

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

PLANEAMIENTO E INTEGRACION DE LAS  
PRACTICAS DE UN CURSO DE  
ANALISIS QUIMICO

218

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
Ingeniero Químico Metalúrgico  
P R E S E N T A

JUAN MENDEZ NONELL  
MIGUEL ANGEL PEDROZA CONTRERAS

1974



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

CLAS. TESIS 253  
ADQ. 1974  
FECHA 1974  
PROC. 1974



QUIMIO.

Jurado asignado originalmente  
según el tema.

PRESIDENTE: OTHON CANALES V.

VOCAL: FERNANDO MALDONADO M.

SECRETARIO: ALBERTO OBREGON P.

1er. SUPLENTE: MARTHA RODRIGUEZ P.

2do. SUPLENTE: FERNANDO HEREDIA A.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante: JUAN MENDEZ NOWELL.

Nombre completo y firma del asesor del tema: ALBERTO OBREGON PEREZ.

A MI PADRE.

A MI MADRE.

**A MIS HERMANOS:**

Laura Alicia

Elofina de los R.

Manuel

José.

**A MIS TIOS:**

Manuela

Abelardo

Oscar

Orlando

Gisela.

**A MI NOVIA: Sonia.**

**A MI MAESTRO: Alberto Obregon P.**

PRESIDENTE: OTHON CANALES V.

VOCAL: FERNANDO MALDONADO M.

SECRETARIO: ALBERTO OBREGON P.

Jurado asignado originalmente  
según el tema.

1er. SUPLENTE: MARTHA RODRIGUEZ P.

2do. SUPLENTE: FERNANDO HEREDIA A.

Sitio donde se desarrolló el tema: FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

Nombre completo y firma del sustentante: MIGUEL A. PEDROZA CONTRERAS.

Nombre completo y firma del asesor del tema: ALBERTO OBREGON P.

A MI MADRE

A MIS HERMANOS:

Patricia

Heracio

Con sincero reconocimiento a mi maestro, Alberto Obregón P.

A mi novia, Ana María.

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

Pocos temas han sido tan debatidos en la Facultad de Química como la estructuración de los cursos de Química Analítica. Mientras que por un lado se eliminaban materias como el Curso de Análisis Industrial y se reducía Cualitativo a un solo semestre, por otro se dejaban para la Carrera de Ingeniero Químico Metalurgista 8 cursos de diversos análisis químicos.

Los programas de esta disciplina se empezaron a tratar a través de una comisión designada en 1968 por la Dirección de la Facultad. Esta comisión estaba formada por el propio Director, el Coordinador del Area y algunos profesores de la materia y como invitados especiales se nombraron a personas conectadas con el análisis en Instituciones e industrias fuera de la UNAM. Todas las discusiones cristalizaron en algunos proyectos que no se llevaron a la práctica por que en la Facultad se estaban --llevando a cabo cambios más trascendentales como la implantación de los cursos semestrales y el cambio de autoridades.

A juzgar por informaciones en revistas especializadas, el mismo problema se ha planteado en universidades extranjeras en las que casi en su totalidad ha disminuido el número de cursos de análisis a un grado -- tal que se ha llegado a un momento en que no es fácil encontrar Químicos Analistas para posiciones académicas, como se desprende del artículo -- "Shortage in Academy" publicado en el Chemical and Eng. News March 3, 1969, y cuyo último párrafo textualmente dice: "La mayoría de los departamentos de química de alto nivel requiere experiencia postdoctoral de -- los miembros que ingresan a sus equipos de fisicoquímica, química orgánica, química inorgánica, y bioquímica. Los Químicos Analistas son recibidos con los brazos abiertos aún antes de haber concluido su tesis doctoral".

**Es obvio que para químicos y químicos farmacéuticos biólogos los programas de análisis deben ser mas intensos y completos -- que para los ingenieros químicos e ingenieros químicos metalúrgicos, y abarcar todos los aspectos que se realizan en analisis.**

Con la idea de integrar todos los aspectos del problema y no solamente presentar las líneas generales del programa se trató, en las presentes tesis, de desarrollar un programa que representará una síntesis del análisis aplicado para poder desarrollarlo en uno o dos semestres, dependiendo del número de horas que se le asignaran y contuviera toda la información que se debería tratar en clase, así como la bibliografía necesaria de donde había sido tomada la información.

Como se puede apreciar, mediante el uso de tablas convenientes es

posible ahorrar tiempo en las exposiciones y dar un panorama más completo del problema.

Al empezar el presente trabajo se partía de una plataforma de conocimientos **previos, comunes** a todas las carreras, que había sido discutida y aprobada por las Comisiones que la discutieron, de profesores del área - bajo la presidencia del Coordinador de la misma. Actualmente habría que - examinar si los programas de Ciencia Básica no hacen necesaria alguna modificación en el contexto de este trabajo.

## T E M A R I O

## CONOCIMIENTOS PREVIOS NECESARIOS:

- A). Química Descriptiva, Análisis Cualitativo, Cuantitativo, e Instrumental.
- B). Físico Química
- C). Matemáticas.

## HABILIDADES NECESARIAS:

- A). Manipulaciones químicas.
- B). Determinaciones físicas.
- C). Conocimientos elementales sobre electricidad y electrónica.

**CAPITULOS :**1. ANALISIS QUIMICO

## 1.1. MUESTRA.

1.1.1. Como tratar físicamente las muestras.

1.1.2. Empleo de estadística en el muestreo.

1.1.3. Tratamiento, conservación y almacenaje de las muestras.

- 1.2. NOCIONES ANALITICAS DE LOS ELEMENTOS O COMPUESTOS A DETERMINAR EN CADA MUESTRA.
- 1.3. PLANEAMIENTO DEL ANALISIS DE ACUERDO CON LAS CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DE LOS ELEMENTOS A DETERMINAR.
- 1.4. PLANEAMIENTO DEL ANALISIS DE ACUERDO CON LAS CONCENTRACIONES PROBABLES DE LOS ELEMENTOS EN LA MUESTRA Y DE LAS SENSIBILIDADES DE LOS METODOS.
- 1.5. PLANEAMIENTO DEL ANALISIS DE ACUERDO CON EL EQUIPO DISPONIBLE.
- 1.6. DISOLUCION DE LAS MUESTRAS, REACTIVOS Y EQUIPO PARA ELLO.
  - 1.6.1. Solución en agua.
  - 1.6.2. Solución en ácidos.
  - 1.6.3. Solución en álcalis.
  - 1.6.4. Fusiones ácidas.
  - 1.6.5. Fusiones alcalinas.
- 1.7. PREPARACION DE UNA SOLUCION **PREVIAMENTE A UNA DETERMINACION**
  - 1.7.1. Por el establecimiento de dos fases separables.
    - a) Sólido-líquido.
    - b) Líquido-líquido.
    - c) Gas-líquido.
    - d) Gas-sólido.
  - 1.7.2. Por un ajuste electrónico.
    - a) Preoxidantes.
    - b) **Prerreductores**

1.7.3. Por ajuste protónico.

a) Empleo de soluciones **reguladoras** .

1.7.4. Por formación de complejos.

a) Enmascaramiento.

b) Desenmascaramiento.

2. LOCALIZACION DE ERRORES EN ANALISIS APLICADO.

2.1. CRITERIO PARA REPETIR UN ANALISIS

2.2. AJUSTES DIVERSOS QUE SE PUEDEN HACER EN LOS DATOS EXPERIMENTALES.

## 1. ANALISIS QUIMICO

### 1.1. MUESTRA

#### 1.1.1. COMO TRATAR FISICAMENTE LAS MUESTRAS.

Un exacto y uniforme procedimiento de muestreo, aplicable a todos los materiales sólidos, desde el punto de vista de comprador y fabricante, necesita de una normalización y unificación de detalles. Es por esto que resulta aconsejable primero considerar varios pasos en los procedimientos de muestreo, atendiendo a una tipificación de todos los detalles.

Todo proceso de muestreo está dividido en tres operaciones vitales que son:

- a) Colección de la muestra en forma bruta.
- b) Reducción de la muestra bruta, a un tamaño conveniente para la transportación hacia el laboratorio.
- c) Preparación de la muestra para el análisis.

Estos aspectos importantes y la exactitud con que ellos sean tomados en cuenta, determinan el valor de los subsecuentes resultados analíticos.

Datos experimentales y deducciones matemáticas, harán posible la tipificación de esas operaciones con mayor exactitud. Muestreo unitario.- La muestra unitaria puede ser definida como la porción del material -- que es escogida de tal manera que represente una alta probabilidad, de -- contener los diferentes tamaños de partículas de material, en la propor-- ción en la cual ellas se encuentran en la cantidad total de material. - **También suele llamársele** muestra representativa, la cual representa propiedades y composición de todo el conjunto de material. Previendo que no haya grandes irregularidades incontrolables en el material, la muestra unitaria, si es tomada con las cuidadosas condiciones antes mencionadas para diferentes clases de materiales, deberá ser propiamente la misma para todo el material presente en el lote. Sin embargo, para evitar la necesidad de especificar con gran detalle, cuando se presentan inesperadas variantes en el material es prudente seleccionar un número de muestras representativas, las que, al ser combinadas, nos darán la muestra final.

El tipo de material, tamaños de partículas, uniformidad de composición y la predominación de uno o más constituyentes, son factores importantes en la determinación de la **cantidad de muestra** que debe ser tomada. Si no se considera una discusión matemática del módulo de precisión de una condición, **en términos** de la muestra tomada, será imposible duplicar la muestra representativa. En vista de lo anterior, tomando como base el-

muestreo del carbón, se adoptó que la cantidad de muestra tomada para integrar una muestra representativa (unitaria), es igual a aproximadamente 500 veces el peso de la partícula más grande. **En** algunos casos, sin embargo, **será necesario tomar una diferente cantidad de muestra representativa.**

**Toma** de la muestra bruta.- La cantidad de material que deba ser incluida en la muestra bruta depende, en la mayoría de los casos, del tamaño de partículas individuales respecto al conjunto. Cuando el conjunto de muestra es grande se requiere necesariamente de una muestra que sea capaz de reducir gastos de transporte. En general, las muestras en bruto son demasiado grandes para ser manejadas convenientemente, como una unidad, pudiéndose reducir a pequeñas cantidades, por el procedimiento estándar, hasta tener la relación requerida.

Definición de términos.- El término porción es usado para designar las piezas seleccionadas del material, con las cuales son preparadas las muestras. Se denomina muestra a la forma final del material destinado para el análisis, no sin antes ser rebabeada. Muestra representativa es definida como una pequeña parte que contiene los mismos elementos o componentes, en la porción de una pieza o en todo el lote. Se designa lote a todo el conjunto de piezas que nos representa la totalidad que se quiere muestrear.

Selección de la porción.- Una porción representativa del conjunto total deberá ser tomada con un mínimo de porcentaje de material, pero lo suficiente para que el muestreo resulte consistente y exacto, pero --

principalmente, que sea representativo de todo el lote.

Las cantidades de material necesarias para el muestreo,--- cuando se trata de materiales tipificados en las normas ASTM, deben obtenerse de acuerdo a las especificaciones o requerimientos de esta asociación.

#### REDUCCION DE MUESTRAS GRANDES (CUARTEO).

Por regla general las muestras se presentan en forma excesiva, y difíciles en su manipulación, por lo que es necesario tener un método que permita reducir una gran cantidad de material a un mínimo que sea manuable. Incrementando el tamaño de la muestra aumenta también su exactitud y con ello el costo del transporte. La reducción de la muestra original a la muestra del laboratorio es una operación que debe ejecutarse con precisión y exactitud. Máquinas, labor, tiempo, son elementos de la reducción de muestras, con la excepción de materiales de componentes uniformes en los que no es necesario la reducción.

La reducción de muestras minerales se hace por el método del U.S. Bureau of Mines, el cual mediante ligeras modificaciones se puede hacer aplicable a muestras metálicas. Entre estas modificaciones se pueden citar las siguientes; puesto que las rebabas no pueden sujetarse a unamalla determinada, se tendrá que unificar el tamaño de ellas, separando las de gran tamaño en una parte y las de menor tamaño sobre una superficie -- plana totalmente limpia. Las rebabas pequeñas se reducen primero para evi

tar una posible oxidación con la humedad de la atmósfera.

La superficie en donde se va a verificar el cuarteo se prefiere- que sea lisa y de material inerte, como el vidrio.

La secuencia en el proceso de reducción de muestras es:

a) Se toma toda la muestra que se requiere reducir y se deposita sobre la superficie limpia; acto seguido se mezcla perfectamente valiéndose de una pala o de una varilla de hierro.

b) Con la muestra totalmente mezclada, se forma una pila lo más-alta posible y por medio de la pala se golpea la punta del cono, para que las rebabas se deslicen y formen un montón que se pueda dividir en dos -- partes iguales.

c) De las dos partes divididas, se toma una de ellas y se elimina la otra; la parte seleccionada se mezcla de nuevo y con ella se forma otro cono, se aplana la punta y se divide en cuatro partes iguales, tomándose las dos partes opuestas. De lo anterior resulta el nombre de -- cuarteo.

d) Con las dos partes se vuelve a formar un cono con el cual se repiten las operaciones anteriores las veces que sea necesario, según la cantidad de material que se quiera reducir. Este proceso permite la reducción de cantidades de muestra apreciables, esto hace que sea -- muy utilizado cuando quiere evitarse el envío de grandes cantida-- des de material a los laboratorios.

e) Con la última porción se realiza la operación final de reducción, agrupándose y formando de nuevo el cono, solamente que en lugar de dividir en cuatro partes se separa únicamente en dos, reservándose cualquiera de ellas, la cual se toma como muestra representativa de todo el lote.

#### 1.1.2. EMPLEO DE ESTADISTICA EN EL MUESTREO.

La cantidad de un constituyente en la muestra al analizarla, es determinada como un hecho de vital importancia. Por tanto se **supone** que el material del cual la muestra fué tomada, contiene la misma cantidad relativa de constituyente. Esta extrapolación supone que el parecido en -- composición es al menos tan exacto, como el método de determinación.

La homogeneidad de un gas propiamente mezclado, líquido, o solución es de tan alto grado, que la composición de cualquier pequeña parte que se pueda tomar para análisis será la del todo. No **es probable** que -- llegemos a **encontrarnos** con un problema de muestreo, ya que la -- precisión de las determinaciones químicas es demasiado pobre para la **detección de las variaciones en composición** extremadamente **pe**queñas.

El problema de muestreo se presenta cuando la composición promedio de un material visiblemente heterogéneo va a ser determinada. En prin

cipio el problema es puramente estadístico y no está afectado ya sea por la naturaleza o por el tamaño de las partículas. La ley de la probabilidad se aplica igualmente si una gota de sangre, leche, o un miligramo de polvo fino de roca, es tomado para el análisis.

El ejemplo siguiente aunque sencillo nos permitirá ganar entendimiento en el asunto.

Una bodega contiene 120 toneladas métricas de una mezcla de frijoles, N1 (blancos), N2 (rojos), y por alguna razón deseamos determinar la proporción de blancos a rojos. Suponiendo que podríamos contar sin cometer error, nos encontramos en posesión de un método perfecto de análisis, pero sólo hay una forma de obtener la proporción exacta, contar todos los frijoles en la bodega. Si el peso promedio de un frijol es 0.25 g., habrá 480 millones de frijoles en la bodega y tomaría cerca de 5 años obtener el resultado si 10 personas son empleadas en contar. El resultado nos sería dado con 9 cifras significativas.

Sin embargo, no hay uso práctico para frijoles que requieran conocimiento tan exacto de la proporción de blancos a rojos y así justificar el consumo de esfuerzo y tiempo. Enfrentando el problema **prácticamente**, uno primero decidirá: "Necesito la fracción con una precisión de  $\pm 0.01$ ", y entonces preguntará ¿Qué tan grande debo contar una mezcla de frijoles para obtener esta precisión?. La respuesta fue dada hace 150 años, por la solución de Laplace al teorema de Bernoulli: la **variación**.

del contenido promedio de el número de frijoles blancos es:

$$\sigma^2 = npq.$$

Donde  $n$  es el número de frijoles en la muestra, y  $p = \frac{N_1}{N}$  y  $q = \frac{N_2}{N}$ , son las probabilidades para tomar aleatoriamente un frijol blanco o rojo;  $p$  y  $q$  son también las fracciones reales de los frijoles blancos y rojos en la bodega;  $N_1 + N_2 = N$  y  $p + q = 1$ . El número de frijoles requerido en la muestra para una desviación estandar relativa  $\sigma' = \sigma/n$  en el número (y fracción) de frijoles blancos de:

$$n = (1-p)/pc'^2$$

El tamaño de muestras requerido para una precisión relativa de  $\pm 0.01$  en la determinación de la fracción de frijoles blancos y para 90, 50 y 10 por ciento de frijoles blancos en la mezcla son: 1100, 10000 y 90000 frijoles respectivamente. Las cifras correspondientes para una precisión relativa de 0.001 son 110,000, un millón y 9 millones respectivamente. El número de partículas debe aumentar con el cuadrado del mejoramiento de la precisión relativa obviamente una labor considerable puede ser ahorrada requiriendo una precisión no mayor que la necesaria para el uso intentado de la mezcla.

**El análisis de secuencia** resuelve el problema sin ninguna estimación preliminar de la composición, procediendo como sigue: 50 frijoles son tomados y contados para el cálculo de la fracción de blancos, cien más se

cuentan y la fracción calculada de la cuenta total de 150 frijoles; 150 - más son contados y la fracción calculada del total de 300; etc. Esto se - continúa hasta que se encuentre que un mayor aumento del número de frijoles contados no es ya necesario, ya que aumentos consecutivos concuerdan ya con una fracción de satisfactoria precisión. El análisis de secuencia se usa en control de calidad de artículos manufacturados.

El problema de muestreo para análisis químico es usualmente más complicado por las siguientes razones: a) la mezcla consiste frecuentemente de más de dos componentes; b) la sustancia o propiedad a ser determinada no está representada por una clase de partícula, sino por varios constituyentes que pueden contribuir a ello y en diferente grado; c) las partículas pueden diferir considerablemente en tamaño y forma.

En la mayoría de los ejemplos prácticos, sin embargo, el tamaño de muestra requerido puede encontrarse sin dificultad procediendo en tres pasos lógicos: a) encontrar un sistema de dos componentes correspondiente; b) calculando el número de partículas requerido en la muestra, suponiendo que todas las partículas tienen tamaño parecido; c) calculando la cantidad requerida de muestra como consecuencia de los tamaños presentes de partícula.

#### REDUCCION A UN SISTEMA REPRESENTATIVO DE DOS COMPONENTES

El sistema ideal de dos componentes de partícula de volumen uni-

forme  $v$  se supone consiste en una mezcla aleatoria de:

$N_1$ = partículas	$N_2$ = partículas	$N$ = partículas
de componente A	de componente B	de mezcla
de densidad $d_1$	de densidad $d_2$	de densidad $d$
contenido de X $P_1\%$	contenido de X $P_2\%$	contenido de X $P\%$

donde X es la sustancia o propiedad que va a ser determinada.

Sistemas multicomponentes pueden ser reducidos al sistema de dos-componentes por la aplicación de dos principios:

a) dejando pasar constituyentes de menor consideración que no -- puedan contribuir significativamente al error de muestreo; b) agrupando en dos clases, una rica en X y la otra pobre en X y asignado valores promedio a  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ . Estimaciones razonables serán suficientes. Un análisis-cualitativo aportará la información necesaria de la composición del material.

**Ejemplo.- Sea un mineral de cobre con la siguiente composición:**

	<u>Composición</u>	<u>D</u>	<u>Contenido Cu %</u>	<u>Contribución de Cu</u>
1%	Atacamita	3.8	59.7	0.6
5%	Azurita	3.8	55.5	2.8
30%	Cuprita	5.8	88.9	26.7
0.1%	Cobre	8.7	100.	0.1
35%	Cuarzo	2.5	---	---
10%	Silicato	2.7	1.0	0.1
20%	Muzcovita	2.8	---	---

Contenido de Cu (gramos de Cu/100 gramos de mineral) 30.3

**Este mineral puede ser considerado como una mezcla de dos - componentes, de densidad promedio  $d=3.7$  g/ml., compuesta de:**

- A) 36% mineral de densidad  $d_1=5.5$  contenido  $P_1 = 85\%$  Cu
- B) 64% de ganga densidad  $d_2= 2.7$ , contenido  $P_2=0\%$  Cu

CALCULO DEL NUMERO DE PARTICULAS EN LA MUESTRA.

Para empezar, una decisión debe ser hecha sobre la precisión relativa,  $II'=II/P$ , con la cual la muestra debe reproducir la composición del material completo con respecto al contenido de sustancia o propiedad X a ser determinada. Si una precisión de  $\pm 0.001$  se requiere, será necesario seleccionar  $II'=0.0003$  o aun más pequeña. Esto implicará normalmente un gran número de partículas en la muestra y para una cantidad de muestra grande si las partículas son grandes, o para un pequeño tamaño de partícula si una cantidad pequeña de muestra se indica por el procedimiento analítico. Así puede hacerse necesario relegar los requerimientos de la precisión si esto es compatible con el uso para el que los resultados analíticos son pensados. En el análisis de materiales muy heterogéneos de gran tamaño de partícula, la precisión del resultado estará limitada frecuentemente por la precisión del muestreo.

Para una precisión seleccionada ( $II'$ ) y un supuesto volumen de -- partícula uniforme ( $V$ ), el mínimo número de partículas ( $n$ ), en la muestra

puede calcularse con el uso de una de las siguientes ecuaciones que asume que la muestra es tomada aleatoriamente de un material que ha sido mezclado en tal forma que los componentes están distribuidos uniformemente.

Ecuación General:

$$n = p (1-p) [d_1 \cdot d_2 (P_1 - P_2) / d^2 II' P]^2$$

donde  $p = d (P - P_2) / d_1 (P_1 - P_2) = N_1 / N$

Densidades cercanas a la unidad son idénticas, o  $d_1 = d_2 = d$ ,

$$n = p (1-p) [(P_1 - P_2) / II' P]^2$$

donde  $p = (P - P_2) / (P_1 - P_2)$

$P_2$  es prácticamente cero, o  $P_2 = 0$

$$n = [(1-p)/p] (d_2 / d II' P)^2$$

donde  $p = d p / d_1 P_1$

Densidades idénticas y  $P_2$  prácticamente cero.

$$n = (1-p) / p II'^2$$

donde  $p = P / P_1$

En la 3a ecuación da en el ejemplo del mineral de cobre, y para  $II' = \pm 0.0003$ , los valores  $p = 0.24$  y  $n = 18$  millones.

## CALCULO DEL PESO DE MUESTRA O DEL TAMAÑO DE PARTICULA REQUERIDO

Si las partículas son esféricas, de densidad promedio  $d$  y tienen el volumen uniforme ( $v$ ) y diámetro ( $\phi$ ), las relaciones buscadas entre el peso  $S$  de la muestra, número  $n$  de partículas,  $v$ , y  $\phi$  están dados por:

$$S = ndv = 0.5 n d \phi^3 \quad \text{unidades de masa}$$

$$v = S/nd \quad \text{unidades de volumen}$$

$$\phi = + \sqrt[3]{2s/nd} \quad \text{unidades de longitud.}$$

En el caso del mineral de Cu, las partículas deberán **tener** un diámetro de 0.067 mm **si se toman 10 g.** para la determinación de Cu y la desviación estandar del muestreo no excede de  $\pm 0.0003$ . En la práctica la precisión del muestreo debe ser mejor que la requerida si todo el mineral pasa una malla de 0.07 mm, ya que el tamaño de partícula raramente es uniforme y la mayor parte del material puede consistir de muchas partículas más pequeñas.

Si un material contiene, como es usual, **una gana** grande de tamaños de partícula, no es permisible basar el cálculo de la cantidad de muestra **en** el tamaño de la partícula más grande. También si el componente A, la causa principal de la presencia de determinada X, muestra **la gana** entera de tamaños de partícula, se puede demostrar que la desviación estándar de muestreo permanecerá en los límites 0.5II' y 1.5II', **calculada** sobre la base del volumen de partícula  $v$  si los porcentajes de pe-

so promedio ( $\psi$ ) de partículas de volumen ( $av$ ), obedecen la condición: para  $a < 1$ ,  $75(1-a) \leq \psi \leq (a-1)$ , para  $a > 1$

**Se ha demostrado** que la presencia de 2% en peso de partículas 64 veces más grande que ( $v$ ) no afectará seriamente la precisión del muestreo, especialmente cuando el efecto de grandes partículas está balanceado por la presencia de un alto porcentaje de partículas más pequeñas que  $v$ . Una determinación más bien aproximada de la distribución del tamaño de las partículas permitirá una evaluación algo más razonable del tamaño de muestra requerido. Un ejemplo podría ilustrar el procedimiento.

Se inferirá que el mineral de cobre, es molido no muy finamente y colectado en una pila cónica de cerca de 20 toneladas de peso. El análisis de mallas de una pequeña muestra es usada para un cálculo ilustrado en la tabla 1.

Las primeras dos columnas contienen los resultados del experimento de mallado. Los volúmenes de la columna 3 están calculados asumiendo que el diámetro de las partículas esféricas es igual a la abertura de la malla. El volumen de partícula  $v$  es de tal forma seleccionado que cerca del 70% del material tiene un volumen de partículas más pequeño y los correspondientes valores de ( $a$ ) son calculados para la columna 4. La comparación de las columnas 2 y 5 demuestran ahora que las tolerancias indicadas en la columna 5 son usadas sólo en un 40%. En una segunda prueba un nuevo conjunto de valores de ( $a$ ) es -

ANALISIS DE MALLAS

TABLA No. 1

MALLA ABIERTA (mm)	RETENIDO EN MALLA r (% p. )	MAXIMO VOLUMEN DE PARTICULA (mm <sup>3</sup> )	a PARA v = 2.0	PERMITIDA $\psi$ (% p. )	a PARA v = 1.0	PERMITIDA $\psi$ (% p. )	r/ $\psi$
1	2	3	4	5	6	7	8
2.4	0						
2.0	2.6	6.9	3.5	50	6.9	21	.13
1.7	16.1	4.0	2	100	4	42	.4
1.4	18.8	2.5	1.3	100	2.5	83	.24
		2.0	1	100			
1.2	12.6	1.4	0.7	100	1.4	100	.13
		1.0					
1.0	9.1	0.86	0.43	100	0.86	100	
Pan	40.8	0.50	0.25	100	0.5	100	
	100	=	Total	=			.90

calculado para un volúmen de partícula  $v=1\text{mm}^3$ , columna 6. La división de los valores en la columna 2 entre los valores de la columna 7 da las fracciones de la columna 8. Su suma, .90, indica que las tolerancias para partículas más grandes dadas en la columna 7 son usadas arriba del 90%. Se puede esperar que el 50% de aumento en la desviación estándar, debida a la presencia de los granos mas grandes, sea casi compensada por el 50% del material mas fino que  $v=1\text{mm}^3$ .

El cálculo para una precisión de muestreo de  $\pm 0.003$ , basado en un volúmen de partícula de  $1\text{mm}^3$  conduce a un peso mínimo de 67 Kg. de muestra. Siete veces ésta cantidad estaría indicado si el cálculo estuviera basado en el tamaño de las partículas más grandes,  $7\text{mm}^3$ . Existen tablas que dan el peso mínimo de muestra en función del tamaño de las partículas más grandes, en éste caso particular dan cantidades que van de 0.25 a 37 Kg. Sin embargo, es imposible hacer una comparación crítica, ya que no se establece la magnitud del error de muestreo (si el error de muestreo llega a  $\pm 0.0003$  no decrece a 180 000 y  $S = 670 \text{ g.}$ )

#### MUESTREO PARALELO Y EN CASCADA

En el ejemplo de la sección anterior, los cálculos nos llevan a un mínimo de peso de 67 Kg. para una muestra bastante representativa de mineral de Cu. Obviamente es impráctico llevar a cabo la determinación en 67 Kg. de mineral, e igualmente absurdo moler 20 toneladas de mineral a 0.07 mm de diametro para poder sacar una muestra de 10 gramos para análi-

sis. Es posible sin embargo tomar 67 Kg de muestra para moler a 0.07 mm y tomar entonces 10 gr. para análisis. Por razones dadas en la siguiente - sección más de dos operaciones de muestreo deben ser aconsejables de tal manera que la muestra dada al laboratorio sea el resultado de 10 o más -- operaciones de muestreo. Si n pasos consecutivos son usados, para los cua les las desviaciones estándar individuales son  $\sigma_1 \sigma_2$  etc., la **variación** del proceso entero de muestreo está dado por  $\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \dots + \sigma_n^2$

El muestreo en paralelo se puede utilizar cuando el material está **envasado** en lotes (bolsas, tambores, carro tanques etc.). Las muestras **son tomadas de todas las** unidades seleccionadas y combinadas en una sola -- muestra, por tanto es esencial que los pesos en los que las muestras indi viduales ( $\sigma_1, \sigma_2$ , etc) sean combinados estén en la misma proporción que -- los pesos  $W_1, W_2$ , etc., de los lotes que representan. La desviación estandar **que afecta la muestra será entonces:**

$$\sigma^2 = (W_1^2 \sigma_1^2 + W_2^2 \sigma_2^2 + \dots) (W_1 + W_2 + \dots)^2$$

### 1.1.3. TRATAMIENTO, CONSERVACION Y ALMACENAJE DE LAS MUESTRAS.

Los analistas activos comprenden la importancia del muestreo y debería ser obvio para cualquiera que el mejor análisis --- sólo aporta información desviada, si la muestra de laboratorio no representa propiamente la composición del material del cual fué to mada. Si tenemos en cuenta además de los aspectos teóricos del ---

muestreo, el hecho de que todos los materiales presentan dificultades prácticas particulares, es conveniente considerar la opinión de expertos.

#### LIQUIDOS Y GASES

Cuando manejamos materiales supuestamente homogéneos debemos tener cuidado, y tratar que la muestra sea tomada inmediatamente después del embarque o durante la transferencia de un tanque a otro.

La muestra debe ser extraída en un punto donde el flujo es turbulento, cerca de la salida de la bomba.

La prudencia aconseja el uso de tubos de muestreo, para tomar muestras de un bote o tanque. El muestreador es usado para obtener muestras a diferentes profundidades. Se requieren precauciones especiales si los constituyentes son volátiles o tienen gases disueltos por determinar. El análisis se puede llevar a cabo inmediatamente o hacer que la muestra se envíe en recipientes sellados y casi llenos.

Se debe tener cuidado al tomar la muestra para análisis de la muestra de laboratorio. El sello se debe inspeccionar. Si existe sedimento se debe filtrar para hacer análisis aparte, y la muestra de laboratorio

rio se debe mezclar antes de ser extraída cualquier parte de ella

#### SOLIDOS

Después que ha sido inspeccionada la muestra de laboratorio en homogeneidad y contaminación incidental posible, se mezcla si es necesario. Se toman porciones con espátula, si la ausencia de estratificación esta asegurada.

Como regla, no es aconsejable usar un procedimiento simple para la extracción de una muestra de una cantidad grande de material, aún si el material en la pala parece contener el número de partículas necesarias para una muestra representativa teóricamente. La extracción de una porción de un lugar aleatoriamente escogido presupone distribución perfecta de los constituyentes a través de todo el material. De esto no puede uno estar seguro con una gran cantidad de material. Por tanto se deben usar procedimientos para obtener muestras cruzadas representativas, tomando muestras pequeñas, hasta llegar al tamaño de muestra requerido. El proceso requiere frecuentemente de operaciones de mezclado, división y molienda, en un orden indicado por la experiencia, y sentido común. Si el mezclado no da la uniformidad requerida, es mejor separar los componentes incompatibles (separación magnética, formación de botón con materiales de bajo punto de fusión, **mallas**) para determinar sus cantidades relativas y tratarlos separadamente.

MUESTREO IN SITU. El muestreo adecuado de grandes extensiones de material disperso es un tanto insatisfactorio, pero un método que nos puede dar resultados aceptables es el siguiente; se extiende una red gruesa sobre la extensión del material, marcando lugares en la red de una manera predeterminada y obteniendo palas de material de los puntos marcados hasta obtener una muestra compuesta de material de todos los sitios marcados.

Si el material a ser muestreado se ha colectado en un recipiente cónico el efecto de vaciado debe ser considerado. **Los terrones grandes** tienden a rodar hacia afuera de la pila y el material fino tiende a **concentrarse** en la parte baja.

MUESTREO DURANTE EL TRANSPORTE.- Es menos costoso y mas confiable, se pueden emplear canales para dividir el material y enviar una fracción definida a la plataforma de muestra. Se pueden hacer mover cubos hacia la corriente que cae de material y obtener aleatoriamente una muestra definida de material. Los molinos son facilmente designados para incorporarlos a un proceso de muestreo.

CUARTEO.- Se recomienda para cantidades menores de 150 Kg. Se forma una sección circular con el material de un espesor uniforme y se trazan dos diámetros perpendiculares entre si y se descartan dos secciones opuestas, asi hasta llegar a un tamaño de muestra adecuada.

## LA MUESTRA DE LABORATORIO

Trátese siempre de guardar tanto como sea posible de la--- muestra de laboratorio, propiamente marcada, para evidencia y posi- ble investigación posterior. Antes de extraer cualquier parte de - la muestra, se debe estar seguro que ésta está uniformemente mez - clada y tiene el tamaño de partícula apropiado. Cometer errores en este paso conducen a determinaciones dudosas implicando a su vez - la formación de dos partes de composición diferente.

## APLICACIONES PRACTICAS DE LA TEORIA DEL MUESTREO

En la mayoría de las aplicaciones prácticas, la forma más satis- factoria de minimizar variables en corrientes de alimentación tales como, segregación del tamaño de partícula, transportación de banda, proyección- de partículas de la pulpa debido a cambios de velocidad, oleaje, etc., es muestrear el material mientras este está en movimiento en un punto de des- carga de caída libre, haciendo una toma de muestra en ángulo recto con la corriente.

Ya que puede haber segregación o cambio de composición en la corriente, la buena práctica demanda una muestra de toda la corriente. Cuando un tomador de muestra se mueve continuamente a través de toda la corriente a una velocidad uniforme, la muestra tomada representa una pequeña porción de la corriente entera. Si el tomador se mueve a través de la corriente a intervalos regulares, produce muestras de incrementos que son consideradas representativas de la corriente en el tiempo que la muestra fue tomada.

#### Confiabilidad de la muestra.

Gran responsabilidad descansa en una pequeña muestra. Frecuentemente son tomadas decisiones que involucran aceptación o rechazo de un producto. Miles de pesos, reputación profesional, integridad de la corporación, pueden estar en juego. La confiabilidad es factor esencial en cualquier sistema de muestreo.

Dependiendo de la forma o habilidad de la persona que hace la muestra para análisis, el reporte no puede ser más confiable que la muestra sobre la que está basado.

Los factores que afectan la confiabilidad de la muestra son:

- 1) Frecuencia de la toma de muestra
- 2) Técnica usada en tomar la muestra
- 3) Salvaguardar la muestra de contaminación
- 4) Análisis de la muestra.

La velocidad del tomador moviéndose a lo largo de la corriente - debe ser uniforme en todas las partes de la misma.

#### Selección del muestreador.

Con las muchas condiciones involucradas en asegurar una muestra verdadera y representativa, es imperativo que el muestreador escogido sea uno diseñado para llevar a cabo el trabajo. Condiciones como contenido de humedad del material, tamaño de partículas, área disponible y procesos -- subsecuentes de muestreo deben ser considerados.

#### Muestreadores automáticos.

Son muestreadores completamente automáticos de línea recta. Mueve el tomador de muestra a un ángulo recto completamente a través de la - corriente que cae a una velocidad uniforme para proveer un incremento de muestra exacto. Es posible utilizar este tipo de muestreadores en proce-- sos húmedos o secos, en operaciones continuas o intermitentes.

#### Muestreo para análisis continuo.

El uso y desarrollo del análisis sobre corriente para procesos - húmedos y secos promete grandes ventajas en procesado y control de cali-- dad. En muchos casos el volumen manejado por un analizador sobre corriente, debe ser mucho menor que el volumen total de la corriente. Aún más, - la exactitud del reporte del analizador depende directamente de la pequeña muestra presentada a él mismo. Por lo tanto, el método empleado para - extraer la cantidad propia del material de la corriente y preparar el pe-

queño volumen de alimentación requerida por el analizador es más importante. Los analizadores de corriente frecuentemente representan inversiones de consideración, sin embargo, sus reportes no pueden ser más confiables sino hasta el grado en el que la muestra ha sido representativa del volumen total de material. El análisis requiere frecuentemente de coordinación en el envío y recepción de la muestra. El lapso entre el muestreo y reparto de la muestra al analizador, es frecuentemente crítico. La similitud de la muestra debe ser mantenida para que el reporte pueda trasladarse a una condición específica existente en la corriente principal.

#### Muestreo para **sistemas húmedos**.

Muchos problemas con el muestreo en seco no existen con los sistemas húmedos. Para la mayoría de los casos la pulpa representa material que puede ser presentado al analizador sin procesamiento adicional. Aparatos de muestreo estandar se pueden utilizar. El sistema para manejo de -- muestreo húmedo requiere una cuidadosa ingeniería de bombas para mantener la similitud de las muestras, para evitar junto con el control de la velocidad de la línea que los sólidos sean arrojados.

Estaciones de muestreo múltiple pueden ser empleadas para alimentar un analizador de corriente central. Reportes del analizador, en la mayoría de los casos, son prácticamente inmediatos y ensayos químicos tediosos no son requeridos normalmente. En este sentido el sistema de la planta puede ser analizado y controlado mientras el material del que la muestra fue tomada aún está en proceso. Este procedimiento proporciona espe-

cificaciones de balance y control de calidad.

#### Muestreo para análisis, seco.

La preparación de la muestra para encontrar los requerimientos - de el analizador es el factor que gobierna la mayoría de los sistemas de muestreo en seco. Mayor exactitud analítica es asegurada con material de tamaño fino ( usualmente - 200 mallas ). Esto significa reducción de tamaño, y los métodos de reducción son mejor determinados mediante pruebas de laboratorio ya que no hay dos problemas que representen factores idénticos. Sistemas continuos requieren equipo de pendiente de "cadenas débiles" en la forma de pulverizadores que necesitan ajustes o reparaciones y pueden orillar a un sistema completo de controles caros y elaborados.

Factores a considerar en muestreo y preparación de muestra para sistemas secos, se demuestran en el diagrama. El muestreo es normalmente sobre una base continua, muestreadores standar y cortadores de muestra -- son normalmente adecuados y su uso reduce el costo de un sistema de muestreo.

**Muestreo de etapas multiples.**- Se emplea para asegurar un control grande de muestra que es reducido subsecuentemente en tamaño y magnitud - en etapas sucesivas. Un muestreador primario lleva muestra desde la corriente de alimentación principal y de un volumen suficiente para que -- sea representativa del total del material.

Este material en bruto es medido dentro de un sistema de mues---

1.2. NOCIONES ANALITICAS DE LOS ELEMENTOS O COMPUESTOS A DETERMINAR EN CADA MUESTRA

A. OCURRENCIA

En sus análisis de materiales inorgánicos, el analista puede esperar encontrarse con una amplia variedad de elementos. Algunos los encontrará continuamente, otros no mucho, otros ocasionalmente y otros muy rara vez. La frecuencia relativa con que los encontraremos se muestra en la tabla 1.

Esto se refiere por supuesto al trabajo analítico general más -- que al trabajo en un campo especial.

B. COMPOSICION DE MINERALES

Los minerales son compuestos químicos inorgánicos que ocurren en la naturaleza. Cada compuesto químico inorgánico distinto que ocurre en la naturaleza y tiene una estructura molecular definida, o sistema de -- cristalización y propiedades físicas bien definidas, constituye una espe-

T. 1 Determinaciones Generales en Análisis Químico Aplicado.

1-00797 <b>H</b> 1																	4-003 <b>He</b> 2
6-939 <b>Li</b> 3	9-012 <b>Be</b> 4											10-811 <b>B</b> 5	12-011 <b>C</b> 6	14-007 <b>N</b> 7	15-9994 <b>O</b> 8	19-00 <b>F</b> 9	20-183 <b>Ne</b> 10
22-990 <b>Na</b> 11	24-31 <b>Mg</b> 12											26-98 <b>Al</b> 13	28-09 <b>Si</b> 14	30-974 <b>P</b> 15	32-064 <b>S</b> 16	35-453 <b>Cl</b> 17	39-948 <b>Ar</b> 18
39-101 <b>K</b> 19	40-08 <b>Ca</b> 20	44-96 <b>Sc</b> 21	47-90 <b>Ti</b> 22	50-94 <b>V</b> 23	52-00 <b>Cr</b> 24	54-94 <b>Mn</b> 25	55-85 <b>Fe</b> 26	58-93 <b>Co</b> 27	58-71 <b>Ni</b> 28	63-54 <b>Cu</b> 29	65-37 <b>Zn</b> 30	69-72 <b>Ga</b> 31	72-59 <b>Ge</b> 32	74-92 <b>As</b> 33	78-96 <b>Se</b> 34	79-909 <b>Br</b> 35	83-80 <b>Kr</b> 36
85-47 <b>Rb</b> 37	87-62 <b>Sr</b> 38	88-905 <b>Y</b> 39	91-22 <b>Zr</b> 40	92-91 <b>Nb</b> 41	95-94 <b>Mo</b> 42	(98) <b>Tc</b> 43	101-1 <b>Ru</b> 44	102-85 <b>Rh</b> 45	106-4 <b>Pd</b> 46	107-870 <b>Ag</b> 47	112-40 <b>Cd</b> 48	114-82 <b>In</b> 49	118-69 <b>Sn</b> 50	121-75 <b>Sb</b> 51	127-60 <b>Te</b> 52	128-90 <b>I</b> 53	131-30 <b>Xe</b> 54
132-905 <b>Cs</b> 55	137-94 <b>Ba</b> 56	138-91 <b>La</b> 57	178-49 <b>Hf</b> 72	180-83 <b>Ta</b> 73	183-85 <b>W</b> 74	186-2 <b>Re</b> 75	190-2 <b>Os</b> 76	192-2 <b>Ir</b> 77	195-09 <b>Pt</b> 78	196-97 <b>Au</b> 79	200-59 <b>Hg</b> 80	204-37 <b>Tl</b> 81	207-19 <b>Pb</b> 82	208-98 <b>Bi</b> 83	(210) <b>Po</b> 84	(210) <b>At</b> 85	(222) <b>Rn</b> 86
(223) <b>Fr</b> 87	(226) <b>Ra</b> 88	(227) <b>Ac</b> 89															

-  Los cuadros fuertes enmarcan elementos determinados más frecuentemente.
-  Los cuadros seccionados enmarcan elementos que se determinan solo frecuentemente.
-  Los cuadros delgados son elementos que solo se determinan ocasionalmente.
- Los elementos no enmarcados se determinan muy rara vez.

cie mineral.

Han sido reconocidas mil especies aproximadamente. Sólo unas pocas se pueden considerar como comunes, y de importancia ya sea como minerales de formaciones rocosas, como constituyentes de minas de metales útiles, o de otra forma sólo valiosas.

Los minerales exhiben todos los grados de complejidad en composición y la mayoría de los elementos aparecen como constituyente predominante en uno o más minerales. Para mencionar unos pocos tenemos la ortoclasa,  $KAlSi_3O_8$ ; yeso,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ; cromita  $FeCr_2O_4$ ; magnetita  $Fe_3O_4$ ; malaquita  $(Cu OH)_2 \cdot CO_3$ , y bromirita  $AgBr$ . Tabla 2

#### C. COMPOSICION DE LAS ROCAS.

Las rocas con excepción de unas pocas lavas vidriosas, son agregados de partículas de mineral. Normalmente la roca está compuesta de minerales diferentes (granito), pero algunas veces contienen sólo uno (calcita). Tabla 3.

T. 3 Elementos más comúnmente encontrados en el análisis químico de rocas.

1-00792 <b>H</b> 1																	4-003 <b>He</b> 2
4-912 <b>Li</b> 3	9-012 <b>Be</b> 4											10-81 <b>B</b> 5	12-01 <b>C</b> 6	14-01 <b>N</b> 7	15-9994 <b>O</b> 8	19-00 <b>F</b> 9	20-183 <b>Ne</b> 10
22-990 <b>Na</b> 11	24-31 <b>Mg</b> 12											26-98 <b>Al</b> 13	28-09 <b>Si</b> 14	30-974 <b>P</b> 15	32-064 <b>S</b> 16	35-453 <b>Cl</b> 17	39-948 <b>Ar</b> 18
39-101 <b>K</b> 19	40-08 <b>Ca</b> 20	44-96 <b>Sc</b> 21	47-90 <b>Ti</b> 22	50-94 <b>V</b> 23	52-00 <b>Cr</b> 24	54-94 <b>Mn</b> 25	55-85 <b>Fe</b> 26	58-93 <b>Co</b> 27	58-97 <b>Ni</b> 28	63-54 <b>Cu</b> 29	65-37 <b>Zn</b> 30	69-72 <b>Ga</b> 31	72-59 <b>Ge</b> 32	74-92 <b>As</b> 33	78-96 <b>Se</b> 34	79-909 <b>Br</b> 35	83-80 <b>Kr</b> 36
85-47 <b>Rb</b> 37	87-62 <b>Sr</b> 38	88-905 <b>Y</b> 39	91-02 <b>Zr</b> 40	92-91 <b>Nb</b> 41	95-94 <b>Mo</b> 42	(98) <b>Tc</b> 43	101-1 <b>Ru</b> 44	102-905 <b>Rh</b> 45	106-4 <b>Pd</b> 46	107-870 <b>Ag</b> 47	112-40 <b>Cd</b> 48	114-82 <b>In</b> 49	118-69 <b>Sn</b> 50	121-75 <b>Sb</b> 51	127-60 <b>Te</b> 52	126-90 <b>I</b> 53	131-30 <b>Xe</b> 54
132-905 <b>Cs</b> 55	137-37 <b>Ba</b> 56	138-91 <b>La</b> 57	178-49 <b>Hf</b> 72	180-95 <b>Ta</b> 73	183-85 <b>W</b> 74	186-2 <b>Re</b> 75	190-2 <b>Os</b> 76	192-2 <b>Ir</b> 77	195-09 <b>Pt</b> 78	196-97 <b>Au</b> 79	200-59 <b>Hg</b> 80	204-37 <b>Tl</b> 81	207-19 <b>Pb</b> 82	208-98 <b>Bi</b> 83	(210) <b>Po</b> 84	(210) <b>At</b> 85	(222) <b>Rn</b> 86
(223) <b>Fr</b> 87	(226) <b>Ra</b> 88	(227) <b>Ac</b> 89															

-  Los Cuadros fuertes enmarcan los principales constituyentes.  
 Los Cuadros seccionados, los constituyentes menores comunes.  
 Los Cuadros suaves, los constituyentes menores que pueden ocurrir en cantidades pesables o fácilmente detectables.

Se puede notar que predominan los elementos más ligeros sobre -- los más pesados, y que elementos de peso atómico mayores de 55.84 no son abundantes. La densidad media de la tierra (aprox. 5.5.), es, sin embargo, aproximadamente el doble del de las rocas en su superficie (2.8 -- aprox.), así es aparente que las sustancias más pesadas se hallan concentradas en su interior. Los elementos de la tabla ocurren en estado combinado y no en la condición metálica o gaseosa (en las rocas).

## D. COMPOSICION DE MENAS

Las menas son concentraciones naturales de minerales metalíferos que contienen elementos metálicos en pureza y cantidad suficiente para garantizar su explotación. Como los minerales, presentan amplia variedad en sus constituyentes. Algunas veces los depósitos de menas mismos, contienen los metales pero más frecuente, contienen compuestos tales como sulfuros, carbonatos, sulfatos o silicatos. Los depósitos pueden contener más de un metal, o más de un compuesto del mismo metal. Además pueden existir minerales como cuarzo o caliza, que son de bajo o ningún valor. A estos materiales se les llama ganga.

## E. COMPOSICION DE MATERIALES CERAMICOS

Estos materiales exhiben amplias diferencias en la clase y porcentaje de sus constituyentes, como regla contienen los constituyentes ordinarios de las rocas, aunque no el mismo orden de abundancia. Además pueden contener uno o más constituyentes tales como Plomo, Cu, Cd, Bi, Sn, - Sb, As, Mo, Au, del grupo del  $H_2S$ ; Zirconio, Ti, Cr, U del grupo del Hidróxido de amonio; Cobalto, Ni o Zn del grupo del sulfuro de amonio; y -- constituyentes ácidos como el Boro, P, S o F.

## F. COMPOSICION DE MATERIALES FERROSOS.

Hierros y aceros siempre contienen Fe, C, Mn, P, S, y Si, junto con pequeñas cantidades de  $O_2$  (óxidos o escorias), y  $N_2$  (nitruros). Otros

Tabla 2. COMPOSICION PROMEDIO DE LA ATMOSFERA Y DE LA MATERIA TERRESTRE CONOCIDA

	Atmósfera	Hidrosfera	Atmósfera	Promedio
Oxígeno.....	46.46	85.79	23.024	49.20
Silicio.....	27.61	.....	.....	25.67
Aluminio.....	8.07	.....	.....	7.50
Hierro.....	5.06	.....	.....	4.71
Magnesio.....	2.07	0.14	.....	1.93
Calcio.....	3.64	0.05	.....	3.39
Sodio.....	2.75	1.14	.....	2.63
Potasio.....	2.58	0.04	.....	2.40
Hidrógeno.....	0.14	10.67	.....	0.87
Titanio.....	0.62	.....	.....	0.58
Carbón.....	0.09	0.002	.....	0.08
Cloro.....	0.05	2.07	.....	0.19
Bromo.....	....	0.008	.....	....
Fluor.....	0.03	.....	.....	0.03
Fósforo.....	0.12	.....	.....	0.11
Azufre.....	0.06	0.09	.....	0.06
Manganeso.....	0.09	.....	.....	0.09
Bario.....	0.04	.....	.....	0.04
Estroncio.....	0.02	.....	.....	0.02
Nitrógeno.....	....	.....	75.539	0.03
Demás elementos.....	0.50	.....	1.437 †	0.47
	100.00	100.00	100.00	100.00

elementos probablemente presentes sean hidrógeno (hidruros) y más o menos Cu, Ni, V, Cr, Mo, As, Sn, Sb, Al, y Ti que han sido intencionalmente añadidos o introducidos a través de las materias primas o la chatarra. Fe roaleaciones, hierros aleados, y aceros aleados contienen porcentajes -- más altos de algunos de estos constituyentes que los aceros al carbón simples, además es posible que contengan otros elementos tales como W, Co, Zr, Ta, Se y Bo.

**Las composiciones de las siguientes aleaciones ilustran--- combinaciones de elementos probables.** Cada división abarca numerosas aleaciones en las que el porcentaje de composición de los principales constituyentes varían considerablemente. Solo se enlistan elementos - que se han añadido intencionalmente para propósitos de aleación. Los elementos conectados por guiones ocurren frecuentemente en aleaciones de ese tipo pero no están necesariamente presentes en todas ellas. Los elementos en parentesis son usados rara vez. Los elementos que pueden ocurrir como impurezas no se enlistan.

Aleaciones de resistencia: Ni - Cr - Fe - Mn

Cu - Zn, Si, Al

(C, W, Sn, V, Co)

Aleaciones resistentes al calor: Ni - Cr - Fe -

Si, C, Cu (Al,

W, Mo, Co, V,

Zr, Sn)

Aleaciones inoxidables resistentes a la corrosión:

Cr - Ni - Fe, Si, C, Mn, W, Cu, Mo (Al, Co, Au, Ag, Ti, Zr, Ta, -  
P, V, B)

Aleaciones de Co, para herramientas, resistentes a la corrosión etc.:

Co - Cr - W - NiFe, C, Si, Mo (Mn, V, Ti, Cu, Al, Ag)

Aleaciones duras, herramientas de corte:

W - C - Co, Ni, Cr, Mo, Ti, Si (Al, B, Fe, Zn, Ce)

Aleaciones Pirofóricas:

Fe - Ce, La, Y, Er, Mn, Cr, Ti, Sb, Mg, Al, H.

Los elementos más comunmente encontrados en análisis de materiales ferrosos se muestran en la tabla 4

#### G. Composición de materiales no ferrosos.

Metales no ferrosos y aleaciones incluyen una amplia variedad de materiales en los que los constituyentes predominantes pueden ser Cu, Sn, Pb, Zn, Al, Mg, S, Ag, Au, Pt o Bi, siempre asociados con cantidades variables de otros elementos presentes como elementos aleantes o impurezas introducidos en las materias primas o en la chatarra. La complejidad de este campo del análisis se ilustra en la tabla, cada división abarca numerosas aleaciones que pueden variar considerablemente en el porcentaje de-



pero no necesariamente están presentes en todas ellas. Elementos que pueden ocurrir como impurezas no se incluyen.

TABLA 5

Elementos que pueden encontrarse en el análisis de aleaciones no ferrosas

1-00797 <b>H</b> 1																	4-003 <b>He</b> 2
6-909 <b>Li</b> 3	9-912 <b>Be</b> 4											10-81 <b>B</b> 5	12-011 <b>C</b> 6	14-007 <b>N</b> 7	15-9994 <b>O</b> 8	19-00 <b>F</b> 9	20-183 <b>Ne</b> 10
22-990 <b>Na</b> 11	24-31 <b>Mg</b> 12											26-98 <b>Al</b> 13	28-09 <b>Si</b> 14	30-974 <b>P</b> 15	32-064 <b>S</b> 16	35-453 <b>Cl</b> 17	39-948 <b>Ar</b> 18
39-101 <b>K</b> 19	40-08 <b>Ca</b> 20	44-96 <b>Sc</b> 21	47-90 <b>Ti</b> 22	50-94 <b>V</b> 23	52-00 <b>Cr</b> 24	54-94 <b>Mn</b> 25	55-85 <b>Fe</b> 26	58-9 <b>Co</b> 27	58-71 <b>Ni</b> 28	63-54 <b>Cu</b> 29	65-37 <b>Zn</b> 30	69-72 <b>Ga</b> 31	72-59 <b>Ge</b> 32	74-92 <b>As</b> 33	78-96 <b>Se</b> 34	79-909 <b>Br</b> 35	83-80 <b>Kr</b> 36
85-47 <b>Rb</b> 37	87-62 <b>Sr</b> 38	88-905 <b>Y</b> 39	91-22 <b>Zr</b> 40	92-91 <b>Nb</b> 41	95-94 <b>Mo</b> 42	(98) <b>Tc</b> 43	101 <b>Ru</b> 44	102-905 <b>Rh</b> 45	106-4 <b>Pd</b> 46	107-870 <b>Ag</b> 47	112-40 <b>Cd</b> 48	114-82 <b>In</b> 49	118-69 <b>Sn</b> 50	121-75 <b>Sb</b> 51	127-60 <b>Te</b> 52	126-90 <b>I</b> 53	131-30 <b>Xe</b> 54
132-905 <b>Cs</b> 55	137-34 <b>Ba</b> 56	138-91 <b>La</b> 57	178-49 <b>Hf</b> 72	180-95 <b>Ta</b> 73	183-85 <b>Pt</b> 74	186-2 <b>Re</b> 75	190-2 <b>Os</b> 76	192-2 <b>Ir</b> 77	195-09 <b>Pt</b> 78	196-97 <b>Au</b> 79	200-49 <b>Hg</b> 80	204-37 <b>Tl</b> 81	207-19 <b>Pb</b> 82	208-98 <b>Bi</b> 83	(210) <b>Po</b> 84	(210) <b>At</b> 85	(222) <b>Rn</b> 86
(223) <b>Fr</b> 87	(226) <b>Ra</b> 88	(227) <b>Ac</b> 89															



Los cuadros fuertes enmarcan elementos más comúnmente encontrados en el análisis de aleaciones no ferrosas.



Los cuadros seccionados, los elementos que muy frecuentemente se encuentran en algunos tipos de aleaciones no ferrosas.



Los cuadros ligeros, elementos ocasionalmente encontrados en aleaciones especiales.

Cobres duros: Cu-Cd, Cu-Cd-Sn, Cu-Sn-Si, Cu-Si, Cu-Be

Aleaciones monel: Cu-Ni, Mn, Fe, Al, Sn(Si, Zn, W, Bi, Cd).

Aleaciones cobre níquel zinc: Cu-Ni-Zn-Fe-Sn-Pb, Mn, Al(Bi, Co, - Ag, Cd, Sn, Pb, Cr, W, Sb).

Latones: Cu-Zn-Sn-Pb-Fe, Mn, Al, Ni(Si, P, As, Sb, V, W, Bi, Au).

Bronces: Cu-Sn-Zn-Pb-B, Fe, Ni, Sb(Mn, As, Al, Si, Cr, Bi, C, S, Co, W, Pt).

Aleaciones en base a estaño: Sn-Sb-Cu-Pb, Zn, Bi, Al(Fe, Ni, P, Cd, - Ag, Ca).

Aleaciones en base a plomo: Pb-Sn-Sb-Cu, Ca, Ba, Cd, Bi(As, Zn, - Fe, Na, Ag, Ni, P, Li, Hg, Sr).

Aleaciones base zinc: Zn-Cu-Sn-Sb-Pb, Al, Fe, Cd(Mg, Ag, Bi, Ni, P).

Metales fusibles: Bi-Sn-Pb-Cd(Hg, Sb, Zn).

Aleaciones de oro: Au-Ag-Cu, Zn, Ni, Pd, Pt, Cd(Fe, Al, W, Mn, - Fr, Cr).

Aleaciones de plata: Ag-Cu-Zn-Sn, Ni, Cd(Mn, Sb, Sn, Au, Pt).

Bronces al aluminio: Cu-Al-Fe-Zn-Ni-Mn(Si, Sn, Pb, P, Au, Mg, Fe, Co, Cr).

Aleaciones cobre manganeso: Cu-Mn-Fe-Zn-Sn-Ni, Al, Pb(Si, C).

Aleaciones cobre silicio: Cu-Si-Ni, Mn, Fe, Sn, Al.

Aleaciones resistentes a la corrosión: Cu-Ni-Fe, Mn, Zn, Sn(Al, - Pb, Si, Mo, C, Cr).

Aleaciones de aluminio: Al-Cu-Zn-Mn-Mg-Ni-Fe-Si, Sn(Cr, Pb, Ag, - Sb, Cd, W, P, Bi, Ti, Ca, Co, Au, V, Li).

Aleaciones de magnesio: Mg-Al-Mn-Zn, Cu, Cd.

Aleaciones de platino: Pt-Au-Ag, Cu, Pd, Ni, Fr(Zn, Rh, Ru, Os, - Co, Cd, Ag, Sn, As, V).

## H. COMPOSICION DE COMPUESTOS QUIMICOS

Las menas y minerales son compuestos químicos que exhiben todos los grados de complejidad. Sin embargo, fuera de los análisis de estudio o investigación, los constituyentes mayores son determinados rara vez; las pruebas son enfocadas a los compuestos que están presentes como impurezas indeseables; tales pruebas involucran frecuentemente la determinación de muy pequeñas cantidades, lo cual constituye un campo especial en química analítica, es decir, las pruebas de reactivos químicos. Esto se ha mencionado para llamar la atención acerca de la gran importancia de las pruebas de reactivos analíticos, ya que ésto nos permitirá adquirir un criterio para iniciar o investigar una determinación.

### I. CLASIFICACION DE MATERIALES

En general, la inspección visual es suficiente para la clasificación de materiales inorgánicos en clases definidas, es decir, es posible decidir si el material es metal, roca mineral o compuesto químico. La inspección visual hace capaz, a su vez, al analista, para definir entre diferentes muestras metálicas, clases tales como ferrosas -- (fierro como principal constituyente) o no ferrosas (fierro ausente o como constituyente menor).

Como estimaciones secundarias, es usualmente posible asignar el tipo, como ejemplo, latón, bronce, o aleaciones de aluminio. Una vez que un metal ha sido asignado a una clase definida, la presencia de ciertos -

constituyentes es tomada como parámetro, y muy a menudo el mayor constituyente es reportado por diferencia. Así es cierto que el **hierro o aceros simples** contendrán carbón, manganeso, fósforo, azufre, silicio y pequeñas cantidades (cada una usualmente abajo de 0.1 por ciento) de elementos tales como cobre, níquel, cromo, vanadio, molibdeno, arsénico y estaño. **Similares clasificaciones cualitativas pueden hacerse al examinar -- otros materiales (latones, bronce, etc.).**

La identificación de los minerales comunes, es una rama especializada del análisis químico en la que se trata con especies definidas. Para un gran número de minerales, los mineralogistas no necesitan dar muchas más especificaciones para la identificación, que simplemente una ordinaria, haciéndolo, como decidir si un vegetal es una col o una zanahoria. En otras palabras, él no necesita hacer una prueba **química** para estar seguro de la identificación de minerales como pirita (sulfuro de fierro,  $\text{FeS}_2$ ), galena (sulfuro de plomo,  $\text{PbS}$ ), cinabrio (sulfuro de mercurio,  $\text{HgS}$ ), o esfalerita (sulfuro de zinc,  $\text{ZnS}$ ). **Cuando surgen casos de duda, basta normalmente con determinar algunas características, tales -- como; gravedad específica, dureza, forma cristalina, solubilidad -- en ácidos y la característica de rayadura que da el mineral cuando se raya con un vidrio de porcelana. La composición de cada mineral fue, por supuesto, determinada originalmente por métodos cuantitativos y cuantitativos de análisis químico.**

**La siguiente** es una pequeña necesidad para pruebas cualitativas de rocas;

que el analista sepa usualmente que elementos exceptuar, Si existe una ra zón para suponer alguna cosa fuera de lo normal, tal como la presencia de cantidades significativas de bario, es elegido un método cuantitativo que revelará el elemento supuesto, o también son hechas pruebas en el punto - donde el elemento debería ser atrapado en el análisis usual como por ejem plo; estroncio en el oxalato precipitado, obtenido en la determinación de - calcio, o litio en los cloruros obtenidos en <sup>1a</sup> determinación de sodio.

El problema de la clasificación de materiales cerámicos presenta diferentes grados de dificultad. En el caso de vidrios, un gran número son del tipo caliza, en los cuales el analista sabe de antemano -- que está tratando con  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ , cantidades menores de óxido de magnesio y alúmina, y pequeñas cantidades de óxido de fierro, - trióxido de azufre,  $\text{As}_2\text{O}_3$  y cloro. Cuando se encuentra con vidrios de otros tipos, éstos son identificados por características fisi - cas (densidad, transparencia, etc.) o por el examen de los precipi - tados obtenidos durante el curso del análisis.

Los compuestos químicos presentan la más grande diversidad de - composición, y un material desconocido (por ejemplo, BN) puede poner en - juego todos los recursos del analista.

### 1.3. PLANEAMIENTO DEL ANALISIS DE ACUERDO CON LAS CARACTERISTICAS FISICOQUIMICAS DE LOS ELEMENTOS A DETERMINAR

Para adquirir un panorama general de este capítulo, se elaboraron las tablas que a continuación describiremos, con el fin de poder visualizar en forma concreta la importancia que tiene el aspecto fisicoquímico para la planeación de un método analítico.

Pensamos que esta es la manera más didáctica de abordar este tema, debido a que por ser muy extenso se tiene que limitar al menor espacio; además de suponer de antemano que el alumno debió haber adquirido -- las bases fisicoquímicas adecuadas para entenderlo.

Para la estructuración de las tablas se eligieron materiales genéricos, que contienen componentes que abarcan gran parte de las determinaciones comunes; estos materiales fueron: calizas, dolomitas, magnesitas, cupro-niquel y salmuera.

En la primera parte de la tabla se enumeran los componentes que-

se van a analizar con sus concentraciones aproximadas; a continuación se establecen las propiedades fisicoquímicas más importantes desde el punto de vista analítico. En la segunda parte, se califican los métodos de análisis más viables basados en las propiedades particulares de cada elemento.

De esta manera, integrando propiedades fisicoquímicas con métodos analíticos, podemos evaluar las posibilidades para planear un método adecuado.

CLAVE DE LAS TABLAS

METODOS.



Es un método utilizado muy frecuentemente.



Es un método utilizado con cierta frecuencia.



Es un método utilizado sólo ocasionalmente.

Los métodos no enmarcados se utilizan muy rara vez o no se utilizan.

ASPECTO ECONOMICO.

+ + + Precio Alto.

+ + Precio Medio.

+ Precio Bajo.

TABLA No. 1

## CALIZAS, DOLOMITAS, MAGNESITAS.

## PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

COMPONENTES	%	No. Atómico	Electro - negatividad	Radio - atómico	Constitución electrónica	Estado de oxidación	Potencial E°	p K <sub>s</sub>	K <sub>s</sub>
CaO	10-50	20	2.5	1.74	1s <sup>1</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4 <sup>2</sup>	0/2	+2.87	8.14	7.2x10 <sup>-9</sup>
MgO	1-40	12	2.3	1.30	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	0/2	+2.37	4.50	3.0x10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	40-50	6	1.0	0.77	1s <sup>1</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>				
SiO <sub>2</sub>	1-3	14	1.7	1.11	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	0/4			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1-3	13	2.0	1.18	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	0/3	+1.66	31.7	2.0x10 <sup>-32</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1-2	26	1.8	1.26	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup>	0/3	-0.77	37.5	3.2x10 <sup>-38</sup>
Na <sub>2</sub> O	0.1-0.5	11	2.6	1.54	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	0/1	+2.71		
K <sub>2</sub> O	0.1-0.5	19	2.7	1.96	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup>	0/1	+2.93		
MnO	0.01-0.5	25	1.5	1.26	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	0/2	+1.18		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.0-0.1	15	1.4	1.06	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	0/5			
SO <sub>3</sub>	0.0-0.1	16	1.0	1.02	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	0/6			

ANALISIS

GRAVIMETRIA	VOLUMETRIA (visual)			INSTRUMENTAL									Propiedades físicas de la materia					
	Red-Ox	Acido-Base	Complejos	Absorción de energía		Emisión de energía			Métodos electrometricos				R.X. dif	Espec. de masa	Met. T Termom			
				Colorim.	A.A.	E. de flama	E. de emisi.	R. X fl	Coduct. tomet.	Polar. rog.	Poten ciom.	Elec--tro de						
      	 	 	        	    	     											   		
+	+	+	+	++	++	ASPECTO ++	ECONOMICO + +	+++	+++					+++		++		

TABLA No. 2

SALMUERA

## PROPIEDADES FISICOQUIMICAS

COMPONENTES	ppm.	No. Atómico	Electro - negatividad	Radio atómico	Constitución electrónica.	Estado de oxidación	Potencial E°	pKs	Ks
SODIO	10600	11	2.6	1.54	1s <sup>1</sup> 2s <sup>1</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>1</sup>	0/1	+ 2.71		
POTASIO	380	19	2.7	1.96	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>1</sup>	0/1	+ 2.93		
CALCIO	400	20	2.5	1.74	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	0/2	+ 2.87	8.14	7.2x10 <sup>-9</sup>
MAGNESIO	1300	12	2.3	1.30	1s <sup>2</sup> 2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> 3s <sup>2</sup>	0/2	+ 2.37	4.50	3.0x10 <sup>-5</sup>



TABLA No. 3

## CUPRO-NIQUEL (METAL MONEL)

COMPONENTES	%	No. Atómico	PROPIEDADES FISICOQUIMICAS					
			Electro negativas	Radio atómico	Constitución electrónica.	Estado de Oxidación	Potencial E°	Ctes estb. EDTA.
COBRE	50	29	1.9	1.38	$1s^1 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^9$	0/2	-0.337	$10^{18.8}$
NIQUEL	50	28	1.8	1.15	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$	0/2	-0.23	$10^{18.6}$

ANALISIS

GRAVIMETRIA	VOLUMETRIA (visual)			INSTRUMENTAL												
	Red-Ox	Acido-Base	Complejos	Absorción de energía		Emisión de energía			Métodos electrométricos				Propiedades físicas de la materia			
				Colorim.	A.A.	E. de flama	E. de emisi.	R. X fl.	Coduct. tomet.	Polar rog.	Poten ciom.	Elec- trode.	R.X. dif	Espec. de masa	Met. T Termom	
								 								
+	+		+					+++	ASPECTO ECONOMICO						++	+++

#### 1.4. PLANEAMIENTO DEL ANALISIS DE ACUERDO CON LAS CONCENTRACIONES PROBABLES DE LOS ELEMENTOS EN LA MUESTRA Y DE LAS SENSIBILIDADES DE LOS MISMOS

**Para el planeamiento** de un método analítico, un punto muy importante que se debe considerar, es la concentración probable de los elementos a analizar en la muestra; ya que sabiendo esto se puede elegir el método con la sensibilidad adecuada para determinar cada elemento.

En este capítulo se podrá demostrar la estrecha relación entre las concentraciones aproximadas presentes en la muestra y las sensibilidades de los métodos cuantitativos.

Por otro lado, el aspecto de concentraciones fue tratado ampliamente en el capítulo 1.2 de esta tesis y profundizar en ello sería repetir de hecho lo visto en ese capítulo; por lo tanto lo que si se trata -- aquí es el aspecto de la sensibilidad de los métodos, y para intentar dar una visión amplia a la vez que entendible y sencilla se elaboró una gráfica en la que se cree concretar lo más importante del aspecto de sensibili

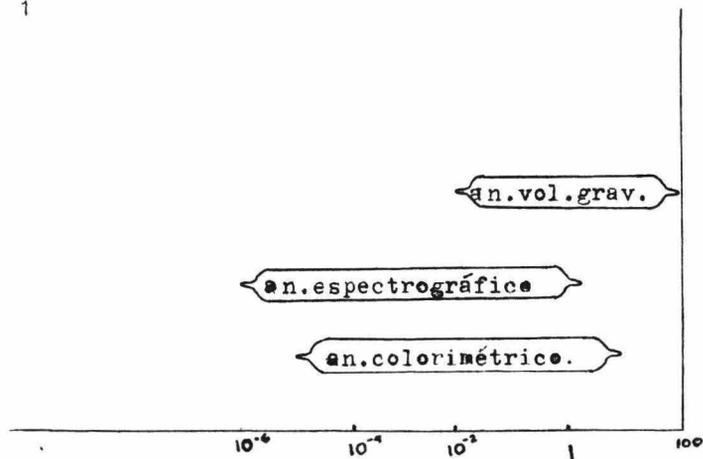
dades que sería ambiguo de otra forma.

Se resaltar $\acute{a}$  el aspecto econ $\acute{o}$ mico ya que podemos generalmente inferir que a mayor requerimiento de sensibilidad el costo del an $\acute{a}$ lisis ser $\acute{a}$  indudablemente mayor.

El contenido de un constituyente mayor o menor en una muestra es ordinariamente expresado en % de peso tal como se hace en la gr $\acute{a}$ fica. La misma unidad es usada para un constituyente de trazas aunque sea mas conveniente usar partes por mill $\acute{o}$ n (ppm) especialmente para contenidos por debajo de 0.001 %.

La gr $\acute{a}$ fica demuestra la clasificaci $\acute{o}$ n de los constituyentes sobre la base de concentraci $\acute{o}$ n en la muestra, los rangos  $\acute{u}$ tiles de varias t $\acute{e}$ cnicas cuantitativas, y la sensibilidad de algunos m $\acute{e}$ todos para la determinaci $\acute{o}$ n de trazas de algunos elementos.

GRAFICA : 1



MICRO  
CONSTITUYENTES

MACRO  
CONSTITUYENTES

MENOR

MAYOR

### 1.5. PLANEAMIENTO DEL ANALISIS DE ACUERDO CON EL EQUIPO DISPONIBLE

A través de los años, el planeamiento de los métodos analíticos ha ido evolucionando de acuerdo al avance científico y a los recursos tecnológicos disponibles.

Por ejemplo en el aspecto científico, hace 60 años el análisis volumétrico en general era catalogado como algo comercial y bajo, y no muy seguro. Ahora que tenemos un entendimiento de las constantes de disociación, de los potenciales de oxidación, de los productos de solubilidad, etc., puede mantenerse a priori que es potencialmente más exacto que la gravimetría.

La vasta masa de información de hechos contenidos en los primeros libros de análisis químico (Fresenius y Crookes), no era muy exacta pero los analistas de este período sabían ciertamente como obtener el mejor provecho con lo que ellos tenían, manejando el avance de la ciencia -- tan exitosamente como les era posible.

El progreso por lo tanto se sucedió en pequeños avances y en frentes muy angostos, y así continuó hasta que el valor de los conceptos de fisicoquímica llegó a ser reconocido por los analistas, cuando nuevos métodos de enseñanza llevaron a nuevas técnicas, y al mejoramiento de los procesos antiguos.

**En forma similar, el planeamiento** del análisis ha ido evolucionando de acuerdo a la disponibilidad y desarrollo de el equipo y los recursos tecnológicos. Para ilustrar este tema tomaremos un relato hecho por Crookes (Select Methods) que consideramos interesante.

"Los minerales de cobre explotados en Mansfield eran muy variables y los directores de las minas, no satisfechos con sus análisis, que eran aun más variables, ofrecieron un premio en efectivo por un método nuevo. Un comité decidió que:

i) Los procesos lentos y que requirieran que el operador tuviera demasiado entrenamiento científico deberían excluirse.

ii) Los procesos en que el operador juzgara a partir de la apariencia del mineral la cantidad de muestra que debería tomar serían excluidos.

iii) La evaporación de grandes volúmenes de ácido, el desprendimiento de cantidades de  $\text{SO}_2$ , o  $\text{H}_2\text{S}$ , y las reacciones potencialmente violentas deberían ser excluidas.

- iv) Reactivos caros, deberían ser excluidos.
- v) Ensayo por vía seca, debería ser excluido.
- vi) La precipitación de hierro, alumina, etc., sería excluido, ya que el precipitado siempre arrastra cobre.

Estas condiciones tienen un punto de vista extrañamente moderno; casi podría ser una instrucción para un moderno jefe analista en una industria un poco pasada de moda.

Se seleccionaron 16 procesos, 2 fueron escogidos para estudio posterior. Ambos eran de naturaleza electrolítica. En el primero el cobre era precipitado directamente de una solución ácida mediante una lámina de zinc ajustada a un pedazo de alambre de platino. Después de quitar de la lámina de zinc el metal, éste era lavado, disuelto en agua y ácido nítrico, la solución se hacía amoniacal y se titulaba con solución de cianuro de potasio hasta la desaparición del color azul. En la segunda se demostró por primera vez que el cobre podía depositarse de una solución de ácido nítrico en una forma coherente mediante la corriente galvánica. El mercurio, la plata y bismuto, acompañaban al cobre pero no estaban presentes en cantidades interferentes. El cobre se depositaba en un cátodo de alambre de platino, se lavaba, secaba y pesaba, como actualmente. Pero ya que la corriente usada era pequeña, el ensayo requería 10 horas para completarse, así que los árbitros escogieron el otro método ya que era rápido necesitando solo 4 horas.

Uno pensaría que el método mucho mas simple del yoduro (descrito por Haen en 1854) hubiera sido mucho mas rápido; quizá el reactivo era de masiado caro. Ciertamente fué mucho mas usado en minas de cobre durante - muchos años, y podría ser completado en poco menos de una hora. Por 1955- la espectrometría de fluorescencia de Rayos X, podía hacer el trabajo en- cerca de 5 minutos; hoy puede proveer un registro continuo del contenido- de Cobre de un mineral o concentrado húmedo o seco sobre una banda trans- portadora o en una corriente de pulpa, casi instantaneamente.

EJEMPLO DE COMO PLANEAR UN ANALISIS DE ACUERDO **CON EL EQUIPO**  
DISPONIBLE

Para ilustrar este tema utilizaremos un problema en el que se -- tiene que analizar una amplia gama de materiales y se dispone de muy di-- verso tipo de equipo:

EJEMPLO.- Se desea planear una serie de determinaciones en un La boratorio con suficiente equipo para escoger el método mejor de análisis. Tomese por ejemplo la determinación de fierro y/o cobre en los materiales de la derecha y seleccíonese razonadamente el método que se debe emplear- para dar un servicio lo más exacto, barato y rápido posible si cuenta con las posibilidades de la izquierda:

Absorción atómica

Análisis de aguas

Espectrofotometría de emisión	Alumbre de cromo
Colorimetría	Bronces y latones
Fotometría de llama	Minerales piritosos
Gravimetría	Aceros inoxidables
Volumetría	Chatarra de cobre
Análisis por fluorescencia de rayos X	Metales radiocativos
Análisis por difracción de rayos X	Ejemplares de museo
Electrogravimetría	Cuarzo
Titulación potenciométrica	
Cromatografía de cualquier forma	

Puede escoger uno o varios métodos si lo cree conveniente, pero explique el motivo de sus elecciones y diga ud. personalmente cual usaría.

SOLUCION.- Para elección de los métodos más adecuados de las diferentes muestras se consideran tres puntos básicos:

I. Estado de la muestra.- Es la primera apreciación que se debe tomar en cuenta, ya que la posibilidad de elegir uno de los métodos enlistados está en función de si la muestra es sólida o líquida. El análisis por Difracción de Rayos X, fluorescencia de rayos X, Espectrofotometría de Emisión, son métodos que solo se utilizan para muestras en estado sólido; en cambio los demás métodos requiere que la muestra esté en solución.

II. Características de la muestra.- El criterio aplicado en este punto nos sirve para relacionar la distribución de los componentes en-

la muestra con el método analítico; es decir determinar si la muestra es particulada u homogénea, y partiendo de aquí elegir el método. Como en el caso del alumbre de cromo, minerales piritosos y ejemplares de museo son muestras particuladas, mientras que en las demás podemos suponer que el fierro y el cobre están homogéneamente distribuidos.

III. Concentraciones aproximadas de fierro y cobre.- Esta consideración es importante porque nos dá un punto de referencia para decidir que sensibilidad es la requerida para la determinación del elemento.

En base a estos tres puntos se procede a continuación a relacionar el uso de los diferentes métodos con los diversos materiales a analizar.

- 1.- Análisis de aguas - - - Absorción atómica
- 2.- Alumbre de cromo - - - Fluorescencia de Rayos X, colorimetría., absorción Atómica.
- 3.- Bronces y latones - - - Colorimetría (para Fe)  
Volumetría ( para Cu ),  
o Electrodeposición.
- 4.- Minerales piritosos - - - Volumetría (Fe)  
Colorimetría (Cu)  
Espectrografía
- 5.- Aceros inoxidables - - - Espectrofotometría de emisión (Cu)  
Colorimetría
- 6.- Chatarra de cobre - - - Volumetría  
Electrogravimetría  
Titulaciones potenciométricas

- 7.- Ejemplares de Museo - - - Difracción de Rayos X (Única no -  
destruictiva)
- 8.- Cuarzo - - - - - Fluorescencia de Rayos X.  
Espectrografía de emisión

### 1.6. DISOLUCION DE LAS MUESTRAS, REACTIVOS Y EQUIPO PARA ELLO

La preparación de una solución de un compuesto puro para una determinación mediante un proceso volumétrico o gravimétrico es comparativamente un caso simple. El asunto es muy diferente en el análisis de las -- sustancias que usualmente se encuentran. Con esto el éxito del análisis -- recae normalmente en el cuidado con que la solución ha sido preparada para la determinación. Esto no se puede llevar a cabo apegándose ciegamente a un conjunto de direcciones, cada caso debe considerarse según sus méritos. El método para preparar una solución para la determinación de fósforo en un acero simple al carbono es muy diferente de aquel usado en el caso de aceros de herramienta de alta velocidad, mientras que el usado en -- preparar una solución para la determinación electrolítica de cobre en barras de latón no tiene ningún parecido con el usado para cobre en menas -- de molibdeno.

Un asunto importante en la perturbación de la preparación de la solución para análisis, es la tendencia de algunos compuestos a volatilizar durante calcinaciones preliminares, fusiones, o evaporaciones, como por-

ejemplo la pérdida de arsénico en combustiones en las cuales está acompañado por materia orgánica, la pérdida de fluor en fusiones con carbonato, de materiales conteniendo sulfuros, la pérdida de antimonio en evaporación de soluciones que contienen ácido clorhídrico, o la pérdida de boro o arsénico trivalente en ataques con ácido fluorhídrico.

#### PREPARACION DE LA SOLUCION PARA ANALISIS

Si el análisis cuantitativo va a efectuarse por procedimientos químicos usuales, la primera consideración es obtener la muestra pesada en solución. Fuera de ciertas sustancias, muy pocos materiales se disuelven en agua; consecuentemente son requeridos tratamientos mas rigurosos. Muchas sustancias se disuelven en ácidos usados por separado como en la solución de mineral de hierro en ácido clorhídrico, o en combinación como en la solución de oro en una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico.

Muy a menudo, sucede que materia insoluble permanece después del tratamiento con ácidos. Esto pasa en materiales no atacados, la solución es filtrada, y el residuo lavado se calcina, fundiendo con un fundente -- adecuado, y disolviendo el precipitado frío en agua ó ácido. Como una regla, la solución así obtenida es añadida a la solución original, aunque algunas veces el análisis de la solución del precipitado se verifica separadamente.

Algunas veces la descomposición del material por los ácidos es -

completa, sin embargo se tienen residuos, como cuando el bronce es disuelto en ácido nítrico (1:1), o cuando un acero al tungsteno es disuelto en ácido nítrico y ácido clorhídrico.

Tales reacciones son útiles en ambas pruebas, cualitativas y cuantitativas. Con el bronce, la formación del residuo (ácido metaestánico -- blanco) sirve como un indicador de la presencia de estaño y se emplea para la separación cuantitativa del estaño de los demás constituyentes del bronce. Con el acero al tungsteno el residuo (ácido tungstico amarillo) -- sirve para la detección de tungsteno y también para la separación del tungsteno de los demás constituyentes del acero.

Algunos materiales son tan insolubles que un ataque húmedo es inútil. Estos deben ser separados por fusión con fundentes tales como el carbonato de sodio, peróxido de sodio, bórax o piro sulfato de potasio. Un fundente que cumplirá el objetivo deseado debe ser elegido y la fusión debe ser hecha en un recipiente que no sea seriamente atacado o cause contaminación indeseable.

## **DISOLVENTES O FUNDENTES PARA VARIOS MATERIALES**

En la tabla 1, los solventes o fundentes para fines generales siguen inmediatamente después del nombre de la sustancia. La concentración no es designada para ácidos a menos que una concentración particular sea decididamente preferible. Siguiendo los solventes generales con reactivos

y concentraciones específicas de ácidos que pueden ser usados para fines-específicos. Mas detallada información es mostrada en la siguiente tabla.

## CLAVE DE LA TABLA 1

- 1 = HCl
- 2 = HNO<sub>3</sub>
- 3 = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 4 = HClO<sub>4</sub>
- 5 = HF
- 6 = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (fusión)
- 7 = Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (fusión)
- 8 = Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> x KNO<sub>3</sub> (fusión)
- 9 = Na OH o KOH (fusión)
- 10 = K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (fusión)
- 11 = NaOH o KOH (fusión)
- 12 = Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (fusión)
  
- a = ácido concentrado
- b = 1+1 ácido
- c = 1+2 ácido
- d = 1+3 ácido
- e = 1+4 ácido
- g = 1+9 ácido
- h = 2+1 ácido

(+) Conectando dos números, significa que es preferible-- añadir el segundo reactivo en pequeñas porciones a el primero --- mientras la reacción se lleva a cabo. Si sucede que el segundo -- reactivo es un fundente, significa que el residuo que quedó des-- pués del primer tratamiento es calcinado y fundido con el funden-- te designado.

(X) Conectando dos o más números significa que las sustancias -- así unidas son usadas en . . . forma de . . . mezcla añadidas todas **a la vez.**

(-) Siguiendo un número o grupo de números significa que un residuo puede permanecer después del tratamiento. Si el analista tiene miedo-- que el residuo pueda contener algunos de los constituyentes a determinar, debe ser descompuesto, por filtración, calcinación, fusión, con un fundente apropiado. En algunos casos el residuo puede contener ninguno de los ele-- mentos. **buscados.**

Por ejemplo, [ (1h+3b )-1+6+3g] después de  $\text{CaMoO}_4$  designa el procedimiento usual para disolver éste material, e indica que **el tratamiento** con HCl (2+1) seguido por el tratamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1) es **probable que** . . . **deje** un residuo. Este residuo debe ser filtrado, calcinado y fundido-- con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . **La fusión** es tomada en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+9).

HCl (2+1) significan dos volúmenes de HCl diluído con un volumen de  $\text{H}_2\text{O}$ . Si la dilución no es especificada, la concentración del reactivo **está indicada.**

TABLA 1

DISOLVENTES O FUNDENTES PARA VARIOS MATERIALES  
MENAS Y REFRACTARIOS

<b>Alcalis en menas, minerales y refractarios</b>	Fusión con CaCO <sub>3</sub> X NH <sub>4</sub> Cl	Caliza	1,6
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	(6 X 12), 6.	Manganeso menas (MnO <sub>2</sub> )	1, (2 + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ); for Mn(2x + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )-
<b>Bauxita</b>	(2 X 3 X 5)-, (6 X 12), 6,7, 10.	Monazita	3a, (NaF X 10) + 1g
<b>Menas de cromo</b>	7, (3 X 4), (6 X 12); <b>para Cr 7; para SiO<sub>2</sub>,</b> Fe, Al, CaO, y MgO (3e X 4)- .	<b>Roca fosfórica</b>	(1 X 2)-, 1-, 2
<b>Feldespatos</b>	(5X3), (1X5X4), 6.	<b>Refractarios (alto aluminio)</b>	(6 X 12), 6, 7, 10, (5 X 2 X 3)-
<b>Fluorespatos</b>	3, 4, 8, 6, 9 .	<b>Sílice</b>	5, (1 X 5), (2 X 5), 6.
<b>Menas de hierro</b>	1, (1 X 2); para Fe, Si, P, Al, Ca y Mg, 1 o (1 + 2) o (1 + 2) + 6; para Mn (1 X 5 X 3b); para S. 2a; para Cr 7	<b>Carburo de silicio</b>	8 .
		<b>Escorias</b>	1-,4-,(1X2)-, 7, (6X12)

## MINERALES

<b>Berilio</b>	6, (6 X 12)	<b>Mercurio</b>	<b>calcinación CaO</b>
<b>Boro</b>	1-, 6, Fusión con 2 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> X 1 HPO <sub>3</sub>	<b>Molibdeno</b>	(1-,3-,(1X2), 7, 9, 8
<b>Cadmio</b>	1-, (1 + 2)-, 2-	<b>Níquel</b>	(2 + 1) - 1 + 6 or 10
<b>Cromo</b>	7-, 8-	<b>Tierras raras</b>	Fusión con KHF <sub>2</sub> , 1-, 3a, 10, 6, 7
<b>Cobalto</b>	(1 + 2)-, (2 + 3)-, 7		

## CONT. MINERALES

<b>Columbio</b>	2 x 5-, 9, 7, 10, SCl <sub>2</sub> , o SCl, fu- sión con KHF <sub>2</sub>	<b>Selenio y Teluro</b>	7, 8
<b>Cobre</b>	1-, (1 + 2)-, 5-, 6, 10	<b>Plata</b>	(2-) + 6
<b>Fluor</b>	3-, 4-, 6, (6 x SiO <sub>2</sub> ), 9, 8	<b>Azufre</b>	7, 8, 2a + Br <sub>2</sub>
<b>Germanio</b>	(6 x S)-, 11, 1 x 3 x 4 x 5	<b>Tantalio</b>	ver Cb
<b>Silicato de plomo</b>	6	<b>Talio</b>	3a, (1 + 2 + 3)
<b>Sulfuro de plomo</b>	1 + 2	<b>Torio</b>	(1-) + 10, 3a, (NaF x 10) + 1g
<b>Magnesio</b>	1-, 6, o (1-) + 6	<b>Estafio</b>	7, 9, (2-) + 7 or 9 (cassiterite, fusión con 6 + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + S)
<b>Manganeso</b>	1-, (1 x 3), (1 x 3 x 5), 6, 10	<b>Vanadio</b>	(1 + 2)-, (1 + 2) -1+5,6,7, 10
<b>Titanio</b>	5, (5 x 2 x 3), 9, (9 x 6), (9 x 7), 10-, fusión con KHF <sub>2</sub>	<b>Zinc</b>	igual que el Cd
<b>Tungsteno</b>	(1+2)-, 6, 7, 10	<b>Zirconio</b>	12, 7, 10, fusión con KHF <sub>2</sub> , (8-) + 10 + 3g
<b>Uranio</b>	2-, (2+1)-,		
<b>blenda, etc.</b>	(1 x 5), 10		

## METALES

<b>Metales alcalinos (Li, K, Rb, Cs, Na)</b>	H <sub>2</sub> O	<b>Magnesio</b>	2,1,3
<b>Tierras alcalinas metales (Ca, Sr, Ba)</b>	1, 2, H <sub>2</sub> O	<b>Manganeso</b>	2, (2 + 5), 1, 3
<b>Aluminio</b>	1,3,11, 2*	<b>Mercurio</b>	2b, 3a
<b>Antimonio</b>	(1x2), (1xBr <sub>2</sub> ), 2	<b>Molibdeno</b>	2, (1 x 2), 3a, 7
		<b>Niquel</b>	2,1,3
		<b>Osmio</b>	fusión oxidante alcalina
		<b>Paladio</b>	(1 x 2), 2*, 10

## CONT.METALES

Arsenico	(1X2), 3a, 2	Platino	(1 X 2), Soluciones de ha luro conteniendo agentes oxidantes.
Berilio	1, 3, 11	Renio	2, 3'
Bismuto	2, 3a, 1'	Rodio	Fusión alcalina oxidante: NaCl + Cl <sub>2</sub>
Boro	2, 3, 9	Rutenio	Fusión alcalina oxidante
Cadmio	2, 1, 3	Selenio	(1 X 2), 2, 3a
Cerio y otras tierras raras	1, 2, 3, H <sub>2</sub> O'	Silicio	(2 X 5), 9, 6, 11'
Cromo	1, 3, 5	Plata	2, 3
Cobalto	2, 1, 3	Tantalio	(2 X 5), 9, 5', 3a'
Columbio	(2 X 5), 9, 5'	Telurio	2, (1 X 2), 3a
Cobre	2, 3a	Talio	2, 3, 1
Galio	(1 x 2), 1, 11, 2, 3	Torio	1a, (1 X 2), 3', 5'
Germanio	3a, 2, 9	Estaño	1a, (1 X 2), 3a, 2b -
Oro	(1 X 2), KCN, (3a+2)' Haluro soluciones que contengan agen tes oxidantes	Titanio	5, 1, 2, 3
Hafnio	Lo mismo que el Zr	Tungsteno	(2 X 5), 9', 7', 10'
Indio	2, 1, 3	Uranio	1, 3, 2, H <sub>2</sub> O'
Iridio	Fusión alcalina oxidante	Vanadio	2a, 3a, 5, 7, 9
Hierro	1, 2, 3, 4, 5	Zinc	2, 1, 3, 11
Plomo	2	Zirconio	5, (1 X 2), 3a, 1'

## METALES FERROSOS

Aceros simples y hierros cola dos	1, 2, 3, 4, 5; para Mn, P, As "c o 2d; para S 2a	Aceros de alta veloci dad	(1, 3, 4, o 5) + 2; para Mn , o (3g + 2g) o 2b;
---	--	---------------------------------	---

## CONT. METALES FERROSOS

Cont. aceros de alta velocidad	para P (2d + 1; para S 2a o (2a+ 1 o 5); para Si (1a X 2a) + 3b, o (1a X 2a) +4a	Fe-V	2d-, (2d X 3), (2d+5) o 7; para P (2d+5); - para S 2a; para Si (2bX 3b) o 7; para As, 7
Acero inoxidable	(1 o 3) + (2 o 5) para P (2b+5); para S (2a + 1)	Fe-Mo CaMoO <sub>4</sub>	2d, 2d + 5, 6 X 7 (1h + 3b)- +6 +3g
Fierro espejo, metal de Fe-Mn y Mn	2-, 2 +5, 3-, o 1+2; para S 2a; para Si 2d + 3a; para P (2a + 1)-; para As(2d + 3b); para Cr y V (3g-) + 6 + 3g, o 7	Fe-W Fe-Co Fe-Ti	7,(2X5); para Si, S, Sn, Sb, As, 7 2 3d-, (3b X1a X 2a), 7, 8, o 10; para Ti (3bx1ax2a)- +10+ 3b; para Mn (2b+5) o (3d +2a +1a); para P y S 8; para Al, 9 (3b +5a +2a), 7; para Si, P, S,y Sn, 7
Ferrofósforo	7,3a, 4a, (2 X 5); para S y Si, 7	Fe-Zr	2 X 5, 7; para S (2a+5), o 7; para Si, 7
Fe-Si y Si refinado	7, 8, 9, (2X5); para Si, 7, 8o9; para S, P, As (2a +5)	Fe-Ta Fe-B	2, 7; para B, 7 2, 7; para B, 7
Fe-Cr o Cr-metal	7, 1a-, 3e-, 5-, o (3e X 5); para Si 7o 3e; para P y S 7,2d-		

## METALES NO FERROSOS

Aluminio y aleaciones base Al	1, 3, 2-, (2X3); para Si, Fe, Cd, Cr, V, y Mo (3dX1x2)- para Mn (3h+2); para	Pb y aleaciones base Pb	(1X2), 2-, 3a-; para Sn, Sb, y As 3a-; para Pb (2X ácido
-------------------------------	--	-------------------------	--

## CONT. METALES NO FERROSOS

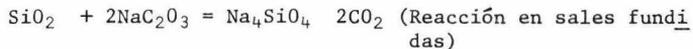
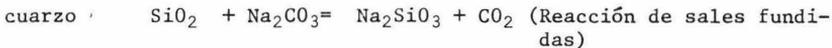
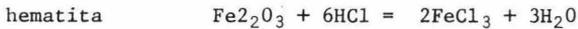
Cobre, latones, y bronce	Cu, Ni, Zn y Pd (11-)+ 2b; para Ca y Mg (11-) + 1b; para Ti(11-) +10 + 3g; para U (11-) +3b (1 X 2), 2-; para Sn, Sb, Pb, Cu, Zn, Fe, Al, y Ni 2b-; para As y S 2a-; para P (1a X 2a)	Magnesio y aleaciones base Mg Ni-Cr(al.)  Sn y alea- ciones ba- se Sn  Zinc y alea- ciones base zinc	tartárico); para Fe, Cu y Bi (1X2) 3-; para Mn, Si, Fe, y Ni (3e + 2)  (1 X 2), 3, (3X2), (4 X 2) 2-, 3-; para Sn o Sb (3a + 1) o 2b-; para Bi, Cu, Fe, y Pb (1 X 2) 1, 2, 3-; para As y P 2b
-----------------------------	---	---	---

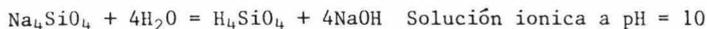
\* Denota ataque lento

Normalmente en todos los procedimientos de análisis aplicados a materiales específicos se tiene la información conducente a una buena disolución del mismo para su análisis químico, así como las cantidades de solventes necesarias. (en muchos casos excesivas) La tabla anterior tiene por objeto suministrar alguna información sobre materiales poco comunes, pero también es posible mediante un razonamiento adecuado prever la forma en que se puede disolver las muestras escogiendo de varias opciones - aquella que se adapte mejor a la secuela del procedimiento analítico a seguir.

Es preciso tener en cuenta de que a partir de materiales insolubles se trata de formar soluciones iónicas, esto es se tendrá del material cationes y/o aniones o ambas cosas simultáneamente y es preciso suministrarle los iones necesarios para que puedan existir en solución en una forma relativamente estable o sea con el estado de oxidación con el que existan normalmente en soluciones acuosas.

En algunos casos se reduce a efectuar reacciones ácido-base como en la solución de muchos óxidos o carbonatos como los casos siguientes:





Para otros materiales hay que suministrar no solamente el anión- o cation necesario sino el oxidante o reductor que lleve al ión problema- a su estado de oxidación mas estable en solución. Es más común tener que- efectuar una oxidación, ya que éste es un requisito para la disolución de metales, ya sea nativos o como aleaciones, así como para disolver sulfu- ros y otros compuestos mientras que la acción reductora de algunos solven- tes sólo se lleva a cabo en materiales que están en un estado de oxida- ción superior al que es normal en solución. Un caso típico es el mangane- so en su mineral; pirolusita  $\text{MnO}_2$  el cual no es soluble en ácido nítrico- porque este ácido únicamente puede actuar como ácido y oxidante y para la disolución del mineral se necesita su reducción a  $\text{Mn}^{++}$

#### 1.6.1. SOLUCION EN AGUA

Algunos componentes polares (por ejemplo NaCl, KI) son muy solu- bles en agua y presentan pocos problemas al preparar una muestra líquida- para análisis. Por otro lado, muchos de esos componentes experimentan -- reacciones hidrolíticas y es preferible acidificar la solución para mini- mizar este efecto.

**Los** componentes no polares tienen una gran solubilidad en solventes- orgánicos y este método de solución es igualmente simple; el solvente or- gánico no interfiere con el subsiguiente método de análisis. Solventes-

no acuosos han sido usados en muchos procedimientos involucrando las técnicas de polarografía espectrofotometría y titulaciones.

#### 1.6.2. SOLUCION EN ACIDO

El ácido clorhídrico usado solo o en combinación con el ácido nítrico, es el medio mas común de disolver muestras de minerales y metales. No debe ser usado para la disolución de muestras que contienen metales -- que formen cloruros insolubles (por ejemplo Pb, y Ag) o componentes de -- cloruros volátiles (As, Sb, Sn). El ácido nítrico acelera la disolución oxidando los metales a sus más altos estados de valencia y es usado sólo como un solvente en casos donde una atmósfera oxidante es requerido para prevenir pérdidas por volatilización (por ejemplo en determinaciones de arsénico y fósforo).

Una alternativa de ácido oxidante es el ácido perclórico, que -- cuando está caliente y concentrado es aún capaz de oxidar sales de cromo a cromatos y silicatos a sílice. A menos que otro mineral ácido este presente, el ácido perclórico caliente reacciona explosivamente con materia orgánica, y por esta razón debe tenerse alguna precaución cuando se esté usando este ácido. Por otro lado, frío y diluido el ácido perclórico tiene virtualmente poder no oxidante y un exceso de este ácido es un problema menor en oxidación-reducción que un exceso de ácido nítrico.

Para reacciones de oxidación-reducción, un exceso de ácidos clor

hídrico y/o nítrico es indeseable, y estos ácidos son usualmente cambiados para tratar la muestra con ácido sulfúrico. En muchos casos es más simple disolver la muestra directamente en ácido sulfúrico.

Los ácidos que forman complejos estables con ciertos elementos tienen aplicaciones especiales. Por ejemplo, la adición de ácido fosfórico a la mezcla de ácidos usado para disolver muestras de acero es ventajoso, puesto que tiende a formar un complejo menos colorido con iones de hierro (III) y un complejo soluble con tungsteno si está presente. La eliminación del color de hierro (III) facilita la detección del punto final en subsiguientes procedimientos titrimétricos. El mismo efecto puede ser alcanzado con ácido fluorhídrico. Este ácido es más ampliamente aplicado en la descomposición de silicatos, la disolución de minerales de sílice, siendo efectuada por la eliminación de sílice como tetrafluoruro de silicio volátil.

La disolución de muestras en ácido, está basada en una transformación química, compuestos químicos insolubles en agua son convertidos en sales solubles en agua tales como percloratos, nitratos, cloruros y sulfatos. Las transformaciones químicas no están restringidas al ataque ácido.

Cuando el tratamiento con ácido no alcanza la disolución completa de una muestra, se recurre usualmente a hacer un procedimiento de fusión preliminar.

### 1.6.3. SOLUCIONES ALCALINAS

El sodio y el potasio metálicos son reactivos potentes para la descomposición reductora de los compuestos orgánicos.

Las descomposiciones con metales alcalinos, han probado ser útiles para la determinación cuantitativa de los halógenos en general y para el F en particular. Los compuestos de F son frecuentemente muy refractarios hacia los reactivos oxidantes comunes; la reducción con un metal alcalino, suministra un medio simple para la obtención de soluciones acuosas de fluor.

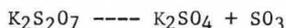
Una descomposición simple de substancias que contienen cloro, --bromo, o fluor, se hace usando un reactivo compuesto de sodio y bifenil o naftaleno. El reactivo se prepara calentando una mezcla de sodio, tolueno anhídrido y el ether dimetil del etilenglicol; al añadir al bifenil un compuesto verde se produce.

La solución resultante de sodio bifeniloes estable. Se ha encontrado que el reactivo deshalogena una amplia variedad de compuestos orgánicos. Una solución de la muestra en tolueno u otro solvente se agita junto con el reactivo por 30 segs. Se añade agua y el haluro es extraído, realizandose el análisis en la solución acuosa resultante. Este proceso es el más simple ( y fácil) y rápido para descomponer muestras orgánicas para análisis de halógenos.

## 1.6.4. FUSIONES ACIDAS

Los fundentes ácidos son los piro-sulfatos y los fluoruros ácidos, así como el óxido bórico. Son usados para la descomposición de óxidos y silicatos donde metales alcalinos van a ser determinados.

Pirosulfato de potasio. Es un fundente ácido potente, que es útil particularmente para el ataque de los óxidos metálicos más intratables. Las fusiones con este reactivo se efectúan a 400°C, a esta temperatura la lenta evolución del trióxido de S (sustancia fuertemente ácida) se lleva a cabo.



Los correspondientes sulfatos metálicos se producen. La anterior ecuación indica que el fundente se convierte a sulfato de potasio después de prolongado calentamiento. Como consecuencia, el reactivo no puede atacar efectivamente la muestra mientras procede la fusión; puede, sin embargo, ser regenerado enfriando y añadiendo unas pocas gotas de ácido sulfúrico concentrado. El recalentamiento se debe hacer con cuidado, para evitar pérdidas al evaporarse el agua. Fusiones con piro-sulfato se pueden hacer en crisoles comunes de porcelana o recipientes de **silice vidrioso**.

## 1.6.5. FUSIONES ALCALINAS

Para la determinación de constituyentes ácidos, el uso de funden--

tes alcalinos; evita las pérdidas por volatilización. Aún el ácido fosfórico se pierde en cantidades considerables durante wet ashing si se usa una temperatura a la cual se desprendan humos de trióxido de azufre. También el uso de dry ashing en presencia de sólidos alcalinos, evita pérdida por volatilización que es factible que ocurra durante wet ashing.

Carbonato de sodio. Sirve para la conversión de silicatos insolubles ácidos, fosfatos y tungstatos a sales alcalinas, las cuales son fácilmente atacadas por ácidos.

Carbonato de sodio y nitrato de potasio. Provee un fundente oxidante alcalino para menas sulfurosas y minerales de arsenico y antimonio. La porcelana se puede considerar como material del crisol si sólo azufre y metales pesados se van a determinar.

**Peróxido** de sodio. Suministra el fundente oxidante alcalino más efectivo para la descomposición de aleaciones de hierro-níquel insolubles en ácido; de aleaciones de hierro con molibdeno, tungsteno y silicio; -- aleaciones de platino; rodio e iridio precipitados y las sales anhídros-cromicas muy insolubles,  $Cr_2(SO_4)_3$ . La protección de los ojos es esencial. Para el tratamiento de cromita, ferrocromo, ferrosilicio óxidos de estaño, y la destrucción de la materia orgánica, la acción violenta del peróxido de sodio es disminuída mezclándolo con carbonato de sodio. Ya que ningún material resiste satisfactoriamente el ataque de éste fundente, **se usan crisoles de hierro baratos**, si la contaminación de hierro es perjudicial, crisoles de níquel o porcelana pueden **sacrificarse**.

## 1.7. PREPARACION DE UNA SOLUCION **PREVIAMENTE A UNA** DETERMINACION

### 1.7.1. POR EL ESTABLECIMIENTO DE DOS FASES SEPARABLES

Un gran número de determinaciones analíticas, están basadas en - el hecho de que los productos de una reacción pueden diferir en su natura leza de fase, y así sea posible separarlos mediante medios físicos.

En todos los análisis basados en separación de fases, el primer- factor a ser considerado es la distribución del componente de interés en- tre las fases presentes.

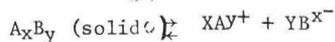
Para cada temperatura y presión, una situación de equilibrio se- desarrolla, y la concentración del componente en cada fase puede calcular se frecuentemente por sustitución de datos disponibles en la apropiada - ecuación de equilibrio.

a) SEPARACIONES SOLIDO-LIQUIDO. Aunque las separaciones basadas en la distribución de una especie entre una fase sólida y una líquida son partes integrales de muchos métodos analíticos, sólo la precipitación será considerada como un medio de determinación. El intercambio iónico y la cromatografía involucran la misma clase de distribución de fase pero estas técnicas son usadas casi exclusivamente como procedimientos de separación.

Los principios fundamentales del análisis gravimétrico, basados en la precipitación, son en extremo simples; seleccionar una reacción química que nos dé un producto escasamente soluble, aislar y pesar el producto. Sin embargo para lograr la exactitud inherente del método, un entendimiento adecuado de los factores que influyen la solubilidad y pureza de precipitados es requerido el comportamiento químico similar de muchos elementos, y el tiempo requerido para el análisis gravimétrico pueden ser limitaciones considerables.

**Sin embargo, contando con los adelantos técnicos actuales como son las balanzas analíticas modernas, que pesan hasta una fracción de mg. y con el debido cuidado en el paso de separación, es posible alcanzar normalmente exactitudes de una fracción de por ciento.**

EFFECTOS DE SOLUBILIDAD. La distribución de un compuesto  $A_xB_y$  - una fase sólida y una fase líquida polar podría representarse según la reacción de equilibrio:



La constante de equilibrio para tales reacciones se conoce como el producto de solubilidad (S) y:

$$S_{A_x B_y} = [A^{y+}]^x [B^{x-}]^y \cdot F_A^x \cdot F_B^y$$

El valor numérico de  $S_{A_x B_y}$  puede relacionarse a la fuerza de unión entre A y B, y para cada compuesto y temperatura dada el valor del producto de solubilidad permanece constante.

En análisis gravimétrico, la consigna es sacar un ion (ej  $A^{y+}$ ) - casi completamente de la solución haciendo que esté presente principalmente en la fase sólida. El término  $[A^{y+}]$  representa la cantidad de la especie de interés que permanece en solución y es así una medida de la solubilidad del precipitado.

Para estudios cuantitativos,  $[A^{y+}]$  debe ser tan pequeño como sea posible y para alcanzar esto, haciendo referencia a la ecuación de producto de solubilidad que muestra que  $[B^{x-}]$   $F_A$  y  $F_B$  deben ser tan grandes como sea posible.

Una adición de exceso de ion común,  $B^{x-}$ , aumenta  $[B^{x-}]$  y reduce la solubilidad, pero existe un límite a la cantidad de exceso que se puede añadir.

La adición de cualquier electrolito a la solución reduce la magnitud de los coeficientes de actividad y  $[A^{Y+}]$  tiene que aumentar para balancear la ecuación. Con iones comunes, se alcanza un punto donde la influencia del exceso sobre los coeficientes de actividad es mayor que el beneficio ganado por el valor grande de  $[B^{X-}]$

La solubilidad de un precipitado está influenciada por el pH de la solución, por la presencia de agentes complejantes y por la fuerza iónica de la solución. Las condiciones para la precipitación debe por tanto ser controlada para dar valores óptimos para  $[B^{X-}]$  y valores mínimos para  $[A^{Y+}]$ . Estas condiciones pueden calcularse de las ecuaciones de equilibrio adecuadas.

**PUREZA DE PRECIPITADOS.** Para ejemplificarlo, diremos que si los cálculos de solubilidad se basan en un deseo de alcanzar un 0.01% de exactitud sólo se puede obtener si el material aislado es virtualmente 100% puro, si puede ser completamente retenido por el medio filtrante y si puede ser lavado de todas las adherencias de electrolito de la solución original. El llenar estos requerimientos depende grandemente del tamaño de partículas del precipitado.

La formación de una fase sólida de una solución involucra dos procesos. Uno de ellos llamado nucleación y otro crecimiento de partícula.

La velocidad a la que los núcleos se forman en la solución dependen

de del grado de **sobresaturación**. Una solución cuando contiene una concentración de soluto que excede a la encontrada en una solución saturada.

**Sobresaturación** =  $Q - S$ . Donde  $Q$  es la concentración de el soluto en solución en cualquier instante y  $S$  es la concentración de equilibrio en una solución saturada de el mismo soluto. La relación que nos daría la velocidad de formación de núcleos sería la siguiente:

$$\text{No. de núcleos } N = K \cdot \frac{(Q - S)}{S}; K = \text{cte}$$

El segundo proceso que ocurre, el crecimiento de partícula, se ha encontrado que la velocidad de crecimiento es proporcional al grado de -- supersaturación y al área de superficie del sólido expuesto. De la ante--- rior ecuación podemos ver que se forma un gran número de núcleos si  $S$  es - extremadamente pequeña o si  $Q$  es extremadamente grande.

Si las condiciones favorecen la formación de gran cantidad de núcleos, poco material estará disponible para el crecimiento de partícula, - y el tamaño final sería en extremo pequeño.  $S$  puede ser aumentada por un cambio en pH, o un aumento en temperatura.  $Q$  puede mantenerse pequeña si se agrega solución diluída del precipitante con la agitación adecuada.

Podemos encontrar varios tipos de impurificación en los precipitados; el primero de ellos se presenta debido al fenómeno de adsorción y el grado de material adsorbido estará en función del área de superficie dependiendo ésta a su vez del tamaño de partícula haciéndose muy significativo-

la cantidad de material adsorbido cuando las partículas son de dimensiones coloides que pueden aumentar el área de superficie por un factor de  $10^6$ . - El fenómeno se presenta en la siguiente forma: las partículas crecen por adición de iones positivos y negativos sobre todas las superficies disponibles; esto continúa hasta que la concentración de uno de los iones se aproxima a cero; en este punto el segundo ión procede a tomar su posición normal de lattice para dar una superficie que esté estrictamente cargada debido a la ausencia del segundo componente. La monocapa sobre la superficie se conoce como capa adsorbida primaria y la carga eléctrica tiende a ser neutralizada por una zona difusa de iones cargados opuestamente al resto de la solución. En esta forma todos los precipitados son contaminados por material adsorbido a un grado relacionado con el área de superficie.

Otro tipo de impurificación se debe a la velocidad de formación del precipitado. Durante el crecimiento del cristal todos los iones cargados en solución tienden a hacer contacto con las superficies en desarrollo. Con condiciones lentas de crecimiento, los iones extraños tienen tiempo adifundirse fuera de la superficie y el crecimiento sucede en forma ideal. Sin embargo, en un crecimiento rápido muchos iones extraños son atrapados dentro del creciente cristal, estos iones se dice son impurezas ocluidas y su presencia no solo reduce la pureza sino induce fallas en la superficie del cristal y el crecimiento se hace irregular en varias direcciones. Si el ion forma enlaces fuertes formando parte integral de la lattice del cristal, el proceso se conoce como solución sólida, siendo ejemplo de éstas las mezclas  $PbSO_4 - PbCrO_4$ ,  $PbSO_4 - BaSO_4$ ,  $MgNH_4PO_4$ ,  $MgKPO_4$ .

Una última forma de contaminación se conoce como post-precipitación. La impureza se deposita sobre la superficie del precipitado original subsecuente a la depositación cuantitativa de este último, aumentando la cantidad formada con el tiempo. Ejemplos son la postprecipitación de zinc sobre sulfuro de sodio y magnesio sobre oxalato de calcio.

Como se vió en la anterior discusión, todos los precipitados iniciales son impuros y la purificación es necesaria en todos los casos. Con precipitados de apreciable tamaño la purificación se logra mediante la digestión del precipitado en contacto con su licor madre a una temperatura elevada durante un período de tiempo ( 1 hr).

Los precipitados coloides se purifican básicamente con procesos de reprecipitación.

Cuando ninguno de los dos métodos mencionados arriba mejora el precipitado la purificación se restringe al lavado.

Se ha podido comprobar que varios lavados con pequeños volúmenes de líquidos son más efectivos para remover contaminantes solubles, que si el mismo volumen es usado en una lavada.

LAVADO Y CALENTADO DE PRECIPITADOS. La naturaleza del licor requerido para lavar varía de precipitado a precipitado, pero los requerimientos son uniformes. El licor no debe disolver al precipitado, sólo debe desplazar las impurezas sobre la superficie del precipitado y reempla-

zarlas con especies que son quitadas completamente en los procesos subsecuentes de calentamiento. Por ejemplo, el licor de lavado recomendado en los pp de sulfato de bario es agua; para cloruro de plata, ácido nítrico diluído se usa etc.

Después de lavado el precipitado, debe secarse y convertirse a una forma adecuada para pesarlo. El producto para el pesado debe tener una composición química definida y de preferencia que sean nohigroscópicos. La cantidad de calor requerido para cumplir este propósito está determinada por las curvas termogravimétricas. En algunos casos, calentamiento a 105°C para quitar agua es adecuado; otras la temperatura debe ser 500°C para destruir el papel filtro u otra materia orgánica; otras situaciones requieren transformaciones químicas que necesitan temperaturas por encima de 1000°C.

#### b). SEPARACIONES LIQUIDO-LIQUIDO

Las ecuaciones de equilibrio en separaciones de fase varían con las fases involucradas. Para la separación de líquidos por destilación la relación de interés es la Ley de Raoult, que establece que la presión parcial de la especie A ( $p_A^\circ$ ) está controlada por la fracción molar de A en la fase líquida, donde:

$$p_A^\circ = \frac{n_A P_A}{n_A + n_B + n_C}$$

$p_A$  es la presión de vapor de A puro a la temperatura fijada;

$n_A$  es el número de moles de A en la fase líquida;

$n_A + n_B + n_C$  es el número total de moles de líquido.

Los componentes A y B pueden separarse uno de otro por **fraccionamiento**. Este es un proceso en el cual la mezcla de líquidos es hervida en un recipiente, y los vapores resultantes son pasados a través de una larga columna de vidrio (normalmente empacada con camas de vidrio), antes de ser condensadas y colectadas en un vaso por separado.

Un termómetro insertado en el vapor que abandona la columna, registra el punto de ebullición de los componentes puros, y este punto de ebullición puede usarse para identificar los compuestos mientras son destilados sucesivamente. Condensando los vapores fuera del aparato el volumen de cada componente se puede determinar. Muchos sistemas líquidos forman mezclas asotrópicas que destilan sin cambiar, y la separación por **fraccionamiento** falla entonces como una técnica analítica.

Un principio ligeramente diferente está relacionado en el método de destilación para determinar el contenido de agua de aceites y sólidos. Este método de determinación de humedad requiere el uso de grandes muestras y muchas horas de reflujo para colectar toda el agua.

De acuerdo a la mayoría de los **analistas**, se prefieren métodos alternativos de mayor exactitud y menor tiempo, como podría ser las determinaciones por pérdidas de calor.

La destilación y fraccionación de mezclas de líquidos se ha usado ampliamente en la industria del petróleo, pero técnicas modernas como la cromatografía de gases son mucho más rápidas, y están reemplazando a los antiguos procedimientos que consumían más tiempo.

c). SEPARACIONES GAS-LIQUIDO

La absorción selectiva de gases en soluciones químicas es la base de la mayoría de los métodos comunes de análisis de gas. Un volumen conocido de mezcla de gas (por ejemplo 100 ml.) se lleva sucesivamente en contacto, con soluciones que absorban los componentes individuales.

Por ejemplo el bióxido de carbono es absorbido con soluciones de hidróxido de potasio, el oxígeno es quitado por pirogallool alcalino, hidrocarburos insaturados son quitados por agua de bromo, monóxido de carbono es quitado por cloruro cuproso, etc. Las mezclas de los gases combustibles se calientan con un volumen conocido de oxígeno sobre un catalizador y las cantidades de bióxido de carbono, vapor de agua, y oxígeno en los gases resultantes son usados para calcular la composición de mezclas de hidrocarburos simples.

La obtención de exactitud en análisis de gases no es fácil, porque pocos de los absorbentes son realmente selectivos. La solubilidad de varios gases en agua tiene que ser considerada además de la influencia de temperatura y presión sobre las mediciones de volumen.

El equipo usado para análisis de gas varía grandemente en diseño, la mayoría de este equipo mide los cambios de volúmen, además otros tipos de aparatos miden el cambio en presión manteniendo constante el volúmen y la temperatura.

Una descripción detallada de aparatos usados en análisis modernos de gases son dados en una publicación norteamericana (P.W. Mullen, Modern-Gas Analysis, Interscience Publishers, N. Y. 1955).

La popularidad de la absorción líquida en análisis de gases ha de crecido en años recientes con la introducción de cromatografía de fase va por, pero aún continúa jugando una parte importante en muchos campos del análisis de gas. La exactitud obtenible varía con el tipo de equipo usado, y la técnica se restringe generalmente a la determinación de los componentes mayores y menores de las mezclas de gas.

#### d). SEPARACIONES GAS-SOLIDO

Las determinaciones analíticas basadas en separaciones gas-sólido pueden ser mejor descritas como métodos de pérdida o ganancia de peso.

En el método de ganancia de pesos, una mezcla de gases o vapores se pasa sobre una cantidad pesada de absorbente que reacciona específicamente con un componente de la mezcla. La ganancia en peso del absorbente puede relacionarse a la concentración del componente en el volumen de gas que se ha estudiado. Un ejemplo conocido de esta técnica es la determina--

ción de carbón e hidrógeno en compuestos orgánicos. Otro ejemplo es el contenido de mercurio en sus minerales, se ha determinado calentando la muestra de mineral con carbón y absorbiendo los vapores del metal sobre una la minilla de oro. Exactitud del orden mas o menos 1% pueden alcanzarse por éstos métodos.

En la técnica de pérdida de peso, cantidades conocidas de muestra son calentadas a una temperatura suficiente alta para causar descomposición y volatilización de un componente gaseoso. Para determinaciones de humedad las muestras se calientan a 100-110°C, para determinaciones de carbonatos en calizas, temperaturas de 1000°C son necesarias. Las muestras son calentadas hasta que el peso del residuo permanece constante. Tales métodos son en extremo simples pero la validéz del resultado obtenido es cuestionable ya que el método es completamente no específico. Por ejemplo la pérdida en peso en una muestra de caliza puede deberse a la separación del CO<sub>2</sub>, agua y materia orgánica.

**Lo específico** de los métodos de pérdida de peso aumenta si las determinaciones se hacen usando equipos conocidos como balanzas térmicas.

Graficando el peso de la muestra contra temperatura nos aparecen curvas características. De la magnitud de las pérdidas de peso con los componentes puros puede calcularse la composición de los compuestos intermedios estables. En mezclas de compuestos, las pérdidas de peso sobre diferentes intervalos de temperatura pueden usarse para estimar -

la cantidad de los componentes individuales presentes.

A menos que la velocidad de calentamiento sea lenta, un completo equilibrio térmico no puede obtenerse en la muestra y las mediciones de pérdida de peso pueden estar en un error significativo. Por otro lado la técnica provee un medio de examinación directa de muestras sólidas. Además, las condiciones requeridas para convertir un precipitado a la forma estable requerida para el pesaje son exactamente definidas por esta técnica.

En resumen, se puede establecer que las técnicas simples de pérdida de peso son de valor considerable para asuntos de rutina que no requieren de gran exactitud.

#### 1.7.2. POR AJUSTE ELECTRONICO

Después que una sustancia buscada ha sido puesta en solución y quitadas las interferencias, normalmente no estará en el estado de oxidación requerido para la titulación, y de hecho puede existir en varios estados de oxidación. Por tanto es casi siempre necesario convertir la sustancia buscada cuantitativamente a un estado particular de oxidación antes de la titulación. A este proceso se llama preoxidación o prerreducción y usualmente se efectúa con un exceso de preoxidante o prerreductor. Antes de titular es esencial quitar o inactivar todo el exceso de preoxidante o prerreductor; si esto no es hecho, el exceso puede reaccionar con la so-

lución estandar titulante, y falsearse el resultado de la sustancia buscada.

Considerando, como ejemplo, la determinación de manganeso en un mineral: Cuando la muestra se disuelve, la mayoría del Mn entra en solución como Mn (II). El Mn (II) puede ser preoxidado cuantitativamente a Mn (VII) con un exceso de bismutato de sodio ( $\text{NaBiO}_3$ ) como un preoxidante. Así el Mn (VII) puede ser titulado y determinado con estandar de  $\text{FeSO}_4$ . Antes de la titulación, sin embargo el exceso de  $\text{NaBiO}_3$  debe ser quitado, o causará error por oxidación de  $\text{FeSO}_4$ . El  $\text{NaBiO}_3$  puede ser quitado fácilmente por filtración, ya que es insoluble.

En unos cuantos casos especiales, el exceso de preoxidante o pre-reductor no reacciona a una velocidad apreciable con el titulante estandar, y el exceso no requiere ser quitado de la solución antes de titular. El  $\text{HClO}_4$  es esa clase de oxidante, en solución concentrada caliente es un poderoso oxidante, pero a temperatura ambiente en solución diluida no tiene ningún poder oxidante. En otros casos, cuando el preoxidante o el pre-reductor es de un poder considerablemente diferente al de la sustancia buscada, puede ser posible titular selectivamente el exceso en presencia de la sustancia buscada.

**Preoxidantes y prerreductores** son normalmente fuertes, primeramente seleccionados por la facilidad con la que el exceso puede quitarse o inactivarse antes de la titulación. Una selección propia del **prerreductor** permite algunas veces reducción selectiva de las sustancias buscadas sola

mente, en presencia de otras sustancias reducibles, evitando de esta forma separaciones problemáticas, siendo a su vez de importancia la velocidad de reacción en la preoxidación. Esto se discutirá adelante.

a). PREOXIDANTES

Peroxido de Sodio ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ).— Se usa en fusiones, como fundente -- oxidante. El cromo en menas es oxidado a cromato. Para descomponer el exceso de  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , la fusión es disuelta en agua y la solución hervida durante unos minutos.

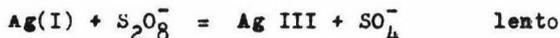
Peroxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).— Comercialmente disponible como su peroxol (30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Es un buen oxidante en solución alcalina, en la -- que el cromo es oxidado a cromato. El exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede destruirse hir viendo.

En solución ácida, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es un agente reductor, que reduce Cr (VI) a Cr (III) y Mn (VII) a Mn (II), y así de aquí, cuando es usado como un oxidante en solución básica, todo el exceso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  debe ser destruido cuidadosamente hirviendo esta solución. En caso de no hacerse esto, la re ducción de la sustancia buscada por el remanente del  $\text{H}_2\text{O}_2$  puede ocurrir - en la acidificación.

Persulfato de potasio o peroxidisulfato ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).— Es un potente oxidante en solución ácida, Cr (III) se oxida a Cr (VI), Ce (III) a Ce (IV) y Mn (II) parcialmente oxidado a Mn (VII). El exceso de persulfato -

se descompone fácilmente hirviendo unos cuantos minutos.

El mecanismo de las oxidaciones de persulfato han sido bien estudiadas, Cr (III), V (IV),  $N_2H_5^+$ , Ce (III), y Mn (II), no son oxidados por el persulfato sólo, a una velocidad apreciable. En presencia de una sal de plata, sin embargo, todos ellos son oxidados aproximadamente a la misma velocidad por el persulfato. **Para tomar en cuenta que, siendo la velocidad independiente de la concentración de reductor, el paso lento se define ser la oxidación de Ag(I) a Ag(III) por el persulfato, - entonces el Ag(III), fuerte oxidante reacciona rápido con el reductor.**



Bismutato de sodio ( $NaBiO_3$ ).- Es lo suficientemente fuerte para oxidar Mn (II) a Mn (VII) en solución ácida. La sustancia oxidante parece ser  $Bi_2O_5$ , o  $Bi_2O_4$ . El exceso de bismutato es insoluble y fácilmente removable por filtración. El Ozono ( $O_3$ ) no puede almacenarse y requiere equipo especial para generarlo, pero es un útil y poderoso preoxidante. Después de la preoxidación, el exceso de ozono y oxígeno pueden quitarse fácilmente hirviendo la solución, o pasando un gas inerte a través de ella. El  $AgNO_3$  es frecuentemente requerido como catalizador para acelerar la -- reacción. El Mn es cualitativamente oxidado a Mn (VII), Ce a Ce (IV), V a V (V), y Cr a Cr (VI) en solución ácida. El Sb y As son cuantitativamente oxidados a los estados pentavalentes ya sea en solución ácida o alcalina. El  $Co(OH)_2$  y  $Ni(OH)_2$  son oxidados a  $Co(OH)_3$  y  $Ni(OH)_3$ .

Acido perclórico ( $HClO_4$ ).- Disponible comercialmente en concen-

traciones de 60% y 72% siendo la última una mezcla azeotrópica.

El HClO<sub>4</sub> caliente 72% es un poderoso oxidante, capaz de oxidar - Cr a Cr (VI) y V a V (V).

Por otro lado, el poder oxidante baja rapidamente al disminuir - la temperatura. Así a 25°C, aún el HClO<sub>4</sub> 72% no oxida al yodo, aún a pun- to de ebullición; el HClO<sub>4</sub> 50% no oxida al Fe (II) sino muy lentamente.

El HClO<sub>4</sub> es muy útil como preoxidante. Para llevar a cabo una -- preoxidación, la solución es evaporada hasta que humos de HClO<sub>4</sub> empiezan- a aparecer, indicando que la potencia oxidante de la composición de HClO<sub>4</sub> 70% ha sido conseguida. Después que la solución es hervida durante unos - minutos, la oxidación es completa. La mezcla es enfriada y diluída, **aquí** el poder oxidante del HClO<sub>4</sub> llega a ser despreciable. El constituyente -- oxidado puede entonces determinarse por titulación con una solución reduc- tora estandar, con la cual el HClO<sub>4</sub> no reaccione.

El Cr en una mena puede preoxidarse en ésta forma a Cr (VI). En- dilución el Cr (VI) puede ser determinado con estandar de FeSO<sub>4</sub>. En la -- práctica el HClO<sub>4</sub> concentrado se transforma parcialmente a Cl en el paso- de preoxidación, la solución diluída debe ser hervida para quitar este -- cloro antes de la titulación.

El uso de HClO<sub>4</sub> es seguro con sus propias precauciones. Sin em-- bargo, debe ser clasificado como un agente peligroso por que la violación

de cualquiera de estas reglas puede conducir a un desastre. Aún si no es posible obtener la composición explosiva (HClO<sub>4</sub> 85%) simplemente por evaporación de soluciones diluidas, severas explosiones con HClO<sub>4</sub> se han -- efectuado a su contacto con materia orgánica, mientras que ciertas oxidaciones pueden hacerse muy eficientemente con HClO<sub>4</sub>, tales procedimientos -- no deben ser usados rutinariamente sin las propias precauciones en ambos usos y disposición.

Por ejemplo, las soluciones de HClO<sub>4</sub> no deben ser nunca evaporadas bajo sistemas cubiertos donde el HClO<sub>4</sub> podría acumularse, mezclarse -- con polvo orgánico y explotar. Por estas razones no se usa en experimen-- tos elementales del estudiante.

b). **PREREDUCTORES.**

Los metales reducibles y amalgamas son **prereductores propios por** que su insolubilidad evita la acumulación excesiva de cualquier agente reducible. Hay tres maneras principales en las que los metales pueden ser -- usados como prereductores.

1.- El método mas común de reducción es: pasar la solución a través de una columna que contenga el metal en forma granulada. El reductor Jones es una columna de zinc amalgamada y granulada. Por ser el zinc un reductor de gran poder, su reacción no es muy selectiva, además, el reduc-- tor de zinc está sujeto a varias limitaciones.

Para obtener una acción de reducción menos poderosa, pueden ser usados metales menos activos que el zinc, como el Cd, Pb, Bi, y Ag. El reductor de Walden es una columna llena de Ag metálica. El metal simple de Ag es un reductor débil; aunque es regularmente efectiva con soluciones de HCl, no es naturalmente tan fuerte como el zinc.

**2.- Un metal activo como prerreductor** se introduce, algunas veces, en forma de vara **o espiral de alambre** dentro de la solución. Este método es más simple que el uso de la columna de amalgama líquida, pero es menos eficiente, ya que el contacto de las fases entre el líquido y el sólido no es íntima. Un espiral de zinc puede ser usado para **prereducir el hierro**.

Algunas veces es muy conveniente agitar la solución con un metal finamente pulverizado, y filtrar el metal antes de la prerreducción. Así, el Fe puede ser reducido a Fe (II), en la presencia de Ti (IV) con polvo de Cu.

**3.- El metal activo** puede ser introducido en forma de amalgama líquida. Se puede obtener un buen contacto entre la solución y la amalgama agitándose; si son agitados en un embudo separador, las fases pueden ser separadas fácilmente después de la reducción. El poder reductor de la amalgama depende en gran parte de la actividad del metal. El Zn, Cd, Pb, Bi se usan comúnmente. El poder reductor de una amalgama especificada puede ser controlado variando acidez y temperatura. Un comprensivo estudio sobre las propiedades de las amalgamas líquidas como prerreductores ha si-

do hecho por Someya.

El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) es **solo** un agente regularmente fuerte. Mientras reduce Fe (III) a Fe (II), no reduce Ti (IV), y reduce V solamente a V (IV). El Sb y As son reducidos a su estado trivalente. El SO<sub>2</sub> puede ser introducido como una corriente de gas del tanque de SO<sub>2</sub>, o por la adición de Na<sub>2</sub>SO<sub>2</sub> a NaHSO<sub>2</sub> a la solución **acidificada. El exceso se** puede sacar fácilmente hirviendo la solución o calentando y pasando una corriente de CO<sub>2</sub> a través de él.

El Cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>) es muy usado en la determinación del mineral de Fe. Cuando el Fe **es prerreducido** con SnCl<sub>2</sub> antes de la titulación permanganométrica, hay menos interferencias que cuando se usa el Zn.

#### REDUCCION SELECTIVA

**Por medio de una eleccion de prerreductores,** es algunas veces posible analizar las mezclas de las sustancias que se buscan sin separación. Supongamos por ejemplo, que una solución contiene Fe y Mo. **Una alícuota de la solución puede reducirse a Fe II y Mo III haciéndola pasar a través de un reductor de zinc, mientras que otra alícuota puede reducirse a Fe II y Mo V pasándola a través de un reductor de plata.**

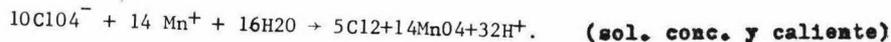
La titulación de estas alícuotas reducidas permite el **cálculo de los contenidos** de Fe y Mo de la solución original. Otras mezclas pue

den ser reducidas y analizadas selectivamente en manera similar.

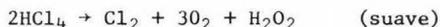
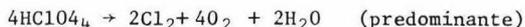
EFFECTO DE LA RAPIDEZ Y LAS **DE LAS REACCIONES SECUNDARIAS**  
EN LA PREOXIDACION Y **PRERREDUCCION**

Se debe hacer notar que algunos de los mas fuertes preoxidantes- (HClO<sub>4</sub> y K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) son incapaces de oxidar Mn a Mn (VII) cuantitativamente, mientras que los preoxidantes mas débiles (KI<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) si pueden hacerlo.

La falla del HClO<sub>4</sub> para oxidar Mn (II) cuantitativamente a permanganato se debe al comportamiento complicado del HClO<sub>4</sub>.



Hay otras reacciones en las que el poder del HClO<sub>4</sub> se descompone:



Aunque el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no permanezca por mucho tiempo en la solución -- fuertemente oxidada, es regenerado constantemente. De aquí que en cualquier momento siempre hay un estado **estacionario** de concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un reductor que mantiene una pequeña proporción de Mn en el estado-reducido.



En resumen, HClO<sub>4</sub> no puede oxidar Mn (II) cuantitativamente - a permanganato, no porque el poder oxidante sea bajo sino porque las reac-

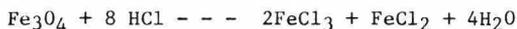
ciones secundarias evitan la oxidación completa.

En la solución ácida,  $K_2 S_2 O_8$  se comporta en manera similar, -  
siendo  $H_2 O_2$  de los productos intermedios de descomposición.

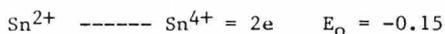
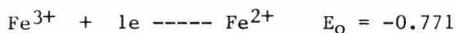
#### EJEMPLO DEL USO DE PREOXIDANTES Y **PRERREDUCTORES**

Un ejemplo del uso de preoxidantes y prereductores, muy ilustra-  
tivo, se presenta al analizar mineral de fierro, (Magnetita,  $Fe_3O_4$ ). Como  
referencia se puede consultar el método para análisis de minerales de fi-  
erro que se imparte en las practicas de análisis V y VI de la Facultad de-  
Química.

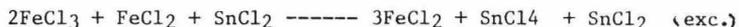
Al efectuar la disolución del mineral con ácido clorhidrico, nos  
quedan en solución iones  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$  según la reacción:



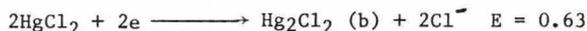
Como es evidente, para estar en posibilidad de seguir adelante,-  
debemos reducir el ion férrico a ferroso, logrando ésto mediante la adi-  
ción de un elemento con un potencial que se encuentre por arriba del  $Fe^{3+}$   
en la tabla electromotriz y así sea capaz de reducirlo completamente a -  
 $Fe^{2+}$ , en este método se usa el  $SnCl_2$  (cloruro estanoso), siendo las me-  
dias reacciones:



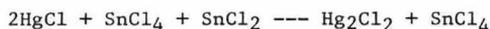
Reacción de **prorreducción:**



Como no es posible controlar exactamente la adición de cloruro - estanoso, nos aparece un exceso en la reacción, el cual es necesario oxidar para que no interfiera en la titulación, lográndose ésto al hacer una operación opuesta a la anterior, es decir, una preoxidación, para lo que debemos añadir un elemento cuyo potencial esté abajo del  $\text{Sn}^{2+}$  para que este pase a  $\text{Sn}^{4+}$ . Debemos tener en cuenta que el elemento escogido para la preoxidación debe tener un potencial intermedio entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Sn}^{2+}$  ya que se persigue oxidar el  $\text{Sn}^{2+}$  remanente, pero no llegar a oxidar el  $\text{Fe}^{2+}$  que previamente fue reducido. Este elemento puede ser Hg, en presencia de HCl.



Reacción de preoxidación:



Formándose un precipitado de mercurio insoluble que no interviene en la reacción, efectuando la titulación usando dicromato o permanganato de potasio y así conocer la cantidad de fierro presente.

## 1.7.3. POR AJUSTE PROTONICO

a). SOLUCIONES **REGULADORAS**

Las soluciones compuestas de ácidos o bases débiles y sus correspondientes sales son tipos de soluciones **reguladoras**. **Estas son de gran importancia** en química, a causa de que tienen la propiedad de resistir cambios en pH bajo dilución y bajo la adición de ácidos o bases fuertes. Estas importantes características se ilustran posteriormente.

PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES **REGULADORAS**

Hemos indicado ya que la dilución de una solución **reguladora** tiene poco efecto sobre su pH por que las concentraciones de ambos sal y el ácido base son alterados en una manera proporcionada por la adición de sol--vente. Los cambios causados por la adición a pequeñas cantidades de base o ácido fuertes se muestran en los siguientes ejemplos:

EJEMPLO.- Compare el pH antes y después de la adición de 10 mfw de NaOH a un litro de una solución **reguladora que es .1 F en HO Ac y, 0.200 F en NaO Ac.**

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HOAc}]} \frac{[\text{OAc}^-]}{[\text{HOAc}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

El pH anterior a la adición de la base fuerte se encuentra supo-

niendo que  $[OAc^-]$  y  $[HOAc]$  son iguales a sus concentraciones formales -- entonces:

$$\frac{0.2 \times}{0.1} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = [H_3O^+] = 8.75 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

$$\text{pH} = 5.06$$

Al adicionar la base, algo de HO Ac será neutralizado, como resultado, la concentración de ácido débil se disminuirá mientras que la de la sal será aumentada. Podemos obtener el pH de la solución después de haber primero calculado las nuevas concentraciones formales. Los números de mfw de HO Ac serán iguales al número original menos el mfw de la base -- añadida; que es:

$$\text{No. mfw HO Ac} = 1000 \times 0.0 - 10 = 9$$

**mfw. = peso miliformal**

$$F_{HD} = \frac{90}{100} = 0.090$$

El número de los mfw del NaO Ac habrá aumentado en este número -- así

$$\text{No. mfw NaO Ac} = 1000 \times 0.2 + 10 = 210$$

$$F_{NaOAc} = \frac{210}{1000} = 0.210$$

Ahora podemos calcular el pH de ésta solución usando la misma -- técnica de antes, esto es:

$$\frac{0.210 \times}{0.090} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7.5 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

$$\text{pH} = 5.12$$

EJEMPLO.- Calcule el pH de un litro de la misma solución **reguladora** después de la adición de 10 meq de HCl

Podemos predecir un aumento en la concentración de ácido acético no disociado así como una disminución en la concentración de acetato, debido a la reacción entre el último y los iones hidrónio del HCl añadido.- Como antes podemos calcular el pH de la solución después de haber primero calculado las nuevas concentraciones formales del ácido acético y el ion-acetato. Así:

$$F_{\text{HOAc}} = \frac{0.1000 \times 1000 + 10}{1000} = 0.110$$

$$F_{\text{NaOAc}} = \frac{1000 \times 0.2 - 10}{1000} = 0.190$$

Podemos entonces calcular  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  como arriba

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.01 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{lt}}$$

$$\text{pH} = 4.99$$

En estos ejemplos consideramos un litro de solución conteniendo- 0.1 mol de ácido acético y 0.2 mol de acetato de sodio. Ya que el pH de **una sol.reguladora** está gobernado por la relación entre el ácido y la sal, espera-

ríamos una solución en la que las concentraciones fueran 10 veces las del ejemplo para tener substancialmente el mismo pH; lo mismo sería verdad para una solución que tenga concentraciones de un décimo como máximo. El número de equivalentes de ácido o base que cada cual podría tolerar sin alteración material del pH variará sin embargo apreciablemente. Por ejemplo, hemos visto que un litro de la solución reguladora original cambia pH de 5.06 a 5.12 bajo la adicción de 10 miliequivalentes de hidróxido de sodio; podrían añadirse 100 miliequivalentes de base fuerte, antes que el mismo cambio en pH ocurra en un litro de solución reguladora más concentrada.-- Por otro lado, la más diluida de las 3 soluciones reguladoras requeriría sólo un miliequivalente de base para causar un cambio idéntico de pH. Así, mientras las tres soluciones tienen el mismo pH, son muy diferentes en lo que se llama su capacidad reguladora, que es, la cantidad de ácido o base que son capaces de consumir.

En términos más cuantitativos, la capacidad reguladora está definida como el número de moles de base fuerte requeridos para causar un aumento unitario en pH en un litro de solución reguladora. Esta cantidad puede calcularse si la composición de la solución reguladora es conocida.

Ordinariamente una alta capacidad reguladora es deseable, y una forma obvia de obtener esto, es usando altas concentraciones de reactivo. Menos aparente, quizá, pero también efectiva es la selección propia del sistema regulador. Generalmente, la máxima capacidad reguladora se alcanza cuando la constante de disociación del ácido débil es numéricamente idéntica a la concentración deseada del ión hidronio. Bajo estas circunstancias la re--

lación de la concentración de la sal a la concentración del ácido se aproxima a la unidad. Puede demostrarse fácilmente que el máximo en capacidad reguladora está relacionada con ésta razón 1:1

#### PREPARACION DE SOLUCIONES REGULADORAS

Quando el químico se encuentra ante este problema, ordinariamente dispone de varios reactivos para escoger. Al hacer una selección entre ellos, tratará de evitar sustancias que reaccionen con otros componentes del sistema regulador, tanto como sea posible, también intentará obtener la máxima capacidad reguladora para una concentración dada de reactivo, empleando un sistema en el cual la relación formal de sal a ácido o base sea cercana a la unidad.

Las indicaciones para la preparación de soluciones reguladoras se obtienen fácilmente de manuales de química y trabajos de referencia. Merecen mencionarse dos de las soluciones reguladoras debido a su amplio uso. Las soluciones reguladoras de Mc Ilvaine, que cubren una gama de pH de 2-8 y se preparan mezclando ácido cítrico con fosfato hidrógeno disódico, en solución. Las soluciones reguladoras de Clark y Lubs, que hacen uso de tres sistemas que son; ácido ftálico - ftalato de hidrógeno potásico; fosfato de hidrógeno potásico - fosfato dihidrógeno dipotásico; y ácido bórico - borato de sodio.

## 1.7.4. FORMACION DE COMPLEJOS

Los iones complejos y los formadores de complejos son útiles en química analítica en gran variedad de formas. Muy comúnmente se usan en separación. Mediante la formación de un ión complejo podemos mantener un metal en solución mientras precipitamos otro.

La supresión de las reacciones de un ión por la formación de un complejo estable es llamado por Feigl "enmascaramiento". Así el ión fluoruro enmascara el ión férrico de tal forma que una solución de sal férrica conteniendo un exceso de ión fluoruro no reaccionará con el ferrocianuro de potasio, ni dará la característica coloración café rojizo con tiocianato. Mediante enmascaramiento la interferencia de un ión en la determinación cuantitativa de otro puede evitarse frecuentemente. Cuando un formador de complejos compite con otro para el mismo ión el "desenmascaramiento" puede ocurrir; por ejemplo, el ión complejo  $\text{FeF}_6$  puede descomponerse añadiendo un exceso de ácido bórico, el cual saca al fluor para formar el ácido fluobórico muy estable.

La formación de complejos es frecuentemente usada para mantener un ión metálico en solución a un pH donde su hidróxido u óxido normalmente precipitaría; un ejemplo bien conocido es la solución de **Fehling**, que contiene cobre cúprico y tiene que ser fuertemente alcalina; se añade tartrato para prevenir que precipite el cobre como hidróxido de cobre. Similarmente, el tartrato mantiene los iones de aluminio en solución a pH igual

a 5 para que ellos puedan precipitarse con 8-hidroxiquinolina. En tales casos el complejo debe ser suficientemente estable para evitar la precipitación del hidróxido, pero no tan estable que la reacción deseada se evite.

Los iones complejos son usados para determinaciones así como para separaciones. Pueden formar sales solubles en cuyo caso la determinación es gravimétrica, siendo un ejemplo la precipitación de cobre como  $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2](\text{CNS})_2$ , o de silicio como la sal de silicomolibdato de 8-hidroxiquinolina. Más comunmente la determinación es colorimétrica, porque muchos iones complejos tienen soluciones coloridas. Finalmente, la reacción entre el ión metálico y el formador de complejos puede hacer la base para las titulaciones por formación de complejos.

Este tipo de análisis químicos han sido facilitados por los nuevos reactivos, pero en su uso el analista ha seguido las trayectorias bien trazadas de sus predecesores, con la diferencia importante de que ahora saben mucho más de la teoría en la cual están basados, y de aquí pueden planear y avanzar mucho más rápidamente. **Como la precipitación de algunos metales por el ácido sulfhídrico en solución fuertemente ácida (mercurio, plata, arsénico), en ácido diluido (cadmio, plomo), y algunos sólo en soluciones alcalinas (indio, manganeso), en esa forma los 8-hidroxiquinolatos precipitan en ciertos rangos de acidéz; similarmente, el cianuro que evita la precipitación de sulfuro de cobre, pero no tiene efecto aparente en el sulfuro de cadmio, inhibe la formación de los ditizonatos de numerosos metales a los valores de pH apropiados.**

Debido a los importantes trabajos de numerosos científicos en la formulación de los mecanismos de los pasos en la formación de complejos, y en la recopilación de tablas de valores cuantitativos para las constantes de la formación de complejos, es posible seleccionar por adelantado las condiciones que pudieran ser exitosas en un caso dado. Aún si todas las constantes requeridas no estuvieran disponibles, la tabla periódica y las deducciones de analogías son mejor guía que el ensayo y error.

#### ALGUNOS EJEMPLOS Y REFERENCIAS DE ENMASCARAMIENTO Y DESENMASCARAMIENTO

El gran potencial analítico de los formadores de complejos y los iones complejos, con sus extraordinarias propiedades y su remarcada versatilidad, han encontrado su uso más extensivo en el análisis químico. Para ilustrar nuestro tema mencionaremos algunos ejemplos muy ilustrativos con sendas referencias, que seguramente permitirán una imagen general acerca de la importancia y utilidad de estos compuestos.

a). El torio puede ser completamente enmascarado a un pH6, pero el ión uranil divalente reacciona aún a este pH con 8-hidroxiquinolína y su complejo puede ser cuantitativamente extraído con cloroformo. Esto se usa en la determinación de cantidades pequeñas de Uranio en presencia de un gramo o más de torio.

Ref: Clayton, R. F., et. al., Analyst, 83, 13 (1958).

b). El enmascaramiento de los elementos presentes en un latón - (Cu, Fe, Zn, Pb) con CN y desenmascaramiento del complejo de zinc y cianuro mediante formaldehído, permitiendo su titulación con EDTA.

Ref: Kinnunen y Merikanto., Chemist Analyst., 41, 1952 pág. 76.

c). Formación del complejo de fierro y titanio con fluoruros y desenmascaramiento del titanio con  $\text{Be}^+$ , mediante la formación del complejo  $\text{BeF}_2$ , mucho más estable.

Ref: Feigl F. y Schaeffer. Analytical Use of the Formation of - the Berillium-Fluoride Complex.

d). Enmascaramiento por acomplejamiento de Al, con EDTA permitiendo la precipitación del  $\text{BeOH}$ .

Ref: Privil y Kucharsky., mencionados por G. Charlot., Analyse - Quantitative Minerale.

## 2. LOCALIZACION DE ERRORES EN ANALISIS APLICADO

### 2.1. CRITERIO PARA REPETIR UN ANALISIS

Se ha tomado como referencia en este tema un artículo de E.S. -- Larsen titulado, "La exactitud de análisis químicos de anfíboles y otros-silicatos".

**Este artículo presenta análisis de seis anfíboles, que han sido analizados cada uno por cuatro de los mejores químicos de los que dependen algunos geólogos y mineralogistas. Resalta el hecho de que para cada anfíbol, los analistas no coincidieron en uno o más constituyentes con errores entre 1-1.5 %. La falta de acuerdo no se limitó a unos cuantos de los óxidos, sino que estuvo presente en todos los constituyentes principales, incluyendo titanio. Este desacuerdo se debió sin duda en varias mediciones al hecho de la presencia -- aproximada de 2% de F, lo cual no fue descubierto por 3 de los 4 analistas y el último (F.A. Gonyer) se cree hubo suministrado un análisis con--**

fiable, y se estableció haber usado los métodos requeridos para mineral -- de fluor. Ciertamente no todas las divergencias pueden atribuirse al fluor, y como Larsen no comenta de ellos desde el punto de vista de un analista -- sería de interés examinar algunos puntos aquí.

En el caso **del anfíbol** de la tabla 1 el contenido de 1.3% de - F, **podría** causar alguna aunque no mucha pérdida de silicio por volatización de tetrafluoruro de silicio durante la evaporación con ácido. La mayoría de la deficiencia en silicio especialmente de B y D, debe atribuirse ya sea al secado incompleto de silicio o a la falla al hacer la segunda recuperación de silicio. Este silicio se puede esperar que se distribuya sobre la alumina, caliza y magnesia, particularmente la alumina y la caliza.

Viendo las cifras de la alúmina del analista B, **la cifra de 1.0% mas alto resultado al no** prevenir la coprecipitación de magnesio. Esto fue causado sin duda por la ausencia de suficiente cloruro de amonio, falla al precipitar, o ambas. Que ésto sea, se puede sostener por el hecho de que la magnesia está un poco por encima del 1%, que es bajo.

La cifra baja de A parece deberse a precipitación incompleta con **el amoníaco**, no se debe a pérdidas como se podía esperar. **La** deficiencia está balanceada por un exceso en la cifra de caliza.

Los hierros totales de izquierda a derecha concuerdan aceptablemente (tres de ellos), pero desafortunadamente presentan estos tres excesi-

va variación en la determinación de FeO, sin aparente razón. El hecho de que B de un total de Fe alto y aún obtenga un alto contenido de alúmina - demuestra que mucha de la coprecipitación de silicio y particularmente -- magnesio acompañaron su precipitación con **amoníaco**. **El análisis B es poco** confiable en otros aspectos tales como el hecho de que el FeO sea cerca del doble del que debe ser, es quizás menos sorprendente y aún menos cuando se nota que la suma final es 100.00 a pesar de la inmensa probabilidad matemática contra ese suceso. Tres analistas concuerdan con el contenido de Mn, el otro quizá falló al oxidar su Mn a ácido permangánico. El hecho que B reporte solo trazas de titanio sugiere quizá que no efectuó una comparación colorimétrica.

El hecho de que A haya **informado** caliza 2% mayor de lo que debería ser es un poco difícil de explicar, pero se sugiere sea por la falta de reprecipitación.

Las cifras un poco altas de H<sub>2</sub>O por B y D son evidentemente debido a no usar un retenedor para fluor.

Larsen subraya el factor económico y concluye que a los análisis no se les paga lo suficientemente bien para esperar un análisis de -- primera clase, pero podríamos añadir algunos puntos; tres de los análisis, sabiendo presumiblemente que iban a determinar un anfíbol, fallaron en la determinación de fluor. Esto puede ser causado por que no tenían el conocimiento mineralógico de que **los anfíboles** contienen comúnmen

te fluor, o pueden haber tomado la actitud comercial de que el fluor --- siendo una determinación gravimétrica larga debería ser especialmente ordenada, y pagarse una cuota adicional.

Los analistas A y D estuvieron satisfechos con el total -- que les resultó, que fué menor de 100%, siendo ésto una evidencia de presencia de flúor, cuando se trata de anfíboles, por lo tanto - deben haber mantenido un punto de vista comercial más que científico. El analista B, probablemente sólo redondeó a 100%.

La necesidad es obvia, la existencia de una colaboración-- más estrecha entre el comisionador del análisis y el analista. Así el geólogo debería informar acerca de la roca a analizar, y sugerir elementos poco comunes para efectuar el análisis correcto.

Vale la pena enfatizar que el duplicado de las - muestras no ofrece necesariamente una garantía de exactitud. Esto es particularmente verdad cuando se efectúa por el mismo analista, ya que pueden estar presentes errores sistemáticos inherentes al método de trabajo. Es deseable en su lugar comprobar al menos los constituyentes principales, por métodos tan diferentes como sea posible.

Tabla #. 1

Comparación de cuatro análisis de un anfíbol..

	Analista A	Analista B	Analista D	F.A Gonyer
SiO <sub>2</sub>	56.40	56.04	56.28	56.97
TiO <sub>2</sub>	.14	1.76	.36	.28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.43	1.76	.90	.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.14	4.11	4.94	4.71
FeO	1.28	1.65	.57	.87
MnO	21.82	20.63	22.22	21.95
CaO	8.08	6.56	6.46	6.15
BaO				
SrO		.02		
Na <sub>2</sub> O	5.01	5.45	5.04	5.15
K <sub>2</sub> O	1.86	2.30	1.74	1.80
H <sub>2</sub> O	.20	.06	.02	
H <sub>2</sub> O†	.48	1.02	1.08	.87
NiO		.23		
CuO				
S			.02	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		.01		
CO <sub>2</sub>				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		.06		
F				<u>1.30</u>
TOTAL	<u>99.84</u>	<u>100.00</u>	<u>99.71</u>	<u>100.83</u>
<b>menos O para F</b>	<u>—</u>	<u>—</u>	<u>—</u>	<u>.54</u>
<b>TOTAL</b>	<u>99.84</u>	<u>100.00</u>	<u>99.71</u>	<u>100.29</u>

EVALUACION DEL ERROR EN ANALISIS, CUANDO ESTA EN-  
FUNCION DE LOS RECURSOS DISPONIBLES Y DE LA CARAC  
TERIZACION DE LOS MATERIALES

Los recursos con que cuenta el analista al realizar un análisis, van a ser determinantes para incurrir o no, en errores. Es decir, el error estará en función del equipo de que disponga, así como del problema a analizar, específicamente cuando interviene la caracterización de dicho problema, es decir, cuando no son tan importantes sus características químicas como lo son sus propiedades físicas o mecánicas; podemos citar como ejemplo la evaluación de las propiedades de un talco. Cualquiera que sea la aplicación industrial que le vamos a dar, no nos importa tanto su composición química exacta como sus propiedades de textura y finura que éste tenga.

Para ilustrar este tema se tomó un artículo de un simposio de la ASTM en 1943, cuyas contribuciones, a pesar de tener 30 años, son aún hoy interesantes y de valor.

"Suponemos que una pila de basura es examinada mediante análisis químico, y por análisis de difracción de rayos X. Los **informes** mostrados en la tabla serían típicos.

El químico analista separaría todas las piezas individuales y es to correspondería a llevar una muestra a solución. Luego recogería las -- piezas de madera y las pesaría; esto correspondería a la precipitación de

un compuesto químico particular adecuado para el pesaje. Después que fue separada la madera vendría el hule, el acero y el algodón, en un cierto orden definido; y después de que fueron completados los pesajes y las separaciones los resultados se **informarían** en términos de % en peso.

El **técnico en difracción** de rayos X escrutaría en el interior de la pi la, reconociendo ciertos artículos y haciendo notar el número aproximado de éstos artículos diferentes. La madera, el hule, el acero y el algodón, serían reportados: ruedas de rayos, bicicletas, llantas de hule y camisas. Puede verse ahora que lo que el reporte del **técnico** añade a la -- cuestión de qué materiales están presentes en el montón de basura.

Tabla: Análisis de un basurero de acuerdo **con métodos** químicos y de difracción de rayos X.

	Análisis químico	Análisis de dif. de R.X.
Madera	54.8 %	2-3 ruedas de rayos
Hule	3.0 %	3-4 llantas de hule
Acero	42.0 %	1-2 bicicletas
Algodón	0.2 %	5-8 camisas

¿Dónde uno puede encontrar, más vivamente expresado, las diferencias esenciales entre los dos métodos?

Frecuentemente los análisis químicos llegan a ser innecesarios, - al menos algunas posibilidades se eliminarán y otras serán probadas defi-

nitivamente, siendo enorme la cantidad de tiempo ahorrado.

En resúmen, en muchos casos nos importará más las característi--  
cas del material, que la composición química propiamente dicha.

## 2.2. AJUSTES DIVERSOS QUE SE PUEDEN HACER EN LOS DATOS EXPERIMENTALES

### CONTROL DEL ESPECIMEN Y ENSAYOS POR TERCERIAS.

Los ensayos de especímenes son las determinaciones ordinarias -  
en las cuales no se espera una exactitud absoluta. El control, la comparaci  
ción o los ensayos de chequeo son aquellos resultados que deben comparar--  
se con los resultados de otros, consecuentemente el ensayista debe ser --  
tan exacto y seguro de sus resultados como le sea posible.

Cuando dos analistas no concuerdan lo suficiente en sus resulta--  
dos sobre la misma muestra, es costumbre enviar una muestra sellada a al--  
gun analista de buena reputación, quien se supone realizará cuidadosamen--  
te cada determinación y sus resultados son normalmente finales para esta--  
blecer una regla. Muchas personas piensan que los resultados de un analista  
de tercerias son más exactos, aunque esto puede ser un error ya que en  
muchos casos los analistas que trabajan todos los días sobre las mismas -  
muestras aprenden las pequeñas variaciones en el tratamiento necesarias -  
para asegurar los resultados mas exactos.

## ERROR EN BALANZAS

El error que se comete al pesar una muestra en análisis es determinante para los resultados finales, y podemos decir que está en función de la precisión de la balanza que se use, ya que la sensibilidad de la balanza debe ir de acuerdo con la cantidad de muestra que se está pesando; así tenemos que para un ensayo en el que se pesa una carga de medio gramo para determinaciones húmedas, la sensibilidad debe ser de 0.02 mg; cuando se pesan botones de oro o plata la sensibilidad debe ser cuando menos de 0.002mg.

La mejor balanza generalmente usada para trabajo analítico es sólo **sensible** hasta 0.1mg., haciendo que el error al pesar cargas de 0.5 g, sea de  $\pm 0.02\%$ .

Se hace notar que la sensibilidad descrita, depende también de la importancia del análisis así como del material que se está pesando -- (por ejemplo para análisis de investigación se hace uso de balanzas de alta precisión).

## VARIACION EN LOS RESULTADOS

La diferencia en resultados por diferentes químicos trabajando sobre la misma muestra y usando el mismo método, se han hecho notar y comentado al respecto, usualmente para el desprestigio del método. Pero en realidad muchas si no es que todas las críticas deberían dirigirse contra

el analista y no contra el método. Hay una diferencia considerable entre seguir un método y verdaderamente llevarlo a cabo. Diferentes químicos -- pasan por alto diferentes detalles de los métodos, parecen no apreciar -- que cada paso en el método intenta realizar un propósito definido en ese momento particular y a menos que el propósito no se realice es seguro que surgirá un resultado erróneo.

Las diferencias en resultados también se pueden deber: a la pulverización y mezclado imperfecto de la muestra; al usar balanzas y equipo no adecuado; o imperfectas disoluciones y separaciones.

#### ERROR EN LA LECTURA DE BURETAS

En el trabajo volumétrico, 0.5g . . de muestra es tomada y la -- fuerza de la solución estándar es así hecha para que cada centímetro cúbico corresponda a 1%; consecuentemente los errores de la lectura de bureta no pueden ser menores de  $\pm 0.05\%$ , y siempre es probable  $\pm 0.1\%$ .

#### ERRORES EN LOS RESULTADOS

No existe operación en la que no haya factor de error. Además de los errores de instrumentales, mecánicos, y químicos, están los factores individuales, peculiares para cada analista. Los errores son más o menos, y los errores más en un paso podrían balancear los errores menos de otro, pero esto es mera especulación.

El error de separaciones imperfectas es muy variable para permi-

tir la expresión de un valor. Al pesar, el error va de  $\pm 0.02\%$  a  $\pm 0.04\%$  de acuerdo a la clase de escala usada. En la lectura de buretas el error es de  $\pm 0.05\%$  a  $\pm 0.1\%$ ; consecuentemente los resultados húmedos por diferentes analistas sobre la misma muestra que no varien mas del 2% pueden catalogarse como buena comprobación.

Cuando las diferencias en resultados por diferentes analistas exceden estos límites se ha realizado un trabajo pobre por uno o todos los analistas.

#### LOCALIZACION DE ERRORES

Es de todo punto necesario examinar los resultados de un análisis antes de extender y firmar el certificado correspondiente ya que es imposible en muchos casos detectar errores de cálculo garrafales.

Generalmente cuando hay reclamaciones por algún análisis lo más probable es que haya estado mal hecho, pero una revisión tanto de la muestra como de los métodos permite discutir con el interesado las discrepancias que se noten. Se pueden tomar como ejemplo los casos siguientes:

1). Se recibe en un laboratorio una muestra mas o menos molida que se entrega como piedra caliza y se pide la determinación de pureza. En una caliza esta determinación se refiere obviamente al contenido de  $\text{CaCO}_3$ . Normalmente se determina calcio y se calcula como  $\text{CaCO}_3$ , sin embargo se obtiene un resultado cercano al 120% de pureza. Se repite el análisis con

mucho cuidado y por algún otro método diferente y nuevamente tenemos 120% de  $\text{CaCO}_3$ . Se trata de una muestra que originalmente fué caliza, pero que ha sido procesada por calcinación, así que en realidad sólo se tiene  $\text{CaO}$  más o menos hidratado. La confirmación del hecho se tiene cuando la muestra se pone en suspensión en agua destilada y se confirma que el **pH** de esta suspensión es muy superior a 12, lo que únicamente se obtiene a partir de  $\text{CaO}$  u  $\text{Ca(OH)}_2$ . La solución al problema es reportar solamente el elemento determinado, en este caso Ca y si el interesado lo pide dar el dato correspondiente a  $\text{CaO}$  por cálculo.

2). Un caso similar al anterior se puede presentar en la determinación de la pureza de un yeso natural, sin tratamiento previo, ya que las 2 moléculas de agua de hidratación del yeso se empiezan a perder desde cerca de  $100^\circ\text{C}$  y durante la molienda de la muestra es posible que haya habido sobrecalentamientos locales que originarán pérdidas.

#### RESPONSABILIDAD EN EL ERROR EN ANALISIS

Como se discutió en el capítulo de muestreo, ésta es una operación importantísima para obtener resultados correctos en la realización de un análisis; ya que el laboratorio químico solo se hará responsable de la muestra que fué remitida al mismo.

Por lo tanto una recomendación que salta a la vista para el analista, es que solo garantice los resultados de la muestra específica que recibe, y nunca se responsabilice de la validez de un lote, a menos que él mismo haya realizado el muestreo.

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

1. Standard Methods of Chemical Analysis.  
Frank J. Welcher    D. Van Nostrand Co.
2. Applied Inorganic Analysis.  
W. F. Hillebrand
3. Principles and Methods of Chemical Analysis.  
H. F. Walton.
4. Outlines of Chemical Analysis.  
Lundell and Hoffman.
5. Tesis. Jacobo Canales F. Q. 1969 U.N.A.M.  
Essentials of Quantitative Analysis
6. Ed. Ronald New-York  
Benedetti-Pichler
7. Manual de Especificaciones. SI-B14  
Denver Samplers.
8. The Sampling of Silicate Rock Powders for Chemical Analysis.  
Wilson A. D. Analyst. Vol 89. 1964.
9. **Colorimetric Determinations of Traces of Metals.**  
**Sandell E. Birger.**    Interscience Pub. 1950.
10. Fundamental Principles of Chemical Analysis.  
William F. Pickering.    **Elsevier** Pub. Co. 1966.

11. Elementary Quantitative Analysis  
Ed. Evanston, Row 1963  
Blaedel and Meloche.
12. Fundamentals of Analytical Chemistry.  
Douglas A. Skoog and Don M. West.
13. An Approach to Chemical Analysis.  
H. N. Wilson. Pergamon Press 1966.
14. Análisis de Silicatos.  
Larsen. Various Authors. Proc. Amer. Soc. Testing Materials 1943.

#### REFERENCIAS

1. Handbook of Mineral Dressing.  
Taggart Wiley N.Y. 1945
2. Chemical Engineering Handbook.  
John H. Perry Mc Graw Hill 1963.
3. Text Book of Ore Dressing.  
Richards and Locke Mac Graw Hill 1940
4. Text Book of Fire Assaying.  
Bugbee. Wiley 1940.