

Universidad Nacional Autónoma de México
FACULTAD DE QUIMICA



EXTRACCION Y DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA
DE ORO EN MINERALES INDUSTRIALES MEXICANOS

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

ARNULFO GERMAN ROMERO USCANGA

CD. UNIVERSITARIA

1979



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

TESIS 1979
M.T. 308
FECHA 308



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: PROF. ALICIA BENITEZ DE ALTAMIRANO

VOCAL: PROF. SANTIAGO CAPELLA VIZCAINO

SECRETARIO: PROF. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

1er. SUPLENTE: PROF. ALAIN QUERE THORENT

2do. SUPLENTE: PROF. MARIA DEL CARMEN OLMOS PEREZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

DE LA FACULTAD DE QUIMICA

SUSTENTANTE: ARNULFO GERMAN ROMERO USCANGA

ASESOR DEL TEMA: M. en C. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

A mis Padres:

Ranulfo y Laura

**con agradecimiento por su
colaboración en el logro
de todas mis metas.**

A mi Esposa:

F l o r

**con amor, por ser la compañera
de mi vida.**

A mi Hija:

Flor Karina

**porque en ella se refleja
mi esperanza.**

A mis Hermanas:

Ana Laura, Maricella y Ma. Elena

por el cariño que nos une.

A mis amigos:

por todos los momentos que
hemos compartido.

A Josefina:

por su apoyo y ayuda.

A mis compañeros.

A la Facultad de Química:

por lo que representa para mí.

A todas aquellas personas que de una manera u otra contribuyeron a la elaboración de esta tesis. En especial a Tina, Mundo y Chave.

A mis maestros de Química Analítica:
por haberme orientado en mis estudios.

Al personal de la Sección de Química Analítica de E.N.E.P. Cuautitlán:

por contribuir a mi desarrollo profesional.

A todas aquellas personas con quienes convivo:

por los buenos momentos que compartimos.

I N D I C E

	Pág.
Introducción	1
Capítulo I: Generalidades sobre los métodos de determinación de oro.	
1.- Determinación por vía seca.	
2.- Precipitación al estado metálico.	
3.- Semi-micro volumetría.	
4.- Absorción atómica. 11-14	
5.- Espectrofotometría. 5	
Capítulo II: Estudio teórico sobre la extracción por disolventes.	15
1.- Introducción.	
2.- Clasificación de los sistemas de extracción.	
3.- Equilibrio de extracción.	
4.- Extracciones sucesivas.	
Capítulo III: Trabajo experimental.	39
1.- Estudio del método propuesto.	
2.- Estudio de la interferencia de otros iones sobre la extracción de oro.	
3.- Aplicación del método en la determinación de oro en concentrados de plomo. Verificación mediante absorción atómica y copelación.	
Capítulo IV: Resultados.	53
1.- Separación por extracción y determinación espectrofotométrica de oro.	
2.- Determinación por absorción atómica.	
3.- Determinación por copelación.	
4.- Determinación del coeficiente de reparto de la extracción de AuCl_4^- por azul de metileno en las condiciones de trabajo.	

Capítulo V: Discusión y conclusiones.

Pág.

71

- 1.- Comparación de los resultados obtenidos por el método de extracción y determinación espectrofotométrica con los resultados obtenidos por absorción atómica.
- 2.- Comparación de los resultados obtenidos por el método de extracción y determinación espectrofotométrica con los resultados obtenidos por copelación.
- 3.- Conclusiones.

Anexo

85

- 1.- Cálculos estadísticos.
- 2.- Equipo utilizado para el desarrollo del trabajo experimental.
- 3.- Reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental.

Referencias bibliográficas

92

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

En un trabajo anterior al presente (1), se desarrolló un método de valoración de plata basado en la técnica de separación por extracción con disolventes y su cuantificación por espectrofotometría; este método se aplicó en la determinación de trazas de plata en minerales industriales mexicanos, obteniéndose resultados satisfactorios. Debido a que en estos minerales se deseaba también determinar el contenido de oro, el cual se encuentra en niveles de concentración muy bajos, se procedió a desarrollar una técnica de valoración de este elemento que presentara las ventajas de la extracción por disolventes para su cuantificación espectrofotométrica posterior.

La extracción por disolventes o extracción líquido-líquido se basa en el principio de que un soluto se puede distribuir en ciertas proporciones entre dos disolventes inmiscibles, uno de los cuales generalmente es agua y el otro un disolvente orgánico como benceno, tetracloruro de carbono, cloroformo, etc. En ciertos casos, el soluto puede pasar más o menos en forma completa de una fase a la otra. La técnica puede utilizarse con propósitos de preparación, purificación, enriquecimiento, separación y análisis, tanto en el laboratorio (microanálisis) como en procesos de producción industrial.

En la literatura se reportan varios sistemas de extracción para el oro, los cuales presentan diversas características; al analizarlos se seleccionó el sistema azul de metileno en cloroformo (2), debido a -

las múltiples ventajas experimentales que presenta. En la Tabla I se incluyen algunos sistemas representativos para la extracción de oro.

Tabla 1.- Procedimientos de extracción de oro

Au (III) Separado en forma de:	Sistema de Extracción (antes de la extracción)		Máximo de Absorción (nm)	Referencias
	Fase Acuosa	Fase Orgánica		
HAuBr_4	HBr 3.5 M	Eter isopropílico	380	(3, 4 y 5)
HAuBr_4	HBr 3.5 M	Acetato de etilo	380	(3, 4 y 5)
HAuCl_4	HCl 3.0 M	Metil isobutil cetona	.-	(6 y 7)
AuCl_4^-	HCl 6.0 M Rodamina B 0.01 mg/ml NH_4Cl 15 mg/ml	Benceno	565	(8)
AuCl_4^-	HCl 6.0 M Rodamina B 0.01 mg/ml NH_4Cl 15 mg/ml	Eter isopropílico	565	(9 y 10)
AuCl_4^-	HCl 0.5 M Verde brillante 0.005%	Tolueno	650	(11 y 12)

Tabla 1 .- (Continúa...)

Au (III) Separado en forma de:	Sistema de Extracción (antes de la extracción)		Máximo de Absorción (nm)	Referencias
	Fase Acuosa	Fase Orgánica		
$AuCl_4^-$	$HClO_4$ 0.0166 M	Perclorato de tetrabutil- amonio 0.02 M en clorofor- mo	321	(13)
$AuCl_4^-$	Tetrafenil-arsonio 0.05M HCl 0.48 M	Cloroformo	323	(14)
$AuCl_4^-$	HCl 0.1 N Violeta de metilo 0.2 g/ml	Tricloroetileno	600	(15 y 4)
$AuBr_4^-$	o-fenantrolina ferrosa (ferroína) 2.5×10^{-4} M KBr 0.015 M a pH=1 a 3 ajustado con acetato de sodio al 30%	Cloroformo	510	(16)
$Au(CN)_2^-$	KCl 0.2% Verde de malaquita 0.4%	Eter etílico	610	(17)

CAPITULO PRIMERO

GENERALIDADES SOBRE LOS METODOS
DE DETERMINACION DE ORO.

Existen varios métodos analíticos para la determinación de oro, los cuales se emplean de acuerdo al intervalo de concentración en que se encuentra este elemento y de la precisión que se desea obtener. Algunos de los métodos que más se utilizan son los siguientes:

- 1.- Determinación por vía seca.
- 2.- Precipitación al estado metálico
- 3.- Semi-micro volumetría
- 4.- Absorción atómica
- 5.- Espectrofotometría

1.- Determinación por vía seca

El método está basado en la propiedad que tiene el plomo al estado de fusión para servir como colector del oro y de la plata y en la "escorificación" de los demás constituyentes del mineral. Los elementos fácilmente oxidables, tales como fierro, zinc, estaño, etc., son rápidamente eliminados; el arsénico y el antimonio se oxidan más lentamente. El plomo puede obtenerse por la adición de plomo metálico (ensayo por escorificación) o por la reducción del litargirio (ensayo por fusión).

El plomo que colecta al oro y a la plata se oxida junto con el cobre, bismuto y telurio en la copelación, para obtener en la copela un botón o perla de oro y plata, que en su caso podría llevar también pla -

tino, iridio, osmio y paladio presentes en la muestra.

Por último, el oro se separa de la plata por disolución de ésta en ácido nítrico. Cuando la proporción plata-oro del botón que queda en la copela es de 3:1 o menor, el ácido nítrico no disuelve la plata y en este caso es necesario adicionar o "incuartar" ocho veces más plata, lo que se hace copelando nuevamente o fundiendo la plata adicionada y el botón con un soplete.

Aunque la copelación aparentemente proporciona buenos resultados en la determinación de oro, aún tratándose de trazas; presenta el inconveniente de que necesita grandes cantidades de muestra, pues como es un método gravimétrico no es posible determinar bajas cantidades de oro. El límite de detección es de 10 ppm cuando se parte de 10 g de muestra; pero esto se ve compensado con el tiempo de análisis y la facilidad que presenta el método, pues si se cuenta con las instalaciones apropiadas es posible realizar un gran número de determinaciones simultáneas.

2.- Precipitación al estado metálico

Es posible reducir las sales de oro por medio de nitritos, hierro (II), hidroquinona o ácido ascórbico. De esta manera se separa de casi todos los elementos. El oro obtenido se lava, se seca y se deter-

mina gravimétricamente.

La hidroquinona (18) da una buena separación en medio HCl 1.2M y ofrece la ventaja de que no presenta interferencia de platino, paladio, rodio, iridio, osmio, rutenio, selenio, ni telurio en el precipitado de oro. Además, en presencia del HCl precipita la plata, la cual es separada por filtración.

Mediante el ácido ascórbico (19) se pueden separar sucesivamente oro, paladio y platino.

Estos métodos presentan la desventaja de necesitar un colector para el oro en caso de que éste se encuentre como trazas. Entre los colectores más comunes se encuentran: Hg_2Cl_2 y Te. La calcinación consecutiva a la precipitación permite obtener solamente al oro.

Por otra parte, los reductores orgánicos dan lugar a un fenómeno hasta cierto punto desconocido: el oro retiene una cierta cantidad de oxígeno por adsorción; esta cantidad varía de acuerdo a la naturaleza del reactivo precipitante y de la atmósfera del medio ambiente durante el calentamiento. Cuando este fenómeno se lleva a cabo, la ganancia en peso del oro es cercana al 1%.

Beamish (20), proporciona información bastante amplia sobre este tipo de métodos.

3.- Semi-micro volumetrfa

Numerosos procedimientos volumétricos para el oro requieren de la precipitación del metal o de una sal aurosa.

El oro puede valorarse yodométricamente, la reacción puesta en juego es la siguiente:



En los métodos yodométricos para determinación de oro, el -- punto de equivalencia de la reacción se obtiene mediante técnicas po- tenciométricas o por retrotitulaciones por exceso de reductor.

Por adición de un exceso de KI, el yoduro auroso se redissuelve en forma de complejo superior. El yodo formado puede titularse con - tiosulfato valorado en presencia de almidón. Es necesario efectuar un ensayo testigo con la misma cantidad de almidón. Un mililitro de tio- sulfato 0.0010 N equivale a 99 μg de oro (21).

Si los iones Ag (I), Pb (II) y Hg (II) están presentes, es ne- cesario agregar un exceso de yoduro de potasio para precipitarlos. Es- to ocasiona que el vire sea menos preciso. Riolu y Garrini (22) repor- tan un error menor de 1% evitando la interferencia de plata, cobre, --- zinc, níquel, fierro, platino y cadmio.

La propiedad del ácido ascórbico de reducir el Au (III) al estado metálico se aprovecha para llevar a cabo un método volumétrico, en el cual se utiliza el azul de variamina como indicador (23).

4.- Absorción atómica

El método de absorción atómica permite detectar varios elementos a nivel de trazas, aún en presencia de altas concentraciones de otros elementos. En algunas determinaciones los límites de detección alcanzan el orden de partes por billón, ésto se logra mediante los avances tecnológicos de los instrumentos modernos (absorción atómica sin flama).

La espectroscopía por absorción atómica es en la actualidad el método preferido para el análisis de mezclas complejas, y debido a que es una técnica muy específica, las separaciones químicas se emplean en muy raras ocasiones. Está basada en el principio de que el átomo puede absorber radiaciones que es capaz de emitir; dicha absorción de energía produce la transición de los electrones de valencia, de un átomo que se encuentre en su estado energético fundamental. Por consiguiente, las únicas interferencias que generalmente se presentan son causadas por aquellos procesos químicos o físicos que inhiben la formación de estados energéticos fundamentales de los átomos en la flama.

Estas interferencias son comunes en todas las técnicas de espectroscopía de flama y frecuentemente pueden ser minimizadas o eliminadas, mediante una selección cuidadosa del tipo de flama.

En este método se reporta un límite de detección para el oro - hasta de $0.10 \mu\text{g/ml}$ (24), usando acetileno como combustible y aire - como gas soporte, para dar una flama oxidante. La longitud de onda - para el oro es de 242.8 nm , con un paso de banda espectral de 0.2 nm ,

Las determinaciones son muy rápidas, pero se requiere de equipo e instalaciones complicados, que resultan costosos.

5.- Espectrofotometría de absorción (visible)

La espectrofotometría por absorción de la luz es un método que permite conocer la concentración de una sustancia que se encuentra en disolución. Se basa en el siguiente principio: la intensidad luminosa de un haz de luz que atraviesa la solución, se ve disminuida debido a que una parte de esta intensidad es absorbida por la sustancia por analizar. De la proporción existente entre las intensidades luminosas (incidente y emergente) se puede deducir la concentración de la sustancia absorbente.

Ley de Lambert-Beer.- Si se considera un recipiente transparente que contiene una sustancia absorbente y se supone que un haz de luz monocromática atraviesa un espesor (l) de la solución, del cuerpo absorbente. Sea I_0 , la intensidad del haz luminoso incidente, I su intensidad emergente y c la concentración de sustancia absorbente. Se tendrá la relación siguiente:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c \quad (1.1)$$

donde A es la absorbancia y ϵ es el coeficiente de absorptividad -- (molar o específico).

Si la concentración c se expresa en moles/litro, ϵ recibe el nombre de coeficiente de absorptividad molar. Si la concentración c se expresa en gramos/litro, ϵ recibe el nombre de coeficiente de absorptividad específico. En ambos casos la longitud del paso óptico l se expresa en cm.

La relación anterior muestra que la absorbancia varía en forma directamente proporcional a la concentración de la sustancia absorbente. Puede observarse que si se traza la gráfica $A = f(c)$, se obtiene una recta de pendiente ϵl , la cual se puede utilizar como curva - patrón para determinar la concentración desconocida de una disolución de dicha sustancia absorbente.

Con frecuencia se utiliza la transmitancia para describir la atenuación sufrida por una radiación al atravesar la disolución de una sustancia absorbente:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A} = 10^{-\epsilon l c} \quad (1.2)$$

También se utiliza el por ciento de transmitancia:

$$T\% = T \times 100 \quad (1.3)$$

Los métodos de determinación espectrofotométrica de oro, generalmente van precedidos de una extracción por disolventes, y de la formación de compuestos coloridos que absorban radiaciones del espectro visible. En la introducción se han mencionado algunas técnicas que utilizan la determinación espectrofotométrica después de una extracción con disolventes. El presente trabajo de determinación de oro se realizó empleando este tipo de técnicas.

CAPITULO SEGUNDO

ESTUDIO TEORICO SOBRE LA EXTRAC-
CION POR DISOLVENTES.

- 1.- Introducción
- 2.- Clasificación de los sistemas de extracción
- 3.- Equilibrio de extracción
- 4.- Extracciones sucesivas

1.- Introducción

En los últimos años se ha incrementado la importancia de los métodos de extracción por disolventes o extracción líquido-líquido - debido, principalmente, a que permiten separaciones selectivas de iones mediante el uso de uno o varios agentes complejantes y un disolvente apropiado, aún a nivel de trazas. Pero la gran importancia de las técnicas de extracción no radica sólo en su empleo para hacer separaciones, sino que también pueden ser usadas en determinaciones espectrofotométricas o para determinación de puntos de equivalencia en titulaciones complejométricas, siempre y cuando el complejo sea colorido en la fase en la cual se extrae.

Estas y otras ventajas que se comentarán más adelante, hacen de la extracción por disolventes una técnica fundamental en la Química Analítica moderna.

2.- Clasificación de los sistemas de extracción

Se han hecho varias clasificaciones de los sistemas de extracción, pero son completamente arbitrarias, dado que estos sistemas pueden ser agrupados en muchas clases, según diferentes criterios. Desde un punto de vista práctico, es muy útil clasificar a los sistemas de acuerdo al tipo de reactivo empleado para lograr la extracción o por las posibilidades de separación. Las clasificaciones de este tipo varían desde la simple tabulación de las características de extracción para cada elemento (25, 26), así como diagramas basados en la tabla periódica que indican qué elementos son extraídos en forma total, parcial o nula (27), hasta gráficas de coeficiente de reparto contra pH para los diferentes elementos (28 29 y 30).

Desde el punto de vista teórico, Poitrenaud (31) clasifica a los sistemas de extracción de acuerdo a, si la extracción de las sales minerales es directa, o si se efectúa utilizando compuestos orgánicos de los metales. Pero una clasificación aparentemente más conveniente, teóricamente hablando, es la propuesta por De, Khopkar y Chalmers (32), quienes ordenan los sistemas de extracción en función de los tipos de compuestos químicos que involucran. Esta clasificación es la siguiente:

A) Especies covalentes no cargadas:

a) Moléculas simples (como I_2 , $HgCl_2$, RuO_4 , C_6H_5COOH)

b) Quelatos metálicos (como el oxinato de aluminio)

B) Especies electrovalentes no cargadas:

(Complejos por asociación de iones)

a) Ácidos halometálicos (como $HFeCl_4$)

b) Compuestos amina cuaternaria—complejo aniónico
(como R_3NH^+ , $FeCl_4^-$)

c) Complejos ester, ácido-metal (como $La(DEHP)_3$)

d) Ácidos y sales solvatados (como $HNO_3 \cdot TBP$ ó $VO_2(NO_3)_2 \cdot (TBP)_2$)

e) Sales no solvatadas (como $(C_6H_5)_4As^+$, $FeCl_4^-$)

Nota: (DEHP = di-2-etilhexilfosfato; TBP = tributil-fosfato)

A continuación se desarrolla un poco esta clasificación:

A) Especies covalentes no cargadas

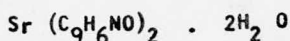
a) Moléculas simples.- Son pocas en realidad las moléculas que, como el yodo, halogenuros de mercurio (II) y el tetróxido de rutenio, pueden ser extraídas de una disolución acuosa en disolventes, como = tetracloruro de carbono o hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Los

halogenuros de germanio, arsénico (III) y antimonio (III) también integran esta clase. Las especies extraíbles son GeCl_4 (33,34), AsCl_3 (33), AsBr_3 (35), AsBr_5 (36), AsI_3 y SbI_3 (37).

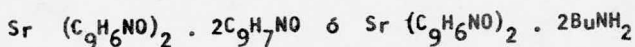
b) Quelatos metálicos.- Algunos compuestos orgánicos, solubles sobre todo en disolventes orgánicos, poseen por un lado un protón - móvil reemplazable por un metal, y por otro lado, un grupo donador - de electrones. Estos compuestos forman, con los elementos metálicos, complejos cíclicos muy estables llamados "quelatos".

Si la carga del ión metálico es neutralizada mediante un número de ligandos aniónicos necesario para completar el número de coordinación del ion y si éste no contiene grupos hidrofílicos o ionógenos en la periferia, el resultado será un quelato metálico mucho más soluble en disolventes orgánicos no polares que en agua, lo cual se traduce en una buena extracción. La presencia de grupos hidrofílicos o ionógenos puede causar que el quelato permanezca en fase acuosa, dependiendo de las condiciones empleadas.

Si los requerimientos de neutralización de carga y número de coordinación no se satisfacen simultáneamente, y un sitio de coordinación residual está ocupado por moléculas de agua, puede entonces haber suficiente repulsión entre los ligandos acuosos y el disolvente orgánico como para impedir la extracción, por ejemplo:



donde $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$ representa al ion oxinato; en este caso el ligando acuoso debe ser desplazado por cualquier otro ligando afín al disolvente orgánico, como es el caso de:



Por otra parte, agentes quelatantes, como el E.D.T.A., que pueden completar la coordinación pero sobrepasar la carga del ion metálico, producen quelatos cargados que no son extraíbles.

Muchos sistemas de extracción caen dentro de esta clasificación. Las β -dicetonas, como la acetilacetona, tenoil-trifluoroacetona, dibenzoil-metano, etc.; oximas y sus derivados, dietilditiocarbamato, piridil-azonaftol, etc., son importantes ejemplos de agentes quelatantes útiles en la extracción de cationes metálicos.

B) Especies electrovalentes no cargadas

(Complejos por asociación de iones)

a) Acidos halometálicos.- Son complejos de iones metálicos con halogenuros y protones, los cuales son extraídos como ácidos, donde los protones son solvatados por disolventes oxigenados. Las extrac-

ciones del cloruro de fierro (III) por éter, bromuro de indio por éter o cloruro de protoactinio por metil-isobutil-cetona (MIBK), son ejemplos típicos (38).

En años pasados, se han hecho muchos trabajos en extracción de ácidos halometálicos. Diamond y Tuck (39) han dado un tratamiento excelente para estos sistemas.

En disolventes de baja constante dieléctrica la especie H^+ , $FeCl_4^-$ tiende a estar agrupada mediante interacciones de dipolos como un par de iones, mientras que en disolventes de alta constante dieléctrica se tendrá la disociación del ácido tetracloroférrico.

Otros sistemas interesantes son: bromuro férrico, cloruro de indio, cloruro tálico y cloruro y bromuro aúricos (40, 41). En todos estos casos la especie extraída es HMX_4 , el protón se solvata aún estando hidratado en la fase orgánica, lo cual da origen a la formación de pares de iones, que estarán disociados en disolventes de alta constante dieléctrica, pero asociados en disolventes de baja constante dieléctrica.

b) Compuestos amina cuaternaria—complejo aniónico.— Las aminas de alto peso molecular, que a su vez son fuertemente básicas, como la tri-iso-octilamina (TIOA), extraen metales mediante la formación de pares de iones con complejos metálicos aniónicos.

El hecho de que las aminas sean compuestos covalentes que se solvatan fácilmente por disolventes orgánicos, favorece la extracción y presenta ventajas sobre los sistemas de ácidos halometálicos.

Un ejemplo típico es la extracción del sulfato de uranilo por la TIOA como $(TIOA-H)_2 UO_2 (SO_4)_2$ del ácido sulfúrico.

Se usa el nombre de intercambio aniónico líquido para denominar este tipo de extracción.

c) Complejos ester, ácido—metal.- Esta clase de extracción es también llamada intercambio catiónico líquido. Los cambiadores catiónicos líquidos son generalmente ésteres del ácido fosfórico mono o disustituídos, disueltos en diversos disolventes; algunos ejemplos son: los ácidos mono y dibutil-fosfórico, el ácido di(2-etilhexil)-fosfórico, el ácido dinonil-naftalensulfónico, etc. Estos reactivos facilitan la extracción de metales mediante la formación de complejos con ellos, los cuales pueden estar solvatados por moléculas adicionales del éster, tal es el caso de: $La(Bu_2PO_4 \cdot HBu_2PO_4)_3$.

La disociación del ácido en este tipo de ésteres puede ser evitada por la presencia de un ácido fuerte, en este caso actuarán únicamente como disolventes solvatantes, al igual que el tri-n-butilfosfato (TBP).

En muchas ocasiones los ésteres del ácido fosfórico se comportan como agentes quelatantes, esto ocurre cuando un metal desplaza al protón de la molécula para dar origen a un quelato cíclico, el anillo se forma por medio de los oxígenos unidos al fósforo. Esto se ejemplifica mediante el equilibrio de extracción de los lantánidos por el ácido di(2-etilhexil)-fosfórico:



donde la formación de dímeros, propiedad de los diésteres del ácido fosfórico, permite proponer la siguiente estructura para el compuesto extraído: $M(III) \left\{ H \left[(GO)_2 PO_2 \right]_2 \right\}_3$ (42, 43), G significa 2-etilhexinio. En la figura No. 1 pueden observarse los anillos formados.

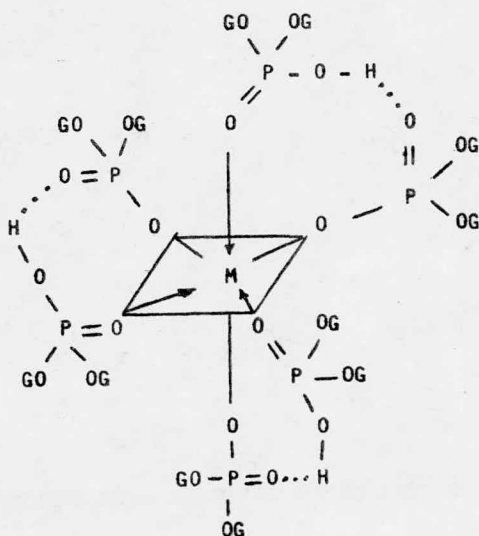


Fig. No. 1

d) Ácidos y sales solvatados.- Los extrayentes comunes, éter etílico y metil-isobutil-cetona (MIBK), contienen oxígeno, el cual tiene carácter básico y puede solvatar directamente a protones y a átomos metálicos, esto hace posible la extracción tanto de ácidos como de sales.

se ha reportado la extracción de cerio (IV) mediante el acetato de butilo (44), éter etílico (45), éter di-isopropílico (46) y nitrometano (47). La especie en la fase orgánica es supuestamente: - - - - $H_2 (solvente)_2 Ce (NO_3)_6$, pero en fase etérea no se han encontrado protones ionizables acompañando al cerio, por lo cual la especie principal en esta fase orgánica es: $Ce (éter)_2 (NO_3)_4$. Las extracciones de neptunio (48), uranio, plutonio y varios productos de fisión (49) por la MIBK, a partir de soluciones de ácido nítrico y nitrato de calcio siguen el mismo modelo.

Algunos disolventes extraen al ion metálico debido a su solvatación primaria, sin embargo, con frecuencia ocurre una solvatación secundaria; algunos ejemplos importantes de disolventes donde se presenta este fenómeno son: el tri-n-butyl-fosfato (TBP) y los óxidos de tri-alkyl-fosfina, los cuales son mucho más básicos que los éteres y las cetonas. Los extrayentes de carácter más básico, los óxidos de tri-alkyl-fosfina, se asemejan a cambiadores líquidos de aniones, fuertemente básicos. El óxido de tri-alkyl-fosfina más ampliamente usado es el óxido de tri-n-octil-fosfina (TOPO), que ha sido empleado en la deter -

minación de titanio, torio, uranio, fierro y molibdeno.

e) Sales no solvatadas.- Esta clase comprende a los pares de iones formados por cationes y aniones grandes no solvatados, los cuales se comportan como moléculas covalentes en disolventes inertes. Algunos ejemplos son: la extracción de cesio con tetrafenil-borato en nitrobenzono (50), iones de metales alcalinos por poliyoduros (51), fluoruros por tetrafenil-antimonio en tetracloruro de carbono (52), tetracloroaurato con tetrafenil-fosfonio (53) y perrenato con tetrafenil-arsonio (54).

El fenómeno de extracción por pares de iones no solvatados, se presenta también en las aminas cuaternarias en medio ácido, las cuales extraen complejos aniónicos de metales, pero estos sistemas han sido clasificados anteriormente como intercambiadores aniónicos líquidos, lo que demuestra la imposibilidad de una clasificación sencilla.

3.- Equilibrio de extracción

La extracción por disolventes se basa en la Ley de Distribución de Nernst, que establece que la relación de las actividades en ambas fases de una sustancia distribuida entre dos líquidos inmiscibles (generalmente agua y un disolvente orgánico), es constante -

a presión y temperatura constantes, es decir, si se tiene el equilibrio de distribución de un catión metálico M entre la fase acuosa y la fase orgánica:



se puede definir una constante de reparto termodinámica:

$$K_D^{\circ} = \frac{|M|_{org}}{|M|} \quad (T = \text{constante}) \quad (11.2)$$

en esta expresión, $|M|_{org}$ representa la actividad del catión M en fase orgánica, y $|M|$ representa la actividad del catión M en fase acuosa. Por razones de simplificación, se omiten las cargas de los iones.

Es posible definir también, desde un punto de vista más práctico, la constante de reparto aparente:

$$K_D^i = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad (11.3)$$

$[M]_{org}$ y $[M]$ representan las concentraciones del catión M en fase orgánica y en fase acuosa, respectivamente.

K_D^i está relacionada con la constante termodinámica K_D° por:

$$K_D^i = K_D^o \frac{Y_M}{Y_{Morg}} \quad (11.4)$$

donde Y_{Morg} representa el coeficiente de actividad molar de M en fase orgánica y Y_M representa el coeficiente de actividad molar de M en fase acuosa, cuando la concentración se expresa en molaridad.

La constante K_D^i depende, al igual que K_D^o , de la temperatura y también, como los coeficientes de actividad, de la fuerza iónica (1) de la solución.

Cuando la fuerza iónica tiende a cero, los coeficientes de actividad tienden a uno y K_D^i tiende a ser igual a K_D^o . Es decir, en soluciones diluidas se pueden confundir actividades y concentraciones.

Por otra parte, se pueden presentar equilibrios adicionales o secundarios sobre el equilibrio principal de extracción (11.1), esto es debido a que la especie por extraer puede participar en otras reacciones, tanto en la fase acuosa (hidrólisis, formación de complejos, oxido-reducción), como en la fase orgánica (polimerización, asociación y, en algunos disolventes, disociación). Por consiguiente, la especie M puede existir bajo distintas formas en cada una de las dos fases, y la extracción va a depender de las especies puestas en juego en las reacciones secundarias.

Es necesario, entonces, definir otra constante de reparto que dependerá de las concentraciones analíticas de la sustancia M en ambas fases:

$$D = \frac{[M]_{\text{org total}}}{[M]_{\text{total}}} \quad (11.5)$$

La constante D recibe el nombre de constante de reparto condicional o coeficiente de reparto, y va a variar en función de la temperatura, fuerza iónica (al igual que K_D'), y de la concentración de otras especies que interaccionen con la sustancia M, (H^+ , OH^- , Cl^- , etc.).

En la expresión anterior $[M]_{\text{org total}}$ y $[M]_{\text{total}}$ representan la suma de concentraciones de todas las formas bajo las que existe M en fase orgánica y en fase acuosa, respectivamente.

El tratamiento algebraico de los equilibrios simultáneos se simplifica considerablemente cuando se utilizan los coeficientes de reacciones parásitas, propuestos por Ringbom (55), los cuales son muy usados en los cálculos de constantes condicionales en complejometría.

Se define α , por tanto, como:

$$\alpha = \frac{[M]_{\text{total}}}{[M]} \quad (11.6)$$

donde $[M]$ total es la suma de concentraciones de las especies -
bajo las cuales existe M en una fase y $[M]$ es la concentración
de la especie M libre en la misma fase, o sea:

$$\alpha_{M(X)} = ([M] + [MX] + \dots + [MX_i]) / [M]$$

$$\alpha_{M(X)} = 1 + \beta_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_i [X]^i \quad (11.7)$$

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_i$ son las constantes de formación de los complejos
metálicos MX_1, MX_2, \dots, MX_i , respectivamente.

Es posible obtener una combinación de todos los coeficientes
concernientes a las diferentes especies complejantes:

$$\alpha_M = \alpha_{M(X)} + \alpha_{M(Y)} + \dots + (1-n) \quad (11.8)$$

donde n es el número de reacciones secundarias que contribuyen a

α_M .

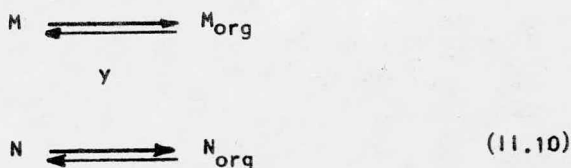
Entonces, el coeficiente de reparto se expresa de la siguiente
manera:

$$D = K_D^i \frac{\alpha_{M \text{ org}}}{\alpha_M} \quad (11.9)$$

observándose que D y K_D^i tendrán el mismo valor sólo en caso de no
existir reacciones secundarias.

La discusión anterior se refiere a la distribución de un solo soluto, sin embargo, en la práctica frecuentemente se desea separar - una sustancia de otra o de otras; para ello se aprovecha la facilidad de reparto entre dos disolventes.

Si dos sustancias M y N se encuentran, inicialmente, en fase acuosa y se reparten independientemente entre esta fase y una fase orgánica, se pueden establecer los siguientes equilibrios:



con los coeficientes de reparto respectivos:

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]} \quad y \quad D_N = \frac{[N]_{org}}{[N]} \quad (11.11)$$

se puede definir el factor de separación:

$$F = \frac{D_M}{D_N} \quad (11.12)$$

Cuando se tiene $F \approx 1$, las sustancias no se pueden separar - por extracción. Para una separación completa se requiere que:

$$D_M \geq 10^3 \quad \text{y} \quad D_N \leq 10^{-3}$$

6

$$D_M \leq 10^{-3} \quad \text{y} \quad D_N \geq 10^3 \quad (11.13)$$

de tal manera que:

$$F \geq 10^6 \quad \text{o} \quad F \leq 10^{-6} \quad (11.14)$$

Lo anterior es válido cuando se tienen iguales concentraciones de M y N, en la fase acuosa inicial, y volúmenes iguales de fase acuosa y fase orgánica.

Puede observarse que el soluto al cual corresponda un valor alto de D puede ser separado selectivamente de todos aquellos solutos a los cuales corresponda un valor de D bajo.

Kolthoff, Sandell, Meehan y Bruckenstein (56), definen el factor de separación como:

$$F = \frac{R_M}{R_N} \quad (11.15)$$

donde R_M y R_N son los factores de recuperación de las sustancias M y N, respectivamente. Para una separación completa, en este caso,

se requiere que:

$$\begin{aligned} R_M &\approx 1 \quad \text{y} \quad R_N \approx 0 \\ & \quad \quad \quad \delta \\ R_M &\approx 0 \quad \text{y} \quad R_N \approx 1 \end{aligned} \quad (11.16)$$

Existen medios para hacer variar un coeficiente de reparto, - según se desee favorecer o inhibir una extracción, independientemente de modificar las concentraciones de los reactivos. Las técnicas más empleadas son las siguientes:

a) La adición de reactivos complejantes en fase acuosa o enmascaramiento.- Como se describió, al agregar agentes complejantes - que reaccionen con el catión metálico M, el coeficiente de reparto D de este mismo disminuye al aumentar el coeficiente α_M y la especie M permanece en la fase acuosa. A este fenómeno se le denomina enmascaramiento del elemento M y permite favorecer una extracción selectiva.

b) La adición de sales minerales a la fase acuosa o efecto salino (salting-out).- La adición de una sal que no participa en los equilibrios de extracción produce dos fenómenos que van a afectar directamente a la extracción de un soluto. El primer fenómeno es la - variación de la fuerza iónica en la fase acuosa, lo cual modifica los

coeficientes de actividad. El segundo fenómeno es la solvatación de los iones de la sal agregada, esto provoca una disminución de las moléculas de agua de solvatación en la fase orgánica. La acción simultánea de estos dos efectos se traduce en una extracción más cuantitativa.

c) La utilización de dos reactivos orgánicos o sinergismo.- El efecto de sinergismo se observa cuando con una mezcla de dos reactivos orgánicos se obtiene un rendimiento mayor que el obtenido utilizando estos reactivos por separado. Esto es debido a la formación de nuevos compuestos de coordinación, generalmente mixtos, así como a una mejor solvatación orgánica del catión metálico. La modificación al rendimiento de la extracción es más importante cuando los dos reactivos son de naturaleza diferente. Un ejemplo del efecto de sinergismo lo constituye la extracción de UO_2^{2+} con TBP y ternoil-trifluoroacetona (TTA) en ciclohexano, donde el coeficiente de reparto de la especie $UO_2(TTA)_2 TBP$ es más elevado que el coeficiente de reparto de la especie $UO_2(TTA)_2(H_2O)_x$ debido a que el TBP sustituye a los ligandos acuosos del UO_2^{2+} , dando origen a una especie menos hidrofílica. La figura No. 2 muestra el efecto de la combinación TBP, TTA sobre la extracción de UO_2^{2+} .

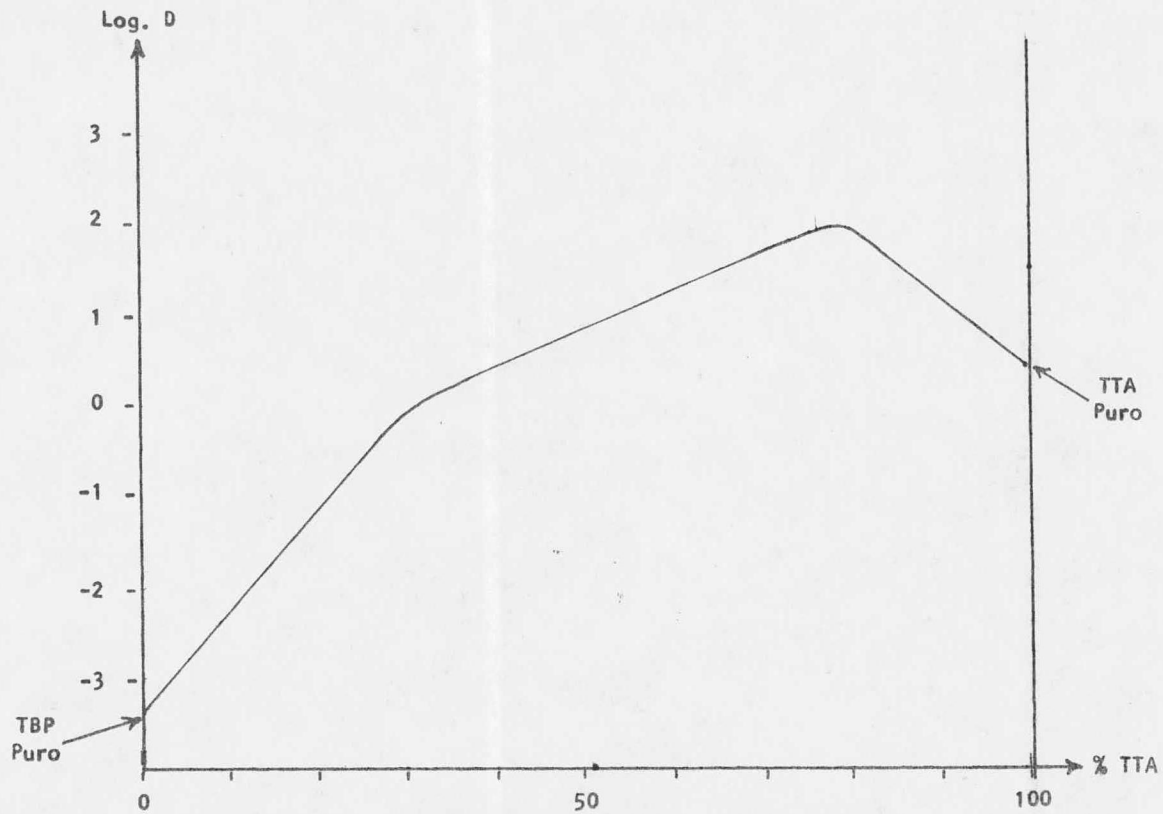


Fig. No. 2

4.- Extracciones Sucesivas.

En una extracción simple, si se conoce el coeficiente de reparto (D) de una sustancia M entre dos disolventes, es posible calcular las fracciones de M que se encuentran tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica. Si se denomina (p) a la fracción de M presente en la fase orgánica y (q) a la fracción de M presente en la fase acuosa, cuando se alcanza el equilibrio, se pueden establecer las relaciones siguientes:

$$p = \frac{\text{cantidad de M en fase orgánica}}{\text{cantidad de M total}} \quad (11. 17)$$

$$q = \frac{\text{cantidad de M en fase acuosa}}{\text{cantidad de M total}} \quad (11. 18)$$

$$\text{y } p + q = 1 \quad (11. 19)$$

Las cantidades de M especificadas en las relaciones anteriores, pueden ser expresadas en función de las concentraciones de M en cada fase ($[M]$ y $[M]_{\text{org.}}$) y de los volúmenes correspondientes a cada fase (V y $V_{\text{org.}}$):

$$\text{Cantidad de M en fase orgánica} = [M]_{\text{org.}} V_{\text{org.}}$$

$$\text{Cantidad total de M,} = [M]_{\text{org.}} V_{\text{org.}} + [M] V$$

de donde se obtiene:

$$p = \frac{[M]_{org.} V_{org.}}{[M]_{org.} V_{org.} + [M] V} \quad (11.20)$$

$$q = \frac{[M] V}{[M]_{org.} V_{org.} + [M] V} \quad (11.21)$$

Puesto que p es la fracción que se extrae en la fase orgánica, $p \times 100$ es el porcentaje de M extraído en esta fase o sea, el rendimiento de la extracción (R%).

(p) y (q) también se pueden escribir de la siguiente manera:

$$p = \frac{D (V_{org.} / V)}{D (V_{org.} / V) + 1} \quad (11.22)$$

$$q = \frac{1}{D (V_{org.} / V) + 1} \quad (11.23)$$

Se observa que mientras mayor sea D , mayor será la cantidad de soluto que se encuentre en la fase orgánica. Ahora bien, en el caso de que D no sea extremadamente grande, de tal manera que las fracciones p y q sean del mismo orden de magnitud después de una extracción simple. es posible continuar la extracción con nuevas cantidades de solvente puro, hasta que un 99% o un 99.9% del soluto haya pasado de una fase

a otra. Es posible calcular la fracción de soluto extraída después de un cierto número de extracciones, o bien, calcular el número de extracciones necesarias para lograr que una fracción dada de soluto sea extraída.

Si D se mantiene constante, la fracción de soluto extraído en cada extracción, a volúmenes iguales, es constante. Al terminar la primera extracción se habrá extraído en fase orgánica una fracción p del soluto y permanecerá en la fase acuosa una fracción q del mismo. Al terminar la segunda extracción, la fracción de soluto que habrá pasado a la fase orgánica será: $p(q) = p(1-p)$ y la fracción que permanecerá en la fase acuosa será: $q(q) = q^2$. Si se continúa con las extracciones sucesivas, hasta llegar a una n ésima extracción, se tendrá en la fase extrayente la fracción: $p(q^{n-1})$ y permanecerá en la otra fase la fracción: q^n .

Esto se expresa de una forma más clara en la Tabla II, de la cual se concluye que es mejor efectuar varias extracciones sucesivas que una sola extracción simple, utilizando el mismo volumen de disolvente extrayente.

Tabla II.- Cálculo del progreso de la Extracción.

No. de Extracciones (n)	Fracción de Sóluto extraída en la n-ésima extracción	Fracción Total Extraída	Fracción que Permanece
1	p	p	1 - p = q
2	pq	p + pq = 1 - q ²	1 - (p+pq) = q ²
3	pq ²	p+pq+pq ² = 1 - q ³	1 - (p+pq+pq ²) = q ³
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	pq ⁿ⁻¹	$\sum_{n=1}^n pq^{(n-1)} = 1 - q^n$	q ⁿ

CAPITULO TERCERO

TRABAJO EXPERIMENTAL.

El trabajo experimental consistió en estudiar el método de extracción y determinación espectrofotométrica de oro propuesto por Ganchev N. y Atanasova B. (2), afinarlo y aplicarlo en la evaluación de la concentración de dicho elemento en concentrados de plomo procedentes de varias minas de la República Mexicana.

El presente capítulo está dividido en las siguientes partes:

- 1.- Estudio del método propuesto.
- 2.- Estudio de la interferencia de otros iones sobre la extracción de oro.
- 3.- Aplicación del método en la determinación de oro en concentrados de plomo. Verificación mediante absorción atómica y copelación.

1.- Estudio del método propuesto.

a) Preparación de las soluciones estándar.

Se preparó una disolución estándar de oro $5.0760 \times 10^{-3} M$ en HCl 0.020 N; para ello se disolvieron exactamente 0.1000 g de este metal (de pureza 99.998% ó 24 kilates) en agua regia ($HNO_3:HCl$, 1:2)

y se evaporó a sequedad. Se añadieron unos mililitros de HCl concentrado y se evaporó nuevamente a sequedad. Esta operación se repitió varias veces hasta eliminar todo el HNO_3 . Finalmente, se llevó a un volumen de 100 ml con HCl 0.020 N; simultáneamente, se preparó una disolución de referencia en las mismas condiciones.

A partir de esta disolución estándar de oro ($1000 \mu\text{g/ml}$ ó $5.0760 \times 10^{-3} \text{ M}$) se hicieron las diluciones necesarias para obtener las cantidades requeridas de oro en los diversos experimentos.

También se preparó una disolución de azul de metileno $5.0000 \times 10^{-4} \text{ M}$ en HCl 0.020 N, que se utilizó para extraer el oro en cloroformo.

b) Trazo del espectro de absorción del par iónico $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}^+$, Au Cl_4^- .

En un embudo de separación se colocó un mililitro de una disolución estándar de oro ($10 \mu\text{g/ml}$), ajustando el volumen de fase acuosa a 9 ml con HCl 0.020 N, se agregaron: un mililitro de la solución de azul de metileno $5.0000 \times 10^{-4} \text{ M}$ y 10 ml de cloroformo destilado. El embudo se agitó durante dos minutos y se permitió que las fases se separaran; la fase orgánica se introdujo en un matraz aforado de 25 ml. Se realizó una segunda extracción con otros 10 ml de cloroformo y se juntaron ambos extractos en el matraz volumétrico; se llevó el volumen

a 25 ml con cloroformo. Se trazó la curva $A = f(\lambda)$ para esta disolución desde 400 hasta 700 nm, usando cloroformo como referencia (curva 1 Fig. 3). Se observa un máximo de absorbancia en $\lambda = 652$ nm.

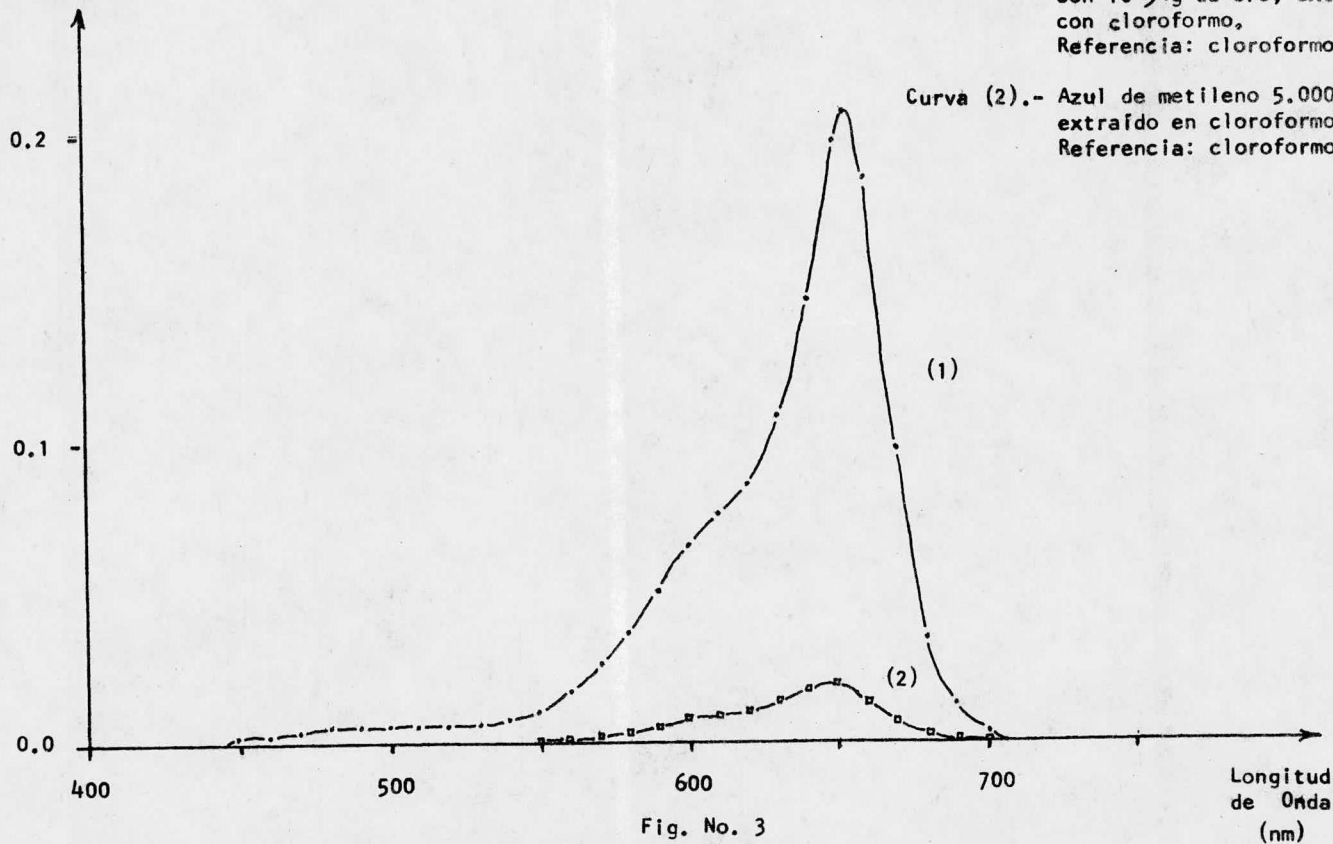
De igual manera, se llevó a cabo una extracción de azul de metileno solo, se colocaron en el embudo de separación 9 ml de HCl 0.020 N, se agregó un mililitro de la disolución de azul de metileno 5.0000×10^{-4} M y se efectuaron dos extracciones sucesivas con 10 ml de cloroformo cada una. Se trazó el espectro de absorción ($A = f(\lambda)$) desde 400 hasta 700 nm, usando también cloroformo como referencia (curva 2, Fig. 3).

Por último, se trazó el espectro de absorción ($A = f(\lambda)$) para la primera disolución (10 μ g de oro), utilizando la segunda (azul de metileno solo) como referencia (Fig. 4). Se observa que se cumple la ley de aditividad a $\lambda = 652$ nm.

c) Verificación de la Ley de Beer-Lambert.

A partir de la disolución de oro de concentración conocida y de su disolución de referencia, se realizaron las extracciones para obtener las diferentes disoluciones estándares del par iónico $C_{16}H_{18}N_3S^+$, $AuCl_4^-$ y sus respectivas referencias, con las cuales se trazó la curva $A = f(C)$ a 652 nm, C representa la cantidad de oro expresada en μ g (Fig. 5).

Absorbancia



Curva (1).- Azul de metileno $5.000 \times 10^{-4} M$
con $10 \mu g$ de oro, extraídos -
con cloroformo.
Referencia: cloroformo.

Curva (2).- Azul de metileno $5.000 \times 10^{-4} M$
extraído en cloroformo.
Referencia: cloroformo.

Fig. No. 3

Absorbancia

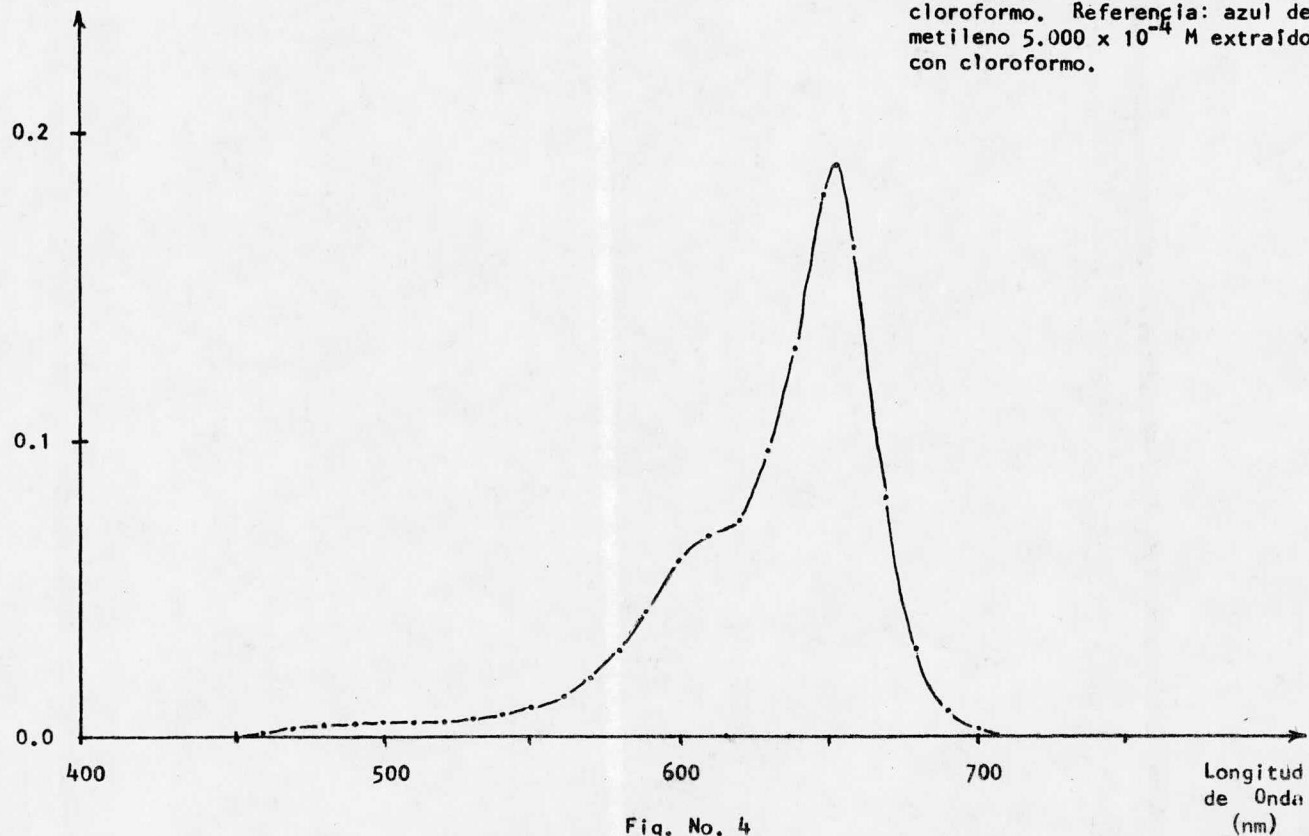


Fig. No. 4

Absorbancia

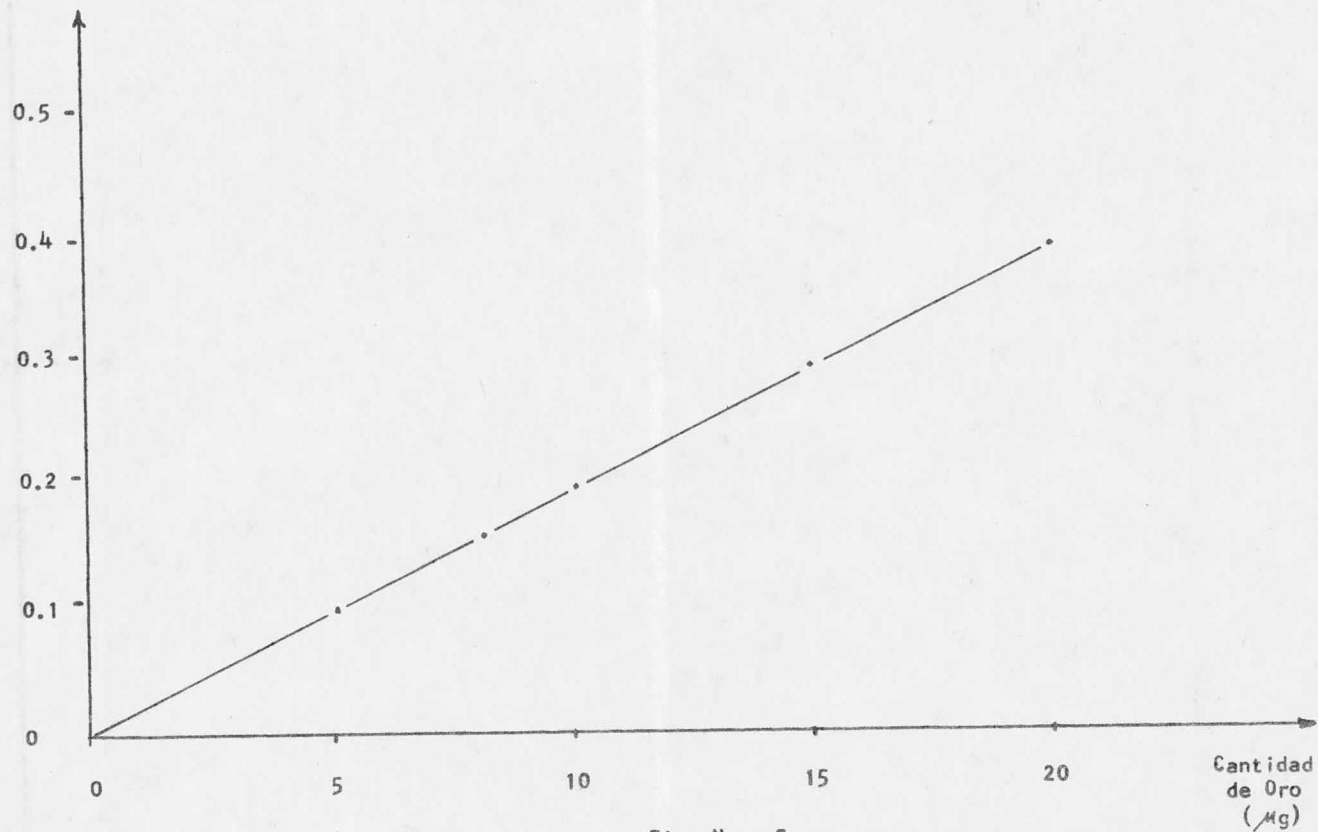


Fig. No. 5

Las extracciones se llevaron a cabo aplicando la técnica descrita.

Dado que se observa linealidad y reproducibilidad, se concluye que la Ley de Beer-Lambert se cumple para el par iónico- - - - - $C_{16}H_{18}N_3S^+$, $AuCl_4^-$ a 652 nm para un intervalo de 0 a 20 μg de oro (0 a 4.08×10^{-6} M).

d) Determinación de la constante de reparto condicional.

Manteniendo la composición de la fase acuosa constante, la cual contenía: un mililitro de disolución estándar de oro (10 $\mu\text{g/ml}$), un mililitro de disolución de azul de metileno 5.0000×10^{-4} M y 8 ml de HCl 0.020 N, se realizaron los siguientes experimentos:

α) una extracción con 20 ml de cloroformo, llevando hasta el aforo el extracto en un matraz volumétrico de 25 ml.

β) dos extracciones sucesivas con 10 ml de cloroformo cada una, llevando hasta el aforo de 25 ml en un matraz volumétrico.

γ) cuatro extracciones sucesivas con 5 ml de cloroformo cada una, llevando hasta el aforo de 25 ml en un matraz volumétrico.

Para cada caso se preparó una disolución de referencia, teniendo como fase acuosa: un mililitro de la disolución de referencia correspondiente al estándar utilizado, un mililitro de disolución de azul de metileno 5.0000×10^{-4} M y 8 ml de HCl 0.020 N.

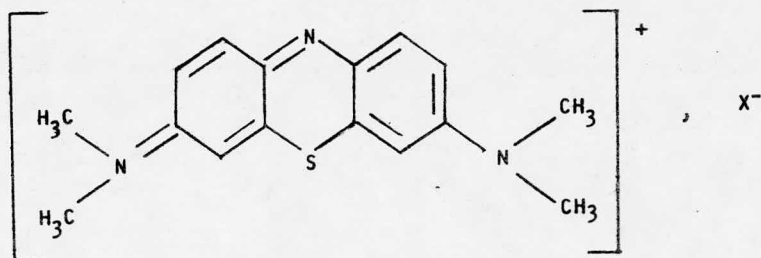
Se determinaron las absorbancias de las tres disoluciones a 652 nm y éstas fueron empleadas en el cálculo de la constante de reparto condicional.

Los resultados obtenidos muestran que la extracción es cuantitativa y que dos extracciones son suficientes para obtener un rendimiento de 99%. Los cálculos correspondientes a la determinación de la constante de reparto condicional y la discusión de los resultados se tratan en el Capítulo IV.

2.- Estudio de la interferencia de otros iones sobre la extracción de oro.

Mediante disoluciones preparadas, se comprobaron las interferencias de Cu (II), Fe (III), As (V) y Sb (III y V) ya informadas (2), así como las interferencias de iones Pb (II), NO_3^- y F^- , que también son extraídos por el azul de metileno. Se observa que las especies mencionadas forman complejos aniónicos, o bien, son aniones en sí, lo que ocasiona que sean extraídos por el catión orgánico del azul de me-

tileno ($C_{16} H_{18} N_3 S^+$, figura 6), debido a que el sistema de extracción en cuestión está basado en la formación de pares de iones.



Par Iónico Extraído

Fig. No. 6

Se observó que la principal interferencia es la extracción de iones NO_3^- , motivo por el cual se tuvieron que eliminar estos iones de las disoluciones que contenían al oro mediante la adición de HCl concentrado y evaporación a sequedad.

3.- Aplicación del método en la determinación de oro en concentrados de plomo. Verificación mediante absorción atómica y copelación.

El método de extracción de oro por azul de metileno en cloroforno se aplicó a cuatro muestras de concentrados de plomo de diferentes minerales mexicanos. Un análisis elemental de las mismas reveló que contenían principalmente fierro, plomo, cobre y silicatos, además del oro y la plata,

Antes de aplicar el método de separación por extracción y determinación espectrofotométrica de oro fué necesario poner en solución las muestras. Para ello se efectuó la técnica de ataque que se describe a continuación:

Muestra No. 1

Se pesó con precisión aproximadamente un gramo de muestra y se colocó en un matraz erlenmeyer.

El mineral se atacó inicialmente con HNO_3 R.A. (1:2) y se calentó para que el plomo, fierro y otros componentes presentes en la muestra se disolvieran por completo. Los residuos en el matraz de ataque se filtraron a través de un papel filtro de poro fino, sin residuos de cenizas y se lavaron con HNO_3 (1:2). El papel filtro se

calcinó en un crisol de porcelana y los residuos se regresaron al matraz original, donde se atacaron con agua regia [HNO_3 : HCl (1:2)] en caliente.

La solución se llevó a sequedad y se le añadieron nuevas cantidades de agua regia, manteniendo el calentamiento y se filtró nuevamente lavando el residuo con una mezcla HNO_3 : HCl : H_2O , 1:2:6.

El filtrado se evaporó agregándose 5 ml de HCl concentrado, - repitiendo esta última operación varias veces hasta eliminar todo el HNO_3 . El residuo de estas evaporaciones se transfirió cuantitativamente a un embudo de separación con HCl 0,50 N, y el volumen de fase acuosa se llevó a 75 ml. Posteriormente, el oro se extrajo con 75 ml de metil-etil-cetona, agitando durante 3 minutos.

La fase orgánica se separó y se evaporó a sequedad, el residuo se trató con HNO_3 concentrado; para redissolver el oro se agregaron 3 ml. de agua regia, calentando nuevamente hasta sequedad y eliminando el HNO_3 mediante varias adiciones de HCl concentrado, seguidas de evaporación. Finalmente, se transfirió el residuo a un matraz volumétrico, donde se llevó a la marca de 10 ml con HCl 0,020 N.

Sobre esta última disolución se hicieron dos extracciones sucesivas con azul de metileno y cloroformo para determinar el contenido de oro. Para esto se tomó un mililitro de la disolución de la muestra

y se llevó a un embudo de separación que contenía un mililitro de disolución estándar de azul de metileno 5.0000×10^{-4} M y 8 ml de HCl 0.020 N, se agregaron 10 ml de cloroformo y se realizaron las extracciones, se juntaron los extractos en un matraz volumétrico de 25 ml y se llevó a este volumen con cloroformo. Se leyó la absorbancia de esta disolución a 652 nm.

El resto de la disolución de la muestra se utilizó para determinar su concentración de oro mediante absorción atómica, leyendo la absorbancia a 242.8 nm.

Muestra No. 2

En este caso se pesaron con precisión aproximadamente 10 g de muestra y se aplicó el mismo tipo de ataque que a la muestra anterior. De la disolución de la muestra se tomaron los 10 ml para aplicar el método de extracción y determinación espectrofotométrica, por lo cual fué necesario efectuar un ataque simultáneo de otros 10 g (aproximadamente) de muestra para realizar el análisis por absorción atómica.

Muestra No. 3

Para la determinación de oro en esta muestra se pesaron con precisión aproximadamente 3 g de muestra y se aplicó el mismo tipo de ata-

que empleado en las muestras anteriores. De los 10 ml de solución de la muestra se tomaron 3 ml para efectuar la extracción y determinación espectrofotométrica y el resto se utilizó para determinar la concentración de oro mediante absorción atómica.

Muestra No. 4

En este caso se pesaron con precisión aproximadamente 5 g de muestra, por duplicado, para realizar dos ataques simultáneos. La disolución de estas muestras se efectuó de manera semejante a las anteriores. Una de las disoluciones de la muestra fué empleada para efectuar la extracción y determinación espectrofotométrica, y la otra para ser analizada mediante el método de absorción atómica.

Por último, se enviaron 40 g de cada muestra a los laboratorios de la Comisión de Fomento Minero para que se determinara el contenido de oro utilizando el método de copelación.

CAPITULO CUARTO

RESULTADOS.

- 1.- Separación por extracción y determinación espectrofotométrica de oro.
- 2.- Determinación por absorción atómica.
- 3.- Determinación por copelación.
- 4.- Determinación del coeficiente de reparto (D) de la extracción de Au Cl_4^- por azul de metileno en las condiciones de trabajo.

- 1.- Separación por extracción y determinación espectrofotométrica de oro.

Una vez extraído el oro de la disolución de ataque mediante el azul de metileno, se determinó la cantidad de oro en las muestras espectrofotométricamente. En la Tabla III se muestran los valores obtenidos para la curva estándar utilizada a 652 nm.

Tabla III.- Valores obtenidos para la curva estándar de oro a 652 nm.

<u>Absorbancia</u>	<u>Estándar de Oro (μg de oro)</u>
0	0
0.090	5
0.145	8
0.197	10
0.293	15
0.391	20

La ecuación de la recta $A = f(C)$, obtenida por regresión lineal, es:

$$A = 0.01976 (C) - 0.005$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9987$, donde C es la cantidad de oro expresada en μg .

El intervalo de confianza para la pendiente de esta recta, el cual equivale al intervalo de confianza para el coeficiente de absor-
tividad molar (ϵ) es:

$$9.3 \times 10^4 \leq \epsilon \leq 10.2 \times 10^4$$

con un nivel de significación del 95%.

Conociendo la absorbancia de los extractos de las muestras a esta longitud de onda (652 nm) se puede estimar la cantidad de oro (en μg) existente en los extractos y calcular la cantidad de oro en las muestras. Los resultados se muestran en las Tablas IV, V, VI y VII.

Tabla IV .- Resultados obtenidos para la Muestra No. 1

<u>Ataque</u>	<u>Peso de la Muestra (gramos)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Cantidad de Oro en 1 ml (μg)</u>	<u>Cantidad de Oro en 10 ml (μg)</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μg/g ó g/Ton)</u>
a	1.0182	0.316	16.25	162.52	159.54
b	1.0000	0.301	15.48	154.86	154.86
c	1.3098	0.395	20.24	202.42	154.54
d	1.0000	0.308	15.84	158.40	158.40

$$152.82 \leq (\text{g/Ton}) \leq 160.84$$

Con un riesgo del 5%

Nota.- De los 10 ml de la disolución de ataque se tomó un mililitro para efectuar la determinación espectrofotométrica.

Tabla V .- Resultados obtenidos para la Muestra No. 2

<u>Ataque</u>	<u>Peso de la Muestra (gramos)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Cantidad de Oro en 10 ml (μg)</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μg/g ó g/Ton)</u>
a	10.0000	0.086	4.6	0.46
b	10.0213	0.079	4.2	0.42
c	10.0072	0.098	5.2	0.52
d	10.0346	0.083	4.4	0.44

$$0.38 \leq (\text{g/Ton}) \leq 0.53$$

Con un riesgo del 5%

Nota.- Se tomaron los 10 ml de disolución de ataque para efectuar la determinación espectrofotométrica.

Tabla VI .- Resultados obtenidos para la Muestra No. 3

<u>Ataque</u>	<u>Peso de la Muestra (gramos)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Cantidad de Oro en 3 ml (μg)</u>	<u>Cantidad de Oro en 10 ml (μg)</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μg/g ó g/Ton)</u>
a	3.0000	0.202	10.49	34.98	11.67
b	3.0050	0.198	10.27	34.24	11.39
c	3.0000	0.174	9.06	30.20	10.06
d	3.1060	0.224	11.59	38.63	12.44

$9.82 \leq (\text{g/Ton}) \leq 12.96$
 Con un riesgo del 5%

Nota.- De los 10 ml de disolución se tomaron 3 ml para efectuar la determinación espectrofotométrica.

Tabla VII .- Resultados obtenidos para la Muestra No. 4

<u>Ataque</u>	<u>Peso de la Muestra (gramos)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Cantidad de Oro en 10 ml (μg)</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μg/g ó g/Ton)</u>
a	5.0000	0.311	15.99	3.20
b	5.0007	0.334	17.15	3.43
c	5.2582	0.309	15.89	3.02
d	5.0012	0.284	14.62	2.92

$$2.79 \leq (\text{g/Ton}) \leq 3.50$$

Con un riesgo del 5%

Nota.- Se tomaron los 10 ml de disolución de ataque para efectuar la determinación espectrofotométrica.

2.- Determinación por absorción atómica,

La concentración de oro en las muestras 1, 2, 3 y 4 se determinó mediante absorción atómica a partir de curvas estándares previamente trazadas.

Para determinar la concentración de las muestras 1 y 3 se utilizaron las mismas disoluciones de ataque empleadas en espectrofotometría. Para determinar la concentración de oro en las muestras 2 y 4 se prepararon nuevas disoluciones de ataque siguiendo el mismo procedimiento de los ataques usados en la determinación espectrofotométrica.

La primera curva estándar es la siguiente:

Tabla VIII.- Valores obtenidos para la primera curva estándar de oro

<u>Absorbancia</u>	<u>Estándar de Oro (ppm)</u>
0.000	0.0
0.015	0.5
0.030	1.0
0.062	2.0
0.1395	5.0
0.252	10.0
0.389	15.0
0.516	20.0

La ecuación de la recta $A = f(c)$, obtenida por regresión lineal, para esta curva de calibración es:

$$A = 0.025532 (c) + 0.0047$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.99928$.

De aquí se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla X.

La segunda curva estándar es la siguiente:

Tabla IX.- Valores obtenidos para la segunda curva estándar de oro

<u>Absorbancia</u>	<u>Estándar de Oro (ppm)</u>
0.000	0
0.101	5
0.298	15
0.396	20

La ecuación de la recta $A = f(c)$, obtenida por regresión lineal, para esta curva de calibración es:

$$A = 0.01978 (c) + 0.00095$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.99997$.

De esta curva se obtuvieron los resultados que se muestran en la Tabla XI.

Por último, la Tabla XII muestra los intervalos de confianza para las diferentes muestras.

Tabla X .- Resultados obtenidos para las muestras 1, 2, 3 y 4, mediante la primera curva estándar

<u>Ataque</u>	<u>Peso de la Muestra (gramos)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra ($\mu\text{g/g}$ ó g/Ton)</u>
<u>Muestra No. 1</u>				
a	1.0182	0.404	15.64	153.59
b	1.0000	0.407	15.76	157.57
<u>Muestra No. 2</u>				
a	10.0000	0.016	0.44	0.44
<u>Muestra No. 3</u>				
a	3.0000	0.093 /	3.46	11.53
<u>Muestra No. 4</u>				
a	5.0000	0.045	1.58	3.16

Tabla XI .- Resultados obtenidos para las muestras 1, 2, 3 y 4, mediante la segunda curva estándar

<u>Ataque</u>	<u>Peso de la Muestra (gramos)</u>	<u>Absorbancia</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μ g/g ó g/Ton)</u>
<u>Muestra No. 1</u>				
c	1.3098	0.407	20.53	156.73
d	1.0000	0.314	15.83	158.26
<u>Muestra No. 2</u>				
b	10.0000	0.009	0.41	0.41
c	10.0063	0.008	0.36	0.36
d	10.0117	0.009	0.41	0.41
<u>Muestra No. 3</u>				
b	3.0050	0.068	3.39	11.28
c	3.0000	0.067	3.34	11.13
d	3.1060	0.067	3.34	10.75
<u>Muestra No. 4</u>				
b	4.9982	0.030	1.47	2.94
c	5.0004	0.031	1.52	3.04
d	5.0010	0.028	1.37	2.73

Tabla XII .- Intervalos de confianza para las muestras 1, 2, 3 y 4

Muestra No. 1

$$153.25 \leq (\text{g/Ton}) \leq 159.82$$

Muestra No. 2

$$0.35 \leq (\text{g/Ton}) \leq 0.46$$

Muestra No. 3

$$10.65 \leq (\text{g/Ton}) \leq 11.69$$

Muestra No. 4

$$2.68 \leq (\text{g/Ton}) \leq 3.25$$

Todas con un riesgo del 5%

3.- Determinación por copelación (*)

La concentración de oro en las muestras 1, 2, 3 y 4 también se determinó mediante copelación. Los resultados se muestran en la -
Tabla XIII.

Tabla XIII.- Resultados obtenidos por copelación

<u>Determinación</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μg/g ó g/Ton)</u>
<u>Muestra No. 1</u>	
a	157.00
b	156.00
c	154.50
d	158.25
154.18 \leq (g/Ton) \leq 158.84 Con un riesgo del 5%	
<u>Muestra No. 2</u>	
a	0.30
b	0.00
c	0.00
d	0.00

(*)

Nota.- Los análisis por copelación se efectuaron en los laboratorios de la Comisión de Fomento Minero.

Tabla XIII.- (Continúa ...)

<u>Determinación</u>	<u>Cantidad de Oro en la Muestra (μg/g ó g/Ton)</u>
<u>Muestra No. 3</u>	
a	11.00
b	11.75
c	12.00
d	12.00
10.93 \leq (g/Ton) \leq 12.44	
Con un riesgo del 5%	
<u>Muestra No. 4</u>	
a	3.00
b	3.50
c	3.62
d	3.30
2.92 \leq (g/Ton) \leq 3.79	
Con un riesgo del 5%	

4.- Determinación del coeficiente de reparto (D) de la extracción de AuCl_4^- por azul de metileno en las condiciones de trabajo.

El coeficiente de reparto (D) de la extracción se determinó - manteniendo la composición de la fase acuosa constante y realizando - los siguientes experimentos:

α) Una extracción con 20 ml de cloroformo, llevando el extracto a la marca de 25 ml en un matraz volumétrico.

β) Dos extracciones sucesivas con 10 ml de cloroformo cada una, llevando a 25 ml en un matraz volumétrico.

γ) Cuatro extracciones sucesivas con 5 ml de cloroformo cada una, llevando a 25 ml en un matraz volumétrico.

Las lecturas de absorbancia para las disoluciones mencionadas a 652 nm fueron las siguientes:

		<u>1a.</u> <u>Determinación</u>	<u>2a.</u> <u>Determinación</u>
Solución	α	0.184	0.180
Solución	β	0.202	0.198
Solución	γ	0.202	0.197

Sabiendo que la fracción total extraída en la solución α es p y que la fracción total extraída en la solución β es $p + pq$ -- (ver Tabla II), y tomando en cuenta la ley Lambert-Beer, se obtiene -- la relación siguiente:

$$\frac{A_{\beta}}{A_{\alpha}} = \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha}} = \frac{p + pq}{p} = (1 + q) \quad (IV.1)$$

donde: A representa la absorbancia

c representa la concentración.

q representa la fracción que permanece en la fase acuosa.

Conociendo la fracción de soluto que permanece en la fase -- acuosa, es posible calcular el coeficiente de reparto mediante la siguiente fórmula:

$$D = \frac{V}{V_{org}} \left[\frac{1}{q} - 1 \right] \quad (IV.2)$$

donde: V es el volumen de la fase acuosa.

V_{org} es el volumen de la fase orgánica.

Los resultados obtenidos en las determinaciones llevadas a cabo fueron los siguientes:

	1a. Determinación	2a. Determinación
D	4.611	4.500

de donde se obtiene: $D_{\text{promedio}} = 4.56$

Por lo que respecta a las extracciones, lo anterior permite afirmar que en la primera se extrae un 90.12% de oro, en la segunda se consigue extraer 99.02% de oro, y en la tercera se extrae 99.9% de oro.

CAPITULO QUINTO

DISCUSION Y CONCLUSIONES.

1.- Comparación de los resultados obtenidos por el método de extracción y determinación espectrofotométrica con los resultados obtenidos por absorción atómica.

2.- Comparación de los resultados obtenidos por el método de extracción y determinación espectrofotométrica con los resultados obtenidos por copelación.

3.- Conclusiones.

1.- Comparación de los resultados obtenidos por el método de extracción y determinación espectrofotométrica con los resultados obtenidos por absorción atómica.

Los resultados obtenidos por estos métodos se compararon estadísticamente aplicando pruebas no paramétricas. Se determinó aplicar este tipo de pruebas estadísticas, principalmente, porque son las más adecuadas cuando se tiene un tamaño de muestra pequeño. Además, las probabilidades obtenidas de la mayoría de las pruebas no paramétricas son exactas, independientemente de la forma de distribución de la población de la que procede la muestra.

Las pruebas no paramétricas para dos muestras independientes examinan la probabilidad de que dos muestras procedan de la misma población. Debido a que se desea determinar si las muestras son de poblaciones que difieren en cualquier aspecto, es decir en ubicación, - dispersión, oblicuidad o curtosis, se escogió la prueba de Kolmogorov-Smirnov de dos colas. Esta prueba es la más poderosa de entre las - pruebas sensibles a toda clase de diferencias (57, 58).

Sóloamente pudieron compararse los resultados obtenidos para - las muestras 1 y 3, ya que las muestras 2 y 4 se determinaron a par - tir de ataques diferentes para cada método.

La aplicación de la prueba de Kolmogorov-Smirnov es la siguien - te:

Muestra No. 1

Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

donde P es la población.

Hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

<u>E.E. (g/Ton)</u>	<u>A.A. (g/Ton)</u>	<u>Fn</u>	<u>Gm</u>	<u> Fn - Gm </u>
	153.59	0.00	0.25	0.25
154.54		0.25	0.25	0.00
154.86		0.50	0.25	0.25
	156.73	0.50	0.50	0.00
	157.57	0.50	0.75	0.25
	158.26	0.50	1.00	0.50 —Dmn
158.40		0.75	1.00	0.25
159.54		1.00	1.00	0.00

donde las columnas representan:

E.E.- Valores de concentración de oro obtenidos por extracción y de -
terminación espectrofotométrica.

A.A.- Valores de concentración de oro obtenidos por absorción atómica.

Fn .- Frecuencias acumuladas para los resultados obtenidos por extrac-
ción y determinación espectrofotométrica.

Gm .- Frecuencias acumuladas para los resultados obtenidos por absor-
ción atómica.

| Fn - Gm | .- Valor absoluto de la diferencia entre Fn y Gm.

D_{mn} .- Desviación máxima observada.

La tabla de distribuciones asintóticas de Kolmogorov-Smirnov (59), utilizada cuando $n = m$ está referida a valores de x donde:

$$x = \frac{2 m n}{m + n} D_{mn}$$

en este caso:

$$x \text{ observado} = 2.0$$

El valor crítico de x obtenido de esta tabla nos da una aproximación de:

$$\text{Probabilidad} = 0.771$$

Conclusión: No se puede rechazar H_0 para un nivel de significación de 0.95.

Muestra No. 3

Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

Hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

<u>E.E. (g/Ton)</u>	<u>A.A. (g/Ton)</u>	<u>F_n</u>	<u>G_m</u>	<u> F_n - G_m </u>
10.06		0.25	0.00	0.25
	10.75	0.25	0.25	0.00
	11.13	0.25	0.50	0.25
	11.28	0.25	0.75	0.50 — D _{mn}
11.39		0.50	0.75	0.25
	11.53	0.50	1.00	0.50 — D _{mn}
11.67		0.75	1.00	0.25
12.44		1.00	1.00	0.00

en este caso:

$$x \text{ observado} = 2.0$$

El valor crítico de x obtenido de la tabla de distribuciones de Kolmogorov-Smirnov da una aproximación de:

$$\text{Probabilidad} = 0.771$$

Conclusión: No se puede rechazar H_0 con un nivel de significación de 0.95.

Aplicando la prueba de Kolmogorov-Smirnov a los resultados obtenidos para las muestras 1 y 3, se concluye que en ninguno de los dos ca-

Los resultados obtenidos por estos dos métodos también se compararon estadísticamente, aplicando la prueba de Kolmogorov-Smirnov de dos colas.

2.- Comparación de los Resultados Obtenidos por el Método de Extracción y Determinación Espectrofotométrica con los Resultados Obtenidos por Copelación.

La aplicación de la prueba de Kolmogorov-Smirnov es la siguiente:

Muestra No. 1

Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

Hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

<u>E.E. (g/Ton)</u>	<u>Cop. (g/Ton)</u>	<u>F_n</u>	<u>G_m</u>	<u> F_n - G_m </u>
	154.50	0.00	0.25	0.25
154.54		0.25	0.25	0.00
154.86		0.50	0.25	0.25
	156.00	0.50	0.50	0.00
	157.00	0.50	0.75	0.25
	158.25	0.50	1.00	0.50—D _{mn}
158.40		0.75	1.00	0.25
159.54		1.00	1.00	0.00

donde la nueva columna, Cop., representa los valores de concentración de oro obtenidos por copelación.

En este caso:

$$x_{\text{observado}} = 2.0$$

El valor crítico de x obtenido de la tabla de distribuciones de Kolmogorov-Smirnov da una aproximación de:

$$\text{Probabilidad} = 0.771$$

Conclusión: No se puede rechazar H_0 con un nivel de significación de 0.95.

Muestra No. 2



Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

<u>E.E. (g/Ton)</u>	<u>Cop. (g/Ton)</u>	<u>Fn</u>	<u>Gm</u>	<u> Fn - Gm </u>
	0.00	0.00	0.25	0.25
	0.00	0.00	0.50	0.50
	0.00	0.00	0.75	0.75
	0.30	0.00	1.00	1.00 —Dmn
0.42		0.25	1.00	0.75
0.44		0.50	1.00	0.50
0.46		0.75	1.00	0.25
0.52		1.00	1.00	0.00

en este caso:

$$x \text{ observado} = 4.0$$

La aproximación obtenida de las tablas es la siguiente:

$$\text{Probabilidad} = 0.029$$

Conclusión: Se rechaza H_0 con un nivel de significación de 0.95.

Muestra No. 3

Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

Hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

<u>E.E. (g/Ton)</u>	<u>Cop. (g/Ton)</u>	<u>Fn</u>	<u>Gm</u>	<u> Fn - Gm </u>
10.06		0.25	0.00	0.25
	11.00	0.25	0.25	0.00
11.39		0.50	0.25	0.25
11.67		0.75	0.25	0.50 - Dmn
	11.75	0.75	0.50	0.25
	12.00	0.75	0.75	0.00
	12.00	0.75	1.00	0.25
12.44		1.00	1.00	0.00

en este caso:

$$x_{\text{observado}} = 2.0$$

La aproximación obtenida de las tablas es la siguiente :

Probabilidad = 0.771

Conclusión: No se puede rechazar H_0 con un nivel de significación de 0.95.

Muestra No. 4

Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

Hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

<u>E.E. (g/Ton)</u>	<u>Cop. (g/Ton)</u>	<u>Fn</u>	<u>Gm</u>	<u> Fn - Gm </u>
2.92		0.25	0.00	0.25
	3.00	0.25	0.25	0.00
3.02		0.50	0.25	0.25
3.20		0.75	0.25	0.50 - Dmn
	3.30	0.75	0.50	0.25
3.43		1.00	0.50	0.50 - Dmn
	3.50	1.00	0.75	0.25
	3.62	1.00	1.00	0.00

en este caso:

$$x_{\text{observado}} = 2.0$$

La aproximación obtenida de las tablas es la siguiente:

Probabilidad = 0.771

Conclusión: No se puede rechazar H_0 con un nivel de significación de 0.95.

Aplicando la prueba de Kolmogorov-Smirnov a los resultados obtenidos para las muestras 1, 3 y 5, se concluye que en ninguno de estos casos se puede rechazar la hipótesis nula H_0 , por lo que las muestras provienen de la misma población. Para la muestra 2 se concluye que se rechaza la hipótesis nula H_0 , por lo que se deduce que las muestras provienen de diferente población, y se sabe que la muestra era la misma. Lo anterior permite afirmar que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables hasta un cierto valor de concentración, en el cual la copelación alcanza su límite de detección.

3.- Conclusiones

El método de extracción y determinación espectrofotométrica utilizado en el presente trabajo, demostró ser un método confiable, reproducible y preciso.

El hecho de que el par iónico $C_{16}H_{18}N_3S^+$, $AuCl_4^-$ presente un coeficiente de absortividad molar (ϵ) de $9.75 \times 10^4 \pm 0.45 \times 10^4$, hace posible la determinación de cantidades de oro del orden de 0.45 g/Ton con una precisión aceptable, lo que permite suponer que el límite de detección del método está por debajo de ese nivel de concentración.

Es de interés hacer notar que la extracción con azul de metileno, la cual resultó satisfactoria para la determinación de oro, podría ser probada en la determinación de otras sustancias de naturaleza aniónica.

La aplicación de pruebas estadísticas no paramétricas a los resultados obtenidos para las muestras, tanto por copelación como por absorción atómica, así como por el método de extracción y determinación espectrofotométrica, permitió concluir que los dos últimos métodos son comparables, asimismo, la copelación es comparable hasta alcanzar su límite de detección.

El método de copelación presenta varias ventajas en la determinación de oro: no es necesaria la disolución de la muestra, el tiempo de análisis es relativamente corto y mediante instalaciones apropiadas pueden realizarse varias determinaciones simultáneas. Sin embargo, presenta el inconveniente de requerir una gran cantidad de muestra, sobre todo para la determinación de bajas concentraciones de

oro.

El método de absorción atómica presenta también numerosas ventajas en la determinación de oro: facilidad y rapidez de empleo, gran sensibilidad, ningún tipo de interferencia reportada, reproducibilidad y precisión en los resultados. Sin embargo, requiere de equipo, instalaciones y mantenimiento en ocasiones muy costosos.

El método propuesto en este trabajo tiene ventajas semejantes a las del método de absorción atómica, como son: su límite de detección, reproducibilidad y precisión. Además, es económico, pues sólo requiere de un colorímetro. No obstante, tiene la desventaja de necesitar reactivos en grado muy puro y un amplio dominio práctico de la técnica de extracción, con objeto de obtener buenos resultados.

Por otra parte, tanto la absorción atómica como la extracción y determinación espectrofotométrica tienen el inconveniente de que para su aplicación se requiere tener la muestra en solución. Esto constituye el paso más difícil y crítico de cualquier determinación, ya que de él depende el resultado del análisis. En ocasiones esta operación es muy lenta y complicada, convirtiéndose en el factor de elección de la técnica apropiada de análisis.

A N E X O

1.- Cálculos Estadísticos Efectuados para las Rectas:

$$A = f(C) \quad (60) \quad (1.1)$$

y

$$A = f(c) \quad (1.2)$$

donde C es la cantidad de oro en μg , c es la concentración de la sustancia absorbente en ppm y A es la absorbancia.

a) Regresión Lineal

Los coeficientes de la recta de regresión se obtuvieron por el método de mínimos cuadrados. Las fórmulas utilizadas son:

$$a = \frac{\overline{xy} - \bar{x} \bar{y}}{\overline{x^2} - (\bar{x})^2}$$

$$b = \bar{y} - a \bar{x}$$

donde:

- a representa la pendiente de la recta de regresión.
- b representa la ordenada al origen de la recta de regresión.
- \bar{x} es la media de la cantidad de oro (1.1) ó de la concentración de la sustancia absorbente (1.2).

\bar{y} es la media de las absorbancias.

\overline{xy} es la media de los productos de cantidad de oro (1.1) ó de concentración de la sustancia absorbente (1.2) por la lectura de absorbancia correspondiente.

$\overline{x^2}$ es la media de los cuadrados de las cantidades de oro (1.1) ó de las concentraciones (1.2).

b) Coeficiente de Determinación r^2

El coeficiente de determinación r^2 es una medida característica de la calidad de una regresión. Mientras más se aproxima r^2 a la unidad, mejor es la regresión.

El cálculo de este coeficiente se realizó mediante la fórmula:

$$r^2 = \frac{a^2 \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

donde: a representa la pendiente de la recta de regresión.

x representa los valores de cantidad de oro (1.1) ó concentración (1.2).

y representa los valores de absorbancia.

\bar{x} es la media de la cantidad de oro (1.1) ó de la concentración (1.2).

\bar{y} es la media de las absorbancias.

c) Intervalo de Confianza sobre la Pendiente de la Recta de Regresión.

Sabiendo que el coeficiente de la recta de regresión (a) tiene una distribución t de Student con $n-2$ grados de libertad, se tiene la variable:

$$t = \frac{a - A}{\hat{\sigma}_a}$$

donde: A es el valor cierto de la pendiente de la recta $A = f(C)$ desconocido.

$\hat{\sigma}_a$ es el estimador de la desviación estándar del coeficiente de regresión a .

$$\hat{\sigma}_a = \hat{\sigma}_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$\hat{\sigma}_{x/y}$ es el estimador de la desviación estándar de regresión.

Llamando $1 - \alpha$ al nivel de significación con el cual se desea determinar el intervalo para A , se tendrá para una distribución t de dos colas:

$$\text{Prob. } (a - t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_a \leq A \leq a + t_{\alpha/2} \hat{\sigma}_a) = 1 - \alpha$$

Mediante la ecuación anterior se obtiene el intervalo de confianza para la pendiente de la recta de regresión $A = f(C)$ con el nivel de significación $1 - \alpha$.

2.- Equipo Utilizado para el Desarrollo del Trabajo Experimental.

a) Espectrofotómetro U.V. - Visible

Varian Techtron Modelo 635

b) Espectrofotómetro de Absorción Atómica

Varian Techtron A.A.6

c) Potenciómetro

Beckman Century SS-1

con electrodo combinado vidrio-calome1

3.- Reactivos utilizados para el desarrollo del trabajo experimental.

<u>Reactivo</u>	<u>Pureza</u>	<u>Marca</u>
oro	99.998 % (24 Ktes)	
azul de metileno	R.A.	Merck
cloroformo	destilado	
HCl	R.A.	Merck
HNO ₃	R.A.	Merck
Fe(NO ₃) ₃	R.A.	J.T. Baker
Cu(NO ₃) ₂	R.A.	Merck
Pb(Cl) ₂	R.A.	J.T. Baker
Na ₃ AsO ₄	R.A.	J.T. Baker
SbCl ₃	R.A.	Merck
AgNO ₃	R.A.	Merck
KNO ₃	R.A.	J.T. Baker
NaF	R.A.	Merck
KBr	R.A.	Mallinckrodt
Na ₂ C ₂ O ₄	R.A.	Técnica Química, S.A.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Gyves, J. de
Extracción y Determinación de Trazas de Plata en Concentrados de Plomo.
Tesis de Maestría. D.E.S. Facultad de Química U.N.A.M. (1976).
- (2) Ganchev, N. and Atanasova, B.
Zhurnal Anal. Khimii 22, 274 (1967)
- (3) Mc Bryde, W.A.E. and Yoe, J.H.
Anal. Chem. 20, 1094 (1948)
- (4) Chow, A. and Beamish, F.E.
Talanta 10, 883 (1963)
- (5) Ackermann, G. and Kothe, J.
Z. Anal. Chem. 231, 252 (1967)
- (6) Strelow, F.W.E. et al.
Anal. Chem. 38, 115 (1966)
- (7) Ichinose, N.
Talanta 18, 105 (1971)
- (8) Onishi, H.
Mikrochim. Acta 1, 9 (1959)

- (9) Mac Nulty, B.J. and Woollard, L.D.
Anal. Chim. Acta 13, 154 (1955)
- (10) Marinenko, J. and May, I.
Anal. Chem. 40, 1137 (1968)
- (11) Stanton, R.E. and Mc Donald, A.J.
Analyst 89, 767 (1964)
- (12) Fogg, A.G., Burgess, C. and Burns, D.T.
Analyst 95, 1012 (1970)
- (13) Bravo, O. and Iwamoto, R.T.
Anal. Chim. Acta 47, 209 (1969)
- (14) Murphy, J.W. and Affsprung, H.E.
Anal. Chem. 33, 1658 (1961)
- (15) Ducret, L. and Maurel, H.
Anal. Chim. Acta 21, 74 (1959)
- (16) Nasouri, F.G., Shaine, S.A.F. and Magge, R.J.
Anal. Chim. Acta 36, 1346 (1966)

- (17) Armeanu, V., Baloiu, L.M. and Damian M.
Rev. Roum. Chim. 13, 1617 (1968)
- (18) Beamish, F.E., Rusell, J.J. and Seath, J.
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 174 (1937)
- (19) Ripan, R. and Pop, G.
Rev. Roum. Chim. 12, 13 (1967)
- (20) Beamish, F.E.
Talanta 8, 85 (1961)
- (21) Chow, A. and Beamish, F.E.
Talanta 10, 883 (1963)
- (22) Riolu, C.B. and Garrini, E.
Ann. Chim. (Italy) 45, 767 (1955)
- (23) Rady, G. and Erdey, L.
Talanta 14, 425 (1976)
- (24) Analytical Methods for Flame Spectroscopy
Varian Techtron

- (25) Morrison, G.F. and Freiser, H.
Solvent Extraction in Analytical Chemistry
Wiley, New York (1957)
- (26) Stary, J.
The Solvent Extraction of Metal Chelates
Pergamon, Oxford (1964)
- (27) Lundell, G.E.F. and Hoffman, J.I.
Outline of Methods of Chemical Analysis
Wiley, New York, 6th printing (1951)
- (28) Handley, T.J.
Anal. Chem. 35, 991 (1963)
- (29) Stary, J. and Hladky, E.
Anal. Chim. Acta 28, 227 (1963)
- (30) Bode, H. and Newmann, F.E.
Anal. Chem. 172, 1 (1959)
- (31) Poitrenaud, C.
Métodos de Separación Selectivos Utilizados en Análisis Mineral
D.E.S. Facultad de Química, U.N.A.M. (1978)
- (32) De, A.K., Khopkar, S.M. and Chalmers, R.A.
Solvent Extraction of Metals
Van Nostrand Reinhold Co., London (1970)

- (33) Brink, G.O. et al.
J. Am. Chem. Soc. 79, 1303 (1957)
- (34) Scheider, W.A. Jr. and Sandell, E.B.
Microchim. Acta 263 (1954)
- (35) Boyd, G.E. and Larson, Q.V.
J. Phys. Chem. 64, 998 (1960)
- (36) Studlar, K.
Talanta 8, 272 (1961)
- (37) Ramette, R.W.
Anal. Chem. 30, 1158 (1958)
- (38) Casey, A.T. and Maddock, A.G.
J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 289 (1959)
- (39) Diamond, R.M. and Tuck, D.G.
Prog. Inorg. Chem. 2, 109 (1960)
- (40) Golden, G.S. and Clarck, H.M.
J. Phys. Chem. 65, 1932 (1961)

- (41) Horrocks, D.L. and Voigt, A.F.
J. Am. Chem. Soc. 79, 2440 (1957)
- (42) Peppard, D.F. et al.
J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 334 (1957)
- (43) Peppard, D.F. et al.
J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 276 (1958)
- (44) Kuznetsov, V.I. and Mitrofanova, E.V.
Zh. Neorgan. Khim. 1, 1117 (1956)
- (45) Bock, R. and Bock, E.
Naturwiss 36, 344 (1949)
- (46) Blaustein, B.D. and Gryder, J.W.
J. Am. Chem. Soc. 79, 540 (1957)
- (47) Wezranowski, E.
Nukleonika 5, 677 (1960)
- (48) Poskanzer, A.M.
Thesis M.I.T. (1957)

- (49) Rydberg, J. and Bernstrom, B.
Acta Chem. Scand. 11, 86 (1957)
- (50) Fix, R.C. and Irvine, J.W. Jr.
Ann. Progr. Report, M.I.T. Lab Nucl. Sci. 1955-1956
- (51) Bock, R. and Hoppe, T.
Anal. Chim. Acta 16, 406 (1957)
- (52) Moffet, K.D., Simmeler, J.R. and Potratz, H.A.
Anal. Chem. 28, 1356 (1956)
- (53) Murphy, J.W. and Affsprung, H.E.
Anal. Chem. 33, 1658 (1961)
- (54) Tribalat, S. and Piolet, C.
Bull. Soc. Chim. France, 1527 (1961)
- (55) Ringbom, A.
Complexation in Analytical Chemistry
Interscience Publ., New York (1963)
- (56) Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J. and Bruckenstein, S.
Quantitative Chemical Analysis
4th. Ed., Macmillan Co., London (1969)

- (57) Siegel, S.
Estadística No Paramétrica
Ed. Trillas, México (1972)
- (58) Miller, I. and Freund, J.E.
Probability and Statistics for Engineers
Prentice Hall, Inc., New Jersey (1965)
- (59) Kraft, C.H. and Van Eeden, C.
A Nonparametric Introduction to Statistics
Macmillan Co., New York (1968)
- (60) Bartolucci, S.
Estadísticas Aplicadas a la Química Analítica
D.E.S. Facultad de Química U.N.A.M. (1975)
- (61) Métodos Químicos para el Análisis de Minerales
Comisión de Fomento Minero
4a. Ed. (1977)
- (62) Charlot, G.
Chimie Analytique Quantitative, Tome II. Selectionnees de
Analyse Chimique des Elements
Masson et Cie., Editeurs, Paris (1974)
- (63) Queré, A.
Apuntes del Curso de Química Analítica V
Facultad de Química U.N.A.M. (1975)

(64) Inczédy, J.

Analytical Applications of Complex Equilibria
Wiley, New York (1976)