

Determinación del calcio en cementos por absorción atómica

FERNANDO TRIVIÑO, Dr. en Ciencias Químicas
I.E.T.c.c.

El elemento más difícil de analizar por absorción atómica en el cemento portland es el calcio. Los resultados se obtienen por repetición de un gran número de análisis de la misma muestra y suelen diferir entre ellos. La repetición necesaria para obtener una seguridad estadística exige un aumento en el tiempo del análisis. Sin embargo el análisis del calcio, exacto, preciso y rápido, es una necesidad en la industria del cemento. El análisis del calcio exige una gran dilución del problema con el fin de que los resultados cumplan la ley de Beer y eliminar las interferencias ocasionadas por el silicio y el aluminio, para lo cual se añade lantano a la disolución problema.

La dilución necesaria del problema, de 100 a 200 veces, ocasiona errores de operación por defectos de enrasado de pipetas y matraces —falta de homogeneidad de la disolución por no haber agitado los matraces, soplar la pipeta, para vaciarla, cuando es de un solo enrase, el apoyar la pipeta en la pared interna del cuello del matraz durante su vaciado, inclusión de burbujas de aire en la pipeta y matraz, y errores de paralaje en el enrasado—. En diluciones extremas influyen los errores de aforado de pipetas y matraces, cuando se utilizan pipetas y matraces de pequeños volúmenes en disoluciones sucesivas, aun para material normalizado; también influye la temperatura o sus variaciones durante el proceso de dilución. Por dichos motivos, algunos autores de marchas de análisis por absorción atómica utilizaron diluciones menores, del orden de 12,5 a 50, y pretendieron resolver el problema poniendo el mechero perpendicular al haz de rayos, y en otras ocasiones empleando la línea del calcio 2399 A de menor sensibilidad (1) y (2); posteriormente (3) y (4) emplearon diluciones elevadas, del orden de 100 a 200. Dichas diluciones, suponiendo evitados los errores citados anteriormente, exigen fuertes amplificaciones electrónicas del aparato de absorción, para obtener suficiente sensibilidad, por lo que se producen derivas en el cero y línea base, y una fuerte inestabilidad con fluctuaciones en las lecturas.

Con el fin de resolver los problemas anteriores se buscó un atenuador de la sensibilidad del calcio; entre los conocidos por la experiencia podemos citar: detergentes, complejantes, elementos formadores de compuestos refractarios con el calcio, y determinados ácidos; la atenuación de la sensibilidad es considerada generalmente como un inconveniente en absorción atómica y en cambio, en este caso, se acudió a ella con objeto de utilizarla para resolver el problema. Habíamos visto que al añadir el cloruro de lantano, como tampón para evitar interferencias, se producían precipitados; para impedir su formación aumentamos la concentración en ácido clorhídrico y observamos que el ácido provocaba una disminución en las lecturas del calcio.

Preparamos varias series con distinta concentración de ácido y advertimos que al aumentar la concentración las lecturas del calcio tendían a formar rectas con menor inclinación respecto al eje de abscisas, lo cual permitía determinar ámbitos mayores de con-

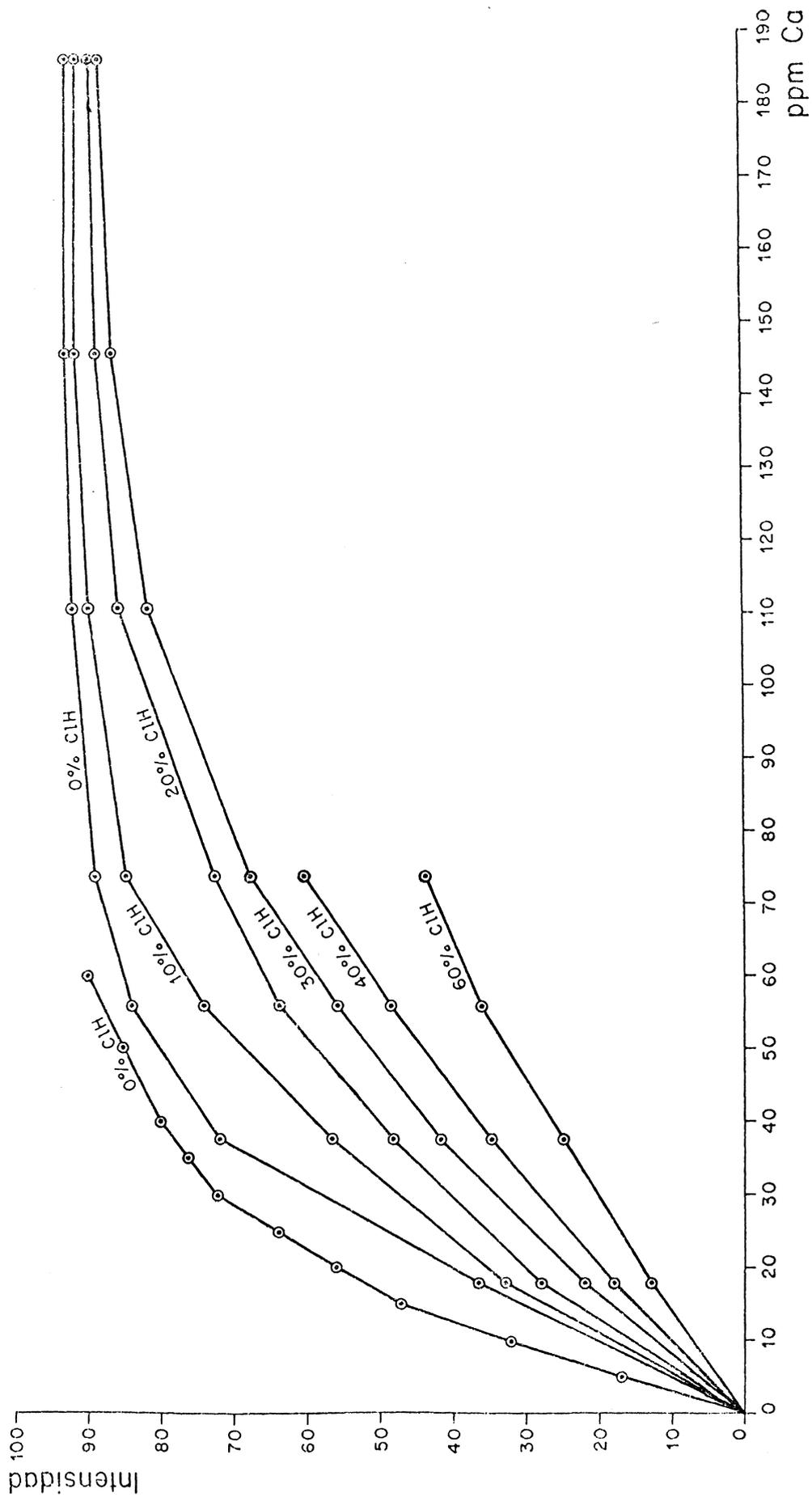


Fig. 1

centración en el calcio. En la figura 1 se dan las curvas obtenidas; la superior no contiene lantano y las restantes contienen el 1 % de lantano. Las lecturas fueron obtenidas sin amplificación y el calcio se introdujo en forma de cloruro cálcico.

En la figura 2, en abscisas, se representan en trazo grueso los intervalos de concentración, del 60 al 65 % de CaO, expresados en ppm de Ca, correspondientes a la dilución realizada con una muestra de 2 g de cemento del matraz de 500 ml. Por ejemplo: la dilución 15 leída encima del trazo grueso va desde 112 ppm de Ca (que corresponde al resultado de diluir 15 veces el matraz que contenía una concentración del 60 % en CaO) hasta 123 ppm de Ca (que corresponde al resultado del 65 % en CaO). Los triángulos en las curvas tienen como base el intervalo de concentración de cada dilución y como altura la lectura en unidades de intensidad. Aunque la dilución 20, con una adición de ácido del 40 %, era una de las más convenientes por dar mayores intensidades de lectura, se adaptó la dilución 40, con una concentración de ácido del 20 %, pues había menor ataque a las partes metálicas del atomizador del mechero de absorción atómica y era más lineal la curva de la determinación del magnesio. Los cambios de intensidad de lectura (absorbancia) ocasionados por una variación de concentración del ácido clorhídrico entre distintas muestras o en la serie patrón deben de tenerse muy en cuenta para el análisis del calcio en absorción atómica ya que influyen notablemente en los resultados como se puede observar en las curvas de las figuras 1 y 2.

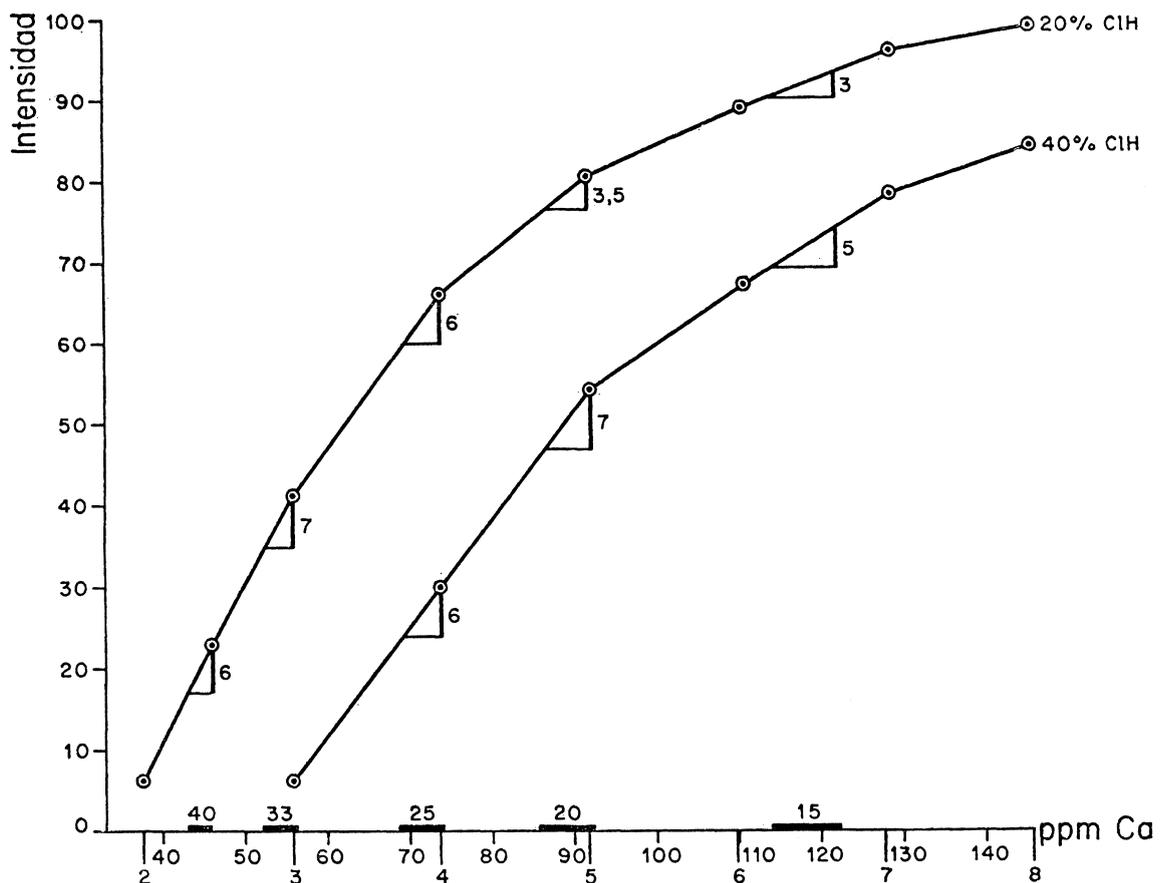


Fig. 2

La concentración óptima de ácido se escogió por la línea de calibración más próxima a 45° y la dilución se determinó en función de las lecturas mayores para dos problemas extremos representativos de cemento portland. Así, con 2 g de cemento disueltos a 500 ml

solamente se necesitó realizar una dilución de 40 (5 ml de la disolución problema a un matraz de 200 ml). Como concentración de lantano se buscó la mínima necesaria para eliminar el efecto del silicio y del aluminio. Se utilizó la menor rendija posible para obtener la forma más lineal de la curva de calibrado. Se intentó que la amplificación fuese la mínima necesaria, con el fin de evitar grandes fluctuaciones, para apreciar el 0,2 % de CaO. El cero de la escala se llevó al mínimo y se disminuyó ligeramente la sensibilidad con el mando de ajuste de altura del mechero, de tal manera que el patrón equivalente al 60 % de óxido cálcico diese lecturas próximas de 50 en la escala de lecturas. Los patrones se obtuvieron a partir de carbonato cálcico reactivo, aluminio, hierro y magnesio metálicos y SiO₂ en forma de cuarzo. La marcha general del análisis y la preparación de las series patrones se pueden observar en la figura 3 y cuadro 1.

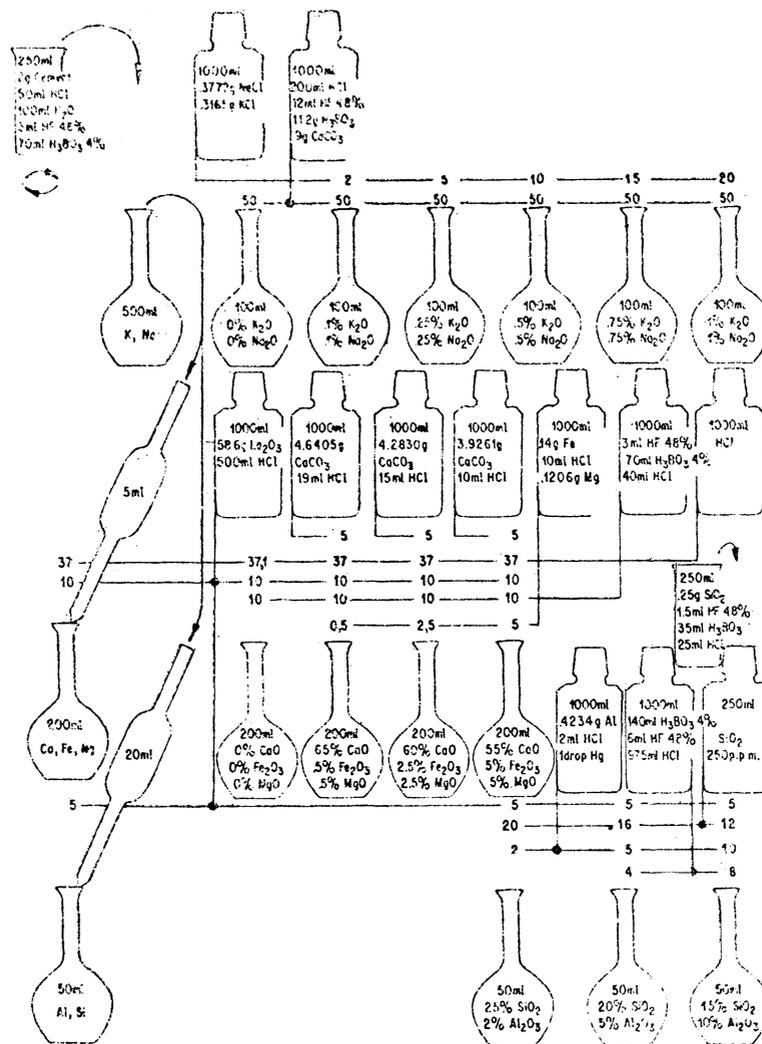


Fig. 3

La preparación de muestras de cemento para absorción atómica, es la siguiente:

En un vaso de plástico de 250 ml de forma alta se introducen:

Un índice magnético recubierto de "Teflon",

50 ml de agua desionizada,

25 ml de HCl concentrado y

1,0000 gramo de cemento.

CUADRO 1

| Alcalis | Na ₂ O y K ₂ O % | 0 | 0,1 | 0,25 | 0,50 | 0,75 | 1 |
|---|--|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | | matraces | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 0,3772 g NaCl 0,3165 g KCl | a 1.000 | 0 | 2 | 5 | 10 | 15 |
| | 200 ml HCl 12 ml HF (48 %) 280 ml H ₃ BO ₃ (4 %) 9 g CaCO ₃ | a 1.000 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| CaO, MgO y Fe ₂ O ₃ | CaO % | | 0 | 55 | 60 | 65 | |
| | MgO y Fe ₂ O ₃ % | | 0 | 5 | 2,5 | 0,5 | |
| | | matraces | 200 | 200 | 200 | 200 | |
| | 4,6405 g CaCO ₃ + 19 ml HCl | a 1.000 | 0 | 0 | 0 | 5 | |
| | 4,2830 g CaCO ₃ + 15 ml HCl | a 1.000 | 0 | 0 | 5 | 0 | |
| | 3,9261 g CaCO ₃ + 10 ml HCl | a 1.000 | 0 | 5 | 0 | 0 | |
| | 0,14 g Fe + 0,1206 g Mg + 10 ml HCl | a 1.000 | 0 | 5 | 2,5 | 0,5 | |
| | HCl | | 37,1 | 37 | 37 | 37 | |
| | 58,6 g La ₂ O ₃ + 500 ml HCl | a 1.000 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | 3 ml HF (48 %) 70 ml H ₃ BO ₃ (4 %) 40 ml HCl | a 1.000 | 10 | 10 | 10 | 10 | |
| | SiO ₂ | | 25 | 20 | 15 | | |
| | Al ₂ O ₃ | | 2 | 5 | 10 | | |
| | | matraces | 100 | 100 | 100 | | |
| | 0,4234 g Al + 2 ml HCl | a 1.000 | 4 | 10 | 20 | | |
| | 58,6 g La ₂ O ₃ + 500 ml HCl | a 1.000 | 10 | 10 | 10 | | |
| | 0,25 g SiO ₂ + 1,5 ml FH (48 %) + + 35 ml H ₃ BO ₃ (4 %) + 25 ml HCl | a 250 | 40 | 32 | 24 | | |
| | 140 ml H ₃ BO ₃ (4 %) 6 ml HF (48 %) 97,5 ml HCl | a 1.000 | 0 | 8 | 16 | | |

Se situa el vaso sobre un agitador magnético y se pone en agitación hasta disolución del cemento; se añaden con una pipeta de plástico 1,5 ml de FH (48 %) y se mantiene la agitación durante dos minutos, se añaden 35 ml de H₃BO₃ al 4 % y se mantiene la agitación otros dos minutos.

En un matraz aforado de 250 ml, que contiene 50 ml de agua desionizada, se coloca un embudo de plástico con un filtro rápido y se filtra la disolución anterior, se lava el vaso cuatro veces con agua desionizada, esperando siempre a que el filtro no contenga agua y se lava seguidamente el filtro hasta enrase del matraz. La disolución se traslada rápidamente a un frasco de plástico. Esta disolución "madre" se utiliza para la determinación de sodio y potasio.

De la disolución madre se toman 5 ml (pipeta aforada) y se pipetean en un matraz aforado de 200 ml que ya contiene: 140 ml de agua desionizada, medidos con una probeta, 37 ml de HCl medidos con una bureta y 10 ml de disolución de lantano (58,6 g de La₂O₃ y 500 ml de HCl a 1.000 ml) medidos con una bureta; se enrasa con agua desionizada, y se traslada a un recipiente de plástico. Esta disolución se emplea para la determinación de: Calcio, Hierro y Magnesio.

De la disolución madre se toman con una pipeta aforada 20 ml y se llevan a un matraz aforado de 50 ml que ya contiene 20 ml de agua desionizada (con probeta) y 5 ml de disolución de lantano (con bureta), se enrasa con agua desionizada y traslada rápidamente a un recipiente de plástico (teflon, polietileno, etc). Esta disolución sirve para la determinación de Silicio y Aluminio.

El filtro con el residuo insoluble se calcina a 1.000°C y se trata con HF y H₂SO₄ para determinación de la sílice insoluble.

Los resultados obtenidos se pueden ver en las figuras 4 y 5. Los álcalis se determinaron por emisión, con el fin de eliminar la pérdida de tiempo de cambio de lámparas de cátodo hueco. En todos los casos y con el mismo fin se empleó el mechero de óxido nitroso.

Las condiciones de uso del aparato se dan en el cuadro 2.

CUADRO 2

| | Na | K | Mg | Fe | Ca | Al | Si |
|-------------------------------|-------|--------|------|------|--------------|-------|-------|
| L | 295,2 | 383,7 | 286 | 249 | 212,4 | 310 | 252,4 |
| Mod | VIS | VIS | UV | UV | VIS | UV | UV |
| CT | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| Rendija | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 4 | 3 |
| Expansión | 4 | 3,75 | 0 | 3,75 | 2 | 2 | 2 |
| H mechero | 11,2 | 11,2 | 11,2 | 11,2 | 11,5 | 11,2 | 11,2 |
| d mechero | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Forma | Em | Em | Ab | Ab | Ab | Ab | Ab |
| Observ | — | Filtro | — | — | — | 10 mm | 20 mm |
| Aire | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | — | — |
| N ₂ O | — | — | — | — | — | 3,5 | 3,5 |
| C ₂ H ₂ | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3,5 |

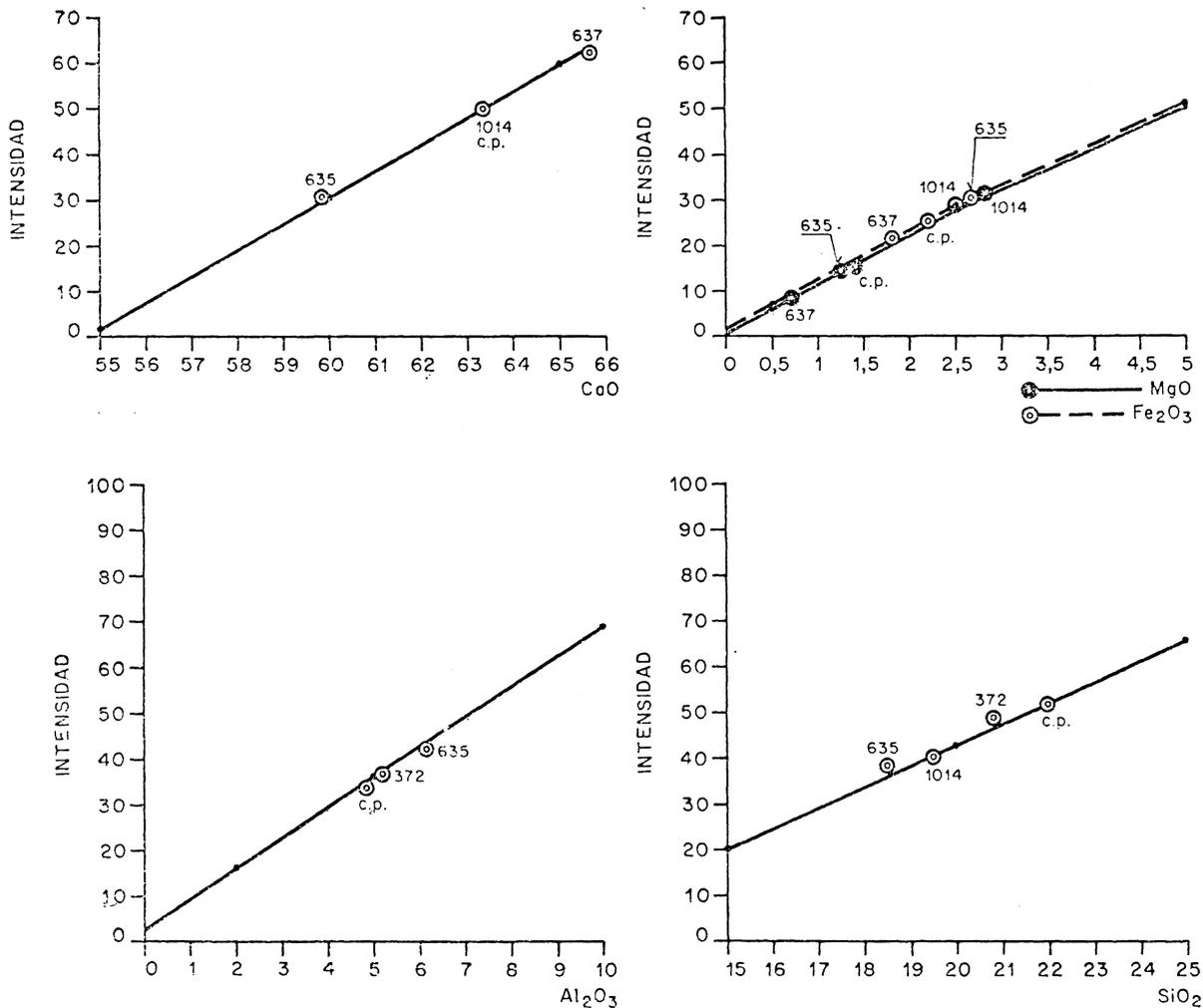


Fig. 4

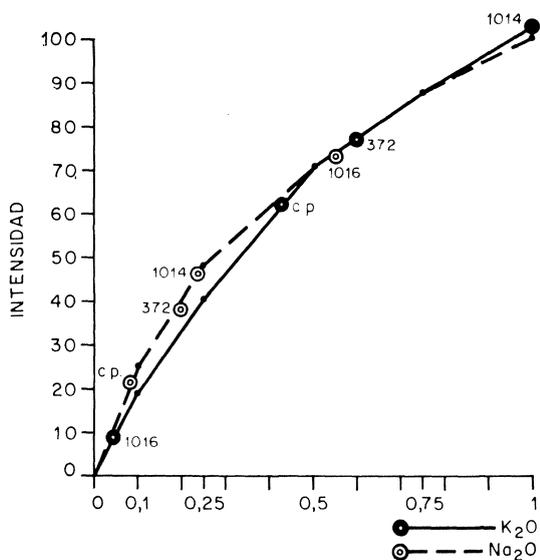


Fig. 5

El tiempo de disolución de una muestra y enrase del matraz es de unos 10 minutos. El tiempo de análisis de diez muestras, determinando: álcalis, sílice, magnesia, cal, alúmina y óxido férrico es de 1 h.

Se utilizó un 305 A Perkin Elmer como aparato de Absorción Atómica con acetileno comercial, N₂O puro, y una lámpara múltiple.

BIBLIOGRAFIA

- (1) N. TENOUTASSE, A. DE DONDER, R. SMITZ: (Silicates Industriels 1, 5, 1970).
- (2) FRANCO BONOMI, MARIO T. FRANCARDI, FRANCO MASSAZZA: (Il Cemento 68, 65 abril-junio 1971).
- (3) N. TENOUTASSE, A. DE DONDER: (Silicates Industriels 1, enero 1972).
- (4) FRANCO BONOMI, MARIO T. FRANCARDI, FRANCO MASSAZZA: (Il Cemento 3, 163-177, 1972).