
DETERMINACION ESPECTROQUIMICA DE IMPUREZAS EN PLATA

Dr. Justo P. Sosa
Dr. Julio C. Merodio
Quím. Néstor Russo

Serie II, n° 134

INTRODUCCION

Una de las solicitudes de ensayo que nos es presentada últimamente con suma frecuencia es la determinación del grado de pureza de alambres de plata de diferentes diámetros para ser utilizados fundamentalmente como fusibles.

Si bien no existen especificaciones respecto de los límites de las impurezas, las reparticiones oficiales exigen a las firmas proveedoras que los materiales tengan un mínimo de 99,9% de riqueza en plata.

En las normas IRAM, como asimismo en las extranjeras, no figura ningún tipo de técnica convencional para el análisis de este tipo de material. Nuestro objetivo es tratar de resolver este problema analítico por vía de la valoración a través de la aplicación de técnicas polarográfica o espectroquímica, del contenido de las impurezas que más comunmente acompañan al elemento principal, a saber: plomo, cobre y cadmio como impurezas mayores, e hierro, platino, paladio, iridio, oro, níquel, estaño y aluminio como impurezas menores.

TECNICA POLAROGRAFICA

En la determinación polarográfica de los elementos cobre, cadmio, plomo e hierro se ha utilizado como electrolito soporte una solución de tartrato disódico 0,5 M a pH 10. En estas condiciones el sistema permite la descarga sucesiva de los cuatro elementos con los siguientes valores de potencial de media onda, $E_{1/2}$: Cu = -0,30 V.;

Pb = -0,55 V.; Cd = -0,65 V. y Fe = -1,20 V.

Debido a la circunstancia de que el elemento plata posee un potencial de descarga más positivo que los anteriores, la valoración por vía polarográfica de aquellos cuatro elementos exige la separación previa cuantitativa del elemento base.

Es por ello que se efectuaron una serie de ensayos con soluciones sintéticas preparadas según muestra la Tabla I, y procediendo a separar plata como cloruro de plata, en las condiciones comunes de precipitación. Luego se practicó la valoración polarográfica de los elementos cobre, plomo, cadmio e hierro en la solución libre de plata, llevando la misma a total sequedad y disolviendo el residuo con el electrolito soporte ya especificado.

Asimismo para estudiar el comportamiento del precipitado de cloruro de plata respecto a sus propiedades de adsorción, se verificó por vía espectroquímica la posible presencia de aquellos cuatro elementos en dicho precipitado (Tabla I).

En la preparación de las soluciones sintéticas se utilizó nitrato de plata de pureza espectroscópica. La solución N^o 4 constituye el ensayo en blanco y en las tres primeras soluciones se ha mantenido constante el tenor de los cuatro elementos menores y variando el del elemento base; las soluciones 5 y 6 presentan una situación inversa.

Los resultados experimentales son resumidos en la Tabla II. La concentración de los elementos fué determinada comparando las curvas polarográficas de los mismos, con las obtenidas con soluciones puras de los elementos sin adición de plata. Todas las determinaciones fueron realizadas por triplicado, y los valores de las mismas no difieren entre sí en más de algunas centésimas.

Los valores hallados que figuran en la Tabla II adolecen de un error relativamente elevado debido a la circunstancia de obtener en los casos extremos, ondas polarográficas muy pequeñas, del orden de 4 a 5 mm, lo que hace muy difícil la medida exacta de las mismas.

TABLA I

Solu- ción Nº	Plata mg/100 ml	Cobre mg/100 ml	Cadmio mg/100 ml	Plomo mg/100 ml	Hierro mg/100 ml
1	500	1,0	1,0	1,0	1,0
2	1000	1,0	1,0	1,0	1,0
3	1500	1,0	1,0	1,0	1,0
4	1000	0,0	0,0	0,0	0,0
5	1000	0,10	0,10	0,10	0,10
6	1000	0,50	0,50	0,50	0,50

El estudio de los resultados obtenidos permite deducir que la adsorción de los elementos cobre, cadmio e hierro por el precipitado de cloruro de plata, es prácticamente despreciable, en tanto que se observa una pérdida relativamente elevada de plomo (100% para 0,10 mg) adsorbido como cloruro de plomo en el precipitado de cloruro de plata.

Estas conclusiones fueron verificadas realizando el análisis espectroquímico del precipitado de cloruro de plata, encontrándose cantidades significativamente grandes de plomo.

TECNICA ESPECTROQUIMICA

Ensayos preliminares

Estudiando las condiciones y tipo de excitación más apropiados para estos materiales, encontramos que la excitación por arco intermitente de 50 c.p.S. de nuestra fuente, sobresalía sobre las otras formas de excitación tales como la de

arco de c.c. y la de chispa.

Usando los mismos alambres de plata como electrodo y contra electrodo, con intensidad de 7 Amp se obtiene un espectro limpio, con poco fondo de placa, en la que la identificación y determinación de los elementos que constituyen las impurezas, es un problema simple, siempre y cuando se disponga de muestras patrones cuyo diámetro sea del mismo orden que el correspondiente a las muestras problemas. Desgraciadamente esto no puede cumplirse en la práctica, por que necesitaríase disponer de un gran número de muestras patrones con diámetros iguales a las muestras problemas. De no cumplirse con este requisito el análisis espectroquímico cuantitativo deja de tener la exactitud mínima requerida.

Para salvar esta dificultad no queda otro camino que el de disolver la muestra por vía química para transformarla en sal de plata y luego analizar ésta, sometiénola a la excitación por arco de c.c. Como antecedente, en el ASTM (1) figura la determinación de impurezas en plata por esta vía.

Los inconvenientes de este tipo de excitación para el análisis cuantitativo son su poca reproductibilidad y la obtención de espectros con mucho fondo de placa, lo que dificulta las medidas densitométricas de las líneas. En el trabajo que se ha mencionado como antecedente, sus autores salvan esta dificultad empleando el "Stallwood jet", elemento que permite trabajar con atmósfera controlada eliminando en buena medida las bandas del cianógeno (2). Nosotros no disponemos por el momento de este dispositivo, pero en base a nuestros estudios realizados con muestras patrones sintéticas, adoptamos esta vía de determinación porque logramos el mínimo requerido de exactitud y precisión.

Experiencias realizadas con cloruro de plata

A partir de nitrato de plata de pureza espectroscópica, se prepararon cuatro muestras de cloruro de plata de composición diferente, mediante el agregado por vía húmeda de los elementos que constituyen las impurezas de la plata: Cu, Pb, Cd, Fe, Ni, Sn, Al, Pt, Ir, Pd y Au, y transformados

posteriormente como cloruro, por agregado de ácido clorhídrico. Para tal fin se prepararon soluciones de estos cationes de concentraciones definidas, a partir de los elementos de pureza espectroscópica (Johnson, Matthey). El residuo seco fué homogeneizado y porfirizado. Los patrones preparados figuran en la Tabla III.

Aparatos utilizados y condiciones de trabajo

Espectrógrafo Z 3 de JOBIN-YVON, prisma de cuarzo (Cornu) de distancia focal 1900 mm.

Fuente de excitación: arco de corriente continua de la fuente universal G.M. 60 Durr.

Densitómetro: Jarrel Ash modelo N^o 21-051.

Emulsión espectrográfica: S.A.1 (Eastman Kodak) calibrada con sector de relación 1,585 y fuente de luz de arco de glóbulo de hierro; método de dos escalones (3).

Electrodos de grafito: calidad "Especial" de 3 y 6 mm de diámetro.

En todos los casos se mantuvieron constantes los valores de:

Tensión de entrada: 220 V.

Intensidad: 10 Amp.

Abertura entre electrodos: 2 mm.

Ranura: 30 μ .

Tiempo de excitación: 30 seg.

Región del espectro impresionado: 3500 - 2200 Å.

Electrodos: inferior, como ánodo P-1 (4).

superior, como cátodo C-6.

Procesado de la placa: (5) revelado 4 min en D-19 a 20 C.

baño de paro: 10-30 seg en 5.B-5a.

fijado: 10 min en F-5.

Se pesa 100 mg \pm 2 mg de muestra y se coloca en el cráter de la copita. Para cada patrón se han hecho diez determinaciones.

TABLA II

Resultado de la determinación polarográfica de pequeñas cantidades de Pb (II), Cu (II), Cd (II) y Fe (III)

Solución Nº	Cu mg/100 ml		Pb mg/100 ml		Cd mg/100 ml		Fe mg/100 ml	
	adicio- nado	encon- trado	adicio- nado	encon- trado	adicio- nado	encon- trado	adicio- nado	encon- trado
1	1,0	1,0	1,0	0,70	1,0	1,0	1,0	1,0
2	1,0	0,95	1,0	0,60	1,0	0,95	1,0	1,0
3	1,0	1,0	1,0	0,60	1,0	0,95	1,0	0,95
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	0,10	0,10	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10
6	0,50	0,50	0,50	0,30	0,50	0,50	0,50	0,50

TABLA III

Muestras sintéticas preparadas a partir de patrones de pureza espectroscópica

Elemento	Testigo A %	Testigo B %	Testigo C %	Testigo D %
Cu	0,001	0,01	0,03	0,10
Cd	0,001	0,01	0,03	0,10
Pb	0,003	0,01	0,03	0,10
Zn	0,001	0,01	0,025	0,05
Al	0,001	0,01	0,025	0,05
Ni	0,001	0,01	0,025	0,05
Au	0,001	0,01	0,025	0,05
Pt	0,001	0,01	0,025	0,05
Ir	0,001	0,01	0,025	0,05
Pd	0,001	0,01	0,025	0,05
Sn	0,001	0,01	0,025	0,05

Estudio de los espectros

Se detectan todos los elementos que constituyen las impurezas, aún para el standard más diluido, es decir hay gran sensibilidad favorecida por el efecto "Carrier" del cloruro.

Desde el punto de vista cuantitativo hay una dispersión muy grande en los valores de las intensidades relativas, que calculados como coeficiente de variación, alcanzan para algunos elementos a 40 %.

Creemos que este error se debe a la distribución heterogénea de las impurezas en el precipitado de cloruro de plata.

Hemos intentado disminuir este efecto por la vía de la precipitación homogénea en la preparación de las muestras patrones, pero no hemos obtenido mejoras en los resultados. Sin embargo creemos no haber agotado los medios para conseguir un precipitado de composición homogénea.

Se efectuaron en el densitómetro las medidas de las transmitancias (T) de las siguientes líneas:

Cu : 3.247,54 y 2.961,16 A	Al : 2.660,39 A
Pb : 2.833,07 y 2.873,31 A	Pt : 3.064,71 A
Cd : 2.288,02 A	Ir : 2.849,72 A
Fe : 3.020,64 A	Pd : 3.421,24 A
Ni : 2.821,29 A	Au : 2.427,95 A
Sn : 2.571,59 A	Ag : 3.099,12 A y 2.721,75 A

Los valores de (T) fueron transformados en densidades ópticas y referidas luego a la curva de calibración de la emulsión, para obtener los valores de las intensidades. Estas están corregidas por el efecto debido a fondo de placa y luego relacionadas a la línea de la plata 3.099 A o 2.721 A, tomadas como standard interno.

Experiencias realizadas con nitrato de plata

Se prepararon cuatro muestras standard, idénticas en cuanto a composición a las que figuran en la tabla III, con la diferencia que las sales se encuentran como nitratos y además se ha omitido el agregado del elemento hierro, para simplificar el estudio de los espectros.

Condiciones de trabajo

Las mismas que para el caso del cloruro de plata con la diferencia que se trabaja con dos tiempos diferentes de excitación.

30 seg. para los elementos : Pb, Zn, Pd, Ir.

50 seg. para los elementos : Cu, Ni, Pt, Au, Al, Cd.

Estudio de los espectros

Para el Standard más diluido no se detectan todos los elementos, únicamente el Cu, Pb, Zn y Al. Los espectros ofrecen un mayor fondo de placa que en el caso de los cloruros.

Sin embargo, desde el punto de vista cuantitativo es notable la mejora que se obtiene, ya que el coeficiente de variación de los valores de las intensidades para diez determinaciones, es del orden de 10 a 15 %.

Las curvas de trabajo para cada elemento se ha representado en un sistema de coordenadas: en las ordenadas figuran las relaciones de intensidades del elemento en cuestión y la línea de la plata tomado como Standard interno; en la abscisa, el logaritmo de la concentración del elemento.

Los gráficos presentados corresponden a las curvas de trabajo de los once elementos determinados.

CONCLUSIONES

Las impurezas más comunes en los alambres de plata

son: Cu, Pb y Cd (como impurezas mayores). Fe, Ni, Sn, Al, Zn, Pt, Pd, Ir y Au (como impurezas menores).

La vía polarográfica permite determinar: Cu, Cd, Fe, pero exige la separación exhaustiva de la plata.

La separación de la plata en forma simple puede hacerse por dos caminos: por vía electrolítica o por vía gravimétrica como cloruro de plata; en el primer caso el Cu deposita conjuntamente con la plata y en el segundo, el Pb es adsorbido como cloruro de plomo.

La vía espectroquímica nos permite determinar once elementos: Cu, Cd, Pb, Ni, Sn, Al, Zn, Pt, Pd, Ir y Au y no exige operaciones de separación.

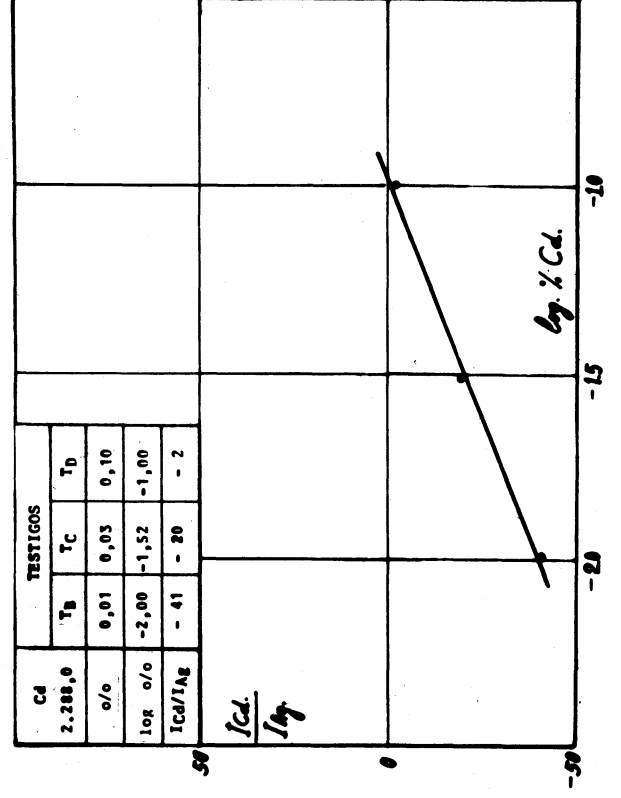
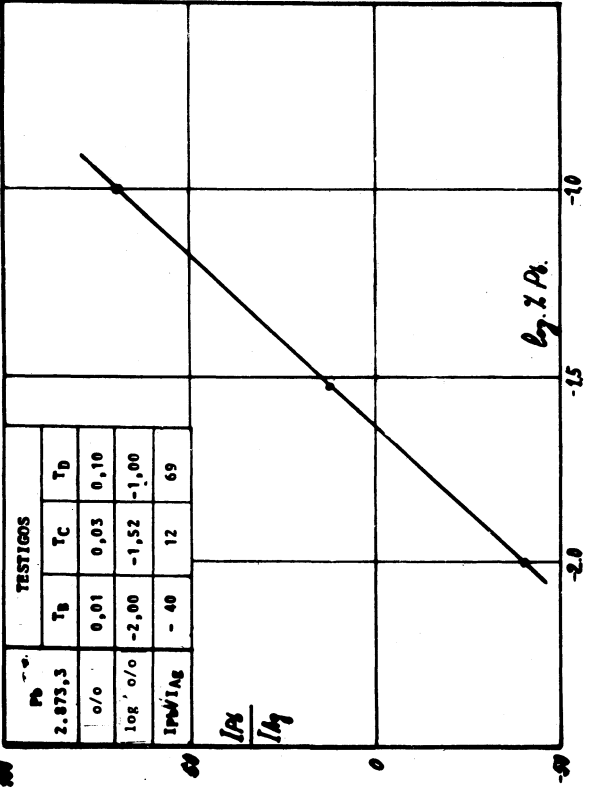
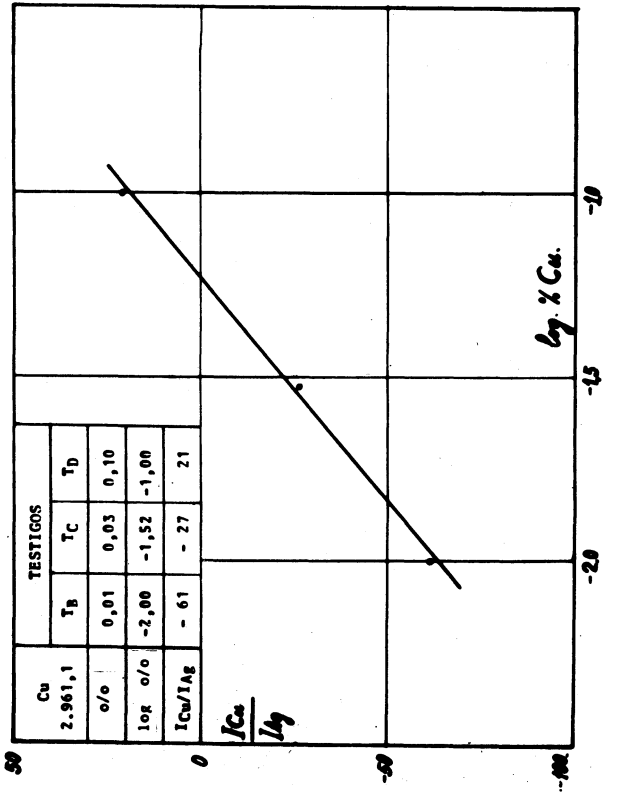
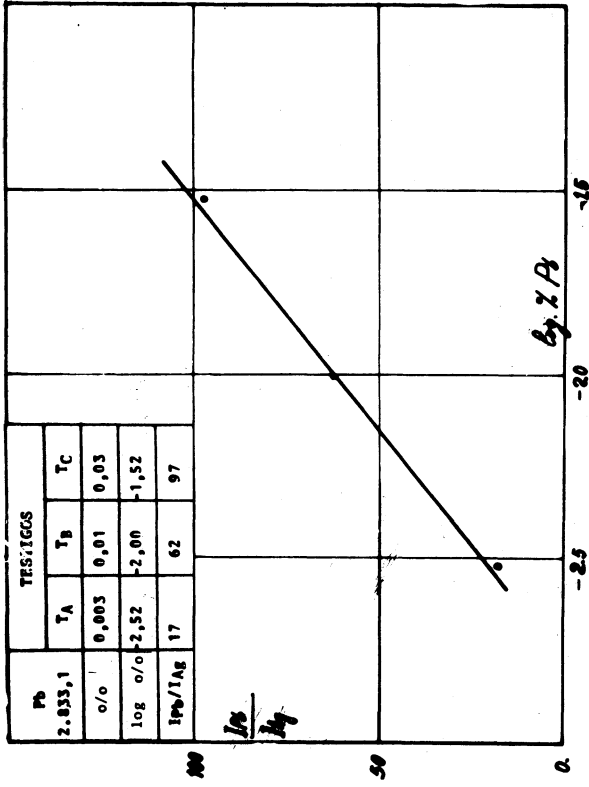
La excitación por arco intermitente de 50 c.p.s. de la fuente que disponemos, es la más conveniente porque se trabaja directamente con la muestra como electrodos y ofrece un espectro libre de fondo de placa, pero en general no puede aplicarse por falta de muestras Standard de iguales diámetros a la muestra.

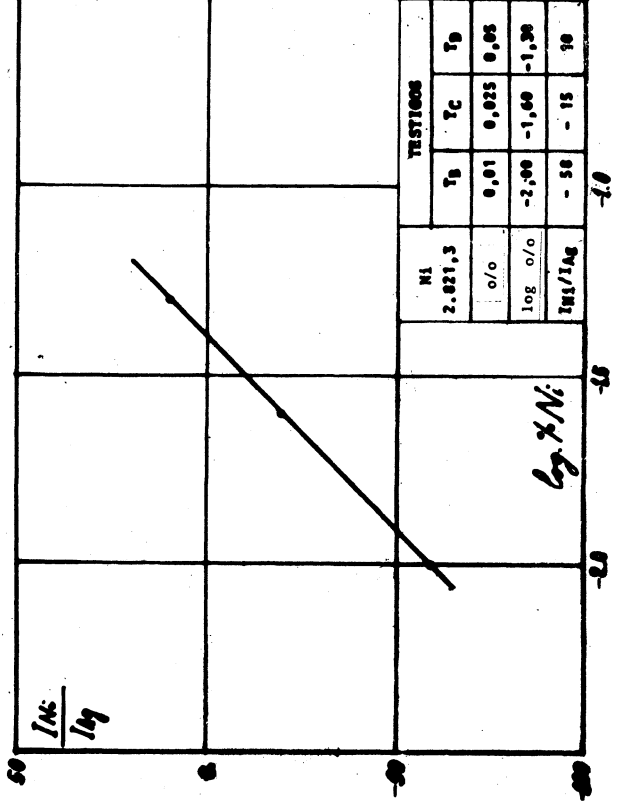
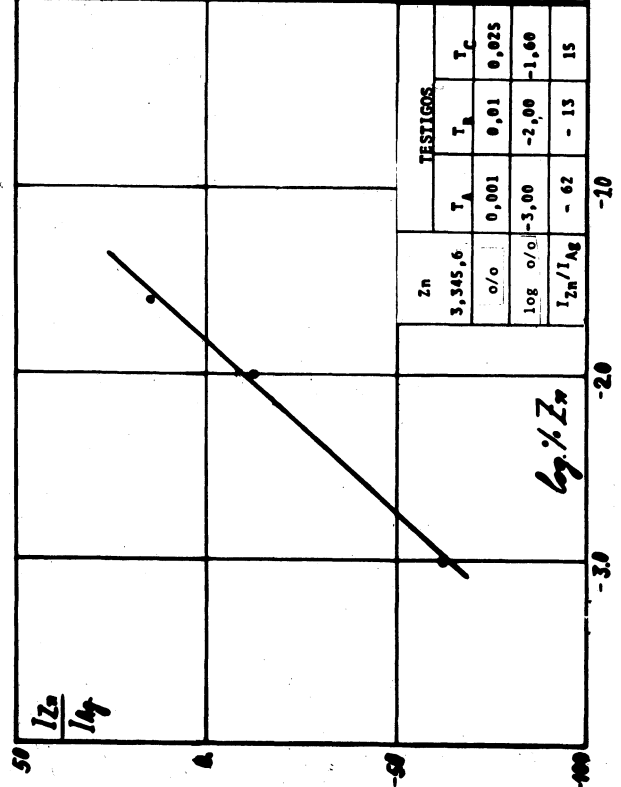
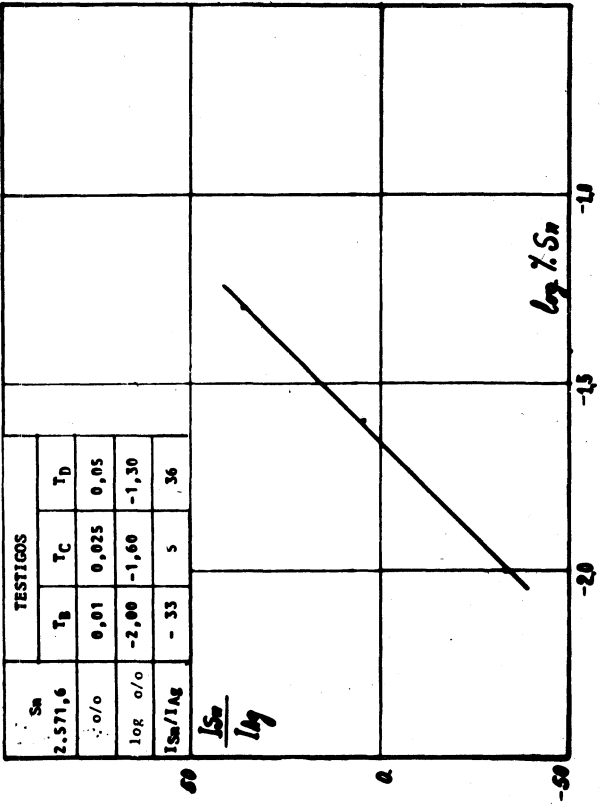
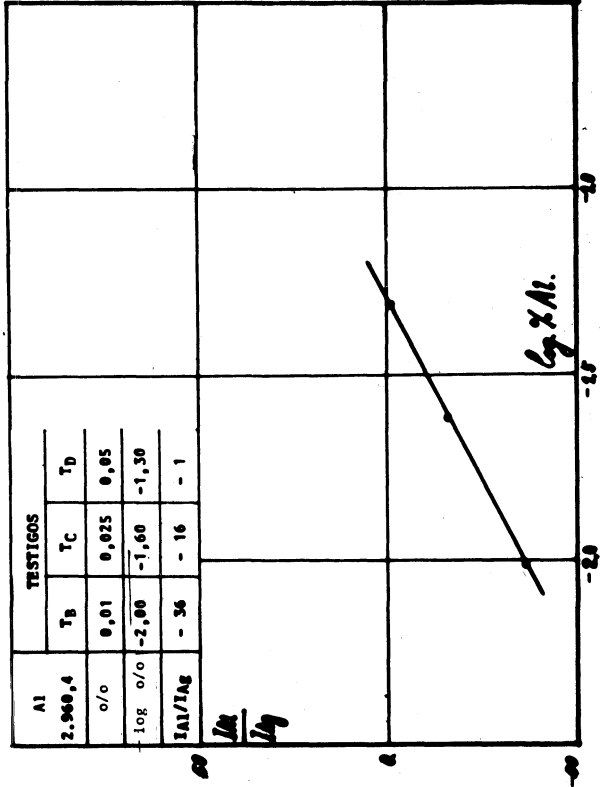
La gran diversidad en los diámetros y la falta de muestras patrones, se subsanan disolviendo la muestra y transformandola en un residuo salino de cloruro de plata o nitrato de plata; esto posibilita comparar con muestras patrones sintéticas.

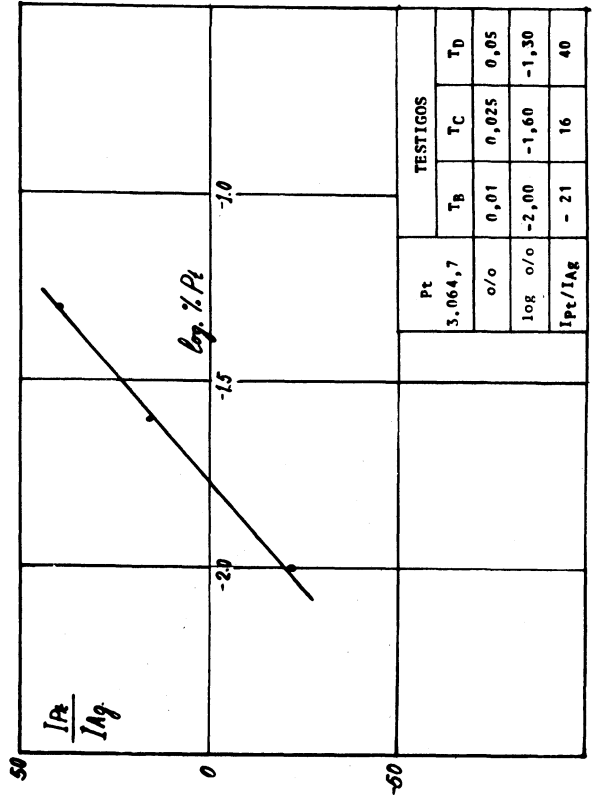
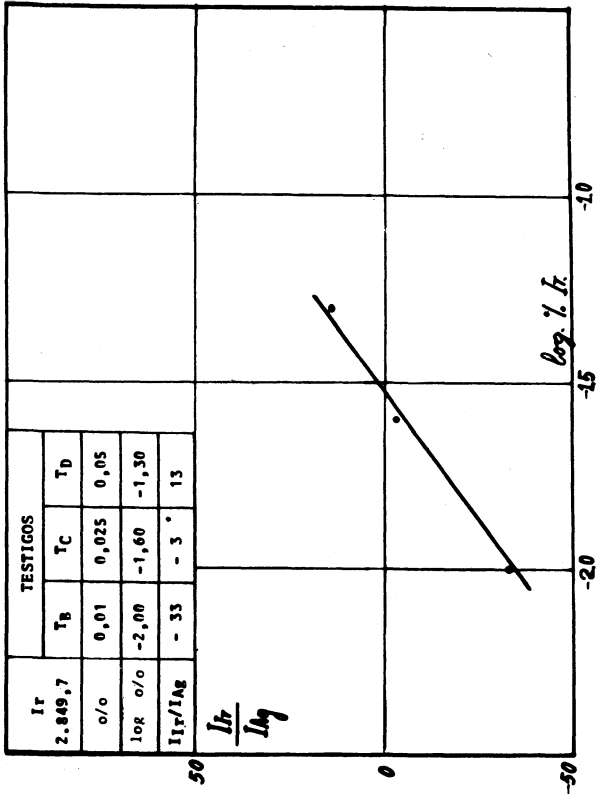
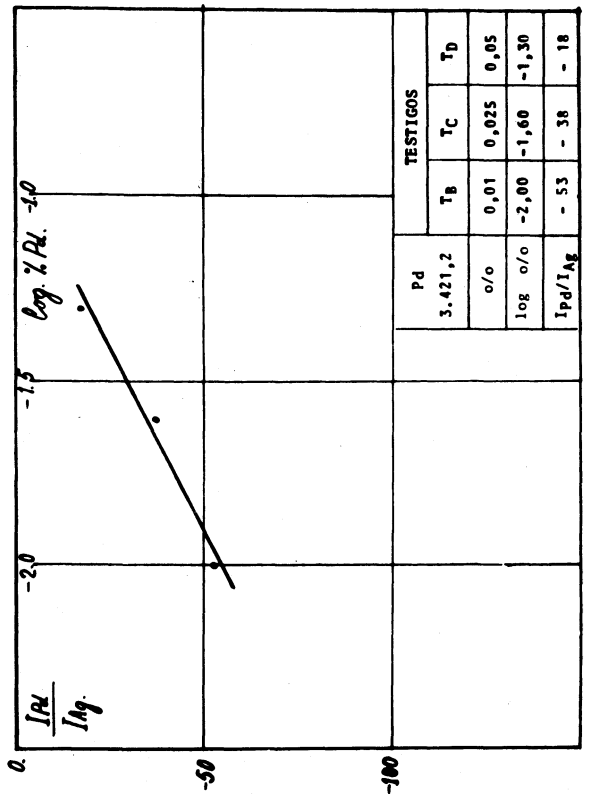
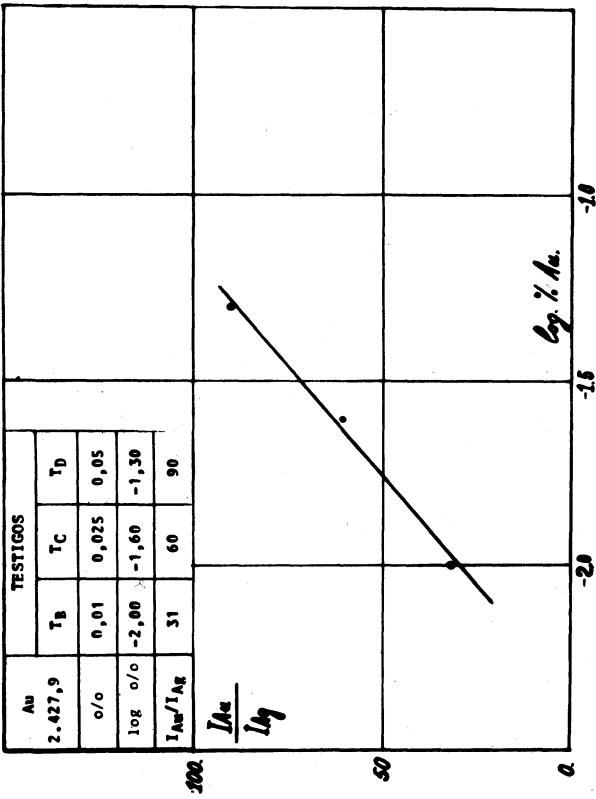
La excitación por arco de c.c. sobre el cloruro de plata, tiene una mayor sensibilidad para detectar trazas pero la precisión es pobre. Sobre el nitrato de plata, si bien no se alcanza aquella sensibilidad la precisión es buena.

Nosotros hemos adoptado esta última vía de determinación porque satisface las exigencias mínimas: precisión y rapidez.

Los resultados obtenidos para el Cu, Pb y Cd se han verificado con determinaciones polarográficas, obteniéndose buena concordancia.







BIBLIOGRAFIA

- 1.- **Methods** for Emission Spectrochemical Analysis A.S.T.M.
E-25 M6 - 29, 4a ed. 1964.
- 2.- B.J. Stallwood, Journal Optical Soc. Am. V.44, pag.
171-176, 1954.
- 3.- **Methods** for Emission Spectrochemical Analysis A.S.T.M.
E 116-59 T, 4a ed. 1964.
- 4.- Ibid E 130-63 T, 4a ed. 1964.
- 5.- Ibid E 115-59 T, 4a ed. 1964.