la precisión de la intercomparación de las alturas de onda y alguna inseguridad en los valores de las soluciones standard. Es recomendable entonces que el método comparativo sea usado no sólo para determinaciones de rutina, sino cuando son deseados resultados analíticos de la más alta precisión. Es el método que ha sido adoptado durante todo el transcurso de este trabajo.

TECNICA DEL METODO COMPARATIVO.

Preparación de las soluciones para las curvas de calibración

Para el ulterior desarrollo de un trabajo resulta conveniente disponer de soluciones madres a partir de las cuales se pueda obtener cualquier dilución que se requiera. En nuestro caso, tales soluciones madres estuvieron representadas por soluciones puras de los cationes en estudio, es decir, Cu, Ni, Cd y Zn, por separado, en concentraciones de 1 gramo por litro.

Las sales elegidas para proporcionar esos cationes fueron preferiblemente los sulfatos, ya que después del tratamiento nítrico-sulfúrico a que se somete el plomo en estudio, los metales citados permanecerán al estado de sulfatos.

Tomando 1 o 2 cc de esta solución y llevando a volumen en un matraz aforado de 100ml, se obtienen fácilmente soluciones de 10 ó 20 mgr/lit respectivamente.

El volumen de solución a polarizar dependerá, como es natural, de la capacidad de la célula polarográfica utilizada. En nuestro caso la célula no admitía más de 10 cc de solución, lo que fué necesario tener en cuenta en las operaciones posteriores.

Como la solución base fué preparada en concentración doble, la mezcla de iguales volúmenes del soporte y de una determinada solución permitirá obtener la concentración elegida de la base y la mitad de la concentración que tenía la solución utilizada.

Usando una solución de 10 ó 20 mgr/lit se puede obtener muy sencillamente cualquier otra dilución colocando en la célula 5 ml de la solución base al doble y variando entre 1 y 5 el número de

mililitros de la solución del catión que se desea estudiar. Los mililitros que falten para alcanzar el volumen de 10ml se completan con agua bidestilada libre de los cationes en estudio.

En el caso de tener que disolver el residuo de una evaporación, se lo hace con 5 ml de agua bidestilada, agregando 5 ml de solución base al doble y homogeneizando la solución,

Determinación de los potenciales de media onda
del Cu, Cd, Ni y Zn en la solución soporte elegida.

Se puede demostrar que el potencial de media onda del electrodo gotero de mercurio es igual al potencial del electrodo normal del sistema reaccionante menos una constante:

$$E : E_0 = K'$$

De acuerdo a Heyrovsky e Ilkovic esta constante es una función de los coeficientes de difusión del oxidante (D_{ox}) y del reductor (D_{red}) en la siguiente forma:

$$K' : \frac{RT}{2nF} \ln \frac{D_{ox}}{D_{red}}$$

La relación de los coeficientes de difusión es supuesta ser cercana a la unidad de modo que K' puede generalmente ser despreciada.

La prueba de la reversibilidad de un sistema la da la observación de las reacciones inversas en el electrodo gotero de mercurio. Si K' es despreciable, el potencial de media onda obtenido en la oxidación del reductor de un sistema de oxidación-reducción reversible será idéntico al obtenido en la reducción del oxidante del mismo sistema.

Nuestros sistemas de oxidación-reducción: $Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu^0$,

$\text{Cd}^{++} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}^0$, $\text{Ni}^{++} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^0$ y $\text{Zn}^{++} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^0$, son todos reversibles, de modo que podemos considerar que en cada caso $E_{1/2}$ es el mismo en cualquier sentido que se produzca la reacción.

Prácticamente $E_{1/2}$ coincide con el punto de inflexión de la onda, cuando se ha llegado a la mitad del aumento de intensidad de corriente producido por la descarga del ión en cuestión.

Como los polarogramas son registrados en el polarógrafo sobre un papel que se mueve siempre en el mismo sentido con velocidad constante, puede determinarse gráficamente el $E_{1/2}$ de cada onda. En efecto, se conoce el potencial inicial y el espacio recorrido por el escritor del aparato en el sentido del eje de los potenciales durante un polarograma completo; por lo tanto, en base al intervalo de voltaje aplicado, puede calcularse fácilmente el potencial de cualquier punto del gráfico por una simple proporcionalidad.

Para determinar gráficamente el potencial de media onda y al mismo tiempo la altura de la onda, se ha adoptado el siguiente método: se trazan las tangentes a las porciones inicial y final de la curva (ambas levemente ascendentes), así como a la porción netamente ascendente en su punto de mayor pendiente, haciéndolas pasar en todos los casos por los puntos medios de las oscilaciones. Luego se determina el punto medio del segmento determinado por las intersecciones de las tres tangentes y por él se traza una vertical.

La situación de dicha vertical corresponde al potencial de media onda y su segmento comprendido entre las dos tangentes mide la altura de la onda que multiplicada por la sensibilidad con que se registró el polarograma da directamente la intensidad de la corriente de difusión. Este método tiene la ventaja de dejar elimi-

nado el efecto de la corriente residual (leve y continuo aumento de intensidad de corriente antes de iniciarse la descarga propiamente dicha).

La determinación previa de potenciales de media onda es imprescindible cuando se va a trabajar con una solución base que no figura en la bibliografía con especificaciones de $E_{1/2}$ para los cationes y aniones electrolizables. Tal es lo que sucede con la solución base : $SO_4(NH_4)$ 1,5N, $CO_3(NH_4)_2$ 0,1N, NH_4OH 0,5N.

Para la determinación de los $E_{1/2}$ se utilizó una disolución en el soporte de Cu, Cd, Ni y Zn, cada uno de ellos en la concentración de 10 mgr por litro y se polarizó en un amplio intervalo de voltajes (desde 0 a -1,5 voltios), midiéndose los potenciales de media onda como hemos indicado más arriba.

El potencial del electrodo gotero de mercurio en la solución soporte que contiene disueltos los cuatro cationes (con respecto al electrodo de calomel saturado) fue determinado con potenciometro Leeds & Northrup, obteniéndose $E_{Hg/sop.} - E_{Hg/cal.sst.} = +0,023$ voltios. Con este dato puede calcularse el potencial de media onda de cada elemento con respecto al electrodo de calomel saturado.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

	$E_{1/2} \text{ base}$	$E_{1/2} \text{ vs. E.C.S.}$
Cu	-0,337	-0,314
Cd	-0,713	-0,690
Ni	-1,031	-1,008
Zn	-1,246	-1,23

La correspondencia de cada onda con un determinado elemento fue establecida polarografiando previamente por separado disoluciones de Cu, Cd, Ni y Zn en el soporte.

Al Cu, que presenta dos reducciones sucesivas; $\text{Cu}^{++} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$ y $\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$, le corresponden teóricamente dos ondas de igual altura; la que hemos tomado con $E_{1/2} = -0,314$ sería la segunda pues no aparece otra onda debida al Cu a potenciales más negativos.

Hemos comprobado que la pendiente pronunciada que aparece a los cero voltios del voltaje aplicado, no corresponde al cobre, pues su altura no guarda relación con la de la segunda onda; posiblemente pueda ser atribuida a alguna reacción de oxidación-reducción en que intervenga el Hg del electrodo.

En cuanto al Pb, aunque sea eliminado en su mayor parte del material a analizar, producirá también una onda proveniente de la pequeña cantidad que ha quedado sin eliminar. Naturalmente, interesa que dicha onda no interfiera con las de los elementos que van a valorarse.

Se hizo la comprobación de la no interferencia del Pb, agregando a 10 ml de solución de Cu, Cd, Ni y Zn, ya colocados en la célula polarográfica, 0,1 ml de solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ 0,01M, con lo cual la solución final resulta ser aproximadamente 10^{-4} M en ión Pb. La onda correspondiente queda situada entre las del Cu y del Cd, con un potencial de media onda $E_{1/2} = -0,51$ ó sea $-0,49$ v.s.E.C.S. de lo cual es evidente que no interferirá con las ondas de los otros cationes.

Curva de calibración del Cu.

Para construir la curva de calibración del Cu en la solución base: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1N, HONH_4 0,5N y gelatina 0,005% se polarizaron soluciones de diversas concentraciones en ión Cu^{++} , preparándolas como se ha explicado en un párrafo anterior.

Interesa previamente conocer cuál es la mínima concentración de ión Cu que es registrable por el aparato. Con ese fin se ha ido disminuyendo progresivamente la concentración, comprobándose que son registrables y determinables las soluciones hasta de 2 mgr/lt.

Una solución de 1 mgr/lt muestra la presencia de la onda, pero ésta ya no es bien definida y, por lo tanto, es prácticamente no medible. En una solución que contiene Cu, Cd, Ni y Zn, cada uno de ellos en la concentración de 1 mgr/lt, sólo el Cd y el Ni demuestran ser medibles.

Teniendo esto en cuenta, las concentraciones de las soluciones a polarizar variaron entre 10 y 1 ó 2 mgr/lt, de modo que la curva obtenida pueda utilizarse para valoración de plomos con proporciones mínimas de impurezas.

Los datos que se especifican a continuación son siempre el promedio de por lo menos tres determinaciones, con el fin de disminuir los errores producidos en el registro mecánico de las ondas y los errores propios de la construcción de las tangentes que definirán la altura de la onda.

Curva de calibración del cobre.

Cone. Cu	h. onda	Sensibil.	Id	E _{1/2}
mgr/lt	mm	mm/ μ a	μ a	volt.
2	19	0,003	0,057	-0,335
4	43	0,004	0,172	-0,337
5	55	0,004	0,220	-0,334
7	56	0,006	0,336	-0,334
10	62	0,008	0,490	-0,336

El intervalo de voltaje utilizado para el registro de estas ondas varió entre 1,0 y 0,6 voltios, a partir de un voltaje inicial de 0 ó -0,1 voltios.

Los E_{1/2} que figuran en la última columna están determinados directamente en base a los potenciales aplicados. Cuando se trate de potenciales con respecto al electrodo de calomel saturado se indicará con v.s.E.C.S.

Curvas de calibración para Cu, Cd, Ni y Zn,
determinadas conjuntamente.

Las soluciones a polarizar tienen concentraciones entre 10 y 2 mgr/lt, pero contienen Cu, Cd, Ni y Zn conjuntamente.

Utilizando un intervalo de voltaje de 1,3 voltios, a partir de un potencial de -0,1 voltio, es posible obtener las ondas de esos cuatro elementos en un mismo polarograma.

Como siempre se repiten las determinaciones para disminuir el error probable, se pueden hacer estas repeticiones abarcando sólo una parte del polarograma completo y utilizando una mayor sensibilidad.

En los datos que figuran a continuación los puntos que apa-

recen repetidos, se han considerado representativos de los extremos entre los cuales oscila el valor exacto y por eso se han anotado separadamente.

Curva de calibración del Cu en presencia de Cd, Ni y Zn.

Concentr.	h. onda	Sensibil.	Id	E _{1/2}
mgr/lit	mm	mm/ μ a	μ a	voltios
2	15	0,004	0,060	-0,337
3	18,5	0,006	0,111	-0,339
3	19	0,006	0,114	-0,337
4	27	0,006	0,162	-0,336
5	35	0,006	0,210	-0,335
6	26,5	0,010	0,265	-0,338
6	28,5	0,010	0,285	-0,337
7	21,5	0,015	0,322	-0,336
7	22,5	0,015	0,337	-0,339
8	25	0,015	0,375	-0,338
8	25,5	0,015	0,382	-0,339
10	24,5	0,020	0,490	-0,337
10	25,5	0,020	0,510	-0,338

Puede observarse que la diferencia de las alturas de onda para distintas determinaciones de un mismo punto, con la misma sensibilidad, varía entre 2 y 0,5 mm. Por lo tanto, los valores obtenidos oscilan levemente, pero únicamente por obra del azar, ya que en las ondas polarográficas un error de 2mm es perfectamente probable.

Otro resultado interesante es que los puntos de la curva de calibración del Cu, obtenidos de esta manera, pueden concordar

muy adecuadamente con los que se han registrado utilizando soluciones puras de Cu. Estos últimos puntos se han representado en la curva correspondiente con una pequeña cruz y los otros con un circulito. (Ver gráfico).

La curva ó más propiamente la recta de calibración ha sido trazada de modo que queden aproximadamente igual número de puntos a uno y otro lado. Los puntos situados sobre la recta serán los más probables.

A continuación se dan los datos Obtenidos para la calibración del Cd, Ni y Zn. Teniendo en cuenta lo observado en el caso del Cu, las determinaciones han sido hechas directamente con soluciones conteniendo los cuatro elementos en iguales concentraciones.

En el caso del Cd y del Ni ha sido posible medir las ondas correspondientes a la concentración de 1 mgr/lt/

Curva de calibración del Cd en presencia de Cu, Ni y Zn.

Concentr. mgr/lt	h. onda mm	Sensibil. mm/ μ a	Id μ a	E _{1/2} voltios
1	19	0,003	0,057	-0,715
2	34	0,003	0,102	-0,712
2	27	0,004	0,108	-0,714
3	39	0,004	0,156	-0,715
3	28,5	0,006	0,171	-0,713
4	35,5	0,006	0,213	-0,711
4	38,5	0,006	0,231	-0,716
5	36	0,008	0,288	-0,714
6	34	0,010	0,340	-0,713
6	23,5	0,016	0,352	-0,711

Concentr.	h. onda	Sensibil.	Id	E _{1/2}
mgr/lt	mm	mm/ μ a	μ a	voltios
7	26,5	0,015	0,397	-0,716
8	30,5	0,015	0,457	-0,715
8	32	0,015	0,480	-0,717
10	29	0,020	0,580	-0,714

Curva de calibración del Ni en presencia de Cu, Cd y Zn.

1	37,5	0,003	0,112	-1,041
2	46	0,004	0,184	-1,038
2	48,5	0,004	0,194	-1,029
3	45,5	0,006	0,273	-1,040
3	48,5	0,006	0,291	-1,035
4	42	0,008	0,356	-1,031
4	44,5	0,008	0,356	-1,034
5	45,5	0,010	0,455	-1,041
6	56	0,010	0,550	-1,037
6	57	0,010	0,570	-1,032
7	33	0,020	0,660	-1,033
8	37	0,020	0,740	-1,035
8	38	0,020	0,760	-1,029

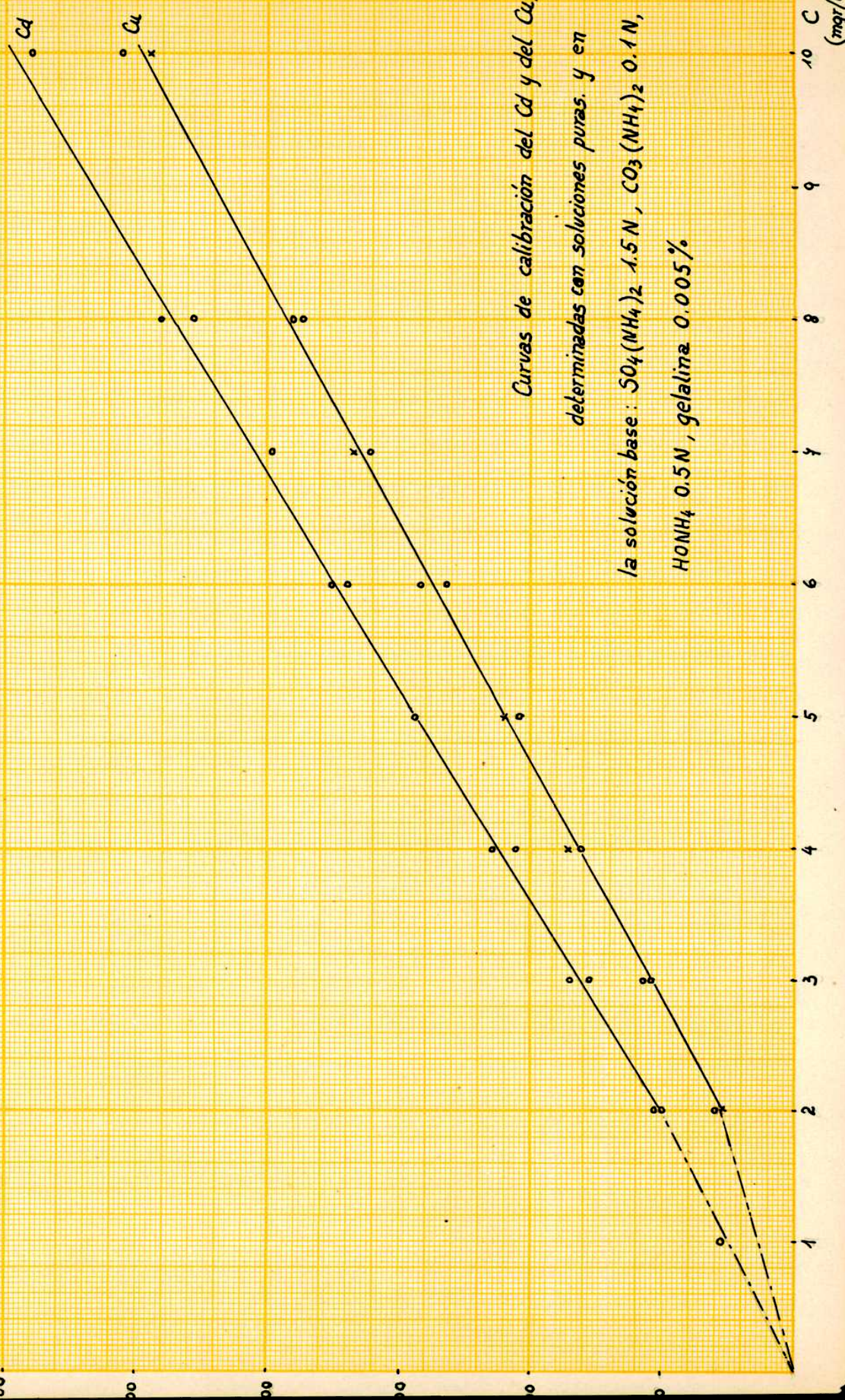
Curva de calibración del Zn en presencia de Cu, Cd y Ni.

2	20	0,004	0,080	-1,243
3	21,5	0,006	0,129	-1,238
3	24	0,006	0,144	-1,240
4	32,5	0,006	0,195	-1,239
4	34	0,006	0,204	-1,242
5	33,5	0,008	0,268	-1,241

Concentr. mgr/lit	h. onda mm	Sensibil. mm/ μ e	Id μ e	$E_{1/2}$ voltios
6	40	0,008	0,320	-1,243
6	42	0,008	0,336	-1,239
7	38	0,010	0,380	-1,236
8	44	0,010	0,440	-1,235
8	46	0,010	0,460	-1,237
10	37,5	0,015	0,562	-1,241
10	29	0,020	0,580	-1,242

Puede observarse que los potenciales de media onda varían muy poco de una a otra determinación, de modo que resulta inconfundible la caracterización de cada una de las ondas.

De la representación de los valores $G-Id$ resulta además que la pendiente de las curvas no es la misma en todos los puntos; sino que se hace menos pronunciada para muy bajas concentraciones.

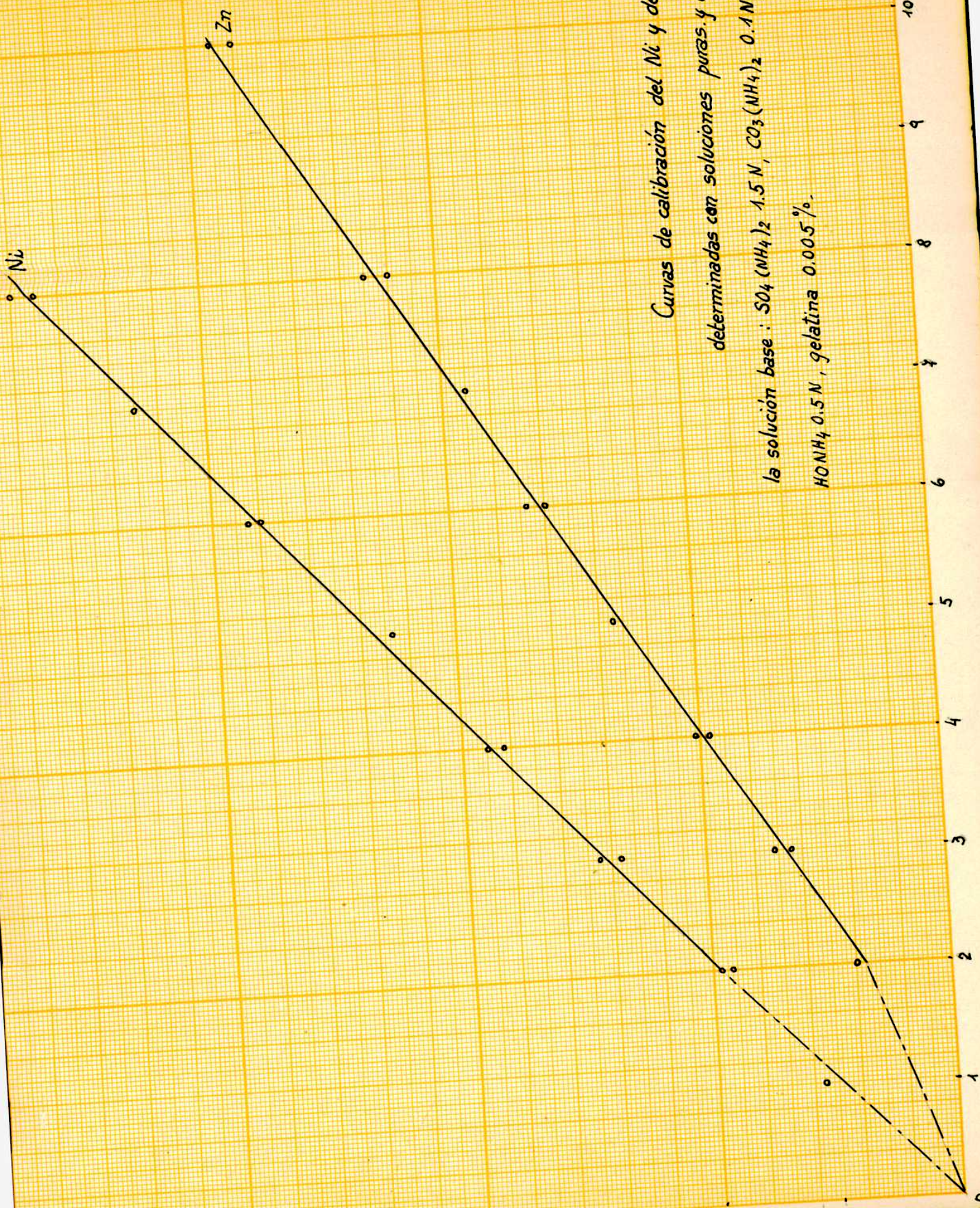


Curvas de calibración del Cd y del Cu,
determinadas con soluciones puras. y en
la solución base: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N,
 HONH_4 0.5N, gelatina 0.005%

Ni

Zn

C (mg/L)

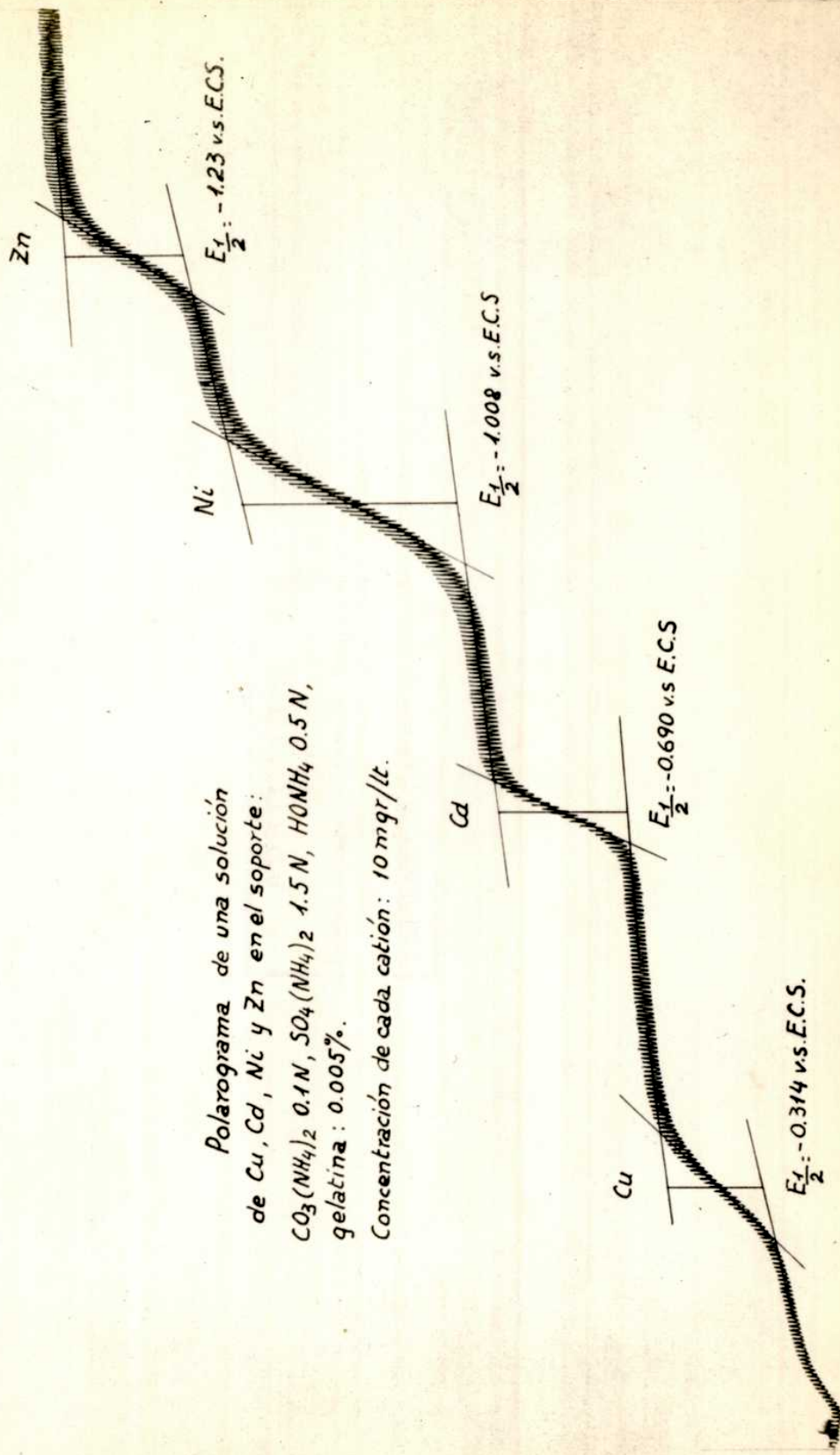


Curvas de calibración del Ni y del Zn,
determinadas con soluciones puras. y en

la solución base : $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1 N,
 HONH_4 0.5 N, gelatina 0.005 %.

Polarograma de una solución
de Cu, Cd, Ni y Zn en el soporte:
 $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 4.5N, HONH_2 0.5N,
gelatina: 0.005%.

Concentración de cada catión: 10 mg/l.



Polarograma de una solución de Cu, Pb, Cd, Ni y Zn

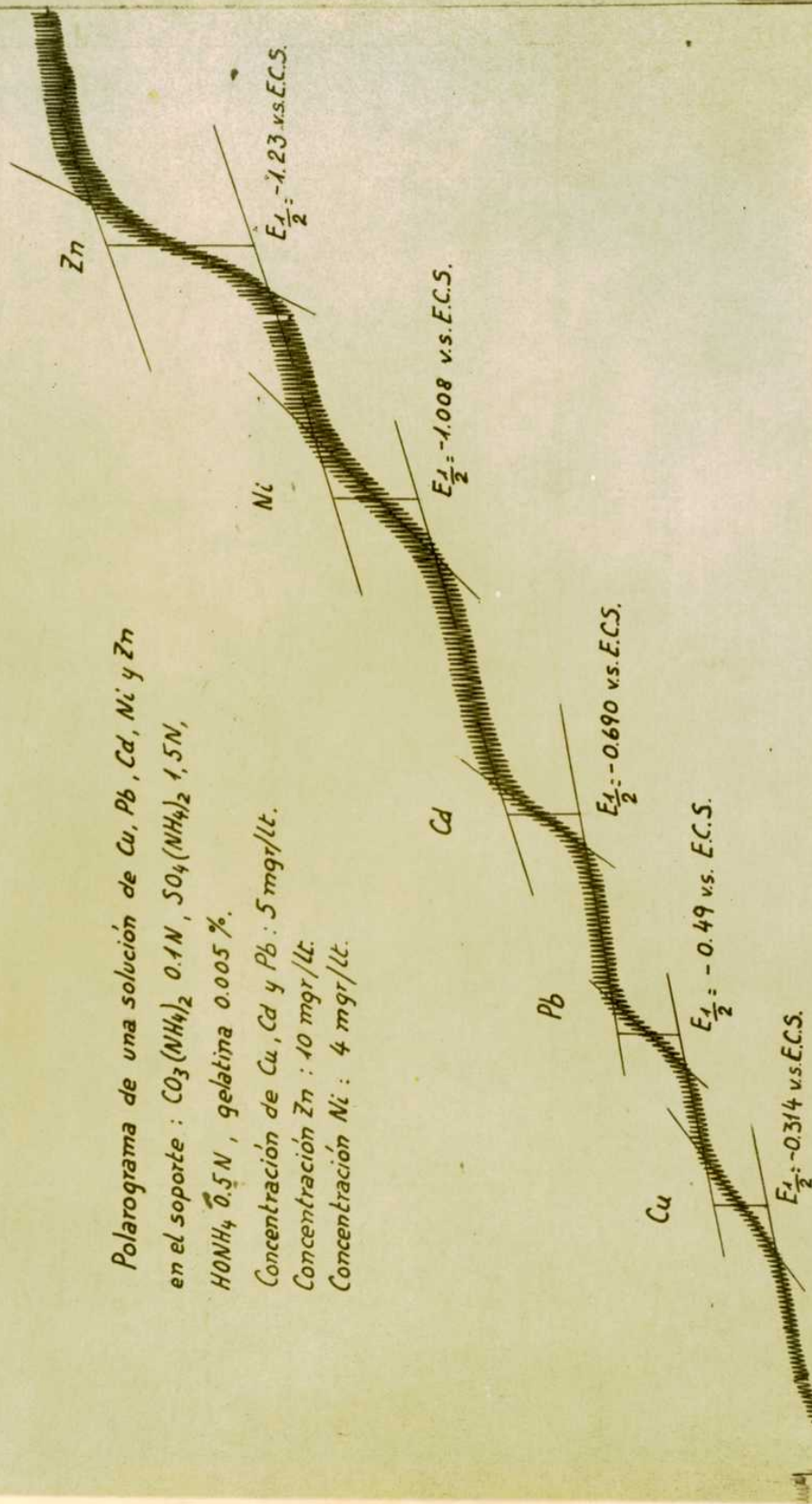
en el soporte : $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5N,

HONH_4 0.5N, gelatina 0.005 %.

Concentración de Cu, Cd y Pb : 5 mgr/lit.

Concentración Zn : 10 mgr/lit.

Concentración Ni : 4 mgr/lit.



DETERMINACIONES DE CU, CD, NI Y ZN EN DISTINTOS PLOMOS

DE ACUERDO CON LAS CURVAS DE CALIBRACION OBTENIDAS.

Procedimiento:

Para poder valorar Cu, Cd, Ni y Zn en un plomo, se ha seguido el siguiente procedimiento general de ataque y separación del elemento en exceso:

Se pesan 10 gramos de plomo, después de haberlo desengrasado con éter, y se disuelven en 50 ml de HNO_3 diluido 1:3 con agua bidestilada.

El HNO_3 utilizado debe ser muy puro; si no tuviera suficiente pureza se lo someterá a una destilación.

Una vez que el plomo esté completamente disuelto, se agregan 5 ml de SO_4H_2 concentrado, se deja reposar media hora y se filtra, pasando el líquido a un matraz aforado de 100 ml. Se lava el precipitado en el filtro con agua bidestilada ligeramente acidulada con SO_4H_2 , se lleva a enrase y se agita para homogeneizar el contenido del matraz. De esta solución se pipetea 50 ml, que se pasan a una cápsula de porcelana para evaporar primero a baño-maria y llevar luego hasta sequedad en baño de arena.

El residuo se disuelve en 5 ml de agua bidestilada, se agregan 5 ml de solución base al doble y se pasa todo a la célula electrolítica.

La cantidad de plomo y los volúmenes de solución elegidos permiten que las corrientes de difusión obtenidas estén comprendidas dentro de la curva de calibración. Así, suponiendo que el plomo a valorar tenga un porcentaje de 0,002 como máximo de cual-

quiera de los cuatro elementos a determinar, un sencillo cálculo demuestra que en ese caso estaremos en el límite superior de la curva que hemos construido. En efecto: en ese caso 10 gramos de plomo contendrán 0,0002 grs del elemento E y estarán disueltos en 100ml; de éstos tomamos 50 ml (que contienen 0,0001 gr: 0,1 mg de E) y los llevamos a un volumen final de 10 ml. 0,1 mgr en 10 ml equivale a una concentración de 10 mgr/lt.

El límite inferior de la curva nos permitirá hacer determinaciones en un plomo que contenga 0,0002% del elemento E y de esta manera nos colocamos en el intervalo de concentraciones más probables.

En resumen, al preparar el plomo en la forma arriba explicada la solución final a polarizar contendrá disuelta en un volumen de 10 ml la parte no precipitable por SO_4H_2 de 5 grs de plomo, es decir, los cationes que no precipitan en presencia de SO_4^- , como son los que queremos determinar, y también ión Pb proveniente de la solución saturada de SO_4Pb que resta al hacer la precipitación.

Decimos, para simplificar, que 1 ml de la solución final a polarizar proviene de la disolución de 0,5 grs de plomo.

Análisis de plomos.

Los plomos cuyos resultados se detallan a continuación habrían sido valorados previamente siguiendo el método químico usado en los laboratorios de O.S.N. El número de orden con que figuran es el correspondiente al análisis químico respectivo.

Plomo N° 3 (0,5 gra de plomo por ml)

	Método polarográfico			Método químico		
	E _{1/2} volt.	H. onda mm	Sensib. E _{1/2} /μA	I _d μA	Conc. % gr/gr	Conc. % gr/gr
Cu (sobre 25 ml evap)	-0,320	21	0,030	0,630	0,0027	
	-0,315	43	0,015	0,645	0,0027	0,002
	-0,317	31	0,020	0,620	0,0027	
Cd	-0,730	8	0,030	0,240	0,00086	
	-0,725	18	0,015	0,270	0,00096	vestigbs
	-0,722	13	0,020	0,260	0,00092	
	-0,728	26,5	0,010	0,265	0,00094	
Ni	-0,990	4	0,015	0,060	<0,0002	
	-0,996	7	0,008	0,056	<0,0002	vestig.
	-1,005	20	0,003	0,060	<0,0002	
Zn (sobre 25 ml evap)	-1,18	35	0,015	0,525	0,0037	
	-1,19	52	0,010	0,520	0,0037	0,005
	-1,18	64,5	0,008	0,516	0,0036	

Para los casos del Zn y del Cu, debidos a sus porcentajes altos con respecto a los de los otros elementos y a las características de sus curvas de calibración, ha sido necesario tomar una menor cantidad de muestra (25 ml de la solución de 100ml proveniente del ataque del plomo).

Los E_{1/2} han variado algo con respecto a los valores que habíamos obtenido en soluciones puras para cada uno de los elemen-

tos a determinar. Sin embargo, puede probarse su respectiva correspondencia efectuando un agregado sucesivo de cada uno de esos elementos y observando cuál de las ondas obtenidas aumenta proporcionalmente su altura.

Plomo N° 2 (0,5 gra de plomo por ml)

En este caso se han disuelto y precipitado 10 gra de plomo, se ha llevado el volumen a 200 ml y se han evaporado 100 ml, con lo cual estamos en la misma situación que en el plomo anterior.

Datos polarográficos

Date químico

	$E_{1/2}$ volt.	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc. % gr/gr	Conc. % gr/gr
Cu	-0,310	8	0,006	0,048	0,00036	0,0002
	-0,308	15	0,003	0,045	0,00035	

Od : La gran onda que aparece aproximadamente al potencial del Cd equivale a una corriente de difusión muy alta, que queda fuera de los límites de la curva de calibración. Para hacerle entrar dentro de la curva se tomaron menores cantidades de plomo é, lo que es equivalente, volúmenes más pequeños de la solución que contiene al plomo disuelto.

Plomo N° 2 (b) (0,125 gra de plomo por ml)

Se tomaron 25 ml del volumen restante de la solución proveniente del ataque y precipitación del plomo, se evaporaron a sequedad y se disolvió el residuo en 10 ml de solución base.

Datos polarográficos					Dato químico	
	$E_{1/2}$	h. onda	Sensib.	Id	Conc. %	Conc. %
	volt.	mm	mm/ μ a	μ a	gr/gr	gr/gr
Supuesto	-0,725	18,5	0,020	0,370	0,008	0,0002
3d	-0,720	37,5	0,010	0,375	0,008	

Plomo N° 2. (a) (0,5 gra de plomo por ml)

Las determinaciones de Ni y Zn fueron efectuadas con la misma solución utilizada para el caso del Cu.

Datos polarográficos					Dato químico	
	$E_{1/2}$	h. onda	Sensib.	Id	Conc. %	Conc. %
	volt.	mm	mm/ μ a	μ a	gr/gr	gr/gr
	-0,998	7,5	0,010	0,075	< 0,0001	
Ni	-1,003	8	0,009	0,064	< 0,0001	vestigios
	-1,001	15	0,004	0,060	< 0,0001	
	-1,18	23	0,010	0,280	0,0010	
Zn	-1,17	34	0,008	0,272	0,0010	0,0066
	-1,18	46	0,006	0,276	0,0010	

Plomo N° 5. (0,3997 gra de plomo por ml)

De este plomo se disolvió un trozo que pesaba 15,9891 gra. Después de precipitar y filtrar, la solución obtenida se llevó a un volumen de 200 ml, de los cuales se tomaron 50 ml para llevar a sequedad. En este caso, los 10 ml de solución a polarizar pre-

vendrán de la disolución de 3,9972 gra de plomo.

Datos polarográficos					Dato químico	
	E _{1/2} volt.	h.onda mm	Sensib. mm/μg	Id μg	Conc. % gr/gr	Conc. % gr/gr
	-0,321	29,5	0,020	0,590	0,0032	
Cu	-0,323	38	0,016	0,570	0,0031	0,0025
	-0,320	58,5	0,010	0,585	0,0032	
	-0,725	33	0,020	0,660	0,0029	
Supuesto- Ca	-0,730	85	0,008	0,680	0,0029	0,0003
	-0,726	66,5	0,010	0,665	0,0029	
		no soluble	0,008		<0,0001	
Ni	-0,998	10,5	0,004	0,042	<0,0001	vestig.
	-0,996	16	0,003	0,048	<0,0001	
	-1,18	15	0,008	0,120	0,0064	
Zn	-1,19	19	0,006	0,114	0,0063	0,005
	-1,19	20,5	0,004	0,118	0,0064	

Plomo No 6. (0,4365 gra de plomo por ml).

Se disolvió un trozo de plomo de 17,4604 gra, se llevó a un volumen de 200 ml y se evaporaron 50 ml.

(Ver la página siguiente).

Datos polarográficos					Dato químico	
	$E_{1/2}$	h. onda.	Sensib.	Id	Conc. %	Conc. %
	volt.	mm	mm/ μ a	μ a	gr/gr	gr/gr
	-0,295	15	0,003	0,120	0,00073	
Cu	-0,303	33	0,004	0,132	0,00077	0,0006
	-0,293	21	0,006	0,126	0,00075	
	-0,720	36	0,010	0,350	0,0011	
Supuesto Cd	-0,725	46,5	0,008	0,372	0,0011	0,0002
	0,723	59	0,006	0,354	0,0010	
	-0,999	7,5	0,005	0,050	< 0,0002	
Ni	-1,002	17	0,004	0,068	< 0,0002	vestig.
	-1,003	26,5	0,003	0,079	< 0,0002	
	-1,13	45,5	0,008	0,364	0,0015	
Zn	-1,17	47	0,008	0,376	0,0016	0,001
	-1,18	57,5	0,006	0,369	0,0015	

Variación del dato final al analizar directamente el líquido sobrenadante.

Se hizo la experiencia sobre el plomo N° 6 en la siguiente forma: se disolvió un trozo de plomo de 10,3940 gra de peso, se traspasó la solución a un matraz aforado de 100 ml, se precipitó con $\text{SO}_4 \text{H}_2$ en el mismo matraz manteniéndolo sumergido hasta su cuello en agua a la temperatura ambiente y se dejó reposar unos 30' antes de enrasar. El contenido del matraz debe siempre agitarse y dejar luego reposar unos minutos más para que se asiente el preci-

pitado.

Se tomaron 25 ml del líquido sobrenadante con una pipeta, teniendo cuidado de no agitar el precipitado, y se pasaron a una cápsula de porcelana para evaporar a sequedad.

Consideremos que en este caso el volumen de solución contenido en el matraz es de 100 ml, sin tener en cuenta el que ocupe el precipitado.

Esto significaría, al eliminar las operaciones de filtrado y lavado del precipitado, una gran simplificación en la técnica operatoria con el consiguiente ahorro de tiempo, pero sólo se justificaría si las concentraciones % halladas por este método fueran por lo menos del mismo orden que las obtenidas siguiendo la técnica utilizada hasta aquí. Esto es lo que se ha querido comprobar al hacer estas experiencias.

Dando por establecido entonces lo que se ha dicho más arriba, los 10 ml de líquido a polarizar provendrán de la disolución de 2,5985 grs de plomo.

Plomo N° 6. (0,2598 grs de plomo por ml).

Datos polarográficos					Dato químico	
$E_{1/2}$	h. onda	Sensib.	Id	Conc. %	Conc. %	
volt.	mm	mm/ μ a	μ a	gr/gr	gr/gr	
	-0,302	8,5	0,008	0,068	0,00086	
Cu	-0,298	15,5	0,004	0,062	0,00082	0,0006
	-0,299	21	0,003	0,063	0,00083	
	-0,720	14	0,015	0,210	0,0014	
Ca	-0,718	20	0,010	0,200	0,0014	0,0002

Datos polarográficos					Dato químico	
	E _{1/2} volt.	h.onda mm	Sensib. mm/μa	Id μa	Conc. % gr/gr	Conc. % gr/gr
Cd	-0,722	49	0,004	0,196	0,0014	0,0002
Ni	-0,999	10,5	0,004	0,042	<0,0001	vestig.
	-1,18	22	0,010	0,220	0,0016	
Zn	-0,19	27	0,008	0,216	0,0016	0,001
	-0,19	54	0,004	0,224	0,0017	

Como puede observarse, los datos finales son aproximados a los obtenidos anteriormente, y se justificaría el empleo de la técnica citada de analizar directamente el líquido sobrenadante, sin separar el precipitado, cuando no se requieran datos de gran exactitud e interés solamente el orden de magnitud de las impurezas.

RECUPERACIONES.

Tienen por objeto comprobar la posible adsorción de cationes por el precipitado de SO_4Pb y establecer la proporción en que ella se produce. De allí resultaría la mayor ó menor validez de las determinaciones anteriores.

Efectuar una recuperación consiste, en nuestro caso, en agregar cantidades conocidas de un catión ó de varios cationes a una solución que proviene de disolver una determinada cantidad de plomo y observar si se recuperan polarográficamente, es decir, si la corriente de difusión aumenta proporcionalmente a las cantidades agregadas. Para eso, una vez efectuado un agregado, se precipita con SO_4H_2 , se filtra y se lleva a un determinado volumen. Se evapora una porción alícueta de dicha solución, se disuelve el residuo en 10 ml de solución base y se polariza.

El motivo de que se efectúe la precipitación después de haber hecho cada agregado es que el precipitado tiene máxima capacidad de adsorción en el momento en que comienzan a formarse sus partículas y es evidente que en el caso de un plomo cuyas impurezas interesa determinar la adsorción se realizaría en esas condiciones.

La intensidad de la corriente de difusión observada para un determinado catión depende, como sabemos, de la concentración de dicho catión en la solución, la cual dependerá a su vez de su concentración en el plomo y de la cantidad agregada.

Si se dispusiera de un plomo cuyas impurezas hayan sido determinadas por un método en el cual no se produjera ninguna clase de adsorción y cuya exactitud fuera aproximadamente igual a la

del método potarográfico, como sería un plomo analizado espectrográficamente, se podría establecer con seguridad la proporción de cada elemento que se pierde por adsorción.

En ocasión de hacer estas experiencias no se disponía de plomo espectrográfico por lo cual debieron ser utilizados los mismos plomos que se estaban estudiando.

Es evidente que entonces no podemos calcular exactamente la cantidad adsorbida, Sin embargo, consideramos exactos los porcentajes de impurezas determinados según las curvas de calibración que hemos construido.

Por lo tanto, si recuperáramos completamente las cantidades agregadas ello no significaría ausencia de adsorción, aunque ésta podría considerarse pequeña si se tratara de un plomo muy puro. Por el contrario, si se recuperara sólo una pequeña parte de las cantidades agregadas resultaría que la adsorción es considerable.

Recuperaciones en presencia de una concentración de Pb
bien veces mayor a la de los otros elementos.

Estas recuperaciones previas fueron efectuadas utilizando una solución pura de plomo (ión Pb^{++}) y tuvieron por objeto comprobar como varía la adsorción de iones en relación al volumen de precipitado formado.

Procedimiento.

Se prepararon dos soluciones de distinta concentración de los cationes en estudio (4,7 y 6 mgr por litro respectivamente) en la siguiente forma:

Solución 1 (4,7 mgr/lit): En un matraz de 200 ml se colocaron 2,5 ml de cada una de las soluciones de Cu, Cd, Ni y Zn de

concentración 1 gr/lt, llevando a volumen con solución de Pb también de 1 gr/lt (1 ml : 1 mgr) obteniéndose así una solución de los cuatro cationes de 1,75 mgr/lt. De esta solución se tomaron 75 ml, se precipitó con unos 2 ml de SO_4H_2 y después de filtrar se lavó el precipitado con agua bidestilada ligeramente acidulada con SO_4H_2 . La solución filtrada y las aguas de lavado se recogen en un matraz aforado de 100 ml. Se lleva a volumen y se toman 5 ml de esa solución, los cuales son evaporados a sequedad en cápsula de porcelana. El residuo se disuelve en 5 ml de agua y se agregan 5 ml de solución base al doble.

El siguiente cuadro da las intensidades de corriente de difusión observadas y las concentraciones que les corresponden según las curvas de calibración respectivas.

Solución 1

Concentración calculada: 4,7 mgr/lt

Cu		Ca		Ni		Zn	
Id	Conc.	Id	Conc.	Id	Conc.	Id	Conc.
μa	mgr/lt	μa	mgr/lt	μa	mgr/lt	μa	mgr/lt
0,210	4,83	0,260	4,64	0,430	4,60	0,252	4,80
0,204	4,78	0,270	4,80	0,444	4,76	0,240	4,64
0,197	4,60	0,255	4,58	0,456	4,98	0,248	4,76
0,191	4,55	0,252	4,52	0,425	4,56	0,238	4,60
0,208	4,80	0,254	4,75	0,450	4,82	0,240	4,64
Promedio: 4,71		Promedio: 4,66		Promedio: 4,72		Promedio: 4,68	

Solución 2 (6 mgr/lt)

Preparación: En un matraz de 100 ml se colocaron 1,6 ml de

cada una de las soluciones de 1 gr/lt de Cu, Cd, Ni y Zn, completando a 100 ml con la solución de Pb de 1 ml: 1 mgr. Se tomaron 75 ml de esa solución y se pasaron a un vaso donde se hizo la precipitación con 2 ml de SO_4H_2 concentrado y después de filtrar se llevó a un volumen de 100 ml. De esta solución se tomó una porción de 10 ml para evaporar a sequedad.

Solución 2

Concentración calculada: 6 mgr/lt.

Cu		Cd		Ni		Zn	
Id	Conc.	Id	Conc.	Id	Conc.	Id	Conc.
μa	mgr/lt	μa	mgr/lt	μa	mgr/lt	μa	mgr/lt
0,260	5,73	0,352	6,10	0,572	6,12	0,336	6,16
0,277	6,02	0,330	5,76	0,548	5,88	0,328	6,04
0,265	5,86	0,340	5,92	0,565	6,08	0,320	5,92
0,260	5,80	0,347	6,04	0,544	5,84	0,315	5,80
0,271	5,92	0,336	5,84	0,540	5,80	0,310	5,76
Promedio: 5,87		Promedio: 5,93		Promedio: 5,94		Promedio: 5,93	

Consideraciones derivadas de la observación de los resultados obtenidos:

Puede notarse que las determinaciones de un mismo ión para una misma concentración difieren entre sí. Cada determinación efectuada tiene un error por exceso ó por defecto. Sin embargo, si aumentamos el número de determinaciones y calculamos su promedio, vemos que el dato obtenido difiere muy poco del valor calculado.

Por lo tanto, las variaciones observadas no son debidas a efectos de adsorción ó a otros posibles efectos, sino que se de-

ben a errores propios de la forma directa en que se hicieron las determinaciones. En un plomo, que tiene una muy pequeña proporción de impurezas (no pasan de un centigramo por 100 grs de plomo), el error en el dato de la concentración % se hace mucho menor.

En consecuencia, puede afirmarse que cuando el volumen del precipitado es relativamente pequeño (correspondiendo a una concentración de Pb 100 veces mayor a la de los elementos estudiados), la adsorción producida no resulta revelable para la sensibilidad del método polarográfico.

A continuación se ha estudiado el efecto de la adsorción cuando la concentración de Pb es por lo menos 100000 veces mayor a la de los otros elementos.

Recuperaciones en el caso del plomo N°6.

Procedimiento:

Se disolvieron 66,0335 grs de plomo y se llevó a un volumen de 500 ml. (Sol. A).

Se midieron 100 ml de la solución A y se pasaron a un vaso de precipitados, agregándoles entonces 5 ml de una solución de concentración 20 mgr/lit en cada uno de los cuatro cationes (Cu, Cd, Ni y Zn); se precipitó luego con SO_4H_2 y se filtró, lavando con agua acidulada y pasando todo el líquido a un matraz de 250 ml. Se llevó a volumen (Sol.B) y se tomaron cada vez 50 ml para llevar a sequedad (recuperación 1), disolviendo el residuo en 10 ml de solución base.

Los volúmenes de HNO_3 y de SO_4H_2 empleados estuvieron en la proporción de 50 ml de solución ácida 1:3 por cada 10 grs de plomo en el caso del HNO_3 y de 5 ml de ácido concentrado por cada 10 grs de plomo en el caso del SO_4H_2 .

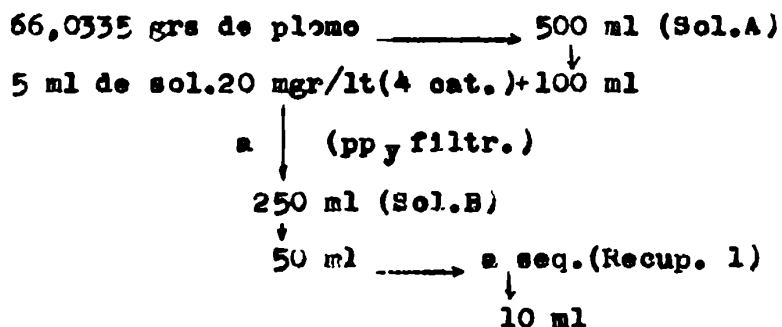
Se hizo además otra determinación agregando 10 ml de la sol

lucion de los cuatro cationes de concentración 20 mgr/lt a la disolución nítrica y prosiguiendo las operaciones en la misma forma que en el caso anterior.(Recuperación 2).

La concentración del plomo en la solución B es de 5,2827 gr por cada 100 ml, es decir aproximadamente la mitad de la concentración que tenían las disoluciones de plomo preparadas para la determinación de impurezas en los casos de los plomos 2, 3, 5 y 6, según hemos visto anteriormente.

Esta concentración menor de plomo hace más visibles los aumentos de las intensidades de las corrientes de difusión producidas por los agregados de cantidades conocidas de los cationes en estudio, ya que la concentración final de cada catión en el líquido a polarizar provendrá de su contenido en el plomo y de la cantidad agregada.

Las operaciones realizadas pueden resumirse en el esquema siguiente:



La solución final contiene por litro lo que queda en solución de 264,13 grs de plomo después de realizar las operaciones mencionadas, más la cantidad agregada de Cu, Cd, Ni y Zn.

Las cantidades de estos elementos provenientes del plomo, según las determinaciones que hemos efectuado utilizando las respectivas curvas de calibración, son (en mgr por litro de la solución final) :

Cu	Cd	Ni	Zn
1,98	2,90	menos de 0,46	3,96

Por otra parte, los agregados representan una concentración final para cada elemento de 2 mgr/lt.

Por lo tanto, las intensidades de corrientes de difusión observadas deben corresponder a la suma de esas dos concentraciones.

En el cuadro siguiente se exponen los resultados obtenidos.

Recuperación 1

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc.obs. mgr/lt	Conc.calo mgr/lt
Cu	20,5	0,006	0,123	3,26	
	32	0,004	0,128	3,36	3,98
	42,5	0,003	0,127	3,32	
Cd	32	0,008	0,256	4,56	
	30	0,008	0,248	4,44	4,90
	63,5	0,004	0,254	4,54	
Ni	22,5	0,010	0,225	2,42	
	28	0,008	0,224	2,41	2,46 (máx.)
	37	0,006	0,222	2,40	
Zn	36,5	0,008	0,292	5,46	
	47	0,006	0,282	5,30	5,96
	48	0,006	0,288	5,40	

Recuperación 2

Fue realizada de acuerdo al esquema siguiente:

66,0335 grs de plomo $\xrightarrow{\text{dis.}}$ 500 ml (Sol. A)
 ↓
 10 ml sol. 20 mgr/lt (4 cat.) + 100 ml
 ↓
 pp. y filtr.
 ↓
 250 ml (Sol. B)
 ↓
 50 ml $\xrightarrow{\text{a seq.}}$
 ↓
 10 ml (Recup. 2)

Concentración final en Cu, Cd, Ni y Zn resultante del agregado efectuado antes de la precipitación: 4 mgr/lt.

Datos obtenidos.

Recuperación 2.

	h.onda	Sensib.	Id	Conc.obs.	Conc.cal
	mm	mm/ μ a	μ a	mgr/lt	mgr/lt
Cu	12	0,015	0,180	4,32	
	12,5	0,015	0,187	4,44	5,98
	31	0,006	0,186	4,42	
Cd	16	0,015	0,240	4,32	
	17	0,015	0,255	4,54	
	32	0,008	0,256	4,56	4,90
	26	0,010	0,260	4,64	
	25	0,010	0,250	4,46	
Ni	36	0,010	0,360	3,88	
	43	0,008	0,344	3,70	
	44,5	0,008	0,356	3,82	4,46 (máx.)
	59	0,006	0,354	3,78	
	59,5	0,006	0,357	3,83	

	h. onda	Sensib.	II	Conc. obs.	Conc. cal.
	mm	mm/ μ a	μ a	mgr/lt	mgr/lt
	46	0,008	0,368	6,70	
Zn	46,5	0,008	0,372	6,76	7,96
	48,5	0,008	0,386	7,00	
	63	0,006	0,378	6,84	

Puede observarse que a pesar de los posibles errores de cada determinación todos los datos obtenidos coinciden en un apreciable error por defecto que se hace más sensible cuanto mayor es la cantidad agregada del elemento en cuestión.

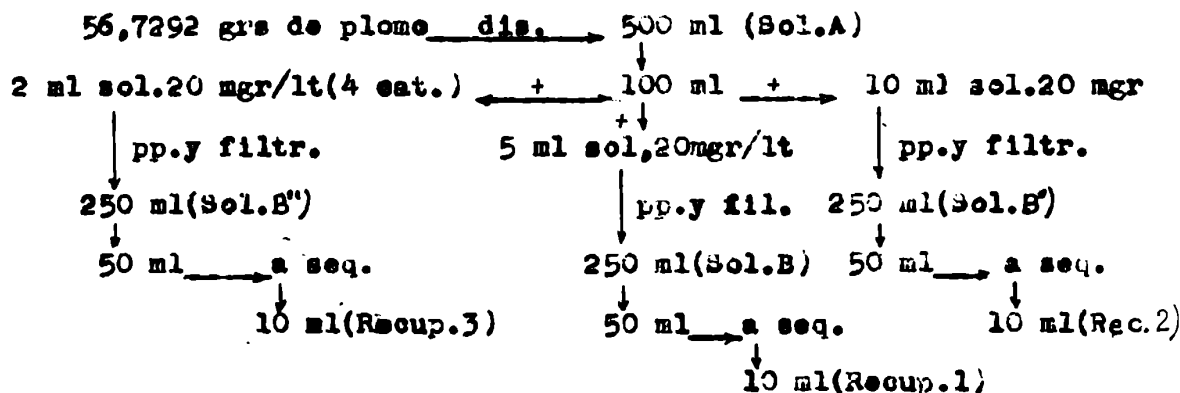
En cuanto a los $E_{1/2}$, varían muy poco al realizar esos agregados, pues hemos encontrado que oscilan levemente alrededor de los valores -0,72 para el Cd, -0,32 para el Cu, -0,99 para el Ni y -1,19 para el Zn.

Como en el plomo N° 6 el porcentaje de Cd no es demasiado grande, según las valoraciones efectuadas utilizando la curva de calibración construida con soluciones puras, interesa seguidamente conocer cómo se recupera ese elemento en el caso de un plomo que revele una supuesta gran proporción de cadmio. Con ese fin es que se han realizado las

Recuperaciones en el caso del plomo N° 2

Procedimiento: Se pesaron 56,7292 gra de plomo y se prosiguieron las operaciones en la misma forma que en el caso del plomo N° 6, de acuerdo al siguiente esquema:

(Ver página siguiente)



Los metales que quedan disueltos después de haber precipitado con SO_4H_2 , evaporado y diluido en solución base corresponden a una cantidad de muestra inicial de 226,91 grs por litro.

Las concentraciones finales en Cu, Cd, Ni y Zn provenientes de los agregados efectuados en cada caso son:

En recuperación 1 : 2 mgr/lt.

" " 2 : 4 "

" " 3 : 0,8 "

mientras que las concentraciones de esos elementos que provienen de sus respectivos contenidos en el plomo, de acuerdo a las valoraciones que se han realizado utilizando las curvas de calibración en soluciones puras, serán:

Cu(mgr/lt)	Cd(mgr/lt)	Ni(mgr/lt)	Zn(mgr/lt)
1,25	18,15	menos de 0,23	4,65

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Recuperación 1

	h.onda	Sensib.	IA	Conc.obs.	Conc.cal.
	mm	mm/ μ a	μ a	mgr/lt	mgr/lt
Cu	11	0,010	0,110	3,00	3,25

	h.onda	Sensib.	Id	Conc.obs.	Conc.cal.
	mm.	mm/ μ a	μ a	mgr/lt	mgr/lt
	18	0,006	0,108	2,93	
Cu	25	0,004	0,100	2,68	3,25
	37	0,003	0,111	2,00	
Ca	58	0,010	0,580,2	19,6	
(sobre 25 ml de B)	59	0,010	0,590,2	19,9	20,15
	73	0,008	0,584,2	19,7	
	9	0,015	0,135	1,44	
Ni	16	0,008	0,128	1,58	2,23(máx)
	17	0,008	0,136	1,48	
	35	0,004	0,140	1,52	
	42	0,008	0,336	6,20	
Zn	43	0,008	0,344	6,32	6,65
	55	0,006	0,330	6,10	
	56,5	0,006	0,339	6,24	

Recuperación 2

	h.onda	Sensib.	Id	Conc.obs.	Conc.cal.
	mm	mm/lt	μ a	mgr/lt	mgr/lt
	21	0,010	0,210	4,86	
Cu	35,5	0,006	0,213	4,88	5,25
	51,5	0,004	0,206	4,78	
Ca	42	0,010	0,420,3	21,60	
(sobre 16,5ml de B')	53	0,008	0,422,3	21,72	22,15
	52	0,008	0,416,3	21,43	

	h. onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc. obs. mgr/lt	Conc. cal mgr/lt
Cd	70	0,006	0,420x3	21,60	22,15
	30	0,010	0,300	3,20	
Ni	58	0,008	0,304	3,26	4,23(máx)
	49	0,006	0,294	3,16	
	44,5	0,010	0,445	7,92	
Zn	55	0,008	0,440	7,34	8,65
	73	0,006	0,438	7,80	

Recuperación 3

	h. onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc. obs. mgr /lt	Conc. cal. mgr/lt
	11,5	0,004	0,046	1,90	
Cu	15	0,003	0,045	1,88	2,05
	16	0,003	0,048	1,92	
	54,5	0,010	0,545x2	18,40	
Cd (sobre 25 ml de B'')	68	0,008	0,544x2	18,40	18,95
	67	0,008	0,536x2	18,24	
	54	0,010	0,540x2	18,36	
	9	0,010	0,090	0,98	
Ni	16	0,006	0,096	1,04	1,03 (máx)
	23	0,004	0,092	1,00	
	27	0,010	0,270	5,10	
Zn	33	0,008	0,264	5,00	5,45

Según los datos obtenidos resulta evidente también aquí que las cantidades agregadas de Cu, Cd, Ni y Zn no se recuperan.

La cantidad no recuperada es tanto mayor cuanto más grandes son las cantidades agregadas de esos elementos.

En el caso del Cd, las determinaciones efectuadas corroboran el supuesto gran porcentaje de este metal hallado polarográficamente en el plomo N° 2, en franca contradicción con el dato químico. No deja de notarse, sin embargo, que las concentraciones observadas son siempre más bajas que las calculadas.

En cuanto a los potenciales de media onda del cadmio, las cantidades agregadas de este elemento no consiguen desplazar el $E_{1/2}$ determinado ya para su supuesta onda, pues en todos los casos de recuperación hemos encontrado valores de ese potencial que oscilan entre -0,72 y -0,73 voltios.

CURVAS DE CALIBRACION CONSTRUIDAS EN BASE A RECUPERACIONES
SOBRE UN PLOMO REFINADO.

Consideraciones previas.

Las experiencias anteriores probaron que no se recuperan diversas cantidades de algunos metales agregadas a la disolución nítrica de un plomo, cuando se precipita el elemento Pb con SO_4H_2 y se determinan polarográficamente los cationes solubles.

La principal causa a que se debe atribuir esa pérdida es seguramente la adsorción. Sin embargo, en este caso no estaríamos en peores condiciones con respecto a ese fenómeno que en el método químico. Las diferencias entre ambos procedimientos sólo provenirían de su exactitud y sensibilidad propias.

En este trabajo se ha querido desarrollar un método que presente la ventaja con respecto al método químico de eliminar la incidencia del efecto de la adsorción sobre los datos finales. Para eso se han construido nuevas curvas de calibración en que se toman como variables las concentraciones de un determinado catión agregadas a la disolución nítrica de un plomo por una parte y por la otra los aumentos de intensidad de corriente de difusión para ese catión en la solución final, después de haber eliminado la casi totalidad del ión Pb.

Es natural que sería conveniente para la construcción de estas curvas utilizar un plomo que haya sido previamente analizado por un método exento de los inconvenientes de la adsorción. Sin embargo, en la imposibilidad de disponer de un plomo entales

condiciones en el momento de hacer estas experiencias, se utilizó para el caso un plomo Stella cuyo análisis químico acusaba gran pureza. A las intensidades de corriente de difusión observadas hubo que restar las intensidades de corriente producidas por las impurezas del plomo mismo, cuyos porcentajes suponíamos conocidos. Estos porcentajes no son exactos, pues ya hemos dicho que el análisis químico adolece de un error por defecto a causa de la adsorción; pero, si la pureza del plomo es muy elevada, los errores absolutos serán mínimos.

El plomo elegido para la realización de estas experiencias tenía los siguientes datos químicos (Análisis 49109-O.S.N.):

Cu	gr ¹⁰⁰	: 0,0002
Cd	"	: vestigios
Ni	"	"
Zn	"	"

Comprobación de la pureza de los reactivos.

Antes de comenzar a construir las curvas de calibración se comprobó la pureza polarográfica de los reactivos utilizados en el ataque del plomo. Esta pureza es esencialmente importante, no sólo referida a los metales en estudio sino también a cualquier otra substancia disuelta que pueda descargar en la zona de potenciales en que se trabaje. Por lo tanto, se trata de una pureza con respecto a elementos de determinados potenciales de media onda.

Para realizar estos ensayos se evaporaron a sequedad volúmenes de SO_4H_2 y HNO_3 proporcionales a la cantidad de plomo inducida en cada determinación (2,25 gra, según se verá posteriormente), siempre teniendo en cuenta la proporción de 50 ml de HNO_3 1:3,5 ml

de SO_4H_2 por cada 10 grs de plomo. El supuesto residuo fué disuelto en 10 ml de solución base y polarizado.

Una vez comprobado que no había alteración de la proporcionalidad entre voltaje e intensidad de corriente al polarizar la solución así preparada, pudo comenzarse a construir las curvas de calibración. Esto significaba que los reactivos en cuestión tenían la pureza suficiente para poder usarlos sin mayores precauciones.

Procedimiento empleado para la construcción de las curvas.

Se disolvieron 45 grs del plomo A 49109 en 225 ml de ácido nítrico (1:3) y la solución obtenida se llevó a un volumen de 500 ml. Se tomaron cada vez 50 ml de esta solución y después de precipitar en un matraz de 100 ml se llevó a enrase. Se evaporaron cada vez 50 ml del líquido sobrenadante, disolviendo el residuo en 10 ml de solución base.

Las soluciones preparadas de esta manera corresponden al plomo tal cual, sin ningún agregado.

En la misma forma se procedió con los plomos a los que se les hizo determinación de impurezas utilizando las curvas de calibración construidas según hemos explicado más arriba. La construcción de estas curvas tuvo como base el agregado de cantidades conocidas de los iones que interesa determinar a la solución nítrica de un plomo, en nuestro caso el A 49109. Dicho agregado es conveniente efectuarlo una vez colocados 50 ml de la solución nítrica en un matraz aforado de 100 ml. Luego se precipita y se procede en la misma forma que en el caso del plomo sin agregados.

Para la determinación de cada punto de la curva será necesario descontar la intensidad de corriente que corresponda al ión

de que se trate en el plometal cual, siempre teniendo en cuenta las operaciones efectuadas hasta obtener la solución final.

No debe dejar de notarse que en las curvas construídas de esta manera no tiene ningún objeto la separación del precipitado, pues al tomar porciones del líquido sobrenadante las distintas determinaciones se pueden relacionar por comparación, siempre que se mantengan invariables las condiciones en que se opera.

Cantidades límites a emplear para la construcción de las curvas.

Para fijar los límites convenientes de las curvas de calibración se ha seguido el criterio siguiente:

Se supuso que los plomos a determinar tienen como límite máximo 0,004% de cada uno de los elementos: Cu, Cd, Ni y Zn. En ese caso, los 4,5 grs de plomo que se precipitan para cada determinación contendrán 0,00018 grs, aproximadamente 0,2 mgrs, de cualquiera de los metales citados. Por lo tanto, esa fué la máxima cantidad que se agregó al matraz conteniendo los 50 ml de solución nítrica de plomo.

Denominamos con letras en orden alfabético los distintos puntos de la curva de calibración y para facilitar las operaciones calculamos el equivalente de las cantidades agregadas en mililitros de una solución de 20 mgrs por litro.

Se han determinado así los puntos siguientes:

	mgrs. agreg.	ml. sol. 20 mgr/lt.	Conc. final (mgr/lit)
A	0	0	
B	0,025	1,2	1,25
C	0,050	2,4	2,50
D	0,075	3,6	3,75

	mgms. agreg.	ml. sol. 20 mgr/lt	Conc. final (mgr/lt)
E	0,10	4,3	5,00
F	0,15	7,2	7,50
G	0,20	9,6	10,00

Los cálculos se han efectuado suponiendo que el volumen del precipitado formado en cada caso es despreciable y lo mismo se ha supuesto al realizar el análisis de un plomo. Aunque estas suposiciones estén lejos de la realidad, no influirán en los datos finales, ya que se procede por comparación, pero es indispensable operar siempre exactamente en las mismas condiciones.

Por otra parte, el número de miligramos agregados, que se indica en la segunda columna, es solamente una cantidad teórica; lo verdaderamente real está dado por el número de mililitros de la columna siguiente.

Curva de calibración del Cu en base a recuperaciones sobre la disolución de un plomo extremadamente refinado.

	h.onda	Sensib.	Id	
	nm	nm/ μ a	μ a	
	7	0,004	0,028	
	8	0,004	0,032	
A	7	0,004	0,028	
	5	0,006	0,030	
				Restante A(0,030)
	3	0,020	0,060	0,030
B	3,5	0,020	0,070	0,040
	7	0,010	0,070	0,040

	h. onda mm	Sensib. mm/μa	Id μa	Restando A(0,030) μa
B	12	0,006	0,072	0,042
	16,5	0,004	0,066	0,036
C	10	0,010	0,100	0,070
	33,5	0,003	0,100	0,070
	17	0,006	0,102	0,072
	26	0,004	0,104	0,074
D	4,5	0,030	0,135	0,105
	13,5	0,010	0,135	0,105
	17	0,008	0,136	0,106
	34	0,004	0,136	0,106
E	6	0,030	0,180	0,150
	17	0,010	0,170	0,140
	21	0,008	0,168	0,138
	43	0,004	0,172	0,142
F	11,5	0,020	0,230	0,200
	23,5	0,010	0,235	0,205
	31	0,008	0,248	0,218
	60	0,004	0,240	0,210
G	10,5	0,030	0,315	0,285
	30,5	0,010	0,305	0,275
	50	0,006	0,300	0,270
	74	0,004	0,296	0,266

Curva de calibración del Ni en base a recuperaciones sobre la disolución de un plomo extremadamente refinado.

	h, onda	Sensib.	I _d	
	mm	mV/ μ A	μ a.	
A	5	0,004	0,020	
	6	0,003	0,018	
	7	0,003	0,021	
				Restando A(0,020)
				μ a
B	6,5	0,008	0,052	0,032
	8,5	0,006	0,051	0,031
	12	0,004	0,048	0,028
	15,5	0,003	0,046	0,026
C	6	0,020	0,120	0,100
	12,5	0,010	0,125	0,105
	20,5	0,006	0,123	0,103
	29	0,004	0,116	0,096
D	9	0,020	0,180	0,160
	19	0,010	0,190	0,170
	31	0,006	0,186	0,166
	43	0,004	0,192	0,172
E	27	0,010	0,270	0,250
	26,5	0,010	0,265	0,245
	33	0,008	0,264	0,244
	44,5	0,006	0,267	0,247

	h. onda	Sensib.	Id	Restando A(0,020)
	mm	mm/ μ a	μ a	μ a
F	20	0,020	0,400	0,380
	41	0,010	0,410	0,390
	51	0,008	0,408	0,388
	68,5	0,006	0,411	0,391
G	19	0,030	0,570	0,550
	28	0,020	0,560	0,540
	58	0,010	0,580	0,560
	71	0,008	0,568	0,548

Curva de calibración del Zn en base a recuperaciones sobre la disolución de un plomo extremadamente refinado.

	h. onda	Sensib.	Id	
	mm	mm/ μ a	μ a	Restando A(0,060)
				μ a
A	6	0,010	0,060	
	16	0,004	0,064	
	21	0,003	0,063	
	20	0,003	0,060	
B	11	0,008	0,088	0,088
	15	0,006	0,090	0,030
	21	0,004	0,084	0,024
	28	0,003	0,084	0,024

	h. onda mm	Sensib. mm/μa	Id μa	Restando A(0,060) μa
C	7,5	0,020	0,150	0,090
	13	0,008	0,144	0,034
	14	0,010	0,140	0,080
	37	0,004	0,148	0,088
D	7	0,030	0,210	0,150
	20,5	0,010	0,205	0,145
	26	0,008	0,208	0,148
	34	0,006	0,204	0,144
E	9	0,030	0,270	0,210
	27	0,010	0,270	0,210
	34	0,008	0,272	0,212
	44	0,006	0,264	0,204
F	19,5	0,020	0,390	0,330
	33	0,010	0,380	0,320
	43	0,008	0,384	0,324
	64,5	0,006	0,387	0,327
G	17	0,030	0,510	0,450
	52	0,010	0,520	0,460
	64,5	0,008	0,516	0,456
	86	0,006	0,516	0,456

En cuanto al caso del cadmio, además de obtenerse corrientes de difusión muy elevadas, tanto en el plomo mismo como cuando se efectúan los agregados, resulta que los datos obtenidos no si-

guen el curso regular de una curva de calibración. En efecto, los valores obtenidos para un mismo punto, resultantes de distintas precipitaciones, aousan gran diferencia entre sí, mientras aparecen semejantes las determinaciones efectuadas sobre el líquido proveniente de una misma precipitación.

A título de ilustración, se consignan los valores obtenidos.

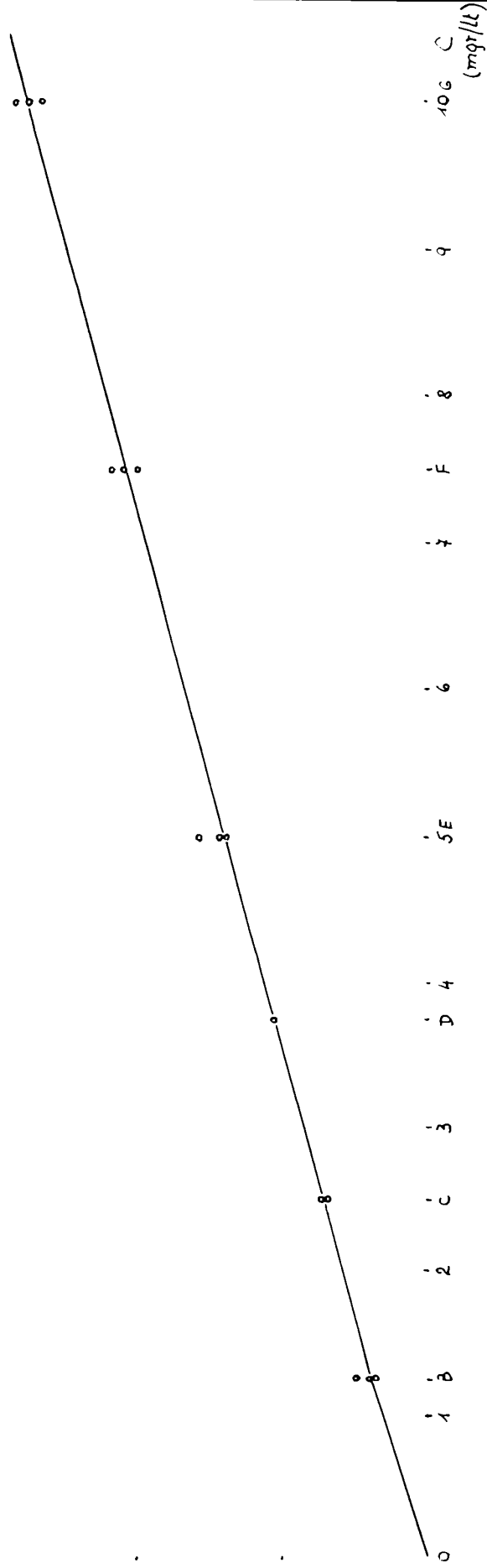
<u>Cd</u>	h. onda	Sensib.	Id	
	mm	mm/μa	μa	
A	19	0,015	0,270	pp. 1
	32	0,008	0,255	" "
	27	0,010	0,270	" "
	18	0,010	0,180	pp 2
	30,5	0,006	0,183	" "
	47	0,004	0,188	" "
B	29	0,020	0,500	pp 1
	54	0,010	0,540	" "
	57	0,008	0,456	" "
	58	0,008	0,464	" "
	54	0,020	1,080	pp 2
C	72	0,020	1,440	pp 1
	141	0,010	1,410	" "
	34,5	0,020	0,690	pp 2
	89	0,008	0,712	" "
D	46,5	0,030	1,395	pp 1
	54,5	0,020	1,090	pp 2

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	
D	111	0,010	1,110	pp 2
	39	0,030	1,176	pp 1
E	39,5	0,015	0,592	pp 2
	72	0,008	0,576	" "
	69	0,020	1,380	pp 1
F	24,5	0,030	0,735	pp 2
	72	0,010	0,720	" "
	44	0,030	1,320	pp 1
	65,5	0,020	1,310	" "
G	112,5	0,010	1,125	pp 2
	56	0,020	1,120	" "

En consecuencia, la construcción de escalas de calibración en la forma que la hemos realizado, permite obtener curvas utilizables para hacer valoraciones por comparación en los casos del Cu, Ni y Zn, pero no en el caso del Cd, pues no se cumple la proporcionalidad entre la concentración y la intensidad de corriente de difusión.

*Curva de calibración del Cu,
determinada con solución nitrata de plomo.*

*y en la solución base: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N,
 HONH_4 0.5N, gelatina 0.005%.*

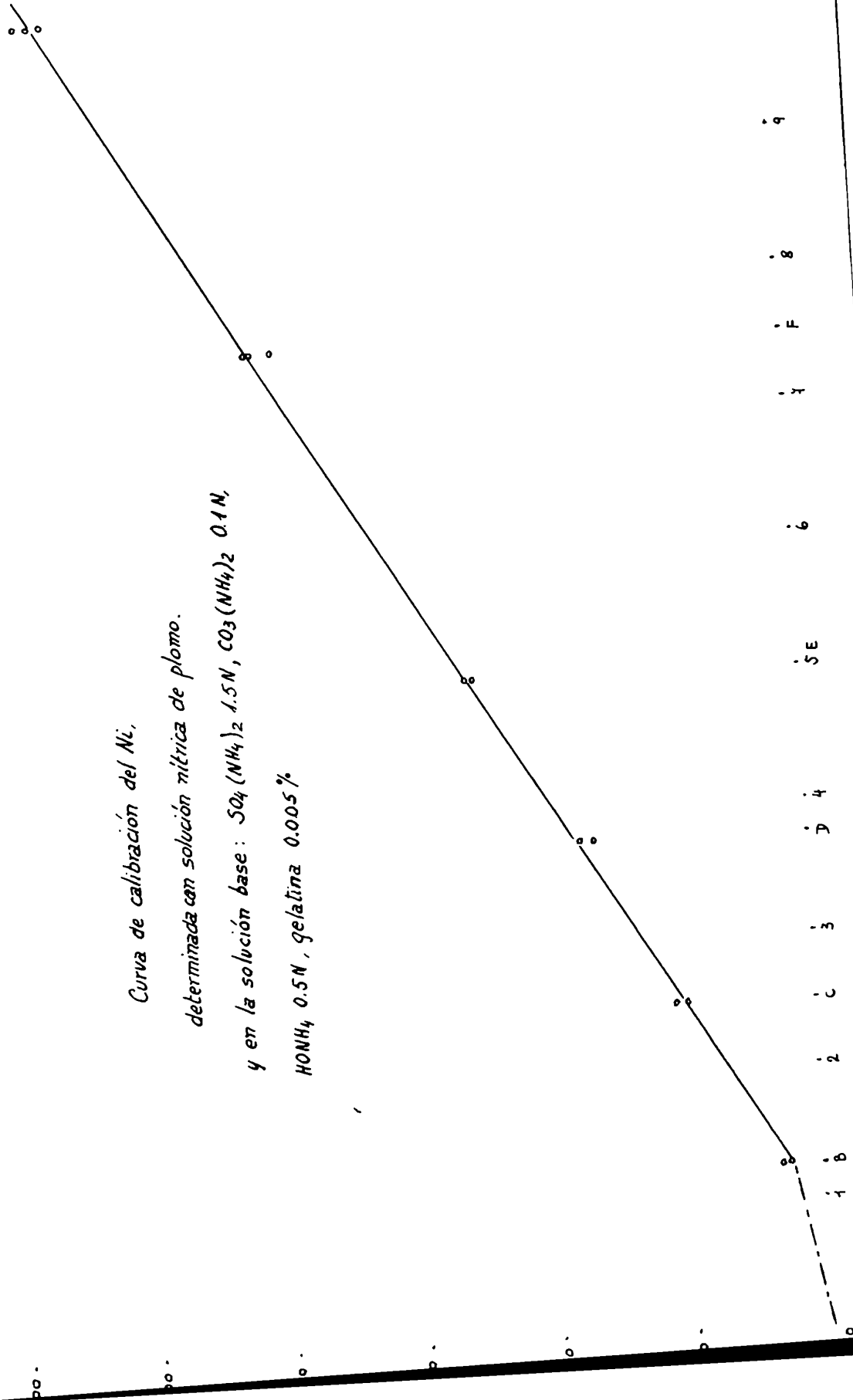


Curva de calibración del Ni.

determinada con solución nítrica de plomo.

y en la solución base: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N,

HONH_4 0.5N, gelatina 0.005%

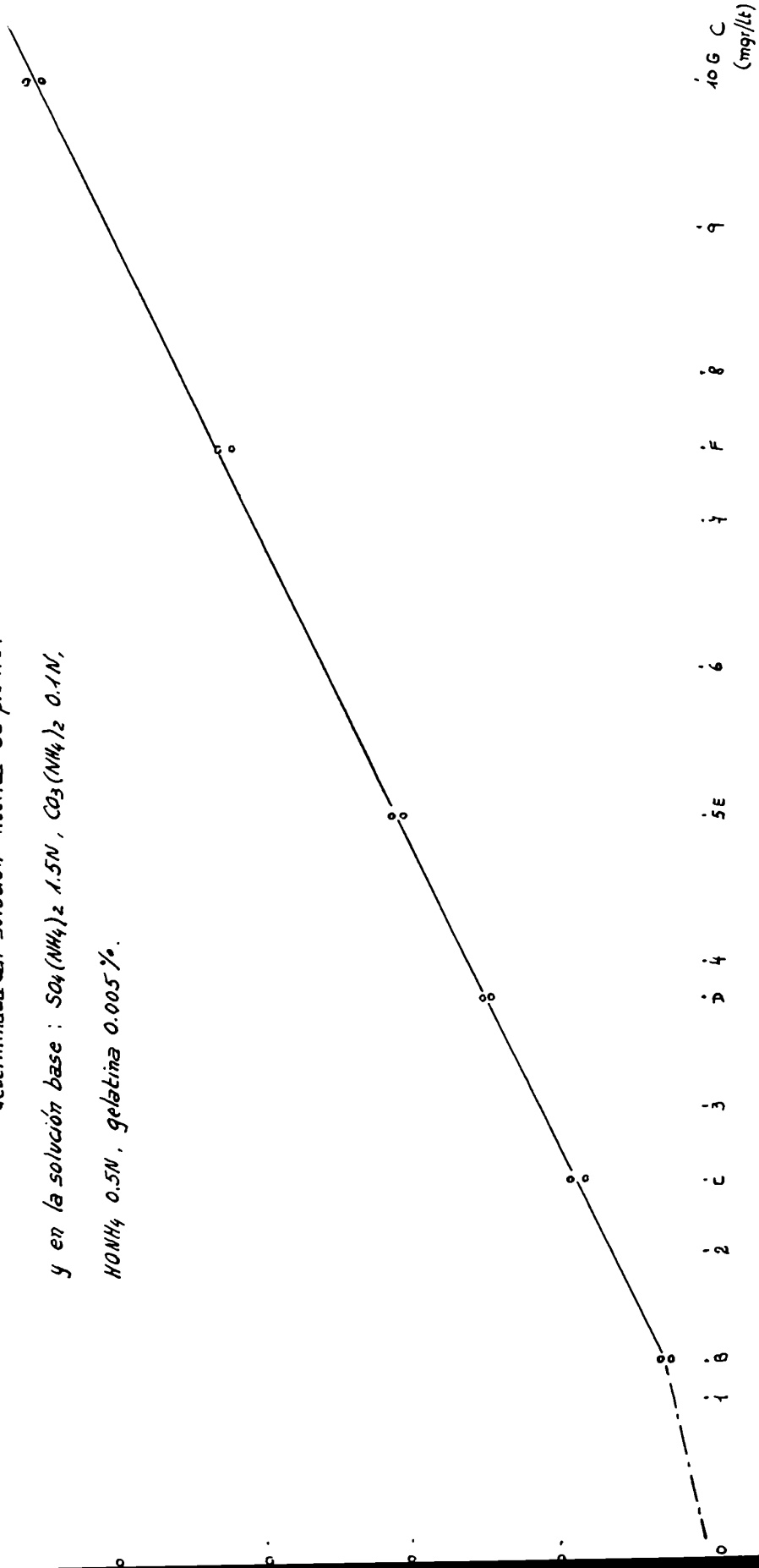


Curva de calibración del Zn.

determinada en solución nítrica de plomo.

y en la solución base : $SO_4(NH_4)_2$ 1.5N , $CO_3(NH_4)_2$ 0.1N ,

$HONH_4$ 0.5N , gelatina 0.005%.



ANALISIS DE PLOMOS UTILIZANDO LAS CURVAS DE CALIBRACION
CONSTRUIDAS EN BASE A RECUPERACIONES.

Como ya ha sido expuesto, las determinaciones comparativas sólo tendrán significado real en los casos del Cu, Ni y Zn. Las anomalías observadas en el caso del Cd serán estudiadas detalladamente más adelante.

Algunos de los plomos analizados fueron los mismos que se valoraron anteriormente en base a las curvas de calibración construidas con soluciones puras.

Procedimiento: Para obrar en las mismas condiciones en que se determinaron los puntos de la curva de calibración se disuelven 4,5 grs de plomo, se precipita y se lleva a un volumen de 100 ml. Se evaporan luego 50 ml del líquido sobrenadante. El residuo se disuelve en 10 ml de solución base y se polariza.

Plomo N° 1

	h. onda	Sensib.	Id	Conc. %	Dato químico
	mm	mm/ μ a	μ a	gr/gr	(Conc. %)
Cu	2,5	0,004	0,010	0,00016	vestigios
	3,5	0,003	0,010	0,00016	

Tomando 75 ml del líquido sobrenadante, evaporando y disolviendo en la misma forma que en el caso anterior los resultados son los siguientes:

	h.onda	Sensib.	Id	Conc.%
	mm	mm/ μ a	μ a	gr%gr
Cu	5	0,003	0,015	0,00015

Nota: Aunque al obtener alturas de onda tan pequeñas ellas resultan muchas veces prácticamente no medibles y el error puede ser bastante grande, sin embargo dan una idea de la magnitud de la concentración del metal considerado.

Además, al hacer estas experiencias, nos interesa sobre todo contrastar los valores que se obtienen para la supuesta onda del cadmio con las ondas de los otros metales.

Por lo pronto, hemos visto que para el Cu, el Ni y el Zn se pueden obtener curvas de calibración perfectamente regulares y se verá que los valores obtenidos, prescindiendo del error más ó menos grande de que puedan adolecer, guardan cierta relación con los datos obtenidos en los análisis químicos.

Más adelante se tratará de poner a punto las condiciones de operación de modo que resulten favorables para la muy pequeña proporción de impurezas que revelan poseer los plomos analizados.

	h.onda	Sensib.	Id	Conc.%	Dato químico
	mm	mm/ μ a	μ a	gr%gr	(Conc.%)
supuesto	35	0,010	0,350		
cd	60	0,006	0,360	0,004	vestigios
	46	0,008	0,368		
ni	No resulta visible su onda.				No contiene.
Zn	4	0,004	0,016	0,00018	Vestigios.
	5	0,003	0,015	0,00017	

1910

113

113

0 0

113

0

0

0

113

113

113

1

< 0

113

0 <

0

0

0

0

0

0

0

0

1910

113

113

113

113

113

113

0

0

0

0

0

113

0

113

0

0

113

113

0

113

< 0

113

0 <

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc.% gr%gr	Dato químico (Conc.%)
	37,5	0,010	0,375	0,0038	
Zn	47	0,008	0,376	0,0038	0,005
	62	0,006	0,372	0,0037	

Plomo N° 4

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc.% gr%gr	Dato químico (Conc.%)
Cu	4	0,006	0,0024	0,00035	0,0003
	8	0,003	0,0024	0,00035	
Cd	34	0,010	0,340	0,004	vestigios
	56	0,006	0,336		
Ni	Su onda no resulta visible.			-	vestigios
Zn	38	0,010	0,380	0,0039	0,004
	47	0,008	0,376	0,0039	

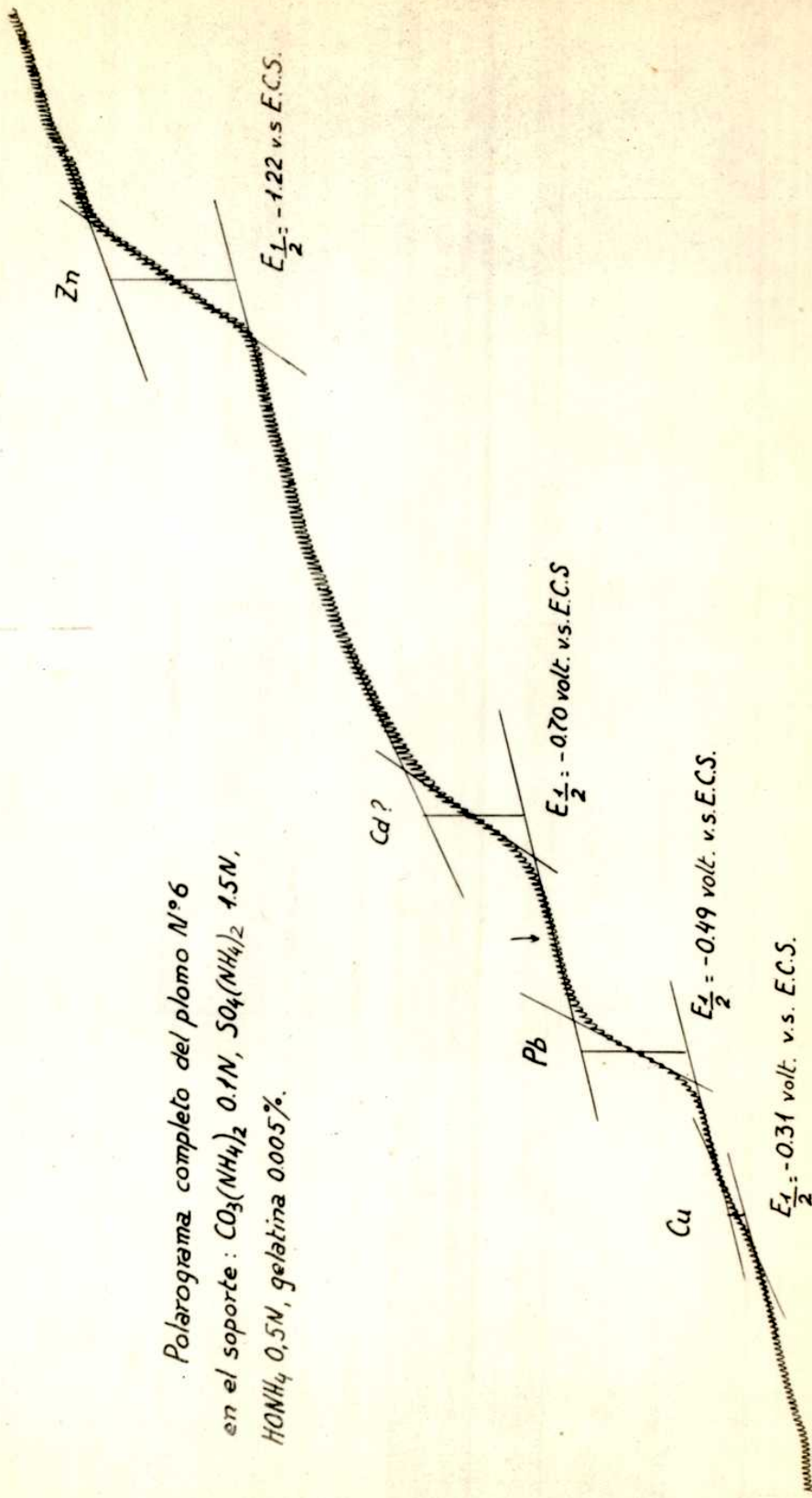
Plomo N° 6

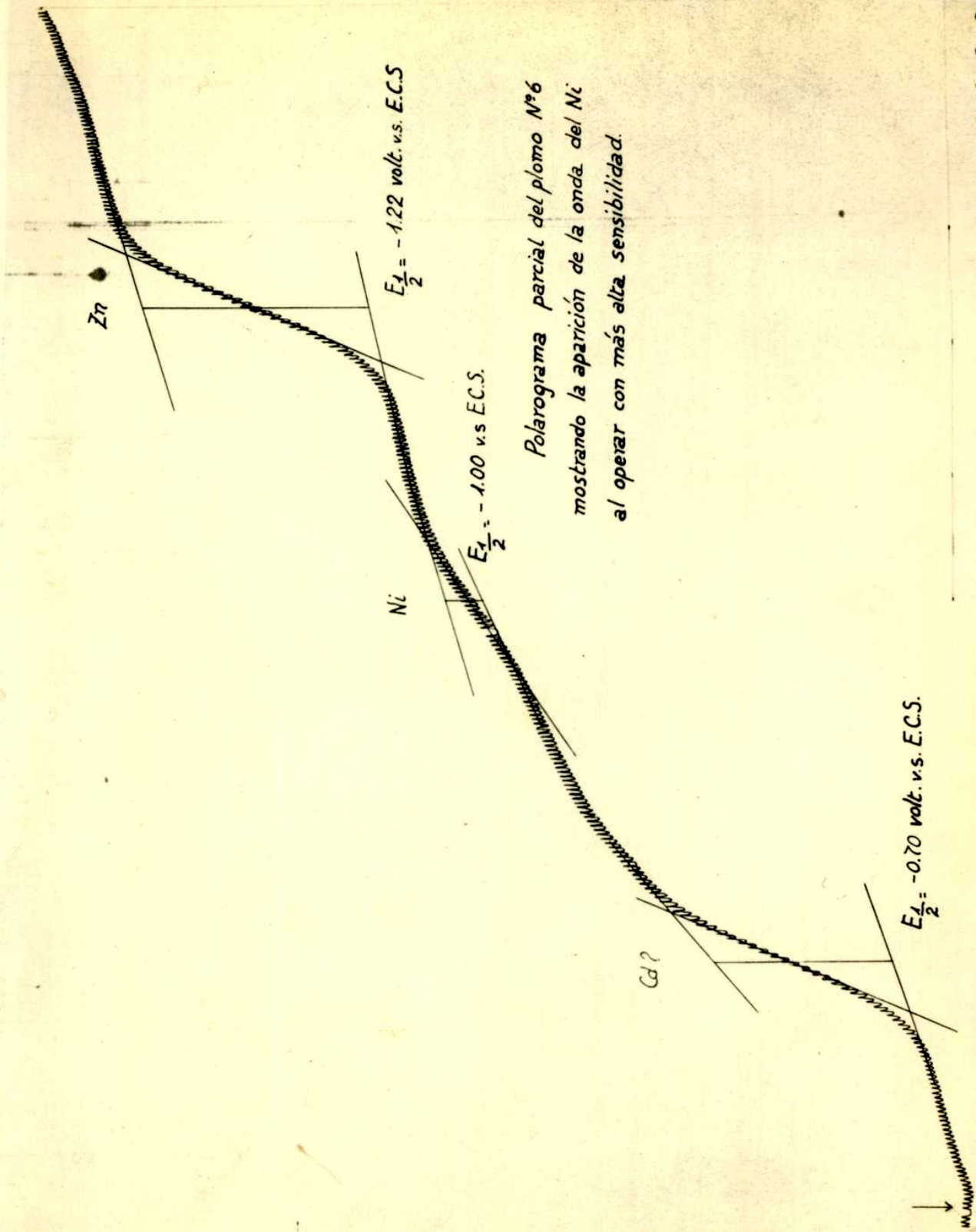
	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc.% gr%gr	Dato químico (Conc.%)
Cu	6	0,008	0,048	0,00075	0,0006
	12	0,004	0,048	0,00075	
Cd	28	0,010	0,280	0,003	0,0002
	45	0,006	0,270		

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	Conc. % gr%gr	Dato químico (Conc. %)
Ni	No medible.	0,003	-	20,0001	vestigios
Zn	8	0,010	0,080	0,0011	
	15	0,006	0,090	0,0012	0,001

En resumen, se puede decir que el método polarográfico, tal como ha sido practicado, y utilizando la solución base propuesta por M. Zetta, puede sin duda aplicarse satisfactoriamente en los casos del Cu, Ni y Zn, pero revela no ser adaptable al caso del Cd. Puesto que el potencial de media onda de este elemento está situado intermediariamente a los potenciales del Cu, Ni y Zn y en tal circunstancia sería provechosa y muy probablemente posible su determinación conjunta, las experiencias realizadas en adelante se encaminaron al logro de ese fin, tratando de hallar las condiciones en que sea practicable la valoración conjunta del Cd y de los otros tres metales que nos interesan.

Polarograma completo del plomo N°6
en el soporte: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5N,
 HONH_4 0.5N, gelatina 0.005%.





Zn

$E_{\frac{1}{2}} = -1.22 \text{ volt. v.s. E.C.S.}$

Ni

$E_{\frac{1}{2}} = -1.00 \text{ v.s. E.C.S.}$

Cd?

$E_{\frac{1}{2}} = -0.70 \text{ volt. v.s. E.C.S.}$

*Polarograma parcial del plomo N°6
mostrando la aparición de la onda del Ni
al operar con más alta sensibilidad.*



ESTUDIO DEL CASO DEL CADMIO.

Para poner en claro la causa de las anomalías que ocurren en el caso del cadmio se hace necesario realizar experiencias más minuciosas con este elemento.

Con ese fin se ha comenzado por hacer recuperaciones en las condiciones más sencillas, es decir, con soluciones puras, pero siempre en presencia de Cu, Ni y Zn.

Recuperaciones en soluciones puras.

Procedimiento: Se prepararon dos soluciones, una conteniendo sólo cadmio en la concentración de 40 mgr/lit y otra conteniendo Cu, Ni y Zn, cada uno de ellos también en la concentración de 40 mgr/lit.

Con estas dos soluciones se prepararon a su vez las que llamaremos A₁, B₁ y C₁, con distinta concentración de Cd.

Los volúmenes utilizados y concentraciones finales fueron las siguientes:

	Volúmenes empleados.	Vol.final.	Conc.final en Cd.
Sol.A ₁	Vol.sol.Cd	:1,5 ml	
	Vol.sol.Cu, Ni, Zn	:2,5 ml	
	Vol.H ₂ O	:1 ml	10 ml
	Vol.sol.base al doble	:5 ml	6 mgr/lit
Sol.B ₁	Vol.sol.Cd	:0,5 ml	
	Vol.sol.Cu, Ni, Zn	:2,5 ml	10 ml
			2 mgr/lit

	Volúmenes empleados.	Vol.final.	Conc.final en Cd
Sol.B ₁	Vol.H ₂ O :2 ml		
	Vol.sol.base al doble:5 ml	10 ml	2 mgr/lt.
Sol.C ₁	Vol.sol.Cd. :2,5 ml		
	Vol.sol.Cu,Ni,Zn. :2,5 ml		
	Vol.H ₂ O. :0 ml	10 ml	10 mgr/lt.
	Vol.sol.base al doble:5 ml		

En todos los casos la concentración final en Cu, Ni y Zn será de 10 mgr/lt.

Las intensidades de corriente obtenidas con estas soluciones se confrontaron con las correspondientes a sus respectivas concentraciones según las curvas de calibración en soluciones puras.

Los resultados obtenidos se exponen a continuación:

Solución A₁

	Cd	Ni	Cu	Zn
Id	0,340	1,060	0,496	0,570
observada	0,344	1,055	0,488	0,575
(μa)	0,342	1,050	0,492	0,576
Id calculada	0,344	Fuera de la curva.	0,494	0,574

Se observa que la recuperación del Cd es total. Las pequeñas diferencias se pueden considerar como derivadas de los errores propios de la construcción geométrica.

Como apreciación secundaria se puede observar que los otros elementos están también en correspondencia con la curva de calibración.

	Sol. B ₁	Sol. C ₁
	0,105	0,600
Id observada	0,108	0,598
(μ a)	0,100	0,596
Cadmio.		
Id calculada	0,098	0,592

En estas dos últimas soluciones los puntos determinados experimentalmente están ligeramente por encima de la curva, pero teniendo en cuenta de que se trata de puntos extremos estas diferencias no revisten gran importancia.

Recuperaciones después de tratamiento nítrico-sulfúrico.

Se prosiguieron los ensayos de recuperación sometiendo el elemento en estudio a tratamiento nítrico-sulfúrico, es decir, en la misma forma como es tratado el plomo, pero trabajando con soluciones puras.

La experiencia fué realizada con la misma solución C₁ empleada anteriormente vertiendo en una cápsula de porcelana 2,5 ml de solución de Cd de 40 mgr/lit y 2,5 ml de solución de Cu, Ni y Zn, también de 40 mgr/lit.

Se agregaron cantidades de SO₄H₂ y HNO₃ iguales a las necesarias para disolver y precipitar 2,25 grs de plomo (que corresponden a los 50 ml de líquido sobrenadante empleados para cada determinación), teniendo en cuenta las proporciones que se han es-

tablecido desde un principio (2,8 ml de HNO₃ y 1,25 ml de SO₄H₂). Se llevó a sequedad y se disolvió en 10 ml de solución base, quedando así lista la solución para ser polarizada.

Las intensidades de corriente de difusión obtenidas y las correspondientes a la concentración de 10 mgr/lt, según las curvas de calibración de soluciones puras, fueron las siguientes:

	Cd	Cu	Ni	Zn
Id observada	0,600	0,488	1,055	0,580
(μ a)	0,604	0,490	1,062	0,576
Sol. G ₁				
(10 mgr/lt) Id calculada	0,592	0,494	-	0,574

Teniendo en cuenta estos resultados puede asegurarse que el tratamiento nítrico-sulfúrico no produce variación apreciable de las intensidades de las corrientes de difusión que corresponden al Cd, Cu, Ni y Zn para una concentración de 10 mgr/lt cuando no han sido sometidos a ningún tratamiento.

Es evidente, entonces, que habrá que buscar en efectos derivados de la precipitación del Pb ó en interferencias producidas por otro ú otros metales (aparte de los que se están estudiando) y que también estén contenidos en el plomo como impurezas, las causas de la no proporcionalidad observada en el caso de la curva del Cd entre la concentración y la intensidad de corriente de difusión.

Por lo tanto, se comenzó por estudiar la primera de dichas posibles causas, es decir, el

Efecto de las condiciones de precipitación.

Para estudiar este efecto se construyó una curva de calibración para el Cd variando su concentración en una solución nitrada de plomo.

El plomo que se utilizó para estas experiencias había demostrado presentar una onda relativamente pequeña en el potencial que corresponde al cadmio. (plomo nº 5).

Todas las operaciones de ataque, precipitación, filtrado, etc, fueron rigurosamente standardizadas de modo de poder descartar alguna posible variación en las condiciones de trabajo como causa de cualquier irregularidad que se presentara en la curva.

En realidad se construyeron dos curvas paralelas para una se tomaron directamente porciones del líquido sobrenadante al precipitado de SO_4Pb (siempre es indispensable precipitar) y para la otra se tomaron porciones filtradas de ese mismo líquido. Se descartaría también así cualquier efecto proveniente de esta distinta manera de operar.

Técnica empleada.

Se pesaron 45 grs de virutas de plomo, previamente desengrasadas con éter y dejadas secar al aire, y se disolvieron en un vaso de precipitados de 500 ml con 225 ml de HNO_3 diluido 1 : 3 con agua bidestilada.

La solución obtenida, una vez enfriada hasta aproximadamente la temperatura ambiente, se pasó a un matraz aforado de 500 ml y se llevó a enrase, siempre con agua bidestilada (Sol. 1).

Los puntos de la curva fueron denominados A_2 , B_2 , C_2 , D_2 , etc, tal como se hizo anteriormente.

Para determinar el punto A_2 se tomaron con una pipeta 50 ml de la solución 1 y se pasaron a un matraz aforado de 100 ml. Se precipitó con 2,5 ml de SO_4H_2 concentrado, agregándolo gota a gota y manteniendo el matraz sumergido hasta el cuello en un vaso con agua a la temperatura ambiente para neutralizar el calor producido por la reacción. Después de agitar un poco el matraz haciéndolo girar, se le agregó agua bidestilada hasta cerca del enrase y se dejó sedimentar el precipitado durante media hora. Transcurrido este tiempo, el líquido ha tomado la temperatura ambiente y se lo puede enrasar exactamente. Por último, para homogeneizar el líquido sobrenadante, se lo agitó nuevamente y se lo dejó reposar 10 minutos. En este punto, con el precipitado bien cristalizado, la sedimentación se efectúa rápidamente.

Se tomaron luego con una pipeta 50 ml del líquido sobrenadante, tratando de no agitar el precipitado, y se pasaron a una cápsula de porcelana, evaporando primero a bañomaria y luego en baño de arena. El residuo se disolvió como de costumbre en 10 ml de solución base.

Los puntos correspondientes de la curva paralela se obtuvieron en cada caso filtrando lo que resta del contenido del matraz una vez pipeteados los 50 ml del líquido sobrenadante para la curva anterior. Se evaporaron 25 ml del líquido filtrado y el residuo se disolvió también en 10 ml de solución base. El valor obtenido de intensidad de corriente de difusión se multiplicó por 2 para tener datos comparables con los de la otra curva.

Curva de calibración cel cadmio.

	h. onda	Sensib.	Id	Observaciones.
	mm	mm/ μ a	μ a	
A ₈₅₀	23	0,015	0,345	Aparece una única onda
	55	0,010	0,550	" " " "
	22	0,008	0,176	" " " "
C ₈₅₀	23,5	0,016	0,352	" " " "
	12,5	0,010	0,125	Hay punto de inflexión
	17	0,008	0,136	" " " "
	21	0,006	0,126	" " " "
E ₈₅₀	14	0,015	0,210	" " " "
	24	0,010	0,240	" " " "
	26	0,010	0,260	" " " "
	15,5	0,020	0,310	Aparece una única onda

Curva paralela.

	h. onda	Sensib.	Id	Observaciones.
	mm	mm/ μ a	μ a	
A _{r25}	21,5	0,010	0,215 x 2 = 0,430	Punto inflexión
	33	0,006	0,198 x 2 = 0,396	" "
	24,5	0,008	0,196 x 2 = 0,392	" "
C _{r25}	26,5	0,010	0,265 x 2 = 0,530	Una única onda
	28	0,008	0,224 x 2 = 0,448	Punto inflexión
	28,5	0,008	0,228 x 2 = 0,456	" "
	60,5	0,004	0,242 x 2 = 0,484	" "

Consideraciones derivadas de la observación de los resultados obtenidos.

Un ligero examen de los resultados expuestos en la página anterior lleva a la conclusión de que en las condiciones en que hemos operado no es posible construir una curva de calibración para el cadmio, dentro de las exigencias de invariabilidad de cada punto y proporcionalidad entre variables que esa curva debe cumplir.

Así, vemos que para la primera curva las determinaciones de un mismo punto pueden aparecer con valores diferentes, aún para el punto A_9 . Lo mismo sucede con el punto C_{f25} de la curva paralela. Además, ninguno de estos dos últimos puntos proporciona datos que sean aproximadamente equivalentes a los de la otra curva.

Por otra parte, una observación cuidadosa de los polarogramas obtenidos permitió notar en ellos ciertas características. Es así que muchas veces pudo distinguirse un punto de inflexión en la porción ascendente de la supuesta onda del cadmio que hizo pensar en la posibilidad de la descarga de otro elemento a un potencial muy próximo al de aquél. Esa descarga, que no se produce en las soluciones puras conteniendo Cu, Cd, Ni y Zn, sería debida a algún otro metal ó metaloide, fuera de los nombrados, que estuviera presente en los plomos.

En algunos polarogramas correspondientes a los puntos C_{250} y E_{250} se ha observado bastante nítidamente una doble onda; en otros, que resultan ser los de baja sensibilidad, el punto de inflexión no se hace visible y la altura de onda determinada equivaldrá probablemente a la suma de dos ondas. De aquí provendrían las irregularidades que aparecen en los resultados.

Las mismas consideraciones pueden hacerse para el punto
C₁₂₅.

En cuanto al punto A₅₀, no aparecen puntos de inflexión; sin embargo, los resultados obtenidos son muy dispares. En este caso no aparece ningún indicio de la posible causa de esa anormalidad.

En cambio, las intensidades de corriente de difusión para Cu y Zn se mantuvieron constantes en las distintas determinaciones de un mismo punto, aún para las dos diferentes técnicas que se han empleado, siempre teniendo en cuenta el posible margen de error.

En el caso del Ni no es posible formular apreciaciones ya que su onda resultó prácticamente no medible en los polarogramas obtenidos.

El problema queda entonces concretado a determinar qué elemento, entre los que pueden estar contenidos en la solución a analizar, interfiere con la onda del cadmio.

Las impurezas más comunes en un plomo refinado (además de Cu, Cd, Ni y Zn) son el As, Sb, Bi, Sn y Fe y se pueden considerar posibles productores de interferencias. Otros metales se encuentran en cantidades tan ínfimas que no producirían ningún efecto apreciable.

Las experiencias realizadas a continuación se han encaminado entonces a estudiar la posible interferencia polarográfica de los elementos citados sobre los metales que nos interesa determinar.

1991-1992

ESTUDIO DE INTERFERENCIAS.

Teniendo en cuenta que el As y el Bi suelen encontrarse en cantidad apreciable en algunos plomos, se comenzó por estudiar el efecto que producía un agregado de esos elementos a una solución pura de Cu, Cd, Ni y Zn.

Las experiencias realizadas se detallan a continuación.

1º -Efecto de la presencia del Bi y del As.

Se prepararon primeramente tres soluciones: una contenía Cu, Cd, Ni y Zn, otra solamente Bi y la tercera As, estando cada uno de estos elementos en la concentración de 40 mgr/lit.

Luego se colocaron sucesivamente en la célula polarográfica 1 ml de cada una de las tres soluciones, 2 ml de agua bidestilada y 5 ml de solución base al doble. La solución obtenida resulta con una concentración de 4 mgr/lit en cualquiera de los elementos componentes.

Se hizo pasar nitrógeno durante 15 minutos antes de polarizar con lo cual, además de eliminar el oxígeno disuelto, se homogeniza la solución.

Los polarogramas registrados por el aparato mostraron que no era suficientemente nítida la diferenciación de las corrientes de difusión en los casos del Cd y del Ni, pues la intensidad de corriente seguía aumentando continuamente con el potencial aplicado, aunque menos rápidamente.

2°-Efecto de la presencia del Bi y del As después de tratamiento nítrico-sulfúrico.

Se repitió la experiencia anterior colocando en una cápsula de porcelana 1 ml de cada una de las tres soluciones que hemos mencionado más arriba y agregando luego unos pocos mililitros de HNO_3 y SO_4H_2 concentrados. Se llevó a sequedad y el residuo se disolvió en 10 ml de solución base.

Los polarogramas obtenidos presentaron las mismas características que los de la experiencia 1°.

3° Efecto de la presencia del Bi.

Después de las observaciones anteriores, resultaba necesario decidir cuál de los dos elementos, As ó Bi, era el causante de las anomalías notadas en las experiencias 1° y 2°, por lo cual se hizo un ensayo con agregado de Bi solamente.

A ese efecto se colocaron en la célula polarográfica 1 ml de la solución de Cu, Cd, Ni y Zn (c 40 mgr/lt), 1 ml de solución de Bi (c 40 mgr/lt), 3 ml de agua bidestilada y 5 ml de solución base al doble. En este caso se obtuvo también una solución de concentración 4 mgr/lt en cada uno de los elementos disueltos.

Contrariamente a lo observado en las experiencias anteriores, los polarogramas obtenidos no presentaban diferencias apreciables con los que se obtenían polarizando soluciones de Cu, Cd, Ni y Zn.

Por lo tanto, puesto que estos cuatro metales no son interferidos por la presencia del Bi, deberán atribuirse lógicamente al As las anomalías notadas en las experiencias 1° y 2°.

4°. Comprobación de la descarga electrolítica del As.

Esta experiencia se realizó después de haber sometido el As a tratamiento nítrico-sulfúrico (llevando a sequedad, etc) y de modo que su concentración final en el soporte fuera de 4 mgr por litro.

Los polarogramas obtenidos con esta solución presentaron las siguientes características: la intensidad de corriente aumentó lentamente con el potencial aplicado hasta llegar aproximadamente a -0,65 voltios; en este punto comenzó a hacerse mayor el incremento de intensidad de corriente en relación al aumento de potencial. Cuando el voltaje llegó al valor de -0,95 voltios la pendiente se hizo de nuevo poco pronunciada.

Esta descarga abarca entonces un intervalo de potenciales bastante amplio y le correspondería un potencial de media onda $E_{1/2}$: -0,85 voltios.

Los resultados obtenidos en las experiencias precedentes pueden resumirse en el cuadro siguiente :

1°. Elementos disueltos: Cd, Ni, Cu, Zn, As, Bi.

Concentración de e/u: 4 mgr/lt.

	$E_{1/2}$ voltios	h. onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a
Cu	-0,346	11	0,015	0,165
Cd	-0,692	15	0,015	0,225
Ni	-0,970	36	0,015	0,540
		35		0,525

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	E _{1/2} voltios
Zn	16	0,015	0,240	-1,20

2° Elementos disueltos: Cu, Cd, Ni, Zn, As, Bi. (después de tratamiento nítrico-sulfúrico.

Concentración de c/u: 4 mgr/lit

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	E _{1/2} voltios
Cu	12,5	0,015	0,137	-0,341
Cd	19	0,015	0,285	-0,697
	28	0,010	0,280	
Ni	30	0,015	0,450	-0,975
	44	0,010	0,440	
Zn	16	0,015	0,240	-1,19
	25	0,010	0,250	

3° Elementos disueltos: Cu, Cd, Ni, Zn, Bi.

Concentración de cada uno: 4 mgr/lit

	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	E _{1/2} voltios
Cu	12	0,015	0,130	-0,344
Cd	14	0,015	0,210	-0,680
Ni	23,5	0,015	0,427	-0,961
Zn	15,5	0,015	0,232	-1,20

Elemento disuelto.	Concentr. mgr/lt	h. onda mm	Sens. mE/ μ a	Id μ a	E _{1/2} voltios
As	4	24	0,006	0,144	-0,849
"	4	34	0,004	0,136	-0,852

La observación de los resultados obtenidos muestra que las ondas Cu y Zn no reciben ninguna influencia del As presente, siempre teniendo en cuenta el error probable de la construcción. En cambio, se notan aumentos de la intensidad de corriente de difusión en los casos del Cd y del Ni cuando se ha agregado As.

Teniendo en cuenta que en la solución base que hemos estado utilizando ($\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N) el As descarga con un potencial de media onda de aproximadamente -0,85 voltios, es natural que su presencia puede afectar a las ondas del Cd y del Ni, cuyos potenciales de media onda distan poco más de 0,4 voltio a uno y otro lado del potencial correspondiente a aquel elemento.

ENSAYO DE SOLUCIONES BASE EN QUE NO INTERFIERA EL AS.

Kolthoff, en su obra "Polarography", cita un soporte en el cual no se revela polarográficamente la presencia del arsénico.

El soporte mencionado por dicho autor está constituido por tartrato de sodio y potasio 1/2 N e hidróxido de potasio 1/10 N. Es un medio netamente alcalino, que no favorece la cationización del As.

1° Polarografía de la solución base de tartrato alcalino.

Al polarizar la solución base de tartrato alcalino mencionada más arriba se obtuvo una línea recta de pendiente poco pronunciada. Sin embargo, esta pendiente se hace algo mayor al llegar al potencial de aproximadamente -1,11 voltios.

No pudiendo atribuirse este último fenómeno a ningún elemento agregado, es lógico suponerlo debido a la descarga de alguna impureza de la solución base, ya que los metales alcalinos necesitan en general un potencial muy alto para descargarse y, por otra parte, sería muy grande la descarga producida en ese caso.

2° Comprobación de la indiferencia polarográfica del As en la solución base de tartrato alcalino.

Un polarograma obtenido con una concentración de 4 mgr/lit de As en la solución base de tartrato alcalino demostró que en tales condiciones se obtiene una intensidad de corriente proporcional en cada punto a la tensión aplicada.

Sin embargo, alrededor del potencial -1,10, se hace mayor el aumento de intensidad de corriente con el incremento de la tensión en la misma forma notada ya en la solución base de tartrato sin

ningún agregado.

Se repitió la experiencia con As que ha sido oxidado por tratamiento nítrico-sulfúrico y el polarograma correspondiente no presentó ninguna diferencia con el anterior.

3°- Reducción electrolytica del Cu en el soporte de tartrato

A la solución utilizada en la experiencia anterior se le agregó 1 ml de solución concentrada de sal de cadmio y se polarizó nuevamente. En estas condiciones aparece una gran onda que evidentemente debe ser atribuida al Cd y a la cual le corresponde un potencial de media onda de aproximadamente -0,65 voltios (calculado de acuerdo al potencial inicial e intervalo de voltaje aplicados)

Se realizó luego una segunda experiencia mezclando en la célula polarográfica 2 ml de solución de Cd de 40 mgr/lit, 3 ml de agua bidestilada y 5 ml de solución base al doble. La solución obtenida de esa manera resulta con una concentración en Cd de 8 mgr por litro y al ser polarizada muestra la aparición de una onda bien definida de $E_{1/2} = -0,660$ voltios.

4°- Comprobación de la no interferencia del As con el Cu, el Cd, el Ni y el Zn en la solución base de tartrato.

Se mezclaron en la célula polarográfica 1 ml de solución de concentración 40 mgr/lit en Cu, Cd, Ni y Zn, 1 ml de solución de As de la misma concentración, 3 ml de agua bidestilada y 5 ml de la solución base al doble (tartrato alcalino).

En el polarograma obtenido aparecieron las ondas del Cu, Cd, Ni y Zn, con potenciales de media onda muy cercanos a los que tenían en la solución base amoniacal. (ver cuadro más adelante).

5° - Polarografía de un plomo en el soporte: tartrato de Na y K 1/2 M + HOK 1/10 N.

El plomo elegido para este ensayo fue el que habíamos designado con el N° 5, siguiéndose el mismo procedimiento que en el caso de la solución base de sales amoniacales, que consistía en tomar una porción del líquido resultante de la disolución y precipitación del plomo, llevar a sequedad y disolver en 10 ml de solución base.

Los polarogramas obtenidos mostraron la producción de una gran descarga a la que corresponde un potencial de media onda de aproximadamente -0,60 voltios. Esta gran onda no presenta una corriente de difusión bien definida, sino que parece ser la superposición de dos ondas, tal como sucedía frecuentemente en la solución base amoniacal.

Las ondas del Cu y del Zn, que son inaudablemente las que aparecen a los potenciales de -0,30 y -1,20 voltios respectivamente, resultan muy pequeñas en relación con la descarga a -0,60 voltios.

6° - Reducción electrolytica del Pb en solución base de tartrato.

Se ensayó la reducción electrolytica del ión Pb en solución base de tartrato, cuando se halla en una concentración de 5 mgr/lt. En el polarograma obtenido apareció una onda bien definida a $E_{1/2} = -0,60$ voltios, lo que comprueba que la gran descarga observada en el ensayo anterior era producida, a lo menos en gran parte, por el elemento Pb que queda en solución.

7° - Reducción electrolytica de Cd agregado a la disolución de un plomo.

Se llevaron a sequedad 50 ml del líquido sobrenadante proveniente de la disolución y precipitación del plomo N° 5 (efectuadas en la misma forma que para la curva de calibración), juntamente con 2 ml de solución de Cd de 40 mgr/lt. El residuo se disolvió en 10 ml de solución base, resultando así una concentración final de Cd de 8 mgr/lt. El ión Cd queda disuelto en el soporte conjuntamente con los elementos provenientes del plomo.

En el polarograma correspondiente apareció la misma gran onda observada ya en el caso del plomo sin agregados, aunque esta vez su potencial de media onda resulta ser $E_{1/2} = -0,67$. Además de esta onda, son visibles únicamente las del Cu y del Zn a $-0,30$ y $-1,20$ voltios respectivamente.

El potencial a que descarga el Cd en la solución base de tartrato ($E_{1/2} = -0,66$) lleva forzosamente a la conclusión de que en tal solución soporte la onda de ese elemento se superpone a la del Pb, es decir, no es suficiente la separación entre las dos ondas.

Los resultados obtenidos se sintetizan en el cuadro siguiente:

Solución base: tartrato de Na y K 1/2 M + HOK 1/10 N.

Elementos disueltos.	Observaciones.										
Cu, Cd, Ni, Zn, As.	No hay efecto apreciable en las ondas del Cu, Cd, Ni y Zn por la presencia del As. Tampoco varían mucho sus potenciales de media onda con respecto al medio amoniacal.										
	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Cu</th> <th>Cd</th> <th>Ni</th> <th>Zn</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$E_{1/2}$</td> <td>-0,31</td> <td>-0,66</td> <td>-0,97</td> <td>-1,22</td> </tr> </tbody> </table>		Cu	Cd	Ni	Zn	$E_{1/2}$	-0,31	-0,66	-0,97	-1,22
	Cu	Cd	Ni	Zn							
$E_{1/2}$	-0,31	-0,66	-0,97	-1,22							

Elementos
disueltos.

Observaciones.

	Hay un leve aumento de pendiente alrededor de -1,11 voltios en la recta intensidad de corriente-potencial, debido posiblemente a alguna impureza del soporte.
As.	Su onda no aparece, aunque sigue notándose el pequeño aumento de pendiente a -1,11 voltios, ya observado en la solución base.
Cd.	La onda es bien definida y tiene un potencial de media onda $E_{1/2} = -0,66$ voltios.
Pb.	La onda obtenida está bien definida y le corresponde un potencial de media onda $E_{1/2} = -0,60$ voltios.
Todos los elementos de un plomo.	Además de las ondas del Cu y del Zn aparece una gran descarga con $E_{1/2} = -0,60$ voltios, que evidentemente es debida al ión Pb que queda en solución.
Todos los elementos de un plomo + Cd.	El polarograma obtenido no presenta diferencia con el anterior, a no ser que la gran descarga que se había observado a -0,60 voltios se traslada a potenciales más altos (-0,67). Se supone que hay superposición de las ondas del Cd y del Pb.

En resumen, se llega a las siguientes conclusiones: aunque la solución base de tartrato en medio alcalino tiene la gran ventaja de eliminar la interferencia del As, presenta el inconvenien-

te de que en ese medio no puede determinarse el Cd contenido en un plomo. La diferencia de los potenciales de media onda del Cd y del Pb no es suficiente para asegurar la separación de las dos ondas.

Como el problema a resolver reside precisamente en la determinación del Cd, es evidente que la solución base de tartrato no proporciona la solución deseada.

Sin embargo, teniendo en cuenta que en la solución base amoniacal el Pb descarga a potencial más bajo que en la de tartrato (0,51), mientras el Cd lo hace a potencial más alto (0,71), con lo cual resulta grande la separación entre sus potenciales de media onda, y por otra parte, el soporte tartrato elimina la interferencia del An, se pensó en la posibilidad de combinar ambos medios y observar los resultados que se obtengan de tal combinación.

ENSAYO DE SOLUCION BASE COMBINADA

DE TARTRATO Y SALES AMONIACALES.

La nueva solución base a ensayar se preparó mezclando iguales volúmenes de las soluciones soportes de tartrato y sales amoniacales, ambas en concentración doble. De tal manera, el tartrato y las sales amoniacales quedarán con la concentración final que habíamos fijado para esos soportes.

Por consiguiente, la composición de la nueva solución base resulte ser: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, HONH_4 0,5 N, tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N y gelatina 0,005 %.

1°- Polarograma de la solución base.

La intensidad de corriente demostró ser prácticamente proporcional al potencial aplicado hasta las proximidades del potencial 1,20 en que se produce un aumento de pendiente. Esta descarga a -1,20 voltios molestará indudablemente a la onda del Zn, pero no a la del Cd que es la que interesa determinar.

2°- Reducción electrolytica del Cd y del Pb en la solución base combinada.

Se colocaron en una cápsula de porcelana 1 ml de cada una de las soluciones de Cd y de Pb de 40 mgr/lt, se llevó a sequedad y el residuo se disolvió en 10 ml de la solución base de tartrato y sales amoniacales.

La concentración final en Cd y Pb resulta ser de 4 mgr/lt y el polarograma obtenido mostró dos ondas netamente definidas cuyos potenciales de media onda resultaron ser $E_{1/2} = -0,510$ y $E_{1/2} = -0,699$. Evidentemente son debidas al Pb y al Cd, en este orden, y

como puede observarse, la separación entre sus potenciales de media onda es bastante grande.

De tal manera quedaría entonces subsanado el inconveniente de la superposición de ondas que presentaba el soporte preparado únicamente con tartrato.

3° - Comprobación de la indiferencia del As en la solución base combinada.

Restaba comprobar si en este nuevo soporte se podía producir interferencia del As con alguno de los metales que interesa determinar, sobre todo con el Cd y el Ni.

En los polarogramas obtenidos con disoluciones de As se observó que la intensidad de corriente era perfectamente proporcional a la tensión aplicada. Sin embargo, al llegar a altos potenciales se produce una pequeña descarga a la cual le corresponde un potencial de media onda $E_{1/2} = -1,20$. La intensidad de corriente que corresponde a dicha descarga ($i = 0,050 \mu a$) es aproximadamente igual a la que se obtiene polarizando la solución base sin ningún agregado. ($i = 0,045 \mu a$). La pequeña diferencia entre ambas puede considerarse que esté dentro de los límites del error probable.

Por lo tanto, puede asegurarse que utilizando la solución base combinada no se producirá ninguna interferencia en la zona de influencia del Cd y del Ni.

4° - Polarografía conjunta del Cu, Cd, Ni y Zn y Pb.

Se polarizó una disolución de Cu, Cd, Ni, Zn y Pb en la solución soporte combinada, estando los cuatro primeros elementos en la concentración de 8 mgr/lit y el Pb en la concentración de

5 mgr por litro.

Para preparar dicha disolución se llevaron a sequedad volúmenes apropiados de las soluciones de esos metales y se disolvió el residuo en 10 ml de solución base.

Las cinco ondas correspondientes aparecieron perfectamente definidas y con suficiente separación entre ellas, ya que sus potenciales de media onda resultaron ser: Cu :-0,315, Pb :-0,506, Cd :-0,696, Ni :-0,899 y Zn :-1,20.

5^o - Polarografía de un plomo en la solución base combinada.

El residuo proveniente de evaporar una porción de líquido sobrenadante (después de disolver el plomo, precipitar y llevar a volumen) fué disuelto como siempre en 10 ml de solución base y polarizado.

Los polaregramas obtenidos muestran la presencia de solamente cuatro ondas, que corresponden a los potenciales $E_{1/2}$:-0,32, -0,510, -0,905 y -1,22 voltios.

Teniendo en cuenta los potenciales de media onda determinados con soluciones puras, dichas ondas corresponderían al Cu, Pb, Ni y Zn respectivamente.

La onda del Pb aparece relativamente grande con respecto a las demás, mientras que al potencial correspondiente al Cd no se nota la presencia de ninguna onda, aun operando con alta sensibilidad. Esto hace suponer que en realidad el elemento Cd no se encuentra en los plomos en cantidad apreciable, tal como resulta de los análisis químicos.

En consecuencia, la onda que se observaba en la solución base amoniacal con potencial de media onda muy cercano al del Cd sería debida a la descarga de otro elemento.

6^o Polarografía de un plomo con agregado de Cd.

Se evaporaron a sequedad 2 ml de solución de Cd de concentración 40 mgr/lit conjuntamente con una porción de líquido sobrenadante proveniente del ataque y precipitación del plomo. Al disolver el residuo en 10 ml de solución base el Cd resulta tener una concentración final de 8 mgr/lit.

En el polarograma obtenido aparece una onda con potencial $E_{1/2} = -0,695$, que corresponde evidentemente al Cd, si se tienen en cuenta las determinaciones efectuadas con soluciones puras.

Las otras ondas, con potenciales $E_{1/2} = -0,32, -0,51, -0,90$ y $-1,22$ corresponden al Cu, Pb, Ni y Zn, respectivamente.

La onda del Pb, como ya se ha hecho notar más arriba, aparece muy aumentada en esta solución base, lo cual parece extraño al recordar que la concentración del ión Pb en un líquido sobrenadante a un precipitado de SO_4Pb es la que corresponde a la concentración de saturación de esa sal muy poco soluble.

Se repitió la experiencia utilizando, al efectuar el agregado de Cd, una solución muy concentrada de este metal y polarizando con sensibilidad relativamente baja. La onda del Pb resulta entonces más pequeña que la del Cd, la cual aparece netamente definida, con potencial de media onda $E_{1/2} = -0,695$.

Esto demuestra que el Cd es perfectamente determinable en la solución base combinada y que su ausencia en el polarograma de un plomo indica que su proporción como impureza es prácticamente despreciable.

Ya veremos más adelante bajo qué límite debe hallarse esa proporción para que un determinado elemento no sea revelable polarográficamente.

7°- Reducción electrolytica del Bi en la solución base combinada.

Se hizo la experiencia con una concentración de Bi en la solución soporte de 40 mgr/lt. En estas condiciones aparece una onda bien definida a la cual le corresponde un potencial de media onda $E_{1/2}$ -0,458.

El Pb tiene un $E_{1/2}$ bastante cercano al del Bi (-0,51) y por lo tanto, puede ser interferido por este elemento. Sin embargo, desde el punto de vista del problema que estamos estudiando (determinación de Cu, Cd, Ni y Zn en un plomo refinado), esta interferencia no significa ningún inconveniente.

Los resultados obtenidos con la solución base combinada de tartrato y sales amoniacales pueden resumirse en el cuadro siguiente:

Solución base: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, HONH_2 0,5 N
tartrato de Na y K 1/2 M, HQK 1/10 N y gelatina 0,005 %.

Elementos
disueltos.

Observaciones.

—	El polarograma es una línea recta, pero hay un leve aumento de pendiente alrededor de -1,20 voltios.
As.	La pequeña descarga que se produce alrededor de -1,19 voltios no difiere apreciablemente con la que se observa al polarizar la solución base.
Pb, Cd,	Se observan ondas bien definidas y separadas entre sí, con potenciales de media onda -0,510 y -0,699 respectivamente.

Elementos
disueltos.

Observaciones.

Cu, Pb, Cd, Ni,	Aparecen ondas bien definidas y suficientemente se- paradas unas de otras.					
Zn.	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn	
	$E_{1/2}$	-0,315	-0,506	-0,696	-0,899	-1,20
Bi.	La onda correspondiente tiene un $E_{1/2}$ = -0,458 volt. La única interferencia posible podría producirse con el Pb, lo cual no significa un inconveniente.					
Todos los elementos de un plomo.	La onda del Cd prácticamente no aparece y la del Pb resulta muy grande respecto a las demás.					
	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn	
	$E_{1/2}$	-0,320	-0,510	No ap.	-0,905	-1,22
Todos los elementos de un plomo + Cd.	Aparece la onda del Cd netamente definida y ubicada entre las del Pb y del Ni. Las demás características son iguales a las del plomo sin agregados.					
	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn	
	$E_{1/2}$	-0,32	-0,51	-0,699	-0,90	-1,22

OTRAS INTERFERENCIAS.

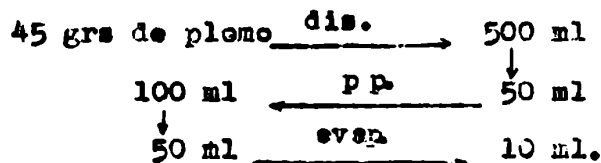
Además del Bi y del As, otros elementos (tales como el Fe, Sb, etc.) suelen encontrarse también en algunos plomos en proporción bastante grande y por lo tanto reviste interés el ensayar si interfieren de alguna manera con los elementos que quieren determinarse.

Interferencia del Fe.

El ensayo para el Fe se realizó con la solución base primitiva de sales amoniacales y con la solución base combinada de tartrato y sales de amonio. En ambos casos la concentración de Fe (Fe férrico) fué de 40 mgr/lit.

El polarograma obtenido con la solución base amoniacal (CO_2 - $(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N) muestra que el Fe se descarga electroquímicamente con un potencial de media onda $E_{1/2}$: -0,93 voltios.

La máxima proporción de Fe que hemos hallado al revisar análisis químicos de plomos refinados fué de 0,003 %. Teniendo en cuenta el método estándar que se ha adoptado hasta aquí para la determinación de impurezas y que se resume en el cuadro siguiente:



la concentración máxima de Fe en el líquido a polarizar resultará ser de 6,75 mgr/lit. Considerando que el precipitado ocupa en el matraz un cierto volumen, podríamos aumentar dicha concentración probable a 8 mgr/lit.

La descarga que se produjo al polarizar una solución con 40 mgrs de Fe por litro corresponde a una intensidad de corriente de $0,120 \mu$ amperios. Por lo tanto, para una concentración 5 veces menor le correspondería una intensidad de $0,024 \mu$ amp., es decir, que el Fe existente en un plomo producirá siempre una descarga muy pequeña.

En consecuencia: aunque el potencial de media onda del Ni (-1,03) se encuentre cercano al del Fe en la solución base amoniacal, probablemente no se produzca interferencia con este elemento, sobre todo teniendo en cuenta que en los plomos el Ni se encuentra generalmente en proporción ínfima.

La polarización del Fe fué también efectuada en la solución base de tartrato y sales amoniacales, empleando la misma concentración (40 mgr/lit).

La descarga producida es bien definida y le corresponde un potencial de media onda de -1,06 voltios. La intensidad de corriente de difusión resulta ser de $0,880 \mu$ amp., ó sea $0,176 \mu$ amp. para una concentración de Fe cinco veces menor.

Los potenciales de media onda más cercanos en la solución base utilizada son el del Ni (-0,899) y el del Zn. (-1,22).

En conclusión: si no es muy grande la proporción de Fe en el plomo a analizar, pueden considerarse al Ni y al Zn libres de interferencia con ese elemento.

Interferencia del Sb.

El Sb suele encontrarse en cantidad apreciable en algunos plomos (hasta 0,008 %) y por lo tanto, es indispensable comprobar si es causa de interferencias con los metales que nos interesa determinar.

La experiencia fué realizada primeramente en la solución base de sales amoniacales, con una concentración de Sb de 40 mgr. por litro.

Se obtiene una gran onda con intensidad de corriente de difusión $I_d : 6,00 \mu\text{amp.}$, correspondiéndole un $E_{1/2} : -0,733$. Debe notarse que este potencial es prácticamente coincidente con el potencial de media onda del Cd en la solución base amoniacal (-0,72). Además, teniendo en cuenta la proporción máxima de Sb que puede tener un plomo (0,0037), resulta que la solución final a polarizar puede tener una concentración de ese elemento de por lo menos 20 mgr/lt, lo cual significaría una I_d de $3,00 \mu\text{amp.}$

En consecuencia, si se tiene en cuenta la gran intensidad de corriente de difusión que puede producir el Sb presente en un plomo y la vecindad de su potencial de media onda con el del Cd en la solución base amoniacal, es evidente que su onda se superpondrá con la de este último elemento.

Queda ahora perfectamente explicada la presencia de la gran onda que se observaba en todos los polarogramas de plomos y que era atribuida al Cd. Resulta también lógico que al agregar cantidades crecientes de Cd no se consiguiera una proporcionalidad entre la concentración y la intensidad de corriente de difusión.

Una vez comprobada la interferencia del Sb con el Cd en la solución base amoniacal, se repitió la experiencia con la solución base combinada de tartrato y sales amoniacales. La concentración del Sb fué también en este caso de 40 mgr/lt.

Los polarogramas obtenidos muestran la aparición de una gran onda ; pero su potencial $E_{1/2}$ resulta ser de -0,387 voltios, correspondiéndole una intensidad de corriente de difusión de $1,80 \mu\text{amp.}$ para una concentración de Sb de 20 mgr/lt.

Teniendo en cuenta que el potencial de media onda del Cd en esta solución base es $E_{1/2} : -0,699$ y que por lo tanto está bastante alejado del correspondiente al Sb, se puede afirmar que no se producirán interferencias entre ambos elementos, aún cuando el Sb se encuentre en concentración relativamente grande.

Sin embargo, no puede dejarse de notar que la interferencia por el Sb se trasladará al Ni, cuyo potencial de media onda en la solución base combinada es $E_{1/2} : -0,899$ y que, en consecuencia, puede resultar impedida la valoración de ese elemento.

Interferencias en distintas soluciones bases.

Todas las observaciones precedentes relacionadas con posibles interferencias pueden sintetizarse en el cuadro siguiente:

As.	En solución base amoniacal.	El As, descargándose con potencial de media onda $E_{1/2} = -0,85$, puede interferir con el Cd y el Ni cuando se encuentra en concentración grande.
	En solución base de tartrato.	Al no descargarse el As en este medio, no se producen interferencias.
	En solución base de tártrato y sales de amonio.	De igual manera que en el caso de que la solución base contenga sólo tartrato, no hay interferencia por el As.
Sb	En solución base amoniacal.	El Sb tiene un $E_{1/2} = -0,733$. Por lo tanto, su onda coincide prácticamente con la del Cd y la interferencia es total.
	En solución base de tartrato y sales de amonio	El potencial de media onda es $E_{1/2} = -0,887$. El Sb se encuentra alejado del Cd ($-0,699$), pero puede interferir con el Ni.
Bi	En solución base amoniacal.	Se comprobó que su presencia no produce variación alguna en las ondas del Cu, Cd, Ni y Zn.

Ni	En solución base de tartrato y sales de amonio.	El Ni tiene $E_{1/2}$ +0,453. Puede interferir únicamente con el Pb ($E_{1/2}$ +0,51), lo cual no afecta el problema que se trata de resolver.
Fe	En solución base amoniacal.	El Fe descarga con $E_{1/2}$ +0,930. Si se hallara en concentración muy grande podría interferir con el Ni (-0,03).
	En solución base de tartrato y sales de amonio.	El Fe tiene un $E_{1/2}$ +1,06. Dificilmente podría interferir con el Ni que en este medio tiene un potencial de media onda $E_{1/2}$ -0,899.
Pb	Es el elemento que se encuentra en mayor proporción en el material objeto de nuestro análisis y no debe interferir polarográficamente con los metales que interesa determinar.	
	En solución base amoniacal	El Pb no interfiere con las ondas de los metales: Cu, Cd, Ni y Zn, pues su potencial de media ^{onda} está suficientemente distante de los potenciales de esos elementos.
	En solución base de tartrato.	El Pb interfiere con el Cd, pues su potencial de media onda ($E_{1/2}$ -0,60) resulta muy cercano al de ese elemento (-0,66).
	En solución base de tart. y sal. de am.	El Pb no interfiere con ninguno de los elementos a determinar.

Conclusiones que se pueden deducir de los resultados expuestos.

1°- La solución base de sales amoniacales propuesta por Mario Zetta puede servir para determinar Cu, Ni y Zn, pero sólo excepcionalmente para valorar Cd, pues este metal es interferido por el Sb en ese medio.

Puede preverse que esta interferencia se producirá en casi todos los casos, pues el Sb es una impureza muy frecuente en los plomos y además suele encontrarse en ellos en porcentaje elevado. En efecto, el análisis químico de algunos plomos da hasta 0,008% de Sb (plomos refinados). El plomo A 49109, muy puro, contiene 0,001% de Sb.

El Cd y el Ni pueden ser molestados también por el As en este soporte.

2°- La solución base de tartrato alcalino elimina toda interferencia del As, pues el radical tartrate compleja a ese elemento, sin embargo, tampoco puede adoptarse este soporte para la valoración del Cd porque este elemento es interferido por el plomo (Pb^{++}), cuya presencia, lógicamente, es inevitable.

3°- La solución base de tartrato y sales amoniacales ($CO_3(NH_4)_2$ 0,1 N, $SO_4(NH_4)_2$ 1,5 N, $HONH_4$ 0,5 N, tartrato de Na y K 1/2 N, HOK 1/10 N, gelatina 0,005%) mantiene la conveniencia de eliminar la interferencia del As, por contener tartrato.

Además, con respecto a la solución base amoniacal ($CO_3(NH_4)_2$ 0,1 N, $SO_4(NH_4)_2$ 1,5 N, $HONH_4$ 0,5 N, gelatina 0,005%), presenta la ventaja de impedir la interferencia del Sb sobre el Cd y con respecto al soporte de tartrato (tartrato de Na y K 1/2 N, HOK 1/10 N), hace evitar que el Cd sea interferido por el Pb, al des-

plazar convenientemente los potenciales de media onda.

En definitiva, puede decirse que la solución base de tartarato y sales amoniacaes puede utilizarse para resolver el problema del Cd, que permanecía insoluble con la solución base amoniacaal. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que el desplazamiento de la onda del Sb puede llevarla a interferir con el Ni.

APLICACION DEL METODO COMPARATIVO

EN LA SOLUCION BASE COMBINADA DE TARTRATO Y SALES AMONIA-CALES.

De acuerdo a las consideraciones expuestas en párrafos anteriores, queda establecido que el elemento Cd sólo puede valorarse en la solución base de tartrato combinada con sales amoniacales (tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005%), que hemos citado en las experiencias precedentes.

En cuanto a los otros elementos que nos interesan (Cu, Ni, Zn), se podría asegurar la posibilidad de la valoración del Cu en ese soporte, el Ni podría ser muy probablemente molestado por el Sb y la determinación del Zn estará afectada por la pequeña descarga con $E_{1/2} = -1,19$ que se observa al polarizar la solución base. Esa descarga la habíamos atribuido a alguna impureza del soporte, la cual vendría que ser identificada polarográficamente antes de poder eliminarla. Una solución práctica sería, sin embargo, descontar de todas las determinaciones la intensidad de corriente que corresponde a esa pequeña onda.

Como se ha hecho con la solución base propuesta por M. Zotta, resulta indispensable (a título de ensayo) construir las curvas de calibración en el nuevo soporte, tanto para comprobar la proporcionalidad entre la concentración y la intensidad de corriente de difusión en ese medio, como para poder comparar resultados.

Utilización de plomo espectrográfico como base de la calibración.

En este punto de las experiencias nos fué posible conseguir plomo refinado de elevado grado de pureza analizado espectrográficamente. Esta circunstancia nos permitió contar con datos determinados por un método que nos ofrece un cierto margen de seguridad por estar libre de los errores de adsorción propios del método químico, el cual tiene también la desventaja de la multiplicidad de operaciones (precipitaciones, separaciones, etc.).

En consecuencia, los datos obtenidos espectrográficamente pueden tomarse como base para las curvas de calibración polarográficas. Obrando de este modo se elimina el error en que se incurrió en las curvas de calibración anteriores al descontar simplemente las intensidades de corriente de difusión producidas por las impurezas del plomo mismo. En efecto, la intensidad de corriente que resulta después de haber efectuado esa substracción puede no ser la que corresponda a la cantidad agregada de un cierto elemento. Influyen en esta falta de aditividad el distinto poder de adsorción del precipitado en diferentes determinaciones, la variación de la cantidad adsorbida según la concentración de iones disueltos, etc.

Técnica empleada y consideraciones a tener en cuenta para la construcción de las curvas de calibración.

La base del método consiste como siempre en agregar cantidades conocidas de los iones que interesa determinar a la disolución en HNO_3 de una cierta cantidad de un plomo de composición conocida. Después de haber efectuado cada agregado se elimina la mayor parte del elemento Pb por precipitación, se lleva a un deter-

minado volumen, se evapora una porción del líquido sobrenadante y se disuelve cada vez el residuo en el mismo volumen de solución base.

En las curvas de calibración anteriores, la composición de ese plomo era solamente conocida por el método químico. Como este método está afectado de los errores que hemos mencionado más arriba, no resultaba correcto tomar como base para los cálculos los datos obtenidos químicamente. En cambio, al utilizar plomo espectrográfico, hemos considerado que la intensidad de corriente de difusión para un determinado ión proviene de la cantidad agregada de dicho ión más la que corresponde a la cantidad de plomo disuelto, según los datos espectrográficos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos al analizar los plomos N° 1, 2, 3, 4 y 6, utilizando las curvas de calibración construidas en base a recuperaciones sobre un plomo químico, podemos considerar que la concentración de impurezas en esos plomos varía entre 0,005 y 0,001%. Por lo tanto, hemos fijado las cantidades de plomo, volúmenes de solución, etc, de tal modo que esas concentraciones sean determinables con el mínimo posible de error.

A tal fin, hemos disuelto 200 grs de plomo en HNO_3 1:3 de modo que el volumen final sea de 1 litro (matraz aforado).

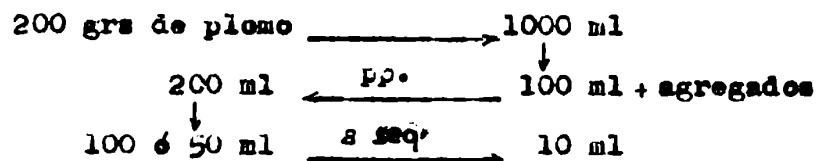
Se tomaron cada vez 100 ml de tal disolución y se pasaron a un matraz aforado de 200 ml, precipitando luego con 10 ml de SQ-H_2 concentrado. Una vez llevado a volumen, se pusieron a evaporar 100 ml del líquido sobrenadante para hacer la primera determinación, que no tiene ningún agregado.

Para las otras determinaciones, con agregados de diversas cantidades de los iones en estudio, se evaporaron cada vez 50 ml del líquido sobrenadante. El residuo se disolvió siempre en 10 ml

de solución base.

En cada caso, el volumen restante de líquido del matraz permitió hacer determinaciones por duplicado ó triplicado.

La técnica seguida se puede resumir en el esquema siguiente:



llemos denominado A, como anteriormente, a la primera determinación y B, C, D, etc, a las determinaciones sucesivas, que corresponden a los agregados siguientes:

Punto	Agregado		Conc. final.
	(mgr)	(ml. de sol. 40 mgr/lt)	(mgr/lt)
A	-	-	-
B	0,050	1,2	1,25
C	0,100	2,4	2,50
D	0,150	3,6	3,75
E	0,200	4,8	5,00
F	0,300	7,2	7,50
G	0,400	9,6	10,00

De tal manera nos encontramos siempre dentro de los límites de concentración determinables polarográficamente.

Además, el hecho de evaporar 100 ml de líquido sobrenadante en el caso del plomo tal cual, sin agregados, provee la posibilidad de que nos hallemos en el límite mínimo de concentración de una cierta impureza. En efecto, si ésta se encontrara en una proporción de 0,0001%, un sencillo cálculo demuestra que la concentración final en el líquido a polarizar será de 1 mgr por litro.

Los detalles particulares de la técnica pueden verse en el párrafo "Efecto de las condiciones de precipitación" (pág. 95), donde se expone la standardización conveniente de las condiciones de operación.

A continuación se consignan los datos proporcionados por los análisis químico y espectrográfico del plomo que se ha tomado como base para la construcción de las curvas de calibración.

Análisis químico.

Sb --- 0,0001%	Se --- 0,0002%
As --- 0,0001%	Ta --- < 0,0001%
Bi --- 0,0003%	Cu --- 0,0002%
Cd --- < 0,0001%	Ag --- < 0,0001%
Zn --- 0,0002%	

Análisis espectrográfico.

Chiapa. Bi --- 0,0003%
Cu --- 0,0002%
Ag --- 0,0001%
Cd --- < 0,0001%

No se encuentran otros elementos.

Argo. Visibles : Fe y Ta.

No se observan líneas de Zn, As, Al, Au, B, Ba, Be, Co, Cr, Ga, Ge, Hg, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Zr.

Construcción de las curvas de calibración.

Solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, gelatina 0,005%.

Punto	Elemento	h.onda mm	Sensib. mm/ μ a	Id μ a	$E_{1/2}$ volt.	Conc.cal (mgr/lt)
A	Cu	3	0,015	0,045	-0,320	2
		6	0,008	0,048	-0,318	
	Pb	-	-	-	-0,516	-
	Cd	no medible	0,006	-	-	<1
		"	0,004	-	-	
	Ni	18	0,004	0,072	-1,007	<1
		17	0,004	0,068	-1,001	
	Zn	5,5	0,015	0,082	-1,21	2
		10	0,008	0,080	-1,22	
		21	0,004	0,084	-1,22	

Las corrientes de difusión observadas para cada elemento resultan ser menores que las que le corresponderían en una solución pura que tuviera la concentración calculada de acuerdo al contenido de ese elemento en el plomo (teniendo en cuenta las operaciones realizadas hasta obtener la solución final a polarizar).

Además, el potencial de media onda correspondiente al Ni aparece distinto del que le ha sido determinado en la solución base en ausencia de otros elementos que no sean los que nos hemos propuesto valorar (0,90), por lo cual debemos considerar la posibili-

dad de una interferencia con el Sb.

Fonte	Elemento	n. onda mm	sensib. mm/ μ a	Id μ a	$E_{1/2}$ volt.	Conc. od. mgr/lit	
B	Cu	8,5	0,006	0,051	-0,320	2,25	
		13	0,004	0,052	-0,317		
	Cd	8,5	0,006	0,051	-0,690	1,25	
		13	0,004	0,052	-0,688		
	Ni	8	0,010	0,080	-0,998	1,25	
		13	0,006	0,078	-0,998	+ cont.	
	Zn	17	0,006	0,102	-1,22	2,25	
		25	0,004	0,100	-1,22		
	C	Cu	10	0,010	0,100	-0,314	3,50
			16	0,006	0,096	-0,318	
Cd		13	0,008	0,104	-0,689	2,50	
		27	0,004	0,108	-0,688		
Ni		15	0,008	0,120	-1,002	2,50	
		31	0,004	0,124	-1,005	+ cont.	
Zn		17	0,010	0,170	-1,21	3,50	
		28	0,006	0,168	-1,22		
D		Cu	13,5	0,010	0,135	-0,324	4,75
			23	0,006	0,138	-0,322	
	Cd	27	0,006	0,162	-0,695	3,75	
		42	0,004	0,168	0,696		

Punto	Elemento	h. ondas mm	Sensib. mm/μa	λ _a μa	E _{1/2} volt.	Conc. cal mgr/lt
D	Ni	18	0,010	0,180	-1,00	3,75
		31	0,006	0,186	-0,995	cont. ⁺
	Zn	38,5	0,006	0,230	-1,21	4,75
		39	0,006	0,234	-1,21	
E	Cu	30,5	0,006	0,183	-0,316	6,00
		46	0,004	0,184	-0,318	
	Cd	22,5	0,010	0,225	-0,688	5,00
		21,5	0,010	0,215	-0,689	
	Ni	27	0,010	0,270	-0,998	5,00
		46	0,006	0,276	-0,999	cont. ⁺
	Zn	30	0,010	0,300	-1,21	6,00
		38	0,008	0,304	-1,21	
F	Cu	27,5	0,010	0,275	-0,317	8,50
		46	0,006	0,276	-0,319	
	Cd	33,5	0,010	0,335	-0,688	7,50
		42,5	0,008	0,340	-0,689	
	Ni	15	0,030	0,450	-1,00	7,50
		45	0,010	0,450	-1,00	cont. ⁺
	Zn	45	0,010	0,450	-1,21	8,50
		45,5	0,010	0,455	-1,21	

En el caso del Ni, en que sólo tenemos como dato de su cob-

tenido en el plomo $< 0,0001$. Hemos restado de cada determinación, a partir de B, la intensidad de corriente de difusión que resulta de la cantidad de Ni existente en 5 grs de plomo; los puntos obtenidos pueden colocarse aproximadamente en línea recta.

Además, a todas las determinaciones correspondientes a la curva del Zn les ha sido sustraída la intensidad de corriente de difusión que aparece en el polarograma de la solución base al mismo potencial que la onda del Zn.

Un detalle que no deja de llamar la atención es que en todos los polarogramas obtenidos con esta solución base y en que intervenga además como factor principal la disolución de un plomo, la onda del elemento Pb resulta muy grande comparativamente a las demás. Posiblemente el complejo que forma ese elemento con el radical tertrato hace que una porción apreciable de él entre en disolución. Hemos conseguido disminuir este inconveniente filtrando el líquido sobrenadante al precipitado de SO_4Pb antes de tomar una porción de él para llevarla a sequedad. Por otra parte, polarogramas parciales a partir de potenciales convenientes permiten ampliar las ondas que interesen, prescindiendo de la onda del Pb.

Curvas de calibración del Cu, Cd y Ni.

determinadas con solución nítrica de plomo espectrográfico.

y en la solución base: tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N,

SO₄(NH₄)₂ 1.5 N, CO₃(NH₄) 0.1 N, HONH₄ 0.5 N, gelatina 0.005 %.

° Ni (poco definida)

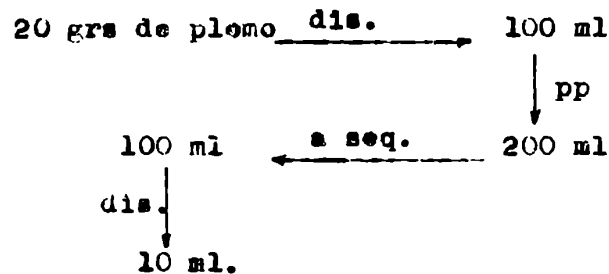


ANALISIS DE ALGUNOS PLOMOS

EN LA SOLUCION BASE COMBINADA DE TARTRATO Y SALES DE AMONIO.

Plomo N° 1

Procedimiento: Se disolvieron 20 grs de plomo en 100 ml de HNO_3 1:3, se precipitó con SO_4H_2 en un matraz de 200 ml, se llevó a volumen y se tomaron 100 ml del líquido sobrenadante para llevar a sequedad. El residuo, disuelto en 10 ml de solución base, corresponde a lo que queda soluble por cada 10 grs de plomo.



Datos obtenidos.

	h.onda	sensib.	I_d	$E_{1/2}$	Conc. %	Dato químico
	nm	mm/ μ e	μ a	volt.	gr/gr	gr/gr
Cd	no medible	0,010	-	-	-	vestigios
"	"	0,006	-	-	-	
	4	0,004	0,016	-0,690	<0,0001	
Ni	no medible	0,006	-	-	-	no contiene
	"	0,004	-	-1,00	<0,0001	

En todos los casos aparece una onda al potencial $E_{1/2} = -0,889$

pero debido a su poca intensidad de corriente de difusión (0,060) no interfiere con el Ni, cuya presencia se manifiesta por un leve cambio de pendiente al potencial -1,00.

	h.onda	Sensib.	Id	E _{1/2}	Conc. %	Dato químico	Dato pol. (base am.)
	mm	mm/μa	μa	volt.	gr%gr	gr%gr	gr%gr
Cu	no medib.	0,010	-	-	-	vestigios	0,00016
"	"	0,006	-	-	-		
	9	0,004	0,036	-0,316	0,00018		
Zn	20	0,004	0,080	-1,20	0,00019	vestigios	0,00018
	21	0,004	0,084	-1,20	0,00019		

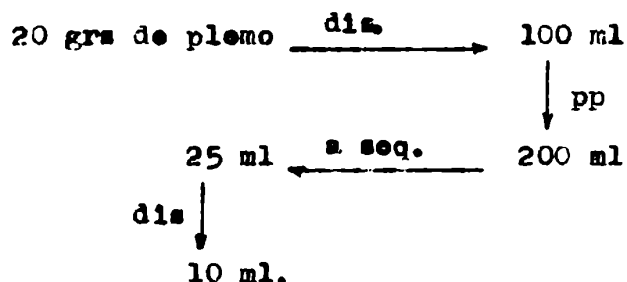
Plomo N^o 2.

	h.onda	Sensib.	Id	E _{1/2}	Conc. %	Dato químico	Dato pol. (base am.)
	mm	mm/μa	μa	volt.	gr%gr	gr%gr	gr%gr
Cu	7	0,010	0,070	-0,318	0,00028	0,0002	0,00028
	12	0,006	0,072	-0,316	0,00028		
	17	0,004	0,068	-0,318	0,00028		
Ca	12	0,010	0,120	-0,688	0,00028	0,0002	fuera de la curva
	19	0,006	0,114	-0,690	0,00027		
	29	0,004	0,116	-0,690	0,00027		
Ni	no med.	0,004	-	-	<0,0001	vestigios	<0,0001
Zn	30	0,010	0,300	-1,22	0,00068	0,0006	0,00066
	51	0,006	0,306	-1,21	0,00068		

En el plomo N° 2 la onda del Sb, al potencial $E_{1/2} = -0.899$, aparece muy grande, y por lo tanto, no es seguro que no interfiera con la del Ni.

Plomo N° 3.

En este caso se procedió según el esquema siguiente.

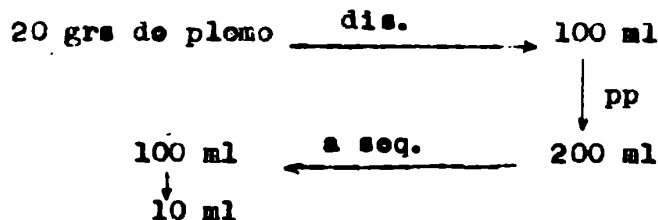


Datos obtenidos.

	h. onda	Sensib.	Id	$E_{1/2}$	Conc. %	Dato químico	Dato pol. (base am.)
	mm	mm/ μ a	μ a	volt.	gr/gr	gr/gr	gr/gr
Cu	23	0,010	0,230	-0,323	0,0029	0,002	0,0028
	28	0,008	0,226	-0,320	0,0029		
Cd	no med.	0,006	-	-	-	vestigios	fuera de
	" "	0,004	-	-0,692	<0,0001		la curva.
Ni	no med.	0,006	-	-	-	vestigios	<0,0001
	" "	0,004	-	-1,00	<0,0001		
Zn	26	0,020	0,520	-1,21	0,0039	0,005	0,0038
	51,5	0,010	0,515	-1,21	0,0039		

Plomo A. 49109

Se procedió según el siguiente esquema:

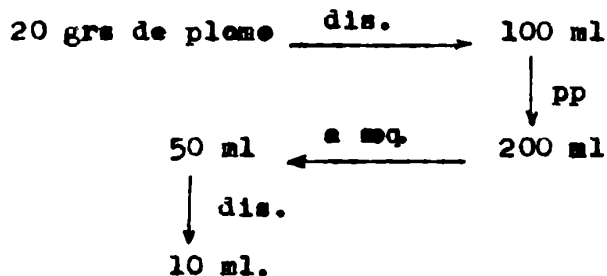


Datos obtenidos.

	h. onda	Sensib.	Id	E _{1/2}	Conc. %	Dato químico.
	mm	mm/μa	μa	volt.	gr/gr	gr/gr.
Cu	4	0,010	0,040	-0,321	0,00019	0,0002
	9,5	0,004	0,038	-0,322	0,00019	
Cd	5	0,006	0,030	-0,694	< 0,0001	vestigies
	12	0,003	0,036	-0,692	< 0,0001	
Ni	no med.	0,006	-	-	-	vestigies
	6	0,003	0,018	-0,998	< 0,0001	
Zn	5	0,004	0,020	-1,21	< 0,0001	vestigies
	7	0,003	0,021	-1,21	< 0,0001	

Plomo N° 6 .

Se procedió según el siguiente esquema .



Datos: ver la página siguiente.

Datos obtenidos.

	h. onda	Sensib.	Id	E _{1/2}	Conc. %	Date químico	Date pol. (base an.)
	mm	mm/μa	μa	volt.	gr/gr	gr/gr	gr/gr
Cu	18,5	0,010	0,185	-0,320	0,00077	0,0006	0,00075
	31	0,006	0,186	-0,322	0,00077		
Cd	6	0,010	0,060	-0,690	0,00028	0,0002	
	15	0,004	0,069	-0,690	0,00028		
Ni	no med.	0,004	-	-0,999	<0,0001	vestigios	<0,0001
Zn	28,5	0,010	0,285	-1,22	0,0011	0,001	0,0011
	35	0,008	0,280	-1,21	0,0011		

ANALISIS POLAROGRAFICO
DE PLOMO ESPECTROGRAFICO.

Para poder analizar polaregráficamente el plomo espectrográfico que hemos utilizado para la construcción de las curvas de calibración anteriores, sólo podemos hacer use de las curvas construidas a base de plomo químico (recuperaciones).

Además, como para poder obtener datos comparativos es necesario colocarse en las mismas condiciones que en la curva de calibración, se debe emplear para cada determinación la misma cantidad de plomo, el mismo volumen de solución, etc, que para cada punto de la curva.-

Por otra parte, el plomo a analizar es muy puro y, por lo tanto, la solución final que se polariza debe ser lo suficientemente concentrada como para poder medir las corrientes de difusión.

Teniendo en cuenta esas dos condiciones, se disolvieron 11,25 grs de plomo en HNO_3 1:3, pasando la solución a un matraz de 250 ml. (en las curvas de calibración disolvíamos cada vez 4,5 grs de plomo y después de precipitar llevábase a un volumen de 100 ml). Después de precipitar con SO_4H_2 se llevó a volumen y se tomaron 200 ml del líquido sobrenadante para evaporar a sequedad. El residuo se disolvió en 10 ml de la solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005 %.

Datos obtenidos

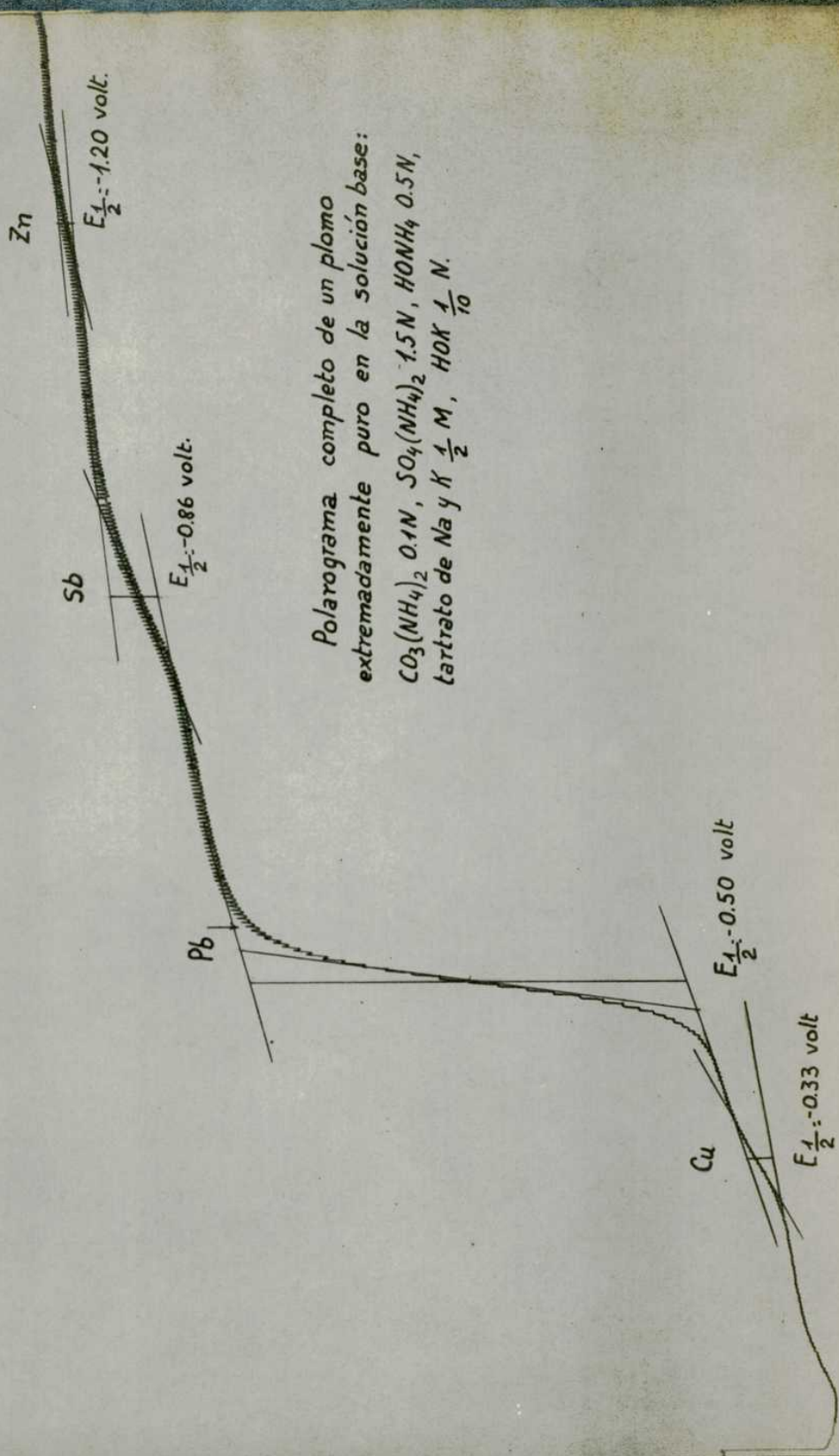
	h. onda	Sensib.	Id	$E_{1/2}$	Conc. %	Data espectrog.
	mm	mm/ μa	μa	volt.	gr/gr	gr/gr
Cu	10	0,006	0,060	-0,310	0,00019	0,0002
	16	0,004	0,064	-0,311	0,00019	

	H. onda	Sensib.	Id	E _{1/2}	Conc. %	Data espectr.
	mm	mm/μa	μa	volt.	gr/gr	gr/gr
Cd	4	0,004	0,016	-0,720	< 0,0001	< 0,0001
	5	0,003	0,015	-0,724	< 0,0001	
Ni	no med.	0,003	-	-	< 0,0001	no cent
Zn	8	0,010	0,080	-1,22	0,00021	0,0002
	21	0,004	0,084	-1,22	0,00021	(dato químico)

Puede verse que el dato de Cu, determinado polarográficamente, resulta bastante cercano al que dió el análisis espectrográfico, mientras el de Zn aparece levemente aumentado con respecto al dato químico.

La onda que se insánia al potencial E_{1/2} :-0,720 voltios con respecto al electrodo de calomel saturado debe atribuirse muy probablemente al Cd.

El Sb parece no molestarse mayormente en la polarografía de este plomo.



Polarograma completo de un plomo
 extremadamente puro en la solución base:
 $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0.1N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1.5N, HONH_4 0.5N,
 tartrato de Na y K $\frac{1}{2}$ M, HOK $\frac{1}{10}$ N.

Zn

$E_{\frac{1}{2}}: -1.20 \text{ volt.}$

Sb

$E_{\frac{1}{2}}: -0.86 \text{ volt.}$

*Polarograma parcial del mismo plomo
extremadamente puro al operar con más
alta sensibilidad.
No aparecen las ondas del Cd y del Ni.*



SENSIBILIDAD Y EXACTITUD DEL METODO POLAROGRAFICO
APLICADO AL ANALISIS DE PLOMOS.

Hemos dicho ya al referirnos a los métodos comparativos que la exactitud del método polarográfico está limitada principalmente por la reproducibilidad de las ondas, la precisión de la intercomparación de las alturas de onda y alguna posible inseguridad en los valores de las soluciones standard.

Es sabido, y puede comprobarse fácilmente, que polarizando dos ó tres veces sucesivas una misma solución las alturas de las ondas obtenidas no son exactamente idénticas. Ellas difieren generalmente en 1 mm en más ó en menos, y esta diferencia puede llegar algunas veces hasta 2 mm. Las causas de estas pequeñas variaciones son incontrolables.

Resulta de aquí que siempre tendremos un error proveniente de esta no reproducibilidad, aunque es evidente que el error relativo será tanto menor cuanto mayor sea la altura de la onda.

En cuanto a la precisión de la intercomparación de las alturas de onda, ella puede aumentarse asegurando el mínimo error probable de la curva de calibración.

Para tener en cuenta esta última condición se han hecho determinaciones repetidas de un mismo punto, variando la sensibilidad y por lo tanto la altura de la onda. Una vez hecho esto, lo más conveniente es representar gráficamente todos los puntos determinados en función de la concentración y la intensidad de corriente de difusión y trazar una recta tal que deje igual número de puntos a uno y otro lado. Un punto cualquiera de la recta representará el valor más probable de la intensidad de corriente de difusión

para una determinada concentración y viceversa.

Los valores que hemos anotado en las tablas de calibración corresponden unas veces a los puntos extremos entre los cuales oscila el valor más probable de la intensidad de corriente de difusión para una determinada concentración y otras, (cuando se ha anotado un único dato), al valor promedio de varias determinaciones.

Veremos a continuación qué error se comete en la construcción de estas curvas.

En las determinaciones conjuntas de Cd, Cu, Ni y Zn aceptamos la posibilidad de medir las cuatro ondas con una altura de 40 mm cada una. En esas condiciones, si se utiliza una sensibilidad de $0,010 \text{ mm}/\mu\text{a}$, la diferencia entre dos determinaciones de un mismo punto puede llegar a $0,020 \mu\text{amp}$. Si en cambio, la sensibilidad utilizada fuera de $0,004 \text{ mm}/\mu\text{a}$, esa diferencia puede ser de $0,008 \mu\text{amp}$. Teniendo en cuenta que la curva represente los valores medios de todas las determinaciones el error medio de cada uno de sus puntos será $0,010 \mu\text{a}$ en el primer caso ó $0,004 \mu\text{a}$ en el segundo.

Por lo tanto, el error medio de un punto de la curva oscila entre $0,010 \mu\text{a}$, que se producirá para las concentraciones mayores y $0,004 \mu\text{a}$ para las concentraciones menores, es decir, que el error absoluto va disminuyendo a medida que decrece la concentración.

En cualquiera de los dos casos, el error relativo de la intensidad de corriente de difusión para una determinada concentración resulta ser del 2,5 %.

En consecuencia, si aumentamos adecuadamente la sensibilidad cuando la concentración es pequeña, de modo de poder medir cada una de las ondas con una altura de 4 cm, se mantiene el error

medio relativo de cada punto de la curva.

Es lógico que podemos disminuir aún más ese error relativo registrando polarogramas parciales, que abarquen sólo una ó dos ondas, de modo que su altura aparezca mayor; sobre todo en los casos en que es necesario emplear baja sensibilidad para poder registrar las cuatro ondas en conjunto.

Veamos cómo incide este error de la curva en los datos finales.

Tomamos como ejemplo la curva de calibración del Cd en plomo espectrográfico.

Suponiendo exacta la intensidad de corriente de difusión determinada para un cierto elemento de un plomo, la concentración de la solución polarizada, obtenida en base a la curva de calibración, adolecerá de un error relativo del 2,5 %. Así, si la concentración hallada es 5 mgr/lt, el valor exacto oscilará entre $5 - 0,12$ y $5 + 0,12$ mgr/lt.

Según la standardización adoptada para el análisis de plomo en las calibraciones efectuadas sobre plomo espectrográfico, 10 ml de la solución polarizada contienen la cantidad de impurezas proveniente de 10 gra de plomo. En consecuencia, para la concentración de 5 mgr/lt, el porcentaje de Cu contenido en el plomo será 0,00050 mientras que para la concentración de 5,12 mgr/lt el porcentaje será 0,00051.

Sin embargo, hasta aquí no hemos tenido en cuenta el error de la determinación de la intensidad de corriente de difusión en el polarograma del plomo analizado. Si suponemos que ese error resulta ser del mismo signo que el error medio del correspondiente punto de la curva de calibración, el error medio final será $\pm 0,00002$ para un porcentaje de 0,0005, es decir que el error rela-

tivo será $\pm 4 \%$.

Es natural que el valor de este error medio dependerá de la pendiente de la curva de calibración.

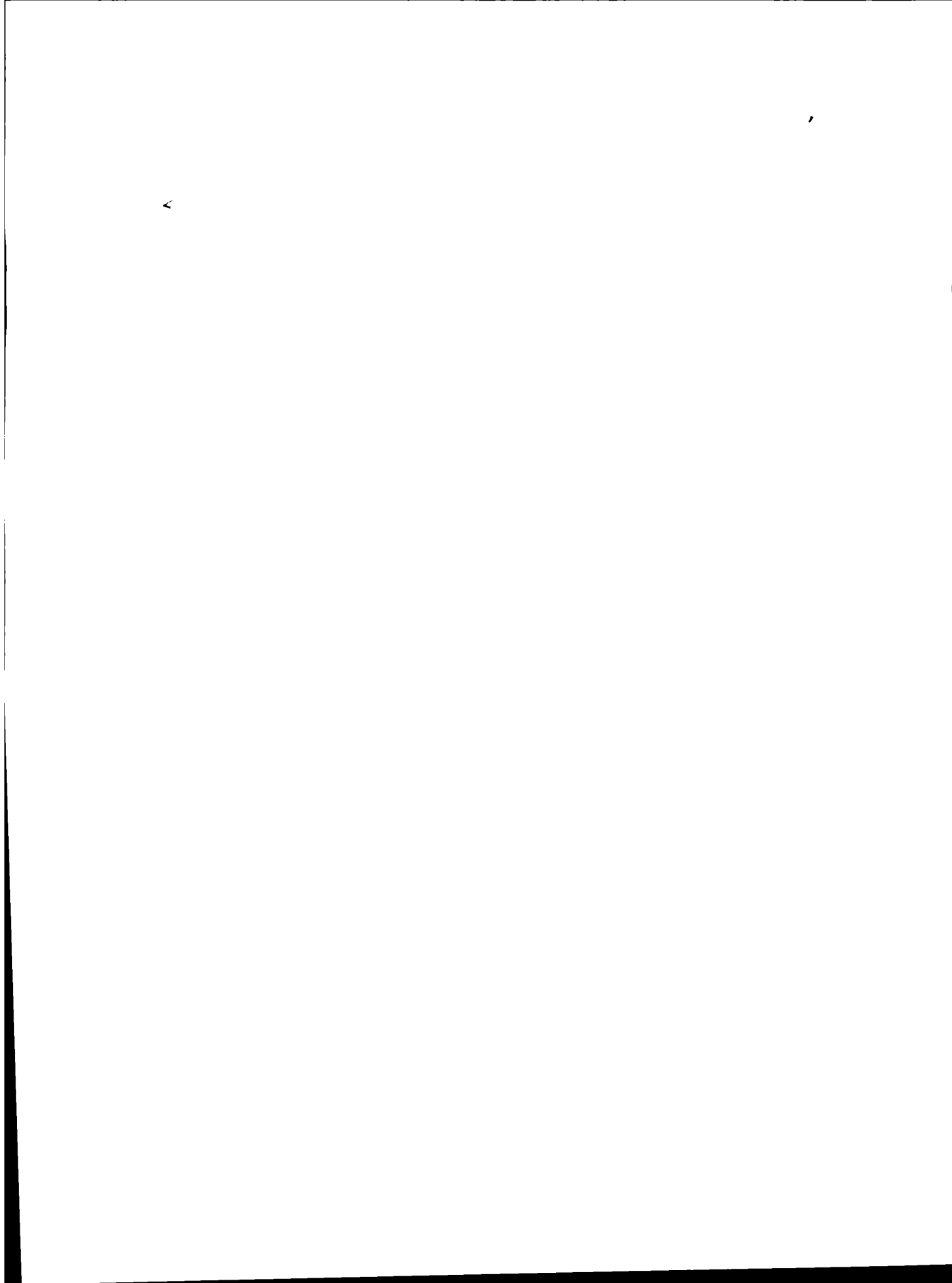
En los casos del Ni y del Zn, las pendientes de sus curvas respectivas son mayores que la pendiente de la curva del Cd, lo cual les da mayor sensibilidad, y por lo tanto su error puede ser menor ($\pm 3 \%$).

En cambio, si tenemos en cuenta la pendiente de la curva del Cu, el error puede llegar a $\pm 0,00003$ para un porcentaje de 0,0005 ó sea al $\pm 6 \%$.

En cuanto a los errores en los valores de las soluciones standard, ellos provienen de dos causas: los errores provenientes de las diluciones, que prácticamente no gravitan si se tiene en cuenta la no reproducibilidad de las alturas de onda mencionada más arriba y las diferencias en las cantidades de iones adsorbida en distintas precipitaciones. Este último factor de error se trata de disminuir al mínimo operando siempre en las mismas condiciones que en la curva de calibración y repitiendo exactamente los detalles operatorios. Además, se disminuyen grandemente estos errores repitiendo las determinaciones en soluciones de la misma concentración provenientes de precipitaciones diferentes, con lo cual es posible colocarse dentro del error del $\pm 2,5 \%$ en intensidad de corriente de difusión.

En resumen, la precisión del método resulta ser del $\pm 6 \%$ para el Cu, $\pm 4 \%$ para el Cd y $\pm 3 \%$ para el Ni y el Zn.

En cuanto a la sensibilidad, hemos visto que la concentración mínima medible de la solución a polarizar es de 1 mgr/lt, que según las condiciones de las curvas de calibración construidas en plomo espectrográfico, corresponde a un porcentaje en el plomo a





ANÁLISIS QUÍMICO.

El método de análisis químico para plomo refinado que se practica en los Laboratorios de O.S.N. tiene como fundamento concentrar las impurezas de 500 grs de plomo disueltos con HNO_3 , separando la mayor parte del Pb al estado de SO_4Pb .

Limitaremos la exposición del método de análisis a lo que se refiere a la valoración de las impurezas que nos habíamos propuesto determinar por métodos más convenientes. (*Cu, Cd, Ni, Zn*)

Técnica del método.

Se atacan 500 grs de muestra con 2.000 ml de ácido nítrico (1:3) (500 HNO_3 , 1.500 H_2O) en un vaso de precipitación de 3.000 ml. El ataque se favorece calentando, operación que debe cuidarse para evitar una reacción demasiado violenta.

Si el producto de la disolución del metal es límpido, agregar poco a poco a la solución caliente 700 ml de ácido sulfúrico diluido (1:3), filtrar una vez frío por un embudo de Buchner dotado de dos papeles de filtro tipo S. y S. etiqueta azul, lavar el precipitado de SO_4Pb con aproximadamente 500 ml de SO_4H_2 (1:10) frío (450 H_2O , 50 SO_4H_2). El precipitado de SO_4Pb se desecha.

Concentrar el filtrado en un vaso de precipitación de 3000 ml hasta un volumen de aproximadamente 5 ml, enfriar, diluir con 40 a 50 ml de H_2O destilada, llevar a ebullición manteniendo el líquido en agitación, enfriar, filtrar por papel de filtro tipo S y S. etiqueta azul y lavar el precipitado primero con unos 20 ml de SO_4H_2 diluido (1:10) y después con agua destilada. Reservar el filtrado.

(Si la solución de ataque es turbia ó presenta un precipi-

tado se procede a su filtración. Se diluye, se calienta y se filtra; así se evita que el filtrado cristalice. En el filtrado se precipita el Pb en la forma arriba indicada y el residuo recogido en el filtro se disuelve con 10 ml de HCl (D: 1,19). Diluir unas 20 veces la solución clorhídrica con agua destilada, saturar con SH_2 y dejar en reposo durante 24 horas. El precipitado de sulfuros (pptado 1) se reserva. El filtrado se desecha.

El pptado lavado con agua destilada se pasa mediante un chorro de piseta, empleando la menor cantidad posible de agua, a un vaso de pptación. Agregar HCl (D:1,19), hervir hasta completa disolución del SO_4Pb , diluir a 20 veces su volumen con agua destilada caliente y saturar con SH_2 a la solución caliente. Al cabo de una hora en reposo en caliente, filtrar y lavar una vez con agua caliente (pptado 2). El filtrado se desecha.

El filtrado (3) se reúne con los pptados (1) y (2). Hervir los pptados con 5 a 10 ml de HOK al 10 % y filtrar; lavar con agua caliente.

El pptado contiene: Bi, Cu, Cd y Pb.

Neutralizar el filtrado con solución de MONH_4 , adicionar 4 ml de sol. saturada de SO_2 , 2 ml de S_4H_2 diluido (1:1). Mantener la solución en caliente hasta completa eliminación del SO_2 , completar el volumen a 100 ml con agua destilada, enfriar, saturar con SH_2 , dejar en reposo hasta el día siguiente, filtrar y lavar el pptado (pptado 3) una vez con SO_4H_2 diluido (1:100) saturado de SH_2 .

El filtrado contiene : Fe, Zn, Ni y Co.

Concentrar a 100 ml.

El filtrado contiene: As, Sb y Sn.

Separación y determinación de Cu y Cd.

Método:

Los sulfuros de Bi, Cu, Cd y restos de Pb se transfieren mediante un chorro de piseta, a un vaso de pptación. El papel, privado de la mayor parte de los sulfuros, se lava repetidas veces con HNO_3 (1:1) caliente y una vez con agua destilada caliente. Tratar los sulfuros con cantidad suficiente de HNO_3 concentrado para disolverlos, hervir para aglomerar el S, añadir 5 ml de HCl (1:1) y 20 ml de H_2O , hervir y filtrar, lavando el filtro con HCl (1:10). El filtro con el insoluble se desecha. El filtrado se diluye a 100 ml y se lleva a ebullición. Añadir 2 ó 3 gotas de naranja de metilo, neutralizar con HONH_4 , acidular con 2 a 3 gotas de HCl (1:1) y diluir a unos 350 ml con agua para precipitar el ClOBI , cuya coagulación se favorece calentando la solución durante media hora a $70-80^\circ \text{C}$ al cabo de la cual se filtra con papel de filtro etiquetado azul y se lava con agua caliente.

El filtrado de la separación del ClOBI se calienta a unos 90°C y se somete a una corriente de SH_2 hasta que el líquido esté casi frío. Filtrar enseguida (banda azul) y lavar el precipitado con agua sulfhídrica ligeramente acidulada con HCl .

(El filtrado se desecha).

Transferir el precipitado mediante un chorro de piseta a un vaso de pptación, tratar el pptado que queda adherido al papel con unos 20 ml de HNO_3 (1:1), calentar hasta disolución y diluir, filtrar y lavar con la mínima cantidad de agua. El filtro con S se desecha. Añadir al filtrado 20 ml de SO_4H_2 (1:1), evaporar hasta vapores sulfúricos, enfriar, diluir a 100 ml con agua, hervir, dejar en reposo hasta el día siguiente, filtrar y lavar con SO_4H_2

(1:10) y neutralizar con NH_3 .

(El precipitado se desecha).

Agregar al filtrado SO_4H_2 hasta obtener una solución con aproximadamente 20% de ácido en volumen, calentar y hacer pasar una corriente de SH_2 durante 1 minuto. Para favorecer la coagulación del SCu agitar con una varilla de vidrio durante la pptación, filtrar rápidamente y lavar el precipitado con SO_4H_2 (1:10) saturado de SH_2 .

Disolver el pptado de SCu con HNO_3 caliente (1:1) y sobre el filtrado determinar Cu , previa agregado de NH_3 en exceso, por colorimetría, en tubos de Nessler, comparando con una solución tipo. En presencia de mucho Cu , se puede determinar por iodometría ó por electrólisis.

Neutralizar el filtrado con solución de HONH_4 , acidular con una gota de SO_4H_2 (1:1), tratar por una corriente de SH_2 hasta que los sulfuros precipitados coagulen, filtrar, lavar con SO_4H_2 (1:50) saturado de SH_2 . Disolver el pptado con 5 ml de HNO_3 (1:1), recoger el filtrado en un pequeño crisol de porcelana, evaporar con cuidado, adicionar una gota de SO_4H_2 (1:1) y calcinar suavemente a mas ó menos 600°C , enfriar y pesar el Cd al estado de sulfato.

Separación y determinación del Ni y Zn.

Método:

Eliminar del filtrado que contiene el Fe , Zn , Ni y Co mediante ebullición el SH_2 , oxidar el Fe con agua de bromo, eliminar el exceso de bromo por ebullición, agregar 10 ml (ó 2 grs sólido)

de ClNH_4 al 20%, 2 gotas de naranja de metilo e HONH_4 gota a gota hasta reacción alcalina, filtrar al cabo de un minuto. Redissolver el pptado en $\text{HCl}(1:1)$, diluir con agua, reprecipitar, filtrar y recoger ambos filtrados en el mismo vaso.

Redissolver el pptado de $(\text{HO})_3\text{Fe}$ con 5 ml de $\text{HCl}(1:1)$, recoger el filtrado en un matraz aforado de 100 ml, lavar el filtro con agua caliente repetidas veces, enfriar y llevar a volumen con agua destilada. Determinar el Fe por colorimetría mediante tubos de Nessler de 100 ml sobre un volumen conveniente de la solución obtenida, oxidar con unas gotas de sol. diluida de MnO_4K , agregar 5 ml de sol. de SnCl_2 al 10%, llevar a 100 ml con agua destilada y comparar los tipos preparados con cantidades crecientes de una sol. tipo de Fe de acuerdo con lo indicado para la sol. a ensayar. Si hay mucho Fe determinar por volumetría.

El filtrado se neutraliza hasta muy ligera acidez con $\text{HCl}(1:1)$, terminando la neutralización agregando gota a gota $\text{HCl N}/1$ en presencia de naranja de metilo. Acidificar la solución neutralizada con 2 gotas de $\text{CH}_3\text{COOH}(1:2)$, calentar, saturar con SH_2 y filtrar al día siguiente (banda azul).

(El filtrado se desecha).

Redissolver el pptado sobre el filtro con HCl concentrado saturado de bromo, recoger el líquido en cápsula de porcelana, alcalinizar ligeramente con sol. de NaOH al 20%, hervir, filtrar y lavar con agua caliente hasta reacción neutra.

Se reservan el precipitado y el filtrado (4).

Calcinar el precipitado(4) que contiene al Ni y al Co en cápsula de porcelana tarada y pesar. Disolver los óxidos de Ni y de Co en agua regia, llevar a casi sequedad, retomar con unas gotas de HCl concentrado, pasar la solución con poca agua a un vaso de precipitación, añadir 5 ml de HCl(1:1) y 50 ml de agua caliente, llevar a ebullición, agregar cantidad suficiente de dimetilglioxima al 1%, alcalinizar con NH_3 , filtrar por crisol filtrante tarado, lavar con agua caliente y secar en estufa a 100°C hasta peso constante.

Acidificar el filtrado(4) con $\text{CH}_3\text{COOH}(1:2)$, saturar con SH_2 en caliente, dejar en reposo y filtrar al día siguiente por filtro seco, lavar con solución de NO_3NH_4 al 2%, calcinar en crisol de porcelana tarado y pesar el Zn al estado de OZn .

Posibles causas de error en el método químico.

Como trabajo previo al estudio del método polarográfico, hemos analizado algunos plomos empleando el método químico descripto, con el fin de poder apreciar prácticamente sus posibles desventajas y causas de error.

En efecto, apenas iniciados los primeros pasos de esa técnica, el primer inconveniente importante se presenta con la separación de un cuantioso precipitado de SO_4Pb , que ha producido una coprecipitación de todos los iones que se encontraban en la solución.

Aunque el SO_4Pb no pertenece al tipo de precipitados gelatinosos, caracterizados por su gran poder de adsorción, se produce una substitución iónica en la red cristalina de los cristales formados.

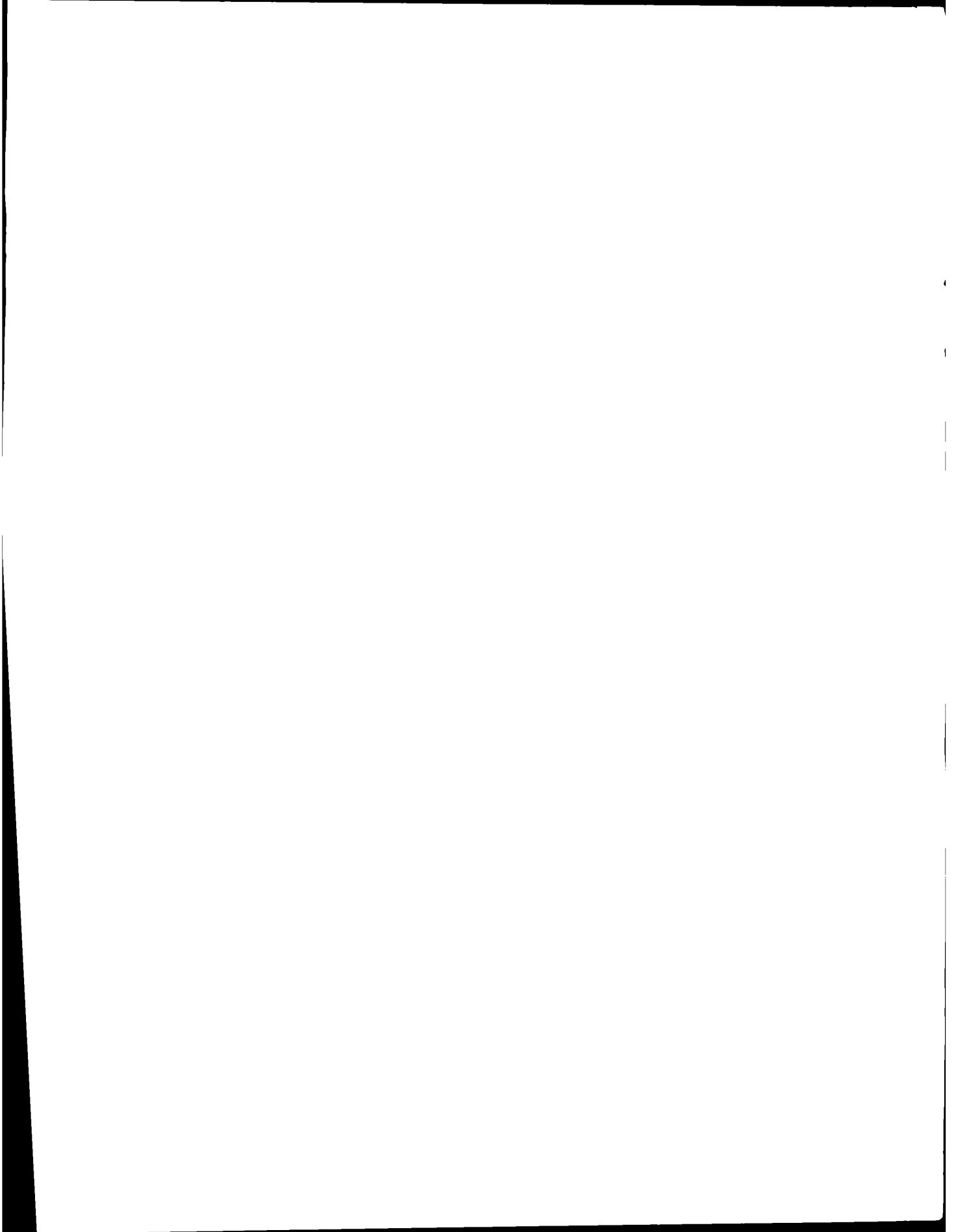
Para algunos iones la proporción adsorbida es bastante apreciable, pudiendo llegar fácilmente al 20%.

Una vez separado el sulfato de Pb, se separan el Cu y el Cd del líquido filtrado al estado de sulfuros, juntamente con el Bi, mientras el Ni y el Zn quedan en solución. Los iones precipitados se redisuelven para poder separar el Bi como ClOBI y una vez eliminado este elemento se vuelven a precipitar el Cu y el Cd con SH_2 . Para poder separar a su vez estos dos metales, es necesario redisolverlos y precipitar en medio ácido el SCu .

Aunque el procedimiento colorimétrico empleado seguidamente para la valoración de Cu es sensible y de bastante exactitud, hay que tener en cuenta que las muchas operaciones previas representan un inconveniente, sobre todo si se considera que los precipitados de sulfuros, aunque resulten en estos casos poco voluminosos,

mente se quiere tener una idea del orden de magnitud de esas impurezas. En efecto, en todos los casos estudiados hemos podido comprobar que, a pesar del error bastante grande de que pueden adolecer, los datos proporcionados por el método químico no dejan de estar en correspondencia con la realidad en cuanto se refiere a su orden de magnitud.

En los análisis de control durante el proceso de refinación, en los cuales se quiere tener una idea exacta del avance de dicho proceso, lograda con rapidez, el procedimiento químico resulta completamente inadecuado.



EXPERIMENTACIONES ANTERIORES QUE SE TOMARON COMO BASE

PARA EL DESARROLLO DE ESTE TRABAJO.

De toda la bibliografía consultada relativa al problema de análisis pelerográfico de plomos refinados, nos resultó particularmente digna de interés la publicación de M. Zotta en Gazz. chim. ital. 78, 143-51 (1948), que trata ese tema en especial.

Ese experimentador pareció haber llegado a una solución cómoda y rápida del problema de la determinación de las impurezas contenidas en un plomo, aún cuando ellas se encuentren en mínimas cantidades por efecto de un proceso de refinación. En efecto, eligiendo determinadas soluciones base, M. Zotta asegura la determinación simultánea del Cu, Cd, Ni y Zn.

Teniendo en cuenta esos resultados, se consideró digno de interés el verificar si ellos no dejaban de cumplirse cualquiera fuera el plomo que se eligiera. No se debe dejar de tomar en consideración que, siendo muchos los elementos que entran en la composición del plomo como impurezas, existe la posibilidad de que uno de ellos, encontrándose en determinada concentración, puede llegar a molestar ó impedir la determinación de otro. Por lo tanto, éste fué el punto de partida de las experimentaciones que se han expuesto en este trabajo.

PLAN DESARROLLADO.

Las experiencias efectuadas con el fin de concretar lo dicho más arriba, se pueden resumir en el esquema siguiente:

1º- Determinación de los potenciales de media onda del Cu, Cd, Ni y Zn con respecto al electrodo de calomel saturado en la solución soporte propuesta por M. Zotta.

Se comprobó que dichos potenciales distan lo suficiente uno de otro para que sea posible la determinación simultánea de esos elementos, aún en presencia del Pb.

2º- Construcción de la curva de calibración del Cu, utilizando soluciones puras. Se comprobó la proporcionalidad entre concentración e intensidad de corriente de difusión.

3º- Determinación conjunta de las curvas de calibración de Cu, Cd, Ni y Zn.

La curva de calibración del Cu, construida en presencia de Cd, Ni y Zn, coincide con la anterior, se supone que lo mismo sucede con los otros tres elementos.

En todos los casos hay proporcionalidad entre las dos variables de la curva de calibración.

4º- Determinaciones de Cu, Cd, Ni y Zn en distintos plomos de acuerdo con las curvas de calibración obtenidas.

Para efectuar estas determinaciones se atacó el plomo en cada caso con HNO_3 1:3 y se precipitó con SO_4H_2 . El líquido filtrado se llevó a un volumen determinado, se evaporó una porción alícuota del mismo y el residuo se disolvió en un pequeño volumen de solución base para poder ser polarizado.

Los potenciales de media onda de los elementos a determinar varían poco con respecto a los que presentaban en soluciones puras, de modo que es posible reconocerlos fácilmente.

Las concentraciones % se calculan utilizando las curvas de calibración (método comparativo).

Los resultados obtenidos muestran ser en general más altos

que los logrados por el método químico, aunque siempre del mismo orden. Sin embargo, hay una excepción en el caso del Cd, pues parece encontrarse en algunos plomos en cantidad apreciable, mientras que el método químico da concentraciones muy pequeñas ó simplemente vestigios.

5°- Variación del dato final al analizar directamente el líquido sobrenadante.

En este caso se llevó a volumen sin separar el precipitado de SO_4Pb y se tomó una porción del líquido sobrenadante.

Los datos finales son poco afectados por esta variación en la técnica, que simplifica considerablemente las operaciones.

6°- Recuperaciones.

Teniendo en cuenta que las condiciones del líquido polarizado proveniente del ataque del plomo son distintas a las condiciones en que se construyeron las curvas de calibración y que, por otra parte, el precipitado de SO_4Pb no deja de adsorber una cierta cantidad de los iones que se encuentran en disolución, se quiso comprobar si se recuperaban cantidades agregadas de estos iones, siempre utilizando el método comparativo.

a) Recuperaciones en presencia de una concentración de Pb 100 veces mayor a la de los otros elementos.

En este caso son muy aproximadamente recuperadas las cantidades agregadas. La adsorción producida no resulta revelable para la sensibilidad del método polarográfico.

b) Recuperaciones de cantidades agregadas a la disolución de un plomo.

Los agregados se efectuaron antes de la precipitación del SO_4Pb .

Las intensidades de corriente de difusión observadas deben

corresponder a la suma de las concentraciones provenientes de los agregados efectuados y de las cantidades contenidas en el plomo.

De la observación de los datos obtenidos resulta evidente que no se recuperan las cantidades agregadas de Cu, Cd, Ni y Zn. La cantidad no recuperada es tanto mayor cuanto mayor es la cantidad agregada.

7º- Curvas de calibración construidas en base a recuperaciones sobre un plomo refinado.

El objeto de la construcción de estas nuevas curvas de calibración fué tratar de eliminar la incidencia del efecto de la adsorción sobre los datos finales, colocándose en las mismas condiciones que en la muestra a analizar.

En efecto, los sucesivos puntos de las curvas fueron determinados agregando cantidades crecientes de los iones en estudio a la disolución nítrica de un plomo antes de su precipitación. En todos los casos se tomaron porciones iguales del líquido sobrenadante.

A causa de que el plomo tomado como base sólo había sido analizado químicamente (el método químico tiene errores apreciables), se descontó para cada ión la intensidad de corriente de difusión que le correspondía en la disolución del plomo tal cual, sin agregados.

El resultado de estas experimentaciones fué que se pueden obtener curvas utilizables para hacer valoraciones por comparación en los casos del Cu, Ni y Zn, pero no en el caso del Cd, en que no aparece una proporcionalidad entre la concentración y la corriente de difusión.

8º- Análisis de plomos utilizando las curvas de calibración construidas en base a recuperaciones.

Los datos obtenidos resultan algo modificados con respecto a los logrados con las curvas de calibración en soluciones puras (para Cu, Ni y Zn).

9°- Estudio del caso del cadmio.

En el caso de este elemento fué necesario realizar experiencias más minuciosas.

a) Recuperaciones en soluciones puras.

Las diversas cantidades de Cd agregadas a soluciones de Cu, Ni y Zn se recuperaron en forma total.

b) Recuperaciones después de tratamiento nítrico-sulfúrico.

Se sometió el cadmio (en presencia de Cu, Ni y Zn) a tratamiento nítrico-sulfúrico, en la misma forma que si se tratara de un plomo. La recuperación de las cantidades agregadas no es afectada por este tratamiento.

c) Estudio del efecto de las condiciones de precipitación.

Se construyó una curva de calibración para el Cd en la cual todas las condiciones operativas fueron rigurosamente estandarizadas, de modo de poder descartar cualquier efecto derivado de la precipitación del Pb (variación de las cantidades adsorbidas) como causa de las irregularidades observadas en el caso del cadmio.

Los resultados obtenidos llevan a la conclusión de que no es posible construir una curva de calibración para el Cd, a lo menos en el plomo utilizado como base, y con la solución soporte:

$\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005%.

Sin embargo, en algunos polarogramas pudo notarse un punto de inflexión en la porción ascendente de la curva del Cd, que hizo pensar en la posibilidad de la descarga de otro elemento a un potencial muy próximo al de ese metal.

El problema quedó entonces concretado a determinar qué elemento, entre los que también están contenidos en los plomos como impurezas (As, Sb, Bi, Sn, Fe), interfiere con la onda del cadmio.

10°- Estudio de interferencias.

a) En la solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005% se comprobó la no interferencia del Bi con el Cd.

En cambio, el As se descarga electroquímicamente en esa solución base y su onda interfiere con la del Cd, pudiendo llegar a interferir con el Ni si su concentración es muy grande.

b) Ensayo de soluciones base en que no interfiera el As.

Se comprobó que el As no se revela polarográficamente en la solución soporte: tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, tal como es mencionado por Kolthoff.

Sin embargo, aunque en esta solución base los potenciales de media onda del Cu, Cd, Ni y Zn están suficientemente distanciados uno de otro, no ocurre lo mismo con el Pb respecto al Cd, pues ambas ondas se superponen.

c) Ensayo de solución base combinada de tartrato y sales amoniacales: $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, HONH_4 0,5 N, tartrato de Na y K 1/2M, HOK 1/10 N y gelatina 0,005 %.

Tampoco en este medio se descarga electroquímicamente el As y las ondas del Cu, Pb, Cd, Ni y Zn aparecen lo suficientemente distanciadas unas de otras como para que no se produzcan interferencias entre ellas.

d) Otras interferencias.

Se comprobó que el Sb descarga en la solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005 %, a un potencial prácticamente idéntico al del Cd, lo cual hace que su onda

se confunda con la de este elemento.

En cambio, en la solución base combinada el Sb no molesta a la onda del Cd, pero puede interferir con el Ni.

11°- Aplicación del método comparativo en la solución base combinada de tartrato y sales amoniacales, utilizando plomo espectrográfico como base de la calibración.

Al construir estas curvas de calibración hemos considerado que la intensidad de corriente de difusión para un determinado ión proviene de la cantidad agregada de dicho ión más la que corresponde a la cantidad de plomo disuelto, según los datos espectrográficos.

Puede observarse que el potencial de media onda del Ni se desplaza al encontrarse en presencia de todos los elementos de un plomo, aumentando su valor negativo y alejándose de la onda del Sb, lo cual disminuye la posibilidad de interferencia con este elemento.

12°- Análisis de algunos plomos en la solución base combinada.

Los resultados obtenidos en esta solución base para Cu, Ni y Zn son muy cercanos a los que se obtuvieron en la solución base amoniacal. En cambio, son muy distintos los datos de Cd, que aparecen más en concordancia con los resultados del método químico mientras que en el soporte amoniacal se obtenían concentraciones elevadas.

13°- Análisis polarográfico de plomo espectrográfico.

Se analizó polarográficamente el plomo espectrográfico utilizado como base de la calibración en 11°, de acuerdo a las curvas de calibración descritas en 7° (se debe operar en las mismas condiciones).



RESUMEN DEL METODO HALLADO MAS CONVENIENTE

EN LA VALORACION POLAROGRAFICA DE PLOMOS.

Hemos visto que, entre las soluciones base ensayadas, sólo la compuesta por tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N y gelatina 0,005 %, resulta siempre apta para la valoración del Cd en un plomo. También pueden determinarse fácilmente en ese soporte el Cu y el Zn.

Sin embargo, no puede descartarse la posibilidad de una interferencia del Sb con el Ni. En la solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005 %, no ocurre esa interferencia; pero, en cambio, el Ni puede ser interferido por el As, si es grande la concentración de este elemento.

En los análisis químicos de plomos hemos encontrado como porcentaje máximo de As 0,0004 %, en un plomo de relativamente poca pureza; ese porcentaje representaría una concentración de 4 mg por litro en el líquido a polarizar, teniendo en cuenta la serie de operaciones efectuadas.

Al estudiar la interferencia del As hemos hecho notar que una concentración de As de 4 mgr/lt aumenta ligeramente la intensidad de corriente de difusión del Ni cuando este elemento se encuentra también en la concentración de 4 mgr/lt, es decir, que aumenta el error relativo de su determinación.

Sin embargo, en la mayoría de los plomos examinados el porcentaje de As era mucho menor que 0,0004 y en otros sólo había vestigios. En estas condiciones prácticamente no se produciría interferencia con el Ni, pues el As tiene un potencial de media onda

de - 0,85 voltios en la solución base amoniacal, mientras que el potencial de media onda del Ni en la misma solución es -1,008 voltios con respecto al electrodo decalomeI saturado.

En cambio, siempre habrá interferencia con el Cd cuando el As esté presente.

En consecuencia, en la solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005 %, pueden determinarse fácilmente el Cu, el Ni y el Zn.

Si resulta dificultosa la valoración del Cd (ausencia de proporcionalidad entre Conc. e Id), lo cual sucede cuando es elevado el porcentaje de Sb (caso muy frecuente), debe hacerse la valoración de ese elemento en la solución base: tartrato de Na y K 1/2 M, HOK 1/10 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005 %.

Lo más conveniente para tener mayor posibilidad de valorar los cuatro metales en conjunto, es la utilización de la solución base combinada, y solamente si hubiera dificultades en la valoración del Ni (que, por otra parte, se encuentra generalmente en proporción ínfima), usar para este elemento la solución base: $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ 0,1 N, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ 1,5 N, HONH_4 0,5 N, gelatina 0,005 %.

La técnica del método se puede resumir en lo siguiente: Disolver 166 gra de un plomo que se tomará como base de la calibración (ya analizado polarográfica ó espectrográficamente) y preferentemente muy puro, en 500ml de HNO_3 1:3. El volumen final de la disolución (1/2 lt) será exacto dentro de la aproximación posible.

Se toman luego 50 ml de la solución nítrica y se pasan a un matraz aforado de 100 ml, se precipita con 10 ml de SO_4H_2 concentrado, se agrega agua bidestilada hasta llevar a enrase, se agita y se deja reposar durante media hora.

Con una pipeta se toman 50 ml del líquido sobrenadante, se llevan a sequedad en cápsula de porcelana y el residuo se disuelve en 10 ml de solución base, con lo cual queda listo para ser polarizado.

Se determinan las intensidades de corrientes de difusión para el Cd, Ni, Cu y Zn (verificar previamente sus potenciales de media onda) correspondientes a sus concentraciones en la solución calculadas de acuerdo a sus porcentajes en el plomo. Se tendría así el primer punto de cada curva de calibración.

Los sucesivos puntos de las curvas se determinan agregando a 50 ml de la solución nítrica de plomo entre 1 y 10 ml de solución de Cu, Cd, Ni y Zn en concentración de 40 mgr/lit. Luego se precipita y se procede en la misma forma que en el caso anterior. Se miden las intensidades de corriente de difusión y se calculan las respectivas concentraciones. (Para las concentraciones más altas se pueden tomar 25 ml del líquido sobrenadante en lugar de 50).

Una vez construídas las curvas de calibración, se puede hacer la valoración de Cu, Cd, Ni y Zn en cualquier plomo, disolviendo 10 grs del mismo en 50 ml de HNO_3 1:3, precipitando con 10 ml de SO_4H_2 concentrado, y tomando 50 ó 25 ml del líquido sobrenadante, después de haber llevado a un volumen de 100 ml. Siempre se lleva a sequedad y se disuelve en el mismo volumen de solución base.

No debe olvidarse la importancia de standardizar las normas de procedimiento.

Las proporciones de masas y volúmenes las hemos elegido considerando que los porcentajes de impurezas en los plomos a analizar varían entre 0,005 y 0,0001 %; en casos diferentes esas proporciones se variarían adecuadamente.

VENTAJAS DEL METODO POLAROGRAFICO
PARA ANALISIS DE PLOMOS .* CONCLUSIONES.

De lo expuesto más arriba se deduce que el método polarográfico para el análisis de plomos resulta de una gran sencillez. Una vez construidas las curvas de calibración, una valoración en particular representa un mínimo de tiempo y de trabajo.

En estas condiciones se hace factible la realización de análisis en serie, lo cual resulta difícil con la utilización del método químico, basado en largas y trabajosas operaciones de separación.

Aparte de estas ventajas de simplificación del trabajo y rapidez en la obtención de los resultados, el método polarográfico resulta ser más exacto que el químico. En efecto, en este último puede producirse fácilmente un error del 20 % en la determinación de un cierto elemento a causa de la adsorción producida por el cuantioso precipitado de SO_4Pb que es necesario separar. A este error se le suman los derivados de las otras operaciones de separación y valoración.

En cambio, teniendo en cuenta la imprecisión en la medición de las alturas de onda, que incide en las curvas de calibración y en cada determinación en particular, y considerando la posibilidad de obtener las ondas del Cu, Cd, Ni y Zn en un mismo polarograma, con una altura media de 40 mm cada una, resulta que la precisión del método polarográfico es de $\pm 6\%$ para el Cu, $\pm 4\%$ para el Cd y $\pm 3\%$ para el Ni y el Zn.

En cuanto al método espectrográfico, aunque caracterizado también por su rapidez, es de más dificultosa calibración y, por

otra parte, su precisión no es mayor que la del método polarográfico y hasta puede ser menor para algunos elementos.

Fue la consideración de todas estas posibles ventajas que nos movió a estudiar la factibilidad de una técnica cómoda y sencilla de valoración de cuatro elementos en conjunto, tal como la propuesta por M. Zotta. Sin embargo, hemos comprobado que esa técnica no se adapta a todas las circunstancias, pues en presencia de determinadas concentraciones de As y Sb es impedida la valoración del Cd.

Nuestras experimentaciones se dirigieron en el sentido de allanar esa dificultad, tratando de hallar las condiciones en que resultara posible la valoración conjunta del Cd, Ni, Cu y Zn, sin ser interferida por la presencia de otros elementos comunes en los plomos.

Algunas observaciones de Kolthoff sirvieron para orientar nuestras experiencias y creemos haber generalizado el método de M. Zotta, haciéndolo más extensamente aplicable dentro de toda la gama de proporción de impurezas que es posible encontrar en los plomos refinados.

Yri
W. Zotta

BIBLIOGRAFIA.

Polarografía en general.

Análisis polarográfico y amperométrico. G. Goffart.-Ind. chim. belge. 13, 154-8 (1943).

Análisis polarográfico.- J. Monnier.-Chim. Acta helv. 21, 305-13 (1943).

Polarografía. Cecile Roy Loshon.-Chimie Industrie 52, 91-4 (1944).

Principios generales del análisis polarográfico.-W. Gule Davies.-Brotherton & Co Ltd, Leeds). Analyst 71, 49-52 (1946).

Aplicación de la ecuación de Ilkovic en polarografía cuantitativa.- Floyd Buckley y John Keenan Taylor.- J. Research Natl. Bur. Standards 34, 97-114 (1945).

Técnica polarográfica.-J. W. Stock.-Metallurgie 29, 155-8 (1944).

Análisis polarográfico.- A.C. Costes y F. Smart.- Chemistry & Industry 1941, 778-84.-

Microquímica en su estado real. Una síntesis crítica de los métodos más nuevos de análisis.- Ardino Martini.-Pub. Inst. Investigaciones Microquím., Univ. nac. Litoral (Rosario, Argentina) 1, 99-120 (1939).

Las bases científicas de la polarografía.- M.V. Stackelberg. Z. Electrochem. 45, 456-91 (1939).-

Análisis polarográfico.- Hans Dohn.-Chem. Ztg. 62, 77-81 (1938)..-

Teoría de las corrientes de difusión.- D. Mac Gillavry y A.W. Hidesl.-Rec. trav. chim. 56, 1013-21 (1937)..-

Aplicación del método polarográfico en microanálisis.- J. Heyrovsky.- Mikrochemie 12, 25 (1932).

Elementos y factores polarográficos.

Efecto de la reacción entre el mercurio y el oxígeno sobre las curvas polarográficas de ciertos metales a pequeñas concentraciones.- Edgar A. Smith, John K. Taylor y Roberta Smith.- J. Research Natl. Bur. Standards. 57, 151-5 (1946).-

Electrolitos base para uso en determinaciones polarográficas. H. Wolfson.- Nature 153, 375-6 (1944).-

Soluciones básicas especiales para el análisis polarográfico de algunos cationes metálicos.- V. Capitani.- Atti. sem. accad. sci. Padova 57, 107-17 (1942).-

Estudios fundamentales con el electrodo gotero de mercurio. Influencia de las características del capilar sobre la corriente de difusión y la corriente residual.- James J. Lingane y Brian A. Loveridge.- J. Am. Chem. Soc. 66, 1019-23 (1944).-

Estudios polarográficos con el cátodo gotero de mercurio. La determinación del potencial de descomposición.- G. Semeraro.- Gazz. chim. ital. 62, 518 (1932).-

El coeficiente de temperatura de las corrientes de difusión. B. Ilkovic.- Collection Czech. Chem. Commun. 10, 249 (1938).-

Nivel constante de mercurio para el electrodo gotero de Hg. A. Langner.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 13, 794 (1941).-

Factores a considerar en polarografía cuantitativa.- I. A. Kolthoff.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14, 195 (1942).-

Precisión del método polarográfico.

Principles and limits of accuracy in polarographic analysis.

Paul H. Sherrick.- Can. Chem. Process Inds 33, 415-20, 423-4 (1949).

Aids to accuracy in quantitative estimation from simple polarograms.- John A. Lewis.- (Chem. Research Lab., Teddington, Middlesex, Eng.), Analyst 72, 308-9 (1947).-

Modo de calcular la altura de las ondas polarográficas.-John Keenan Taylor.- Anal. Chem. 19, 478-80 (1947).-

Algunos factores que afectan la precisión en análisis polarográfico.- Floyd Buckley y John Keenan Taylor.- Trans. Electrochem. Soc. 87, 16 pp (1945).-

Diferencias entre las corrientes de difusión polarográficas observadas y calculadas.- G. Mac Nevin y Carl W. Balis.- J. Am. Chem. Soc. 65, 660-5 (1943).-

Polarografía en metalurgia.

Fundamentos e importancia metalúrgica de la polarografía.

J. Heyrovsky.- Metallwirtschaft 23, 333-41 (1944).-

Análisis polarográfico y sus aplicaciones en industria.

Ramon Cortillo.- Ion 5, 382-92 (1945).-

Análisis polarográfico.- K. P. Obrecht.- Mines Magazine

(Cols. School of Mines) 30, 643-4, 650 (1940).- Con aplicaciones a la metalurgia.-

Aplicaciones de la polarografía.- J. Heyrovsky.- Chemie &

Industrie 43, 1043-50 (1939).-

Análisis polarográfico en metalurgia.- J. Heyrovsky.- (Charles

Univ., Prague, Czech), Chem. Zvesti 3, 254-66 (1949).-

Uso del método polarográfico para el análisis de plomo y sus compuestos.- S.F. Shaikind.- Zavolskaya Lab. 3, 567-71 (1939).

Aplicación del método polarográfico de análisis para el control de producción en la metalurgia no ferrosa.- S.A. Plotnev, T.V. Aref'eva, L.N. Tal y L.I. Subovitskaya.- Zavolskaya Lab. 12, 38-53 (1945).- Con determinación de impurezas en plomo metálico.

Análisis sistemático polarográfico de metales. Características del As, Sb, Bi, Sn, Pb, Cd, Zn y Cu en varios electrolitos soporte.- James J. Lingane.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 15, 533-90 (1943).-

Análisis polarográfico de metales puros.- G. Generano.- Chim. Ind. 55, 351-6 (1942).-

Método polarográfico aplicado al análisis químico de metales.- Allen Walkley.- Australian Chem. Inst. J. 3 Proc. 5, 291-311 (1938).-

Determinación polarográfica de impurezas en plomo.- Protomann.- Metallwirtschaft, Metallwissenschaft, Metalltechnik 23, 343 (1944).-

Análisis polarográfico de metales puros y aleaciones.- A. Stross.- Analyst 74, 285-92 (1949).-

Análisis polarográfico de plomo refinado.- G. Zotta.- (Inst. Chim.-fis., Padova, Italia) Gazz. chim. Ital. 73, 143-51 (1943).-

Otros métodos.

Análisis químico.

A. S. Hemingway.- Proc. Australasian Inst. Mining Metall 47, 245 (1922).-

A.L. Hendrick.- The Inst. Analyst 22, 34 (1915).-

Beverly Clarke.- Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 343 (1937).

FOIPA

... .. free. int. marg... .. (1
... .. L... .. ch... .. 11.
... ..

Mississippi

... .. Z
... .. M... ..
... ..
... .. G... .. III.
... .. R... .. etall 5.
... ..

Missouri

... .. E. A
... ..
... ..
... ..
... .. M... ..
... ..

...

...

... .. 11.

... ..

... ..

... ..

... ..

... .. S... ..

... ..

Hessano