

**DETERMINACION DE ALUMINIO EN ACEROS NO ALEADOS
MEDIANTE POLAROGRAFIA CON CORRIENTE ALTERNA**

Dr. Vicente F. Vetere

Lic. María Inés Florit

SERIE II, Nº 300

INTRODUCCION

La problemática de la determinación analítica, de pequeñas concentraciones de aluminio en presencia de altas cantidades de hierro, aún no ha sido solucionada satisfactoriamente, ni por técnicas comunes de analítica clásica, ni por métodos instrumentales, ya sea espectrografía, fluorescencia de rayos X, absorción atómica o polarográfica con corriente continua.

Todas las técnicas usuales, incluyen engorrosos procedimientos donde siempre es imprescindible la separación previa del hierro. En este trabajo, se propone la utilización de un colorante que forma complejo selectivamente con el aluminio y no con el hierro al estado de ión ferroso.

Dicho colorante se ha utilizado en trabajos de quelatometría, pero no se tiene conocimiento de que haya sido empleado en la determinación polarográfica del aluminio.

PLANTEO DEL TRABAJO

La idea fundamental, es la determinación de aluminio en un acero no aleado por una técnica indirecta que mide la concentración de ligando libre, no unido al aluminio.

Para esto es necesario en primer lugar, estudiar algunas propiedades polarográficas del ligando y del complejo que forma con el aluminio, como así también las posibles interferencias del hierro, manganeso y cobre, que son los únicos componentes de un acero aleado que podrían perturbar la onda del ligando libre.

En base a estas consideraciones se propone un plan de estudio que se puede resumir en los siguientes tópicos:

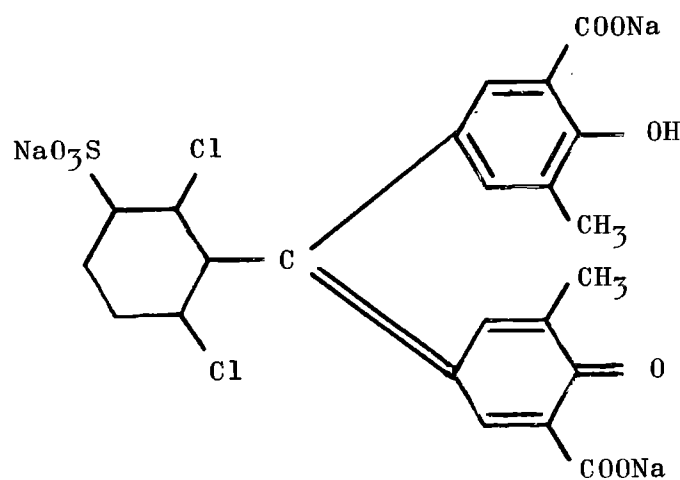
Estudio de los parámetros que establecen las condiciones óptimas para la determinación por descarga polarográfica

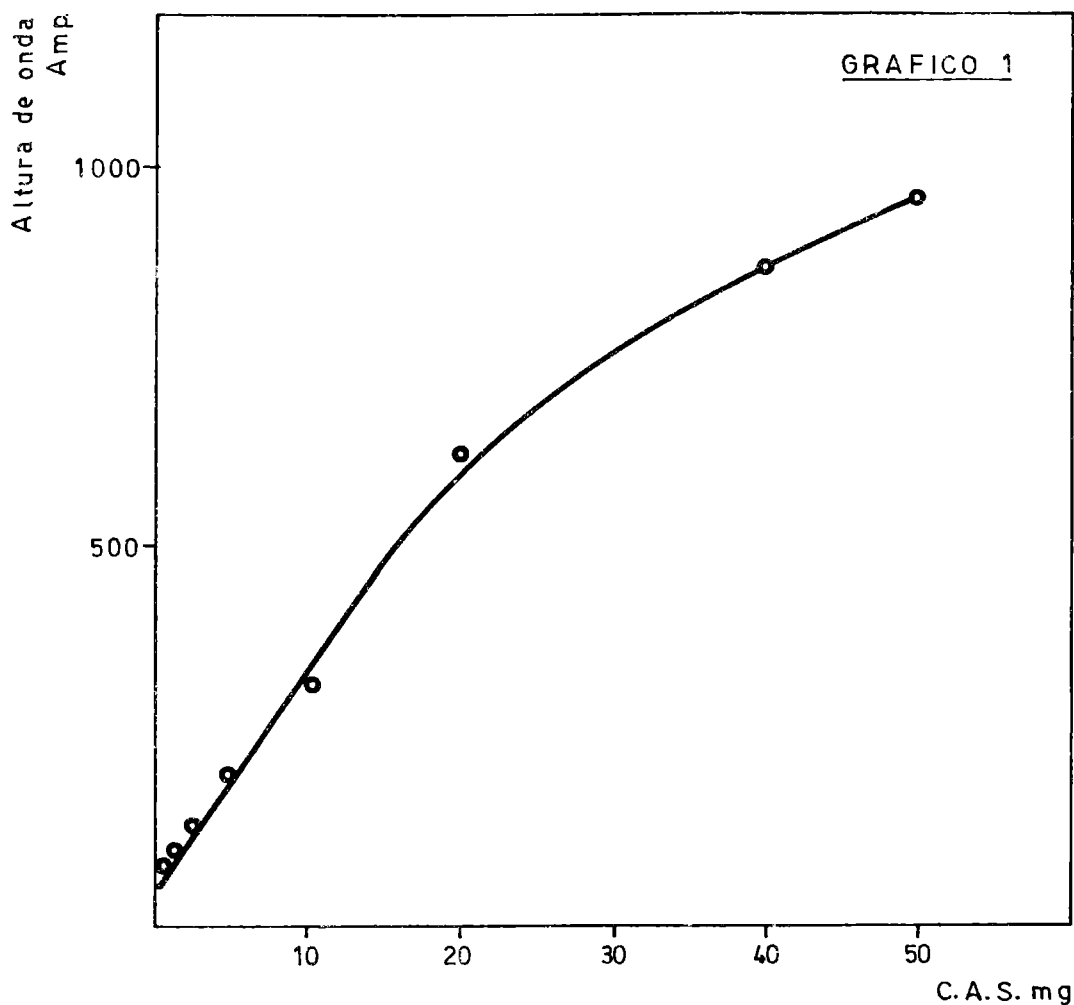
del colorante.

- Estudio de la interferencia del hierro.
- Formación del complejo colorante-aluminio; estudio de la descarga polarográfica del ligando libre en presencia de hierro y de aluminio.
- Estudio de la interferencia de cobre.
- Estudio de la interferencia de manganeso.
- Análisis de los ensayos realizados.
- Determinación de aluminio en aceros no aleados; comprobación del método propuesto sobre soluciones sintéticas y sobre patrones del National Bureau of Standards.

1. ESTUDIO DE LOS PARAMETROS PARA ESTABLECER LAS CONDICIONES OPTIMAS PARA LA DETERMINACION POR DESCARGA POLAROGRAFICA DEL COLORANTE.

El colorante utilizado, Chromazurol-S (C.A.S.), es la sal disódica del ácido 3"-sulfo-2", 6"-dicloro-3, 3'-dimetil-4-hidroxifucsona-5-5-dicarboxílico, de peso molecular 560 y cuya fórmula desarrollada es la siguiente:



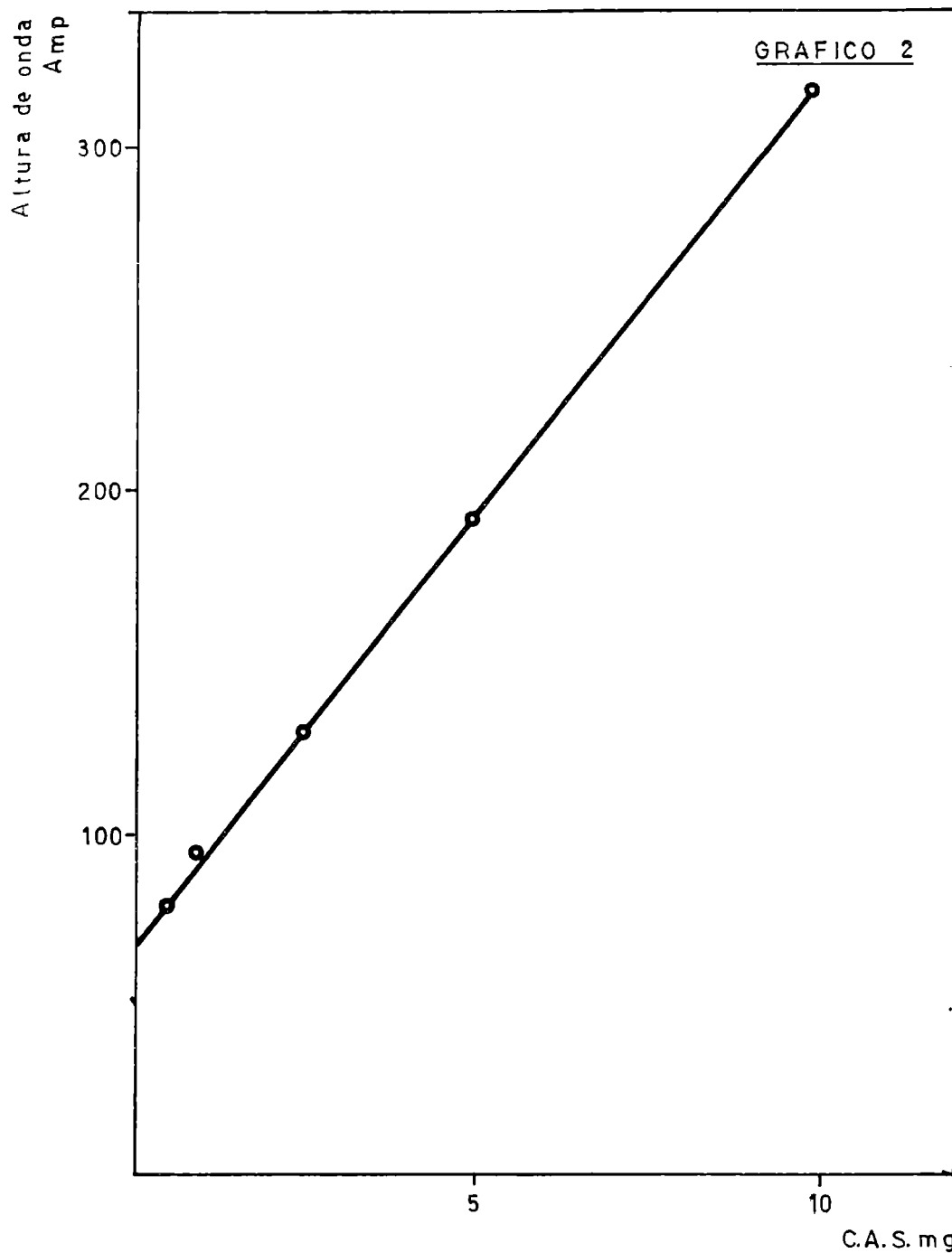


De acuerdo a la bibliografía, este colorante forma selectivamente un complejo con el Al^{+++} a $pH=4$, sin que se manifieste interferencia del hierro, siempre que éste se mantenga al estado Fe^{++} .

El estado reducido del ión hierro se consigue aquí, mediante el agregado de ácido ascórbico y el condicionamiento del medio; se ha seleccionado el buffer ácido acético-acetato de sodio, para realizar el presente trabajo.

El equipo utilizado es un polarógrafo Metrohm AG CH-9100 Herisau. Se realizaron polarografías con un sobrepotencial impreso de corriente alterna igual a 50 mV. El potencial inicial es 0,0 V y el barrido polarográfico de -2,0 V.

En la zona de potenciales indicados, el colorante pre-



senta dos ondas de reducción, de las cuales la que aparece a -0,3 Ves la que manifiesta carácter cuantitativo con respecto a la concentración, y por lo tanto la que se utilizará en las medidas.

Las sensibilidades empleadas en el trabajo barren un

rango desde 5.10^{-8} Amp/mm a 5.10^{-9} Amp/mm.

Se trabajó con soluciones con concentraciones crecientes de colorante, según se indica en la Tabla I. Estos ensayos permitieron delimitar cuál es el rango de concentración de Chromazurol-S, que manifiesta una respuesta lineal en la descarga polarográfica.

Como se puede apreciar en los gráficos 1 y 2, la zona lineal de la curva tiene por límite máximo de concentración al punto de 0,1 mg/ml. Por consiguiente las determinaciones se realizarán con concentraciones que no superen ese tenor.

2. ESTUDIO DE LA INTERFERENCIA DEL HIERRO

A continuación se estudió la onda de descarga polarográfica del Chromazurol-S, en presencia de hierro.

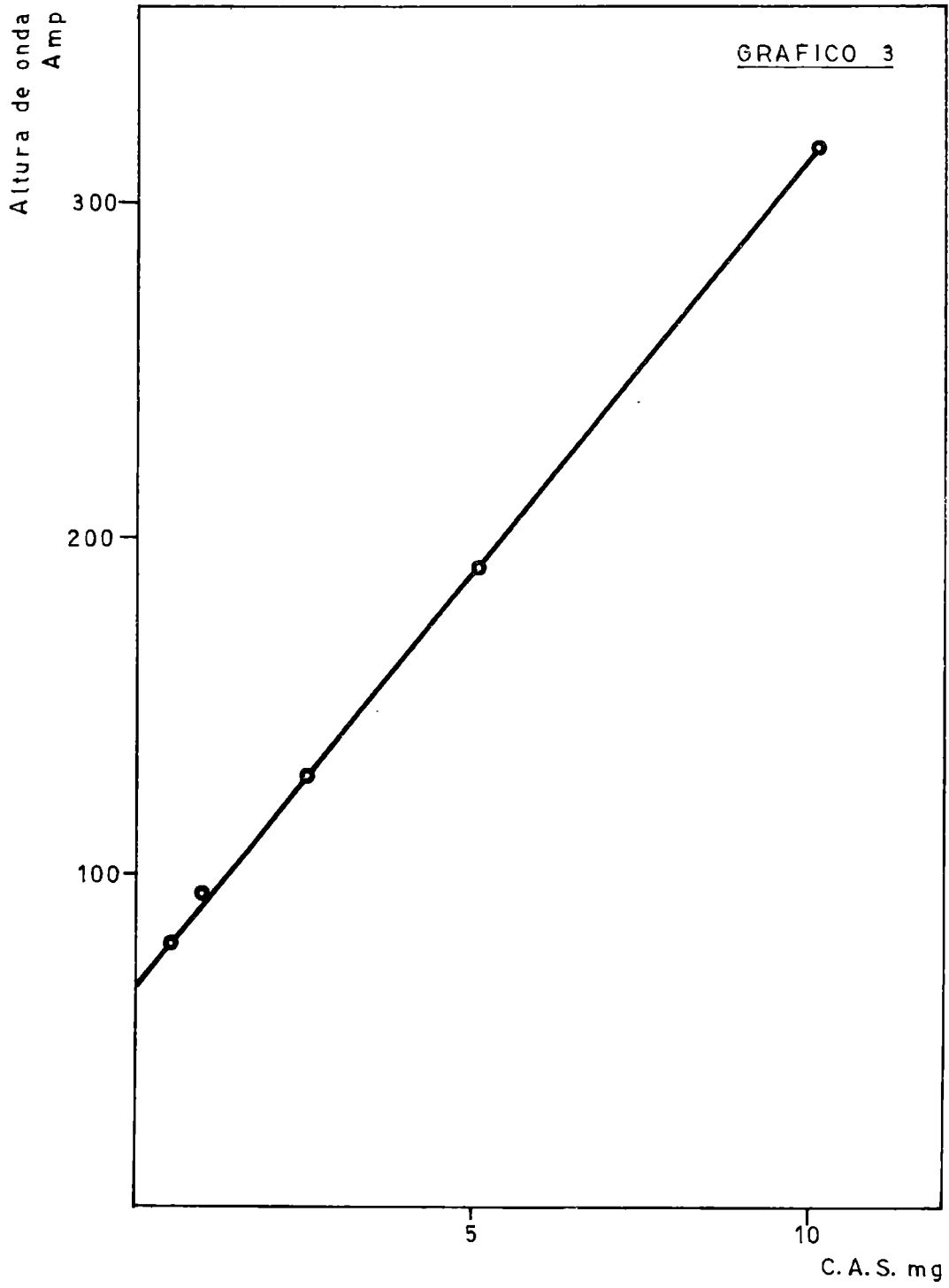
Este elemento, como ya se ha indicado, se mantiene al estado Fe^{++} , con ácido ascórbico y se trabaja, igual que en la sección anterior en medio buffer, ácido acético-acetato de sodio, selectivo para la formación del complejo Chromazurol-S- Al^{+++} .

Las determinaciones polarográficas se efectuaron sobre soluciones con un tenor constante de Fe^{++} y concentraciones crecientes de C.A.S., sin superar el límite máximo de 0,1 mg/ml.

Los ensayos se realizaron, como ya se ha establecido, con un sobrepotencial impreso, de corriente alterna, de 50 mV.

Los resultados obtenidos, promedio de tres determinaciones, se informan en la Tabla II.

Como se evidencia de los valores de la misma y del gráfico 3, la presencia de Fe^{++} no interfiere en la determinación polarográfica del Chromazurol-S-.



3. FORMACION DEL COMPLEJO C.A.S.-ALUMINIO; ESTUDIO DE LA DESCARGA POLAROGRAFICA DEL LIGANDO LIBRE EN PRESENCIA DE HIERRO Y DE ALUMINIO

Considerando que la formación del complejo Chromazurol-S-Al⁺⁺⁺, responde, por lo menos, a una reacción mol a mol, debe existir, por razón de pesos moleculares, una relación estequiométrica entre ellos de 20/1.

Los ensayos se realizaron en las condiciones ya establecidas, o sea: medio buffer ácido acético-acetato de sodio, ácido ascórbico como reductor del hierro y sobrepotencial impreso de corriente alterna de 50 mV.

Las determinaciones se efectuaron con soluciones de tenor constante de Fe⁺⁺ y de Chromazurol-S y concentraciones crecientes de Al⁺⁺⁺.

La Tabla III, da los valores obtenidos como promedio de tres determinaciones.

En este caso la altura de onda registrada, resultó ser inversamente proporcional a la concentración Al⁺⁺⁺; por consiguiente lo que se mide es la corriente que corresponde a la descarga polarográfica del ligando libre.

Se puede comprobar a partir del gráfico 4, que se mantiene respuesta lineal en la descarga del ligando libre, hasta una cantidad de Al⁺⁺⁺ igual a 0,2 mg para un tenor de Chromazurol-S de 10,0 mg (0,1 mg/ml).

Este hecho condiciona la forma en que se tomará la muestra para realizar las determinaciones.

4. ESTUDIO DE LA INTERFERENCIA DE COBRE

4.1 Determinación del tenor de cobre que permanece disuelto en ácido clorhídrico durante el ataque de un acero.

Previo al estudio de la interferencia de cobre, se rea-

lizaron ensayos tendientes a determinar qué tenor de cobre permanece disuelto, cuando una muestra de acero es atacada con ácido clorhídrico. Con este fin se procesaron muestras de la siguiente composición:

Nº 1: Fe y 1 % de Cu

Nº 2: Fe y 0,1 % de Cu

Nº 3: Fe y 0,1 % de Cu

El Cu^{++} fue agregado en todos los casos, bajo la forma de cloruro cúprico.

Las tres muestras fueron atacadas con HCl (1:1) en cantidad suficiente, apareciendo entonces el precipitado de cobre elemental.

A las muestras Nº 1 y Nº 2 se les agregó pulpa de papel y fueron filtradas por papel Whatman Nº 40, quedando así retenido el precipitado de cobre metálico.

A continuación las tres fueron tratadas con H_2O_2 de 100 volúmenes y luego de conseguir la oxidación total se agregó $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ (2M-2M), precipitando de esta manera el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y consiguiendo el medio adecuado para realizar la polarografía de cobre.

Los polarogramas se realizaron previa filtración, por filtro seco, de las soluciones así preparadas.

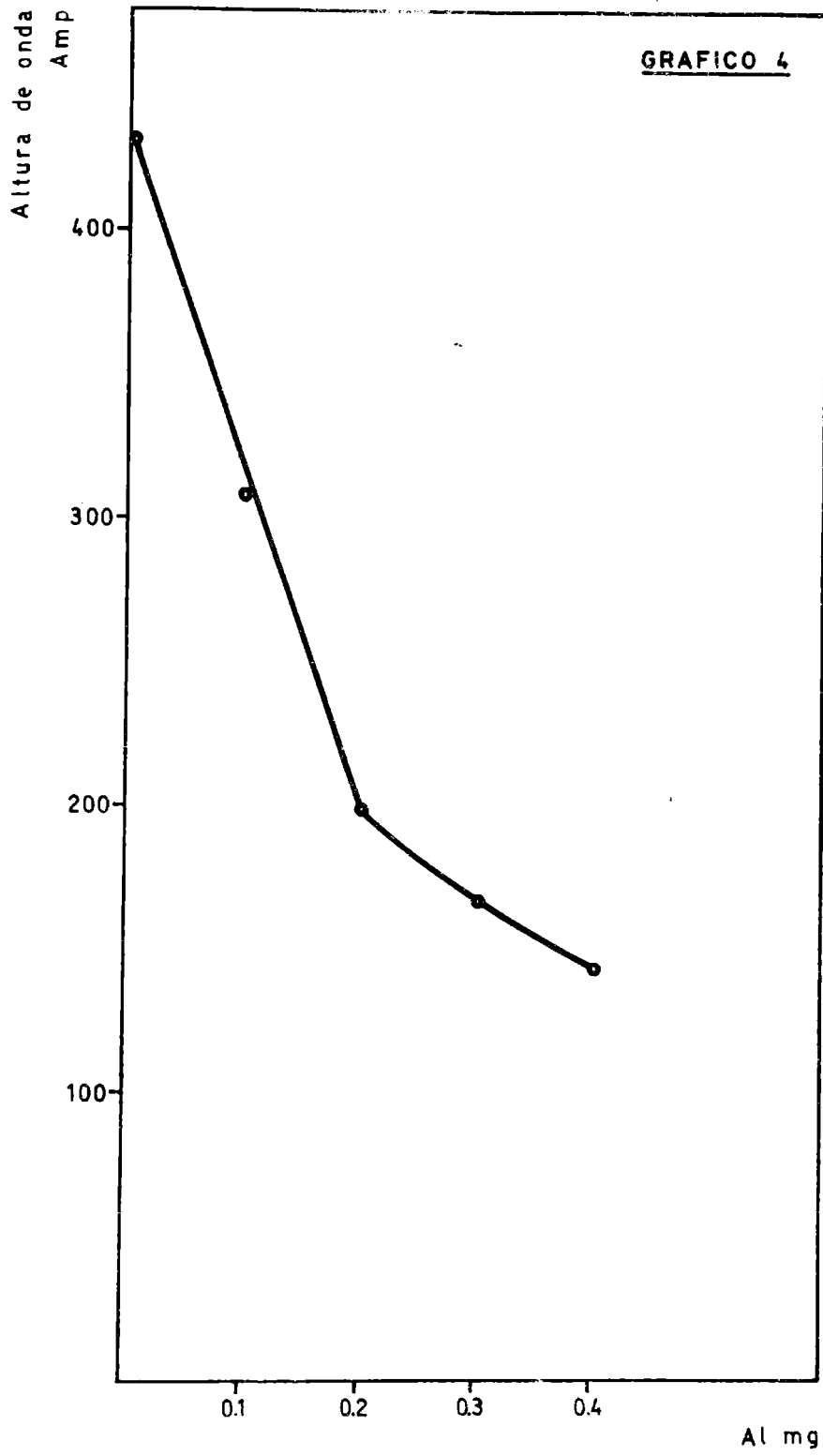
El medio buffer pH=10 ($\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$), el Cu^{++} presenta dos ondas de descarga polarográfica, una a -0,2 volt que corresponde a la reacción $\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+$ y otra a -0,5 volt para la reacción Cu^+/Cu^0 , siendo sólo esta última de carácter cuantitativo.

Los resultados obtenidos, como promedio de tres series de determinaciones, se indican en la Tabla IV.

Los valores de la tabla citada precedentemente, indican que el tenor de cobre que permanece disuelto en HCl es menor de 0,01 %, siendo por consiguiente prácticamente despreciable.

4.2 Comprobación de la interferencia de cobre

Se prepararon muestras de Fe^{++} con 0,1 % de Al^{+++} y se



les adicionó Cu^{++} (bajo la forma de Cl_2Cu) en razón de 0,1 % y 1,0 %.

A estas muestras se les acondicionó el pH con ácido acético-acetato de sodio y se les agregó Chromazurol-S en la cantidad ya determinada, de 10 mg, lo que provee una concentración de colorante de 0,1 mg/ml. Se trabajó como en todas las determinaciones, con un sobrepotencial impreso de corriente alterna de 50 mV.

En estas condiciones se realizaron los polarogramas, notándose una marcada interferencia del Cu^{++} en el rango de potencial que corresponde a la zona de descarga del complejo Chromazurol-S-aluminio.

4.3 Determinación de aluminio en presencia de cobre

Tendiendo a superar la interferencia de cobre, ya comprobada y considerando los resultados obtenidos en lo referente al tenor de cobre, que queda sin reducir, en el ataque de un acero con HCl (1:1), se procedió a realizar determinaciones de Al^{+++} en presencia y ausencia de cobre.

Se utilizaron muestras en las que el rango de concentración de Cu^{++} , con respecto al componente mayoritario barió el rango de 0,1 % a 1,0 %.

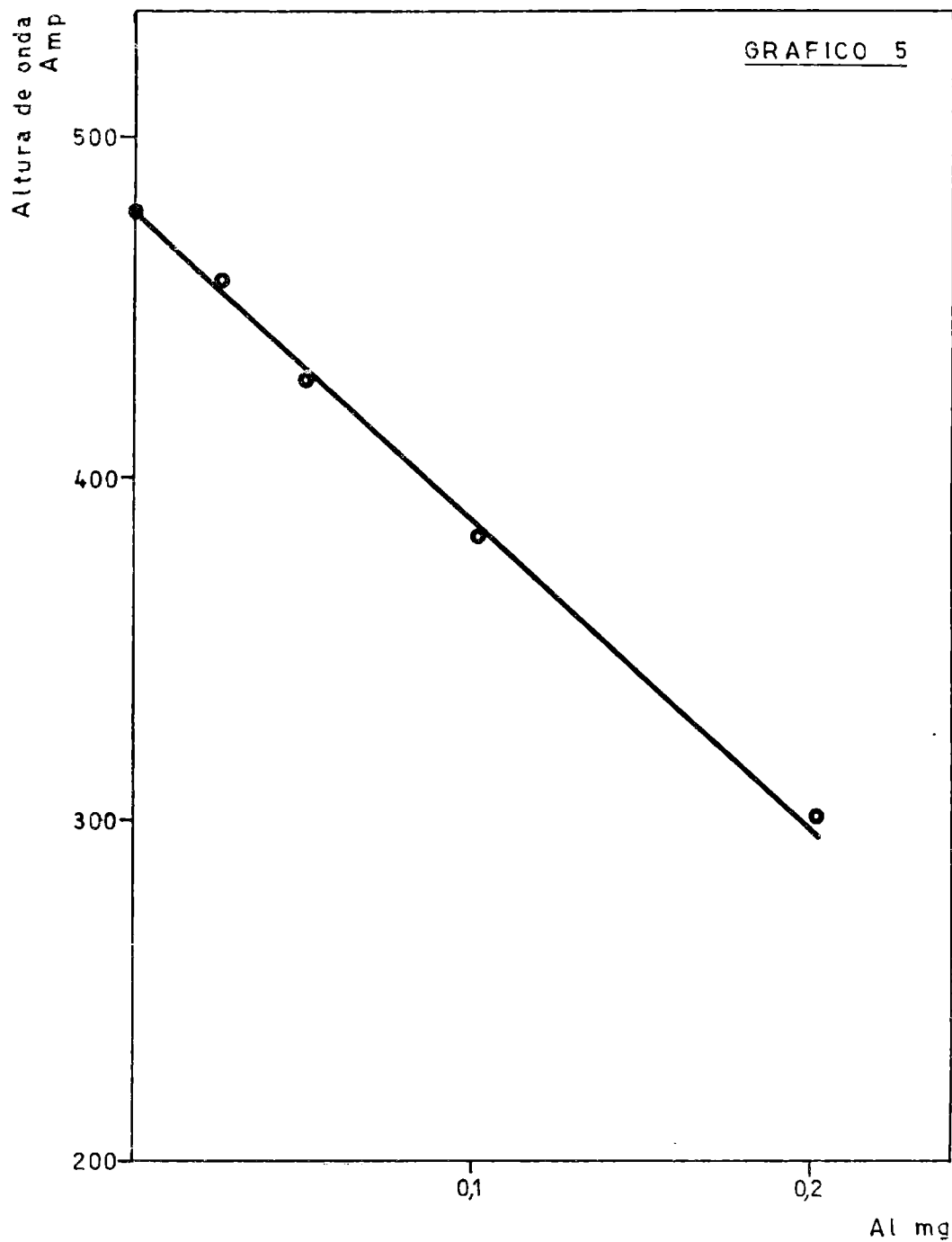
Los aceros se atacaron con HCl (1:1), agregando pulpa de papel a las muestras con contenido de cobre; éstas se filtraron por papel Whatman N° 40 y las soluciones resultantes se llevaron a volumen en matraz aforado.

De allí se tomaron las alícuotas adecuadas, a las que se les agregó ácido ascórbico como reductor del hierro, medio buffer ácido acético-acetato de sodio y 10 mg de Chromazurol-S de manera de proveer una concentración de 0,1 mg/ml.

Se trabajó, igual que en todos los casos, con sobrepotencial impreso de corriente alterna de 50 mV.

Los resultados se informan en la Tabla V y corresponden a un promedio de tres series de determinaciones.

Se evidencia de los valores presentados en la Tabla V, que luego del ataque de la muestra con HCl y del filtrado del



precipitado de cobre elemental, este elemento no interfiere en la determinación de aluminio con Chromazurol-S.

6. ANALISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Como síntesis de los puntos 1 a 5 tratados precedentemente se concluye que:

a) La concentración de Chromazurol-S, en la alícuota para realizar la determinación polarográfica no debe superar el tenor de 10 mg/100 ml.

b) La concentración de aluminio, para ese valor de 10 mg/100 ml de C.A.S., no debe ser mayor a 0,2 mg/100 ml.

c) Para evitar la interferencia del cobre es necesario eliminar primero la mayor parte mediante una filtración, realizada inmediatamente de finalizado el ataque. De esta manera el remanente soluble no interfiere en la determinación.

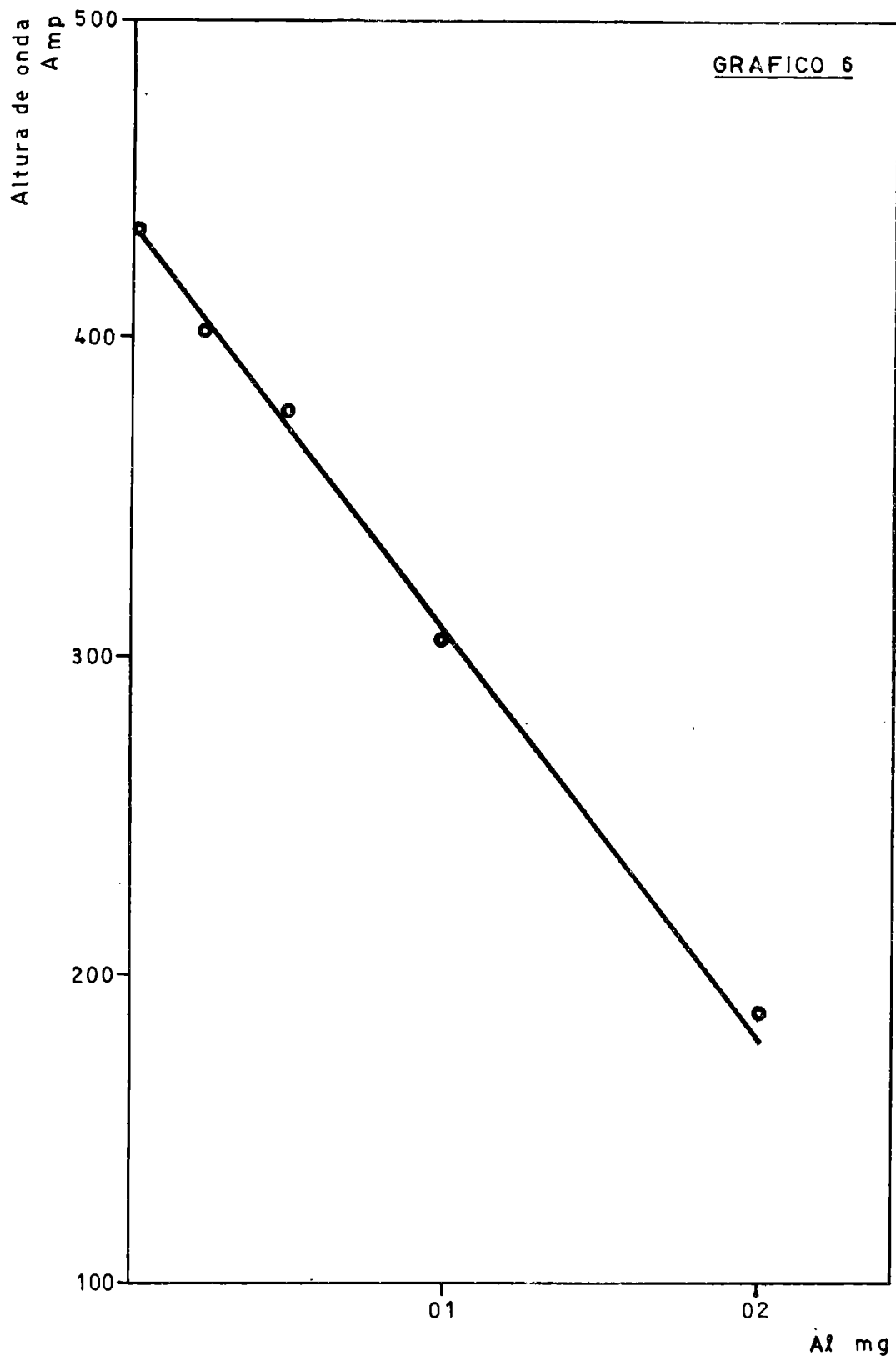
d) El hierro al estado de ión ferroso, (reducido con ácido ascórbico), no interfiere y el manganeso no afecta la onda del colorante.

En base a estas conclusiones se propone el siguiente método, para la determinación de aluminio en aceros no aleados:

Para aceros con un contenido de aluminio comprendido entre 1 % y 0,1 % se pesan 0,250 g de muestra, se atacan en caliente con 50 ml de ácido clorhídrico (1:1), se le agrega pulpa de papel y se filtra inmediatamente por papel Whatman Nº 40, la solución límpida se lleva a volumen de 250 ml en matraz aforado.

Para aceros con un tenor de aluminio comprendido entre 0,1 % y 0,01 % se debe pesar 1 g de muestra, atacar con 20 ml de ácido clorhídrico (1:1), agregar pulpa de papel y filtrar por papel Whatman Nº 40, inmediatamente de finalizado el ataque. La solución límpida se enrasa a un volumen final de 100 ml.

En ambos casos se toma una alícuota de 20 ml de la solución anterior, se agregan 2 g de ácido ascórbico, 15 ml de ácido clorhídrico (1:1), 30 ml de acetato de sodio 2M y 5 ml, medidos con pipeta aforada, de una solución recientemente preparada de Chromazurol-S al 0,2 %. Se lleva a un volumen final de



100 ml en matraz aforado.

Sobre esta solución se realiza el barrido polarográfico.

El valor de aluminio, se obtiene mediante comparación con muestras patrones del National Bureau of Standards, de tenor semejante o bien utilizando el método de sobreagregados, siguiendo en cualquiera de los dos casos la técnica ya indicada.

Las polarografías se realizan partiendo de un potencial de 0,0 V y efectuando un barrido de -2,0 V. De las dos ondas de descarga del C.A.S., la que aparece a -0,3 V es la que se utiliza para realizar las medidas. Se aplica un sobrepotencial de corriente alterna de 50 mV y el rango de sensibilidades varía desde $5 \cdot 10^{-9}$ Amp/mm a $5 \cdot 10^{-8}$ Amp/mm.

El equipo utilizado en las determinaciones es un polarógrafo Metrohm AG CH-9100 Herisau.

7. DETERMINACION DE ALUMINIO EN ACEROS NO ALEADOS. COMPROBACION DEL METODO PROPUESTO SOBRE SOLUCIONES SINTETICAS Y SOBRE PATRONES DEL N.B.S.

Las determinaciones se realizaron siguiendo la técnica indicada en el párrafo anterior.

Los resultados obtenidos, promedio de tres series de determinaciones, se informan en las tablas VII y VIII y en los gráficos 5 y 6 respectivamente.

Los valores de exactitud relativa correspondientes a las tablas VII y VIII se indican en la Tabla IX.

El método propuesto se comprobó con dos muestras del National Bureau of Standards. Los resultados se informan en las tablas X y XI.

La estimación del error correspondiente a los valores de las tablas X y XI se indica en la Tabla XII.

8. CONCLUSIONES

1. Mediante el método propuesto, se consigue por primera vez, determinar por polarografía, pequeñas cantidades de aluminio en presencia de altas concentraciones de hierro, sin separación previa de este último.

2. Se introduce, también por primera vez el ligando Chromazurol-S en las técnicas polarográficas.

3. Dado que no es necesario separar el hierro, esta técnica es mucho más rápida (30 minutos contra 1 o 2 días) y sencilla que las registradas en la bibliografía.

4. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede asegurar que el método, además de rápido y sencillo tiene reproductibilidad y exactitud satisfactorias para la determinación de aluminio en aceros no aleados.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Kolthoff-Lingane.- Polarography, Vol. I and II, Second Edition.
2. Meites.- Polarographic Techniques.
3. Bermejo Martínez-Prieto Souza.- Aplicaciones analíticas del AEDT y similares.
4. Sillen, L. G. and Martell, A. E. - Stability constants of metal ion complexes. London, The Chemical Society. Special Publication Nº 17.

T A B L A I

C.A.S.	Volumen total	Altura de onda
mg	ml	Amp
0,5	100	78.10^{-8}
1,0	100	92.10^{-8}
2,5	100	128.10^{-8}
5,0	100	190.10^{-8}
10,0	100	316.10^{-8}
20,0	100	616.10^{-8}
40,0	100	860.10^{-8}
50,0	100	950.10^{-8}

Nota.- Los resultados de la tabla corresponden a un valor promedio de tres series de determinaciones.

T A B L A II

Fe mg	C.A.S. mg	Volumen total ml	Altura de onda Amp
100	0,5	100	$79 \cdot 10^{-8}$
100	1,0	100	$92 \cdot 10^{-8}$
100	2,5	100	$128 \cdot 10^{-8}$
100	5,0	100	$190 \cdot 10^{-8}$
100	10,0	100	$316 \cdot 10^{-8}$

T A B L A III

Fe mg	C.A.S.		Al		Volumen total		Altura de onda	
	mg		mg		ml		Amp	
40	10,0		-		100		$454 \cdot 10^{-8}$	
40	10,0		0,1		100		$308 \cdot 10^{-8}$	
40	10,0		0,2		100		$198 \cdot 10^{-8}$	
40	10,0		0,3		100		$166 \cdot 10^{-8}$	
40	10,0		0,4		100		$142 \cdot 10^{-8}$	

T A B L A IV

Muestra Nº	Fe		Cu		Cu		Volumen total		Altura de onda	
	mg		mg		%		ml		Amp	
1	1.000		10		1,0		100		$40 \cdot 10^{-8}$	
2	1.000		1		0,1		100		$42 \cdot 10^{-8}$	
3	1.000		1		0,1		100		$450 \cdot 10^{-8}$	

T A B L A V

Fe mg	C.A.S. mg	Al %	Cu mg	Cu %	Volumen total ml	Altura de onda Amp
200	10	-	-	-	100	$480 \cdot 10^{-8}$
200	10	0,1	-	-	100	$300 \cdot 10^{-8}$
200	10	0,1	0,2	0,1	100	$302 \cdot 10^{-8}$
200	10	0,1	0,4	0,2	100	$302 \cdot 10^{-8}$
200	10	0,1	1,0	0,5	100	$302 \cdot 10^{-8}$
200	10	0,1	2,0	1,0	100	$303 \cdot 10^{-8}$

T A B L A VI

Fe	C.A.S	Al	Mn	Mn	Volumen	Altura de
mg	mg	%	mg	%	total	onda
					ml	Amp
200	10	-	-	-	100	480.10^{-8}
200	10	0,1	-	-	100	300.10^{-8}
200	10	0,1	2,0	1,0	100	303.10^{-8}
200	10	0,1	4,0	2,0	100	303.10^{-8}
200	10	0,1	6,0	3,0	100	304.10^{-8}
200	10	0,1	8,0	4,0	100	304.10^{-8}

T A B L A VII

Fe mg	Al mg	Al %	Altura de onda Amp
200	-	-	480.10^{-8}
200	0,025	0,01	458.10^{-8}
200	0,05	0,02	430.10^{-8}
200	0,10	0,05	384.10^{-8}
200	0,20	0,10	300.10^{-8}

T A B L A VIII

Fe mg	Al mg	Al %	Altura de onda Amp
20	-	-	436.10^{-8}
20	0,025	0,12	402.10^{-8}
20	0,05	0,25	376.10^{-8}
20	0,10	0,50	304.10^{-8}
20	0,20	1,00	186.10^{-8}

T A B L A IX

Valor verdadero mg	Valor leído mg	E	Exactitud relativa %
0,025	0,024	0,001	4
0,050	0,052	0,002	4
0,100	0,104	0,004	4
0,200	0,198	0,002	1
0,025	0,026	0,001	4
0,050	0,048	0,002	4
0,100	0,102	0,002	2
0,200	0,194	0,006	3

TABLA X (NBS Standard Sample 170 A, Al % 0,046)

Número de determinaciones	Altura de onda Amp	Al (sobre 200 mg) mg
1	399.10^{-8}	0,088
2	397.10^{-8}	0,090
3	397.10^{-8}	0,090
4	397.10^{-8}	0,090
5	398.10^{-8}	0,089

TABLA XI (NBS Standard Sample 106 A, Al % 1,08)

Número de determinaciones	Altura de onda Amp	Al (sobre 200 mg) mg
1	164.10^{-8}	0,210
2	165.10^{-8}	0,209
3	165.10^{-8}	0,209
4	166.10^{-8}	0,208
5	164.10^{-8}	0,210

TABLA XII (NBS Standard Sample 170 A, Al % 0,046)

Valor verdadero mg	Valor leído mg	E	Exactitud relativa %
0,092	0,088	0,004	4
0,092	0,090	0,002	2
0,092	0,090	0,002	2
0,092	0,090	0,002	2
0,092	0,089	0,003	3

Valor medio: 0,0894

Exactitud media relativa %: 2,6

Reproductibilidad %: 0,8

TABLA XIII (NBS Standard Sample 106 A, AI % 1,08)

Valor verdadero mg	Valor leído mg	E	Exactitud relativa %
0,216	0,210	0,006	2
0,216	0,209	0,007	3
0,216	0,209	0,007	3
0,216	0,208	0,008	3
0,216	0,210	0,006	2

Valor medio: 0,2092

Exactitud media relativa %: 2,6

Reproductibilidad %: 0,3