Determinación de trazas de Molibdeno (VI), Níquel (II) y Vanadio (V) en cementos por polarografía diferencial de impulsos

ANTONIO COBO-GUZMAN (*), RAFAEL GALLEG0-ANDREU (*) (+) y DEMETRIO GASPAR-TEBAR (**)

RESUMEN

En el presente trabajo se da cuenta de los resultados obtenidos cuando se aplica la polarografía diferencial de impulsos a la determinación de los contenidos de compuestos a base de molibdeno (VI), níquel (II) y vanadio (V) en un cemento portland industrial; dichos contenidos se encuentran en cantidades del orden de p.p.m.

En los estudios realizados se ha puesto de manifiesto que no es posible determinar simultáneamente el contenido de los tres iones mencionados en el cemento, pero que trabajando en medio ácido (clorhídrico o sulfúrico), en medio amoniacal o cianurado y en medio básico (producido por NaHCO_3) se obtienen polarogramas que permiten realizar las mencionadas determinaciones cuantitativas de Mo (VI) en el primer medio, de Ni (II) en el segundo y de V (V) en el tercero. Gracias a la alta sensibilidad de la polarografía ha sido posible determinar la concentración de Ni (II) en el cemento estudiado, que se encuentra en cantidades comprendidas entre 2,9 y 3,4 p.p.m. (0,0002₉ y 0,0003₄ %, en masa).

SUMMARY

In this work an account is given of the results obtained when the differential pulse polarography (differential pulse anodic stripping voltametry) is applied to the determination of the contents of the compounds by molybdenum (VI), nickel (II) and vanadium (V) in a common portland cement which are in quantities of the order of p.p.m.

Those studies show that it is not possible to determine simultaneously the content of the three mentioned ions in the cement, but if working in acid medium (hydrochloridric and sulphuric), in ammoniacal or cyanided medium and in basic medium (produced by NaHCO_3) polarogrammes are obtained which allow to complete those mentioned determinations of Mo (VI) in the first medium, of Ni (II) in the second and of V (V) in the third. Because of the high sensibility of the polarography it is possible to determine the Ni (II) which is found in quantities from 2.9 to 3.4 p.p.m. (0.0002₉ to 0.0003₄ %, in mass).

1. INTRODUCCION

La polarografía diferencial de impulsos permite la determinación de trazas de determinados iones en concentración final 10^{-7} M, lo que supone para la relación sólido/sólido, cantidades de p.p.m. En el presente artículo se aplica para determinar trazas de níquel (II), vanadio (V) y molibdeno (VI) en un cemento portland industrial.

Esta técnica se ha usado anteriormente para determinar trazas de plomo, cobre, cadmio y cinc en CMC y bismuto en cobre (1).

Deane (2) describe un procedimiento de electrolisis diferencial (polarografía diferencial de impulsos) para determinar los compuestos de talio en el polvo de los hornos de las fábricas de

(*) Departamento de Química Analítica del CSIC; Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

(**) Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento (CSIC).

(+) Fallecido.

cemento y en los óxidos de hierro. Los resultados obtenidos por medio de esta técnica y por espectrometría de llama son análogos, aun cuando por la primera se pueden dosificar cantidades menores de 0,1 p.p.m.

2. REVISION BIBLIOGRAFICA

Stackelberg y otros (3) hallaron que el molibdeno (VI) no da onda polarográfica en medio neutro o alcalino, y que en medio sulfúrico se obtiene una onda. Uhl (4) trabajó en un medio compuesto por los ácidos nítrico, oxálico y láctico, obteniendo dos ondas. Nichols y Rogers (5) obtuvieron ondas de molibdeno (VI) en medio nítrico-nitrato amónico, encontrando que tanto el pH, así como la concentración de ion nitrato, influyen sobre la altura de onda. Johnson y Robinson (6) encontraron tres ondas en medio sulfúrico-sulfato de sodio, correspondientes al paso de Mo (VI) a Mo (V) la primera y las otras dos a Mo (III); para concentraciones relativamente bajas de molibdeno (VI) se mide la concentración por la altura de la primera onda. Kanevskii y otros (7) estudiaron el comportamiento del molibdeno (VI) que da dos ondas cuando la concentración de fosfórico es 1 M y tres ondas cuando el ácido es 10 M. Protsenko y Kovalenko (8) determinaron polarográficamente molibdeno (VI) en materiales de níquel, utilizando para tal fin el medio nítrico, en el que no encontraron interferencias de níquel (II) y vanadio (V). Partani y Miglorini (9) determinaron molibdeno en medio pirofosfórico; en este medio el Mo (VI) se reduce a Mo (V) y Mo (III). Kolthoff y Hodara (10) estudiaron la reducción de Mo (VI) en medio sulfúrico, obteniendo dos ondas; si la concentración de dicho ácido es superior a 2,5 M la primera onda se desdobra en dos, que los autores atribuyeron a la reducción de dos especies diferentes de Mo (VI) a Mo (V). Si la concentración de ácido es inferior a 0,1 M es la segunda onda la que se desdobra; atribuyéndolo a la reducción de formas polimeras de Mo (V). En otro trabajo, los mismos autores (11) encuentran que la presencia de wolframio aumenta la altura de la onda catalítica de molibdeno (VI) en presencia de perclorato, nitrato o clorato, siendo este efecto más acusado en el caso del perclorato. Kawahara y otros (12) dieron los resultados para molibdeno (VI), wolframio (VI) y titanio (IV) en medio fosfórico desde 1 a 12 M. El molibdeno (VI) da tres ondas; el wolframio (VI) da una onda próxima a la segunda del molibdeno (VI) y el titanio (IV) da una onda próxima a la primera del molibdeno (VI). Höltje y Geyer (13) estudiaron los polarogramas de molibdeno (VI) en medios fosfórico, clorhídrico y sulfúrico, obteniendo de dos a cuatro ondas, atribuidas a los pasos Mo (VI) → Mo (V); Mo (V) → Mo (III) rojo; Mo (V) → Mo (III) verde y Mo (VI) → Mo (OH)₃ sólido y que las disoluciones alcalinas de molibdato no son reducibles en el electrodo de gotas. Desmukh y Srivastava (14) determinaron uranio (VI) y molibdeno (VI) en medio clorhídrico, reduciendo previamente con clorhidrato de hidrazina, con lo que ambos elementos pasan a valencia cinco. En el polarograma se obtienen dos ondas, la primera corresponde al uranio y la segunda al molibdeno; ambos pasan de valencia cinco a cuatro. Athawale y otros (15) determinaron molibdeno en aleaciones uranio-molibdeno en fondo cloruro de potasio, en el que el vanadio interfirió exaltando la onda del molibdeno, lo cual se evitó añadiendo citrato al fondo. Afghan y Dagnall (16) determinaron molibdeno previa extracción con éter del complejo molibdeno (VI) - sulfocianuro, registrando el polarograma usando la fase orgánica; en este medio etéreo sólo el molibdeno da onda. Polotebnona y Furtune (17) estudiaron la polarografía de los ácidos molibdovanadofosfórico y molibdovanadosilícico en ácido sulfúrico, obteniendo dos ondas de reducción, que corresponden la primera a la reducción del vanadio y la segunda a la del complejo trinuclear P-Mo-V o Si-Mo-V. Bikbulatova y Synyakova (18) estudiaron el comportamiento del molibdeno por polarografía en medio clorhídrico 0,01 - 0,1 N, encontrando tres ondas para concentraciones de molibdeno (VI) comprendidas entre 5×10^{-5} y 1×10^{-4} M; para concentración mayor de molibdeno (VI), la primera onda desaparece, en la segunda aparece un máximo muy acusado, que no se puede suprimir con gelatina y la tercera onda coincide con la descarga del hidrógeno. Ogura y Enaka (19) estudiaron el mecanismo de la reducción polarográfica de molibdeno (VI) en presencia de citrato, observando que el complejo molibdeno (VI) - citrato se reduce a MoO³⁺. Sharipova y otros (20) estudiaron la reducción polarográfica del

peróxido de hidrógeno catalizada por molibdeno (VI), hallando que a pH 1 predomina el polímero hexámero. El grado de polimerización del molibdeno (VI) disminuye con el pH; cuando el pH es 2,5-4,5 predomina la forma dímera y a pH 5 el molibdeno (VI) no está polimerizado. Stach y Schoene (21) determinaron trazas de molibdeno (VI) en presencia de iones perclorato o nitrato en medio sulfúrico, midiendo la onda catalítica obtenida en el polarograma; para concentración 10^{-7} M en molibdeno (VI), el error fue del 10 % y para 10^{-5} M del 3-5 %. Ogura y otros (22), anteriormente citados, determinaron molibdeno (VI) en presencia de ácido glicólico, láctico o málico. Lugoroi y Paklerova (23) estudiaron el mecanismo de la reducción polarográfica de los heteropoliácidos silicomolibdowolfrámicos, en distintas proporciones de silicio, molibdeno y wolframio, observando tres ondas; siendo la tercera la que corresponde a la reducción de Mo (IV). Pabbu Vijay y otros (24) determinaron molibdeno (VI) en agua de mar, separando previamente el molibdeno (VI) mediante coprecipitación con sulfuro de cadmio, operando finalmente en medio perclorato-EDTA (pH = 6), obteniendo una onda; la precisión para 5 $\mu\text{g/ml}$ es del 13 %. Efrain y otros (25) investigaron la polarografía de molibdeno (VI), uranio (VI), hierro (III) y arsénico (V) en presencia de vanadio (V) utilizando de fondo ácido sulfúrico en presencia de resorcina o pirogalol. Edmonds (26) determinó molibdeno (VI) por polarografía diferencial de impulsos en ácido nítrico 0,06 M como electrolito soporte; entre otras interferencias cita al titanio (IV) en concentración superior a 0,5 mg/l. Lanza y otros (27) determinaron molibdeno en aceros utilizando como electrolito soporte nítrico-nitrato de amonio; la precisión fue del 5 %.

Las investigaciones de los polarogramas de vanadio en sus diversos estados de valencia fueron llevados a cabo por Zelter y otros (28), Stackelberg y col. (29), Thanheisser y Willens (30), Voriskova y col. (31), Lingane (32) y Lignane y Meites (33). Estos últimos estudiaron la reducción polarográfica de vanadio (V) en medio clorhídrico y sulfúrico. En ambos casos, el vanadio se reduce en dos etapas; pasando en la primera de valencia 5 a 4 y en la segunda de 4 a 2. La primera onda se desarrolla mal, porque el vanadio (V) oxida al mercurio. La segunda onda se desarrolla mejor en medio sulfúrico que clorhídrico. Si la concentración del ácido es relativamente muy alta, la descarga del ion hidrógeno interfiere a la segunda onda.

En medio amoniacal, el vanadio (V) da dos ondas muy próximas. En medio oxalato (pH = 4,6) el vanadio (V) da dos ondas; la primera también está interferida por la oxidación del mercurio. Thanheiser y Willens (30) vieron que el vanadio (V) en medio fuertemente alcalino, fondo hidróxido de litio, solamente da una onda mal definida.

El vanadio en valencia 4 da, en medio sulfúrico, una onda correspondiente a la reducción a valencia 2. Esta onda está mal definida e interferida por la descarga de ion hidrógeno. En medio ácido más diluido, la onda se desplaza a potenciales más negativos y a pH 6 se obtiene una doble onda mal definida. En medio fuertemente alcalino —hidróxido de sodio— no da onda de reducción, pero sí da una onda de oxidación.

Polotebnona y Furtune (17), ya citados en el apartado correspondiente al molibdeno, estudiaron el ácido molibdovanadofosfórico y molibdovanadosilícico, con los resultados ya consignados. Lucena y otros (34) estudiaron la determinación de vanadio en aceros, reduciendo previamente al vanadio (V) con sulfito a vanadio (IV) y utilizando cianuro como electrolito soporte. El níquel en concentraciones inferiores a diez veces la de vanadio no interfirió; el molibdeno sí. Grigor'eva y otros (35) determinaron vanadio (IV y III) en presencia de sulfocianuro en el intervalo de pH 1-5; el vanadio en valencia 4 da dos ondas y en valencia 3 una onda. El anión fosfato en concentración mil veces superior al vanadio no interfirió. Nomura y Nakagawa (36) determinaron vanadio (V) por oxidación catalítica del ortoaminofenol, operando en medio clorato-perclorato a pH 2; el molibdeno interfiere. Rao y otros (37) determinaron vanadio (1-6 μM) en medio acético-acetato de pH 5 por la reducción polarográfica catalítica del bromato.

El níquel (II) se puede determinar en fondo nitrato, perclorato o medio ligeramente ácido dando

una onda bien definida. Pavlick y col. (38) observaron que el níquel (II) en presencia de cloruro se reduce a potencial más positivo que el ion hexamoníquel. Lingane y Kerlinger (39) vieron que los complejos de níquel (II) con sulfocianuro y piridina se reducen a un potencial más positivo que el ion hexacuoníquel; estos medios son recomendables para determinar níquel en presencia de cobalto, el cual da su onda unos 0,3 voltios más negativa. El sulfocianuro también se recomienda por Stout, Levy y col. (40) para determinar níquel en presencia de cantidades grandes de cinc. En medio amoniacal el níquel (II) da una onda bien desarrollada y este medio se puede utilizar para determinar níquel (II) en presencia de cobalto (II) y cinc (II). Hume y Kolthoff (41) estudiaron el comportamiento del complejo níquel-cianuro en fondo cloruro o hidróxido de sodio, obteniendo una onda bien definida; el fondo cianuro es útil para el níquel (II) en presencia de cobre (II) y cinc (II), los cuales no dan onda en ese medio. El níquel (II) no da onda en presencia de tartárico.

En el Departamento de Química Analítica del C.S.I.C. (42) se estudió la determinación polarográfica de cobre (II), níquel (II), cinc (II) y cobalto (II). Para determinar níquel (43) entre otros, como impureza del plomo, se utilizó como disolución de fondo sulfato, carbonato e hidróxido de amonio. En fondo sulfato de litio (42) el níquel (II) se puede determinar en presencia de cobalto (II), pero el cinc (II) interfiere.

Ruvinskii y otros (44) estudiaron las preondas catalíticas del níquel (II) en presencia de productos intermedios de la síntesis de la vitamina B₆, hallando que estos productos aceleran la descarga del níquel (II), si bien esto lo aplican a la determinación de esos productos.

Astafeva y otros (45) estudiaron el comportamiento de los complejos de cobre (II), níquel (II) y cobalto (II) con la dimetilglioxima, dando las condiciones óptimas para la determinación de dichos iones a partir de la onda catalítica del hidrógeno; las condiciones para el níquel fueron cloruro de amonio 1 M, pH 8 y dimetilglioxima $1,3 \times 10^{-4}$ M. Kuhnhardt y Agermann (46) determinaron plomo, cadmio, níquel y cinc en cobre, previa separación por medio del cambiador de iones Wofatit; el cobre (II) se enmascaró con tiosulfato y los iones metálicos fueron eluidos con ácido nítrico 1 M, utilizando cloruro de potasio 0,5 M —piridina 0,5 M como fondo para níquel (II) y cinc (II) y bromuro de potasio 0,5 M— ácido bromhídrico 0,1 M para plomo (II), cadmio (II) y cinc (II). El níquel (II) también se determinó como complejo con dipiridilo. Mambetkaziew (47) estudió la naturaleza de las preondas de los polarogramas de níquel (II) en presencia de 2-2' bipyridina en fondo nitrato de potasio 1 M. Ruvinskii y otros (48) estudiaron los efectos catalítico e inhibidor de las vitaminas del grupo B sobre las ondas polarográficas de níquel (II) en acetato de sodio 0,1 M y pH 6,5-7. Las vitaminas B₃, B₁₂, ácido fólico y nicotinamida catalizan la electrorreducción del níquel (II); las vitaminas B₁ y B₂ inhiben la reacción y la B₆ no tiene efecto. Los mismos Ruvinskii y Sirko (49) estudiaron el papel de los agentes complejantes durante la reducción electrocatalítica de níquel (II) en presencia de cisteína y glutatión, en fondo cloruro de potasio y tampón bórico-borato (pH ~ 7). La cisteína tiene una actividad algo mayor que la glutatión. Voitenko y otros (50) estudiaron la determinación polarográfica de níquel (II) en cloruro de cobalto. El contenido en níquel (II) fue por debajo de 0,05 p.p.m. El producto secado y disuelto en metanol y ácido clorhídrico M se pasa por columna AV 17-X8 para retener el cobalto (II); el níquel (II) se eluye con ácido clorhídrico. El electrolito soporte fue tampón amoniacal 0,1 M de pH 9,25 y dimetilglioxima 0,1 M. La relación entre la altura de onda y la concentración de níquel (entre 1 a 100 ng ml⁻¹) fue lineal. El error fue 13,4 % para 0,4-135 p.p.m. de níquel en la muestra.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Instrumental

a) Polarógrafo Polarecord E 506. Metrohm Herisau.

- b) Electrodo de trabajo: electrodo de mercurio.

El mercurio, para tal efecto, se utiliza bi o tridestilado. El problema que puede plantear el mercurio es el de las trazas de cobre, plomo, cinc y cadmio, que casi siempre le acompañan como impurezas. Estas impurezas, debido a su concentración, pueden no tener importancia en la polarografía clásica o diferencial de impulsos, pero sí la tienen cuando se emplea la técnica de redisolución anódica, debido a la mayor sensibilidad de esta última.

- c) Electrodo de referencia: electrodo de plata-cloruro de plata, con cloruro de potasio a saturación.
- d) Electrodo auxiliar: electrodo de platino.

3.2. Reactivos

- a) Acido clorhídrico, HCl; Merck, p.a.
- b) Acido sulfúrico, H₂SO₄; Merck, p.a.
- c) Carbonato de amonio, (NH₄)₂CO₃; Merck, p.a.
- d) Hidróxido de amonio, NH₃.H₂O; Merck, p.a.
- e) Molibdato de amonio tetrahidratado, (NH₄)₆.Mo₇O₂₄.4 H₂O; Merck, p.a.
- f) Sulfato de níquel heptahidratado, NiSO₄.7 H₂O; Merck, p.a.
- g) Cianuro de potasio, KCN; Merck, p.a.
- h) Carbonato de sodio anhidro, Na₂CO₃; Merck, p.a.
- i) Carbonato ácido de sodio, NaHCO₃; Merck, p.a.
- j) Hidróxido de sodio, NaOH; Merck, p.a.
- k) Oxido de vanadio (V), V₂O₅; Merck, p.a.

3.3. Disoluciones patrones

Se han utilizado disoluciones patrones 10⁻² y 10⁻³ M de molibdeno (VI), de níquel (II) y de vanadio (V), la primera de las cuales (10⁻² M) se ha preparado disolviendo:

- a) 12,3595 g/l de molibdato de amonio tetrahidratado en agua permutada y bidestilada,
- b) 2,8086 g/l de sulfato de níquel heptahidratado en agua permutada y bidestilada,
- c) 1,8190 g/l de óxido de vanadio (V) en agua permutada y bidestilada.

La segunda (10⁻³ M) por disolución a partir de la primera, de tal modo que 1 μl de la disolución 10⁻³ M se corresponde con 10⁻⁹ moles y 50 μl a 5 × 10⁻⁸ moles.

3.4. Disolución de la muestra de cemento

Se pesan de 0,5 a 5 g, respectivamente, del cemento estudiado y se tratan con 25 ml de clorhídrico (1 : 1) o sulfúrico (1 : 1); a continuación, se filtra y se lava con agua permutada y bidestilada caliente el residuo hasta que el líquido de lavado no dé reacción de cloruros o sulfatos, respectivamente; la fase líquida, junto con las aguas de lavado, se llevan a un matraz aforado de 100 ó 250 ml según la cantidad de muestra atacada y, por último, se enrasa el matraz con agua bidestilada.

Debido a los contenidos de los iones a estudiar [V (V), Mo (VI) y Ni (II)] y la sensibilidad del aparato, los mejores resultados se obtuvieron a partir de 5 g de muestra y aforados a 100 ml.

3.5. Estudios previos

Con objeto de obtener unas condiciones de trabajo apropiadas que permitiesen determinar cuali y cuantitativamente los compuestos de molibdeno (VI), vanadio (V) y níquel (II) presentes en el cemento, por polarografía diferencial de impulsos, se ha realizado una serie de trabajos, cuyos resultados se discuten a continuación, utilizando el procedimiento operatorio que se incluye en el apartado 3.6. Por otra parte, se han estudiado diferentes disoluciones de fondo, las cuales proporcionan a su vez distintos pH, con objeto de modificar el potencial de semionda característico de los mencionados iones y proceder así a determinar sus concentraciones.

Los resultados obtenidos con los medios o disoluciones de fondo seleccionados experimentalmente han sido los siguientes:

3.5.1. Disolución clorhídrica o sulfúrica ($\text{pH} < 7$)

- a) El polarograma correspondiente a la muestra de cemento tratada con HCl (1 : 1) o con H_2SO_4 (1 : 1), como se señala en 3.4., presenta inicialmente una perturbación que puede interpretarse como la existencia de dos picos muy próximos, debido al ataque del electrodo, por el cual el mecanismo se oxida a mercurio (I) ó (II); esta perturbación es tanto más acusada cuanto mayor es la concentración de ácido. Por otra parte, en esta zona de potenciales el vanadio (V) cataliza el ataque y al final se obtiene la barrera del salto del hidrógeno, que limita o imposibilita ver picos próximos a dicha barrera; así mismo, en esta zona de potenciales, el níquel (II) cataliza el salto del hidrógeno, rebajando la sobretensión y limitando la zona de potenciales útiles de trabajo.
- b) El molibdeno (VI) en los medios ácidos señalados puede dar tres picos en el polarograma, de los cuales, el primero aparece muy próximo al salto inicial y el tercero al final, siendo difíciles de medir; cosa que no sucede con el segundo.
- c) El níquel (II) y el vanadio (V) dan, cada uno, un pico en el polarograma obtenido en estas condiciones, que, además de estar muy próximos al tercero de molibdeno (VI), casi coinciden entre sí.

3.5.2. Disolución en medio alcalino

En medio alcalino, amoniacal o cianurado, el molibdeno (VI) no da picos en el polarograma; si dicho medio alcalino se produce por la adición de hidróxido de sodio o carbonato de sodio a la disolución 3.4. los picos que aparecen del níquel (II) y del vanadio (V) no son útiles para esta finalidad, por lo que se desecharon estos reactivos.

3.5.3. Disolución en medio amoniacal o cianurado

En medio amoniacal [NH_4 (I) - NH_4OH - $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$] el níquel (II) da un pico bien definido y el vanadio (V) apenas si interfiere; la presencia de yoduros en el medio produce una interferencia en el comportamiento polarográfico de ambos iones.

En medio cianurado [CN (I) + OH (I)] el níquel (II) da, como en medio amoniacal, un pico bien definido, mientras que el vanadio (V) no da pico alguno.

3.5.4. *Disolución en medio básico, producido por carbonato ácido de sodio*

Cuando el medio ácido de la disolución 3.4. se neutraliza con exceso de carbonato ácido de sodio hasta conseguir un pH ~ 8 , el vanadio (V) da un pico bien definido, mientras que el molibdeno (VI) y el níquel (II) no dan picos.

3.5.5. *Conclusiones*

A partir de los polarogramas obtenidos se ha puesto de manifiesto que no es posible determinar simultáneamente el contenido de Mo (VI), Ni (II) y V (V) en el cemento, pero que las disoluciones de la muestra en medio ácido clorhídrico o sulfúrico, en medio amoniacal o cianurado y en medio básico (producido por NaHCO_3) proporcionan polarogramas que permiten realizar la mencionada determinación cuantitativa de los compuestos a base de Mo (VI), Ni (II) y V (V), respectivamente.

De aquí que se haya procedido como se detalla a continuación, apartado 3.6., para realizar dichas determinaciones.

3.6. **Determinación del contenido de compuesto de Mo (VI), Ni (II) y V (V) en el cemento**

3.6.1. *Técnica operatoria*

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el apartado 3.5. se ha utilizado la disolución obtenida en 3.4. para determinar el contenido de compuestos de Mo (VI); para las determinaciones correspondientes a los compuestos de Ni (II) y V (V) se requiere un tratamiento posterior de la mencionada disolución obtenida según 3.4., que se describe en los apartados 3.6.3. y 3.6.4., respectivamente.

3.6.2. *Determinación del contenido de Mo (VI)*

Como se ha indicado en 3.6.1., la disolución obtenida en el apartado 3.4. no necesita tratamiento posterior para determinar el contenido de Mo (VI); para ello, se procede como sigue:

Se toma 1 ml de la disolución (lo mismo sulfúrica que clorhídrica) y 25 ml de agua permutada y bidestilada que se vierten directamente en la célula polarográfica, registrando a continuación el polarograma correspondiente (fig. 1, gráfica A, y fig. 2, gráfica A; medio sulfúrico y clorhídrico, respectivamente).

Para la determinación cuantitativa del Mo (VI), se procede por el método de adición standard; para ello una vez registrado el polarograma anterior, se adicionan a la disolución de la célula polarográfica 50 μl de la disolución patrón de Mo (VI) 10^{-3} M (equivalente a 5×10^{-8} moles) y se vuelve a registrar el polarograma (gráficas B de las figuras 1 y 2). El proceso de adición se repite cuantas veces se estime oportuno: por regla general, suele ser suficiente con 4 ó 5 adiciones (gráficas C y siguientes de las figuras 1 y 2).

En la figura 1 se han representado, a título de ejemplo, los polarogramas mencionados anteriormente trabajando con corriente continua (polarogramas de la zona derecha) y con corriente alterna (polarogramas de la zona izquierda).

Fig. 1.—Determinación de Mo (VI). Polarogramas de:
A.—Disolución del cemento, medio sulfúrico.
B, C, D y E.—Disolución del cemento, medio sulfúrico, más n 50 μ l de disolución de Mo (VI), 10^{-3} M. $n = 1$, para B, a 4, para E.

Fig. 2.—Determinación de Mo (VI). Polarogramas de:
A.—Disolución del cemento, medio clorhídrico.
B, C, D y E.—Disolución del cemento, medio clorhídrico, más n 50 μ l de disolución de Mo (VI), 10^{-3} M. $n = 1$, para B, a 4, para E.

3.6.3. Determinación del contenido de Ni (II)

Para determinar el contenido de Ni (II), en la muestra de cemento estudiada, se han seguido dos procedimientos, según se utilice medio amoniacal o medio cianurado:

a) Medio amoniacal

Se toman 25 ml de la disolución preparada según 3.4. (indistintamente clorhídrica o sulfúrica) y se añade hidróxido de amonio hasta conseguir un pH comprendido entre 9 y 10. Se filtra y se afora la disolución a 50 ml con agua permutada y bidestilada.

b) Medio cianurado

Se toman 25 ml de la disolución preparada según 3.4. (indistintamente clorhídrica o sulfúrica), se añade hidróxido de sodio hasta conseguir un pH de 12 a 13 (aparece un precipitado de color marrón-rojizo, soluble en exceso de cianuro) y, a continuación, cianuro de potasio hasta disolución del precipitado, en cuyo momento la disolución adquiere un color amarillo. Por último, como en el procedimiento anterior, la disolución se afora con agua permutada y bidestilada a 50 ml.

c) Obtención de los polarogramas

Se toma 1 ml de cualquiera de las disoluciones anteriores (a o b) y 25 ml de agua permutada y

bidestilada, que se vierten en la célula polarográfica, procediéndose seguidamente de forma similar a la descrita para la determinación del contenido de Mo (VI). En la figura 3 se ha representado, a título de ejemplo, una determinación de las efectuadas para este fin; el polarograma A corresponde a la disolución preparada del cemento según a), el polarograma B y los tres siguientes (C, D y E) a la disolución anterior con una adición de 50 μl de la disolución patrón de Ni (II) 10^{-3} M (equivalente a 5×10^{-8} moles) para el primero, de 100 μl para el segundo, 150 μl para el tercero y 200 μl para el cuarto.

Fig. 3.—Determinación de Ni (II). Polarogramas de: A.—Disolución del cemento, medio amoniacal. B, C, D y E.—Disolución del cemento, medio amoniacal, más n 50 μl de disolución de Ni (II), 10^{-3} M. $n = 1$, para B, a 4, para E.

Fig. 4.—Determinación de V (V). Polarogramas de: A.—Disolución del cemento, medio NaHCO_3 . B, C y D.—Disolución del cemento, medio NaHCO_3 , más n 50 μl de disolución de V (V), 10^{-3} M. $n = 1$, para B, a 3, para D.

3.6.4. Determinación del contenido de vanadio (V)

Se toman 25 ml de cualquiera de las disoluciones obtenidas en 3.4. Se añade carbonato ácido de sodio hasta conseguir un $\text{pH} = 8$; se filtra y con agua permutada y bidestilada se afora a 50 ml.

Se llevan a la célula polarográfica 1 ml de la disolución anterior y 25 ml de agua permutada y bidestilada, procediéndose, a continuación, como en los casos precedentes para determinar los contenidos de molibdeno (VI) y de níquel (II).

En la figura 4 se han representado, a título de ejemplo, dos determinaciones realizadas a diferente impulso y tiempo de gota; el polarograma A corresponde a la disolución preparada del cemento y los polarogramas B y siguientes (C y D) a dicha disolución con una adición de 50 μl de la disolución patrón de vanadio (V) 10^{-3} M (equivalente a 5×10^{-8} moles) para el primero, 100 y 150 μl , respectivamente, para los otros dos polarogramas.

3.6.5. Resultados y discusión

Los resultados se han calculado a partir de las alturas de pico obtenidas de los polarogramas correspondientes a las disoluciones originales de la muestra de cemento y de los polarogramas de dichas disoluciones con cada una de las adiciones de las disoluciones patrón, extrapolando a altura de pico igual a cero; finalmente, dichos resultados se refieren a la masa de la muestra.

Los resultados obtenidos para el níquel (II) en medio amoniacal y en medio cianurado han sido análogos.

Los resultados obtenidos, en p.p.m., ordenados de mayor a menor son los que se incluyen en la tabla 1 para las n determinaciones realizadas de cada uno de los iones mencionados, así como el valor medio ($\bar{X}$) y la desviación típica (σ).

4. CONCLUSIONES

Primera

Los resultados obtenidos, en el presente trabajo, han confirmado y puesto de manifiesto que la polarografía diferencial de impulsos se puede aplicar para determinar cuali y cuantitativamente los compuestos a base de molibdeno (VI), níquel (II) y vanadio (V) en los cementos.

Segunda

Por medio de la polarografía diferencial de impulsos se han podido determinar, en la muestra de cemento estudiada, los contenidos de Ni (II), de V (V) y de Mo (VI), que se encuentran comprendidos entre 2,9 y 3,4 p.p.m. (0,0002₉ y 0,0003₄ %, en masa), 20,2 y 30,6 p.p.m. (0,0020 y 0,0030 %, en masa) y 91 y 120 p.p.m. (0,0091 y 0,0120 %, en masa), respectivamente.

Tercera

A la vista de los resultados obtenidos en este trabajo se piensa continuar con el estudio iniciado, con el fin de poder perfeccionar los procedimientos operatorios, de un modo especial, para determinar los contenidos de Mo (VI) y V (V) en los cementos.

5. BIBLIOGRAFIA

- (1) A. COBO y P. SANCHEZ BATANERO: Afinidad XXXVIII (374), (1981).
- (2) DEANE, P. G.: Zement-Kalk-Gips, 10, 526-529, (1982).
- (3) M. von STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH, and E. KRATH: Tech. Mitt. Krupp Forschungsber. 2, 59, (1939).
- (4) F. A. UHL: Zeit. and Chem. 110, 102 (1937).
- (5) M. I. NICHOLS and L. H. ROGERS: Ind. Eng. Chem. Anal. Edn., 16, 137-40, (1944).

TABLA 1
Contenidos de los compuestos de Mo (VI), Ni (II) y V (V) en un cemento portland, en p.p.m.

Determinaciones	Mo (VI) medio		Ni (II)	V (V)
	HCl	H ₂ SO ₄		
1	107	120	3,4	30,6
2	105	114	3,3	29,0
3	103	114	3,2	23,8
4	99	105	3,2	23,7
5	96	105	3,1	23,5
6	96	99	3,1	22,7
7	93	97	3,1	22,2
8	93	97	3,1	20,5
9	92	94	3,0	20,4
10	91	93	2,9	20,2
n	10	10	10	10
$\bar{X}$	97,5	103,8	3,1	23,7
σ	5,73	9,43	0,14	3,53

- (6) M. G. JOHNSON and R. J. ROBINSON: *Anal. Chem.* 24, 366-9, (1952).
- (7) E. A. KANEVSKII and L. A. SHVARTS BURD: *Zavod. Lab.* 9, 283, (1940) (CA 34, 5782).
- (8) G. P. PROTSSENKO and P. N. KOVALENKO: *Technol. Prokritii Metal i Methody Kontrolye Proizv. Sb.* 122-7 (1962) (CA 59 - 4537 b).
- (9) F. PARTANI and M. MIGLORINI: *Ric. Sci. Rend. Sez. A* 3 (8) 1085-94, (1963) (CA 61-3670 C).
- (10) I. M. KOLTHOFF and I. HODARA: *J. Electroanal. Chem.* 4 (6) 369-381, (1962).
- (11) I. M. KOLTHOFF and I. HODARA: *J. Electroanal. Chem.* 5 (3), 165-170, (1962).
- (12) M. KAWAHARA, H. MOCHIZUKI and R. KOJIYAMA: *Japan Analyst* 8 (1), 25-30, (1959) (AA 7-145).
- (13) R. HÖLTJE und R. GEYER: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 246, 258-74, (1941).
- (14) G. S. DESMUKH and J. P. SRIVASTAVA: *Z. Anal. Chem.* 176, 28-34, (1960).
- (15) V. T. ATHAWALE, R. KALYANARAMAN and K. A. KHASGIWALE: *Anal. Chim. Acta* 29, 280-2, (1963).
- (16) B. K. AFGHAN and R. M. DAGNALL: *Talanta* 14, 239-243, (1967).
- (17) N. A. POLOTEBNONA and L. A. FURTUNE: *Zh. Neorg. Khim.* 14 (8), 2143-6, (1969) (CA 71-97737 X).
- (18) R. V. BIKBULATOVA and S. I. SYNYAKOVA: *Izv. Akad. Nauk.* (2), 48-59, (1969) (CA 73-51608 n).
- (19) K. OGURA and Y. ENAKA: *Electrochim. Acta* 22 (8), 853-7, (1977).
- (20) N. S. SHARIPOVA, O. A. SONGINA and R. K. SHARIPOV: *Zh. Anal. Khim.* 32 (10) 1918-21, (1977) (CA 88-43136 h).
- (21) B. STACH und K. SCHOENE: *Mikrochim. Acta* 2 (5-6), 565-74, (1977).
- (22) K. OGURA, Y. ENAKA and K. MORIMOTO: *Electrochim. Acta* 23 (2) 289-92, (1978).
- (23) S. V. LUGOROI and L. D. PAKLEROVA: *Zh. Neorg. Khim.* 22 (6), 1550-3, (1977) (CA 87-75660 v).
- (24) G. PABBU VIJAY, R. ZARAPLEX LAZMAN und M. SANKER: *Mikrochim. Acta* 2, (1-2), 67-76, (1980).
- (25) S. H. EFRAIM, I. MOUSTAFA and I. M. ISMAIL: *Anal. Chim. (Rum)*. 69 (5-6) 219-229, (1979) (AA 39-6 B 9).
- (26) T. E. EDMONS: *Anal. Chim. Acta* 118 (2), 329-333 (1980).
- (27) P. LANZA, D. FERRI and P. L. BALDINI: *Analyst* 105 (249), 379-385, (1980).
- (28) S. ZELTER and COLL.: *Czech. Chem. Commun.* 4, 319, (1932) (I. M. Kolthoff, J. J. Lingane - *Polarography* - Interscience Publishers - John Wiley and Sons Inc., New York).
- (29) M. von STACKELBERG, P. KLINGER, W. KOCH und E. KRATH: *Tech. Mitt. Krupp. Forschungsber.* 2, 59, (1939).
- (30) G. THANHEISER und J. WILLENS: *Arch. Eisenhüttnw.* 13, 73, (1939).
- (31) M. VORISKOVA and COLL.: *Czech. Chem. Commun.* 11, 588, (1939). (I. M. Kolthoff, J. J. Lingane - *Polarography* - Interscience Publishers - John Wiley and Sons Inc., New York).
- (32) J. J. LINGANE: *J. Am. Chem. Soc.* 67, 182, (1945).
- (33) J. J. LINGANE and L. MEITES: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1021, 1882, (1947); 70, 2525 (1948).
- (34) F. LUCENA CONDE, J. HERNANDEZ MENDEZ, A. SANCHEZ MISIEGO y M. DELGADO ZAMARRERO: *Ion* 36 (414) 1-5, (1976).
- (35) M. F. GRIGOR'EVA, L. A. KASATOCHKINA and I. A. TSERKOVNITSKAYA: *Zh. Anal. Khim.* 32 (6), 1146-8, (1977) (CA 88-57921 x).
- (36) T. NOMURA, and G. NAKAGAWA: *Talanta* 24 (7), 467-9, (1977).
- (37) V. RAO, S. NARAYANAI and S. B. RAO: *J. Electroanal. Chem.* 108 (3), 373-376, (1980).
- (38) M. PAVLICK and COLL.: *Czech. Chem. Commun.* 3, 223, (1931).
- (39) J. J. LINGANE and H. KERLINGER: *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 77, (1941).
- (40) P. R. STOUT und J. LEVY and COLL.: *Czech. Chem. Commun.* 10, 136, (1938).
- (41) D. N. HUME and I. M. KOLTHOFF: *J. Am. Soc.* 73, 4423, (1950).
- (42) F. BURRIEL-MARTI, R. GALLEGU-ANDREU y P. PEREZ-CARRETERO: *Actas del Simposium de microanálisis de Montreal (Canadá)* 843-851, (1961).

- (43) F. BURRIEL-MARTI y F. SAINZ DEL RÍO: An. Real. Soc. Fis. y Quim. B 47, 808, (1951).
- (44) O. E. RUVINSKII, A. K. NEVAROVA and V. I. GRINFELD'D: Zh. Anal. Khim. 32 (6), 1099-103, (1978) (CA 88-117937 g).
- (45) V. V. ASTAFEVA, G. V. PROKLOROVA and R. M. SALIKHDZ-HANOVA: Zh. Anal. Khim. 31 (2), 260-4, (1976) (CA 85-116091 g).
- (46) C. KUHNHARDT and W. ANGERMANN: Chem. Anal. (Warsaw) 22 (1), 37-44, (1977) (CA 88-83060 K).
- (47) E. A. MAMBETKAZIEW: Dokl. Acad. Nauk SSSR, 234 (5), 1118-21, (1977) (CA 87-75661 w).
- (48) O. E. RUVINSKII, N. M. UPENISKAYA and V. E. GODYATSKII: Electrokhimiya 16 (10), 1579-80, (1975) (CA 91-219339 e).
- (49) O. E. RUVINSKII and V. N. SIRKO: Electrokhimiya 14 (7), 1043-4, (1978) (CA 89-137465).
- (50) I. V. VOITENKO, G. V. PROKHONOVA and P. K. AGASYAN: Zh. Anal. Khim. 35 (4) 702-704, (1980) (AA 40 - I B 161).

* * *

publicación del i.e.t.c.c.

**ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA:
¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA?**

JULIÁN SALAS SERRANO

**ALOJAMIENTO Y TECNOLOGIA:
¿INDUSTRIALIZACION ABIERTA?**

JULIAN SALAS, ING. IND. (I.E.T.c.c.)

Un volumen de 160 páginas, 109 figuras y 16 tablas. Tamaño 240 x 168 mm. Encuadernado en rústica. Precios: España, 1.200 ptas; extranjero, 17 \$ USA.

SUMARIO:

Prólogo Prof. G. Ciribini.

Introducción

Capítulo 1. — La industrialización en las proclamas y manifiestos de arquitectura.

Capítulo 2. — ¿Réquiem por la construcción industrializada?

Capítulo 3. — Algunos conceptos básicos.

Capítulo 4. — ¿Proyecto tradicional, construcción industrializada?

Capítulo 5. — Componentes.

Capítulo 6. — La coordinación dimensional hoy.

Capítulo 7. — Flexibilidad, intercambiabilidad y catálogos.

Capítulo 8. — Industrialización, normativa y calidad.

Capítulo 9. — Reflexiones finales.

publicación del

INSTITUTO EDUARDO TORROJA