

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**METODO COLORIMETRICO DE
DETERMINACION DE MOLIBDENO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A
MARIA ESTHER GARCIA CONTRERAS

México, D. F.

1972

92



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA :

PRESIDENTE: PROF. OTHON CANALES VALVERDE
VOCAL: PROF. GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES
SECRETARIO: PROF. ALBERTO OBREGON PEREZ
1ER.SUPLENTTE: PROF. JOAQUIN LOPEZ COLMENARES
2DO.SUPLENTTE: PROFRA. NORMA E. OLVERA HIDALGO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: INSTITUTO DE GEOLOGIA UNAM.

SUSTENTANTE: MARIA ESTHER GARCIA CONTRERAS.

ASESOR DEL TEMA: ING.QUIM. ALBERTO OBREGON PEREZ.

A MIS PADRES :
CON RESPETO Y ADMIRACION .

A MIS HERMANOS.

Con agradecimiento a los señores:

ING. QUIM. ALBERTO OBREGON PEREZ

ING. QUIM. LUIS ROMERO CERVANTES

C O N T E N I D O

	Págs.
INTRODUCCION	1
GENERALIDADES	2
COLORIMETRIA	8
METODO PARA DETERMINACION DE MOLIBDENO EN ACEROS INOXI-- DABLES	12
CLORURO ESTANOSO Y ACIDO ASCORBICO COMO REDUCTORES.....	27
FORMACION Y ESTUDIO DEL COMPLEJO $\text{Mo}(\text{CNS})_5$ EMPLEANDO SnCl_2	32
PARTE EXPERIMENTAL.....	39
APLICACION DEL METODO.....	55
CONCLUSIONES.....	56
BIBLIOGRAFIA.....	58

I N T R O D U C C I O N .

Debido a la importancia que presenta la aleación del molibdeno en aceros inoxidables, por las propiedades anticorrosivas tan marcadas que les imparte, es de gran interés su cuanteo en los diferentes tipos de estos materiales.

Para su determinación existen, en la actualidad, procedimientos analíticos muy diversos, entre los que se encuentran el gravimétrico, el complejométrico, el colorimétrico, el volumétrico y técnicas más sensibles como la de cromatografía de gases y la de absorción atómica.

La finalidad que persigue el presente trabajo experimental es la de exponer un estudio de las variables a que se ve sujeta la determinación colorimétrica de molibdeno en aceros inoxidables, empleando ácido ascórbico como reactivo reductor.

Por este motivo se presentan en el primer capítulo "Generalidades sobre molibdeno" las reacciones que son adecuadas para su determinación colorimétrica, con los diversos potenciales que las hacen cuantitativamente completas. Asimismo se exponen las razones que su tuvieron para promover modificaciones al método tradicional de reducción con SnCl_2 , buscando una explicación fisicoquímica en los diversos pasos de que se compone el proceso analítico y tratando de simplificar al máximo reactivos y manipulaciones, con el fin de eliminar el error indeterminable y completamente subjetivo que representan las técnicas de diversos analistas.

G E N E R A L I D A D E S .

ANTECEDENTES HISTORICOS:

La palabra molibdeno, cuyo significado en griego es plomo, - en la antigüedad asociaba compuestos de plomo, molibdeno y grafito, debido a su semejanza en aspecto.

En el siglo XVII se encontró que el grafito y la molibdenita no contenían plomo, y más tarde Scheele identificó a la molibdenita como un sulfuro de un elemento nuevo, produciendo el óxido - al calentar el sulfuro.

En el año de 1782 Hjelm obtuvo por primera vez el molibdeno metálico, en forma de polvo, reduciendo el MoO_3 con carbono.

En 1893 Mossan obtuvo el molibdeno metálico sólido efectuando la reducción en un horno eléctrico de arco y logrando un producto con una pureza de 92-96%.

El molibdeno fué agregado por primera vez al acero en 1901, pero no adquirió importancia sino hasta la primera guerra mundial, usándose como sustituto del wolframio, pues se vió que al agregarlo al acero se mejoraban su temple y resistencia.

CARACTERISTICAS CONFERIDAS AL ACERO POR EL MOLIBDENO:

Debido a que el molibdeno es uno de los principales aleantes en los aceros, es de interés estudiar los efectos y características que imprime a aquéllos.

Los efectos que podemos hacer notar son los siguientes:

- 1).- Aumenta su resistencia a la tensión.
- 2).- Aumenta su límite elástico.
- 3).- Aumenta su dureza.
- 4).- Aumenta su ductilidad.
- 5).- Aumenta su resistencia al impacto, principalmente a bajas -
temperaturas.
- 6).- Aumenta su resistencia al desgaste (abrasión y erosión) de-
bido a la formación de nitruros y carburos.
- 7).- Aumenta su resistencia al ataque de gases de combustión.
- 8).- Aumenta su resistencia a la corrosión en aceros inoxidables,
principalmente corrosión intercrystalina de ácido sulfúrico
y agua salada, siendo mayor esta resistencia en caliente.
- 9).- Aumenta su temple, permitiendo mayores temperaturas en el -
templado.
- 10).- Mejora su maquinado.

El molibdeno se agrega a los aceros en forma de Fe-Mo, --
óxido de molibdeno o molibdato de calcio.

ALEACIONES:

El molibdeno forma con el hierro aleaciones análogas a --
las del tungsteno. El acero al molibdeno es muy duro y contiene-
una proporción de molibdeno que llega al 3%.

Las aleaciones de partes iguales de los dos metales son -
de color blanco azulado, de fractura granujienta, muy duros y --

quebradizos, que funden al soplete.

Con doble proporción de molibdeno la aleación resulta de color gris claro, de grano fino, quebradiza, infusible al soplete y magnética.

GENERALIDADES DEL MOLIBDENO:

El molibdeno es uno de los elementos más pesados del grupo VIA, de carácter metálico, cuyo símbolo es Mo; tiene un peso molecular de 95.95 y número atómico de 42, con una configuración electrónica $4d^5, 5s^1$, hexavalente, de color blanco plata, sumamente duro (5.5 escala de Mohs), aunque dúctil y maleable; con una densidad de 10.22 g/cm^3 (20°C), pudiéndose moldear y forjar en caliente. No presenta propiedades magnéticas. Forma diversos compuestos con sus estados de oxidación $6^+, 5^+, 4^+, 3^+, 2^+$, siendo los más estables los que forma en el estado 5^+ . Tiene una estructura cristalina cúbica centrada en el espacio, con una temperatura de fusión de $2620 \pm 10^\circ\text{C}$ y de ebullición de 3700°C a 5560°C .

A temperatura ordinaria no se altera en contacto con el aire, debiéndose a éste y a su elevada temperatura de fusión sus aplicaciones características.

Por calentamiento se colorea, primero de azul, debido a la formación de óxidos, pasando después a anhídrido molíbdico de color blanco.

No es atacable por ácidos diluidos; sólo por ácido sulfúrico concentrado y caliente, ácido nítrico concentrado y caliente y agua regia, los cuales lo disuelven con gran facilidad.

Es soluble en cromo y wolframio fundidos, insoluble en cobre y con plata sólo es posible la elaboración de mezclas sim-

ples.

Su electrodeposición es muy difícil debido a su potencial de ionización.

ESTADO NATURAL:

En la naturaleza el molibdeno no se encuentra en estado --
nativo; algunas de las formas más conocidas, hasta ahora, son --
las siguientes:

- a) Molibdenita o sulfuro de molibdeno, MoS_2 de color plumizo; --
forma parte de las rocas graníticas, existiendo grandes depó-
sitos en diversas regiones.
- b) En estado de óxido de molibdeno, molibdenocro o molibdita, --
 $\text{FeO} \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.
- c) Como óxido azul, llamado también islemonita, $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$.
- d) Como chilogita, $\text{Pb}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$.
- e) Como powellita, $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{N})\text{O}_4$.
- f) Como wulfenita, PbMoO_4 .

Además de las formas mencionadas existen en poca abundan-
cia, o son de existencia dudosa, las siguientes: kochlinita, lin
dgrenita, achrenanita, belonesita, eosita, pateraita, jordusita-
y colusita.

Se han encontrado también vestigios de molibdeno en plan-
tas, petróleo y sangre.

COLORIMETRIA.

ANALISIS QUIMICO:

GENERALIDADES.— El análisis químico cuantitativo ha sido objeto de numerosos estudios con lo cual se ha facilitado la evaluación de diversos elementos y compuestos no solo en el campo científico sino también en el industrial.

El fin que persigue el análisis químico cuantitativo es determinar el contenido de cada uno de los elementos o compuestos que constituyen la sustancia.

Por otra parte, en el terreno industrial, la aplicación de procesos derivados de la química analítica va ampliándose considerablemente, tanto en lo que respecta a las diferentes fases del proceso de fabricación cuanto a las materias primas utilizadas en la elaboración de los productos, y asimismo a los productos terminados.

COLORIMETRIA:

Análisis colorimétrico.— Una de las ramas del análisis químico cuantitativo es el análisis colorimétrico, el cual se basa en la formación de un compuesto o complejo colorido al tratar la solución de la sustancia con un reactivo determinado.

Consiste el análisis colorimétrico en la determinación cuantitativa del color presente en la solución mediante comparación con otra solución tipo de la misma sustancia, empleando aparatos denominados colorímetros.

El color, a su vez, puede definirse como la propiedad que poseen algunos cuerpos de ejercer una acción selectiva sobre la luz. Existe, por consiguiente, una estrecha relación entre el color y el espectro de absorción.

En la actualidad se ha reconocido que, generalmente, los cambios de color están relacionados con las modificaciones químicas que involucran a electrones desapareados o electrones en estado de excitación.

Puede así concluirse que la constitución química determina la naturaleza de la absorción y también podría deducirse la estructura molecular de las condiciones mismas de la absorción. En este caso la absorción puede llegar a considerarse como característica morfológica de una especie química.

Se conocen otras teorías acerca de la formación del color, como la de Otto Witt, quien establece que ciertos agrupamientos llamados cromóforos son los que dan la potencialidad de coloración de las moléculas que toman entonces el nombre de cromógenos. Otros agrupamientos, llamados auxocromos, pueden introducirse en la molécula de un cromógeno modificando su espectro de absorción, es decir, su coloración.

Posteriormente esta teoría sufrió modificaciones en su significado original, a raíz de la aparición de la teoría propuesta por Angstrom - Nieszky, quienes comprobaron que un gran número de cuerpos coloridos tienen la estructura de la quinona, dándole

el nombre de teoría quinónica.

Posteriormente los trabajos de Liebig-Kauffman hicieron re saltar la importancia de las dobles ligaduras.

Estas teorías han cedido su lugar a la teoría cinética, en la que se tiende a reconocer la naturaleza de la absorción así -- como el carácter variable de las moléculas absorbentes.

En la actualidad la absorción se concibe como un efecto de terminado por los electrones superficiales de los átomos, a los cuales se les atribuyen igualmente las propiedades químicas de -- los cuerpos.

La colorimetría está basada en dos leyes, las cuales se -- enuncian a continuación:

a) Ley de Lambert.-- Cuando un rayo de luz pasa a través de un -- cuerpo colorido (en este caso una solución) la proporción absor- bida es independiente de la intensidad de la luz incidente; y, -- como un corolario de este postulado, cada capa sucesiva del mis- mo espesor absorbe en igual proporción la radiación que pasa a -- través de ella.

Si: I es la intensidad de la luz.
 l es la longitud del medio que la luz atraviesa, y
 a es una constante del medio para una longitud de onda
 en particular, entonces:

$$- \frac{dI}{dl} = a I$$

Representando la luz incidente por I_0 , la luz emergente por I e integrando la ecuación anterior se obtiene la expresión siguiente.

$$I = I_0 \text{ EXP } (-a \cdot l) \quad \text{ó} \quad \log_e \frac{I_0}{I} = a \cdot l$$

b) Ley de Beer.- Relaciona la concentración con la absorción, cuando la longitud del medio permanece constante. Si la concentración de moléculas que absorben la luz a través de las cuales la luz pasa es c , entonces:

$$\log_e \frac{I_0}{I} = k c$$

donde k es una constante.

Estas dos leyes pueden ser combinadas en una sola ecuación, la cual es:

$$\log \frac{I_0}{I} = K c l$$

donde K es una constante.

**METODOS
PARA LA DETERMINACION
DE MOLIBDENO
EN ACEROS INOXIDABLES.**

METODOS PARA LA DETERMINACION DE MOLIBDENO EN ACEROS INOXIDABLES.

Uno de los fines que persigue el análisis cuantitativo es el de determinar el contenido de algún elemento, elementos o --- compuestos en una muestra dada. Tal es el caso del acero inoxida ble, en el que uno de los elementos que es de suma importancia - cuantear es el molibdeno, debido a que su presencia confiere al acero propiedades específicas de acuerdo a la proporción en que se encuentre.

Para cuantear el molibdeno existen diversos métodos, los cuales presentan ventajas, unos con respecto a los otros, según sea el caso para el que se requiera el análisis.

Entre los procedimientos más comunes que existen se en--- cuentran los siguientes:

- a).- Método gravimétrico.
- b).- Método volumétrico.
- c).- Método colorimétrico.
- d).- Método por absorción atómica.
- e).- Método por cromatografía de gases.
- f).- Método de flama-fotometría.

A continuación se tratará de exponer brevemente el fundamento químico de algunas de las técnicas enunciadas.

- a).- METODO GRAVIMETRICO.

El método gravimétrico es, de los enunciados, el que pre

senta mayores ventajas en cuanto a exactitud, aunque tiene como graves inconvenientes el tiempo que requiere para llevarlo a cabo, así como su costo.

Entre los métodos gravimétricos que existen para la determinación de molibdeno en aceros inoxidable, se encuentran el de precipitación con acetato de plomo y el de precipitación como -- MoS_3 .

El primero tiene como principal desventaja su poca selectividad y el segundo presenta dificultades de interferencia.

Existe otro método, que se considera el más apropiado, -- que es el que emplea como precipitante alfa-benzoin oxima.

La precipitación debe hacerse en medio ácido; se calcina el producto obtenido, pesándose como óxido molibídico MOO_3 .

La interferencia más probable, en este caso, será tungsteno, por encontrarse como elemento de liga con molibdeno en los aceros.

TECNICA.- Se disuelve 1 gramo de muestra de acero en 50 ml de -- ácido sulfúrico 1:5 y se trata la solución caliente con una mínima cantidad de HNO_3 para oxidar al molibdeno y descomponer los -- carburos (1.0 ml de HNO_3 es suficiente para un gramo de muestra). Se hierve la solución hasta expulsar los vapores de óxido nitroso y se filtra si no está perfectamente clara. Se diluye la solución a 100 ml, se enfría y se añade bastante solución de sulfa--

to ferroso amónico para reducir los ácidos vanádico y crómico. - Se enfría la solución a 5 - 10°C, se añaden 10 ml de alfa-benzoin oxima y suficiente agua de bromo para impartir un color amarillento, y finalmente unos ml más de reactivo.

Se deja reposar la solución durante 10 minutos y se filtra a través de un papel filtro de poro-cerrado. Se lava el precipitado con 150 ml de solución de lavado (10 ml de Benzoinoxima y 2 ml de H₂SO₄ en 200 ml de H₂O fría). Se transfiere el papel y el precipitado a un crisol de porcelana, pesado, y se calcina el papel a baja temperatura.

Se acomoda el crisol en una mufla y se hace la ignición -- constante a 500 - 525°C. Se trata el residuo con unos pocos ml de NH₄OH 1:3 caliente y se filtra a través de un papel de poro -- cerrado; si queda algún material insoluble se lava el filtro con agua caliente que contenga un poco de NH₄OH guardándose el filtrado y el lavado. Se calcina el papel que contiene el residuo -- insoluble y se pesa; de este último se deduce el peso del óxido molibídico.

1).- El molibdeno es precipitado en solución fría (5 - 10°C) en presencia de agua de bromo para prevenir la posible reducción a los estados de valencia (Mo⁺⁺⁺ y MoO) por alfa benzoin oxima antes de una completa precipitación. 0.5 ml de reactivo son suficientes para precipitar 0.01 g de molibdeno.

2).- De 2.0 a 5.0 ml de alfa-benzoin oxima deben ser usados teó

ricamente para la precipitación.

3).- La solución no se debe dejar reposar largo tiempo antes de la filtración. Bajos resultados son obtenidos si el precipitado es dejado en reposo durante $\frac{1}{2}$ hora antes de filtrarse. La precipitación es completa unos minutos después de agregado el reactivo.

4).- El óxido molibídico comienza a volatilizarse a 550°C, pero la velocidad de pérdida es muy lenta por debajo de 600°C. La temperatura de ignición más recomendada es de 500 a 525°C.

5).- El tratamiento del óxido molibídico con hidróxido de amonio corrige la presencia de sustancias tales como óxido ferrico o sílice, las cuales han sido arrastradas en la precipitación. Estas son insolubles en amoníaco mientras que el óxido molibídico (y óxido túngstico, si está presente) son solubles.

6).- Si está presente tungsteno debe de ser precipitado, de la solución amoniacal del residuo calcinado, por adición de HCl y cinchonina. Calcinar hasta óxido y su peso deducirlo del residuo de óxido molibídico.

b).- METODO VOLUMETRICO.

El fundamento químico del método se basa en una reducción del molibdeno ⁺⁶ a molibdeno ⁺³, efectuando posteriormente una ti tulación con una solución oxidante valorada.

El procedimiento seguido para reducir el molibdeno ⁺⁶ a molibdeno ⁺³ se basa en el empleo de la columna reductora denominada "Reductor de Jones", la cual contiene zinc amalgamado.

Por otra parte, se debe tener sumo cuidado en que en la solución no estén presentes iones tales como Fe, Sb, As, Ti, V, U ó W, los cuales pueden ser reducidos simultáneamente en la columna falseando con ésto el análisis.

TECNICA.- Se toma una alícuota de solución de acero que contenga aproximadamente de 0.2 a 0.3 gramos de molibdeno. Se agrega el agua necesaria para que la solución quede al 5% en contenido de sulfúrico. Se calienta suavemente y se procede a la precipitación con ácido sulfhídrico obteniéndose MoS_3 .

NOTA: Cuando se sospecha la presencia de arsénico, antimonio, -- fósforo, uranio, vanadio o titanio es necesario un tratamiento, anterior a la precipitación, con ácido sulfhídrico, que consiste en la precipitación con hidróxido de amonio de todo el fierro, el cual engloba los elementos anteriores y los elimina.

A esta solución se le adiciona granalla de zinc y se calienta la solución suavemente hasta que ésta tome un color ligeramente verde, característico de molibdeno trivalente.

Se coloca un exceso de solución oxidante $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$ en -- el matraz colector y se pasa la solución de molibdeno por la columna a una velocidad de 20 a 30 ml por minuto. Después de que -- la solución de molibdeno ha pasado totalmente la columna deberá ser lavada dos o tres veces con solución de sulfúrico al 1% y -- después varias veces con agua. La solución final, colectada en -- el matraz, se titula con solución valorada de sulfato cérico 0.01 normal o solución de permanganato de la misma normalidad.

c).- METODO COLORIMETRICO.

El método colorimétrico tradicional para la determinación del molibdeno en aceros inoxidable es basado en la reducción del Mo(VI) (especie previamente obtenida por ataque ordinario del acero) mediante un reductor como el SnCl_2 .

El molibdeno (V) es la especie que se compleja dando un compuesto de color rojo-naranja con sulfocianuro de potasio.

El SnCl_2 presenta la ventaja de reducir igualmente al hierro al estado ferroso, el cual no da coloración con el sulfocianuro y por lo tanto no interfiere.

La coloración es estabilizada por disolventes orgánicos - tales como acetona o éter.

Esta reacción es específica para molibdeno. Sólo interfiere el tungsteno, pero el ataque con $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ no lo solubiliza quedando como WO_3 .

El cobre da CuCNS insoluble; si se encuentra en cantidades apreciables se le filtra.

TECNICA.

Atacar 1 gramo de la muestra con 40 ml de la mezcla sulfúrico-fosfórica. Adicionar 5 ml de ácido nítrico al 50% y hervir hasta disolución de la muestra, continuando hasta el desprendimiento de vapores de SO_3 . Se diluye hasta 100 ml (filtrar si hay partes insolubles, las cuales son originadas por la presencia de silicatos que obstruyen posteriormente el método). Se toman alícuotas de 10 ml y se colocan en un matraz de 100 ml, donde se va a formar la coloración.

PREPARACION DE TESTIGOS.

- a).- 10 ml de filtrado.
- b).- 10 ml de H_2SO_4 al 25%
- c).- 10 ml de ácido perclórico al 10%.
- d).- 10 ml de solución de cloruro estanoso al 10%.
- e).- Aforar a 100 ml con ácido sulfúrico al 25%.

Para el caso de las muestras tipo únicamente se calcula el contenido final del matraz que debe de estar entre 2 y 20 ppm de molibdeno.

PREPARACION DE LA MUESTRA.

- a).- 10 ml del filtrado.
- b).- 10 ml de H_2SO_4 al 25%
- c).- 10 ml de ácido perclórico al 10%.

- d).- 10 ml de cloruro estanoso al 10%.
- e).- 10 ml de sulfocianuro de potasio al 10%.
- f).- Aforar a 100 ml con ácido sulfúrico al 20%.

Una vez que la colocación roja ha sido formada es necesario esperar de 15 a 20 minutos, pero siempre el mismo tiempo, -- debido a la inestabilidad de la coloración, ya que ésta varía en forma desproporcional.

La determinación se hace en un espectrofotómetro a una -- longitud de onda de 470 m μ , o en su defecto en un colorímetro fotoeléctrico con filtro de color azul.

REACTIVOS.

- a).- Mezcla de ataque (150 ml de H₂SO₄ + 150 ml de H₃PO₄)
- b).- HNO₃ al 50%.
- c).- H₂SO₄ al 25%.
- d).- HClO₄ al 10%.
- e).- NaSCN al 10%.
- f).- SnCl₂ al 10%.

BIOLIBRERIA CENTRAL
D. M. A. M.

f) .- FOTOMETRIA DE FLAMA.

La fotometría de flama está reconocida actualmente como uno de los métodos más rápidos y convenientes de análisis.

Los elementos pueden ser determinados cualitativa y cuantitativamente en una fracción del tiempo requerido por otros métodos espectroscópicos, y con mayor exactitud.

El fundamento de esta técnica es el siguiente: Se considera que todos los elementos al ser excitados por medio de una energía (en este caso la energía calorífica de la flama), tienden a emitir la energía recibida en forma de luminosidad. Esta luminosidad es característica de cada elemento, y de aquí se concluye la selectividad de este método, además del poder de resolución de los prismas dispersores y el sistema óptico selector de determinadas longitudes de onda. De lo anterior se deduce que los problemas de interferencia en este caso, son debido a similitud en el tipo de espectro.

La muestra por analizar, preparada en forma de solución, se introduce por un sistema de atomización en la flama, bajo condiciones controladas. La luz procedente de la flama pasa por un monocromador que aísla la región deseada del espectro, y, con una fotocelda y un medidor o amplificador electrónico, se mide la intensidad de una determinada raya espectral de la sustancia desconocida con la cantidad del elemento presente que emite la radiación particular. El recurso de la pulverización de la solu-

ción permite que la muestra se distribuya por todo el cuerpo de la flama introduciendo en ésta todo el problema o parte representativa de él; de esta manera se evitan las muchas dificultades que presenta el arco o la chispa.

METODO FLAMOFOTOMETRICO PARA DETERMINACION DE MOLIBDENO.

En las determinaciones flamofotométricas es muy común utilizar métodos de extracción, debido a que cuando el molibdeno, u otro elemento se encuentran en solución acuosa no es fácil, lo---grar su excitación; además de que las moléculas de agua que acompañan también al elemento absorben energía de la flama para pasar a moléculas de agua de fase de vapor, sirviendo ésto como amortiguador al elemento que se desee excitar.

Una situación contraria sucede cuando estos elementos, entre ellos el molibdeno, se encuentran en disolventes orgánicos, ya que por lo general éstos son combustibles y por consiguiente aumentan el ambiente energético de la flama, aumentando el porcentaje de átomos excitados.

PROCEDIMIENTO.

Una vez que se disolvió el acero (un gramo aproximadamente) en ácidos, se afora la disolución a un volumen conocido, se reduce a un volumen de 30 ml y se afora a 50 ml. Se vierte el contenido en un matraz de 300 ml y se lava el residuo del matraz

anterior con una mezcla 1:1 de cloroformo-acetilcetona y se pasa el lavado al matraz de 300 ml. La mezcla total se lleva a un embudo de separación y se agita durante 30 minutos; posteriormente se baja la fase orgánica a un matraz. Con el fin de arrastrar los posibles residuos en la solución acuosa se adicionan en el embudo de separación 10 ml de cloroformo, se agita y se extrae la fase orgánica para reunirla con la anterior. Cuando se ha extraído el molibdeno se procede a concentrar a un volumen conocido.

Para elaborar la gráfica de calibración en la determinación de molibdeno, se procede a concentrar los tipos preparados anteriormente, de tal modo que las concentraciones finales sean de 0.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0, y 50.0 ppm de molibdeno, siendo esta última concentración la utilizada para ampliar la escala a un máximo por medio del ajuste de sensibilidad, además de controlar la intensidad luminosa por medio de la abertura (slit). Posteriormente se procede a realizar la lectura de los tipos intermedios, anotando éstas en unidades de transmitancia, para graficar.

e).-- METODO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA.

La espectroscopia de absorción atómica se define como un método analítico que determina la concentración de un elemento,-- en una muestra, mediante la medida de absorción de la radiación-- realizada por el vapor atómico procedente de la muestra, a una -- longitud de onda específica y característica del elemento en con-- sideración.

Cuando el fenómeno de absorción atómica es utilizado con-- fines analíticos va precedido de un fenómeno previo, que consis-- te en la conversión de los elementos combinados a elementos en -- estado atómico, es decir, que se realiza una disociación de los-- componentes de una molécula para obtenerlos en su forma fundamen-- tal que es la de átomos libres o iones, según sea el caso.

La energía necesaria para romper el lazo de unión entre -- átomos constituyentes de una molécula es suministrada por una -- flama, en la cual se obtienen diversas temperaturas en función-- de la mezcla de combustibles.

Una vez dispersos los átomos en estado basal se realiza -- el fenómeno principal que es la absorción atómica.

En este proceso se aprovecha la propiedad de los átomos -- en estado basal, que consiste en poder captar energía específica y pasar a un estado lógico de mayor excitación, conocido como -- estado excitado.

La energía radiante de un átomo en estado excitado generalmente está compuesta por bandas de diferentes longitudes de onda; esto se debe a que un átomo tiende a emitir las formas de energía posibles según sea la complejidad del mismo. El molibdeno, - un átomo bastante complejo por su número atómico tan grande, posee una banda compuesta de longitudes de onda entre 300 y 400 μ .

Durante el fenómeno de absorción los electrones son desbalanceados en su contenido energético y tienden a contrarrestar - la energía recibida por arreglo de su distribución orbital, dando lugar a un estado excitado en el átomo.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE MOLIBDENO EN ACEROS MEDIANTE ABSORCION ATOMICA.

REACTIVOS.

Acido nítrico concentrado.

Acido clorhídrico concentrado.

Molibdato de amonio.

Cloruro de amonio.

SOLUCION TIPO.

Hacer una solución de molibdato de amonio que contenga -- 100 ppm de molibdato, para construir una serie tipo de las siguientes concentraciones: 0,10,20,30,40 y 50 ppm de molibdato, con 1-gramo de cloruro de amonio por cada 50 ml de solución.

PREPARACION DE LA MUESTRA.

A un gramo de la muestra, sea cual fuere la presentación (rebaba, trozo, etc.), se adicionan 15 ml de agua regia y se calienta suavemente hasta iniciación de la reacción.

Cuando la reacción ha terminado se calienta durante 2 ó 3 minutos, se diluye y se filtra. Cuando la solución se ha enfriado se procede a aforar a un volumen conocido, calculando siempre que el molibdeno esté en una concentración de 20 a 40 ppm. Se adiciona un gramo de cloruro de amonio a 40 ml de muestra y se diluye hasta 50 ml.

ANALISIS.

Se usa el procedimiento de rutina y se multiplica la concentración obtenida en ppm por el volumen en ml correspondientes a un gramo de aleación, y se divide entre 8000 para obtener el porcentaje de molibdeno en la muestra original.

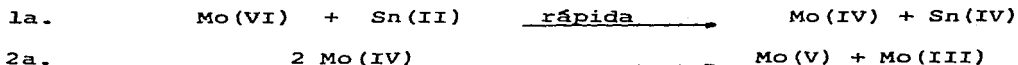
En la actualidad se han hecho comparaciones entre métodos de absorción atómica, espectrofotométricos, espectrográficos, y colorimétricos y la conclusión para los cuatro ha sido la misma.

CLORURO ESTANOSO Y ACIDO ASCORBICO COMO REDUCTORES

EL CLORURO ESTANOSO COMO REACTIVO REDUCTOR EN EL
PROCESO ANALITICO

Sabido es que el cloruro estanoso posee un carácter reductor sumamente fuerte debido a su potencial de óxido-reducción. - Por lo tanto, el papel que desempeña dentro del método de determinación de molibdeno es el de reducir al Mo(VI) a una especie que, al acomplejarse, desarrolla color, de tal suerte que se pueda cuantear colorimétricamente.

Sin embargo, la reacción de reducción del Mo(VI) a Mo(V) - no se realiza directamente, ya que presenta el inconveniente de - producir reacciones de desproporción en las que el Mo(VI) pasa a un estado de transición, Mo(IV), produciendo seguidamente Mo(V) y Mo(III), según se ilustra en las reacciones siguientes:



Estas reacciones de desproporción se explican en la siguiente forma:

Cuando se tiene un sistema de tres estados de oxidación A, - B y C para un mismo elemento, si la tendencia de A para ir a B - es más grande que la tendencia de C para ir a B, entonces el estado intermediario de oxidación B espontáneamente tenderá hacia A - y C.

En otras palabras, cuando consideramos tres estados cualesquiera para un elemento, por ejemplo:

M° , M^{+} , M^{+++} ,

Si el valor del potencial E° para la pareja M° y M^{+} es más negativo que el valor E° para M^{+} y M^{+++} , entonces M^{+} se desproporcionará en M° y M^{+++} .

ACIDO ASCORBICO.

GENERALIDADES.- Acido ascórbico o vitamina C son los nombres por los que el ácido l-xiloascórbico es conocido comúnmente.

Es derivado de un carbohidrato del cual la vitamina es sintetizada biológicamente.

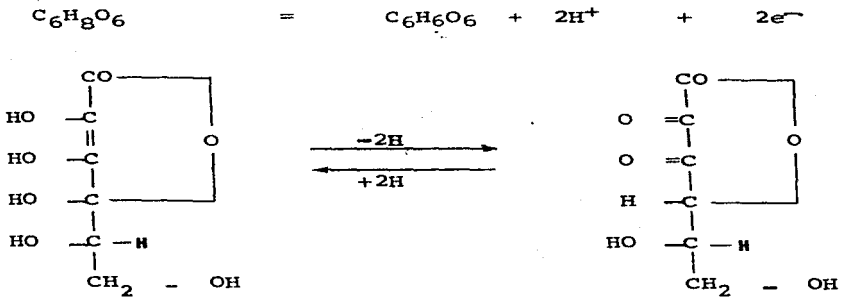
PROPIEDADES.- Sustancia blanca que cristaliza en escamas, con un peso molecular de 176.2. Tiene una temperatura de fusión de 189°-192°C, con descomposición.

Posee una estructura de lactona con una configuración enediol, por lo que su acidez se deriva del carácter enólico de los grupos carboxílicos en C₂ y C₃. El grupo hidroxílico del carbón final es el menos ácido.

Sus constantes de disociación son $pK_1 = 4.21$ y $pK_2 = 11.57$. Es insoluble en agua, siendo más sensible a los álcalis que a los ácidos.

El uso del ácido ascórbico como reactivo analítico se debe a sus propiedades reductoras.

Una oxidación con oxidantes moderados da el ácido dehidroascórbico, según la reacción:



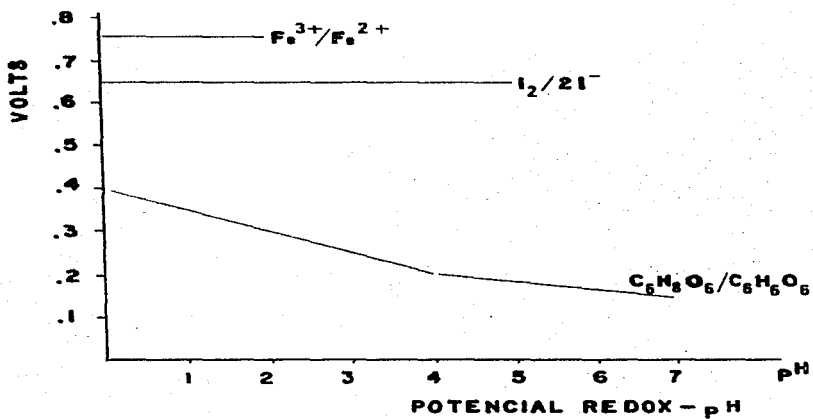
Los oxidantes fuertes pueden oxidar este producto, en agua, hasta CO_2 .

El ácido ascórbico es un ácido débil, así el potencial de óxido-reducción del sistema ascórbico-dehidroascórbico depende de la concentración de los iones hidrógeno, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$E = E^\circ + \frac{0.058}{2} \log \frac{[\text{DA}][\text{H}]^2}{[\text{A}]} \left| \frac{1 + K_a}{\text{H}^+} \right|$$

donde $[\text{DA}]$ y $[\text{A}]$ representan las concentraciones analíticas de los ácidos dehidroascórbico y ascórbico, respectivamente, y E° es el potencial del sistema redox.

La oxidación del ácido ascórbico no es completamente reversible, por lo que han sido registrados varios valores para E° ; posiblemente el más recomendable sea el de 0.39 volts.



FORMACION

Y

ESTUDIO

DEL COMPLEJO $\text{Mo}(\text{CNS})_5$ EMPLEANDO SnCl_2

FORMACION DEL COMPLEJO $\text{Mo}(\text{CNS})_5$ EMPLEANDO SnCl_2 .

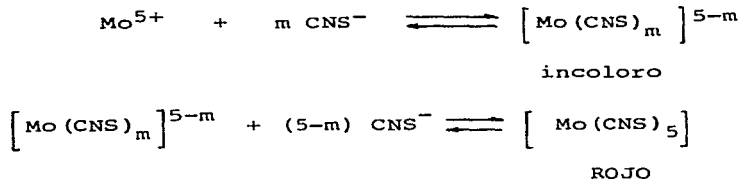
Por complejo se entiende aquel compuesto que se forma mediante la unión de un ión metálico con otra molécula o ión, estableciéndose enlaces de coordinación, mediante un par de electrones, el cual es donado al elemento metálico por la sustancia complejante.

La molécula o ión complejante debe tener como característica principal la de poseer un par de electrones para donar, o sea, que actúe como una base de Lewis.

Ya anteriormente se expuso que el molibdeno pertenece al grupo VI A, tendiendo todos los elementos de este grupo a formar complejos coloridos con iones tales como cloruro, ioduro, bromuro, tiocianato, etc.

En el presente trabajo se aprovecha esta propiedad para poder determinar molibdeno, colorimétricamente, en aceros inoxidables.

El acomplejamiento que sufre el molibdeno por el tiocianato, de acuerdo con Babko, se expresa mediante la siguiente reacción:



Los dos estados de transición se dice que ocurren con soluciones de KCNS cuya concentración se encuentra entre 0.005 y 0.08 M; con soluciones entre 0.2 y 0.4 M hay decremento del color.

Por otra parte, el complejo formado por molibdeno (V) es bastante estable, y se cree que cuando la coloración comienza a decrecer se debe a que se está llevando a cabo la formación de $\text{Mo}(\text{CNS})_6$. La razón molar en que se encuentran el Mo y el KCNS es de 1:1; la constante de estabilidad para el complejo formado es de 7.6×10^2 . Se requiere un exceso 30 veces molar de KCNS para un mejor formación del color.

FACTORES QUE AFECTAN LA ESTABILIDAD DEL COMPLEJO.

Aunque el complejo $\text{Mo}(\text{CNS})_5$ es bastante estable en solución, se debe tomar en cuenta que factores como la concentración del HCl, la concentración de KCN, la presencia de sales, la concentración del reductor, el tipo de disolvente, etc., pueden afectar esta estabilidad, con lo cual también se vería afectada la lectura, y por consiguiente el informe de concentración, para el caso particular de una muestra.

En el procedimiento del cloruro estano (método tradicional de determinación de molibdeno) ha sido apreciado el hecho que los resultados concuerdan siempre y cuando la muestra tipo y la muestra por analizar son tratadas en igual forma; sin embargo,

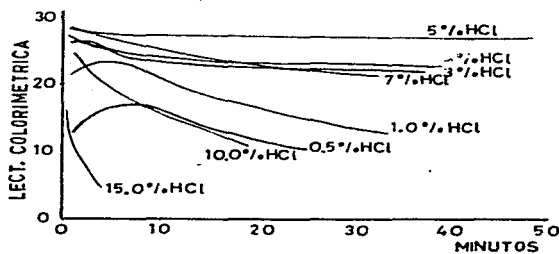
la variación de los factores arriba mencionados efectúan un marcado cambio en la coloración.

Cuando la concentración de HCl se hace variar, la estabilidad del complejo colorido cambia, debido a la formación de sales y a que la especie Mo(V) sólo se forma en un grado determinado de acidez; si ésta no existe, o varía, habrá, por lo tanto, menos formación del complejo colorido.

Esta variación es expresada en la gráfica No. 1, en donde se ilustra el efecto que causan diferentes concentraciones de HCl en el desarrollo del color en una solución con un contenido de 100 % de molibdeno, 1.0% de KCN y 0.80% de SnCl_2 .

Cuando la concentración de HCl fué de 0.5% el color alcanzó un máximo a los 8 minutos y decayó a menos de su valor inicial a los 25 minutos.

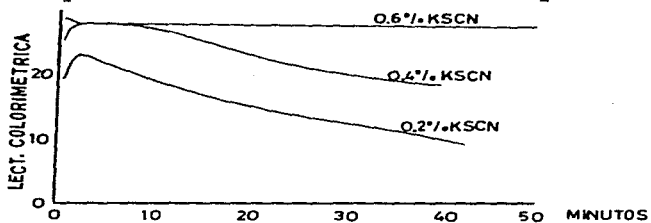
A medida que la concentración aumentó, el máximo se desvió hacia un tiempo cero, siendo menor el decaimiento hasta que desapareció en una concentración de 5%.



Por otra parte, la variación en la concentración del tiocianato de potasio también influye en la estabilidad del color. El efecto es mostrado en la gráfica No. 2; el color fué desarrollado en 5.0% de HCl y 0.8% de SnCl_2 .

En soluciones que contenían menos de 0.6% de KCNS el decaimiento fué marcado; por arriba de este valor el cambio producido fué poco o casi nulo.

La reacción de molibdeno con KCNS no es particularmente sensible a fluctuaciones en la concentración de SnCl . Con 100 μ se encontró que a 0.04% de concentración se produce una intensidad de color igual que con un exceso de 20 veces aquélla.



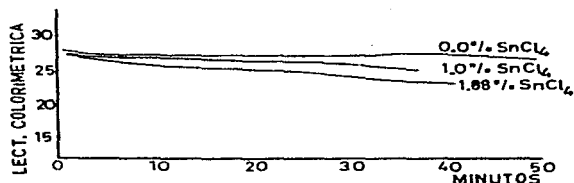
GRAFICA NO. 2

En la gráfica No. 3 se puede observar la influencia que tiene la formación de cloruro estánico en la solución, el cual promueve un decaimiento en el color.

Después de los primeros 5 minutos el efecto no fué suficientemente marcado.

En concentración de 1.88% en adelante hubo un decaimiento --

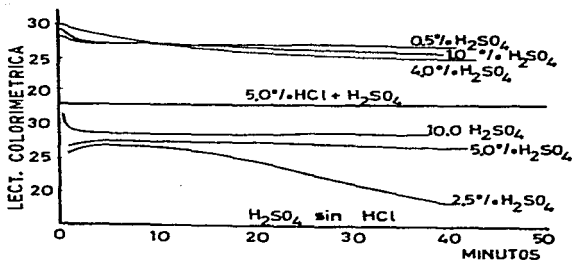
muy claro.



GRAFICA No. 3

El ácido sulfúrico causa, en pequeñas cantidades, un rápido decremento inicial, lo mismo que a altas concentraciones. Esto se ilustra en la gráfica No. 4.

En ausencia de HCl, excepto para el 46% añadido con el -- SnCl, el color máximo fué desarrollado por debajo de 10% de -- H₂SO₄ y a esta concentración inicial el decaimiento fué rápido. Con 5% de H₂SO₄ el color de la solución fué sumamente estable.



GRAFICA No. 4.

Se sabe que el tipo de disolvente que se utiliza para hacer la extracción también influye en la estabilidad del color. En la gráfica No. 5 se muestra la variación que se tuvo al emplearse una mezcla de éter del petróleo-éter etílico, saturando

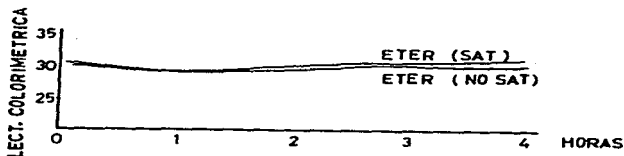
la, por agitación con los reactivos; antes de las extracciones.

Las curvas fueron construidas de observaciones hechas en mezclas que tenían 35% de éter del petróleo y 65% de éter etílico, con un contenido de 100% de molibdeno.

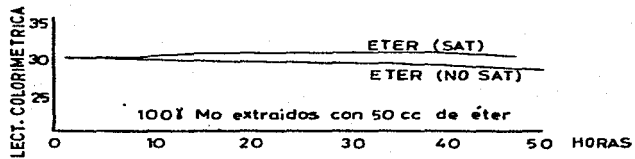
La intensidad inicial fué la misma y ambas pasaron a través de un mínimo al término de una hora; después, el cambio fué gradual.

Cuando la mezcla fué saturada por los reactivos no mostró prácticamente decoloración en un período de pocas horas, pero -- transcurrido un lapso más grande el color se volvió más intenso, según se observa en la gráfica No. 6

Es interesante hacer notar que el color producido por una cantidad determinada de molibdeno es más intenso cuando está en ciclohexanol que cuando está en éter. Sin embargo, el ciclohexanol presenta dificultades de manejo ya que se emulsiona, siendo difícil la separación y producción en ocasiones turbiedad.



GRAFICA No. 5



GRAFICA No. 6

PARTE EXPERIMENTAL

COMPOSICION DEL METODO.

La determinación colorimétrica de molibdeno en aceros inoxidables presenta un gran número de ventajas sobre otros procedimientos. Entre estas ventajas se encuentra su rapidez, su sensibilidad, su selectividad hacia tungsteno, etc. Sin embargo, todos los métodos colorimétricos requieren de una o varias extracciones con disolventes orgánicos, lo cual hace que esta técnica sea poco apropiada para operaciones de control industrial. Por este motivo ha sido desarrollado un nuevo método colorimétrico que, a la vez que presenta las ventajas anteriormente mencionadas, puede ser -- llevado a cabo en medio acuoso en su totalidad.

En este nuevo método se emplea, para estabilizar el color, ácido perclórico; para formar el complejo, tiocianato de potasio, y ácido clorhídrico para proporcionar la acidez final.

En lo que se refiere al reductor el potencial de oxidación fue la base para su elección, ya que se buscaba que éste nos pudiera proporcionar la media reacción Mo^{+6}/Mo^{+5} .

El reactivo que reunió estas características fue el ácido-ascórbico, pues además de presentar estabilidad, y rapidez de reducción sobre las sales férricas, aún en frío, su potencial de -- oxidación se encontró aproximadamente dentro del orden de las necesidades requeridas.

Otra ventaja importante en el empleo de este reactivo es -- que no se presentan reacciones de desproporción como sucede al em

plear SnCl_2 .

Seguidamente se expone el estudio experimental realizado con los diferentes reactivos empleados en el proceso, y se analiza su influencia sobre la estabilidad del color en el método propuesto.

a) EFECTO DE LA VARIACION DEL ACIDO ASCORBICO.

Se elaboró una serie partiendo de una solución de acero --- 316, tipo, y solución de ácido ascórbico al 10% en las siguientes proporciones:

MATRAZ	ml SOLUCION ACERO 316	ml SOLUCION 10% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	AFORO
1	10.0	1.0	100.0
2	10.0	2.0	100.0
3	10.0	3.0	100.0
4	10.0	4.0	100.0
5	10.0	5.0	100.0
6	10.0	6.0	100.0
7	10.0	7.0	100.0
8	10.0	8.0	100.0
9	10.0	9.0	100.0
10	10.0	10.0	100.0

NOTA: Los reactivos restantes (KCNS , HCl , HClO_4) se mantuvieron en las concentraciones constantes especificadas en la técnica.

De lo anterior se observó que entre los límites de 4 a 7 ml la lectura permaneció constante durante una hora; al término de ésta se realizó una segunda lectura y se vió que no hubo un cambio apreciable en la coloración. Una última lectura, 24 horas después, proporcionó datos con los que se pudo comprobar un incremento apreciable en la coloración. De ésto se puede deducir lo siguiente:

1.- La concentración óptima de ácido ascórbico recomendada para el análisis se encuentra entre los límites de 4 a 7 ml (.004-.007 g/ml), aunque un ligero exceso no afecta la coloración

2.- La acción reductora del ácido ascórbico sobre el Mo(VI), así como sobre el Fe(III), se desarrolla aproximadamente constante durante 3 a 5 horas; después de este tiempo el efecto comienza a disminuir debido a que el ácido ascórbico se descompone en presencia del aire y por lo tanto cesa su acción sobre el fierro, por lo que éste tenderá nuevamente a oxidarse.

3.- 24 horas después la acción del ácido ascórbico es nula por lo que el fierro (III) formará un complejo con el CNS^- de color rojo; ésto incrementará la coloración de la solución, por lo que las lecturas obtenidas en este término son de muy poca confiabilidad.

A continuación se tabulan las lecturas de extinción que se obtuvieron al edicionar cantidades progresivas de ácido ascórbico a diferentes soluciones con un contenido de 3% de molibdeno y emplear

do una transmitancia máxima de 470 m μ , así como las curvas elaboradas con ellas.

CELDA	1a. LECTURA 0 h	2a. LECTURA 1 h	3a. LECTURA 2 h	4a. LECTURA 3 h	5a. LECTURA 24 h
1	0.62	0.52	0.52	0.52	0.62
2	0.65	0.55	0.55	0.52	0.64
3	0.69	0.60	0.55	0.60	0.73
4	0.71	0.60	0.62	0.61	0.75
5	0.71	0.61	0.65	0.62	0.78
6	0.71	0.62	0.65	0.62	0.78
7	0.70	0.65	0.65	0.60	0.79
8	0.70	0.62	0.78	0.62	0.79
9	0.70	0.62	0.75	0.62	0.79
10	0.70	0.65	0.75	0.60	0.79

DETERMINACION ACIDO ASCORBICO

APARATO LANGE

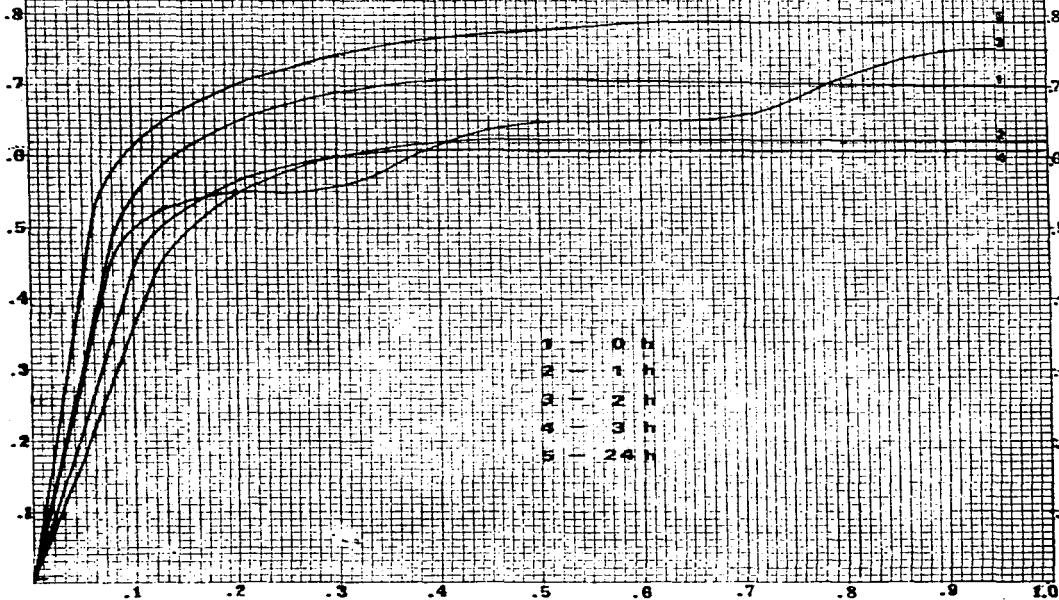
CELIDAS _____ FILTRO VERDE

REFERENCIA _____

NOTAS _____

FORMULA _____

LECTURA EXTINCCION



0.1
0.2
0.3
0.4
0.5

DEPENDENCIA INSTITUTO DE GEOLOGIA CONC %
DEPARTAMENTO LABORATORIO QUIMICO

b) EFECTO DE LA VARIACION DEL HClO_4 .

Ya anteriormente se explicó que el motivo del uso del HClO_4 en el proceso se debe a que proporciona la acidez adecuada mediante especies del tipo H_3O^+ , lo cual da estabilidad al Mo(V) . Esto se puede observar en el siguiente esquema:



A continuación se expone el estudio realizado sobre la forma en que influye el HClO_4 en el proceso analítico, para lo cual se efectuaron lecturas colorimétricas de soluciones tipo con diferentes concentraciones de HClO_4 y con aquéllas se elaboraron las curvas correspondientes.

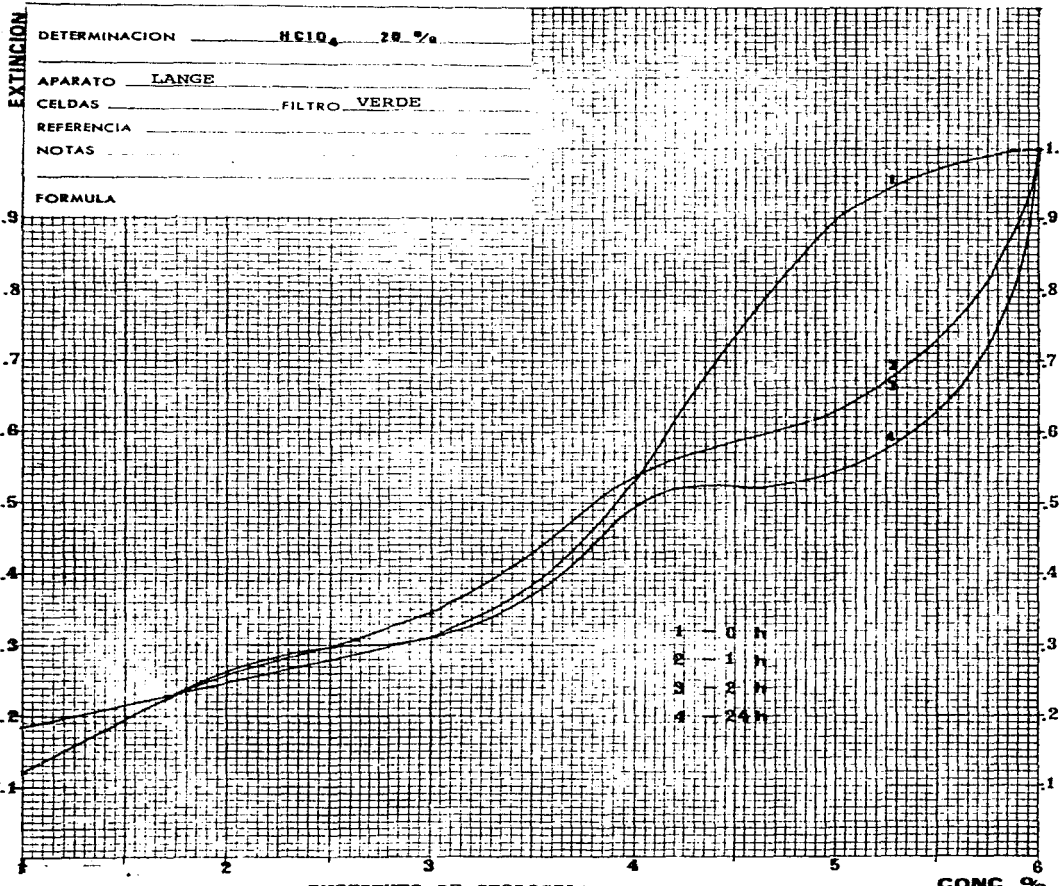
La concentración de las soluciones fue variada en la proporción que se expone en la siguiente tabla, partiendo de una solución de HClO_4 al 20%.

MATRAZ	ml SOLUCION ACERO 316	ml SOLUCION HClO ₄ 20%	AFORO
1	10.0	5.0	100.0
2	10.0	10.0	100.0
3	10.0	15.0	100.0
4	10.0	20.0	100.0
5	10.0	25.0	100.0
6	10.0	30.0	100.0

NOTA: El HCl, KCNS y C₆H₈O₆ se mantuvieron en concentraciones --
constantes según se especifica en la técnica.

De las lecturas de extinción obtenidas se deduce que la --
concentración máxima de HClO₄ dentro de nuestro proceso es de --
4.0 g. A continuación se tabulan dichas lecturas así como los in-
tervalos de tiempo en que fueron efectuadas.

MATRAZ	1a. LECTURA 0.0 h	2a. LECTURA 1.0 h	3a. LECTURA 2.0 h	4a. LECTURA 24.0 h
1	0.185	0.120	0.120	0.125
2	0.245	0.260	0.260	0.265
3	0.310	0.345	0.345	0.300
4	0.530	0.540	0.540	0.500
5	0.900	0.625	0.625	0.540
6	1.000	1.000	1.000	1.000



DEPENDENCIA INSTITUTO DE GEOLOGIA

DEPARTAMENTO LABORATORIO QUIMICO

c) EFECTO DE LA VARIACION DEL KCNS

Para estudiar la influencia de la variación de concentración de KCNS sobre la coloración del complejo, se realizaron experimentos con soluciones tipo de acero 316 manteniendo constantes las concentraciones de HCl, HClO₄, y C₆H₈O₆, y variando la concentración de KCNS en cada uno de los matraces.

De lo anterior se dedujo que la concentración de KCNS en la cual alcanza su mayor estabilidad el complejo colorido se encuentra entre 3 y 4 ml de una solución 3 molar (0.873-1.64 g).

La variación de KCNS se hizo en la forma siguiente:

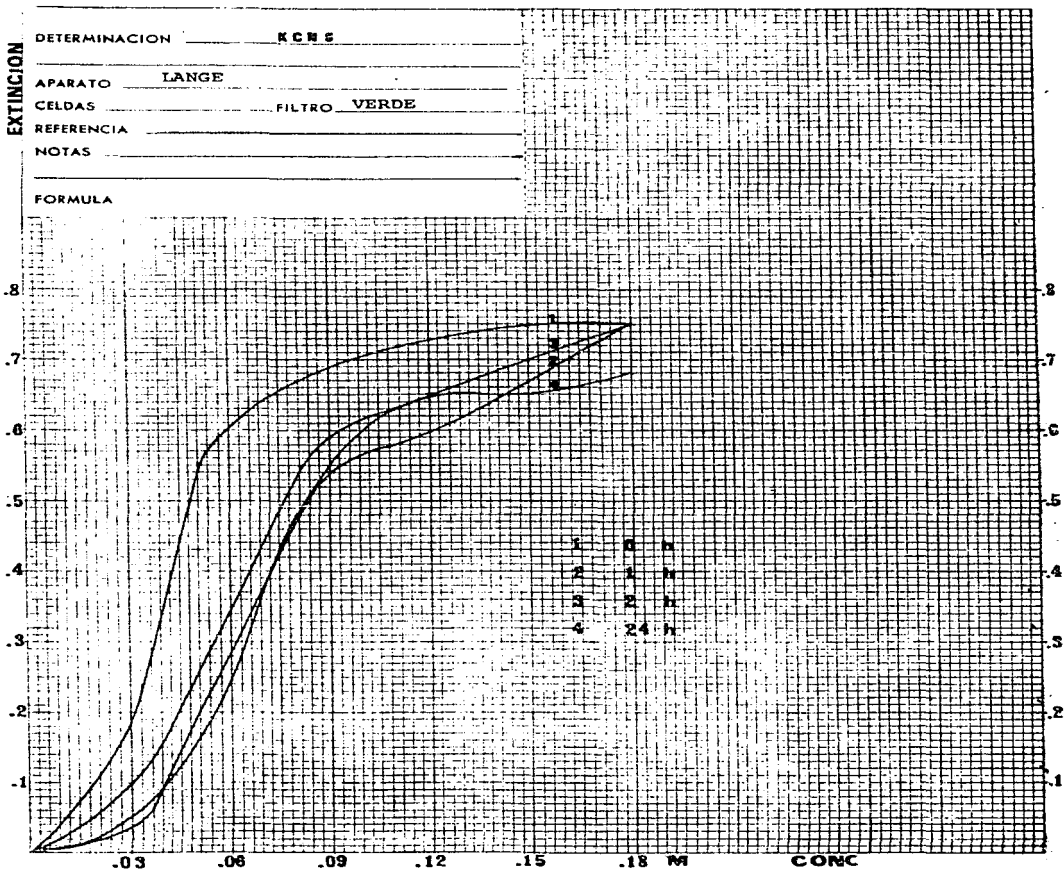
MATRAZ	ml SOLUCION ACERO 316	ml SOLUCION KCNS 3 MOLAR	AFORO
1	10	1.0	100.0
2	10	2.0	100.0
3	10	3.0	100.0
4	10	4.0	100.0
5	10	5.0	100.0
6	10	6.0	100.0

NOTA: HCl, C₆H₈O₆ y HClO₄ se mantuvieron constantes en su concentración, tal como se especifica en la técnica.

Seguidamente se tabulan los valores de extinción con los cuales se elaboraron las curvas correspondientes, las que nos per

miten observar más objetivamente la estabilidad del color respecto al tiempo.

MATRAZ	1a. LECTURA 0.0 h	2a. LECTURA 0.0 h	3a. LECTURA 2.0	4a. LECTURA 24.0 h
1	0.019	0.010	0.003	0.005
2	0.065	0.035	0.030	0.025
3	0.060	0.060	0.055	0.055
4	0.070	0.065	0.060	0.065
5	0.075	0.070	0.065	0.065
6	0.075	0.075	0.075	0.068



DEPENDENCIA INSTITUTO DE GEOLOGIA
 DEPARTAMENTO LABORATORIO QUIMICO

d) EFECTO DE LA VARIACION DEL ACIDO CLORHIDRICO.

La acidez final en el proceso analítico la proporciona el ácido clorhídrico, por lo que es necesario observar la forma en que puede influir en la estabilidad del complejo colorido y determinar que concentración es la adecuada.

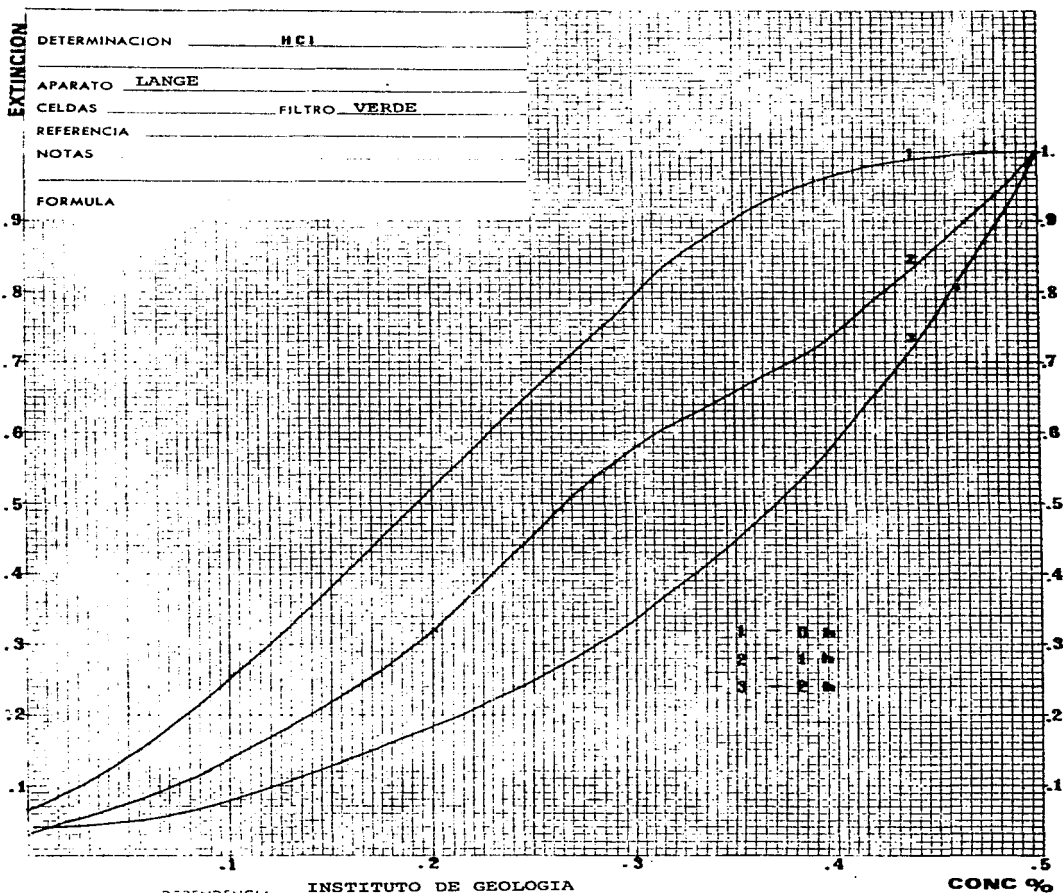
Se efectuaron, al igual que en los casos anteriores, experimentaciones son soluciones tipo de acero 316, variando la concentración de HCl y manteniendo constantes las concentraciones de los otros reactivos.

La variación del HCl se realizó tal como se expone en la tabla siguiente:

MATRAZ	ml SOLUCION ACERO 316	ml SOLUCION ACIDO CLORHI DRICO 5%	AFORO
1	10.0	2.0	100.0
2	10.0	4.0	100.0
3	10.0	6.0	100.0
4	10.0	8.0	100.0
5	10.0	10.0	100.0

Los valores de extinción obtenidos fueron:

MATRAZ	1a. LECTURA 0.0 h	2a. LECTURA 1.0 h	3a. LECTURA 2.0 h
0	0.065	0.030	0.040
1	0.256	0.136	0.080
2	0.522	0.320	0.185
3	0.800	0.580	0.340
4	0.960	0.740	0.580
5	1.000	1.000	1.000



DEPENDENCIA INSTITUTO DE GEOLOGIA

DEPARTAMENTO LABORATORIO QUIMICO

ELABORACION DE CURVAS DE CALIBRACION PARA ACERO INOXIDABLE 316 Y ACERO INOXIDABLE 304

La elaboración de curvas de calibración para acero inoxidable 304 tuvo dos objetivos.

1ª.- Hacer un estudio de la variación de la estabilidad del complejo colorido, con respecto al tiempo, al tener en solución cantidades progresivas de molibdeno y empleando reactivos diferentes de los ya tradicionales.

2ª.- Tener una gráfica elaborada con datos de concentración conocidos, la cual permite, por referencia la evaluación de concentraciones de muestras problema.

Para lo anterior se prepararon las siguientes soluciones:

- a) Solución de molibdato de sodio de 100 ppm.
- b) Solución de ácido ascórbico al 10%
- c) Solución de ácido clorhídrico al 5%
- d) Solución de sulfocianuro de potasio 1 molar.

PREPARACION DE SOLUCIONES TIPO DE ACERO 316

Teniendo en cuenta el contenido de níquel, cromo y fierro en un acero tipo 316, la solución se preparó en la siguiente forma:

ELEMENTO	%
Cr	18.0
Ni	12.0
Fe	70.0

Para níquel se utilizó sulfato de níquel de acuerdo con --
los siguientes cálculos:

$$\begin{array}{r} 154 - 58.71 \\ x - .12 \end{array}$$

$$x = 0.316 \text{ g de NiSO}_4$$

Para cromo se utilizó dicromato de potasio, calculado en -
la siguiente forma:

$$\begin{array}{r} 296 - 104 \\ x - .180 \end{array}$$

$$x = 0.5123 \text{ g de K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Para fierro se utilizó sulfato ferroso amónico en la siguient
te cantidad:

$$\begin{array}{r} 392.152 - 56.0 \\ x - .700 \end{array}$$

$$x = 4.90 \text{ g de Fe(NH}_4\text{) SO}_4$$

A las cantidades anteriores se les agregaron 10 ml. de - -
HClO₄ al 20% y se aforó a 500 ml.

Para la elaboración de las soluciones tipo de acero 304 se-
precedió en igual forma y a partir de los mismos reactivos, sólo-
que en las siguientes proporciones:

ELEMENTO	%
Cr	19.5
Ni	10.5
Fe	70.0

De cada una de estas soluciones se tomaron seis alícuotas -- de 10 ml para efectuar la variación en concentración de molibdeno, tal como se ilustra a continuación:

MATRIZ	SOLUCION ACERO --- 316	SOLUCION HCl 5%	$C_6H_8O_6$	SOLUCION KCN 10%	SOLUCION Na_2MO_4 100 ppm	AFORO
	ml	ml	mg	ml	ml	ml
1	10.0	5.0	0.5	10.0	0.5	100.0
2	10.0	5.0	0.5	10.0	1.0	100.0
3	10.0	5.0	0.5	10.0	1.5	100.0
4	10.0	5.0	0.5	10.0	2.0	100.0
5	10.0	5.0	0.5	10.0	2.5	100.0
6	10.0	5.0	0.5	10.0	3.0	100.0

Las lecturas de extinción obtenidas para cada uno de los ma trazes en intervalos de tiempo diferentes, con las cuales se ela boraron las curvas tipo correspondientes, se resumen en la siguien te tabla.

ACERO 316

MATRIZ	1a. LECTURA 0.0 h	2a. LECTURA 1.5 h	3a. LECTURA 24.0 h
0	0.040	0.030	0.050
1	0.135	0.100	0.130
2	0.285	0.220	0.250
3	0.420	0.325	0.350
4	0.680	0.380	0.480
5	0.760	0.460	0.500
6	1.000	1.000	1.000

NOTA: El matraz N° 0 contenía 0.0 mg de Na_2MoO_4

MATRAZ	ACERO 304					
	SOLUCION ACERO -- 304	SOLUCION HCl 5%	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ mg	SOLUCION KCN 10%	SOLUCION CaMOO_4 100 ppm	AFORO ml
	ml	ml		ml	ml	
1	10.0	5.0	0.5	10.0	0.5	100.0
2	10.0	5.0	0.5	10.0	1.0	100.0
3	10.0	5.0	0.5	10.0	1.5	100.0
4	10.0	5.0	0.5	10.0	2.0	100.0
5	10.0	5.0	0.5	10.0	2.5	100.0
6	10.0	5.0	0.5	10.0	3.0	100.0

Las lecturas de extinción obtenidas para cada una de las --
celdas en intervalos de tiempo diferentes, con las cuales se ela-

borraron las curvas tipo correspondiente, se resumen en la tabla siguiente:

ACERO 304

MATRAZ	1a. LECTURA 0.0 h	2a. LECTURA 1.0 h	3a. LECTURA 24 h
0	0.020	0.020	0.048
1	0.090	0.100	0.140
2	0.205	0.230	0.250
3	0.300	0.300	0.360
4	0.500	0.500	0.520
5	0.790	0.790	0.500
6	1.000	1.000	1.000

NOTA: El matraz No. 0 contenía 0.0 mg de Na_2MoO_4

TECNICA:

Se pesan 0.5 g de acero inoxidable 316 o 304 y se disuelve en 10 ml de HCl concentrado, 5 ml de HNO_3 al 50% y 10 ml de H_2O ; cuando se ha disuelto totalmente el acero se agregan 10 ml de HClO_4 y se lleva a humos para expulsar todo el HNO_3 e insolubilizar la sílice en caso de que hubiera.

Se afora la solución a 500 ml y se toma una alícuota de 10 ml pasándola a un matraz aforado de 100 ml. A esta solución se le agregan 5 ml de HCl al 5% y 0.5 g de ácido ascórbico, deján

dola en reposo durante 15 minutos, al cabo de los cuales la solución se decolora totalmente.

Posteriormente se agregan 10 ml de KCNS al 10% y se afora al trazo. Después de 15 minutos se les da densidad óptica de la solución en un fotocolorímetro, usando un filtro de transmitancia máxima a 470 m μ .

CALCULOS:

LECTURA = A

CONCENTRACION = B

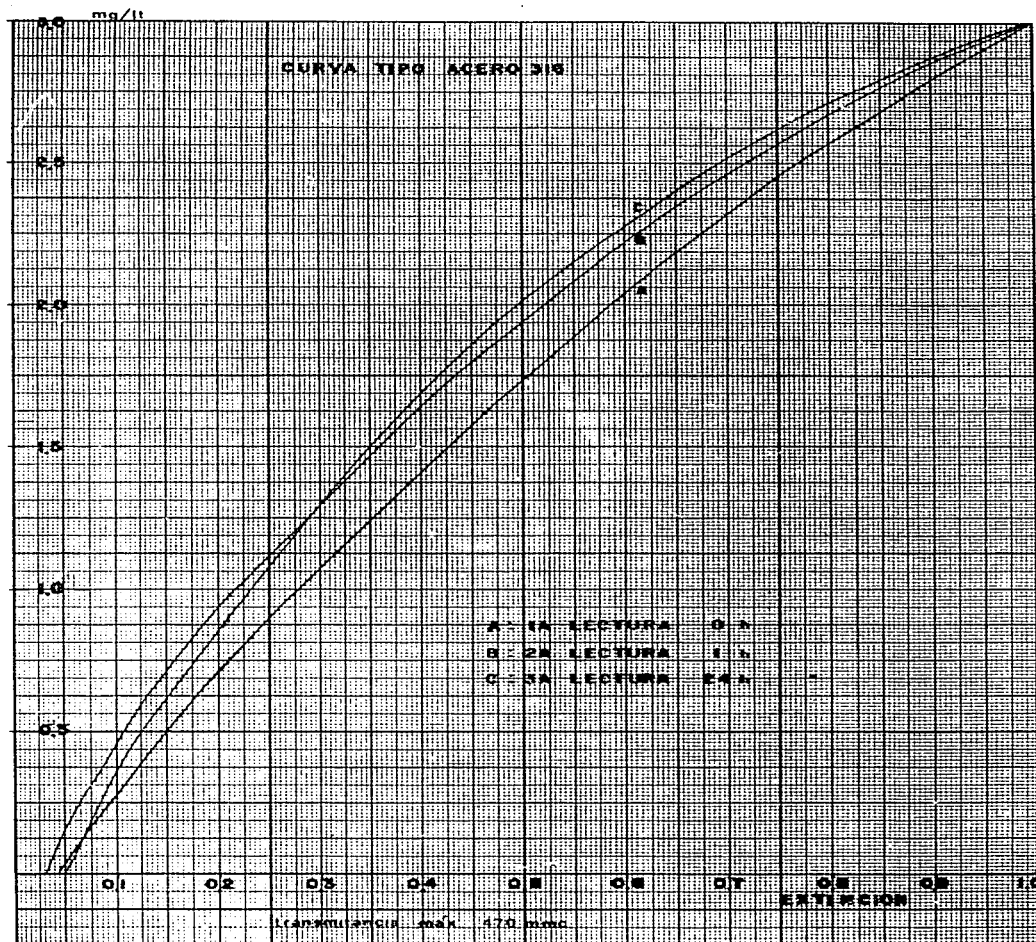
AFORO = 100 ml.

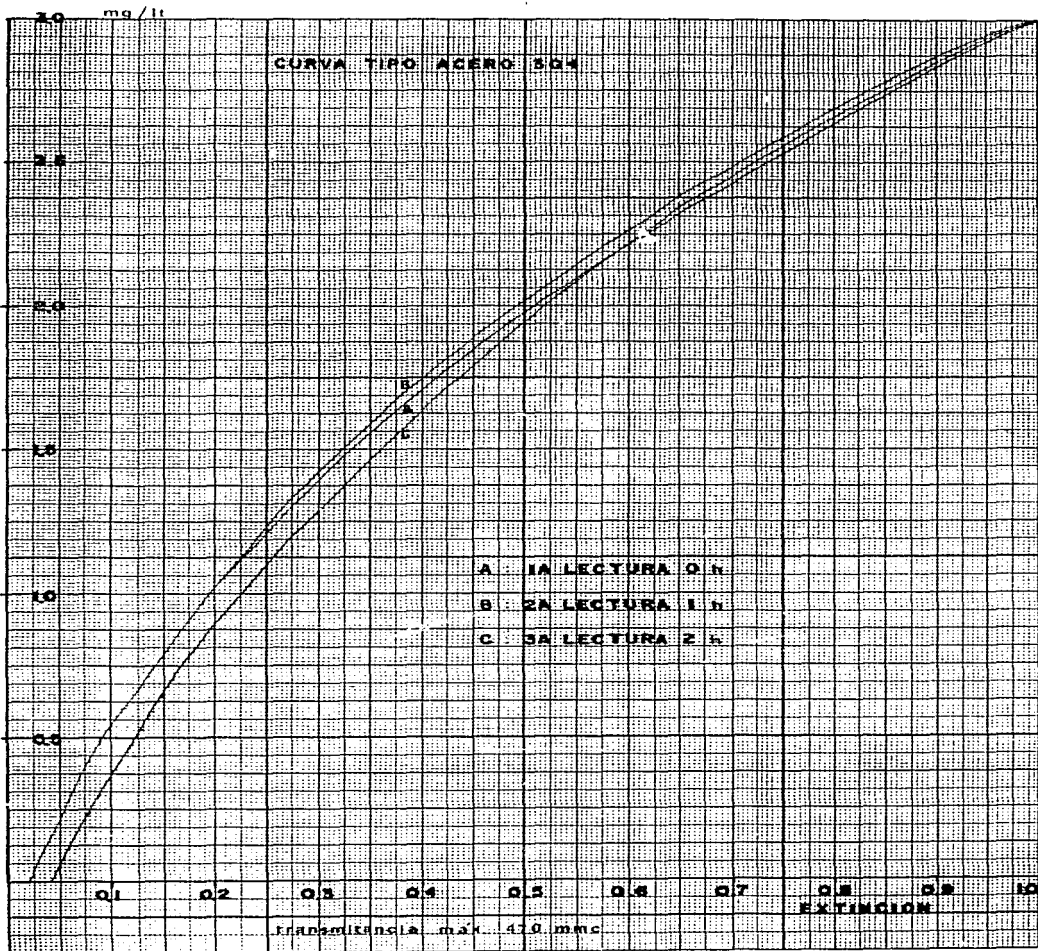
ALICUOTA = 10 ml.

CONCENTRACION ORIGINAL = gramos de acero/500 ml

$$\text{PESO DE LA MUESTRA} = \frac{\text{LECTURA} \times 10}{100} = \text{mg Mo}$$

$$\% \text{ de Mo} = \frac{\text{mg de Mo} \times 100}{\text{PESO DE LA MUESTRA}}$$





APLICACION DEL METODO

APLICACION DEL METODO

Para comprobar la efectividad del método analítico anteriormente expuesto se aplicó este en muestras de acero tipo 316 y 304 habiéndose obtenido resultados bastantes favorables en lo que se refiere a exactitud de contenido de molibdeno en las muestras.

Los resultados obtenidos son los que se exponen a continuación:

MUESTRA No.	ACERO TIPO	PESO DE MUESTRA	% DE Mo	LECTURA DE EXTINCION	mg DE Mo EN GRAFICA	% DE Mo ENCON--TRADO.
1	316	0.5007	2.29	0.630	2.275	2.29
2	316	0.5006	2.14	0.605	2.1875	2.18
3	316	0.5005	2.25	0.800	2.5625	2.50
4	316	0.5005	2.7	0.620	2.100	2.8
5	316	0.5032	2.7	0.640	2.75	2.7
6	8630 Esp.	0.5021	0.225	0.087	0.23	0.230
7	12E	0.5021	0.45-0.50	0.1025	0.50125	0.481
8	304	0.5022	0.0	0.020	0.015	0.00015
9	316	0.5000	2.10	0.540	2.125	2.12
10	316	0.5008	2.0	0.622	2.16	2.162
11	8630 Esp.	0.5004	0.15	0.068	0.150	0.149
12	41XSANDVICK.	0.5000	3.25	1.000	3.000	3.000
13	304	0.5027	0.0	0.055	0.050	0.00049
14	316	0.5005	2.0	0.625	2.125	2.12

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

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

Al término del presente trabajo experimental debe decirse - que no sólo se ha tratado de que sea el estudio de un método analítico más sino que pueda ser aplicado tanto en el análisis de investigación cuanto en el análisis de control industrial.

Por é ello, no únicamente se consideró la parte teórica sino - también la parte práctica, tomando en cuenta el costo de los reactivos así como el tiempo para realizar el análisis.

En vista, pues, del estudio realizado, y con base en el criterio anteriormente expuesto, fue posible obtener las ventajas y - conclusiones que se exponen a continuación:

a) Se evitó el uso de reactivos que llevaran a reacciones - desfavorables e innecesarias, tal como el SnCl_2 , que se sustituyó - por $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, que no produce reacciones de desproporción.

b) Se eliminaron operaciones de extracción por disolventes - orgánicos, realizando todo el análisis en medio acuoso exclusivamente, empleando para ello HClO_4 (estabilizador del color).

c) Se disminuyó el costo del proceso al eliminar el uso de - disolventes.

d) El tiempo de operación fue reducido considerablemente, ya que por el método tradicional la duración del análisis fluctúa entre 2.00 y 3.00 h, mientras que por el método propuesto es de 35 minutos como máximo.

e) Los resultados obtenidos al aplicar el método en muestras reales fueron favorables en cuanto a exactitud, lo cual comprueba - la efectividad del método.

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

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

- 1.- HURD, C.L. & ALLEN , O.H.
COLORIMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM
IND. ING. CHEM. ANAL. 7, 236 (1935)
- 2.- SANDELL, E.R.
COLORIMETRIC DETERMINATION OF TRACES OF METALS 2a. ED.
INTERCIENSE PUB. INC.
NEW YORK
(1950)
- 3.- ERDEY, L. & SVAHELA, G.
ASCORBIC ACID AS ANALITICAL REAGENT
CHEMIST ANALYST 52 (I)
(1963)
- 4.- BABKO, A.K.
FORMATION OF COLORESS COMPLEX
JOUR. GEN. CHEM 17, 642.
(1947)
- 5.- KELLEFER, D.H. & LENZ, A.
MOLYBDENUM COMPOUNDS THEIN CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
INTERCIENSE (2), 154
NEW YORK
(1952)

- 6.- QUAGLIANO, J.V.
CHEMISTRY
PRENTICE HALL INC.
2a. Ed.
N.J.
(1965)
- 7.- MEURICE ALBERT ET MEURICE CHARLES
ANALYSE DES MATERIES MINERALES
495-496
(1954)
- 8.- LATIMER
THE OXIDATION OF THE ELEMENTS AND THEIR POTENTIALS IN AQUEOUS---
SOLUTIONS
- 9.- FOGG, A.G. & MARRIOTT P.R.
THE ESPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MOLYBDENUM AND TUNGS--
TENUM WITH TIOCYANATE.
THE JOURNAL OF THE SOCIETY FOR ANALITYCAL CHEMISTRY (8) 26, - -
(1954).
- 10.- RAY, H.N. KHAKARABATHY, M.M. PHOTOMETRIC DETERMINATION OF - - -
MOLYBDENUM IN STEELS VIA A SOLVENT EXTRACCIONS.
CHEMIST ANALYST 55, (2)
(1966)
- RESEARCH CENTER
U. S. A. I.