

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



---

QUIMICA ANALITICA DEL VANADIO

M O N O G R A F I A  
Que para obtener el Título de  
Q U I M I C O  
P r e s e n t a

RAFAEL DE JESUS TORRE AGUILERA

1 9 7 7



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

AS Tesis 1977  
BO \_\_\_\_\_  
RCHA \_\_\_\_\_  
ROC \_\_\_\_\_  
S \_\_\_\_\_

387



QUIMICA

A mis padres:

Don Tomás Torre Silva

y

Clara Luz Aguilera de T.

A mis hermanos

A mi compañera:

Claudia

A mis pequeños:

Cecilia

y

Anibal

A mis maestros

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA DEL VANADIO

Rafael de Jesús Torre Aguilera

químico

1977

**PRESIDENTE** Carlos Kobeh Hedere

**VOCAL** Alicia Benitez de Altamirano

**Jurado** **SECRETARIO** Alberto Obregón Pérez

**1er. SUPLENTE** Irma Aguilera Ortiz

**2do. SUPLENTE** Elvia Martinez Izaguirre

**Sitio donde se desarrolló el tema:** Biblioteca del Instituto  
de Geología de la UNAM.

**Sustentante:** Rafael de Jesús Torre Aguilera \_\_\_\_\_

**Aesor del Tema:** Ing. Alberto Obregón Pérez \_\_\_\_\_



## INDICE

	Página.
Introducción.	1
PARTE I	
Información General.	3
Posición en la tabla periódica.	3
Historia.	3
Estados de oxidación.	4
Composición isotópica del vanadio.	4
Ocurrencia y distribución.	5
Propiedades físicas.	6
Propiedades químicas.	6
Usos del vanadio y sus compuestos.	9
Toxicología y significancia biológica.	10
Aspectos económicos.	10
Análisis cualitativo.	11
PARTE II	
Métodos.	17
Materiales.	19
Tablas de Extractos. Volúmenes 20 al 30 del	
Analytical Abstracts.	20
Extractos. Volumen 20.	33
Extractos. Volumen 21.	43
Extractos. Volumen 22.	54
Extractos. Volumen 23.	66
Extractos. Volumen 24.	78
Extractos. Volumen 25.	88
Extractos. Volumen 26.	100

INDICE (Cont.)

	Página.
Extractos. Volumen 27.	115
Extractos. Volumen 28.	128
Extractos. Volumen 29.	142
Extractos. Volumen 30.	155
Bibliografía.	167

## INTRODUCCION.

La química analítica de cualquier elemento o de sus diferentes compuestos es hoy en día extremadamente variada; ésto se debe a la complejidad de los tipos de materiales que se investigan y al rango tan amplio de las concentraciones por determinar, así como también a la diversidad de los métodos empleados.

En vista de la importancia que ha adquirido el vanadio en nuestro mundo moderno, el realizar una revisión de la química analítica de este elemento, es de un gran interés para todas aquellas personas conectadas de una u otra forma con los problemas del análisis químico.

El objetivo de esta monografía es, entonces, poner al alcance de todas aquellas personas interesadas, los conocimientos más recientes en el campo de la química analítica del vanadio.

La primera parte de la monografía contiene información general sobre las características y propiedades del vanadio. En la segunda parte, la parte central del trabajo, se presenta la revisión realizada en la revista especializada "Analytical Abstracts", de los años 1971 a 1976. Esta segunda parte incluye una serie de tablas elaboradas por volumen, en las que se clasifican según el método de análisis y material en que se practica, los extractos de trabajos originales que publica la revista mencionada y, por último, una selección de los más interesantes de dichos extractos.

P A R T E I

## INFORMACION GENERAL

### Posición en la Tabla Periódica.

El vanadio de símbolo V, número atómico 23 y peso atómico 50.9414, es un elemento miembro del grupo Va del sistema periódico y de la primera serie de transición. Es un metal de color gris, con una estructura cristalina cúbica de cuerpo centrado y, al estado puro es muy blando y dúctil. Debido a su alto punto de fusión se le conoce como un metal refractario.

El vanadio está colocado entre el titanio y el cromo en la primera serie de transición, y junto con el niobio y el tántalo forma el grupo Va del sistema periódico. Su configuración electrónica es la siguiente:



Todos los electrones de valencia en el átomo no excitado de vanadio se encuentran en los orbitales s y d. En la tabla 1 se pueden comparar las configuraciones electrónicas de los átomos de vanadio, -niobio y tántalo, y en la tabla 2 las de los elementos de la primera serie de transición.

Su radio atómico es de 1.22 Å y la presencia de 5 electrones en su capa externa determina el estado de oxidación máximo de 5<sup>+</sup>. Los potenciales de ionización sucesivos para el vanadio se informan en la tabla 3.

### Historia.

El vanadio fué descubierto en primera instancia por el científico mexicano Manuel del Río en 1801, cuando examinaba un mineral de plomo obtenido en la región de Zimapán, México. Del Río reportó que este mineral contenía un nuevo elemento, y debido al color rojo imparti-

do a sus sales al ser calentadas, lo nombró "eritronio". Cuando este descubrimiento fué objetado, del Rio aceptó la explicación de que se trataba de una forma de cromo impura. La identificación definitiva del vanadio no ocurrió sino hasta 1830, cuando el sueco H. G. Sefstrom aisló el nuevo elemento de una pieza de hierro fundido, procesada de un mineral proveniente de unas minas cercanas a Taberg, Suecia. Sefstrom le dió el nombre de vanadio en honor de Vanadis, la diosa escandinava de la belleza. Poco después del descubrimiento de Sefstrom, Friederick Wohler demostró que el vanadio era idéntico al eritronio que del Rio había encontrado varios años antes.

#### Estados de Oxidación.

El vanadio, con una configuración electrónica  $3d^3 4s^2$  en su estado basal, es un elemento de transición típico y de acuerdo a esto muestra un número considerable de estados de oxidación. Los estados de oxidación positivos de 2, 3, 4 y 5 que presenta, es posible encontrarlos tanto en soluciones acuosas como en compuestos sólidos. En condiciones comunes, el estado de oxidación de vanadio(IV) es el más estable de todos. El vanadio(III) es oxidado a vanadio(IV) por el oxígeno molecular y el vanadio(V) es reducido a vanadio(IV) por agentes reductores relativamente poco enérgicos. El vanadio(II) es decididamente el menos estable y el menos importante de los estados de oxidación del vanadio.

En la tabla 4 se enlistan los radios iónicos cristalinos para cada uno de los estados de oxidación del vanadio.

#### Composición Isotópica del Vanadio.

El vanadio natural es una mezcla de dos isótopos, el  $V^{50}$  (0.24%) y el  $V^{51}$  (99.76%); el  $V^{50}$  es ligeramente radioactivo y se ha

registrado la existencia de otros 7 isótopos inestables. Las principales características de los isótopos naturales y artificiales del vanadio se anotan en la tabla 5.

#### Ocurrencia y Distribución.

El vanadio está ampliamente distribuido en el mundo, y en cuanto a abundancia ocupa el lugar número 22 entre los elementos que conforman la corteza terrestre. Se estima que la litósfera contiene cerca de 0.07% de este elemento. Se le ha encontrado en el agua de mar, se han encontrado trazas de vanadio en meteoritos y se le ha identificado en el espectro de muchas estrellas incluyendo a nuestro propio sol. La presencia del vanadio en robles y árboles de playa, y en algunas formas de vida marina indican su importancia biológica.

Se conocen alrededor de 65 minerales vanadíferos, de los cuales cinco de ellos se clasifican como minerales primarios, ya que los demás son productos secundarios formados en la zona oxidante de la litósfera superior. En la tabla 6 se enlistan algunos de los minerales vanadíferos más importantes, incluyendo en primer término a los minerales primarios y anotándose algunos datos importantes.

La fuente principal en la obtención del vanadio la constituyen los minerales carnotita y roscolita, y principalmente el mineral complejo sulfurado denominado patronita. Se le ha obtenido también de otras fuentes como son los vanadatos metálicos de plomo, cobre y zinc localizados en Sud-Africa y Zambia; se le recupera como un subproducto en las industrias del ácido fosfórico y fertilizantes, como un coproducto de los minerales de uranio, y así mismo, se le ha recuperado de ciertos petróleos crudos, especialmente de aquellos provenientes de Sudamérica.

### Propiedades Físicas.

El vanadio que es un metal blando y dúctil en el estado puro, es endurecido por la presencia del oxígeno, nitrógeno e hidrógeno debido a la formación de compuestos intersticiales. El metal puro funde **aproximadamente a 1900°C**, pero la adición de muy pequeñas cantidades de carbón (intersticial) aumenta su punto de fusión en forma muy marcada, por ejemplo, el vanadio que contiene un 10% de carbón funde a aproximadamente 2700°C. El vanadio puro o casi puro se parece al titanio por su resistencia a la corrosión, su dureza y su color gris acero. Es un mal conductor del calor comparado con la mayoría de los metales, así por ejemplo, su conductividad térmica es menor que la del cobre en un factor mayor a diez. Sus propiedades físicas más importantes se enlistan en la tabla 7.

### Propiedades Químicas.

El vanadio es resistente al ataque del ácido clorhídrico, del ácido sulfúrico diluido y de las soluciones alcalinas, también es resistente a la corrosión por el agua de mar. Es atacado por el ácido nítrico, el ácido fluorhídrico y el ácido sulfúrico concentrado, así como también por el agua regia. El vanadio presenta una buena resistencia a la corrosión por metales líquidos tales como el bismuto y el sodio (de bajo contenido de oxígeno).

El metal puro en forma maciza es relativamente inerte a la acción del oxígeno, nitrógeno e hidrógeno a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas se combina con la mayoría de los no metales; reacciona con el nitrógeno y el carbono a temperaturas elevadas formando los compuestos intersticiales VN y VC respectivamente; por reacción directa con los elementos también es posible obtener arseniuros, siliciuros y otros compuestos semejantes, muchos de los cuales son decidi-



damente intersticiales y no estequiométricos.

Cuando se calienta en el aire a diferentes temperaturas, se oxida pudiendo dar un trióxido, un tetróxido o el pentóxido de vanadio. El pentóxido de vanadio,  $V_2O_5$ , es un polvo rojo-amarillento que puede prepararse en el laboratorio acidificando ligeramente una solución alcalina de vanadato de amonio. El  $V_2O_5$  es también el producto final de calentar en la atmósfera cualquier compuesto de vanadio; éste forma la base de su producción industrial, en la que el vanadato de amonio es cuidadosamente calcinado.

El vanadio reacciona rápidamente con el cloro a temperaturas regularmente bajas ( $180^{\circ}C$ ) para formar  $VCl_4$ .

En el estado de oxidación (V), el vanadio es diamagnético y da compuestos que generalmente son incoloros o ligeramente amarillos. Los compuestos de vanadio en estados de oxidación menores, tienen uno o más electrones  $3d$  presentes generalmente desapareados, que dan lugar a especies paramagnéticas y coloridas. Sin embargo, debe considerarse que los momentos magnéticos y los colores de los compuestos de un estado de oxidación particular, dependen de la naturaleza precisa y del arreglo geométrico de los átomos asociados con el vanadio. Todos los compuestos de vanadio con electrones desapareados son coloridos, pero debe enfatizarse que el espectro de absorción puede ser tan complejo que ningún estado de oxidación está caracterizado por un color particular.

Se pueden hacer algunas observaciones generales con respecto a la dependencia de las propiedades químicas de los compuestos de vanadio, por ejemplo la acidez, con el estado de oxidación. Así, al disminuir el estado de oxidación, el carácter básico del óxido se incrementa; el  $V_2O_5$  es ácido, el  $VO_2$  es anfótero y los demás óxidos son básicos. El vanadio(V) se encuentra normalmente solo en forma aniónica,

como en los vanadatos, aunque se conoce el ión  $(VO_2)^{2+}$  en soluciones fuertemente ácidas.

Existen compuestos organometálicos de vanadio y aunque su número no es muy grande, algunos de ellos están bien caracterizados, el vanadoceno  $\Pi(C_5H_5)_2V$  análogo del ferroceno, es uno de ellos.

El vanadio como los elementos de transición cercanos, forma compuestos de coordinación cuya estereoquímica está estrechamente relacionada con la hexa-coordinación, en la que el vanadio tiene una estructura pseudooctahédrica, aunque se conocen algunos complejos de estructura trigonal prismática formados al quelatar ligandos bidentados. Se conocen complejos de vanadio con números de coordinación de ocho, seis, cinco y cuatro.

Los compuestos de coordinación del vanadio(V) son de carácter aniónico y junto con los vanadatos que pueden considerarse formalmente como complejos, incluyen un número de sales de oxiácidos y aniones complejos halogenados. Los del vanadio(IV) caen dentro de dos categorías, los aductos basados en el  $VCl_4$  y en el  $VF_4$ , y aquellos relacionados con las especies de oxivanadio(IV),  $(VO)^{2+}$ , siendo éstos últimos los mejor conocidos.

El vanadio trivalente es lo suficientemente básico para que se formen iones  $V^{3+}$ , estabilizados por supuesto, mediante el enlace de moléculas donadoras tales como el agua y la urea; la mayoría de los complejos de vanadio(III) son neutros. Los complejos de coordinación de vanadio(II) no han sido bien caracterizados. Se ha preparado un compuesto de coordinación de vanadio(0),  $V(\text{bipiridilio})_3$ ; y existen otros en los que el vanadio está formalmente en el estado de oxidación cero, aunque en ellos hay casi certeramente una deslocalización de los electrones del vanadio en los sistemas del anillo del ligando.

La producción comercial de vanadio consiste fundamentalmente en una aleación de hierro llamada ferrovanadio. El metal muy puro puede prepararse por el proceso de Boer y van Arkel.

#### Usos del Vanadio y sus Compuestos.

El vanadio encuentra su aplicación más importante en las aleaciones, principalmente en la industria del acero, en la cual se adiciona para producir dureza en los aceros proporcionándoles además resistencia a las altas temperaturas, capacidad para soldarse y mayor durabilidad. El vanadio es un componente importante en las aleaciones ferrosas en donde la resistencia a las altas temperaturas es un requerimiento básico. El vanadio tiene aplicación en aleaciones no férricas, usándose en aleaciones con el aluminio y con el titanio produciendo aleaciones especiales para usos particulares, por ejemplo, el vanadio se adiciona a aleaciones de aluminio, las cuales se usan en la fabricación de pistones para motores de combustión interna, con el objeto de reducir el coeficiente de expansión térmica de dichas partes automotrices. Debido a que el vanadio es resistente a la corrosión por metales líquidos y tiene propiedades especiales en la captura de neutrones, su metalurgia ha tenido un considerable desarrollo para su utilización en el campo de los reactores nucleares.

El pentóxido de vanadio y los vanadatos son por mucho, los compuestos químicos de vanadio más importantes en el aspecto comercial. El  $V_2O_5$  es ampliamente usado como catalizador para una gran variedad de reacciones, particularmente aquellas que involucran una oxidación, tanto de compuestos inorgánicos como orgánicos. Su principal aplicación como catalizador la encuentra en la oxidación del dióxido de azufre a trióxido de azufre en el proceso de contacto para la manufactura de

ácido sulfúrico; el  $V_2O_5$  es mucho más barato que el platino y es menos susceptible que este último a sufrir envenenamiento. Un rango muy extenso de reacciones orgánicas son catalizadas por el  $V_2O_5$ .

El óxido de vanadio(IV) se usa también como catalizador y recientemente se le ha usado como resistor.

Es posible construir materiales semiconductores con el pentóxido de vanadio, así como también se le utiliza para fabricar vidrios especiales que tienen la propiedad de eliminar longitudes de onda menores a 3590 Å. Pequeñas cantidades de óxidos de vanadio se usan en pigmentos cerámicos y en la manufactura de tintas de imprenta.

#### Toxicología y Significancia Biológica.

El vanadio y sus compuestos son tóxicos tanto para los humanos como para los animales e industrialmente se deben considerar tan peligrosos como los compuestos de selenio y telurio. La toxicidad de un compuesto depende del tipo del mismo y de la forma de administración.

La concentración máxima tolerable de partículas de  $V_2O_5$  en el aire es de aproximadamente  $0.5 \text{ mg/m}^3$ ; para los vapores de  $V_2O_5$  el nivel permitido es de  $0.1 \text{ mg/m}^3$  de aire.

Los compuestos de vanadio tienen un efecto significativo sobre el metabolismo, particularmente el relacionado con el azufre y con el colesterol. El metabolismo del colesterol es profundamente afectado, reduciéndose considerablemente la síntesis del mismo en el organismo, cuando está presente el vanadio; este hecho posiblemente sea significativo para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares.

#### Aspectos Económicos.

La industria del acero es responsable del consumo del 80% de la producción actual de vanadio.

Antes de 1956 los Estados Unidos eran el principal importador de minerales de vanadio, pero a partir de tal fecha se han vuelto autosuficientes siendo actualmente exportadores. Los principales productores de minerales y concentrados de vanadio son, hasta 1968, los Estados Unidos, Sud-Africa, Finlandia y Noruega.

#### Análisis Cualitativo.

La prueba cualitativa mejor conocida para el vanadio, es la coloración roja producida por la adición de peróxido de hidrógeno a una solución de vanadato en ácido sulfúrico. Un complejo parecido es producido por el titanio, pero en este caso el color desaparece mediante la adición de iones fluoruro o fosfato. Existen actualmente diversos métodos de detección, de gran sensibilidad y de metodología e instrumentación variada.

Tabla 1. Configuración electrónica en los átomos de V, Nb y Ta.

Elemento	Número Atómico	Nivel Principal																
		K		L			M			N			O			P		
		Orbitales																
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d
V	23	2	2	6	2	6	3	2										
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4	..	1						
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3	..	2		

Tabla 2. Configuración electrónica de los elementos de la primera serie de transición.

	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
4s	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2
3d	1	2	3	5	5	6	7	8	10	10

Tabla 3. Potenciales de ionización del átomo de vanadio.

Elemento	Potenciales de ionización en Volts							
	1o.	2o.	3o.	4o.	5o.	6o.	7o.	8o.
Vanadio	6.74	14.65	29.31	48	65	129	151	170

Tabla 4. Radio iónico cristalino.

Elemento	Carga	Radio en Å
V	+2	0.88
	+3	0.74
	+4	0.63
	+5	0.59

Tabla 5. Isótopos del vanadio.

Isótopo	Abundancia en la naturaleza, %	Vida media
$^{23}\text{V}^{46}$		0.426 seg
$^{23}\text{V}^{47}$		33 min
$^{23}\text{V}^{48}$		16 días
$^{23}\text{V}^{49}$		330 días
$^{23}\text{V}^{50}$	0.24	$6 \times 10^{15}$ años
$^{23}\text{V}^{51}$	99.76	
$^{23}\text{V}^{52}$		3.76 min
$^{23}\text{V}^{53}$		2 min
$^{23}\text{V}^{54}$		55 seg

Tabla 6. Minerales vanadíferos.

Mineral	Color	Fórmula	Localización
Patronita	negro verdoso	$V_2S+nS$	Perú
Bravoita	bronceado	$(Fe, Ni, V)S_2$	Perú
Sulvanita	amarillo bronce	$3Cu_2S-V_2S_5$	Australia, E.U.A.
Davidita	negro	Titanato de Fe, U, V, Cr, y tierras raras.	Australia
Roscolita	café	$2K_2O \cdot 2Al_2O_3 (Mg, Fe)O$ $\cdot 3V_2O_5 \cdot 10SiO_2 - 4H_2O$	E.U.A.
Carnotita	amarillo	$K_2O-2V_2O_3-V_2O_5-H_2O$	E.U.A.
Vanadinita	café rojizo	$Pb_5(VO_4)_3Cl$	México, E.U.A., Argentina



Tabla 7. Propiedades físicas del vanadio.

Constante de red	3.026 Å
Densidad	6.11 g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	1900 $\pm$ 25°C
Punto de ebullición	3000°C
Conductividad térmica a 100°C	0.074 cal/(seg)(cm <sup>2</sup> )(°C/cm)
Resistencia eléctrica a 20°C	24.8
Entalpia a 25°C	1.26 Kcal/mol
Entropia a 25°C	7.05 cal/mol/°C
Susceptibilidad magnética	1.4 x 10 <sup>-6</sup> unidades cgs
Transición de superconductividad	5.13°K
Coefficiente de expansión térmica lineal por °C, de 20-720°C (rayos X)	9.7 $\pm$ 0.3 x 10 <sup>-6</sup>
Expansión térmica de 23-100°C	3.3 in/in/°C
Temperatura de recristalización	800-1000°C
Módulo de elasticidad	18.19 x 10 <sup>6</sup> psi
Absorción de neutrones térmicos	5.00 $\pm$ 0.01 barns/átomo
Sección transversal. Captura de neutrones rápidos (1 MeV)	3 mbarns/átomo
Presión de vapor, de 1393-1609°C	$R \ln P = 121.95 \times 10^3 T^{-1} - 5.123 \times 10^{-4} T + 36.29$
Calor específico, de 20-100°C	0.120 cal/g
Calor latente de fusión	4 Kcal/mol
Calor latente de vaporización	106 Kcal/mol

P A R T E II

MÉTODOS.

A continuación se dan los números que identifican a un determinado método de análisis, y que se utilizaron en la construcción de las tablas de extractos.

1. Gravimetría.
2. Volumetría.
3. Complejometría (volumetría por formación de complejos).
4. Colorimetría.
5. Espectrofotometría de absorción molecular (infrarrojo, visible, ultravioleta).
6. Espectrofotometría de emisión molecular (fluorescencia, fosforescencia).
7. Espectrofotometría de absorción atómica.
8. Espectrofotometría de emisión atómica.
9. Fotometría de flama.
10. Titulación espectrofotométrica.
11. Espectrografía de emisión.
12. Espectrografía de rayos X.
13. Polarografía.
14. Coulometría.
15. Potenciometría.
16. Amperometría.
17. Cromatografía (en papel, gas-líquido, etc.).
18. Resonancia spin (del) electrón.
19. Activación neutrónica.
20. Activación protónica.
21. Métodos cinéticos (catalíticos).

22. Quimioluminiscencia.

23. Espectrometría de masas.

24. Otros métodos.

Bajo "otros métodos" se incluyen 2 o 3 métodos poco comunes y que no aparecen con frecuencia, y algunos extractos que no reportaban método de análisis.

MATERIALES.

Los materiales bajo los que se clasificaron los extractos son los siguientes:

Acero.

Agua.

Aleaciones (diferentes del acero).

Alimentos y medicamentos.

Catalizadores.

Compuestos inorgánicos (puros).

Compuestos orgánicos (puros).

Escorias.

Hule.

Hulla y coque.

Minerales y rocas.

Otros metales o elementos (puros).

Papel.

Petróleo y productos del petróleo.

Pigmentos.

Polvo aéreo (contaminantes).

Reactivos ultrapuros.

Tejidos y material biológico.

Vidrio.

No especificado.

Bajo el título de "no especificado" se agruparon aquellos extractos que no reportan el tipo de material en que se hizo o se pue de hacer el análisis mediante el método descrito.

TABLAS DE EXTRACTOS

VOLUMENES 20 al 30

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 20 (enero-junio 1971)

M A T E R I A L	M E T O D O S														
	2	3	5	7	8	11	12	13	15	16	18	19	21	23	24
A C E R O			1624 3760 208 2454	200			2293			3044 3002 3051				52	
A G U A				4431								665	3758		
A L E A C I O N E S			3760	1669						3044					
COMPUESTOS INORGANICOS		2298		3727		70									
COMPUESTOS ORGANICOS						3071									
ESCORIA				3854											
HULLA Y COQUE						1692									
MINERALES Y ROCAS			3759 3760 2975	3854		70						222			
OTROS METALES			3760 89,208			3651			89						
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS			2143	1759 3962	3962		3961 2143 3512	1131							
POLVO AEREO												1328 4412			
MATERIALES BIOLÓGICOS			2547												
NO ESPECIFICADOS	3001		1518 3611 2514 3003	759 3757 4548				30		1519	1514	3757	158		858

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 21 (julio-diciembre 1971)

M A T E R I A L	M E T O D O S															
	2	3	5	7	8	11	13	14	15	16	17	19	20	21	23	24
A C E R O	1113	2584	881 4064		4097		1115								3912	
A G U A						1539										
A L E A C I O N E S	1113	2584		2578		2508 137			215							
A L I M E N T O S Y M E D I C A M E N T O S												2125 2126				
C A T A L I Z A D O R E S							2695									
C O M P U E S T O S I N O R G A N I C O S			1779			1806 177					4108	2451				
E S C O R I A	1116								1116							
H U L L A Y C O Q U E							2695									
M I N E R A L E S Y R O C A S									215			656 2499				
O T R O S M E T A L E S						1806				4021					3912	
P E T R O L E O Y S U S P R O D U C T O S			881				2695					1230 1232				
P O L V O A E R E O				651								656 3817				
N O E S P E C I F I C A D O S	1041		1043 1789 3355 3356 4062 4063 3232	753 3140	31			37 826		2374 2530	3383		2531	1788 2529		31



## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 22 (enero-junio 1972)

M A T E R I A L	M E T O D O S												
	2	5	7	10	11	12	14	15	16	17	19	21	24
A C E R O		1543 1584					1544		3915				
A G U A					2761								
A L E A C I O N E S						2224			3915		1585		66
COMPUESTOS INORGANICOS		3971			3908								2048
MINERALES Y ROCAS		3007	2319		4040	3948					814		
OTROS METALES		2140			2130 1575				3915				
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS											2376		
POLVO AEREO					4548								4575
TEJIDOS Y MATERIALES BIOLÓGICOS												956	
NO ESPECIFICADOS	3970	2064 2979 113 114 138 747 2239 4086 1526 2327	2010 1456	3102	2718			3139		1439	603	1542 3101	3103

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 23 (julio-diciembre 1972)

M A T E R I A L	M E T O D O S															
	1	2	4	5	6	7	11	12	14	15	16	17	19	21	23	24
A C E R O				4607		4608 274		4604		3867						
A G U A						2054										
A L E A C I O N E S				3172				209								1462
CATALIZADORES						3827							3257			
COMPUESTOS INORGANICOS				2308 1380 1353		1381		3760 3831 3716 3143								
ESCORIA				3172												
MINERALES Y ROCAS			226 3527 1407	3172		2162							321		1492 187	
OTROS METALES				1353		4608	3716						3862			
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS						436 437							3257			
POLVO AEREO								2020 2843								
MATERIALES BIOLÓGICOS							1663						2609			
V I D R I O			1407													
NO ESPECIFICADOS	4581	1236		225 224 1404 1405 3689 4582	223				1259	3118 1236 3699	1406 2425	3005 50	4447	1403		

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 24 (enero-junio 1973)

M A T E R I A L	M E T O D O S																
	1	2	3	5	7	8	10	11	12	13	14	16	19	21	22	23	24
A C E R O									3474								
A L E A C I O N E S					2114					1591	2817 1441						
C A T A L I Z A D O R E S																	3436
C O M P U E S T O S I N O R G A N I C O S									1448 3365								
C O M P U E S T O S O R G A N I C O S				3434													
E S C O R I A																	3414
M I N E R A L E S Y R O C A S										1570 827							
O T R O S M E T A L E S									117 3441								
P E T R O L E O Y S U S P R O D U C T O S			1443														
P I G M E N T O S										2269							
P O L V O A E R E O										3124			490 3123				3824
M A T E R I A L E S B I O L O G I C O S														1699			
N O E S P E C I F I C A D O S	3328	3318		1533 759 1532 2778 3435	2661C	3319	758				2077	2157	2034				2779

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL.25 (julio-diciembre 1973)

M A T E R I A L	M E T O D O S										
	2	3	5	7	11	12	14	16	19	22	24
A C E R O						3086	853 855	2146			
A G U A			1994								525
A L E A C I O N E S							3688				
COMPUESTOS INORGANICOS	3016			2224	1558						
COMPUESTOS ORGANICOS						891					
MINERALES Y ROCAS			803		3757	2792			2274 217 777		
OTROS METALES				80 1484	3698				2274		
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS			1661	2363 3171		1662			1662 2362		3865
POLVO AEREO						3449					
TEJIDOS Y MATERIALES BIOLÓGICOS				3211	3211						
NO ESPECIFICADOS	3693	2110 148	3051 1541 2222 3052	4291 2948 3581	2796			1539	684	2236	2138

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 26 (enero-junio 1974)

M A T E R I A L	M E T O D O S															
	2	3	5	7	8	10	11	12	14	15	16	17	19	21	23	24
A C E R O			108 2622	3245			1525 865 3243 3254	1525 1526 2081 3241 1527						3251		
A G U A			1347										565			
A L E A C I O N E S		2624														
COMPUESTOS INORGANICOS			1492				1503 2608									815
COMPUESTOS ORGANICOS																3282
HULLA Y COQUE			1597						1597							168
MINERALES Y ROCAS			2030				166						1550 808		3269	
OTROS METALES				3245			2079 1472						1451 2539			
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS			3316	942 3317			1596 2128									
POLVO AEREO								1800					2381			
REACTIVOS ULTRAPUROS								688								
MATERIALES BIOLÓGICOS			301	3350				281								
NO ESPECIFICADOS	27 2054		2055 2623 3206 3207 1985 813	686C	2531	833 3218	1405		2487 1502	833 2621	834	1992		109 717		2063

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 27 ( julio-diciembre 1974)

M A T E R I A L	M E T O D O S															
	1	4	5	7	9	10	11	12	13	14	15	19	20	21	23	24
A C E R O	3270			1941			692 1937	1936								
A G U A							626									
A L E A C I O N E S			1324													
COMPUESTOS INORGANICOS			2546 1823		1863		2501 2432 3179					1326				
E S C O R I A								1946 3275								
HULLA Y COQUE							1374									
MINERALES Y ROCAS			2545 1909	93			3056	3275				4 C				
OTROS METALES							1349 2501									
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS												768				1C
POLVO AEREO							1703 3664	1062				1063 1704				
MATERIALES BIOLÓGICOS							2034									
V I D R I O															2597	
NO ESPECIFICADOS		1224	94, 95 1323 1907 2543 2544 3222 3223			3221	16		676	3847 2318	3221	3858	2410C	1826		

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 28 (enero - junio 1975)

M A T E R I A L	M E T O D O S															
	2	3	5	6	7	10	11	12	14	15	16	18	19	21	24	
A C E R O			3B101 5B123 6B150 1B162 6B151			5B16		3B125 4B144			5B170		3B126			
A G U A					1H24		1H18							2B115		
ALEACIONES								6B201	4B84							
COMPUESTOS INORGANICOS			3B122		4B57		5B129 1B42	2B16						2B115		
H U L E								2C68								
MINERALES Y ROCAS			2B111 5B124 6B152		2B46		5J65 5H26 5G9	1B99 3B147		4B89					5B96	
OTROS METALES			6B151				4B110									
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS			5A1C													
POLVO AEREO			5H48		4J78		2H3 3H2 5H3						5H4			
MATERIALES BIOLÓGICOS												3D140				
V I D R I O			5B194 5B195													
NO EPECIFICADOS	1A11	2A8	1B12 2B112 5B122 6B149	4B105	6B15 1B117	1B129	2B114 1J29		2B113 6J82		5B11 6B148	5B14		1B116 3B21 6B17	6B8 1B118	

## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 29 (julio-diciembre 1975)

M A T E R I A L	M E T O D O S													19	20	21	23
	2	4	5	7	8	10	11	12	13	14	15	16					
A C E R O			4B205	5B223				1B178	1B176 2B191 6B114		3B19 4B12	4B209	2B180 3B14				
A G U A			5H74					1H17						5H51		5H50	
A L E A C I O N E S		6B17	5B167 5B118							5B170		5B232					
CATALIZADORES														5C69			1B211
COMPUESTOS INORGANICOS			4B137						5B117 1B121 2B133 3B85	4B38				1B63 1B62			
ESCORIA								1B184									
MINERALES Y ROCAS	5B168	6B17	5B167 6B97 4B158 5B169	3B98				4B9 2B116	5B220								
OTROS METALES				5B223				3B85	1B176							5B177	
PETROLEO Y SUS PRODUCTOS				5C70				6C34 4C55						5C70 5C69			
POLVO AEREO			6H1	6H1										1H3			
NO ESPECIFICADOS	3B13		4B157 5B166 2B152 3B126 4B156 4A13 1B15	4J77	5J71	1B154						4B155 6B15				2B153 3B125	3B11



## ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 30 (enero-junio 1976)

M A T E R I A L	M E T O D O S								
	5	7	11	13	19	21	22	23	24
A C E R O	1B106 5B150 5B198		2B142 4B145					4B144 2J111	1B105
A G U A			5H19		2H16				
A L E A C I O N E S				6B57					
A L I M E N T O S Y M E D I C A M E N T O S								4F1	
C O M P U E S T O S I N O R G A N I C O S	2B105 3B115 6B117	3J59	5B85 1B65		5B128				
E S C O R I A		3J59							
M I N E R A L E S Y R O C A S	2B78	3J59 6H26 2B77	2H17		4B49				1B105 4B98
O T R O S M E T A L E S		3J59 1B56	1B65	6B57				4B144	
P A P E L		3J59							
P E T R O L E O Y S U S P R O D U C T O S	3C46	1C57 3C45	2C49						
P O L V O A E R E O		6H9	4H4, 1H3 3H5, 3H6		2H5				
T E J I D O S Y M A T E R I A L E S B I O L O G I C O S	4D11	3J59 3D8							
N O E S P E C I F I C A D O S	1B13 2B104 3B113 4B99, 4B9 4B100 4B101	3B112				4B6 1B16	6B154		3B114

EXTRACTOS (POR VOLUMEN)

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 20 (enero-jun. 1971).

Método 2.

3001. Tintes del trifenilmetano como indicadores redox en la determinación cerimétrica de vanadio(IV). Rao, M. V.; y Eswara Dutt, V. V. S.. Z. analyt. Chem., 1970, 250 (3), 192.

Erioglaucina A, Erioverde B, Xilencianol FF, Setoglaucina O y Setocianina Supra (C.I. azul ácido 9, verde ácido 16, azul ácido 147, azul básico 1 y azul básico 5, respectivamente) en solución al 0.1%, pueden usarse como indicadores en la titulación del  $V^{IV}$  con  $Ce(SO_4)_2$  0.1N en  $H_2SO_4$  0.5N, en un medio 0.1 a 0.2N de  $H_2SO_4$  y 8 a 9N de ácido acético. Los cambios de color en el punto final son violentos. En la titulación de soluciones de vanadio(IV) más diluidas (0.05N), se aplicaría una corrección por el indicador. La determinación de  $Fe^{II}$  y  $V^{IV}$  en una mezcla puede efectuarse titulando una alícuota con  $Ce(SO_4)_2$  para dar la suma de  $Fe^{II}$  y  $V^{IV}$ , y titulando una segunda alícuota en  $H_2SO_4$  10 a 11N con el mismo indicador, para dar únicamente el contenido de  $Fe^{II}$ .

Método 3.

2298. Determinación complejométrica de los principales componentes metálicos de las sales de indio, lantano, zirconio y vanadio y del óxido de galio y el escandio. Shafran, I. G.; Partashnikova, M. Z.; Pletneva, T. I.; y Kon'kova, O. V.. Trudy vses nauchnoissled. Inst. khim. Reakt., 1969, (31), 212-21; Referat. Zh., Khim., 1969, 1970, (11), Abstr. No. 11G 206.

La titulación directa con solución de EDTA, se recomienda para la determinación del In en sus sales, para el Zr en su nitrato o para el Sc; las titulaciones se llevan a cabo a un pH de 3, 2 o 1, res-

pectivamente, con naranja de xilenol como indicador. Para La y V en sus sales, o para Ga en su óxido, se recomiendan procesos de retitulación; las titulaciones se llevan a cabo a un pH de 9.5 a 10 (para La y V) o 5.5 (para Ga), con solución de Zn como titulante para el EDTA sin consumir y con sulfarsazeno (ácido 5-nitro-2-(3-(4-p-sulfofenilazofenil)triazeno)benzenarsónico), usando violeta de catecol o naranja de xilenol como indicadores (para La, V o Ga, respectivamente). Para el Zn en sales diferentes del nitrato, el procedimiento sugerido involucra una retitulación con solución de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a un pH de 5.5 (ácido sulfosalicílico como indicador).

#### Método 5.

208. Determinación fotométrica del contenido de vanadio en hierro y acero. Grisar, U.. Arch. Eisenhuett Wes., 1969, 40 (12), 997-8.

A la muestra disuelta en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se añade agua y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  acuoso y después, sucesivamente,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$  y urea. Cuando la reacción se completa se adiciona  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 3,3'-dimetilnaftidina (I) y, se mide la extinción del complejo V-I a 550 nm. El método se probó con 5 muestras en 6 laboratorios y, la reproducibilidad fué buena en un rango de 0.02 a 2% de V; el Mn, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, W y Nb no interfieren.

2454. Derivados de la fenotiazina como reactivos analíticos.

I. Determinación colorimétrica de vanadio(V) en acero. Basinska, H.; Tarasiewicz, M.; y Puzanowska-Tarasiewicz, H.. Chemia analit., 1970, 15 (2), 317-24.

Tales derivados, por ej., el clorhidrato de promazina, el clorhidrato de clorpromazina (I) y la metotrimeprazina, forman productos de oxidación coloreados con varios iones en medio ácido; una de esas reacciones se usó para determinar V en acero. Procedimiento.- La muestra (0.05 a 0.1 g) se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:5) (20 ml) con 2 ml de

$\text{H}_3\text{PO}_4$  al 85% y 2 ml de  $\text{HNO}_3$  (1:10), se calienta para eliminar los óxidos de nitrógeno, se enfría, se diluye a 50 ml con agua y se agrega  $\text{KMnO}_4$  0.1N gota a gota hasta que la mezcla se torna rosa, después de 5 min, se agrega ácido oxálico 0.1N gota a gota hasta que la solución se decolora. Se diluye la solución a 100 ml con agua, una porción de 10 ml se mezcla con un ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10%, 4 ml de EDTA 0.05M (para enmascarar al  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) y 4 ml de I acuoso al 1%, se diluye la mezcla a 25 ml con agua y se mide la extinción a 525 nm. El resultado se refiere a gráficas de calibración (rectilínea para 0.8 a 8  $\mu\text{g}$  de V por ml de solución final). No interfieren Na, K, Ca, Cd, Zn,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , Mg, Ni, Co, Al,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , acetato, oxalato, tartrato ni citrato, pero si lo hacen  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y  $\text{NO}_3^-$ .

2547. Determinación de elementos (trazas) en muestras limitadas de material biológico. II. Separación y determinación. Morsches, B.; y Toelg, G.. Z. analyt. Chem., 1970, 250 (2), 81-99.

Muestras de , por ej., piel o uñas (100 mg) se quemaron eléctricamente en una atmósfera de oxígeno, y los elementos se separaron por procedimientos selectivos de extracción. Se determinaron As, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Sn y V espectrofotométricamente en microceldas. Los rangos cubiertos por las gráficas de calibración fueron de 0 a 10 ng para Mn y de 0 a 250 ng para otros elementos. El Be se determinó fluorométricamente y el Cd, Pb, Tl y Zn se determinaron por voltametría ánodo migrante. Las pérdidas en los pasos de oxidación y extracción se midieron por métodos radioquímicos. Para la mayoría de los análisis el coeficiente de variación fué de aproximadamente 10%.

2975. Determinación (extracción-fotométrica) rápida de vanadio, como un complejo ternario con catecol y anilina, en minerales silíceos. Bagbanly, I. L.; y Ali-Zade, T. D.. Zav. Lab., 1970, 36 (5), 541-2.

La muestra (1 g) se funde con 6 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , el fundido se disuelve con agua y se filtra, el filtrado se neutraliza con HCl y se evapora a sequedad, el residuo se disuelve en HCl 4N, y la solución filtrada se diluye a 25 o 50 ml con HCl 4N. Una alícuota (2 ml) se trata con 2 ml de solución de catecol al 4% en HCl 4N y con 3 ml de anilina, y el complejo resultante se extrae con 7 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Se mide la extinción del extracto con un filtro rojo contra  $\text{CHCl}_3$ . Se construye una gráfica de calibración usando porciones de 2ml de HCl 4N que contengan de 1 a 200  $\mu\text{g}$  de V. No hay interferencias por cantidades 2500 veces mayores de Mn, 1870 de In, 1500 de Si, 700 de Co, 600 de Cr o Hg, 500 de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$  o Ni, 200 de Bi, 150 de W o Zr, 80 de  $\text{UO}_2^{2+}$ , 50 de Mo, Ti o Ga, ni por 25 de Nb. La interferencia del  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y Mn (VII), se puede prevenir mediante la adición de tiourea.

#### Método 7.

200. Determinación de cobre, cromo, cobalto, manganeso, molibdeno, níquel, silicio, tungsteno y vanadio en acero de herramientas mediante espectrometría de absorción atómica. Knight, D. M.; y Pyszna, M. K.. Atom. Absorption Newsl., 1969, 8 (6), 129-30.

Una muestra de 0.5 g se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  y la solución diluida a 50 ml se utiliza para la espectrofotometría de absorción atómica, usando patrones preparados a partir de muestras analizadas de composición similar. Se dan las composiciones de los patrones usados, junto con los resultados para 6 muestras que también fueron analizadas mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X o espectrografía de emisión. Se reclama que este método tiene ventajas sobre el método de rayos X.

1759. Determinación directa de metales en fracciones de petróleo mediante espectrofotometría de absorción atómica. Manjarrez, A.

M.; y Pereda, C.. *Revta Soc. quim. Mex.*, 1969, 13 (2), 53A-57A.

Los metales (Cu, Fe, Ni, Pb y V) se determinan por análisis directo de las distintas fracciones, por ej. crudos, residuos, aceites diesel, kerosinas, en solución con xileno. Las gráficas de calibración se preparan usando soluciones de los compuestos organometálicos apropiados, utilizando como disolvente aceite mineral diluido con xileno. Los resultados concuerdan con los obtenidos usando métodos convencionales y soluciones acuosas; los resultados para el Pb por el método en solución acuosa son bajos debido a la volatilidad de los compuestos orgánicos de Pb. Se dan las condiciones de operación para el instrumento.

1669. Aplicaciones de la espectrofotometría de absorción atómica al análisis de productos metalúrgicos. XI. Aleaciones ferrosas. Jimenez, S. J. L.; y Gomez, C. A.. *Revta Metal.*, 1970, 6 (1), 64-85.

Se dan los procedimientos para la determinación de (a) Mn, Cr, Ni, Mo, Co, V, Pb, Cu, Ti, Al, Mg y Zn en una muestra y, (b) Si y W por separado. Se hicieron estudios de la influencia del Fe, de interacciones mutuas, del efecto del líquido usado para la disolución, de las longitudes de onda apropiadas para las mediciones y, de la longitud del quemador. La extracción preliminar para mejorar la sensibilidad no fué ventajosa como procedimiento general, pero puede ser útil para Pb o Al. Para la determinación de los elementos en el grupo (a), la muestra se disolvió en HCl 12N- HNO<sub>3</sub> 15N- HClO<sub>4</sub> al 60% (4:11:15); para el Si se usó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y, para el W se usó H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se utilizó una flama de N<sub>2</sub>O-acetileno para V, Al, Ti, Mg, W y Zn y, una flama de aire-acetileno para los demás.

#### Método 11.

3651. Control espectroquímico de impurezas en aluminio puro, para usos eléctricos. Setien, F. D.. *Revta Metal.*, 1970, 6 (3), 303-11.

Se tabulan las concentraciones probables de varias impurezas presentes en el aluminio de 99.5% de pureza y, su efecto en la conductividad del metal. Para la determinación de las impurezas mediante espectrografía de emisión, se usa la excitación mediante una chispa de alta tensión o un arco interrumpido; el primero da resultados más reproducibles pero el último proporciona mayor sensibilidad. La muestra actúa como cátodo, con el grafito como electrodo contrario. Se indican las condiciones y las líneas espectrales usadas para la determinación de Fe, Si, Mg, Ca, Ga, V, Bi, Pb, Cr, Mn, Ti, Zn, B, Ca y Zr, así como los límites de detección.

#### Método 12.

3512. Dispositivo para el análisis cuantitativo elemental de pequeñas muestras líquidas (menores de 1 ml) mediante fluorescencia de rayos X. Williams, R. W.. Proc. Soc. analyt. Chem., 1970, 7 (5), 80-83.

El dispositivo descrito (un inserto para la celda tipo de un espectrómetro Phillips PW 140) es una pieza de aluminio de forma cónica con una base cóncava y un calibre axial de 1 mm de diámetro. La muestra se vierte en la parte cónica y escurre a través de las ranuras para llenar el espacio entre la base de la celda y la base cóncava del inserto. El volumen de muestra es de 0.6 ml, la profundidad de la muestra en el centro es de 1.524 mm y el área superficial es de 5.94 cm<sup>2</sup>. El dispositivo se ha usado para determinar Pb en petróleo, Rh en hidrocarburos ligeros mezclados, y Ni y V en aceite crudo y destilados.

#### Método 13.

1131. Determinación polarográfica de vanadio, níquel, cobalto y hierro en residuos minerales de petróleo. Golikova, N. D.; y -- Ratovskaya, A. A.. Khimiya Tekhnol. Topl. Masel, 1969, (11), 52-4; -



Referat. Zh., Khim., 19GD, 1970, (9), Abstr. No. 9G 153.

Se incinera el producto del petróleo a  $590^{\circ}$ , se funde el residuo con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y se extrae el residuo con agua; se determina V en la solución. El residuo que contiene Fe, Ni y Co se disuelve en HCl y, se somete a la polarografía en una solución reguladora amoniacal que contiene ácido sulfosalicílico. El  $\text{V}^{\text{V}}$  tiene dos pasos de  $E_{1/2} = -0.94$  y  $-1.24\text{V}$ , y la altura total de las curvas se usa para el análisis. El Cr interfiere en la determinación del V, pero o está ausente del petróleo o está presente en cantidades extremadamente pequeñas. Para el  $\text{Ni}^{2+}$  y el  $\text{Co}^{2+}$ ,  $E_{1/2} = -0.97$  y  $-1.26\text{V}$ , respectivamente. Con el  $\text{Fe}^{3+}$  se producen dos curvas, de  $E_{1/2} = -0.54\text{V}$  ( $\text{Fe}^{3+} \text{---} \text{Fe}^{2+}$ ) y  $-1.47\text{V}$  ( $\text{Fe}^{2+} \text{---} \text{Fe}^0$ ). El uso de la primera curva da resultados más exactos.

#### Método 16.

3002. Determinación amperométrica de vanadatos. Sierra J. F.; Sanchez, P. C.; Perez, R. T.; y Martinez, L. C.. An. R. Soc. esp. Fis. Quim., 1970, 66 (5), 479-86.

El  $\text{VO}_3^-$  (solución de 10 mM a 50  $\mu\text{M}$ ) es quelatado con EDTA, el pH de la solución se ajusta a 4.6 (con acetato de sodio-ácido acético) y se lleva a cabo la titulación amperométrica en una atmósfera de N, con solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$  (doble de la concentración de  $\text{VO}_3^-$ ). El mismo procedimiento se puede seguir en la presencia de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , siendo triple la cantidad de EDTA requerida para quelatar el total de iones mezclados presentes. El proceso se ha aplicado acertadamente a la determinación de V en acero.

3044. Titulación amperométrica de vanadio, cobre y molibdeno con la 8-mercaptoquinolina y, su aplicación al análisis de acero y aleaciones ferrosas. Suprunovich, V. I.; Usatenko, Yu. I.; y Velichko, V. V.. Zav. Lab., 1970, 36 (6), 652-56.

Se consideran los diversos factores que afectan al método descrito por Pavlova y Songina (Analyt. Abstr., 1968, 15, 3896) para la determinación de V. El  $\text{Fe}^{\text{III}}$  actúa como catalizador y el enmascararlo con  $\text{F}^-$  como se sugirió previamente, no es necesario en la determinación de V. Procedimiento: (a) Para V en acero y en aleaciones ferrosas. La muestra (0.2 a 1 g) se disuelve en 40 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:4), con la subsecuente adición de 3 a 5 ml de  $\text{HNO}_3$ , seguida por la eliminación de los óxidos de nitrógeno hirviendo la solución, o, en aceros que contengan Cr, en  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$  (3:7). La solución se diluye hasta que la concentración de V es aproximadamente 2 mM y, una alícuota (4 ml) se trata con  $\text{KMnO}_4$  0.1N gota a gota (en frío si está presente el Cr) hasta producir un color rosa permanente, el cual se elimina añadiendo a la solución unas cuantas gotas de  $\text{HCl}$  (1:1) e hirviéndola. A continuación se adicionan 20 ml de solución reguladora de acetato de sodio-HCl (pH de 1.5 a 2) y el V se titula amperométricamente con 8-mercaptoquinolina 20 mM a 40 mM, a 1 volt contra el electrodo de calomel saturado. (b) Determinación sucesiva de V y Fe. Antes de la titulación siguiendo el procedimiento descrito en (a), se añaden 4 ml de  $\text{Cu}^{2+}$  20 mM como indicador amperométrico. La primera inflexión en la curva de titulación corresponde al V y la segunda al Fe. (c) Determinación sucesiva de V y Cu. Antes de la titulación del V, se agregan de 4 a 6 ml de solución de NaF saturada y el Cu se titula con la misma solución reactiva. (d) Para V y Mo en acero. Si está presente el W, éste se retiene en la solución con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Después de la adición de la solución reguladora como en (a), se añaden 4 ml de  $\text{Cu}^{2+}$  mM si el contenido de Mo excede al contenido de V, acto seguido se titula el V. Después de esto se añade solución saturada de NaF o de EDTA 0.1N, para enmascarar al Fe y titular al Mo.

### Método 19.

222. Análisis instrumental rápido de rocas, cemento y meteoritos mediante activación neutrónica. Wyttenbach, A.. *Helv. chim. Acta*, 1969, 52 (8), 2458-65.

En este método de análisis particularmente aplicable a la determinación de Na, Mg, Al, Ca, Ti y V, el tiempo de irradiación es menor de 1 minuto y el tiempo de determinación es menor de 5 min. El espectro gama obtenido se analiza por computadora en unos cuantos segundos, comparándolo con el espectro patrón de los radioisótopos puros. El peso de la muestra es de 10 a 40 mg, y el tamaño de partícula es menor de 150 mallas; en los meteoritos se observa un efecto por el tamaño de partícula. Para rocas tipo y cementos los coeficientes de variación máxima son: Mg 6%; Al 2.3%; Ca 7%; Na 3.2%; V 15%; y Mn 2% (de 4 a 6 determinaciones en cada muestra); sin embargo en circunstancias favorables, la reproducibilidad para Ca, Mg y V puede aproximarse al 1%. Se enlistan los resultados para meteoritos pétreos y para fases minerales separadas; en fracciones metálicas fué posible determinar Ni, Co y Cu, y aún Au (1 a 3.3 ppm).

### Método 21.

158. Investigación analítica y cinética de la oxidación por bromato y catalizada por el vanadio(V) del Bordeaux B. III. Determinación catalítica de vanadio(V). Fuller, C. W.; y Ottaway, J. M.. *Analyst*, Lond., 1970, 95, 41-6.

Se pueden determinar de 5 ng a 0.2  $\mu\text{g}$  de vanadio(V) por ml mediante un método catalítico basado en la reacción descrita en la parte II (Fuller y Ottaway, *Ibid.*, 1970, 95, 34-40); el coeficiente de variación a un nivel de 0.05  $\mu\text{g}$  es de aproximadamente 3%. Las interferencias por  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{I}^-$ , Ru y Cu son serias, pero muchos otros iones pueden tolerarse.

### Método 23.

52. Análisis rutinario de metales usando un espectrómetro de masas con detección eléctrica. Evans, C. A., Jr; Guidoboni, R. J.; y Leipziger, F. D.. Appl. Spectrosc., 1970, 24 (1), 85-91.

Un espectrómetro de masas A.E.I. MS-7 (chispa-fuente) se modificó a fin de que las masas resueltas pudieran detectarse eléctricamente mediante un multiplicador electrónico de 20 pasos tipo Allen. Se adoptó un proceso de montaje para asegurar una colocación constante muestra a muestra. Los electrodos se vibraron o preferiblemente se rotaron a modo de obtener un haz de iones más constante. Para determinar un conjunto de elementos, el instrumento se ajustó para medir los picos sin un rango limitado de masa, y se examinaron los patrones seguidos de las muestras. Una serie de materiales patrón de cobre, analizados para Ag, Ga, Sn y Cr por este método, dieron coeficientes de variación de aproximadamente 2%, y con algunas excepciones los resultados de espectrometría de masas concordaron con los valores tipo. Para una serie de 7 aceros NBS 460, la concordancia entre los resultados de espectrometría de masas y los valores certificados para Cr, Mn, V y Nb así como Mo fué buena, con un error relativo de más o menos 7%, y un coeficiente de variación de aproximadamente 2%. El método es por consiguiente, mejor que uno con detección fotográfica y el procedimiento es más rápido.

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 21 (jul.-dic. 1971).

Método 2.

1116. Determinación de vanadio en alto horno. Sil'nova, G. S.; y Shipitsina, E. R.. Trudy ural'sk. nauchno-issled. Inst. chern. Met., 1970, 9, 87-9. Referat Zh., Khim., 19GD, 1970, (24), Abstr. No. 24G170.

El  $V^{III}$  y el  $V^{IV}$  en la muestra se oxidan a  $V^V$  con solución de  $KMnO_4$ , y el  $V^V$  se titula con solución de  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ , ya sea potenciométrica o visualmente (ácido N-fenilntranílico como indicador).

Método 3.

2584. Determinación complejométrica de vanadio (en, por ejemplo, acero). Pribil, R.; y Vesely, V.. Hutn. Listy, 1970, 25 (11), - 813-15.

El método se basa en la determinación del V (con EDTA, por ejemplo, reducido primeramente con ácido ascórbico) más otros metales (en acero y otras aleaciones), y la determinación de los demás metales solamente después de haber enmascarado al V con  $H_2O_2$  acuoso. Otro método descrito depende de la separación preliminar de los elementos que interfieren por medio de hidróxido. Se dan ejemplos de la determinación de vanadio (2 a 57%) en presencia de Al, y de V (1 a 22%) en presencia de Zn, Fe, Al, Pb y Co, y de la suma de V, Fe y Co.

Método 5.

3232. Determinación espectrofotométrica de hierro(III), molibdeno(VI) y vanadio(V), cada uno en presencia de otros iones, con el ácido 2-(3-hidroxi-3-feniltriazeno)-5-sulfobenzóico (sal sódica) como reactivo. Majumdar, A. K.; y Chakraborti, D.. Analytica chim. Acta,

1971, 53 (1), 127-34.

El reactivo forma un complejo 2:1 con el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a un pH de 3.3 a 4.5 con un máximo de absorción a 410 nm; el coeficiente de extinción molecular es 5275 y el rango óptimo de concentración para la espectrofotometría es de 1 a 12 ppm. Los valores correspondientes para el complejo de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  son, un pH de 3 a 4.2, 2:1, 405 nm, 4812, 2 a 12 ppm. Para el complejo de  $\text{V}^{\text{V}}$  son, un pH de 3 a 6.5, 1:1, 405 nm, 6623 y 1 a 6 ppm. También se enlistan las constantes de inestabilidad. El oxalato y el EDTA interfieren en la determinación de los 3 metales. En la determinación de Fe interfieren el tartrato, citrato,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  y  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; en la determinación de Mo interfieren el tartrato, citrato,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$ ; y en la determinación de V interfieren el  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Se dan los detalles para la determinación de cada uno de los 3 metales en presencia de los otros usando  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y  $\text{F}^-$  como agentes enmascarantes.

1789. Determinación espectrofotométrica de vanadio(IV) con fenilfluorona. Verma, J. R.; Prakash, O.; y Mushran, S. P.. *Analytica chim. Acta*, 1970, 52 (2), 357-62.

A la solución de  $\text{V}^{\text{IV}}$  se agrega un exceso (5 veces mayor) de solución de fenilfluorona al 0.013% (I) en etanol acidificada con HCl. Se ajusta el pH a 4.4 con solución reguladora de acetato, se agrega solución de gelatina al 0.5% (1 ml) y se diluye a 25 ml para producir una proporción final de etanol a agua de 3:7. Se mide la extinción a 530 nm en una celda de 1 cm contra un testigo del reactivo. Se forma un complejo 1:2 (V a I) con un coeficiente de extinción molecular de 16.980. La ley de Beer se observa en el rango de 0.2 a 2 ppm de V (concentración óptima de 0.4 a 2 ppm). Se tabula la ausencia de interferencia por 13 metales y 12 aniones.

### Método 7.

2578. Análisis de ferroleaciones mediante espectrofotometría de absorción atómica. Smith, D. C.; Johnson, G. R.; y Soth, G. C.. Appl. Spectrosc., 1970, 24 (6), 576-9.

Las soluciones para la determinación de Mn y Si en ferromanganeso y silicomanganeso, Cr y Si en ferrocromo, Si en ferrosilicio, V en ferrovanadio, Ti en ferrotitanio, B en ferroboro y Nb en ferroniobio, se prepararon disolviendo la aleación en HF (si está presente el Si como  $\text{SiO}_2$  y para el ferroniobio), o en HF- $\text{HNO}_3$  (si está presente el Si como tal), o en HF-HCl (para el ferrotitanio), o en  $\text{HNO}_3$  diluido y caliente (para el ferrovanadio). Cuando el ferroboro se trató con el ácido, el carburo de boro insoluble se fundió con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; y un residuo insoluble de una muestra de ferrocromo se fundió con  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , para efectuar la solubilización. Las soluciones se diluyeron y se rociaron directamente en una flama de acetileno- $\text{N}_2\text{O}$ . Las gráficas de calibración para cada elemento se prepararon usando tipos o muestras analizadas.

### Método 8.

4097. Determinación espectrométrica de emisión (de flama) de aluminio, cobalto, cobre, cromo, manganeso, níquel y vanadio en aceros de alta y baja aleación. Fassel, V. A.; Slack, R. W.; y Kniseley, R. N.. Analyt. Chem., 1971, 43 (2), 186-91.

Se disuelve 1 g de la muestra o del patrón NBS en 30 ml de HCl (1:1) con 5 ml de  $\text{HNO}_3$ . Se evapora la solución y se calienta el residuo a  $200^\circ$  durante 5 minutos, a continuación se disuelve en 10 ml de HCl y se diluye a 200 ml. Las gráficas analíticas para cada elemento son rectilíneas, con desviaciones significativas solamente para el Cr en dos de las aleaciones tipo. Las concentraciones (en %) más bajas que se pudieron determinar son 0.0025, 0.005, 0.002, 0.02, 0.01, 0.005

y 0.01 para Al, Co, Cr, Cu, Mn, Ni y V, respectivamente. Los coeficientes de variación fluctuaron de 0.1 a 4% (10 determinaciones).

#### Método 11.

1806. Determinación espectrográfica de impurezas en molibdatos de sodio y metales de las tierras raras. Raginskaya, L. K.; Manova, T. G.; y Sotnikova, V. M.. Zav. Lab., 1970, 36 (11), 1348.

La muestra (86 mg) o un tipo, se mezcla con 14 g de polvo de carbón (para producir  $\text{Mo}_2\text{C}$ , y que el Mo no muestre línea de interferencia en el espectro) y 9 mg de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  más 1 mg de NaI (para incrementar la intensidad de las líneas de las impurezas), y la mezcla se empaqueta en la cavidad de un electrodo de carbón y se excita en un arco de corriente directa de 12 amperes. Después de tener un arco preliminar durante 5 seg, la placa fotográfica se expone durante 55 seg (para obtener un espectro adecuado para determinar Fe, Cu, Sn, Cr, Ni y Mn) y posteriormente en una placa fresca durante 60 seg (para la determinación de Mg, Al, V, Ca y Si). El método es sensitivo para 1 a 10 ppm.

2508. Análisis de aleaciones de titanio por el método aerosol-chispa. Platonova, M. V.; Fridman, G. I.; Lampeko, E. S.; y Gusarskū, V. V.. Zav. Lab., 1970, 36 (12), 1469-70.

Para determinar Al, Cr, Mo, V, Zr, Fe y Si, la muestra (0.5 g) se disuelve en 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) y unas cuantas gotas de  $\text{HNO}_3$ , la solución se diluye a 100 ml, y una alícuota (2 ml) se coloca en el nebulizador junto con 0.3 ml de solución de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  al 0.8% como patrón interno. La solución se nebuliza hacia una chispa entre electrodos de carbón.

#### Método 13.

1115. Determinación polarográfica de vanadio en acero y en



inclusiones no metálicas aisladas. Inglot, J.; y Panz, M.. *Chemia analit.*, 1970, 15 (5), 965-75.

Este método se basa en el método de Luke (*Analyt. Abstr.*, 1968, 15, 2639). Procedimiento. La muestra se disuelve en  $\text{HNO}_3\text{-HCl}$  (1:4), la solución se evapora con  $\text{HF}$  y  $\text{HClO}_4$ , el residuo húmedo se disuelve en 5 ml de  $\text{HCl}$  y se lleva la solución a 50 ml. Una alícuota, que contiene de 20 a 300 mg de V (ajustada a 0.5-0.8N en  $\text{HCl}$ ), se trata con 10 a 15 gotas de solución de  $\text{KMnO}_4$  al 0.3%, y después de unos minutos se extrae el V con solución de benzoin alfa oxima en  $\text{CHCl}_3$  al 0.25% (3 por 15 ml, agitando durante 2 minutos cada vez), adicionando unas gotas de la solución de  $\text{KMnO}_4$  antes de cada extracción. Los extractos combinados se lavan con 25 ml de  $\text{HCl}$  (1:99) y después se evaporan, y el residuo se calienta a sequedad con 2 o 3 ml de  $\text{HClO}_4$ . El residuo se disuelve en 10 ml del electrolito (a) para menos de 0.01% de V (8 ml de  $\text{HCl}$  al 50%, 50 ml de agua, 20 ml de  $\text{NH}_3$  acuoso, 2 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  anhidro, 1.5 ml de solución de gelatina al 0.25% y agua hasta un volumen de 100 ml), o del electrolito (b) (volúmenes iguales de la solución reguladora de borato-Sorensen con un pH de 8.5 y solución de glucarato ácido de potasio al 0.5% (1:1), más 1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  por 50 ml). La altura de la curva es rectilíneamente proporcional al contenido de V para 2 a 5  $\mu\text{g}$  de V en la solución final, pero las curvas obtenidas con el electrolito (a) ( $E_{1/2} = -1.30\text{V}$  vs el electrodo de calomel saturado) son dos veces más altas que las obtenidas con el electrolito (b) ( $E_{1/2} = -1.16\text{V}$  vs el E.C.S.). El coeficiente de variación de los resultados obtenidos en un acero que contiene de 0.026 a 0.26% de V es menor de aproximadamente 3% (5 resultados en cada una de 6 muestras).

2695. Estudios polarográfico y espectrofotométrico sobre las microcantidades de metales y porfirinas presentes en el petróleo y sus productos. Serbanescu, A.; y Banateanu, G.. *Mikrochim. Acta*, 1970, (5), 928-32.

Se describen los métodos polarográficos para la determinación de V, Cu y Cd, y Fe, Ni, Co y Mn en petróleo crudo, gasolina, aceite - combustible y catalizadores de cracking, y se comparan con los métodos espectrográficos. Un estudio de los métodos polarográficos estableció que el uso del hidróxido de tetrametilamonio 0.04M conteniendo un 20% de etanol, como electrolito base, da los mejores resultados para la de terminación de porfirinas. Se establece la naturaleza de las porfirinas dominantes en el petróleo de diferentes fuentes y se tabula su conteni do metálico.

#### Método 14.

37. Determinación coulométrica de manganeso(II), cerio(III) y vanadio(IV). Kostromin, A. I.; Akhmetov, A. A.; y Orlova, L. N.. Zh. Analit. Khim., 1970, 25 (1), 195-6.

La titulación se llevó a cabo con  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  electrogenerado y usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  12M como electrolito soporte; se usaron métodos amperométricos o potenciométricos para localizar el punto final (cf. Kostromin y Akhmetov, Ibid., 1969, 24, 503). Cuando se determinaron cantidades del orden de 0.01 a 1 mg de cada elemento, el error fué de aproximadamente 5%. Es posible la titulación de un elemento cuando están presentes todos juntos. El método se aplicó a la determinación de menos de 0.7% de Mn en latón y bronce.

#### Método 15.

215. Uso de la cromatografía de intercambio iónico en la determinación de vanadio en ferrovandio y en mineral de hierro. -- Studenskaya, L. S.; Stepin, V. V.; y Vorozhbitskaya, K. F.. Trudy vses. nauchno-issled. Inst. standart. Obrastsov spektr. Etalonov, 1969, 5, 83-91; Referat. Zh., Khim., 19 GD, 1970, (12), Abstr. No. 12 G 155.

Se disuelven 0.25 g de ferrovanadio en 25 ml de  $H_2SO_4$  (1:4) y 2 o 3 ml de  $HNO_3$ , se evapora la solución hasta que humee, se disuelve el residuo en 50 ml de agua caliente. Para los aglomerados, se disuelve 1 g de muestra en 25 ml de  $H_2SO_4$  (1:4), 10 ml de  $HNO_3$  (d=1.4) y 10 ml de HF, y se evapora 2 veces hasta que humee. Se separa el residuo insoluble, se funde con 3 g de  $K_2S_2O_7$ , se extrae con agua el fundido, y se adiciona el extracto a la solución principal. Se ajusta la concentración de  $H_2SO_4$  de la solución de cada uno de los tipos de muestra a 0.5N, se añade  $H_2O_2$  acuoso hasta tenerse en una concentración del 1%, y se pasa la solución a través de una columna (con un diámetro de 2 a 2.5 cm) empacada con 30 g de Cationite KU-2 previamente lavada con  $H_2SO_4$  0.5N conteniendo 1% de  $H_2O_2$ ; se lava la columna con esta solución ácida para separar todo el V (el Fe, Al y Mn permanecen en la columna). Se evaporan las soluciones de lavado hasta que humeen y se titula con solución salina de  $Fe^{II}$ , con indicación potenciométrica del punto final. El método se ha usado también para el análisis de titanomagnetita.

#### Método 16.

4021. Titulación amperométrica de pequeñas cantidades de cromo y vanadio en aluminio de alta pureza. Miwa, T.; Fukuda, K.; y Mizuike, A.. Japan Analyst, 1970, 19 (6), 786-90.

La muestra se disuelve en HCl, se adiciona solución de  $FeCl_3$ , y se precipita el Fe adicionando  $NH_3$  acuoso; el V y el  $Cr^{III}$  se adsorben en el precipitado. El precipitado se disuelve en  $H_2SO_4$  y la suma de Cr más V, y el V solo, se titulan coulométricamente en 2 alícuotas de la solución después de haberlas tratado con  $KMnO_4$ ,  $NaNO_2$  y urea, y con  $Na_2SO_3$  y solución de bromo, respectivamente (cf. Yoshimori, et al., Analyt. Abstr., 1964, 11, 1620).

2530. Determinación amperométrica iodométrica de pequeñas

cantidades de vanadio(IV), níquel(II) y ácido ascórbico. Singh, D.; y Sharma, S.. *Allg. prakt. Chem.*, 1970, 21 (11), 373-4.

El ácido ascórbico se oxida a ácido dehidroascórbico, el  $V^{IV}$  a  $V^V$  y el  $Ni^{II}$  a  $Ni^{III}$  con solución de iodo en una celda electrolítica equipada con un microelectrodo polarizado de platino, en presencia de EDTA-ácido fórmico- $H_2SO_4$  0.05M,  $H_2SO_4$  2M y dimetilglioxima alcohólica amoniacal (pH 9.4), respectivamente. Se presentan resultados para mues tras que contienen de 8 a 900  $\mu$ g de ácido ascórbico, 5 a 535  $\mu$ g de V o 3 a 395  $\mu$ g de Ni. También se puede efectuar una retitulación del iodo con un agente reductor.

#### Método 19.

656. Análisis de vanadio por activación neutrónica en depósitos y material atmosférico. Bando, S.; e Imahashi, T.. *Japan Analyst*, 1969, 18 (12), 1477-82.

La muestra (aproximadamente 10 mg) se irradia durante 2 minutos en un flujo de aproximadamente  $3 \times 10^{11}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg, a continuación se funde con NaOH; se extrae el V (como su complejo con 8-hidroxi-2-metilquinolina) en  $CHCl_3$  a partir de una solución acuosa de la mezcla fundida a un pH de 4. Se determina cuantitativamente el  $^{52}V$  en el extracto, midiendo el pico de rayos gama a 1.44 MeV con un espectrómetro de centelleo. Se pueden determinar de 0.3 a 10  $\mu$ g de V sin la interferencia del  $^{28}Al$ . El rendimiento químico (calculado a partir de la extinción del extracto a 385 nm) es mayor del 95%, y una determinación toma aproximadamente 10 minutos.

2499. Determinación rutinaria de vanadio en rocas silíceas mediante el análisis por activación neutrónica. Das, H. A.; de Graaff, N.; Hoede, D.; y Zonderhuis, J.. *Radiochem. radioanalyt. Lett.*, 1970, 4 (5), 307-14.

La muestra (100 a 500 mg) finamente pulverizada se funde con  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  (1:1) (5 g) en un crisol de níquel durante 15 min. La mezcla derretida fría se disuelve en  $\text{HNO}_3$  3.5N y se agrega solución de  $\text{KMnO}_4$  hasta que el color rosa persiste. Se ajusta el pH a 5-6 con  $\text{NH}_3$  acuoso, se filtra, se lava el precipitado y se transfiere a una cápsula de polietileno. Se irradia la cápsula durante un minuto en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $5 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. Después de 2 minutos el precipitado y el filtro irradiados se agitan durante un minuto con 25 ml de  $\text{HNO}_3$  3.5N y 10 ml de solución de ácido N-fenilbenzohidroxámico en  $\text{CHCl}_3$  al 1.5%, y porciones de la fase orgánica (5 ml) se analizan cuantitativamente con un cristal de  $\text{NaI(Tl)}$  durante un minuto cuando menos, para determinar la actividad del  $^{52}\text{V}$  en el fotopico a 14.34 KeV. Los tipos se prepararon evaporando solución de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  en cápsulas de polietileno, irradiándolos y determinándolos como las muestras. El método se aplicó a rocas patrón U.S.G.S.; los valores encontrados estuvieron dentro de los rangos citados por Flanagan (Geochim. cosmochim. Acta, 1969, 33, 81).

1232. Análisis por activación neutrónica de aceite residual (para vanadio). Flaherty, J. P.; y Eldridge, H. B.. Appl. Spectrosc., 1970, 24 (5), 564-8.

La muestra de aceite y la solución patrón (cada una de 3 g) se irradiaron durante 10 minutos en un flujo de neutrones de aproximadamente  $10^8$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg y, se detectó el espectro de rayos gama con un detector de  $\text{NaI(Tl)}$ . Las desviaciones máximas de los resultados en varios meses fueron de aproximadamente 7% para un rango de 20 a 2000 ppm de V.

#### Método 20.

2531. Determinación de vanadio, niobio y azufre mediante ac-

tivación protónica. Debrun, J. L.; Barrandon, J. N.; y Albert, P.. -  
Annls Chim., 1970, 5 (5), 357-66.

Se estudiaron las reacciones posibles para estas determinaciones; las seleccionadas fueron:  $^{51}\text{V}(\text{p},\text{n})^{51}\text{Cr}$ ,  $^{93}\text{Nb}(\text{p},\text{n})^{93}\text{Mo}$  y  $^{34}\text{S}(\text{p},\text{n})^{34\text{m}}\text{Cl}$ , las cuales dieron límites de detección de aproximadamente 0.01 ppm o mejores para diferentes matrices. La interferencia por las reacciones (p, pn) se evita limitando la energía de irradiación, por ej., para el V la irradiación se efectuó durante una hora a unos 15 MeV a una corriente de 10  $\mu\text{A}$ .

#### Método 21.

1788. Determinación catalítica (y espectrofotométrica) de vanadio(V) con amidol (2,4-diaminofenol). Suteu, A.; y Nascu, H.. Revue roum. Chim., 1970, 15 (11), 1759-65.

El método se basa en la oxidación del 2,4-diaminofenol (al 0.1% en HCl 2M) con  $\text{BrO}_3^-$  0.016M a un pH de 2.2 catalizada por el  $\text{V}^{\text{V}}$ , opcionalmente en presencia de un 0.001% de fenol como activador. La reacción a 20°, se rastrea midiendo el cambio en la absorción a 510 nm (debido a la formación de un producto de oxidación violeta-rojizo) y el V se determina por referencia a gráficas de calibración (extinción contra tiempo). En presencia o ausencia de fenol el rango de determinación del V es de 0.05 a 0.5  $\mu\text{g}$  o de 0.5 a 8  $\mu\text{g}$  respectivamente. Se tienen interferencias fuertes con  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , Cl, Br, F,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y hexametáfosfato.

2529. Reacciones catalíticas en el análisis de trazas e investigación de sus mecanismos. VII. Cinética de la reacción bromato-ácido ascórbico (y su utilización para determinar vanadio). Bognar, J.; y Jellinek, O.. Mikrochim. Acta, 1970, (5), 1017-21.

Esta reacción, del tipo Landolt, es catalizada por el V y es

adecuada para la determinación de este elemento. Se da la ecuación para la ley de velocidad, y se ha determinado la energía de activación de la reacción.

### Método 23.

3912. Exactitud del análisis mediante detección eléctrica en espectrometría de masas (chispa-fuente). Bingham, R. A.; y Elliott, R. M.. *Analyt. Chem.*, 1971, 43 (1), 43-54.

Usando la detección eléctrica de los haces de iones resueltos y un rápido registro con un amplificador radio-logarítmico, todos los elementos (trazas) en la muestra se determinan en aproximadamente 10 minutos, con precisión y exactitud, y con una sensibilidad de 0.01 ppm. Se describe un procedimiento que mejora la exactitud a aproximadamente 2% para cualquier elemento específico y la sensibilidad a 0.001 ppm. Se obtuvieron estos resultados para Co, Ni, Fe, Mn, Si, Cr, Zn y V en muestras patrón de cobre, aluminio y acero. Para 4 aceros tipo que contienen de 500 a 2500 ppm de Ni, Co, Cr y V el error absoluto fué de aproximadamente 4% cuando se usó la técnica mencionada. El mejoramiento de la reproducibilidad y exactitud se deben particularmente al control automático de la chispa de descarga en grandes periodos. El método para el análisis de rutina es superior al que usa fotoplacas, los resultados se comparan favorablemente con los obtenidos mediante la espectrometría de emisión y la fluorescencia de rayos X.

Método 2.

3970. Tris (bipiridil)-hierro(II) y Rhodamina B (C.I. Violeta básico 10) como indicadores para la titulación cerimétrica del vanadio (IV). Gill, J. S.; y Rao, G. N.. Z. analyt. Chem., 1971, 256 (3), 201-2.

Uso del tris(bipiridil)-Fe<sup>II</sup>. Se agregan de 3 a 10 ml de V<sup>IV</sup> 0.5 a 6 mM en 45 ml de ácido acético anhidro, se diluye a 65 ml con agua y se agregan 2 o 3 gotas de una solución 5 mM del indicador. Se titula la solución con Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.05N; el cambio de color es de naranja-rojo a amarillo pálido. Uso de la Rhodamina B. Se agrega el suficiente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 3-10 ml de una solución de V<sup>IV</sup> para hacerla 1N en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se diluye a 50 ml. Se añaden 4 o 5 gotas de Rhodamina B 5 mM y se titula la solución con Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.05N; el cambio de color es de naranja-rojo a amarillo.

Método 5.

1543. Determinación fotométrica de vanadio con catecol-violeta. Janssen, A.; y Umland, F.. Z. analyt. Chem., 1971, 254 (4), 286-91.

A la solución muestra neutra o ácida (hasta 30 µg de V en 20 ml) se agrega solución de ácido cítrico al 5% (5 ml), se hierve durante 10 minutos, se enfría, se ajusta el pH a 1.7<sup>±</sup>0.2 con NaOH 2N y se pasa la solución a través de una columna de resina Dowex 50W-X8. Se eluyen todos los aniones con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02N (150 a 200 ml) y entonces se eluye el V con 50 ml del mismo ácido conteniendo un 1% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A una porción (hasta 20 ml) del eluato se añaden aproximadamente 100 mg de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se evapora a sequedad, se disuelve el residuo en solución de ácido ascórbico al 5% con un pH ajustado a 6.3 (2 ml) y se deja reposar la mezcla durante 15 min. Se agrega catecol-violeta 1mM (I) (5 ml)



y solución reguladora de fosfato de pH 6.3 (20 ml) y se mide la extinción a 555 nm contra un testigo del reactivo. Para determinar V en acero, se disuelven menos de 50 mg de limaduras en HCl (1 a 2 ml) conteniendo unas cuantas gotas de  $\text{HNO}_3$ , se evapora la solución a cerca de la mitad de su volumen, se agrega solución de ácido cítrico al 50% (5 ml) y agua (20 ml), y se procede como se menciona arriba. Mediante el procedimiento de intercambio iónico el V se separa de la Ag, Al, Bi, Ca, Cd, Co,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , Cu, Dy, Fe, Ga, Hg, In, La, Mg, Mn, Ni, Pb, Sc, Th, Ti,  $\text{U}^{\text{VI}}$ , Y, Zn, Zr y ciertos aniones incluyendo los de Mo, W, Nb y Ta. Puede usarse el Cromo-Azurool S (C.I. Azul mordente 29) en lugar de I; éste es menos sensitivo, pero permite la determinación de  $\text{V}^{\text{IV}}$  en presencia de  $\text{V}^{\text{V}}$ .

3007. Aplicación del 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) a la determinación de vanadio en minerales de cobre. Kozlicka, M.; y --  
Wojtowicz, M.. *Chemia analit.*, 1971, 16 (4), 739-47.

Se mezcla la muestra (1 g) con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anhidro- $\text{KMnO}_4$  (40:1) (2 g) en un crisol, se cubre con una capa de carbonato y se funde a  $800^\circ$  durante 15 minutos. Se extrae la mezcla con agua y HCl, se añade HCl concentrado dos veces (10, 5 ml) y se evapora la solución a sequedad. Se disuelve el residuo en HCl caliente (5 ml), se diluye con agua y se filtra la sílice. Se lava el filtro con HCl-agua (1:40) caliente y con agua. Una alícuota del filtrado y de los lavados combinados se evapora casi a sequedad, se agrega HCl 1M (0.5 ml) y se transfiere con agua a un embudo separador. Se acidula la solución con HCl 1M (si es necesario), se agrega  $\text{KMnO}_4$  0.1N (2 gotas) y se extrae con solución de benzoina-alfa oxima en  $\text{CHCl}_3$  al 0.15% (2x10 ml). Los extractos combinados se lavan con agua acidulada, enseguida se extrae con NaOH 0.02M (20 y 10 ml). Se neutraliza la solución acuosa con HCl 1M (aproximadamente 0.5 ml), se agrega solución reguladora de acetato (pH 5.3) (5 ml)

y PAR acuoso 1mM (5 ml), se diluye a 50 ml con agua y se mide la extinción a 545 nm contra un testigo. El resultado se refiere a una gráfica de calibración, preparada con solución patrón de vanadio, la cual es rectilínea para 0.05 a 0.8  $\mu\text{g}$  de V por ml.

1584. Determinación espectrofotométrica de vanadio y hierro con  $\beta$ -isopropiltropolona (2-hidroxi-4-isopropilciclohepta-2,4,6-trienona). Menis, O.; e Iyer, C. S. P.. Analytica chim. Acta, 1971, 55 (1), 89-95.

Para determinar el  $\text{V}^{\text{V}}$  y el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  cuando están presentes juntos, la solución se hace 1M en  $\text{HClO}_4$ , se añade el reactivo etanólico y, después de 30 minutos, se extraen los complejos de  $\text{V}^{\text{V}}$  y  $\text{Fe}^{\text{III}}$  con cloroformo. Se mide la extinción de la fase orgánica a 470 y a 540 nm, o a 418 y 470 nm, y se calculan el V y el Fe a partir de estos valores. Para la determinación de V en acero, la mayor parte del Fe se elimina por electrólisis en un cátodo de Hg en un medio de  $\text{HClO}_4$ , el V se oxida a  $\text{V}^{\text{V}}$  con  $\text{HNO}_3$ , el  $\text{HNO}_3$  no consumido se evapora, la solución se hace 1M en  $\text{HClO}_4$  y se determina el V como se describe arriba. No hay interferencias por Ni,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , Zr,  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  o tartrato; el Ti no interfiere a 540 nm y se toleran pequeñas cantidades a 470 nm. Se dan los resultados para el V en tres aceros tipo (1200 a 1800 ppm).

#### Método 7.

1456. Determinación de vanadio en salmueras (de lago salado) mediante espectroscopía de absorción atómica. Crump-Wiesner, H. J.; Feltz, H. R.; y Purdy, W. C.. Analytica chim. Acta, 1971, 55 (1), 29-36.

A 4 muestras filtradas (cada una de 100 ml o menos) se añaden 0.0, 2.0, 4.0 y 6.0 ml de solución de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (1 ml equivalente a 1.0  $\mu\text{g}$  de V), respectivamente, y se ajusta el pH a 1 con HCl. Se di-

suelve cupferron (5 g) en HCl 0.33M (100 ml), se extrae esta solución con isobutil metil cetona (100 ml) y se lava el extracto con agua (50 ml). Se agregan 5 ml de este extracto a cada una de las soluciones muestra, se agitan durante 2.5 minutos, separándose y centrifugándose entonces las fases orgánicas. Las fases orgánicas en turno se aspiran dentro de la flama de  $N_2O$ -acetileno de un espectrofotómetro de absorción atómica (se dan los parámetros operacionales para el modelo Perkin Elmer 303). Se grafican los valores de absorción obtenidos contra la concentración de vanadio adicionado, y se extrapola al eje de concentración para determinar la concentración original. No hay interferencias por Fe, Ni, Cu, Al, Pb, Zn, Ce, Bi, Ti, Mo, Th, Zr o U, pero el W y el Sn interfieren cuando están presentes en concentraciones mayores de 5 y de 10  $\mu\text{g/ml}$ , respectivamente. Los resultados provenientes de 5 fuentes diferentes, que contenían de 5 a 1150  $\mu\text{g}$  de V por kg, se comparan con los resultados de las determinaciones espectrográficas. El límite de detección es de 2.5  $\mu\text{g/l}$ .

2319. Determinación por absorción atómica de metales alcalino térreos y óxidos refractarios en patrones geoquímicos con una flama de óxido nitroso-acetileno. Luecke, W.. Neues Jb. Miner. Mschr., 1971, (6), 263-88.

Se determinaron Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn y Fe usando la flama mencionada. La interferencia debida a la ionización térmica se suprimió adicionando grandes cantidades de un metal alcalino fácilmente ionizable, por ej., Cs. Los silicatos se descompusieron para la determinación de los elementos principales y secundarios, fundiéndolos con  $Li_2B_4O_7$  en crisoles de platino-oro. Para determinar trazas de elementos las muestras se trataron con  $HF-HClO_4$  bajo presión, seguido por volatilización del Si.

Método 11.

1575. Análisis espectrográfico de hierro forjado mediante el uso de botones fundidos. Cummings, J. P.; Hall, R. H.; y Plenzler, R. J. Appl. Spectrosc., 1971, 25 (3), 342-44.

Raspaduras de hierro forjado blanco (40 a 50 g), en un crisol de cobre enfriado con agua, se funden eléctricamente en una atmósfera de Ar, para dar un botón forjado homogéneo (1.25 pulgadas de diámetro y aproximadamente  $\frac{3}{8}$  de pulgada de grueso). Después de pulirse, el botón puede usarse directamente para el análisis de espectrografía de emisión (chispa de alto voltaje en atmósfera de He; pre-chispa durante 10 seg, exposición por 50 seg). El encendido se repite 3 veces en 5 puntos sobre la superficie del disco. Ocho muestras de hierro forjado blanco N.B.S. se usaron como patrones. La concordancia entre los valores certificados y los resultados para los constituyentes menores, Si, Cu, Mn, V y Cr, en botones fundidos fabricados a partir de otros tres hierros forjados tipo, fué excelente.

4040. Uso de un Quantómetro para la determinación de níquel, cromo, cobalto, vanadio y cobre en materiales geológicos. Laktionova, N. V.; Ageeva, L. V.; y Simonova, L. V.. Zh. analit. Khim., 1971, 26 (3), 554-7.

La muestra se diluye con una cantidad igual (en peso) de polvo de carbón que contiene un 10% de  $\text{BaCO}_3$ , y se usa una corriente de 10 a 15 amperes. La sensibilidad es de aproximadamente 1 ppm, y el coeficiente de variación es menor del 20%. El método se puede aplicar al análisis de, por ej., basalto, granito y nefelina. Para rocas alcalinas, existe una correlación positiva entre las intensidades de las líneas de los elementos mencionados y las del fondo, lo cual se puede usar como patrón interno en tales casos.

2718. Determinación espectrográfica de trazas de elementos

en suelos. Aplicación a estudios del medio ambiente. Ecrement, F.. -  
Meth. phys. Analyse, 1971, 7 (2), 128-32.

La tierra se seca en aire (a  $105^{\circ}$  durante 36 horas) y en una mufla (a  $550^{\circ}$  durante 4 h) y después se muele finamente. Las muestras se mezclan con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y grafito, y se analizan mediante espectrografía de excitación con arco. Se obtienen sensibilidades de 1 ppm para Ag y Cu y de 3 ppm para Cr; reemplazando el sector de paso con un lente para enfocar la fuente sobre la hendidura, se obtienen sensibilidades de 1 ppm para Mn, Ni, Pb, V, Sn y Co, 3 ppm para Mo, Ga, Ge y Be, y de 10 ppm para Bi, y los errores son menores del 25%. Por este método es difícil determinar Cs, Zn y As. La reproducibilidad y la precisión se mejoran fundiendo la muestra con  $\text{LiBO}_2$ . El método espectrográfico se usó para determinar las relaciones entre la roca y la tierra, y entre la distribución de los elementos menores y la composición mineral y la granulometría de las tierras; otros factores estudiados incluyen el comportamiento de las tierras que contienen Cu, Co, Ni, Mn y Zn añadidos, y los efectos de los elementos menores sobre la vida vegetal y animal.

2761. Determinación espectrográfica de níquel, cobalto, plata, vanadio, estaño, molibdeno, titanio, aluminio, bismuto, hierro, plomo y manganeso en agua natural, en presencia de cantidades relativamente grandes de cobre. Eremenko, V. Ya.; y Mel'nikov, E. A.. *Gidrokhim. Mater.*, 1970, 54, 87-90; *Referat. Zh., Khim.*, 19GD, 1971, (10), Abstr. No. 10 G 184.

Se estudió el efecto del cobre sobre la determinación de metales pesados en agua. Para contenidos de Cu de hasta  $120 \mu\text{g}/\text{l}$ , pueden determinarse todos los elementos nombrados (excepto la Ag) con un error menor del 20%. Para más de  $160 \mu\text{g}$  de Cu/l, el Cu se debe separar primero (mediante extracción como su complejo con ditizona, a partir de una

solución debilmente ácida que contiene  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ); algo de Ag y de Sn se extraen con el Cu. Después de eliminar la mayor parte del Cu, se ajusta el pH a aproximadamente 5, y se extraen los otros elementos como sus complejos con dietilditiocarbamato y 8-hidroxiquinolina. Los extractos se analizan mediante los métodos espectrográficos aceptados.

2130. Concentración de microcantidades de impurezas mediante precipitación como parte básica para el análisis espectrográfico de cadmio y zinc. Tiptsova-Yakovleva, V. G.; y Dvortsan, A. G.. Zav. Lab., 1971, 37 (6), 676-9.

Se puede usar un precipitado de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  o de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  (equivalente al 10 o 15% del peso de la muestra) como colector de trazas de In, Cu, Ga, Pb, Sn, Cr, Zn, Ti, V, W, Mo, Ge, As, Sb, Te y Bi en cadmio, o de In, Cu, Ga, Cr, Sb, As, Ge, Ti, V y Mo en zinc. La muestra (0.5 g) se disuelve en 2 a 3 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado, la solución se evapora a sequedad, el residuo se disuelve en agua y la solución resultante se trata con 3 ml de  $\text{NH}_3$  acuoso 0.5N y se centrifuga. El precipitado se disuelve en unas cuantas gotas de  $\text{HNO}_3$ , la solución se evapora a sequedad, el residuo se disuelve en agua para producir aproximadamente 25 ml de solución, y se agregan unas cuantas gotas de  $\text{NH}_3$  acuoso para precipitar el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  o el  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . La solución se centrifuga y el precipitado se seca y se disuelve en 4 o 5 gotas de  $\text{HNO}_3$  (1:1). El espectro se excita en un arco de corriente alterna de 8 a 9 amperes, para el análisis espectrográfico.

#### Método 12.

3948. Datos analíticos sobre las rocas silíceas tipo U.S.G.S. obtenidos por espectrometría de fluorescencias de rayos X. Goodman, R. J.. Can. Spectrosc., 1971, 16 (4), 97-99.

Se determinaron las concentraciones de Co, Cr, Ga, Mn, Nb, -

Ni, Rb, Sr, V, Y y Zr en rocas tipo U.S.G.S., mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X calibrada con tipos analizados mediante otra técnica (excepto para el Cr y el Y). La precisión de los resultados fué mejor en  $\pm 10\%$ . Los valores obtenidos concordaron con los valores recomendados previamente, exceptuando los de Nb e Y, para los que los valores obtenidos parecen ser más exactos.

2224. Análisis por fluorescencia de rayos X de aleaciones de titanio. Matsumura, T.; Kotani, N.; y Goto, T.. Japan Analyst, 1970, 19 (10), 1393-1400.

Se usó el análisis por fluorescencia de rayos X usando un foco de emisión de tungsteno (operado a 50 kV y 20 mA) y un analizador de LiF (pentaeritrol para el Al) para determinar de 1 a 7% de Sn, de 0.05 a 0.25% de Pd, 0.5 a 20% de Mo, 2 a 7.5% de Zr, 1 a 5.5% de Ta, 0.5 a 2% de Cu, 1 a 5.5% de Co, 0.2 a 3% de Fe, 6.5 a 12% de Mn, 0.1 a 5.5% de V, 1 a 4.5% de Cr y 0.5 a 10% de Al, usando sus líneas  $K_{\alpha}$  ( $L_{\alpha}$  para el Ta y  $K_{\beta}$  para el V). Las líneas de rayos X  $K_{\alpha}$  del Sn y  $K_{\alpha}$  del Mo son afectadas por el Zr, y la línea  $K_{\alpha}$  del Pd por la de Ag (del por tamuestras de plata). Se utilizan ecuaciones empíricas que involucran el coeficiente de absorción de masa de los elementos para corregir los resultados. El coeficiente de variación fué de 0.08% para el Mn y aumentó hasta 0.83% para el Pd.

#### Método 14.

1544. Determinación coulométrica de vanadio(V) con etilendiamintetra-acetato de hierro(II) generado electrolíticamente. Sierra Jimenez, F.; Sanchez Pedreno, C.; Perez Ruiz, T.; y Martinez Lozano, C.. An. Quim., 1971, 67 (5), 517-22.

La solución de prueba que contiene  $VO_3^-$  (concentración final menor de 0.4 mM), y que también puede contener  $MoO_4^{2-}$  o  $WO_4^{2-}$ , se tra-

ta en una celda electrolítica con un exceso dos veces mayor de EDTA y 250 a 300 ml de solución basal (EDTA-Fe<sup>III</sup> 0.03M conteniendo un ligero exceso de EDTA y el acetato de sodio suficiente para dar un pH de 4.5). Después de pasar nitrógeno a través de la celda durante 20 minutos, se pasa una corriente adecuada (por ej., 10 a 20 mA para 10 ml de VO<sub>3</sub><sup>-</sup> 20 mM). El punto final se detecta amperométricamente a partir de la corriente debida a la oxidación anódica del exceso de EDTA-Fe<sup>II</sup>. El método es aplicable a acero.

#### Método 19.

1585. Análisis por activación de aleaciones de hierro tipificadas. I. Determinación de vanadio y examen de certificación cualitativa. Gruber, E.; y Sorantin, H.. Mikrochim. Acta, 1971, (2), 262-6.

Se efectuó la determinación no destructiva de V mediante irradiación de la muestra en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg durante 10 seg o 10 minutos, y entonces, después de un minuto, midiendo el pico a 1.43 MeV del <sup>52</sup>V con un cristal de NaI(Tl) y un analizador de pulso-altura de 400 canales; también se llevó a cabo la espectrometría de rayos gama con un detector de Ge(Li). Se especifican las condiciones para la preparación de la muestra para las aleaciones tipo: Acero Forjado 1 NBS-1138 y Hierro dúctil 1 NBS-1140. Se detectaron trazas de As y Sb en la primera aleación y de Sb y La en la segunda, en adición a los elementos mencionados en el certificado de especificaciones.

814. Posibilidades analíticas del método de activación neutrónica en el análisis no destructivo de meteoritos. Vobecky, M.; Frana, J.; Randa, Z.; Benada, J.; y Kuncir, J.. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1971, 6 (4), 237-47.

Las muestras empacadas en polietileno se activan en el núcleo



del reactor (flujo de aproximadamente  $10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg) durante un corto período o en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $2 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg durante períodos más largos, y se graban los espectros de rayos gama como describieron Kuncir et al. (J. radioanalyt. Chem., 1970, 5, 369) usando un detector de Ge(Li). Con activación durante 2 minutos, se pueden determinar Na, Al, Ca, Mn, Mg, Cl, V y Co en meteoritos pétreos, pero solamente el Ni y el Co en meteoritos de hierro. Bajo las mismas condiciones de activación y medición, también se pueden determinar Ti, Ba, Sm, Eu, Dy, U y K en rocas terrestres y lunares. Los resultados concuerdan con los obtenidos mediante varias técnicas espectroscópicas.

2376. Análisis por activación de vanadio en aceite mineral. Mayer, W. A.. Erdoel Kohle Erdgas Petrochem. Brennst.-Chem., 1971, 24 (6), 416-7.

La muestra (como se recibe o diluida con xileno) (100 g) en un tubo de Zircaloy, se irradia durante 10 minutos en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $3 \times 10^8$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg, transfiriéndose entonces a un envase de vidrio y, un minuto después de la irradiación, la actividad de los rayos gama del <sup>52</sup>V inducido se determina durante 10 minutos a 1.43 MeV con un contador de escintilación de NaI(Tl). La interferencia por el pico del <sup>38</sup>Cl a 1.6 MeV producido a partir del Cl natural en el aceite, se corrige haciendo una segunda medición de 10 minutos, 17 minutos después de finalizada la irradiación. Si las cuentas acumuladas en la segunda medición se multiplican por 1.373 y se restan del valor obtenido en la primera medición, la actividad corregida corresponde al <sup>52</sup>V. Tipos que contienen 0.1, 1 y 10 ppm de V se analizan de un modo análogo. El límite de detección es de 0.02 ppm de V en el aceite y, al nivel de una ppm la precisión está dentro de 2%.

### Método 21.

3101. Estudio cinético de la reacción entre el bromato de potasio, el Eriocromo Azul P y el vanadio(V): determinación de ultra-micro cantidades de vanadio. Costache, D.; y Sasu, S.. *Revue roum. Chim.*, 1971, 16 (3), 1211-16.

El vanadio puede determinarse, en el rango de concentración de 0.04 a 0.23 ng/ml, por medio de su acción catalítica sobre la reacción entre el Eriocromo azul P y el  $\text{KBrO}_3$ , obteniéndose las proporciones de reacción a partir de mediciones espectrofotométricas a 535 nm y a un pH de 2.1 a 3. El  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  presente en un exceso 1000 veces mayor no interfiere.

956. Determinación catalítica de vanadio en sangre y en orina. Christian, G. D.. *Analyt. Lett.*, 1971, 4 (4), 187-96.

El método, adaptado a partir del de Tanaka y Awata (*Analyt. Abstr.*, 1969, 16, 1216), involucra la oxidación catalizada por el V del ácido 4-hidracinobencensulfónico (I) por el  $\text{NaClO}_3$ , para dar una sal de diazonio, la cual se copula con la 1-naftilamina (II). Procedimiento. En un crisol de sílice se incinera en seco sangre entera, glóbulos rojos, plasma o suero (10 ml), u orina (25 ml), a  $600^\circ$  durante 3 horas. Se disuelve el residuo en  $\text{HCl}$  1M (5 ml) con agua (3 ml) y se ajusta el pH a 4.5 con  $\text{NH}_3$  acuoso 3M o con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Se añade solución de 8-hidroxiquinolina en  $\text{CHCl}_3$  al 1% (3 ml) para extraer el V. Se extrae la capa orgánica con solución reguladora de  $\text{NH}_3$  acuoso- $\text{HNO}_3$  de pH 9.5 (2 ml) y la solución acuosa se trata con  $\text{NaClO}_3$  0.2M (2 ml), I 0.1M (2 ml) y II en propanol 0.02M (2 ml). Se ajusta el pH a 2.5 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y  $\text{NH}_3$  acuoso 3M, se diluye a 10 ml y se calienta a  $60^\circ$  durante 40 minutos. Se detiene la reacción por inmersión en un baño de hielo-agua y se mide la extinción a 530 nm dentro de los 15 minutos siguientes. Se prepara un testigo con 5 ml de  $\text{HCl}$  1M. Se determina el -

contenido de V por referencia a una gráfica de calibración para el rango de 0.2 a 0.8  $\mu\text{g}$ . No se notaron interferencias. Las recuperaciones de 0.2  $\mu\text{g}$  de V fueron cuantitativas dentro de los límites de error experimental.

#### Otros métodos.

66. Análisis polarográfico de una aleación semiconductora de talio-vanadio-azufre. Chikryzova, E. G.; Kiriyak, L. G.; y Meryan, V. T.. Zav. Lab., 1971, 37 (3), 273-6.

La muestra de  $\text{Tl}_3\text{VS}_4$  (0.1 g) se disuelve en 0.5 a 1 ml de  $\text{HNO}_3$  12M sin hervirla, la solución se diluye a 10 ml (el S sin disolver se puede ignorar) y una alícuota se trata con  $\text{NaClO}_4$  0.5M, con solución reguladora de fosfato y con ácido trihidroxiglutarico 0.3M (Zh. analit. Khim., 1971, 26, 312). Se ajusta el pH a 7, y el V y el Tl se determinan a partir de un oscilopolarograma anódico. Alternativamente para el V, la muestra (0.1 g) se funde con 0.5 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0.1 g de  $\text{NaNO}_3$ , la mezcla derretida se trata con agua, dejando el  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  sin disolver, y la solución se trata como se describió arriba, con las modificaciones necesarias.

Método 2.

1236. Estudios sobre el clorato de potasio como reactivo oxidimétrico primario. Murty, C. R.; y Rao, G. G.. Talanta, 1972, 19 (1), 45-9.

Se dan los detalles de trabajo para la titulación de  $V^{III}$  (potenciométricamente, o visualmente con naranja de metilo) con solución de  $KClO_3$ , de  $Sn^{II}$  (potenciométricamente, o visualmente con azul de metileno o fenosafranina) y de  $Ti^{III}$  (con fenosafranina o rojo neutral) con el mismo reactivo. El medio es de HCl 5 a 7M, y para el  $V^{III}$  y el  $Ti^{III}$  es necesaria una atmósfera inerte.

Método 4.

226. Determinación colorimétrica (mejorada) de vanadio en muestras geológicas. Roberts, J. L.. Talanta, 1971, 18 (10), 1070-2.

La sensibilidad y la selectividad del método del tungstofosfato para determinar concentraciones en ppm de V (Ward et al., Bull. U. S. geol. Surv., 1963, No. 1152, 87) se mejoraron, substituyendo el  $NaHSO_4$  por  $KHSO_4$  durante la fusión de la muestra y extrayendo el complejo del ácido tungstovanadofosfórico con isobutil metil cetona. El uso del  $NaHSO_4$  evita la precipitación del tungstofosfato de potasio durante el desarrollo del color. Se obtuvieron desviaciones tipo de alrededor de 10 ppm a partir de un valor medio de 47 ppm y de  $\pm 20$  ppm a partir de un valor medio de 364 ppm, para peridotita tipo y basalto tipo, respectivamente. El método (que se describe) es especialmente adecuado para el análisis rutinario de rocas, sedimentos o suelos en un laboratorio de campo.

3527. Determinación colorimétrica de vanadio en suelos, sedimentos y rocas, para usarse en la exploración geoquímica. Stanton, R. E.; y Hardwick, A. J.. Proc. Australas. Inst. Min. Metall., 1971, (240), 115-7.

La muestra (0.5 g) se funde con  $\text{NaHSO}_4$ , la mezcla se extrae con 5 ml de  $\text{HNO}_3$  4M y la solución se diluye a 10 ml; 5 ml de la solución clara se calientan hasta el punto de ebullición con 1 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se añaden 2 ml de solución de tungstofosfato (una solución de 25 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  en 375 ml de agua, mezclada con 125 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Después de diluir con 10 ml de agua, la solución se calienta en un baño de agua hirviente durante más de 10 minutos. La solución fría se extrae con 2 ml de 3-metilbutan-2-ol, y el color amarillo del complejo de tungstovanadofosfato en la fase del disolvente se compara con una serie tipo. El método es rápido y la sensibilidad es de 4 ppm de V.

#### Método 5.

3172. Extracción-determinación fotométrica de vanadio en materias primas, en escorias y en ferrofósforo. Alikeeva, E. A.; y Kozlovskaya, I. M.. Trudy leningr. nauchno-issled. proekt. Inst. osnov. Khim. Prom., 1971, (4), 264-8; Referat. Zh., Khim., 19GD, 1972, (2), Abstr. No. 2G144.

El método se basa en la formación del ácido tungstovanadofosfórico. Procedimiento. Se descompone la muestra con HF y  $\text{HNO}_3$ , una alícuota (5 a 10 ml) de la solución se ajusta a un pH de 4 con solución de NaOH al 20%, y se añaden 3 ml de  $\text{HNO}_3$  6M, 0.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso al 1%, 5 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:2) y, gota a gota y con agitación  $\text{KMnO}_4$  0.1N para producir un color rojo. Después de 3 minutos se añade solución de  $\text{NaNO}_2$  al 1% hasta desaparecer el color, se agrega 1 ml de solución de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  al 10% y se hierve la solución durante unos cuantos segundos;

se enfría y se lleva a 25 ml con agua. Se extrae con 10 ml de alcohol isobutílico durante 2 min, el extracto se diluye a 25 ml con alcohol isobutílico y se mide la extinción. La sensibilidad del método es de 0.002% de V. Para un contenido de V de 0.02 a 0.1% el error fué de 15%; para contenidos de V más altos fué de aproximadamente 5%.

4607. Determinación espectrofotométrica de vanadio en acero con acetoacetanilida. Datta, K.; y Das, J.. Indian J. Technol., 1972, 10 (2), 76-9.

La muestra (1 g) se disuelve tratándola con HCl-HNO<sub>3</sub> (1:1) y calentando enseguida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta la aparición de vapores. El material insoluble se funde con KHSO<sub>4</sub> y una solución del fundido en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se mezcla con la solución principal, diluyéndose a 250 ml. Una alícuota de 10 ml se somete a electrólisis con un cátodo de Hg durante 15 minutos pasando nitrógeno, entonces se trata con unas cuantas gotas de iodo acuoso (para oxidar cualquier cantidad de V en un estado de oxidación menor a IV) y otras gotas de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acuoso para reducir el iodo no consumido, diluyéndose entonces a 25 ml. Una porción de 5 ml se trata con 1 ml de solución de KCN al 5%, se ajusta el pH a 5 con NH<sub>3</sub> acuoso 2M, se trata con 1 ml de acetoacetanilida etanólica 1M, y se diluye a 20 ml con solución reguladora de acetato de pH 5.74. La solución se extrae con fosfato de tributilo (2x5 ml) y se mide la extinción del extracto (después de secarlo sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 338 nm contra una solución testigo del reactivo. La ley de Beer se observa hasta 25 µg de V<sup>IV</sup> por ml de extracto. Interfieren, citrato, tartrato, F<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, sulfosalicilato, mercaptoacetato y el EDTA. El Ni, Co, Zn y Cr<sup>III</sup> son enmascarados por el KCN; el Cr<sup>VI</sup> debe primero reducirse a Cr<sup>III</sup>.

#### Método 6.

223. Fluorescencia y estados de valencia del metal. VI. De-

terminación de vanadio con ácido benzóico. Koh, K. J.; y Ryan, D. E.  
Analytica chim. Acta, 1971, 57 (2), 295-300.

La solución de prueba se trata con una solución de ácido benzóico y con solución reguladora de acetato (pH 5.2) y se agita mecánicamente bajo condiciones tipo con amalgama de zinc; la solución se diluye con solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y se mide su fluorescencia a 410 nm (excitación a 300 nm). Se obtiene una gráfica de calibración rectilínea para 0.005 a 4  $\mu\text{g}$  de V (0.5 a 400 partes por  $10^9$  en la solución final). El vanadio (10 partes/ $10^9$ ) se determinó satisfactoriamente en presencia de 10 ppm de Na, K, Ca, Mg, Sr, Zn, Al,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ ; - cantidades 200 veces mayores de Cd,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , Ni o Pb, o cantidades 30 veces mayores de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  o  $\text{Mo}^{\text{III}}$ , no interfieren; más de 20 partes/ $10^9$  de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  interfieren, y no debe estar presente el Fe. Se propone un mecanismo de reacción; se considera que el producto fluorescente es el ácido peroxibenzóico.

#### Método 7.

3827. Método de absorción atómica para determinar vanadio en catalizadores usados en la síntesis de amoníaco. Talalaev, B. M.; - Mironova, O. N.; y Mohammud, A. M.. Zh. analit. Khim., 1971, 26 (7), 1327-30.

Se disuelven 2 g del catalizador en  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  (1:3), se añaden 30 ml de etanol y se diluye a 100 ml con agua. En alícuotas de la solución se añaden diferentes volúmenes de solución tipo de V, se atomiza la solución en una flama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno y se mide la absorción a 318.4 nm. El coeficiente de variación fué del 4% (25 determinaciones).

4608. Determinación de vanadio en acero y en hierro forjado mediante espectrofotometría de absorción atómica. Cobb, W. D.; y -- Harrison, T. S.. Metallurgia Metal Form., 1972, 39 (5), 167-70.

La muestra (0.5 g) se digiere con HCl (10 ml) al 50% (v/v) y enseguida se oxida mediante la adición gota a gota de  $\text{HNO}_3$ ; se hierve para eliminar los vapores nitrosos, y después de adicionar 2 ml de una solución que contiene 44.75 g de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 200 ml de agua (para su primir interferencias), la solución resultante se diluye a 50 ml y se mide la absorción a 318.54 nm usando una flama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno. Para aceros que contienen de 0 a 0.1%, de 0 a 0.25% o de 0 a 2.5% de V, las reproducibilidades son de  $\pm 0.002\%$ ,  $\pm 0.01\%$  o  $\pm 0.07\%$ , respectivamente.

437. Determinación de vanadio y níquel en aceites minerales mediante atomización en tubo de grafito sin flama. Omang, S. H.. --  
Analytica chim. Acta, 1971, 56 (3), 470-3.

El método de horno de grafito sin flama (cf. L'vov, Spectrochim. Acta, B, 1969, 24, 53) se aplicó a la determinación de ppm de V y Ni ligados orgánicamente en aceite o en crudo (1 g disuelto en xileno). Una alícuota de 10  $\mu\text{l}$  se inyecta en el tubo de grafito y, después de eliminar el disolvente, la materia orgánica u otro componente no deseado por calentamiento, se atomiza el aceite a  $2400^\circ$  para el Ni y a  $2700^\circ$  para el V. La absorción se mide a 232 nm (para Ni) y a 318.2 nm (para V); para el Ni se necesita una corrección debido a la dispersión de la luz. Los resultados concuerdan con los obtenidos por absorción atómica con flama y también con los obtenidos cuando se incinera el aceite y se disuelven las cenizas en  $\text{HNO}_3$ . La sensibilidad es de aproximadamente 5 ng de Ni y 20 ng de V; este método elimina la contaminación y las pérdidas inherentes en los métodos usuales.

2054. Evaluación de la absorción atómica con un atomizador de grafito calentado, para la determinación directa de metales de transición (en trazas) en agua de mar. Segar, D. A.; y Gonzalez, J. G.. --  
Analytica chim. Acta, 1972, 53 (1), 7-14.

El aparato consiste en un espectrofotómetro de absorción ató



mica y grabadora, un corrector de fondo de arco de deuterio y un atomizador de grafito. La determinación de Fe, Mn, Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Cu, Cr, Ag o V mediante la inyección directa en el atomizador no fué posible, por lo que se desarrolló un método que permite volatilizar al elemento requerido separadamente del grueso de las sales presentes. Se esperaba que los elementos volátiles (Cd, Zn, Pb y Ag) fueran expelidos antes que las sales principales a una temperatura baja de horno, pero surgieron dificultades que impidieron su determinación. Los elementos Cu, Fe, Mn, Co, Ni y V, que son menos volátiles que las sales principales, pudieron determinarse expeliendo las sales principales a una temperatura más baja que la requerida para la volatilización de esos elementos, y atomizando el residuo inmediatamente a alta temperatura. Esta técnica puede aplicarse al Fe (hasta 3  $\mu\text{g/l}$ ), y posiblemente a Mn y Cu, en agua de mar no contaminada, pero la covoilatilización del Cu, Mn, Co y Ni con las sales principales reduce la sensibilidad. La técnica es rápida y se puede usar para el examen preliminar de un número grande de muestras.

#### Método 11.

2843. Determinación espectrográfica de trazas de metales en partículas aéreas. Hasegawa, T.; y Sugimae, A.. Japan Analyst, 1971, 20 (7), 840-5.

En lugar de extraer los metales con ácidos del filtro de fibra de vidrio, el filtro se descompone en el electrodo generando HF in situ. Las partículas se colectan con un muestreador de aire de gran volumen ( $1 \text{ m}^3/\text{min}$ ) en un filtro de fibra de vidrio Whatman GF-81 durante 3 a 24 horas. Se corta una pequeña pieza del filtro (4 mm) y se coloca en el cráter de un electrodo de grafito que ha sido tratado con parafina líquida y empacado con polvo de NaF-grafito (1:4). Se añade una so-

lución patrón interna ( $\text{HNO}_3$  2N conteniendo 30 ppm de In y 30 ppm de Pd) (50  $\mu\text{l}$ ) gota a gota, con todo lo cual el filtro de fibra de vidrio es descompuesto por el HF liberado antes de la excitación del espectro - con un arco de corriente directa. Las gráficas de calibración son recti líneas para V, Ni, Cu, Sn, Mn, Pb y Fe en los rangos de 0.05 a 0.5  $\mu\text{g}$  (V, Ni, Cu y Sn), 0.1 a 1  $\mu\text{g}$  (Mn), 0.5 a 5  $\mu\text{g}$  (Pb) y de 1 a 10  $\mu\text{g}$  (Fe), usando las líneas a 3185.4, 3414.8, 3247.5, 3175.0, 2798.3, 2833.1 y - 3057.5 Å, respectivamente. La línea del In a 3256.1 Å es una referencia adecuada para Cu, Sn y Pb, y la línea del Pd a 3242.7 Å para los - otros metales. Los coeficientes de variación fueron de 1.3 a 13.1%.

3760. Determinación espectrográfica de impurezas (trazas) en cloruro de aluminio. Karyakin, A. V.; Pavlenko, L. I.; y Babicheva, G. G.. Zh. analit. Khim., 1971, 26 (7), 1344-7.

Se colocan dos gotas de la solución de prueba en la cavidad de un electrodo de carbón, se seca con una lámpara infrarroja, se agrega una gota de solución de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  al 2% y se seca nuevamente, se aña de una gota de solución de  $\text{AlCl}_3$ , se seca, y se determinan las impurezas mediante excitación en un arco de corriente directa de 10 amperes. La quema de muestra más estable se obtiene mezclando la muestra con un regulador consistente en  $\text{KBr-carbón-Ga}_2\text{O}_3$ . Esta adición afecta las con diciones de excitación y evaporación tanto de la base como de las impu rezas. La sensibilidad (ppm) es de 2 para Mn; 4 para Mg, B, Fe, Cu o - Ni; 10 para V y 40 para Ti. Los coeficientes de variación fueron de 10 a 30% dependiendo de las impurezas y su concentración.

1663. Determinación espectrográfica de manganeso, níquel, co bre, cromo, hierro, bario, estroncio, vanadio y plomo en sangre humana. Gribovskaya, I. F.; Nozdryukhina, L. R.; Larchenko, N. T.; Karyakin, A. V.; y Farafonov, M. M.. Nauch. Dokl. vyssh. Shk., biol. Nauk, 1971, (9), 121-7; Referat. Zh., biol. Khim., 30F, 1972, (5), Abstr. No. 5F107.

Se coloca la muestra en un vaso de cuarzo previamente pesado, se seca a  $105^{\circ}$  durante uno a dos días, entonces se incinera la muestra en una mufla (incrementando gradualmente la temperatura hasta  $470^{\circ}$ ). Las cenizas frías se muelen y se transfieren 20 mg de las mismas a la cavidad de un electrodo de carbón relleno previamente con 10 mg de polvo de carbón. Se determinan los metales con un Quantómetro.

#### Método 12.

209. Análisis cuantitativo por fluorescencia de rayos X de aleaciones de zirconio-vanadio. Wagner, G.; y Borchers, H.. Z. Werkstofftech., 1971, 2 (4), 197-204.

Un tubo de rayos X con un foco de emisión de tungsteno y un detector de LiF se usaron para medir las intensidades de las líneas  $K\beta_1$  del Zr y  $K\alpha_{1,2}$  del V. Las aleaciones se prepararon calentando mezclas de Zr y V en un horno de arco eléctrico (Gruber, Z. Metalk., 1961, 52, 291) y se pulieron químicamente antes del análisis. Las aleaciones que contenían más de 5% de V dieron resultados altos debido a la presencia de la fase  $ZrV_2$ , y fué necesario preparar muestras a partir de limaduras mezcladas con triestearina (4:1) para evitar ésto. Se investigaron aleaciones conteniendo más de 8% de V.

#### Método 15.

3867. Determinación de hierro(II), vanadio(IV) y manganeso(II) en una mezcla. Issa, I. M.; y Misbah, A. S.. J. Chem. un. Arab Repub., 1971, 14 (1), 37-47.

Mezclas binarias y ternarias de  $Fe^{II}$ ,  $V^{IV}$  y  $Mn^{II}$  se pueden analizar mediante titulación potenciométrica en  $H_2SO_4$  diluido con solución de  $KMnO_4$  en presencia de  $Cu^{II}$  y  $F^-$  (siendo necesarios ambos para la oxidación eficiente del  $Mn^{II}$ ). En las mezclas que contienen  $Fe^{II}$  es

te método provoca que algo de  $\text{FeF}_3$  precipite debido a la oxidación atmosférica de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Para evitar esta dificultad, las mezclas que contienen  $\text{Fe}^{\text{II}}$  se titulan primero con solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  en un medio 0.5N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y en ausencia de  $\text{F}^-$  para determinar el  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ; después de ajustar apropiadamente la acidez, se continúa la titulación con  $\text{KMnO}_4$ . El  $\text{Cr}^{\text{III}}$  no interfiere. El error es menor del 1%. El método es aplicable a acero.

#### Método 17.

3005. Cromatografía gas-líquido de algunos complejos de la 2-tenoiltrifluoroacetona. Jacquelot, P.; y Thomas, G.. J. Chromat., - 1972, 66 (1), 121-8.

Se efectuó la separación y determinación de los complejos con 2-tenoiltrifluoroacetona, de el  $\text{Be}^{\text{II}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sc}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Cu}^{\text{II}}$  mediante cromatografía gas-líquido en columnas de vidrio Pyrex empacadas ligeramente (230 cm x 4 mm), preparadas de acuerdo al método de Averill (Analyt. Abstr., 1963, 10, 4997), rellenas con capas de vidrio (60 a 80 mallas) recubierto con un 1% de DC-710 y mantenidas a aproximadamente  $250^\circ$ , con un flujo promedio del gas portador de 75 ml/min y detección de ionización de flama. Los complejos se introdujeron como sus soluciones en  $\text{CCl}_4$ . Los complejos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{II}}$  existen como dihidratos, los cuales tienen una solubilidad en  $\text{CCl}_4$  limitada y dan picos asimétricos, pero se puede corregir tal comportamiento mediante la formación de los correspondientes aductos de los complejos con dietilamina.

#### Método 19.

2609. Algunas aplicaciones de la activación neutrónica al análisis de huesos humanos. Goode, G. C.; Howard, C. M.; Wilson, A. R.; y

Parsons, V.. *Analytica chim. Acta*, 1972, 58 (2), 363-8.

Las muestras de biopsia (aproximadamente 100 mg) se incineran a  $400^{\circ}$  y se determina el F mediante la reacción  $^{19}\text{F}(n, 2n)^{18}\text{F}$  con irradiación durante 20 minutos en un flujo de neutrones de 14 MeV de aproximadamente  $10^8$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. Después de decaer el  $^{18}\text{F}$  durante 110 min, se determinan los elementos, Ca, Mg, Cl, Na, Al, V y Mn, irradiando nuevamente durante un minuto con un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $4 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg, seguida por espectrometría gama con una técnica de mínimos cuadrados adecuada para la resolución espectral. Los coeficientes de variación (%) para la replicación del análisis de 5 porciones de muestras de hueso fueron: Ca 0.4, Na 0.5, Mg 0.7, Fe 3.0, Al 13.0, V 25.0 y Mn 21.5.

3257. Determinación mediante activación neutrónica de vanadio en aceites y en catalizadores. Arroyo, A.; y Brune, D.. *Mikrochim. Acta*, 1972, (2), 239-41.

Se determinaron de 0.2 a 200 y de 400 a 2000 ppm de V en aceites crudos y residuos y en catalizadores de la refinación, respectivamente, mediante activación neutrónica después de irradiar la muestra durante 4 minutos en un flujo de aproximadamente  $2 \times 10^9$  neutrones térmicos/cm<sup>2</sup>/seg. Se irradiaron varias muestras simultáneamente, y se midieron los rayos gama de 1.44 MeV del  $^{52}\text{V}$  para cada muestra. Mediante este método pueden determinarse simultáneamente 4 muestras y un tipo en menos de 15 minutos, por lo que es adecuado para uso rutinario.

3862. Determinación de 16 elementos (trazas) en hierro de alta pureza mediante activación neutrónica y espectrometría de rayos gama con un detector de germanio-litio. Steinnes, E.. *Scand. J. Metall.*, 1972, 1 (3), 137-9.

La muestra (50 mg) se irradió durante un minuto o durante 1 hora en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $2 \times 10^{13}$  neu-

trones/cm<sup>2</sup>/seg, y después de 2 minutos o después de 20 horas, se hizo la determinación cuantitativa usando un detector de Ge(Li) y un analizador de 1700 canales para la determinación de Al, Ti, V, Mn y Co, o de Sc, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Sb, Hf, Ta y W, respectivamente. Se discuten los resultados obtenidos y la posibilidad de aplicar resinas de intercambio iónico en la determinación de varios elementos.

321. Análisis instrumental por activación neutrónica de muestras lunares mediante activación corta. Frana, J.; Vobecky, M.; Randa, Z.; Benada, J.; y Kuncir, J.. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1971, 8 - (2), 97-105.

Las muestras (4 a 5 mg) y los tipos multi-elementales en recipientes de polietileno sellados, se irradiaron en un flujo de neutrones de aproximadamente  $2 \times 10^{17}$  neutrones/m<sup>2</sup>/seg. Se produjeron radionúclidos de los siguientes elementos: Na, Al, Ca, Mg, K, Si, Ti, V, Mn, Co, Ba, Sm, Eu, Dy y U. Se obtuvieron cálculos computarizados a partir del espectro obtenido con un analizador de 4096 canales acoplado a un detector de Ge(Li) de 30 cm<sup>3</sup>. Las condiciones óptimas determinadas experimentalmente fueron: 3 minutos de irradiación, 13 minutos de decaimiento y 15 minutos para cada medición. Se discuten las causas de interferencia, pero se encontró al método particularmente adecuado para una evaluación rápida de la muestra antes de un análisis más detallado.

#### Método 21.

1403. Medición cinética de trazas de vanadio. II. Determinación con índigo carmín. Costache, D.; y Sasu, S.. Revue roum. Chim., 1971, 16 (12), 1861-5.

Esta determinación rápida está basada en el efecto catalítico del V<sup>V</sup> sobre la reacción de orden cero entre el índigo carmín y el KBrO<sub>3</sub> en HCl 1M a 20°. Los reactivos se adicionan en el orden específico

cado, la solución se lleva a 25 ml con agua y la extinción se mide cada 2 minutos en una celda de 2 cm a 535 nm (contra agua). La concentración del colorante usada fué de 0.084 mg/ml y la del  $\text{KBrO}_3$  fué de 0.19 mg/ml. La gráfica de calibración es rectilínea hasta aproximadamente 28 ng de V/ml. Para 5 determinaciones en cada una de 5 diferentes concentraciones entre 4.54 y 27.24 ng/ml de V, la desviación tipo fué de 0.73 ng (Cf. *Analyt. Abstr.*, 1972, 22, 3101).

Método 1.

3328. Estimación de berilio, titanio, vanadio o paladio con N,N'-di(saliciliden)etilendiamina, Singh, B. R.; y Kumar, S.. Indian J. Chem., 1972, 10 (6), 663-4.

Esta base de Schiff (I) forma complejos insolubles con el  $\text{Be}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{Pd}^{\text{II}}$  y  $\text{V}^{\text{IV}}$ . A una solución muestra ligeramente amoniacal se adiciona tartrato de Na y K y un exceso de la solución de (I), y el pH se ajusta a entre 7.5 y 8 para el Be, entre 9 y 10 para el Ti y entre 11 y 12 para Pd o V. La solución se agita vigorosamente y se calienta durante una hora. El precipitado se filtra, se lava con agua caliente, se seca a  $110^{\circ}$  y se pesa. En presencia del tartrato y del  $\text{NH}_4^+$  no interfieren los metales alcalinos ni los alcalino térreos, ni tampoco Ag, Tl, Pb (filtrándose el precipitado de la solución caliente), Cd, Al, Cr, La, Au, Pt, Zr, Th o U, ni los aniones  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  o  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

Método 2.

3318. Cianuro de iodo y cianuro de bromo como oxidantes volumétricos. Parkash, R.; Chauhan, R. K.; y Zyka, J.. Microchem. J., 1972, 17 (5), 519-27.

Se establece que estos compuestos actúan como o se comportan como cianuros de halógeno y no como halogenuros de cianógeno, y un trabajo previo (Paul et al., *Analyt. Abstr.*, 1972, 22, 2958; 1972, 23, 9) sobre su uso como oxidantes es ampliado al estudio de sus propiedades en solución y de su comportamiento en polarografía y amperometría. Se comprobaron las estabildades de sus soluciones en HCl 1M, en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M, en ácido acético 0.05M, en etanol y en acetonitrilo mediante ti-



titulación amperométrica con  $S_2O_3$  (rotando el electrodo de platino a  $+0.15$  V contra el electrodo de calomel saturado), estas soluciones fueron estables cuando menos durante 2 meses. Es posible la titulación de  $V^{II}$ ,  $Sn^{II}$  y estilxantato de K tanto en forma directa como regresiva, pero usando BrCN la oxidación de los iones metálicos solo fué posible en presencia de  $I^-$ . Se discuten las formas de las curvas de titulación polarográfica y amperométrica, y se consideran los mecanismos de reacción. También fueron posibles las titulaciones directa y regresiva tanto bi-amperométricamente como bipotenciométricamente. Se reportan los resultados de los estudios del potencial redox sobre el ICK y el BrCN.

### Método 3.

1443. Análisis complejométrico de una mezcla de hierro(III), aluminio y vanadio(V). Marinov, V.. Khimiya Ind., 1971, 43 (8), 353-55. Referat. Zh., Khim., 196D, 1972, (12), Abstr. No. 12G166.

En una porción de la solución de prueba, después de la titulación del Fe a un pH de 1 a 2 (ácido sulfosalicílico como indicador), se reduce el  $V^V$  a  $V^{IV}$  con hidroxilamina, y entonces se titula la suma de Al y V a un pH de 5.5 (naranja de xilenol como indicador). En otra porción de la solución se reduce el  $V^V$  a  $V^{IV}$ , se agrega  $F^-$ , y la suma de Fe y V se determina indirectamente a un pH de 5.5 mediante la titulación del complejante no consumido, con solución de acetato de Zn (naranja de xilenol como indicador). El método es adecuado para el análisis de cenizas y productos del petróleo, y para el análisis de depósitos minerales sobre la superficie de los recipientes usados en el procesamiento de aceites pesados.

### Método 5.

759. Determinación espectrofotométrica de vanadio(III) median



te la formación de un complejo con el ácido ftalocianintetrasulfónico. Tserkovnitskaya, I. A.; y Perevoshchikova, V. V.. Zh. analit. Khim., 1971, 26 (8), 1527-30.

A una muestra de 0.5 a 0.1 g se le agregan 3 ml de una solución acuosa del reactivo al 0.1%, se diluye con solución reguladora de acetato de sodio-ácido acético (de un pH aproximado de 2.5) hasta un volumen de 100 ml, y después de 5 a 10 minutos se mide la extinción a 520 nm contra un testigo. La sensibilidad es de 0.25  $\mu\text{g}$  de V/ml.

1532. La sal de sodio de la N-(o-sulfobenzoil)-N-fenilhidroxilamina (ácido N-fenil-2-sulfobenzohidroxámico) como reactivo espectro fotométrico para el vanadio(V). Bhargava, S. P.; y Sogani, N. C.. Bull. acad. pol. Sci., Ser. Sci. chim., 1972, 20 (7), 741-5.

Una solución que contiene de 100 a 375  $\mu\text{g}$  de  $\text{V}^{\text{V}}$  se ajusta a un pH de 2 a 2.9, mediante la adición de HCl al 10% y solución de acetato de sodio al 10%, se agregan 5 ml del reactivo acuoso al 4% y la mezcla se diluye a 25 ml. La extinción del complejo naranja se mide a 450 nm contra agua. El desarrollo del color es instantáneo y el complejo es estable durante aproximadamente 3 horas. Las especies que interfieren son el Al,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ ,  $\text{W}^{\text{IV}}$ ,  $\text{U}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Th}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y el oxalato; sin embargo, en 10 determinaciones de V (10 ppm), en presencia de 20 ppm agregadas de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  la desviación tipo fué de 0.096 ppm.

#### Método 7.

2114. Procedimiento de amplificación indirecta para la determinación de vanadio en aleaciones de aluminio mediante espectroscopía de absorción atómica. Johnson, H. N.; Kirkbright, G. F.; y West, T. S.. Analyst, Lond., 1972, 97, 696-702.

Una muestra que contiene menos de 75  $\mu\text{g}$  de V se trata con 25

ml de HF al 40% y 5 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, se evapora a sequedad, se enfría, se agregan 5 ml de  $H_2SO_4$  concentrado, se evapora a sequedad, se disuelve el residuo en 3 ml de  $HNO_3$  4M y 20 ml de agua, se agregan 2 ml de solución de  $KMnO_4$  al 0.1% y se diluye a 25 ml. A una porción (20 ml) de esta solución se le agregan 2.5 ml de solución de  $KH_2PO_4$  (100  $\mu g$  de P por ml) y 2.5 ml de solución de  $Na_2MoO_4$  al 5.84% (conteniendo 14 ml de HCl concentrado por l). Después de 5 minutos se extrae con butanol- $CHCl_3$  (1:4) (2x25 ml) para eliminar el ácido 12-molibdofosfórico formado simultáneamente con el ácido molibdovanadofosfórico, de sechándose los extractos. Se extrae la fase acuosa con 10 ml de butanol, se separan las fases, se lava rápidamente la fase orgánica con  $HNO_3$  diluido (25 ml de  $HNO_3$  concentrado por l, extraído con butanol) (3x10 ml), la solución lavada se rocía hacia una flama de  $N_2O$ -acetileno y se mide la absorción debida al Mo a 312.2 nm. Se considera la interferencia debida a varias especies y se describen algunos métodos para evitarla.

#### Método 10.

758. Estudio cinético y analítico de la oxidación del vanadio(IV) por el periodato en medio ácido. Galliford, D. J. B.; y Ottaway, J. M.. Analyst, Lond., 1972, 97, 412-9.

Se estudió la cinética de la reacción entre el  $NaIO_4$  y el vanadio(IV), y se reportan las constantes para esta reacción en  $HClO_4$  5M a una concentración iónica total de 5.54M. La velocidad es inversamente proporcional a la concentración de  $H^+$ , y se propone un mecanismo de reacción. Para la determinación de  $V^{IV}$ , la titulación espectrofotométrica con solución de  $NaIO_4$  a 765 nm es cuando menos tan buena como la titulación con  $Ce^{IV}$  y es preferible a muchos otros métodos; para una solución de prueba en  $H_2SO_4$  0.01M, la titulación debe terminarse en aproximadamente 5 minutos.

Método 11.

117. Estimación espectrográfica de impurezas en selenio. -  
Joshi, B. D.; Bangia, T. R.; y Dalbi, A. G. I.. Z. analyt. Chem., 1972,  
260 (2), 107-10.

Una muestra (1 g) se disuelve en 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 2.5 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, adicionando 2  $\mu\text{g}$  de Pd como patrón interno. Después de evaporar la solución a sequedad (a  $300^\circ$ ), se disuelve el residuo en HCl 6M y se transfiere con 10 mg de NaCl-grafito (1:9), al cráter de un electrodo de grafito y se examina mediante espectrografía en un arco de corriente directa para Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, - Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti, V, Zn y Zr. Los límites de detección, que varían de 0.05 a 0.5 ppm, se comparan con los obtenidos por otros métodos; la precisión es de 7 a 18%.

Método 12.

1570. Resultados del sistema Scunthorpe Group ARL 72000/Honeywell 316: análisis de minerales de hierro, sinteres y mezclas de sinteres. Tunney, A. A.; y Hughes, H.. Br. Steel Corp. open. Rep., GS/TECH/239/2/72/C.

Muestras tipo (0.15 g) se funden con  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  anhidro (0.75 g) en crisoles de platino-oro (19:1). En cada caso el fundido se vacía en una vasija de fundición precalentada. El botón resultante (aproximadamente 40 mm de diámetro y 3 mm de grueso) se analizó sin otra preparación, usando el espectrómetro de rayos X ARL 72000 para determinar -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , MnO,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ , CaO,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y MgO. Los resultados se corrigieron de los efectos de la interferencia de matriz por medio de la computadora; el programa usado también tomó en consideración cualquier pérdida de los componentes volátiles durante la fu-sión. Se construyeron gráficas de calibración basadas en (a) minerales

y sinteres extranjeros y locales tipificados químicamente en el Scunthorpe, y (b) minerales y sinteres BCS y BISRA, sinteres sintéticos y sinteres mixtos preparados con óxidos puros. Las pendientes y los cortes de las gráficas de calibración para los óxidos de interés, no difirieron significativamente en los dos conjuntos de patrones, excepto para el Fe. Se concluye que el sistema experimental da resultados satisfactorios, y que una sola gráfica de calibración es adecuada para todos los elementos estudiados en el rango particular de las muestras. - Se logró mejorar la exactitud para el Fe, dividiendo la gráfica en dos partes, para material de alto y bajo grado. Se tabulan y discuten los resultados.

827. Determinación por fluorescencia de rayos X de arsénico, antimonio, níquel, rubidio, escandio, vanadio y zinc en rocas patrón y otras muestras de roca. Fabbi, B. P.; y Espos, L. F.. Prof. Pap. U.S. geol. Surv., 1972, No. 800B, B147-B150.

Se muele el polvo de roca (0.5 g) en un molino mezclador durante 10 minutos, se mezcla el polvo con celulosa cromatográfica (0.5g) moliendo a mano perfectamente, se regresa la mezcla al molino y se muele nuevamente durante 5 minutos. La mezcla se comprime a  $30000 \text{ lb/in}^2$  para formar un botón. Usando un instrumento equipado con una fuente de emisión de rayos X de cromo o de tungsteno (respectivamente para Sb y Zn, o para los demás elementos) y un cristal de LiF, se irradia la muestra durante 200 seg; se calcula tanto la intensidad del pico de los rayos X como la intensidad de matriz, y la intensidad del fondo se resta de la del pico. La intensidad neta para cada elemento de todas las muestras y patrones (muestras de roca tipo internacional) se refieren a gráficas de calibración apropiadas; fué necesario hacer correcciones debido a los efectos de matriz. La calibración se efectuó: (i) usando patrones externos analizados para Ni, Sc, V y Zn; (ii) usando patrones

externos preparados para As, Sb y Zn; (iii) y usando Sr como patrón interno para el Rb. Los límites de detección mediante este método para As, Sb, Ni, Rb, Sc, V y Zn son respectivamente, 10, 70, 3, 10, 4, 10 y 7 ppm.

3474. Análisis de hierros de alta pureza, aceros templados y aceros de baja aleación, mediante espectroscopia de emisión de rayos X.

I. Determinación de manganeso y elementos residuales en aceros forjados. Griffiths, J. M.; y Whitehead, H. R.. NPL Rep. Chem., No. 16, - 1972.

Se desarrolló un procedimiento general para determinar Mn, Cr, Ni, Mo, V, Cu, Co, Pb, Sb, W, As, Ti y Sn (en un rango de concentración de 0.002 a 0.36%), usando un tubo fuente de emisión de rayos X de oro y un cristal de LiF operado a 50 kV y 18 mA, y haciendo girar las muestras a 30 rpm durante el análisis; se especifican las condiciones usadas para cada elemento. La sensibilidad para el Al se encontró inadecuada. Se usaron series de acero templado analizado (BCS) para elaborar las gráficas de calibración; las muestras se pulieron en seco con papel lija 600 antes del análisis. Se usó la línea  $K\alpha_1$  excepto para el W ( $L\alpha_1$ ), Co ( $K\beta_1$ ) y Pb ( $L\beta_1$ ); los resultados para el As tuvieron que corregirse debido a la contribución de la línea  $L\alpha_1$  del Pb a la misma longitud de onda. Las ecuaciones para las líneas representadas por los resultados de las muestras tipo, se obtuvieron mediante un programa de computadora y se tabularon. Se omitió la corrección de fondo para acortar el tiempo de análisis; se tomó en cuenta el coeficiente de variación obtenido (que fué del 0.4% para el Cr hasta 10% para el Pb) para justificar esta simplificación. Los resultados obtenidos mediante el método de fluorescencia de rayos X son acordes con los valores certificados para las muestras BCS.

#### Método 14.

1441. Determinación diferencial de manganeso, cerio y vanadio mediante coulometría de corriente constante sin el uso de (electrogene ración de) un reactivo auxiliar. Nikolaeva, E. R.; Lakeeva, T. N.; y Agasyan, P. K.. *Zav. Lab.*, 1972, 38 (8), 910-3.

Se estudian las condiciones para determinar Mn, Ce y V en una mezcla, y se describe un método para determinar Ce y V. Procedimiento. La muestra (0.25 a 1 g) se disuelve en 20 ml de  $H_2SO_4$  (1:1) más 1 a 2 ml de  $HNO_3$ , el residuo se disuelve en agua (50 ml), y una alícuota que contiene de 10 a 100  $\mu g$  de Ce y V, se coloca en la celda catódica del electrolizador descrito previamente (*Analyt. Abstr.*, 1966, 13, 5554). La acidez se ajusta a 2M en  $H_2SO_4$ , la solución se oxida con  $KMnO_4$  acuoso al 2.5% y el exceso de  $KMnO_4$  se descompone adicionando gota a gota ácido oxálico acuoso al 5%. La titulación coulométrica del  $Ce^{IV}$  y del  $V^V$  se lleva a cabo en una corriente de N a 1 mA/cm<sup>2</sup> con indicación bi-amperométrica de los puntos finales y 0.5 V de diferencia de potencial entre los electrodos de platino. El método es aplicable a la determinación de Ce y V en varias aleaciones que contienen Ni y Al.

#### Método 16.

2157. Determinación amperométrica de vanadio(III) con ácido pirogalolcarboxílico (trihidroxibenzóico). Shnaiderman, S. Ya.; y Prokof'eva, G. N.. *Zh. analit. Khim.*, 1971, 26 (9), 1776-81.

El  $V^{III}$  se puede determinar por titulación amperométrica con ácido pirogalolcarboxílico 0.01M (I) a un pH de 2, midiéndose la corriente de oxidación de I a 0.84 V contra el electrodo de calomel saturado. Se dan los resultados obtenidos al titular  $V^{III}$  (50 a 250  $\mu g$ ) en presencia de  $V^{IV}$  (300  $\mu g$ ); se obtienen puntos finales imprecisos con proporciones de vanadio(IV) y vanadio(III) menores de 6:1.

### Método 19.

490. Análisis por activación neutrónica de constituyentes inorgánicos en partículas aéreas (contaminantes del aire). Pillay, K. K. S.; Thomas, C. C., Jr.; y Hyche, C. M.. Nucl. Technol., 1971, 10 (2), 224-31.

Las investigaciones mostraron que los 2 papeles filtro más adecuados para obtener muestras representativas durante el periodo de detección, fueron el Millipore EHWP 04700 y el Dexter X-1215. Los papeles filtro en los que se retuvieron las partículas se colocaron en frascos de polietileno, se irradiaron (junto con los tipos) durante 5 minutos en un flujo de aproximadamente  $5 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg y se determinaron cuantitativamente inmediatamente, usando un detector de Ge(Li) y un analizador de 1024 canales (de pulso-altura) para determinar Na, Mn, Al, V, Cl, Br y yodo. Las muestras se irradiaron nuevamente durante 2 horas (junto con otro conjunto de tipos) y se hizo la determinación cuantitativa después de un periodo de decaimiento de 8 a 12 horas, para determinar Na, Br, Mn, Cu, Ag, Au y algunos metales de las tierras raras. Finalmente, las muestras se colocaron en frascos de sílice y se irradiaron durante 24 horas en un flujo de aproximadamente  $3 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. Después de un periodo de decaimiento de 5 a 7 días, los frascos se congelaron en CO<sub>2</sub> sólido y se abrieron; los papeles filtro se extrajeron con HNO<sub>3</sub> acuoso caliente, la solución se transfirió a los frascos de determinación cuantitativa y se determinó Fe, Cr, Zn, Ni, Co, Ag, Mo y metales de las tierras raras de vida larga. Únicamente pudieron determinarse satisfactoriamente Al, V, Na, Mn, Cu, Cr, Fe, Zn, Cl, Br y yodo.

### Método 21.

1699. Determinación de vanadio al nivel de nanogramo en mate



riales biológicos mediante un método catalítico. Welch, R. M.; y --  
Allaway, W. H.. *Analyt. Chem.*, 1972, 44 (9), 1644-7.

Las muestras se digieren con  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  y el V se separa de los elementos que interfieren mediante la formación de un complejo con 3-hidroxiquinoleína en  $\text{CHCl}_3$  a un pH de 4. El V se extrae entonces en una solución reguladora de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  acuoso (pH 9.4), y se determina mediante su efecto catalítico sobre la proporción de oxidación del ácido gálico por una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La extinción del producto de oxidación (de color amarillo a rojo) se mide a 415 nm. El procedimiento elimina a todos los elementos que interfieren excepto al Mo, el cual interfiere ya en un exceso de 10  $\mu\text{g}$  por muestra. La recuperación del V adicionado a muestras de plantas es de 94 a 98% y la desviación tipo es de  $\pm 0.049 \mu\text{g}$  de V (7 determinaciones en 0.25 g de una muestra de hierba que contenía 0.548  $\mu\text{g}$  de V por g).

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 25 (jul.-dic. 1973).

Método 2.

3693. Método volumétrico para la determinación de metales precipitados con cupferron. Gapchenko, M. V.. Zh. analit. Khim., 1973, 28 (2), 361-4.

La solución de prueba (1 a 3 ml) que contiene de 3 a 10 mg de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  o  $\text{V}^{\text{V}}$  se mezcla con cupferron acuoso al 6% a 10°C, y el precipitado formado se lava con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2N, disolviéndolo después en acetona (50 a 100 ml). En una alícuota de la solución el cupferron metálico se reduce mediante tratamiento con  $\text{VSO}_4$  en una atmósfera de  $\text{CO}_2$ . Después de 3 minutos, se titula el  $\text{V}^{\text{II}}$  no consumido, con solución de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  usando safranina como indicador. Los errores relativos no exceden de  $\pm 0.6\%$ .

3016. Contribuciones al análisis de materias primas nucleares. I. Determinación volumétrica de V en muestras de "torta amarilla". Korkisch, J.; y Steffan, I.. Mikrochim. Acta, 1973, (4), 533-43.

La muestra (250 mg de diuranato de sodio técnico) se disuelve en  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HCl}$ , y el V se reduce mediante la adición de una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  al 12% (I), oxidándose nuevamente a  $\text{V}^{\text{V}}$  con solución de  $\text{KMnO}_4$  al 2%. Después de reducir el exceso de  $\text{KMnO}_4$  con solución de  $\text{NaNO}_2$  al 1%, se agrega urea para descomponer cualquier exceso del agente reductor. Posteriormente se añade a la solución  $\text{HClO}_4$  al 35% (15 ml) y 3 gotas de solución indicadora (0.27 g de difenilamino sulfonato de bario en 100 ml de agua), y la mezcla se titula con la solución I hasta que el color violeta desaparece. Los resultados son acordes con los de la cromatografía de intercambio iónico (aniónico); el Mo y el U no interfieren.

### Método 3.

2110. Usos de los derivados sulfonados de la difenilcarbazona y la ditizona en química analítica. I. Difenilcarbazona sulfonada - (3-hidroxil-1-fenil-5-(4-sulfofenil)formazan) como reactivo analítico. Renger, F.; y Jenik, J.. Mikrochim. Acta, 1973, (2), 199-210.

Se describen la preparación, las propiedades y el comportamiento de este reactivo (I) en la formación de complejos. I es un indicador adecuado para la titulación directa de, por ej.,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$  o  $\text{Pb}^{\text{II}}$  con solución de EDTA, dando cambios de color violentos (de rojo o rojo-violeta a azul-verde o amarillo) en el punto final. Alternativamente, I se puede usar en un procedimiento indirecto que involucra la titulación del EDTA sin consumir con solución de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  hasta que el color cambia a rojo violeta. Se dan las condiciones experimentales y los resultados para las determinaciones simples de  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y  $\text{Th}$ . El método proporciona resultados exactos y reproducibles.

### Método 5.

1661. Determinación colorimétrica de V en fracciones de petróleo usando 1-(2-piridilazo)-2-naftol. Ugarkovic, D.; y Legin, M.. Nafta, Zagr., 1972, 23 (5), 203-7.

Se incineran 400 g de muestra (por ejemplo aceite combustible) y se calcina el residuo a  $900^{\circ}$ . Se trata con  $\text{HNO}_3$  concentrado, se elimina el exceso de  $\text{HNO}_3$  con  $\text{HCl}$  concentrado, se disuelve el residuo en agua y se diluye a 50 ml. Se ajusta el pH de 25 ml de la solución a 1.5 usando solución saturada de acetato de sodio, se oxida el vanadio a  $\text{VO}_2^+$  con unas cuantas gotas de  $\text{KMnO}_4$  0.1M, y se agrega solución saturada de acetato de sodio para llevar el pH a 3.5. Se adiciona un ligero exceso de una solución de 1-(2-piridilazo)-2-naftol en solución regula

dora de ácido acético-acetato de sodio al 0.2%, con un pH de 4, y se deja reposar durante 16 horas para que se desarrolle el color azul del complejo; se extrae éste con  $\text{CHCl}_3$  (4 porciones para un volumen total de 25 ml) agitando durante 25 minutos; el extracto se diluye a 50 ml con  $\text{CHCl}_3$  y se mide la extinción a 615 nm en una celda de 1 cm contra  $\text{CHCl}_3$ . Con un aceite que contiene 4.1 ppm de V, el error relativo de la determinación fué de 0.48%. A la longitud de onda establecida no interfieren otros metales.

1994. Perfeccionamiento de la sensibilidad en la determinación colorimétrica de vanadio en agua de desecho. Shcherbinina, S. D.; y Petrova, S. Yu.. Energetik, 1972, (8), 21-2; Referat. Zh., Khim., - 19GD, 1972, (23), Abstr. No. 23G135.

El método se basa en la formación de un peróxido complejo después de la coprecipitación del vanadio con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Se adicionan a la muestra (0.5 a 1 l) 20 ml de solución de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (conteniendo 1 g de Fe por l) y  $\text{NH}_3$  acuoso al 10% hasta que el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  haya sido precipitado completamente. El precipitado se colecta y se disuelve en 25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3), se diluye esta solución a 50 ml, se agrega 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso al 3% y se mide la extinción usando un filtro verde.

#### Método 7.

2363. Determinación de impurezas metálicas en aceites combustibles pesados mediante espectrofotometría de absorción atómica. - Repars, J.. Analisis, 1973, 2 (3), 199-203.

Se describen procedimientos para determinar microcantidades ( $\mu\text{g}$ ) de V, Na y Ni mediante el uso de una flama de  $\text{H}_2\text{O}$ -acetileno (para V y Ni) o una flama de aire-acetileno (para Na y Ni). Se utiliza una lámpara de descarga de alta frecuencia para la determinación de Na, una lámpara de alta intensidad para el V y una lámpara de cátodo hueco

para el Ni. La volatilización directa de una alícuota de 1 ml (1 a 10 g del aceite disueltos en 50 ml de isobutil metil cetona) asegura una precisión ligeramente mayor que la lograda por la determinación indirecta después de la combustión del aceite y la disolución de las cenizas. La viscosidad de la solución inyectada debe controlarse estrictamente. Para determinar la concentración de cada elemento se usa el método de adiciones tipo (1 a 40  $\mu\text{g}$  del elemento) a cada solución, y la referencia a una gráfica de calibración. La sensibilidad para el V es de 0.1  $\mu\text{g}$  por g de aceite.

3171. Método tipo universal para la espectrofotometría de -- absorción atómica de elementos metálicos en material orgánico. *Kashiki, M.*; y *Oshima, S.*. *Japan Analyst*, 1971, 20 (11), 1398-1405.

Cuando compuestos orgánicos que contienen elementos metálicos (por ej., compuestos alquil-plomo, naftenatos de Ca, V, Cu y Ni, dialquilfosforoditiocatos y dialquilditiocarbamatos de Zn, y complejos beta dicetona de Cu, Ni y V) se someten a la espectrofotometría de absorción atómica en disolventes orgánicos, se puede eliminar la influencia de la forma química del elemento por medio de la adición de un gran exceso de un halógeno o de un haluro inorgánico; se discute la razón de esto. El procedimiento recomendado es agregar iodo a una solución de la muestra en isobutil metil cetona. Las condiciones instrumentales óptimas son las siguientes: para Ca, Ba y V, la línea óptica 1 cm arriba del quemador, con una flama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno; para Zn, Cu, Pb y Ni, la línea óptica 8 mm arriba del quemador, con flama de aire-acetileno. El método fué desarrollado para usarse con productos del petróleo.

1484. Determinación de varios elementos mediante absorción atómica después de su extracción con ácido pirrolidín-1-carboditióico e isobutil metil cetona. *Broncano, A.*; y *Gomez Coedo, A.*. *Revta Metal.*, 1972, 8 (6), 433-7.

Tal técnica es requerida para la determinación de impurezas en el aluminio. Para establecer que elementos pueden extraerse satisfactoriamente de un medio acuoso con los reactivos nombrados, se trataron soluciones que contenían a los elementos individualmente (2 a 200 ppm) con ácido pirrolidín-1-carboditióico, ajustando su pH a valores en el rango de 0.3 a 10, y después de 5 minutos se agitaron con isobutil metil cetona. La solución acuosa residual se agitó con otra porción de cada uno de los reactivos y se combinaron las fases orgánicas. Los elementos fueron re-extraídos en  $\text{HNO}_3$  (1:2) para la absorción atómica y se determinaron usando una flama de aire-acetileno o de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno. Los resultados mostraron que el Bi, Cd, Cu, Fe, Pb, Ni, V, Zn y Sb se extrajeron cuantitativamente (al pH apropiado); el Co, Mn y Mo solo parcialmente; y el Sn y Al prácticamente no se extrajeron.

#### Método 11.

3757. Nuevo esquema del análisis de silicatos (para 16 elementos, principales, medios y en trazas) basado principalmente en los métodos de intercambio iónico en solución y emisión espectrométrica. Govindaraju, K.. *Analisis*, 1973, 2 (9), 367-76.

La muestra (0.65 g) se funde con  $\text{LiCO}_3$  (0.65 g) y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (1.3 g) en un crisol de grafito a aproximadamente  $1050^\circ$  y la mezcla fundida se procesa inmediatamente en láminas de  $30 \mu\text{m}$  (cf. Govindaraju et al., *Analyt. Abstr.*, 1972, 22, 2205). Se pulveriza cada lámina en un mortero de ágata y una porción de 200 mg se disuelve en  $\text{HNO}_3$  1.3M (20 ml). Después de diluir con agua a 200 ml, la solución se usa para la determinación de Si por absorción atómica y de Na y K por fotometría de flama. Otra porción (600 mg) se revuelve con 5.5 g de resina Amberlita GC 120 (forma ácida) en agua (200 ml) y  $\text{HNO}_3$  0.07M (20 ml) agitando durante 3 horas. Después de decantar, se agita con agua durante 10 minutos

(2 por 200), se seca la resina a 100° y se utiliza para la determinación espectrográfica de Al, Fe, Ca, Mg, Mn y Ti, y de las trazas de Ba, Co, Sr, Cr, Ni y V usando Li como patrón interno. El instrumento usado se equipó con un dispositivo para introducir la resina en forma de película fina sobre una cinta de celulosa. El efecto de matriz fue despreciable; el coeficiente de variación para los elementos principales y menores varió de 0.7% (para SiO<sub>2</sub>) a 4.1% (para MgO), y para los elementos en trazas de 2 a 4% (21 determinaciones en una muestra compuesta de granito tipo más vidrio tipo).

3211. Evaluación de la espectrografía de emisión y de la espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de los elementos principales y de los elementos en trazas en plantas. Ecrement, F.; y Burelli, F. P.. Analisis, 1973, 2 (4), 306-13.

Una comparación crítica muestra que la espectrografía de emisión es la más adecuada de estas técnicas para una separación preliminar de muchas muestras, mientras que la absorción atómica, siendo cuantitativa y teniendo una buena sensibilidad, puede usarse para determinar casi todos los elementos principales y menores ya sea directa o indirectamente (para P, S y Si en cantidades pequeñas). El B, V, Si, Al y Ti se determinan más fácilmente mediante espectrografía de emisión, la cual permite también determinaciones simultáneas de Cu, Mn, Mo, B y otros elementos menores. Se revisan los procedimientos típicos, incluyendo la mineralización y se enlistan las sensibilidades. Se recalca la naturaleza complementaria de las dos técnicas.

3698. Posibilidades de evitar la mineralización durante la extracción-análisis espectrográfico. II. Análisis de sodio metálico (para impurezas). Kuz'min, N. M.; Dubrovina T. P.; y Shemshuk, O. M.. Zh. analit. Khim., 1973, 28 (2), 364-7.

Se extrajeron trazas de Fe, Mn, Al, Ni, V, Be, Cu, Co, Bi, -

Pb y Zn de una muestra de sodio (4 g) disuelto en etanol-agua (4:1), y se demostró que el efecto de los extractantes (3-hidroxiquinolina 0.05 molar y 4-benzoil-3-metil-1-fenilpirazolin-5-ona en  $\text{CCl}_4$  5mM (I)) sobre el análisis espectrográfico subsecuente (arco de corriente alterna) del extracto concentrado es insignificante. Entonces, la mineralización del extracto no es necesaria. Pudieron usarse patrones inorgánicos para la determinación de Fe, Mn, Al, Ni, V, Be, Cu y Co, pero para el Bi, Pb y Zn los mejores tipos fueron los complejos de estos elementos con I; tales complejos fueron también adecuados patrones para usarse en la determinación de los otros elementos. El rango de sensibilidad para Fe, Al y V fué de 0.1 ppm, para Mn 0.005 ppm. (Para la parte I ver Analyt. Abstr., 1973, 25, 673).

#### Método 12.

3086. Estimación preliminar del espectrómetro multicanal de rayos X Siemens MRS 3 (para el análisis de acero y materiales relacionados). Hughes, H.; y Scholes, P. H.. Br. Steel Corp. open Rep., GS/TECH/V/6/72/C.

Este instrumento de 17 canales se puede equipar con una variedad de tubos de rayos X y de cristales analizadores, e incorpora - contadores de centelleo y contadores de flujo proporcional (reellenos con Ar-metano o con Ne-metano) para la detección. Es factible el análisis automatizado mediante el uso de un sistema de almacenamiento de 160 muestras y se puede eslabonar el aparato a una computadora. Mediante el uso del instrumento se han establecido gráficas de calibración y reproducibilidad para Si, Mn, P, S, Mo, Cu, V y W en aleaciones de acero bajas, y para Fe, Mn, Ca, P, Si y Al en óxidos (minerales, sinteres y escorias), se mostró el considerable potencial del MRS 3.



Método 14.

853. Titulación coulométrica de hierro(II), manganeso(II), vanadio(IV) y cerio(III) con dicromato electrogenerado en un medio fosfórico(ácido fosfórico) (y la determinación de vanadio y manganeso en acero). Kostromin, A. I.; Akhmetov, A. A.; y Burygina, L. N.. Zh. analit. Khim., 1972, 27 (2), 315-9.

Se establecen las condiciones para la titulación de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$  y  $\text{Ce}^{\text{III}}$ , o para  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{IV}}$  y  $\text{Mn}^{\text{II}}$  en una mezcla. Para la determinación de V y Mn en acero, se disuelve 1 g de la muestra (que contiene aproximadamente 0.5% de Mn y 1.3% de V) en  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$  conteniendo una pequeña cantidad de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Después de desalojar todos los óxidos de nitrógeno, la solución contiene  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$  y  $\text{V}^{\text{IV}}$ ; esta solución se trata con un exceso de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (con respecto al contenido de V), y se ajusta la concentración del  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 12M en un volumen final de 100 ml. Una alícuota de esta solución se titula coulométricamente con  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  electrogenerado; la curva de titulación muestra 3 inflexiones, de las que se pueden determinar los contenidos de V y Mn. En 5 determinaciones sobre el acero de prueba se encontró  $1.31 \pm 0.02\%$  de V y  $0.52 \pm 0.02\%$  de Mn.

855. Determinación de manganeso(VII), cerio(IV) y vanadio(V) en aceros mediante titulación coulométrica diferencial con iones de hierro(II) electrogenerados. Nikolaeva, E. R.; Lakeeva, T. M.; y Agasyan, P. K.. Zh. analit. Khim., 1972, 27 (3), 497-501.

Se disuelve el acero (0.25 a 1 g) en 30 a 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acuoso (1:1) conteniendo una pequeña cantidad de  $\text{HNO}_3$  y se evapora hasta que emanen humos blancos; el residuo de sales se disuelve en agua. La solución fría se diluye a 50 ml y una alícuota de esta solución (que contiene de 10 a 100  $\mu\text{g}$  de Ce y V) se transfiere a la celda catódica. Se agrega la cantidad suficiente de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  para dar una solución 0.1M en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , se ajusta la acidez para que sea 2M en

$H_2SO_4$ , se adiciona un ligero exceso de solución de  $KMnO_4$  al 2.5% y se titula coulométricamente el Mn junto con el Ce y el V con el  $Fe^{2+}$  electrogenerado en un flujo de N, usando electrodos de platino polarizados. Se obtiene un punto final separado para cada componente. El rango del método es de 0.003 a 0.005% de Ce y de 0.025 a 0.34% de V sin separación previa.

#### Método 16.

2146. Condiciones para la electrogeneración de titanio(III) y estaño(II) en un cátodo de plomo, aplicación a la determinación de hierro, vanadio y cobre. Kostromin, A. I.; Mosolov, V. V.; y Yuzhanina, I. D.. Zh. analit. Khim., 1972, 27 (6), 115-20.

Se establecen las condiciones óptimas para la titulación amperométrica de  $Fe^{III}$ ,  $V^V$  y  $Cu^{II}$  con  $Ti^{III}$  o  $Sn^{II}$  generado a partir de  $Ti^{IV}$  o  $Sn^{IV}$  en un cátodo de plomo, usando un electrolito de  $H_2SO_4$  (de 1 a 6M para el  $Ti^{III}$  o de 0.5 a 4M para el  $Sn^{II}$ ), o solo para el  $Sn^{II}$  de HCl (0.5 a 2M). Se describen aplicaciones del método para la determinación de 4 ppm de Fe en zinc, 0.17% de V en acero, y 3 ppm de Fe y 0.01% de Cu en cadmio.

#### Método 19.

1662. Detección instrumental no destructiva de aceite combustible para vanadio, sodio y azufre. Persiani, D.; y Shelby, W. D.. Environ. Sci. Technol., 1973, 7 (2), 125-7.

Se determinan sodio y vanadio mediante activación neutrónica con mediciones de la actividad gamma hechas con el uso de 2 cristales de NaI(Tl) y un analizador de 1024 canales. El análisis de rayos X se usa para la determinación de S por el método de adiciones con una solución de dipentilditiocarbamato de zinc (en aceite) al 50%; y para la -

determinación de V quemando la muestra, disolviendo el residuo en  $\text{HNO}_3$  y secando la solución sobre polvo de grafito, haciéndose la comparación con los patrones compuestos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  y grafito. Los resultados para Na y V son acordes con aquellos obtenidos por absorción atómica y los del S con los obtenidos por medio de una bomba de Parr.

2274. Análisis por activación instrumental de hierro y minerales de hierro con isótopos de vida corta y corrección exacta del tiempo de decaimiento. De Wispelaere, C.; Op de Beeck, J.; y Hoste, J.. *Analyt. Chem.*, 1973, 45 (3), 547-52.

El método, que involucra la irradiación de las muestras y patrones durante 5 minutos con un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $10^{11}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg, permite la determinación de Mo, Cu, Co, V, Ni, Al y Mn en concentraciones de 70, 40, 80, 2.5, 1000, 0.5 y 10 ppm respectivamente, en hierro de alta pureza; y también de V, Al y Mn en 7 minerales de hierro. Se describe un procedimiento para la corrección del tiempo de decaimiento en el caso general de una mezcla de isótopos de vida corta y vida larga, basado en la ecuación derivada por Schonfeld (*Nucl. Instrum. Meth.*, 1966, 42, 213).

777. Determinación de vanadio en materiales silíceos por activación neutrónica. Decarreau, A.; y Jaffrezic, H.. *C. r. heb. Seanc. Acad. Sci., Paris, D*, 1972, 274 (18), 2553-5.

La roca de muestra previamente calentada a  $800^\circ$ , se trata con  $\text{HF-HNO}_3$ . La mezcla se calienta a sequedad, el residuo se disuelve en  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ , y la solución se calienta a sequedad. Se trata el residuo con  $\text{HNO}_3$  (12 ml) y se decanta la solución clara; se repite dos veces este tratamiento con 4 ml de  $\text{HNO}_3$  y se lleva la solución a 20 ml. Se separa el V de los elementos principales por cromatografía en papel. Las porciones de papel, que contienen al V y un tipo de V, se irradian en un flujo de aproximadamente  $7 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg durante 30 se-

gundos y se someten a espectrometría gama con un detector de Ge(Li). Para cuentas muy bajas se irradian juntas varias manchas cromatográficas de la misma muestra. El límite de detección es de 3 a 5  $\mu\text{g}$  por g. Se analizaron mediante este método arcillas y muestras tipo internacionales. La alta sensibilidad del método permite estudios de la distribución del V en las diversas capas de las rocas sedimentarias.

2362. Determinación de vanadio y sodio en aceite combustible. Gibbons, D.; Metcalfe, B.; y Rosborough, D. F.. J. Inst. Petrol., 1973, 59, 84-90.

La muestra (1 a 2 g) y soluciones patrón de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  y de  $\text{NaHCO}_3$  se irradian durante unos cuantos minutos en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $2 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. A continuación se mide el  $^{52}\text{V}$  a 1.45 MeV y el  $^{24}\text{Na}$  a 1.37 MeV mediante espectrometría gama con un detector de Ge(Li). Para el V las sensibilidades son de 0.002 y 0.02 ppm para aceites ligeros y crudos, respectivamente; para el Na los valores correspondientes son de 1 y 10 ppm, cuando se mide simultáneamente con el V.

#### Método 22.

2236. Nuevas reacciones quimioluminescentes del luminol en presencia de sales de vanadio. Pilipenko, A. T.; Mitropolitskaya, E. V.; y Lukovskaya, N. M.. Ukr. Khim. Zh., 1973, 39 (1), 71-3.

La catálisis de la oxidación del luminol (5-amino-2,3-dihidroftalazina-1,4-diona) mediante el  $\text{V}^{\text{IV}}$  en un medio de NaOH 0.1N, solo se obtuvo, de los diferentes oxidantes estudiados, con  $\text{IO}_4^-$  o con  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso. Fue posible determinar menos de 0.01  $\mu\text{g}$  de  $\text{V}^{\text{IV}}$  en un ml de solución a partir de la cantidad de quimioluminiscencia (medida fotográficamente) generada por cualquiera de esas reacciones. Las sales simples de  $\text{V}^{\text{V}}$  son inactivas como catalizadores, pero los heteropolifosfatos

formados en solución al mezclar  $\text{VO}_5^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$  (o  $\text{WO}_4^{2-}$ ), cuando se adicionaron a una solución de luminol en  $\text{NaOH}$  0.1N, produjeron una luminiscencia que se pudo usar para la determinación de menos de 5 ng de  $\text{V}^{\text{V}}$ .

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 26 (enero-jun. 1974).

Método 2.

2054. El sulfato de hidracina como reactivo para la determinación volumétrica de vanadio(V) o cromo(VI). Rao, P. V. K.; y Rao, G. G.. Talanta, 1973, 20 (9), 907-10.

La titulación directa del vanadio(V) con solución de sulfato de hidracina se lleva a cabo en un medio de  $H_2SO_4$  1N (50 ml), en presencia de 0.5 ml de solución de  $OsO_4$  al 0.2% como catalizador, 3 ml de  $H_3PO_4$  siruposo y 0.2 ml de difenilaminsulfonato de Ba acuoso al 0.2% como indicador. La reacción se vuelve bastante lenta cerca del punto final. El  $Fe^{III}$ ,  $Mn^{II}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Mo^{VI}$  y  $W^{VI}$  no interfieren. El  $Cr^{VI}$  interfiere y se puede determinar similarmente añadiendo un pequeño exceso de  $V^{IV}$  y titulando el  $V^V$  formado como se describe, la titulación directa del  $Cr^{VI}$  no es reproducible.

Método 3.

2624. Análisis de aleaciones de vanadio-titanio. Pribil, R.; y Vesely, V.. Kutz. Listy, 1973, 28 (9), 661-3.

Procedimientos: (i) Para Ti. A la solución problema que contiene hasta 30 mg de Ti y hasta 20 mg de V, se agrega  $H_2O_2$  acuoso al 30% (10 ml), se agita y se deja reposar durante 1 a 2 minutos, se ajusta el pH a 8 con  $NH_3$  acuoso (1:10) y se deja reposar por 10 minutos. Se diluye la solución con agua a 200-250 ml, se ajusta el pH a entre 3 y 4 con  $H_2SO_4$  aproximadamente 2N, se agrega un exceso de ácido 1,2-diaminociclohexan-N,N,N',N'-tetra acético 0.02 a 0.05M, se enfría a  $15^\circ$ , se ajusta el pH con hexamina a 5-5.5 y se titula el complejante no consumido con  $Zn^{2+}$  0.02 a 0.05M (naranja de xilanol como indicador) hasta que el color amarillo cambia a rojo violeta. (ii) Para V. La solución

problema que contiene hasta 20 mg de V y hasta 30 mg de Ti se diluye a 50 ml con agua, se agrega  $\text{NH}_4\text{F}$  (0.5 a 1 g), se deja reposar por 2 minutos y se agrega EDTA 0.02 a 0.05M en exceso y ácido ascórbico (1 g). - Se deja pasar más de un minuto, se diluye la solución a 250 ml y se ajusta el pH a entre 3 y 4 con  $\text{NH}_3$  acuoso (1:20), y después con hexamina a un pH de 5 a 5.5. Se titula el EDTA sin consumir con  $\text{Zn}^{2+}$  0.02 a 0.05M (naranja de xilenol como indicador).

#### Método 5.

#### 2030. Contribuciones al análisis de materia primas nucleares.

IV. Determinación espectrofotométrica de vanadio y molibdeno en minerales que contienen uranio. Korkisch, J.; y Steffan, I.. *Mikrochim. Acta*, 1973, (5), 651-63.

El mineral se descompone con ataque ácido o por fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La solución de prueba se hace 6M con HCl, se pasa a través de una columna de intercambio iónico fuertemente básica (Dowex 1-X8); se eluye el V con HCl 6M, y el Mo con metanol-HCl 6M (9:1). Determinación de V. Se evapora la solución que contiene al V a sequedad, se trata el residuo con 20 ml de agua regia, se evapora nuevamente a sequedad y se disuelve el residuo en 5 ml de HCl 1M. Una alícuota de esta solución - que contiene de 10 a 300  $\mu\text{g}$  de V se trata con el suficiente HCl 1M para dar un volumen total de 5 ml, se agrega 1 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:2), 0.5 ml de tungstato de sodio acuoso al 16.5% y una gota de  $\text{KMnO}_4$  acuoso al 2%, se calienta en un baño de agua hirviendo, si es necesario se agrega más solución de  $\text{KMnO}_4$ . Se adicionan 0.5 ml de  $\text{NaNO}_2$  acuoso al 1%, se enfría y se diluye a 10 ml, midiéndose la extinción a 400 nm.

3316. Rápida determinación colorimétrica de vanadio en productos del petróleo sin su incineración. Preis, H.. *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem. Brennst.-Chem.*, 1973, 26 (9), 503-5.

Las muestras de petróleo (aproximadamente de 1 g conteniendo de 1 a 50 ppm de V) se descomponen por calentamiento con  $\text{HNO}_3$  concentrado y enseguida con  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$  al 70%. Después de repetidas adiciones de  $\text{HClO}_4$  y de haberse removido el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{HClO}_4$  mediante calentamiento hasta la aparición de humos, seguido por un corto tostado y un tratamiento ácido adicional, se obtiene una solución libre de materia orgánica. El V se determina en esta solución midiendo la extinción de su complejo con la 3,3'-dimetilnaftidina a 550 nm. El coeficiente de variación para un valor medio de 14 ppm fué de 1.8% (12 determinaciones), y los resultados para una variedad de muestra coincidieron con aquellos obtenidos por espectrometría de rayos X y por el método alemán DIN 51790 (correspondiente al método patrón ASTM D 1548-63).

301. Microdeterminación de vanadio en material biológico por cromatografía selectiva en papel. Boenig, G.; y Heigener, A.. *Landio - Forsch.*, 1972, 25 (2), 139-43.

El material (10 g) se calcina en un crisol de platino a 550-600°C durante 2 a 3 horas. El residuo se disuelve en  $\text{HNO}_3$ , la solución se evapora y este residuo se calienta con  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (1:10). Después de oxidar todo el V presente a  $\text{V}^{\text{V}}$  por adición de unas cuantas gotas de  $\text{Br}$  acuoso y evaporar a sequedad, el residuo se trata con  $\text{NH}_3$  acuoso y  $\text{HNO}_3$ . La solución de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  así obtenida se mezcla con  $\text{NaClO}_3$  acuoso,  $\text{NaF}$  y EDTA y se ajusta el pH a 0.5, el V se separa de los metales que interfieren por tratamiento con una solución de cupferron y extracción con  $\text{CHCl}_3$ . El residuo de esta extracción se descompone por tratamiento con  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  (4:1), el  $\text{V}^{\text{V}}$  se obtiene como una solución en  $\text{HCl}$  9N, se separa por cromatografía en papel circular usando etil metil cetona- $\text{HCl}$  (23:2) como disolvente. La franja que contiene al  $\text{V}^{\text{V}}$  se localiza por tratamiento con tanino etanólico acuoso y  $\text{NH}_3$ ; entonces se le separa y se calcina, el  $\text{V}^{\text{V}}$  (una solución de las cenizas en  $\text{HCl}$  0.2N) se de



termina espectrofotométricamente usando 4-(2-piridilazo) resorcinol acuoso en presencia de acetato de sodio (pH 6) a 540 nm. El error para 10 mg de V es de  $\pm 5\%$ .

2622. El sulfonitrato (ácido 8-hidroxil-7-(2-hidroxil-5-nitro-3-sulfofenilazo)naftalen-1,6-disulfónico) como reactivo para la determinación espectrofotométrica de vanadio. Barenbaum, M. E.; Dedkov, Yu. M.; y Orlova, E. S.. Zh. analit. Khim., 1972, 27 (10), 1969-71.

Se describe la preparación del reactivo (I), se presenta un estudio de sus propiedades espectrométricas y de las del complejo  $V^{IV}$ -I. Se demuestra que I puede ser usado para determinar menos de 0.4  $\mu\text{g}$  de V en 50 ml de solución con un pH de 2 a 2.5 a partir de mediciones a 582 nm. No hay interferencia debida a metales alcalinos o alcalino-térreos, Co, Ni, Zn o Pb; muchos otros elementos incluyendo al Fe se pueden enmascarar mediante reactivos apropiados. Grandes cantidades de  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , sulfosalicilato y ácido cromatográfico no interfieren, pero iones de EDTA, oxalato, hidroxilamonio y  $F^-$  si lo hacen. Se sugiere el uso de I para determinar V en acero.

2623. Determinación espectrofotométrica de  $V^V$  con 5,7-dicloro-8-hidroxiquinaldina. Izquierdo, A.; y Lacort, G.. Inf. Quim. analit. pura apl. Ind., 1973, 27 (4), 158-63.

La solución de  $V^V$  (50 a 250  $\mu\text{g}$ ) se mezcla con 5 ml de etanol y solución reguladora de ftalato ácido de potasio-HCl de pH 3, se diluye a 30 ml y se agita con 5 ml de  $CCl_4$  y 5 ml de una solución del reactivo nombrado en  $CCl_4$  al 2%. Se lleva a cabo una segunda extracción con 10 ml de  $CCl_4$  y 0.5 ml de la solución reactiva; los extractos orgánicos combinados se diluyen a 25 ml y se mide la extinción a 480 nm. La concentración de vanadio(V) se calcula por referencia a una gráfica de calibración, la ley de Beer se observa para una concentración de 0.4 a 10  $\mu\text{g}$  de V por ml de fase orgánica. Interfieren varios iones, pe

ro la interferencia debida al  $Fe^{3+}$ ,  $ZrO^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  y Al se puede eliminar mediante la adición de agentes complejantes. El coeficiente de variación fué de 0.5% (10 determinaciones).

#### Método 7.

3245. Aplicaciones de la espectrofotometría de absorción atómica en un laboratorio de trabajos de acero y hierro. Harrison, T. S.; Foster, W. W.; y Cobb, W. D.. Metallurgia Metal Form., 1973, 40 (11), 361-4.

Se describen métodos para la determinación de Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Sn, Cr, Mo, V y Al total y soluble, en aleaciones de acero medias, bajas y altas. Se presentan datos de exactitud y precisión para varios hierros y aceros según el Patrón Químico Británico (BCS). Los resultados concuerdan con los valores certificados y la reproducibilidad es satisfactoria en todos los casos.

942. Evaluación del atomizador de barra-de-carbón para el análisis de rutina de vanadio en petróleo crudo por espectrofotometría de absorción atómica. Chakrabarti, C. L.; y Fall, G.. Spectrosc. Lett., 1973, 6 (7), 385-97.

Se disolvieron 2 muestras en isobutil metil cetona (se necesitó una dilución de aproximadamente 1:40 para evitar interferencias de la matriz del petróleo) y se analizaron mediante el uso de una gráfica de calibración y por un método de adiciones tipo (con el complejo de oxobis-(1-fenilbutano-1,3-dionato) vanadio(V) como patrón). Con ambos métodos se observaron efectos significativos, pero con el uso de un transformador de mayor capacidad (el cual dió una elevación más rápida a una temperatura final más alta), el efecto solo se observó entonces con muestras que contenían menos de 10 ng de V. Los resultados concordaron con aquellos obtenidos con la técnica de atomización de -

flama y se estableció una detección límite de 6.8 ng de V.

5317. Espectroscopía de fluorescencia atómica y de absorción atómica con un filamento-de-depósito-atómico-de-carbón. XIV. Determinación de vanadio en combustóleos. Everett, G. L.; West, T. S.; y Williams, R. W.. *Analytica chim. Acta*, 1973, 66 (2), 301-3.

Por esta técnica es posible la determinación de aproximadamente 1 ppm de V sin ningún pretratamiento excepto la dilución, a condición de que se use el método de adiciones tipo para minimizar los efectos de matriz. Para aceite que contiene de 0.01 a 1 ppm, el V se extrae por agitación con HCl 2M (10 ml) a partir de 10 ml de una solución de la muestra (5 g) en petróleo ligero (25 ml) durante 5 minutos. Se separa la capa ácida, se agrega 1-(2-piridilazo)-2-naftol etanólico al 0.1% (5 ml) y el pH se ajusta a 4 con  $\text{NH}_3$  acuoso concentrado. Entonces se extrae el complejo de V con  $\text{CHCl}_3$  (1 ml), y se usan 10  $\mu\text{l}$ .

#### Método 9.

2531. Determinación mediante emisión de flama, de microcantidades de elementos refractarios con el uso de pulsos de evaporación a partir de una microsonda calentada eléctricamente. Prudnikov, E. D.; y Shaphina, Yu. S.. *Zh. analit. Khim.*, 1975, 28 (6), 1055-8.

El método, que permite un perfeccionamiento en la sensibilidad de la espectrofotometría de emisión de flama por aproximadamente 2 órdenes, involucra la evaporación de la muestra (aproximadamente 1 ng) mediante un pulso eléctrico (aproximadamente 1 seg; 50 amp y 10 V) después de insertar una microsonda de carbón (1 mm por 0.5 mm) que contiene a la muestra en la flama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno. El límite inferior de determinación es de 1 ng para Al o Er, 0.3 ng para V y 1 ng para Mo; se determinó aproximadamente una parte por  $10^9$  de Sr en óxido de aluminio con un error relativo del 10%.

Método 10.

3218. Titulación fotométrica secuencial del cromo(VI) y el vanadio(V) con la hidrazida del ácido isonicotínico (isoniazida). Rao, P. V. K.; Rao, G. B. B.; y Rao, R. S. Z. analyt. Chem., 1973, 266 (5), 367.

Una mezcla de 2 ml de  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y 8 ml de  $\text{V}^{\text{V}}$  (0.05N cada una de las soluciones) se trata con 12 a 20 ml de  $\text{H}_2\text{PO}_4$ , la solución se diluye a 40 ml y se mezcla pasándole una corriente de  $\text{CO}_2$ . Se titula la solución adicionando volúmenes de isoniazida 0.05M, midiéndose la extinción de la solución 2 minutos después de cada adición e interrumpiendo se el flujo de  $\text{CO}_2$  30 seg antes de cada lectura. La gráfica de extinción contra volumen de titulante muestra dos inflexiones; el volumen por encima de la primera corresponde a la reducción del  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  a  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , aquel entre las dos inflexiones a la reducción del  $\text{V}^{\text{V}}$  a  $\text{V}^{\text{IV}}$ . Hay interferencias con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{W}^{\text{VI}}$ , pero no con  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (50 mg),  $\text{Co}^{\text{III}}$  (60 mg) o  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  (40 mg); el error es menor del 0.5%.

Método 11.

3254. Técnicas espectrofotométrica y espectroquímica para la determinación de cromo y de vanadio en acero. Alvarez Herrero, C.; y Burriel-Martí, F. Infeion Quim. analit. pura apl. Ind., 1973, 27 (5), 235-43.

Para la técnica espectroquímica se usa el cobre del electrodo soporte como patrón interno; el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se usa como la base diluyente; se emplea una excitación de corriente directa a 3.4 amp y 180 V y un tiempo de exposición de 3 minutos. Los resultados se comparan con aquellos obtenidos por los métodos espectrofotométricos tipo GENIM, a saber, aquel con el uso de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  acuoso para el vanadio, y aquel con el uso de difenilcarbazida para el cromo. El método espectro

químico es más corto, requiere menos preparación de la muestra, pero los resultados son menos reproducibles que aquellos obtenidos mediante espectrofotometría.

865. Análisis espectrográfico de aleaciones de acero laminado medias y bajas mediante el uso de la técnica del arco de argón por fusión al vacío. Stamp, G.; McKenzie, P.; y Harrison, T. S.. *Metallurgia Metal Form.*, 1973, 40 (7), 222-5.

Se presenta una descripción del horno de Scot-Vac y de su uso en la preparación de "botones" adecuados para el análisis en un espectrógrafo al vacío de lectura directa. Los botones se preparan con muestras de 40 g en forma de varillas (o a partir de desperdicios de molienda o barrenado, comprimidos primeramente en gránulos); las muestras se mezclan con aluminio (como deoxidante), se funden por medio de un arco de corriente directa en una atmósfera de Ar a una presión de 50 mtorr y se comprime a botones. Los resultados para las muestras así preparadas se comparan con aquellos del análisis químico. Las gráficas de calibración para los principales elementos (C, Mn, P y S) se obtienen mediante el análisis de los botones preparados a partir de muestras de las que los desperdicios de barrenado se han analizado químicamente. Mediante el uso de esta técnica y aparato, se pueden analizar 11 muestras para 14 elementos (C, Si, Mn, P, S, Cr, Mo, Ni, As, Cu, Co, Nb, Sn y V) en aproximadamente 3 horas-hombre.

1596. Determinación espectrográfica de algunas impurezas metálicas en petróleo. Kuznetsova, A. P.; Otmakhova, Z. I.; y Kataev, G. A.. *Zav. Lab.*, 1975, 39 (8), 957-9.

Se agita la muestra (4.5 g) con un agitador magnético durante 30 minutos a una temperatura de 40-50<sup>o</sup>, con 2 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado y 5 ml de hexano, a reflujo. Esta operación da como resultado la concentración del V, Ni, Cu, Mn, Pb y Ti en el precipitado de breas as

fálticas que se forma, y con la operación subsiguiente, evita las pérdidas que pueden ocurrir durante la calcinación directa o la contaminación por reactivos en el proceso de oxidación húmeda. Se vierte el líquido y el precipitado se lava con hexano, entonces se seca con una lámpara infrarroja hasta una consistencia como de coque y se pesa. El análisis espectrográfico se lleva a cabo ya sea mediante (a) después de calcinar una mezcla del residuo y 200 mg de polvo de carbón a 500-550° durante 1 a 1.5 horas, se agregan 25 mg de NaCl y polvo de carbón a producir 250 mg, o (b) después de pulverizar el residuo bajo etanol. Con (a) 30 mg de la muestra se colocan en la cavidad (5 mm de profundidad por 3 mm) de un electrodo de carbón, y con (b) 30 mg de polvo se colocan en la cavidad del electrodo y se mantiene en posición con solución de poliestireno en benceno al 3%. El espectro se excita en un arco de corriente alterna de 12 a 14 amp.

1472. Determinación de impurezas de estaño, molibdeno, niobio, tántalo, titanio, tungsteno, vanadio y zirconio en uranio. Heres, A.. Rapp. CEA, R-4433, 1973 17 pág.

Estos elementos encontrados en compuestos de uranio (en cantidades de ppm), se separan de éste mediante la adición de cupferron posterior a la adición de Fe para su uso como matriz y de Ga para su uso como patrón interno en el análisis espectrográfico. Para 10 mg de Fe agregado a 2 g de uranio, el límite de detección es de aproximadamente 0.5 ppm, y el coeficiente de variación es de aproximadamente 5 a 10%.

1503. Método del arco intermitente de corriente alterna para el análisis espectrográfico del óxido de tántalo. Chandola, L. C.; y Venkatasubramanian, R.. Z. analyt. Chem., 1973, 266 (2), 127.

Se citan las líneas espectrales de análisis y los límites inferiores de determinación para Nb, Al, Fe, In, Mo, Pb, Ni, Si, Sn, Ti,

V y Zr como trazas de elementos en el óxido de tántalo. El análisis se ejecuta directamente sobre la muestra sin pretratamiento, la matriz de Ta provee líneas patrón internas.

#### Método 12.

2081. Aplicación del método de abrasión a la identificación de aceros de alta aleación. Olls, K.; Brauner, J.; y Friedhoff, P. Z. analyt. Chem., 1973, 265 (5), 342-6.

Una muestra limpia del acero se frota a mano durante aproximadamente 3 minutos cerca de un disco de corindón químicamente limpio (34 mm de diámetro) hasta que una capa del metal (0.5 a 1 mg) se deposita sobre el disco. Se pesa el disco, y entonces se somete a la espectrometría por fluorescencia de rayos X. Por referencia a las gráficas de calibración se pueden determinar los contenidos de Si, Cr, Ni, Mn, V, W, Ti y Nb. El análisis para 5 elementos toma 10 minutos. Los resultados por este método se comparan favorablemente con aquellos obtenidos por pruebas químicas húmedas convencionales. Las aplicaciones sugeridas son en el control de calidad y en la selección de chatarra.

3241. Estimación del espectrómetro de rayos X Philips PW 1450 para el análisis del acero. Hughes, H.; y Tunney, A. A. Br. Steel Corp. open Rep., GS/EX/43/73/C. 14 pág.

Se dan las condiciones de operación y los datos de calibración para la determinación de 17 elementos en aceros de baja aleación. Se establecen las correcciones para las líneas de traslape que afectan las determinaciones de V, Cr, Mn, S y P, y se usó una radio técnica para corregir el impulso instrumental.

#### Método 14.

1597. Determinación espectrofotométrica y coulométrica de

vanadio en coque de petróleo. Hulanicki, A.; y Karwowska, R.. *Chemia analit.*, 1973, 18 (4), 709-14.

La muestra de coque (aproximadamente 1 g) se calcina a  $700^{\circ}$  y el residuo se calienta con  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$  (1:1) (4 ml) hasta la aparición de humos blancos, entonces se disuelve en  $\text{HCl}$  5M. Una alícuota que contiene de 20 a 100  $\mu\text{g}$  de V se oxida con  $\text{KMnO}_4$  acuoso al 5%, y el V se extrae con una solución de ácido N-fenilbenzohidroxámico en  $\text{CHCl}_3$  al 0.1% (2x5 ml). Se mide la extinción de la capa de  $\text{CHCl}_3$  a 525 nm y se refiere a una gráfica de calibración. El contenido de vanadio también se puede determinar coulométricamente. Una alícuota de la solución en  $\text{HCl}$  5M que contiene hasta 50  $\mu\text{g}$  de V, se oxida con solución de  $\text{KMnO}_4$  y se diluye a 25 ml con  $\text{HCl}$  1M. Una alícuota que contiene hasta 10  $\mu\text{g}$  de V se mezcla con el electrolito soporte, el cual contiene  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  0.05M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M (50 ml), y la determinación se realiza con indicador de platino y electrodos de referencia de calomel. Los dos métodos dan resultados que coinciden dentro del 1.3%. El coeficiente de variación fué de 0.007 para el método espectrofotométrico (5 determinaciones) y de 0.002 para el coulométrico (6 determinaciones).

1502. Determinación coulométrica potentiostática de vanadio y de los componentes de mezclas vanadio-manganeso y vanadio-hierro, y la influencia del cromo en el proceso. Bishop, E.; y Hitchcock, P. W.. *Analyst*, Lond., 1973, 98, 572-9.

La celda coulométrica descrita, que tiene electrodos de platino-gasa trabajando, electrodos auxiliares y un electrodo de referencia (S.C.E.) así como compartimientos separados para ánodo y cátodo, se emplea en conjunto con un potentiostato electrogravimétrico de Wadsworth modificado, para llevar a cabo este estudio. Se discuten las técnicas de integración de corriente y se presentan los detalles de un capacitor de alta calidad adecuado. Procedimiento general. Después del



pretratamiento del electrodo de trabajo y la de-aereación y pre-electrólisis del electrolito soporte, se mide la corriente residual, entonces se introduce la muestra y se obtiene la electrólisis continua hasta corriente constante. Se calculan los resultados de la corriente integrada, se corrigen de la corriente residual, esta corrección impone una severa limitación al método. Se puede determinar el vanadio en solución reguladora de  $K_2SO_4$ -acetato de pH 4 a  $-0.128$  volts, o preferentemente en  $H_2SO_4$  2M a  $+0.247$  V; el  $Cr^{VI}$  se reduce simultáneamente con el V, pero el Mn y el V se pueden determinar en secuencia. Es posible la reducción del V en presencia del  $Fe^{III}$ , pero no se recomienda.

#### Método 15.

2621. Química analítica de los estados de oxidación menos comunes. XVII. Estabilidad del vanadio(IV) en un medio de cianuro y su determinación volumétrica con ferricianuro. Lucena-Conde, F.; Hernández, M. J.; Sanchez Misiego, A.; y Marcos Tomas, J.. *Infocion. Quim. analit. pura apl. Ind.*, 1973, 27 (4), 164-70, 139.

El vanadio(IV) es estable en un medio de  $CN^-$  aún en presencia de aire. Para determinar de 0.1 a 5 meq de  $V^{IV}$  en solución de  $H_2SO_4$  diluido, se agrega KOH para ajustar el pH a entre 2 y 5, se agrega KCN sólido en exceso (el rango óptimo para concentración de  $CN^-$  es de 1 a 3M), y la titulación potenciométrica se lleva a cabo con solución de  $K_2Fe(CN)_6$  (electrodo indicador de platino contra el S.C.E.) a una temperatura de 15 a 25° y manteniendo durante la titulación un pH de entre 11 y 12 mediante la adición del KOH que se requiera.

#### Método 19.

808. Determinación de vanadio, zirconio, hafnio y tantalio en minerales de estaño mediante el análisis por activación neutrónica.

Djojosebroto, H.; Usman, J. E.; y Zahiruddin. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1973, 14 (4), 257-63.

La casiterita y las escorias de mina del estaño se pulverizan, y los elementos se determinan como sigue. Para V. La muestra (25 a 50 mg) y un tipo (50  $\mu\text{g}$  de V) contenidos en bolsas de polietileno, se irradian con un flujo de neutrones de aproximadamente  $10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg e inmediatamente se hace la determinación cuantitativa usando un detector de Ge(Li) y un analizador de 300 canales, la concentración de V se calcula a partir del foto-pico a 143 keV. Para Zn, Hf y Ta. Las muestras (aproximadamente 100 mg) y los tipos (2 mg de Zr y 50  $\mu\text{g}$  de Hf y de Ta), envueltos en capas metálicas de aluminio, se irradian con un flujo de neutrones de aproximadamente  $6 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg durante un día, entonces se dividen en dos grupos a) y b). En ambos casos el espécimen enfriado, se fundió con 10 mg de un portador de Zr y 2 g de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, entonces se disolvió el fundido en HCl y se extrajo con tetrifluoroacetona 0.5M (en benceno o xileno) y la fase orgánica se sometió a la determinación cuantitativa durante 5 minutos. El Zr y el Hf se determinaron en el grupo a) mediante la medición de las áreas de los fotopicos a 0.658 y 0.480 MeV, respectivamente, mientras que el tántalo se detrmínó en el grupo b) en el fotopico a 1.221 MeV.

1451. Análisis instrumental por activación neutrónica de aluminio y fierro de alta pureza. Mamuro, T.; y Mizohata, A.. Ann. Rep. Radiat. Cent. Osaka, 1972, 13, 23-9.

Las muestras de aluminio se irradian durante una hora en un tubo neumático que provee facilmente alrededor de  $2 \times 10^{13}$  neutrones térmicos, aproximadamente  $6 \times 10^{11}$  resonantes y aproximadamente  $3 \times 10^{12}$  rápidos por seg por cm<sup>2</sup>, o durante 70 horas en una columna térmica de grafito que provee aproximadamente  $9 \times 10^{10}$  neutrones térmicos y aproximadamente  $1.6 \times 10^5$  neutrones resonantes por seg por cm<sup>2</sup>. Después de períodos

de decaimiento de 3 y 10 días (para cada tipo de irradiación), se midieron las actividades con un detector de Ge(Li) y un analizador multicanal de pulsos altos. Las muestras de Fe se irradiaron (i) durante 5 minutos y (ii) durante una hora en el tubo neumático, y (iii) durante 2 horas en una columna térmica deuterada que provee aproximadamente  $1.3 \times 10^{11}$  neutrones térmicos y aproximadamente  $4.8 \times 10^6$  neutrones resonantes por  $\text{cm}^2$  por seg; se hicieron las mediciones de actividad después de períodos de decaimiento de 5 minutos, una hora y 2 horas, respectivamente. Se obtuvieron resultados para 19 elementos traza en el aluminio y se tabularon para Al, V, Cu, Cr y Co en el fierro. Se discuten interferencias serias producidas por el  $^{24}\text{Na}$  (producido por la reacción  $^{27}\text{Al}(n, \text{alfa})^{24}\text{Na}$ ) en el análisis del aluminio; y mediana interferencia producida por el  $^{56}\text{Mn}$  (producido por la reacción  $^{56}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ ) y por el  $^{51}\text{Cr}$  producido a partir del  $^{54}\text{Fe}$  en el análisis del fierro.

#### Método 21.

3251. Determinación cinética de vanadio en acero. Costache, D.; y Sasu, S.. Studia Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem., 1973, 18 (1); - 63-6.

El método se basa en el efecto catalítico del vanadio sobre la reacción entre el  $\text{KBrO}_3$  y el rojo de Bordeaux (C.I. Rojo ácido 17). Procedimiento. Se trata la muestra (0.2 g) con 20 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 20% y 5 ml de ácido acético (1:1), evaporándose a sequedad. Se disuelve el residuo en agua a producir 100 ml y se diluye una porción de esta solución a 100 ml. A una solución mezcla de rojo de Bordeaux, ácido acético (1:1) y  $\text{KBrO}_3$  se agregan de 0.5 a 1 ml de la solución de prueba diluida, y se lleva a 25 ml; la concentración inicial del colorante y del  $\text{KBrO}_3$  debe ser de 24.2  $\mu\text{g/ml}$  y 0.752  $\text{mg/ml}$ , respectivamente. Se agita bien la mezcla y después de 12 minutos se mide la extinción a 496

nm. El rango del método es de 4 a 27 ng de V por ml de solución final.

717. Análisis químico de mezclas de metales mediante un método de extrapolación logarítmica. Nagasawa, Y.; y Yonokubo, T.. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, 46 (6), 1667-9.

Soluciones que contienen  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  y cualesquiera 2 de los metales siguientes,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$ ,  $\text{Zr}^{\text{IV}}$  y  $\text{Nb}^{\text{V}}$ , se mezclan y se ajusta el pH a 1.5 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. Se agregan soluciones de citrato, oxalato o tartrato y se grafica la extinción a 400 nm como función del tiempo. Los porcentajes de descomposición de los ácidos molibdofosfóricos terciarios por los agentes complejantes orgánicos son de primer orden y difieren significativamente para varios metales. Si se grafica el logaritmo de la extinción contra el tiempo, se puede calcular la concentración inicial del metal mediante extrapolación y referencia a gráficas de calibración. El método se puede usar para la determinación de  $\text{V}^{\text{V}}$  (0.01 a 0.02 mg) en presencia de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (0.1 mg), Zr (0.5 mg) y Nb (0.5 mg), pero el  $\text{I}^-$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , Ge y Al interfieren.

## ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 27 (jul.-dic. 1974).

## Método 4.

1224. Usos analíticos de algunos derivados N-alquil (o cicloalquil) de la N-nitrosodihidroxilamina. I. N-Ciclohexil-N-nitrosodihidroxilamina. Buscarons, F.; y Canela, J.. *Analytica chim. Acta*, 1973, 67 (2), 349-55.

Este compuesto (I) se comporta similarmente a su análogo el cupferron, pero es más estable en medio ácido. Sobre sílica gel inactivada el valor del  $R_f$  para I es de 0.76, usando metanol-NH<sub>3</sub> acuoso concentrado (22:3) como disolvente revelador. En medio acidulado I tiene una  $\epsilon=6250$  ( $\lambda_{\max}=229$  a  $230$  nm), y en medio alcalino una  $\epsilon=8370$  -- ( $\lambda_{\max}=249$  a  $250$  nm). De sus reacciones con 37 especies catiónicas, las que efectúa con el Ti<sup>IV</sup>, V<sup>V</sup>, Ce<sup>III</sup> y Ce<sup>IV</sup> son selectivas y lo suficientemente sensitivas para usarse en la detección y determinación colorimétrica; se describen pruebas cualitativas. La reacción de I con el Al<sup>III</sup> se aplicó a la determinación turbidimétrica de 0.6 a 10  $\mu\text{g}$  de Al por ml. A un nivel de 166  $\mu\text{g}$  la desviación tipo fué menor del 0.2% (21 determinaciones, al 95% del nivel de confianza). El método se aplicó a la determinación de Al en  $\beta$ -glicirretinato de aluminio en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado).

## Método 5.

1909. Determinación de vanadio en rocas, minerales y óxidos con ácido benzohidroxámico. Sen Gupta, N. R.; y Sen Gupta, D. B.. *J. Indian chem. Soc.*, 1973, 50 (2), 112-3.

Se describe un método espectrofotométrico (basado en la formación de un complejo con el reactivo citado) para la determinación de

más de 0.1% de V en un medio de H<sub>2</sub>O-etanol (3:2) a un pH de 2.5 y a 450 nm. Para concentraciones de V menores, se extrajo el complejo (a un pH de 2) en isobutil metil cetona para medir la extinción.

1823. Nuevo procedimiento para determinar el contenido metálico de complejos coloridos. Irving, H. M. N. H.; y Al-Jarrah, R. H.. *Analytica chim. Acta*, 1974, 68 (2), 473-4.

La solución acuosa de un complejo EDTA-metal se ajusta a un pH menor de 1 y se le agrega un 20% de exceso de Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0.5M. El Zr que forma complejos muy estables, desplaza al metal en el complejo de EDTA y entonces se puede determinar el metal desplazado in situ mediante un procedimiento sencillo, por ej., Cd o Hg<sup>II</sup> con ditiona, Pd con 4-nitrosodimetilanilina o V<sup>IV</sup> como peroxi-complejo. El principio parece ser ampliamente aplicable.

94. Técnicas espectrofotométricas para la determinación de vanadio con reactivos metalocrómicos. Doadrio, A.; y Diaz, M. G.. *Inficion. Quim. analit. pura apl. Ind.*, 1973, 27 (6), 247-69.

Se establecieron las condiciones adecuadas para la determinación de vanadio, usando naranja de xilenol (I) o 4-(2-piridilazo)-resorcinol (II). La solución que contiene VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se trata con NaOH (1M a 0.1M) para dar un pH de 10 a 11, y se calienta en un baño de agua durante 10 minutos. Al enfriar, una alícuota que contiene de 0.01 a 0.06 mg de V se trata (i) con 5 ml de I mM y 5 ml de solución reguladora de ácido acético acuoso-acetato (pH 6) y la solución se diluye a 50 ml con agua, midiéndose la extinción después de 10 minutos a 510-520 nm; o (ii) con 2 ml de II mM y 1 ml de solución reguladora de ácido acético acuoso-acetato (pH 6.5), diluyéndose entonces la solución a 50 ml con agua, y midiéndose la extinción después de 20 minutos a 545 nm.

95. Extracción y determinación espectrofotométrica de vanadio (V) con ácido N-m-tolil-2-metoxi benzohidroxámico. Agrawal, Y. K.;

Chattopadhyaya, M. C.; Abassi, S. A.; y Bodas, M. G.. *Seprn Sci.*, 1973, 8 (5), 613-8.

Se mezcla la solución de prueba (por ej., 5 ml de solución de  $V^V$  0.615 mM) con 5 ml de HCl 6 a 8M y 5 ml de ácido N-m-tolil-metoxi benzohidroxámico en  $CHCl_3$  0.1M, y la mezcla se agita durante 10 a 15 minutos. Se seca la capa orgánica con  $Na_2SO_4$ , y la solución acuosa se extrae nuevamente con la solución reactiva (2x5 ml). El  $Na_2SO_4$  se lava con  $CHCl_3$  (3x2 ml), los extractos combinados se diluyen a 25 ml con  $CHCl_3$  y se mide la extinción a 550 nm contra  $CHCl_3$ . El color violeta es estable por varios días y el reactivo no absorbe a 550 nm. La ley de Beer se observa para concentraciones de 0.05 a 15  $\mu g$  de V/ml, y la sensibilidad es de 0.01  $\mu g$  de V/cm<sup>2</sup>. La determinación de 75  $\mu g$  de V en 25 ml de solución no se ve afectada por la presencia de 30 mg de Be, Mg, Ca, Fe, Ba, Co,  $Cu^{II}$ , Zn, Cd,  $Hg^{II}$ , Al,  $Pb^{II}$ ,  $As^{III}$  y metales de las tierras raras; ni por 20 mg de  $Ti^{IV}$  o  $Zr^{IV}$ ; ni por 25 mg de  $Fe^{III}$  o Ni; ni por 50 a 100 mg de  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $PO_4^{3-}$ , citratos, tartratos u oxalatos.

1907. Extracción rápida y determinación espectrofotométrica de vanadio(IV) con tiotenoiltrifluoroacetona (1,1,1-trifluoro-4-mercapto-4-(2-tienil)but-3-en-2-ona). Solanke, K. R.; y Khopkar, S. M.. *Talanta*, 1974, 21 (3), 245-8.

El vanadio(IV) se extrajo de una solución acuosa a un pH de 5 mediante una solución mM del reactivo nombrado en  $CCl_4$ , y la extinción del extracto se midió a 450 nm. La ley de Beer se observa para concentraciones de hasta 11  $\mu g$  de V/ml de extracto, y el complejo fué estable cuando menos durante 80 horas. Se tabulan los niveles de tolerancia para numerosos iones que interfieren.

2543. Estudio espectrofotométrico del sistema vanadio(V)-violeta de solocromo RS (C.I. Violeta mordente 5): determinación espectro

fotométrica de vanadio. Burnea, I.; Pleniceanu, M.; y Burnea, L.. -

Revue roum. Chim., 1974, 19 (3), 501-7.

Se estudió la naturaleza del complejo metal-colorante 2:2 y las condiciones óptimas para su formación. La ley de Beer se observa para aproximadamente 0.2 a 10  $\mu\text{g}$  de  $\text{V}^{\text{V}}$ /ml, cuando se forma el complejo a un pH aproximado de 3.1 (solución reguladora de acetato), usando un exceso del reactivo (3 veces el volumen). La extinción máxima es a 550 nm (medida contra solución pura del reactivo).

2545. Nuevos derivados del ácido hidroxámico como reactivos espectrofotométricos para el vanadio(V): determinación rápida de vanadio en ilmenita. Savariar, C. P.; y Joseph, J.. J. Indian chem. Soc., 1973, 50 (1), 14-16.

Los derivados preparados y usados son el ácido N-fenilacetil salicilohidroxámico (I), sus análogos halofenil o tolil y el ácido 4-nitro-N-fenilbenzohidroxámico. El complejo  $\text{V}^{\text{V}}$ -reactivo 1:2 formado con cada uno de los reactivos en un medio con HCl 5 a 8M, puede extraerse en  $\text{CHCl}_3$  para medir su extinción a 530 nm. La sensibilidad Sandell es de aproximadamente 0.01  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Usando I, se pueden determinar hasta aproximadamente 10  $\mu\text{g}$  de V/ml (por ej., en muestras de ilmenita) después de la oxidación del  $\text{V}^{\text{V}}$  con  $\text{KIO}_3$  y enmascarando el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y el  $\text{Nb}^{\text{V}}$  con  $\text{F}^-$ . El error varió de 1.3 a 2.2%. Las principales especies que interfirieron son  $\text{W}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , la hidroxilamina y agentes oxidantes fuertes; el  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  y el Zr se pueden enmascarar con EDTA.

#### Método 7.

93. Determinación de vanadio y molibdeno mediante espectrometría de absorción atómica. Korkisch, J.; y Gross, H.. Talanta, 1973, 20 (11), 1153-65.



Se determinaron vanadio y molibdeno (hasta el nivel de mg), en "torta amarilla", minerales uraníferos y patrones geoquímicos. Los elementos se separan uno del otro y de los elementos de matriz (o ganga), mediante intercambio aniónico en una columna de resina -- Dowex 1-X8 Bio-Rad (de 100-200 mallas, forma  $\text{Cl}^-$ ). El vanadio en HCl 6M no se absorbió en la columna, y el Mo se eluyó con HCl 6M-metanol (1:9). Después de la evaporación de los eluatos, el V y el Mo se determinaron mediante absorción atómica usando las líneas a 318.4 nm y a 313.4 nm, respectivamente, y una flama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno. Los resultados por el método propuesto tienen concordancia con los de los procedimientos espectrofotométrico o volumétrico para el análisis de un gran número de muestras tipo. Los niveles de tolerancia (en ppm) para la determinación de V en la presencia de otros elementos son los siguientes: 1000 para Al, 600 para Ti o Ni, y 400 para Zr, Sn, Sb o Mo. El Cu que es eluido junto con el V no interfiere. La adición de un exceso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a la solución final para la determinación de Mo, suprime la influencia del Fe (hasta 5000 ppm), Al, Mn, Ni, Co, Cu, W (hasta 500 ppm) y Ti (hasta 100 ppm).

1941. Determinación de vanadio en acero mediante espectrofotometría de absorción atómica después de una separación de intercambio iónico. Headridge, J. B.; y Sowerbutts, A.. Lab. Pract., 1974, 23 (3), 99-101.

El método descrito es adecuado para la determinación de 5 a 120 ppm de V. La muestra se disuelve en  $\text{HNO}_3$ -HCl, y la solución se evapora casi a sequedad, entonces se trata con Cl acuoso saturado (para oxidar todas las formas de V a  $\text{V}^{\text{V}}$ ) y se diluye a un volumen conocido con agua. Esta solución se aplica a una columna (40 cm x 2 cm) de resina Zeo-Karb 225 (de 14 a 52 mallas, forma ácida), y el  $\text{V}^{\text{V}}$ , junto con el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  y el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , se eluye con HCl 1.8M-Cl acuoso saturado (1:1),

y a continuación con HCl 4.4M. El eluato se evapora casi a sequedad, una solución del residuo en HCl concentrado también se evapora a sequedad, y este residuo se disuelve en solución de  $Al_2(SO_4)_3$  (para acrecentar la absorción del V y suprimir la del Mo y el Ti) y Cl acuoso. En esta solución se determina el V mediante el uso de una flama de  $N_2O$ -acetileno y midiéndose la absorción a 318.4 nm. La gráfica de calibración (para cantidades hasta de 20  $\mu g$  de V por ml) es ligeramente cóncava hacia el eje "concentración de V", y la concentración de V que corresponde al 1% de absorción es de 2.6  $\mu g/ml$  (13  $\mu g$  de V por g de acero).

#### Método 9.

1863. Métodos de prueba para el óxido de aluminio. British Standards Institution. BS 4140: 1967. Addendum No. 2, 1974.

Se describen métodos para determinar Na y V mediante fotometría de flama, Ca mediante espectrofotometría con ácido naftalhidroxámico (se describe su preparación a partir del ácido naftalen-1,8-dicarboxílico), y Zn mediante fotometría con 1-(2-piridilazo)-2-naftol o mediante espectrofotometría de absorción atómica (flama de aire-acetileno; medida a 218 nm). Se describe también un procedimiento para la disolución de la muestra por calentamiento con HCl a aproximadamente  $250^\circ$  en un tubo sellado.

#### Método 11.

3056. Incremento en la sensibilidad de las determinaciones espectrográficas mediante el uso de la excitación plasmatrón. Yudelevich, I. G.; Cherevko, A. S.; y Skovelkina, M. G.. Zh. analit. Khim., 1972, 27 (11), 2119-24.

La muestra en forma de polvo se alimenta al flujo externo -

del plasma (corriente de 40 a 80 amp); usando Ar como gas de trabajo. Se establecen los límites de detección y las condiciones óptimas para determinar Be, Bi, Co, Cr, Ga, La, Mn, Mo, Nb, Pb, Sb, Sc, Sn, Ti, V, Y, Yb y Zr en granito artificial, con Pd y Cu como patrones internos. El método es de 0.5 a 2 veces más sensitivo que el método de excitación con arco; y permite la determinación de impurezas a concentraciones de 0.001 a 1 ppm en, por ejemplo, sales de Cs.

692. Un acercamiento al control de calidad de área: desarrollo de un analizador de inspección. Ambrose, A. D.. Br. Steel Corp. open Rep., TB/CC/71/12, 1974.

Se esbozan los progresos de la espectrografía de emisión óptica aplicados al análisis de acero, con referencia particular al desarrollo de analizadores equipados con una sonda de prueba ligera y manual, acoplada al espectrómetro principal, la cual suministra a la muestra una descarga eléctrica de alta energía in situ. Se reportan los intentos preliminares con un analizador prototipo, basado en un espectrógrafo fotográfico con un analizador de lectura directa francés (Quantoscan). El Quantoscan es un instrumento de un solo canal y se ajustó para operar con un arco de corriente directa de 2 amp; la principal prueba experimental (incorporando un electrodo de W o preferiblemente uno de Cu) se muestra en un diagrama. Las gráficas de calibración hechas para Mo, Cr, Mn, V y Nb (con porcentajes respectivos hasta de 1.2%, 3%, 1.6%, 0.6% y 0.3%) usando el Quantoscan ya han sido reproducidas; estos elementos pueden determinarse en un tiempo aproximado de 30 segundos con un coeficiente de ~~variación de~~ aproximadamente 10% y la identificación satisfactoria de los grados de la muestra (a pesar de tener una exactitud analítica pobre), se puede lograr con tiempos de prueba de 2 segundos sin la necesidad de un pretratamiento de la muestra. Se han dado detalles concisos de otros instrumentos de diseño

similar, incluyendo un espectrógrafo de rayos X el que se considera muy prometedor, pero con algunas desventajas, por ej., el utilizar sondas más gruesas. Se concluye que un instrumento similar al Quantoscan, pero capaz de determinar más de 6 elementos simultáneamente, sería altamente adecuado como analizador de inspección, corriendo el peligro de que una muestra no contenga su especificación.

1937. Aplicación de la técnica espectroquímica al análisis de rutina de aceros. Burriel-Martí, F.; y Alvarez Herrero, C.. Quim. analit., 1974, 28 (1), 14-23.

Los elementos componentes de muestras de acero (Ni, V, Mo, Cr, W, Mn y Si) se determinaron mediante el análisis espectrográfico, usando el método paso-sector sin patrón interno. Se usó un instrumento de alta dispersión con electrodos de cobre y excitación de corriente directa a 180 V y 4 amp. Las líneas seleccionadas para el análisis estuvieron a 3524.54, 3184.06, 3798.26, 3578.69, 2944.41, 2794.82 y 2881.59 Å, respectivamente para los metales arriba señalados.

2034. Detección y determinación de trazas metálicas en las manos. Hudson, G. D.; y Butcher, S. J.. J. forens. Sci. Soc., 1974, 14 (1), 9-18.

Se describen procedimientos para la limpieza de las manos con algodón humedecido en jabón líquido, y para efectuar una extracción del algodón con  $\text{HNO}_3$  2M caliente ( $70^\circ$ ). Las soluciones ácidas resultantes son analizadas mediante espectrografía para Cu y Pb (técnica de disco rotatorio; chispa de corriente alterna de 15 kV). Alternativamente, pueden extraerse los algodones con  $\text{HNO}_3$  al 5% y analizarse los extractos mediante espectrofotometría de absorción atómica. Para un análisis más completo, el extracto ácido se evapora con grafito y el residuo se analiza espectrográficamente en un arco de carbono de 9 amp; este procedimiento permite la determinación de Cu, Pb, Ni, Ba, Si, Al,

Cr, Fe, Sn, Sb, Zn, Mn y V. Los resultados obtenidos para las manos de trabajadores involucrados en el manejo de metales se comparan con los obtenidos en individuos ajenos.

2501. Determinación espectroquímica de metales diferentes de las tierras raras en lantano y su óxido. Kaplan, B. Ya.; Kirillova, Z. P.; Merisov, Yu. I.; Nazarova, M. G.; Petrova, E. I.; y Skripkin, G. S.. *Zav. Lab.*, 1974, 40 (3), 256-59.

La muestra (2 g) se disuelve en 7 u 8 ml de HCl 1:1, la solución se evapora casi a sequedad, el residuo se disuelve en 50 ml de agua y el pH de la solución se ajusta a 2 con  $\text{NH}_3$  acuoso (1:10) o con HCl (1:10), se trata (a  $90^\circ$ ) con 2.5 ml de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 2% y con 5 ml de poliacrilamida acuosa al 0.2%. La mezcla que tendrá un pH de 6 se agita durante 8 o 10 minutos a  $80-90^\circ$ , se enfría a aproximadamente  $70^\circ$  y se agita durante otros 8 a 10 minutos habiendo añadido 50 mg de grafito en polvo y 2 ml de 8-mercaptoquinolina acuosa al 0.5% (sal sódica). Por este medio, más del 95% del total de cada una de las impurezas formadas por Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Nb, Ni, Pb, Ta, Ti, V y W, son precipitadas en el polvo de grafito. El concentrado junto con el grafito se colecta, se lava con solución de dietilditiocarbamato de sodio al 0.1%, se seca y se calienta lo suficiente para quemar el filtro. El residuo se coloca en la cavidad del electrodo de grafito y se excita el espectro en un arco de corriente directa de 15 amp. El método se puede usar para determinar de 0.003 a 0.45 ppm de las impurezas mencionadas.

2432. Determinación espectrográfica de impurezas en fluoruro de litio de alta pureza. Anbinder, I. S.; Zakhariya, N. F.; y --- Zhikhareva, E. A.. *Zh. prikl. Spektrosk.*, 1973, 18 (4), 567-70.

Se dan las condiciones óptimas para determinar Cu, Mg, Al, Ti, Sn, Pb, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co y Ni, mediante la combustión de una

mezcla de la muestra y carbón pulverizado (10:1), en un arco de carbón. Se describe un procedimiento mediante el cual se pueden determinar las impurezas en concentraciones menores a unas cuantas partes por millón (abajo de 0.1 ppm para Mn), con un coeficiente de variación menor del 15%.

#### Método 12.

1946. Análisis de escorias de la fabricación de acero mediante fluorescencia de rayos X. Tunney, A. A.. Br. Steel Corp. open Rep., GS/TECH/300/1/73/C, 1974.

Se describe la aplicación de la máquina de Schoeps para la preparación de muestras de escoria con forma de botones de vidrio, para el análisis de rayos X, procesando los datos por computadora. Se dan gráficas de calibración para Fe total, MnO,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ , CaO,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y MgO. Los valores medios y los límites de confianza obtenidos en escoria BCS 174/2 durante el curso de un día de trabajo y sobre un periodo de 6 meses, muestran que la reproducibilidad del análisis de la muestra es casi del doble que la desviación tipo.

1936. Análisis de pequeñas cantidades de acero mediante fluorescencia de rayos X. Tunney, A. A.. Br. Steel Corp. open Rep., GS/TECH/300/1/73/C, 1974.

Se describe la preparación de pequeñas muestras de acero (de aproximadamente 1 g) con forma de raspaduras o de desperdicios producidos por el taladro para el análisis por fluorescencia de rayos X. El acero se disuelve en  $HNO_3$  al 50%, se evapora la solución a sequedad, el residuo se calcina y entonces se funde con  $Li_2B_4O_7$  y se forja en forma de botón. Por este método se analizaron aceros tipo BCS 431-435, BCS 320-330 y BCS 401-410 para los siguientes elementos: Si, Mn, P, Cr,

Mo, Ni, Co, Cu, Nb, Sn, Ti y V. Se dan las gráficas de calibración y los datos de precisión para los elementos citados.

#### Método 13.

676. Polarografía de quelatos de vanadio con catecol y pirogalol. Zelinka, J.; Bartusek, M.; y Okac, A.. Colln Czech. chem. -- Commun., 1974, 39 (1), 83-91.

Se puede determinar vanadio (de 0.07 a 2.4 mM) polarográficamente en una solución reguladora de acetato o piridina (pH 5.3) que contenga catecol (de 25 a 400 mM). El valor de  $E_{1/2}$  es de  $-0.53V$ , y el tamaño de la onda catódica es independiente de la concentración de catecol. Bajo estas condiciones el  $V^V$  se reduce a  $V^{IV}$ , y el  $V^{III}$  se oxida a  $V^V$ . El pirogalol es menos adecuado que el catecol para la determinación del vanadio.

#### Método 14.

2318. Aplicación de la coulometría de potencial controlado al control automático de eluatos en cromatografía líquida. V. Desarrollo de un detector coulométrico de flujo: su aplicación a la cromatografía líquida. Takata, Y.; y Arikawa, Y.. Japan Analyst, 1973, 22 (3), 312-18.

La técnica depende de la introducción del eluato, de la columna a una celda en donde toma lugar la electrólisis (a un potencial constante) de los iones por determinar, sin que haya reacción electroquímica del eluente. Se anota la cantidad de corriente consumida y la concentración de las especies de prueba se calcula por medio de la ley de Faraday. Se diseñaron y probaron 3 celdas; cada una de ellas tenía un electrodo de trabajo de carbón con un área superficial grande, colocado entre dos electrodos auxiliares de plata-AgI y separado de ellos

mediante membranas intercambiadoras de iones. Una de las celdas tuvo un tiempo de respuesta menor de 1 segundo y se pudo usar para rangos de elución superiores a 6 ml por minuto. La reacción electroquímica usada para determinar iones metálicos fué la reducción del metal en presencia del complejo Hg-ácido dietilentriaminpenta-acético (I), para obtener el complejo de I con el metal de prueba y el Hg libre; se pudieron determinar cuantitativamente iones de Ag, Au<sup>III</sup>, Bi<sup>III</sup>, Cd, Co, - Cu<sup>II</sup>, Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup>, Hg<sup>II</sup>, Mn<sup>II</sup>, Ni, Pb, V<sup>IV</sup>, Zn, los metales alcalino-térreos y las tierras raras. El método se usó para detectar Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> y Ba<sup>2+</sup> separados mediante cromatografía con resina Dowex 50W-X8, acetato de sodio 2M como eluente (pH 7.5) y un electrolito 5mM en el complejo Hg-I, 1M en NH<sub>3</sub> y 0.1M en NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, usándose un potencial de 0.20V contra el electrodo de plata-AgI.

#### Método 19.

768. Análisis por activación (no destructivo) de aceites crudos árabes. Zaghoul, R.; Obeid, M.; y Staerk, H.. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1973, 15 (6), 363-72.

Las muestras (200  $\mu$ l) y los patrones (preparados sobre tiras de papel filtro), que contienen V, S, Na y Br, se colocan en recipientes de polietileno y se irradian en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $0.8 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg; los tiempos de irradiación fueron de: 1 min para V, 2 min para S y 1 hora para Na y Br. Las actividades del <sup>52</sup>V, <sup>24</sup>Na y <sup>82</sup>Br se determinaron cuantitativamente con un detector de Ge(Li) unido a un analizador multicanal de 2000 canales, la actividad del <sup>37</sup>S se determinó cuantitativamente con un espectrómetro de rayos gama unido a un analizador de 400 canales y a un detector de centelleo de NaI(Tl); los tiempos de determinación fueron de 4 min para V y S, y 40 min para Na y Br. La concentración de cada uno de los



elementos se determinó a partir del espectro por el método de Soltys y Morrison (Analyt. Chem., 1964, 36, 293); los resultados para el V variaron de 9.52 a 51 ppm; para el Br de 0.15 a 0.36 ppm; para el Na de 0.06 a 0.31 ppm; y para el S de 1.2 a 3.1%.

#### Método 21.

##### 1826. Métodos cinéticos usando reacciones del tipo Landolt.

Weisz, H.; y Rothmaier, K.. Analytica chim. Acta, 1974, 68 (1), 93-102.

El principio descrito previamente (Weisz y Ludwig, Analyt. Abstr., 1972, 22, 2999) se aplica a la determinación de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$ . El molibdeno (1 a 20  $\mu\text{g}$ ) se determina midiendo su efecto catalítico sobre la reacción entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , el  $\text{I}^-$  y el ácido ascórbico; el  $\text{I}^-$  (1 a 30  $\mu\text{g}$ ) se determina por su efecto sobre la reacción del  $\text{AsO}_3^{3-}$  con el  $\text{IO}_3^-$ . En ambos métodos la generación de iodo libre se detecta fotométricamente en la solución de prueba y en una solución tipo simultáneamente, la diferencia se grafica contra el tiempo para dar una medida del Mo o del  $\text{I}^-$  en la solución de prueba. En la determinación de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (0.1 a 2  $\mu\text{g}$ ) se usa una detección potenciométrica por su influencia en el sistema  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{---} \text{I}^- \text{---} \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  y también en la determinación del  $\text{V}^{\text{V}}$  (0.1 a 3  $\mu\text{g}$ ) por medio del sistema  $\text{BrO}_3^- \text{---} \text{I}^- \text{---} \text{ácido ascórbico}$ .

#### Método 23.

2597. Análisis espectrométrico de masas (spark-source) de patrones NBS-SRM 610. Bergholz, J.; Luch, J.; Moeller, P.; y Szachi, W.. Z. analyt. Chem., 1974, 269 (2), 121.

Se describe la preparación de la muestra para su análisis mediante el espectrómetro de masas AEI MS 702. Se reporta el valor medio para 3 determinaciones independientes, con el rango de resultados para Mg, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Co, Ga, Ge, As, Mo, Cd, In, Sb, Te, Ba, Ce, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th y U.

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 28 (enero-jun. 1975).

Método 5.

2E111. La isopropilidenedihidrazida del ácido antranílico como reactivo (espectrofotométrico) para el vanadio. Dolgorov, A. V.; y Karpova, C. I.. *Zav. Lab.*, 1974, 40 (7), 771-3.

En  $H_2SO_4$  etanólico acuoso (pH aproximadamente 0.2 a 1N en ácido), el  $V^V$  forma un complejo amarillo (proporción metal-ligando 1:2) con este reactivo (I) (preferiblemente en una cantidad por lo menos 100 veces mayor); el complejo se torna rojo cereza al adicionar acetona, pero la extinción (máximo a 525 nm,  $\epsilon=5100$ ) permanece virtualmente constante al adicionarse cualquier proporción de acetona de entre 0.25 y 4 volúmenes de la solución original. La ley de Beer se observa para 3 a 100  $\mu g$  de V por 25 ml. No hay interferencias por cantidades 10,000 veces mayores de Al, álcalis, metales alcalino térreos o metales de las tierras raras, ni por cantidades 5,000 veces mayores de Ti, Zr, Sc, Mn, Zn, Ga, Ge o Cr, ni por cantidades 2,000 veces mayores de U, Th, Nb, Ta, Cd, Fe, Cu, Co o W, ni por cantidades 3,500 veces mayores de Mo o In, pero no debe haber presente Os ni  $BrO_3^-$ . Para determinar V en silicatos, la muestra (1 g que contiene menos de 6.5 ppm de V) se disuelve en  $HNO_3-HCl$  (1:3) en presencia de  $H_2O_2$  acuoso, la solución se filtra a través de pulpa de papel, el residuo se lava con  $HNO_3$  al 1%, y el filtrado caliente se trata con un ligero exceso de  $NH_3$  acuoso. El precipitado se colecta y se lava con solución de  $NH_4NO_3$  al 1%, disolviéndose entonces en 50 ml de  $H_2SO_4$  1N, 10 ml de la solución se tratan con 1.5 ml de  $H_3PO_4$  (para enmascarar al Fe) oxidándose entonces con solución de  $KMnO_4$  al 0.5%; el  $KMnO_4$  no consumido se descompone, se adiciona solución de I en acetona al 0.05%, la mezcla se diluye a 25 ml con acetona y se mide la extinción a 525 nm. La gráfica de calibración

cubre el rango hasta 70  $\mu\text{g}$  de V.

3B101. Extracción con solvente-determinación espectrofotométrica de vanadio con el 5-dimetilamino-2-(2-tiazolilazo)fenol. Tauruni, C.; Ota, M.; y Furuya, K.. Japan Analyst, 1973, 22 (12), 1597-1601.

El complejo 1:1 formado entre el V y el reactivo nombrado (I) es extraído cuantitativamente con  $\text{CHCl}_3$  a partir de un medio acuoso - con un pH de 3.5 a 4.3; el máximo de absorción del complejo está a 595 nm ( $\epsilon = 42,000$ ) y la ley de Beer se observa hasta 1.2  $\mu\text{g}$  de V por ml. - En la determinación de V existen interferencias por el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , Zr, Nb, -  $\text{Fe}^{\text{III}}$  y oxalato, pero el Nb y el  $\text{Fe}^{\text{III}}$  pueden enmascarse con KCN y - etanolamina, respectivamente. Procedimiento. A una porción de la solución de prueba que contiene menos de 10  $\mu\text{g}$  de V se agrega 1 ml de 1 me tanólico al 0.01%, se ajusta el pH de la solución a 4 con solución reguladora de acetato de sodio 1M-HCl 1M y se diluye a 50 ml con agua, - después de 15 minutos el complejo de V se extrae con 25 ml de  $\text{CHCl}_3$ . - Se mide la extinción del extracto a 595 nm contra un extracto del reactivo como testigo. Para determinar V en acero al carbón, la mayor parte del Fe se extrae de la muestra con isobutil metil cetona. La fase - acuosa se trata con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y se diluye a 500 ml con agua, a continuación se trata una porción con 2 ml de solución de KCN al 0.5% y la determinación se completa como se describe. Para un acero que contiene - 0.1% de V, el coeficiente de variación fue del 1%.

5B123. 1,2,3-Feniloriamidina (N-hidroxi-NN'-difenilbenzamidina): un nuevo tipo de reactivo analítico. Extracción con solvente y determinación espectrofotométrica de vanadio(V). Satyanarayana, K.; y - Mishra, R. K.. Analyt. Chem., 1974, 46 (11), 1609-10.

El reactivo (insoluble en agua pero soluble en  $\text{CHCl}_3$ ), cuya preparación se describe, da un precipitado azul-violeta con iones vanadato en un medio de ácido acético; este precipitado es insoluble en -

agua y se puede extraer cuantitativamente con  $\text{CHCl}_3$ . El máximo de absorción del complejo de V está de 550 a 575 nm; el del reactivo es a 315 nm. Para la determinación de V se mide la extinción del extracto a 560 nm. El sistema obedece la ley de Beer, estando el rango óptico entre 2.4 y 8.8 ppm de V; la sensibilidad es de 0.011  $\mu\text{g}$  de V por  $\text{cm}^2$  a 560 nm. No hay interferencias por  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$  ni por  $\text{AsO}_4^{3-}$ , pero el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y el  $\text{W}^{\text{VI}}$  si interfieren. Los resultados de la determinación de V en dos aceros tipo concordaron con los valores certificados.

5B124. Extracción-determinación espectrofotométrica de vanadio(V) mediante el uso del butanol y el PAR (4-(2-piridilazo)resorcinol). Akaiwa, H.; Kawamoto, H.; y Kondo, E.. Japan Analyst, 1974, 23 (4), 402-6.

La solución de prueba que contiene hasta 20  $\mu\text{g}$  de  $\text{V}^{\text{V}}$ , se ajusta a un pH de 3 adicionando 1 ml de  $\text{HNO}_3$  0.01M, diluyéndose entonces a 10 ml con agua y agitándose durante 5 minutos con 10 ml de butanol en benceno 5M para extraer el  $\text{V}^{\text{V}}$ . La fase orgánica se agita durante 5 minutos con 10 ml de reextractante (5 ml de solución reguladora de fosfato con un pH de 6.4, 2 ml de solución de PAR al 0.1% y agua), midiéndose la extinción de la fase acuosa resultante a 545 nm contra agua. La ley de Beer se observa sobre el rango citado y la sensibilidad (Sandell) es de 0.002  $\mu\text{g}$  por  $\text{cm}^2$ . El Co y el  $\text{W}^{\text{VI}}$  causan ligera interferencia, pero el  $\text{V}^{\text{V}}$  se separa del  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  mediante este método. El método se ha usado para determinar V en rocas (por ej., 23 ppm en granodiorita y 178 ppm en basalto).

6B152. Extracción-determinación espectrofotométrica de vanadio mediante el N-metilensbasina- $\alpha$ '-azo-azotol PA (MAAZ-PA) (3-hidroxil-x-(3-(1-metil-2-piperidil)-2-piridilazo)-2-nafto-p-toluidida). Podlipskaya, S. E.; Talipov, Sh. T.; Dzhiyanbaeva, R. Kh.; y Davranova,

R. A. Wauch. Trudy tashkent. gos. Univ., 1973, (435), 24-7; Referat. Zh., Khim., 19GD, 1974, (6), Abstr. No. 6883.

A la solución de prueba se adicionan 1.5 ml de una solución de MAAZ-PA al 0.1% y la cantidad necesaria de solución reguladora de acetato-HCl de pH 3.5 para dar un volumen de 20 ml. La solución se extrae con 10 ml de  $\text{CHCl}_3$  y se mide la extinción del extracto filtrado a 580 nm contra un testigo del reactivo. La ley de Beer se obedece de 5 a 20  $\mu\text{g}$  de V en el extracto. No interfieren álcalis, ni metales alcali no térreos, Mn, Cd, Pb,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , W, Mo y Ti, pero el Ni y el Co sí lo hacen. El método ha sido aplicado a mezclas preparadas y a rocas silíceas sin separación de la ganga.

5B194. Determinación fotométrica de vanadio(IV) (en, por ej., vidrio óptico) con Eriocromo rojo B (C.I. Rojo mordente 7). Gordeeva, M. N.; Ryndina, A. M.; y Pirogova, A. I.. Vest. leningr. gos. Univ., 1974, (22), Fiz., Khim., (4), 125.

Una muestra de 0.1 g colocada en un matraz cónico de platino equipado con una salida para gases, se descompone mediante calentamiento con  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$  en una corriente de  $\text{CO}_2$ ; la solución resultante se diluye a 25 ml con agua, y una porción (5 a 10 ml) se mezcla con 10 ml de una solución reguladora de acetato con un pH de 4.5. Enseguida se adicionan unos cuantos cristales de ácido ascórbico y 2 ml de una solución del colorante 1M preparada recientemente y la mezcla se diluye a 25 ml con agua; se mide la extinción de esta solución a 540 nm. Se obtienen gráficas de calibración rectilíneas en el rango de 0.1 a 40  $\mu\text{g}$  de  $\text{V}^{\text{IV}}$  por ml; cantidades 200 veces mayores de Mg, Ca, Al, Zn y  $\text{Fe}^{\text{II}}$  no interfieren.

1B162. Extracción-determinación fotométrica de vanadio en acero con ácido 3-hidroxil-2-naftohidroxámico. Ostrobrod, E. G.; Markman, A. L.; y Abdusalomova, E. K.. Izv. vyssh. ucheb. Zaved., Khim. Khim. -

Tekhnol., 1973, 16 (6), 843-5; Referat. Zh., Khim., 19GD, 1973, (21), Abstr. No. 21G115.

La muestra (0.1 a 1 g) se disuelve en 20 ml de HCl concentrado, con calentamiento y con la adición de  $\text{HNO}_3$  concentrado (6 ml). La solución se calienta hasta que la evolución de  $\text{NO}_2$  cesa, se agregan entonces 2 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), la solución se calienta hasta formar vapores de  $\text{SO}_3$ , el residuo se disuelve en 50 ml de agua y la solución se calienta durante 15 minutos, filtrándose enseguida. Al filtrado se agrega solución de  $\text{KMnO}_4$  al 1% (gota a gota) para oxidar el  $\text{V}^{\text{IV}}$  a  $\text{V}^{\text{V}}$ ; cuando la mezcla está debilmente rosa, se adiciona solución de NaOH al 5% (5 ml más de lo necesario para inducir la precipitación de los hidróxidos). El precipitado se filtra y se lava con solución de NaOH al 2% y el filtrado y los lavados se neutralizan al tornasol, entonces se diluye a 100 o 250 ml. A una alícuota de esta solución se agregan 25 ml de solución reguladora de acetato de pH 3.5, el V se extrae con una solución al 0.5% del ácido 3-hidroxi-2-naftohidroxámico en octanol (2x10 ml), y se mide la extinción de los extractos combinados a 460 nm. No hay interferencias por cantidades 20 veces mayores (con respecto al V) de  $\text{W}^{\text{VI}}$ , ni por cantidades 80 veces mayores de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ , Nb o Ta, ni por 100 de Zr, Co, Ni,  $\text{U}^{\text{VI}}$  o Th, ni por 150 de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , Al,  $\text{Ce}^{\text{III}}$  o Cd, ni por 200 de  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ , Bi, Zn, In, Be, Ag, Pb, Ca, Sr, Ba o  $\text{F}^-$ , así como tampoco por cantidades aún más grandes de  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ , acetatos, tartratos o malonatos.

#### Método 6.

4B105. Determinación espectrofluorimétrica de vanadio(V) con 1,4-diamino-5-nitroantraquinona. Roman Ceba, M.; García Sanchez, F; y Gomez Hens, A.. Quím. analit., 1974, 28 (4-5), 191-7.

A la solución muestra (que contiene el  $\text{V}^{\text{V}}$  necesario para dar

una concentración de 0.1 a 0.8 ppm en la solución final) se agrega etanol (24 ml), HCl 2M (9 ml), 1,4-diamino-5-nitroantraquinona etanólica 1 mM (1 ml) y agua hasta tener 50 ml. La mezcla se calienta durante 2 horas en un baño de agua a 80-85°C y se enfría, se lleva el volumen a 50 ml con etanol y se mide la intensidad de la fluorescencia del complejo 1:1 a 550 nm (excitación a 475 nm).

#### Método 7.

2B46. Análisis por absorción atómica de berilio y vanadio en rocas. Terashima, S.. Japan Analyst, 1973, 22 (10), 1317-23.

Se determinaron berilio y vanadio mediante su absorción atómica a 234.9 nm y a 318.4 nm, respectivamente, en una flama de acetileno-N<sub>2</sub>O; la interferencia debida a otros varios elementos se suprimió mediante la presencia del aluminio y la interferencia del Al en la determinación del Be se pudo evitar ajustando la trayectoria óptica de 8 a 10 mm arriba del extremo superior del quemador. La absorción de, por ej., Ti, Ca y K se compensó mediante la adición de cantidades apropiadas de estos elementos a los tipos usados. Para la determinación de 0.5 a 50 ppm de Be y de 5 a 50 ppm de V en rocas silíceas, arcillas y feldespastos, se descompuso 0.5 g de muestra con HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub>-HF y el material resultante se disolvió en HCl diluido para dar 25 ml de solución. Se prepararon soluciones tipo de Be (1 a 100 µg por 100 ml) y de V (10 a 1000 µg por 100 ml), conteniendo además 150 mg de Al, 80 mg de Ca y 80 mg de K por 100 ml. Para 0.04 a 10 ppm de Be en, por ej., rocas de carbonato, la muestra (0.1 a 0.5 g) se descompuso como se describió y la solución muestra en HCl se trató con 20 ml de solución de EDTA al 10%, 2 g de NaCl y 5 ml de solución de acetilacetona al 5%, en seguida se ajustó el pH a 7-7.5 con NaOH acuoso y se extrajo con CHCl<sub>3</sub> (3x10 ml). Los extractos combinados se evaporaron, el acetilacetato

de Be se descompuso mediante calentamiento a sequedad con 2 ml de  $\text{HNO}_3$  y 2 ml de  $\text{HClO}_4$ , el residuo se disolvió en 5 ml de  $\text{HCl}$  diluido y se determinó el Be en esta solución. Los resultados para V y Be en rocas tipo po concordaron con los obtenidos por otros métodos.

1H24. Determinación de vanadio en agua de mar mediante espectrometría de absorción atómica después de separarse de la sal. --

Muzzarelli, R. A. A.; y Rocchetti, R.. *Analytica chim. Acta*, 1974, 70 (2), 283-9.

La muestra filtrada (1 l) se ajusta a un pH de 4 con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 M y se pasa a través de una columna de resina (chitosan) (100 a 200 mallas; 500 mg), acondicionada previamente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a un pH de 4 y -- contenida en una jeringa plástica (6 mm de diámetro). La columna se se ca mediante succión y se extruye la resina, se agita con etanol y se se ca a  $60^\circ$ . El vanadio se detrmna a 318.4 nm en alícuotas de 5 mg del polvo seco, mediante un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 305 con atomizador de grafito caliente y compensador de fondo de deuterio. Se usa nitrógeno ultrapuro para el atomizador y para el compensador. Se da el programa de calentamiento y otros parámetros experimentales. La recuperación total de vanadio es del 60%. Dos muestras de agua de mar dieron resultados de  $0.71 \pm 0.09$  y  $0.52 \pm 0.04$   $\mu\text{g}$  de V por l, respectivamente.

#### Método 11.

2H3. Determinación espectrográfica de elementos (trazas) en partículas aéreas. Yamane, Y.; Miyazaki, M.; y Nakazawa, H.. *Japan Analyst*, 1973, 22 (9), 1135-40.

Las muestras se colectaron bombeando aire a través de un filtro Millipore (tamaño de poro 0.8  $\mu\text{m}$ ) a 20 l por minuto durante 2 semanas. El material se pulveriza entonces con  $\text{NaCl}$ -grafito (2:7) como re-



regulador y con 0.3% de Sr y 0.03% de Pd como patrones internos. La mezcla resultante se empacó en la cavidad de un electrodo de grafito y se excitó en un arco de corriente directa de 10 amp. Se tabulan las líneas analíticas usadas para determinar Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Fe, Zn, V y Pb; los rangos analíticos; la recuperación de los elementos adicionales y los resultados obtenidos sobre 4 muestras de partículas. La sílice, alúmina o el papel filtro presentes en la muestra no interfieren.

5G9. Estimación simultánea de algunas trazas y elementos menores en roca fosfórica mediante espectrografía de emisión. Sinha, R. C. P.; y Banerjee, B. K.. *Technology, Sindri*, 1973, 10 (3-4), 299-301.

La muestra seca y finamente pulverizada (100 mg) se mezcla con la misma cantidad de un regulador espectrográfico compuesto por  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -polvo de grafito (1:1), que contiene también 0.9% de polvo de Co como patrón interno. Se empacan porciones de la muestra (75 mg) dentro de los cráteres de los electrodos de grafito y, después de haberse mantenido a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas, se excitaron en un arco de corriente directa de 10 amp (5 amp para la determinación del Fe), grabándose el espectro en la región de 255 a 350 nm. Se prepararon tipos a partir de mezclas de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  además de las cantidades apropiadas de los elementos por determinar. Se determinaron de 12 a 71, de 50 a 653, de 8 a 51 y de 144 a 776 ppm de Cu, Mn, V y Ti, respectivamente y de 0.0342 a 0.3236% de Na.

4B110. Determinación espectrográfica de trazas de impurezas en azufre. Joshi, B. D.; Bangia, T. R.; y Dalvi, A. G. I.. *Mikrochim. Acta*, 1974, (5), 829-38.

La matriz de S se elimina como  $\text{SO}_2$  calentando (a aproximadamente  $300^\circ$ ) la muestra (1 g) a sequedad con  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  después de la adición de 0.5  $\mu\text{g}$  de Co como patrón interno. El residuo, que contiene las impurezas, se disuelve en HCl 6M, y la solución se carga en 10 mg

de mezcla portadora (NaCl-polvo de grafito (1:9)) en el cráter del ánodo. Se excita el espectro en un arco de corriente directa de 13 amp en una cámara de vidrio equipada con ventanas de cuarzo (mostrado esquemáticamente), y se determinan Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Ti y V usando un espectrógrafo Hilger 3.4 metre Ebert. Se reportan las líneas analíticas y los rangos de concentración, y las gráficas de calibración para Al, Bi, Cr, Mg, Mn, Ni, Pb y Sn se muestran. - Los límites de detección varían de 0.005 a 0.05 ppm para los diferentes metales. La recuperación de las cantidades añadidas (0.05 a 0.5  $\mu\text{g}$ ) de cada metal varía de 86 a 110% (10 determinaciones para cada uno) y el coeficiente de variación fué de 6 a 19%.

#### Método 12.

2C68. Preparación de muestras de elastómeros y otros polímeros mediante fusión con borax para el análisis por fluorescencia de rayos X. Kunkel, E.. Z. analyt. Chem., 1974, 270 (2), 126-7.

El método involucra un calentamiento suave de la muestra y  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  en cantidades iguales, hasta que se obtiene un fundido claro. Se vierte éste en un traste de platino aleado con forma especial. Los discos así producidos son fuertes y duraderos si se almacenan en un de secador. Se obtuvieron buenos resultados para determinaciones de Fe y V en hule, y para metales y P en polialquenos y poliamidas. No se observaron pérdidas por volatilización.

3B125. Análisis de vanadio, cromo y manganeso en acero al carbón y aceros de baja aleación mediante fluorescencia de rayos X con una fuente de níquel 59. Gehrke, R. J.; y Helmer, R. G.. Rep. atom. Energy Commn U.S., ANCR-1135, 1974, 40 pág..

Puede determinarse manganeso (en menos de 60 seg) en aceros al carbón usando un sistema que incorpora un espectrómetro de Si(Li),

analizadores de canal simples y escaladores; no requiriéndose datos del proceso. Se pueden determinar V, Cr y Mn en aceros al carbón y en aceros de baja aleación usando un sistema similar que incorpora un espectrómetro de Si(Li) ligado a un analizador multicanal operado por computadora. El tiempo total de análisis para V, Cr y Mn es de aproximadamente 15 minutos, pero usando una fuente de excitación más intensa y un detector de mayor área, este tiempo puede reducirse a menos de 25 segundos. También se discute la posibilidad de construir un sistema portátil y el uso de espectrómetros de Ge.

#### Método 14.

4B84. Electrogenación de estaño(II) en una celda galvánica para titulación coulométrica. Basov, V. N.; Agasyan, P. K.; y Vikharev, B. G.. Zh. analit. Khim., 1973, 28 (12), 2344-7.

Se generó estaño(II) mediante la electrólisis interna de un electrodo de estaño amalgamado (0.6 a 1.9% de Sn) usando un electrodo contador de platino y HCl 4N como electrolito soporte. El Sn<sup>II</sup> se usó como titulante coulométrico externo para determinar pequeñas cantidades (mg por 50 ml) de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0.49 a 2.41), NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (0.58 a 5.83), K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> (0.66 a 16.51) y FeCl<sub>3</sub> (0.84 a 8.37) en sus soluciones puras. Los coeficientes de variación para 5 determinaciones de cada uno fueron de 0.4 a 4.8%. Los coeficientes de variación para 3 determinaciones de 2.55% de V en una aleación de Al-V y de 1.56% de Cr en acero (98.4% de Fe y 0.018% de S) fueron respectivamente de 1% y 4%.

#### Método 15.

4B89. Aplicación de la retitulación del etilendiamintetraacetato y del 1,2-diaminociclohexanotetraacetato al análisis de ilmenita. Khalifa, H.; e Ismail, I. A.. Egypt. J. Chem., 1973 (1974), 16 (6),

509-14.

La muestra pulverizada (0.5 g) se hierve durante una hora con 40 ml de  $H_2SO_4$  (1:1), la mezcla se enfría y se filtra, el residuo se funde con  $KHSO_4$  y el fundido se calienta con el filtrado. La mezcla se calienta hasta exhalar vapores de  $SO_3$ , se enfría y se diluye con 50 ml de agua; el material insoluble se colectó, se lavó y se trató con  $HF-H_2SO_4$  hasta volatilizar el Si (determinado gravimétricamente por diferencia). El material remanente se fundió con  $KHSO_4$ , el fundido se disolvió en la solución libre de Si, y la mezcla se llevó a 500 ml con agua. Se determinaron Fe, Al, V, Ca y Mg en alícuotas de esta solución mediante el tratamiento con una solución de EDTA en exceso (en presencia de otros varios reactivos), titulándose potenciométricamente el complejante no consumido con solución de  $Hg^{II}$ ; para determinar Ti se usó diaminociclohexantetra acetato en lugar de EDTA.

#### Método 16.

5B170. Titulación amperométrica de vanadio(IV) en acero con ferroceno en un medio acuoso-orgánico. Solomatin, V. T.; y Artemova, T. N.. Zav. Lab., 1974, 40 (9), 1044-6.

La muestra (0.1 a 1 g) se disuelve en 20 a 30 ml de  $HCl-HNO_3$  (3:1), la solución se evapora a sequedad, el residuo se trata con 5 ml de  $HCl$  y se evapora nuevamente disolviéndose el residuo final en  $HCl$  concentrado a producir 100 o 200 ml de solución, de la cual se extraen el Fe y el Mo con éter etílico (2 o 3x20 ml). La fase acuosa se diluye a 100 o 200 ml con  $HCl$  y una alícuota (5 ml) se mezcla con 5 ml de  $H_3PO_4$  al 85% (para enmascarar al Fe residual) y 10 ml de etanol o acetona, y se titula amperométricamente (electrodo de platino) con ferroceno etanólico 1 mM a +0.72 V (sin aplicación de una fem externa) con relación a un electrodo de referencia de permanganato alcalino. Para -

el análisis de aleaciones que contienen cantidades 5 veces menores de Fe o Mo, se puede omitir la extracción con éter. No existe interferencia por Ni, Co, Al, Cr<sup>III</sup>, Mn, Hf, Ti<sup>IV</sup>, W<sup>VI</sup> o Ta<sup>V</sup>.

#### Método 18.

3D140. Determinación del contenido de vanadio en soluciones de proteínas mediante espectroscopía de resonancia paramagnética del electrón. Fitzgerald, J. J.; y Chasteen, N. D.. *Analyt. Biochem.*, 1974, 60 (1), 170-80.

Se disolvieron las proteínas en agua o en NaCl 1M la carboxipeptidasa, y se determinó la concentración por medio de espectrofotometría a 278 o 280 nm. Se acidificó (a un pH menor de 0.5) una porción de la solución con HCl concentrado (50  $\mu$ l) y se agregó un poco de ácido ascórbico para reducir el V a VO<sup>2+</sup>. Se grabaron los espectros de la resonancia spin del electrón (e.s.r.) con una porción de 300  $\mu$ l de la solución en un espectrómetro Varian E-4 operado en la banda X (9.5 GHz) y a una modulación del campo magnético de 100 kHz. Se determinó el contenido de V en 6 diferentes proteínas en el rango de concentraciones de 1 mM a 10  $\mu$ M con una precisión de  $\pm 1\%$  y una exactitud de  $\pm 3\%$ . El límite de detección fué de 25 partes por 10<sup>9</sup>.

#### Método 19.

3B126. Separación de vanadio, manganeso y cromo de un acero y análisis por activación de los elementos de la aleación con neutrones de 14 MeV. Schmitt, B. F.; y Segebade, C.. *Z. analyt. Chem.*, 1974, 270 (3), 193-8.

La muestra se disuelve en agua regia y los elementos aleantes (0.05 a 5%) se separan a partir de una solución en HCl 5N, mediante la extracción del Fe con metil etil cetona-CCl<sub>4</sub> (3:2). La fase acu

sa se trata con sulfato de hidracina (para reducir el  $V^{5+}$  a  $V^{4+}$ ), se agrega  $H_2SO_4$  y la solución se pasa por una columna de resina Dowex 50W-X8 (10 cm x 1 cm). El cromo se eluye con  $H_2SO_4$  0.2N, el V con  $H_2SO_4$  0.2N- $H_2O_2$  acuoso y el manganeso con  $NH_4SCN$  acuoso al 5%. Se agrega Al como detector de flujo y las fracciones se activan durante 200 segundos en un flujo de aproximadamente  $10^9$  neutrones (14 MeV) por  $cm^2$  por seg y se analizan mediante espectrometría gama (de rayos gama) con un analizador de 400 canales y un cristal de NaI(Tl), durante 300 segundos.

#### Método 21.

2B115. Determinación cinética de vanadio mediante la oxidación del meturin (1-hidroxi-3-metil-1-fenilurea) con bromato de potasio. Kreingol'd, S. U.; Pantelimonova, A. A.; y Poponova, R. V.. Zh. analit. Khim., 1973, 28 (11), 2179-81.

El método se basa en la acción catalítica del  $V^V$  sobre la oxidación del meturin (I) con  $KBrO_3$ ; la composición óptima de la mezcla de reacción es de I 0.5 mM,  $KBrO_3$  1 mM y  $HClO_4$  0.5 a 1M. La velocidad de la reacción se detecta como el incremento en la extinción de los productos de oxidación de I a 305 nm ( $\epsilon=6,200$ ) después de 5 minutos en un baño de agua hirviente. El límite más bajo del método es de aproximadamente 3 ng de V por ml; el Al, Ni, Mg y Co no interfieren y el  $Cr^{VI}$  puede enmascarse por medio de una reducción preliminar con una solución de I. El método se usó para determinar de 0.0008 a 1.1 ppm de V en agua de alta pureza y en sulfato de aluminio; los coeficientes de variación fueron de 12% o menores (3 a 10 resultados).

#### Otros métodos.

1B118. Métodos radiométricos para la determinación de vana-

dio en presencia de cromo. Savkin, M. E.; Nguyen, D. N.; y Shamaev, V. I.. Zh. analit. Khim., 1973, 28 (9), 1732-5.

El método se basa en la separación subestequiométrica del complejo  $V^V$ -cupferron mediante extracción con  $CHCl_3$ . Las muestras que contienen V y Cr se disuelven en álcali caliente con  $H_2O_2$  acuoso (formándose  $V^V$  y  $Cr^{VI}$ ); entonces se agrega a la solución un trazador de  $^{48}V$ , ácido tartárico y  $HNO_3$  a dar un pH aproximado de 3, se agrega cupferron acuoso para precipitar del 40 al 70% del V presente. El precipitado se extrae con  $CHCl_3$  y a partir de la actividad de la fase orgánica se calcula el contenido de V. Bajo estas condiciones, cantidades 250 veces mayores de Cr en relación al V no interfieren. La concentración mínima determinable es de aproximadamente 0.2 mM de V. El error relativo para 10 determinaciones de 28 mM de V fué de  $\pm 0.92\%$ . Otro método sugerido, que involucra igual tratamiento, se basa en la medición de la actividad de la fase acuosa. Las gráficas de calibración se construyen graficando la proporción de actividad de la fase acuosa entre la actividad total inicial contra el contenido de V en la muestra. Un análisis toma aproximadamente 20 minutos.

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 29 (jul.-dic. 1975).

Método 2.

5B168. Determinación volumétrica de vanadio en minerales. -  
Bykhovtseva, T. T.; y Kaukhova, L. V.. Zav. Lab., 1975, 41 (3), 281-2.

La muestra (0.2 a 1 g) se disuelve mediante calentamiento -  
con una mezcla de 1 g de  $\text{NH}_4\text{F}$ , 10 ml de  $\text{HClO}_4$  y 15 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; la so-  
lución se diluye con 20 o 30 ml de agua y se enfría, seguidamente se -  
trata con 0.5 ml de ácido benzohidroxámico o ácido N-fenilbenzohidroxá-  
mico 0.1M como indicador. El V se titula con  $\text{Fe}^{\text{II}}$  1 a 5 mM hasta desa-  
parición del color violeta (cf. Kaukhova, Analyt. Abstr., 1973, 25, -  
3044).

Método 5.

4B158. Determinación espectrofotométrica de vanadio en ruti-  
lo y en rocas ígneas. Marinenko, J.; y Mei, L.. J. Res. U.S. geol. -  
Surv., 1974, 2 (6), 701-3.

El vanadio del rutilo se separó del Ti y del Fe mediante fu-  
sión de la muestra con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , adicionando agua a la mezcla ya fría, -  
filtrando la solución y acidificando el filtrado con HCl. Las muestras  
silíceas se descompusieron con HF-HCl, y el Fe se eliminó mediante ex-  
tracción (como cloruro) con éter etílico. Para la determinación espec-  
trofotométrica del V en la solución de HCl, el  $\text{V}^{\text{V}}$  se redujo a  $\text{V}^{\text{IV}}$  con  
 $\text{H}_2\text{SO}_3$ , se hizo reaccionar el  $\text{V}^{\text{IV}}$  con  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (en exceso) a un pH de 5 en  
presencia de 1,10-fenantrolina y se midió la extinción del complejo -  
 $\text{Fe}^{\text{II}}$ -1,10-fenantrolina a 510 nm.

5H74. Microdeterminación espectrofotométrica de vanadio en -  
agua de mar con ácido N-fenilbenzohidroxámico. Ohta, N.; Kume, Y.; -  
Teraí, M.; y Araki, T.. Bunseki Kagaku (Japan Analyst), 1975, 24 (3),



206-9.

Las condiciones óptimas para esta determinación son: la adición de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (50 mg) a la muestra filtrada (2 a 5 l), coprecipitación del V con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a un pH de 6-7, disolución del precipitado en una pequeña cantidad de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M y oxidación del V a  $\text{V}^{\text{V}}$  con solución de  $\text{KMnO}_4$  al 3% (0.2 ml). Después de la reducción del  $\text{KMnO}_4$  sin consumir con etanol, se diluye la solución a 25 ml con  $\text{HCl}$  3M y entonces se extrae el V con 10 ml de solución de ácido N-fenilbenzohidroxámico en  $\text{CHCl}_3$  al 0.1%, para medir la extinción del complejo reactivo- $\text{V}^{\text{V}}$  a 530 nm contra agua. Las recuperaciones fueron de  $93.6 \pm 2.1\%$  para contenidos de V de 0.8 a  $1.3 \mu\text{g/l}$ . La extinción del complejo decrece ligeramente al aumentar la cantidad de Fe añadido.

5B118. Determinación espectrofotométrica de vanadio en aleaciones de uranio usando 4-(2-piridilazo)resorcinol. Mal'tseva, L. S.; Shalamova, G. G.; y Gusev, S. I.. Zh. analit. Khim., 1974, 29 (10), 2053-5.

Este reactivo forma un complejo mezcla-ligando 1:1:1 con el  $\text{V}^{\text{V}}$  e hidroxilamina en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.4N. El complejo tiene un máximo de absorción a 550 nm ( $\epsilon=30,000$ ) y la ley de Beer se observa para 1 a  $8 \mu\text{g/ml}$  de V. El Re, Th, U, Sn, Ti, Mo, Mn, Al, Be, La, Bi, Cr, Zr y Ca no interfieren, pero el Cu, Fe y W sí lo hacen. Un método basado en estos hechos se usó para determinar de 0.025 a 0.1% de V en aleaciones de uranio; el error relativo fué menor de  $\pm 3.5\%$ .

#### Método 7.

3B98. Determinación de pequeñas cantidades de cobre, vanadio, cromo, níquel, cobalto y bario en rocas silíceas usando la espectrometría de absorción atómica de flama. Warren, J.; y Carter, D.. Can. J. Spectrosc., 1975, 20 (1), 1-5.

La roca pulverizada (2 g) se trata en una bomba de politetrafluoroetileno con  $\text{HNO}_3$  concentrado (6 ml),  $\text{HClO}_4$  al 60% (5 ml) y HF al 40% (20 ml). La bomba se sella, se calienta en una estufa a  $100^\circ$  durante una hora, se enfría, se abre y se calienta sobre un plato caliente hasta que solo los vapores de  $\text{HClO}_4$  se desprendan. Después de enfriar, se adiciona HCl concentrado (10 ml), agua (15 ml) y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (1.6 g), y la solución se hierve a disolver cualquier residuo. A la solución se agregan 10 ml de una solución de  $\text{K}^+$  (20 mg/ml) y se lleva el volumen a 200 ml. Se preparan tipos a partir de 100 ml de una solución de los elementos de matriz, la que contiene Al, Fe, Mg, Ca, Na y K, 10 ml de la solución de  $\text{K}^+$  y el volumen requerido de una solución que contiene 1 mg/ml de Cu, V, Cr, Ni, Co y Ba, diluyéndose a 200 ml. Las soluciones se analizan mediante espectrofotometría de absorción atómica bajo condiciones tipo. Los resultados del análisis de muestras de rocas tipo concordaron con los valores publicados. La recuperación de los metales adicionados fué del 98 al 102%.

#### Método 11.

4B9. Análisis para elementos menores (trazas) de muestras geológicas mediante espectrometría de emisión de lectura directa. Watson, A. E.; y Russell, G. M.. Rep. natn. Inst. Metall., No. 1656, 1974, 17 pág..

Se establecieron las condiciones óptimas para determinar Mn, Mo, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cr, V, Sn y Zr con el uso de un espectrómetro de lectura directa de 1.5 m con un sistema lector de 24 canales; el sistema de electrodos se modificó usando el arreglo de Boumans y Maessen (Spectrochim. Acta, B, 1969, 24, 585) para estabilizar el arco y para reducir las bandas de fondo del CN. Las muestras se mezclan con una cantidad 3 veces mayor (en peso) de un regulador (grafito-LiF (4:1))

que contiene Sc y Ge como patrones internos para los elementos refractarios y volátiles, respectivamente. La mezcla se coloca en la cavidad de un electrodo de carbón y se apisona apretadamente, efectuándose la excitación en un arco de 12 amp de corriente directa (exposición de 90 seg). Se usan tipos preparados con óxidos de los metales por determinar en una matriz sintética con  $\text{SiO}_2$  base. La adición de grandes cantidades de Na, K o particularmente de Fe, acrecienta la intensidad de la línea del Pb hasta un 60%. Un espectrógrafo convencional de 3.4 m se usa bajo condiciones similares para determinar elementos adicionales. La técnica se evaluó sobre una serie de materiales tipo y se tabularon los resultados; aquellos para Co, Cu, Mn, V, Ni y Zr se juzgan satisfactorios, y aquellos para Pb y Zn pueden mejorarse haciendo correcciones de fondo y usando tipos mejorados. Los coeficientes de variación generalmente fueron de 10 a 15% para 10 a 1000 ppm de los elementos.

6C34. Determinación de trazas de metales en crudos de petróleo mediante espectrografía de arco. Farhan, F. M.; y Pazandeh, H. - Analisis, 1975, 3 (4), 201-4.

Una mezcla de la muestra (0.2 a 0.5 g, conteniendo de 1 a 6  $\mu\text{g}$  de Fe, V, Cu, Ni, Zn, Cr, Al, Mg, Ca y Mn), grafito (100 mg) y S (25 mg) se seca en un crisol "Vycor", se carboniza en una mufla a  $500^\circ$  durante 30 minutos. Una porción (10 mg) del residuo se coloca en la cavidad de un ánodo de grafito (apuntado hacia un electrodo cuanteador de grafito) y se excita en un arco de corriente directa de 10 amp durante 10 seg. Se fotografían 3 espectros para cada muestra de residuo y se examinan con un microdensitómetro. Se preparan polvos sintéticos tipo, que contienen de 10 a 60 ppm de cada impureza, a partir de polvo de grafito y soluciones de las impurezas metálicas. Se enlistan las líneas espectrales analíticas y los rangos de concentración en los que pueden aplicarse. Este método directo para la determinación simultánea

de las 10 impurezas en los aceites crudos, tiene una precisión satisfactoria sin la necesidad de tipos internos.

1B184. Análisis espectrográfico de escorias de acero al cromo-molibdeno-vanadio. Lapinskaya, M. E.; Kuznetsova, G. V.; y Shitt, E. S.. Zav. Lab., 1974, 40 (12), 1478.

La muestra base (0.01 g), mezclada con una cantidad 15 veces mayor (en peso) de un regulador consistente en CuO (tipo interno)- SrCO<sub>3</sub>-polvo de carbón (6:13:31), se coloca en la cavidad de un electrodo de carbón. El espectro se excita con un arco de corriente alterna de 15 amp para la determinación de Mo, V, Mn, Si y Al.

1B178. Análisis espectrográfico de acero de alta velocidad con transferencia preliminar de la muestra. Sherstyuk, A. I.; Vovk, V. N.; y Vlasova, L. I.. Zav. Lab., 1974, 40 (12), 1471-3.

La muestra se transfiere a un electrodo de cobre cónico mediante el método electro-chispa de contacto a 0.5-1 amp y 100 V durante 90 seg, y el espectro del metal transferido se excita en una chispa condensada de alto voltaje con un electrodo contador de carbón, para la determinación de W, Mo, V, Co, Cr y Mn.

3B85. Determinación espectroquímica de impurezas en uranio con extracción de la matriz en fosfato de tributilo. Moseeva, E. P.; Pinchuk, G. P.; Sokolov, A. B.; Karabash, A. G.; y Peizulaev, Sh. I.. Zh. analit. Khim., 1974, 29 (8), 1589-93.

Los límites más bajos para la determinación de Be, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Pb, Bi, W y Nb en uranio y sus sales, ha sido reducido a 0.01-2 ppm separando primeramente el uranio. Esto se logra con 6 extracciones a partir de un medio de HNO<sub>3</sub> 6M en fosfato de tributilo-CCl<sub>4</sub> (2:3). La fase acuosa se trata con Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sólido y se evapora a sequedad, fundiéndose el residuo a 300°; el concentrado resultante se analizó en un arco de corrien

te directa de 13 amp entre electrodos de carbón. El Zr se puede determinar por el mismo método, con la precaución de hacer la fase acuosa - 6M en  $\text{HNO}_3$  y 0.025M en  $\text{NH}_4\text{F}$  para prevenir la extracción del Zr en la solución de fosfato de tributilo.

#### Método 12.

5B220. Determinación por espectrografía de rayos X de titanio, vanadio, cromo y manganeso en magnetita. Pyatkov, A. G.; Romanenko, I. M.; Shushpanov, A. P.; y Lukash, V. I.. Zav. Lab., 1975, 41 (4), - 431-3.

La muestra se funde con un peso igual de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y la mezcla fría se pulveriza, se tamiza y se comprime en un disco con  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; el disco se excita entonces con radiación de un ánodo de tungsteno operado a 30 kV. La intensidad de la fluorescencia se mide usando un cristal analizador de LiF y un contador proporcional de flujo. A partir de varias mezclas binarias de elementos, se construye la tolerancia para el efecto de superposición de las líneas  $\text{K}\beta_1$  del Ti, V y Cr sobre las líneas  $\text{K}\alpha_1$  y  $\text{K}\alpha_2$  del V, Cr y Mn.

2B191. Análisis por fluorescencia de rayos X de aceros de baja aleación para molibdeno, cobre, níquel, manganeso, cromo y vanadio. Agrawal, R. M.; y Khanna, P. P.. Rep. Bhabha atom. Res. Centre, BARC-699, 1973, 19 pág..

La muestra, como un disco de 0.125 a 1 pulgada de espesor y de 1.6 a 1.2 pulgadas de diámetro, se analizó usando un espectrómetro de rayos X PW 1220 Philips semi-automático; se usaron aceros de baja aleación certificados como tipos y se usaron cristales de LiF (200) y/o topacio para las mediciones de la dispersión de rayos X. La desviación tipo para el método fué menor de  $\pm 1\%$ .

4B138. Determinación de cantidades pequeñas (trazas) de vanad

dio en cloruro de titanio(IV) mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X. Himsforth, G.. Analyst, Lond., 1975, 100 (1188), 186-91.

Después de la evaporación preliminar de la muestra hasta un pequeño volumen en presencia de HF, de la oxidación del V con Br en presencia de  $H_3BO_3$ , de la adición de ácido málico para formar un complejo con el Ti, y de ajustar la solución a un pH de 5 con  $NH_3$  acuoso (filtrándose cualquier cantidad de  $TiO_2$  coloidal), el  $V^V$  se coprecipita con  $Mn^{VII}$  mediante el dietilditiocarbamato de sodio. El precipitado se colecta en un filtro de celulosa (tamaño de poro 0.8  $\mu m$ ) y se lava con agua, el filtro se coloca en un filtro de vidrio y se seca a  $105^\circ$ , midiéndose entonces las líneas  $K\alpha_1$  del V y del Ti mediante fluorescencia de rayos X, con un espectrómetro equipado con un ánodo de tungsteno, un cristal analizador de LiF y un contador proporcional de flujo lleno con Ar-metano (9:1). Pueden determinarse menos de 0.05 ppm de V.

#### Método 13.

5B170. Utilización de un electrodo disco-rotante con un anillo anular para determinar la composición química de aleaciones (por ejemplo, determinación polarográfica de vanadio en aleaciones con níquel o aluminio). Tutukina, N. M.; y Marshakov, I. K.. Zav. Lab., 1975, 41 (3), 259-61.

El sistema de electrodos consiste en dos electrodos planares, uno de los cuales es un disco de la aleación muestra; el otro (rodeando al primero) es un anillo de, por ej., grafito impregnado con cera de parafina o un metal de platino, con una capa aislante intermedia de, por ej., politetrafluoroetileno. Se reportan experimentos de la determinación polarográfica de V en soluciones sólidas de Ni-V y en compuestos intermetálicos de V-Al, mediante la disolución anódica de un disco muestra en  $H_2SO_4$  0.05M como electrolito soporte, y la reducción del  $V^V$

resultante en el anillo electrodo. El error relativo promedio para 4 o 5 determinaciones fué menor de aproximadamente 2%. Se indica la posibilidad del análisis de fase de ciertas aleaciones y se discuten los factores que afectan tal análisis.

#### Método 14.

3B19. Comportamiento químico de un electrodo de hierro en ácido fosfórico y su uso en el análisis coulométrico. Kostromin, A. I.; Makarova, L. L.. Zh. analit. Khim., 1974, 29 (7), 1294-7.

El  $\text{Fe}^{\text{II}}$  generado en un electrodo de hierro operada a aproximadamente 0.40 V contra un electrodo de plata-AgCl (densidad de corriente 40 mA/cm<sup>2</sup>) con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 a 2.5M como electrolito soporte, se usó como titulante para la determinación coulométrica de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ , de  $\text{VO}_3^-$  o de  $\text{MnO}_4^-$  (aproximadamente 200 a 500  $\mu\text{g}$  en 20 ml de solución). El punto final se indica biamperométricamente (electrodos de platino con una diferencia de potencial de 0.4 V); el coeficiente de variación fué menor de 1% (6 determinaciones). El método también fué adecuado para determinar Cr (aproximadamente 8%), V (aproximadamente 1.5%) y Mn (aproximadamente 0.3%) en un acero que contenía también Mo, W, C, P, S, Si, Ni y Cu; el V se oxidó primero a  $\text{VO}_3^-$  con  $\text{KMnO}_4$  y el  $\text{KMnO}_4$  sin consumir se descompuso con ácido oxálico; en otra alícuota de la solución de prueba, el  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y el  $\text{VO}^{2+}$  se oxidaron a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  y  $\text{VO}_3^-$  con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en presencia de  $\text{Ag}^+$ ; y en la tercera alícuota el  $\text{Cr}^{\text{III}}$  y el  $\text{VO}^{2+}$  se precipitaron con  $\text{ZnO}$  y el  $\text{Mn}^{\text{II}}$  se oxidó a  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  en presencia de  $\text{Ag}^+$ . El coeficiente de variación fué menor de 1.5% (6 determinaciones).

#### Método 15.

5B232. Determinación potenciométrica de vanadio y hierro en ferrovandio. Dokukina, L. G.; Bagdasarov, K. N.; y Kimstach, V. A.. -

Zav. Lab., 1975, 41 (4), 403-4.

La muestra (0.8 a 1 g) se disuelve en 60 ml de  $\text{HNO}_3$  (1:1), - se evaporan los óxidos de nitrógeno, la solución se diluye con agua a 100 ml, se enfría y se trata con  $\text{KMnO}_4$  0.1N gota a gota hasta un color rosa permanente (un mayor exceso oxidaría al  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ), el cual se elimina hirviendo la solución con unas cuantas gotas de  $\text{HCl}$  (1:1); el volumen de la solución fría se lleva a 200 ml. Se trata una alícuota (10 ml) con 15 ml de  $\text{HCl}$  2M y se titula (electrodo de platino y electrodo de calomel saturado) con 8-mercaptoquinolina 0.1M (sal de Na) en  $\text{HCl}$  - 6M. La curva de titulación muestra dos inflexiones que corresponden al V y al Fe.

4B209. Determinación potenciométrica de manganeso, cromo y vanadio en aceros de baja aleación. Anufrieva, T. N.; Mustaev, A. K.; y Bleshinski, S. V.. Izv. Akad. Nauk Kirgis. SSR, 1974, (2), 55-7; - Referat. Zh., Khim., 19GD, 1974, (16), Abstr. No. 16G134.

Los metales (como  $\text{Mn}^{\text{VII}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$ ) se titulan con solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  a una corriente aplicada de 0.5  $\mu\text{A}$ . Primero se titulan los metales en conjunto; entonces, después de la reoxidación con  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  y la adición de solución de  $\text{NaCl}$ , se retitulan el Cr y el V. Finalmente, después de la cuidadosa adición del  $\text{KMnO}_4$  0.1N suficiente para oxidar el  $\text{V}^{\text{IV}}$ , se titula el  $\text{V}^{\text{V}}$ . El método se verificó, en aceros provenientes de los trabajos metalúrgicos de Chelyabinsk. El coeficiente de variación fué menor del 6% (6 determinaciones).

#### Método 16.

3B14. Titulación amperométrica de permanganato, cromato y vanadato con ioduro de potasio. Songina, O. A.; Zakharov, V. A.; -- Bekturova, G. B.; y Smirnova, L. I.. Zh. analit. Khim., 1974, 29 (8),



1594-8.

Se estableció que el  $V^V$  se puede titular amperométricamente (con solución de KI) en  $H_2SO_4$  6M, el  $Cr^{VI}$  en  $H_2SO_4$  3M y el  $Mn^{VII}$  en un medio de  $H_2SO_4$  0.1M saturado con  $K_2SO_4$ ; se usa un electrodo indicador de grafito, mantenido a 0.6 V contra el electrodo de calomel saturado y midiéndose la corriente de oxidación de  $I^-$ . Los límites más bajos de determinación ( $\mu g$  en 20 ml de solución) son de 130 para V, 40 para Cr y 10 para Mn. Bajo las condiciones especificadas, una cantidad 15 veces mayor de  $V^V$  en relación al Cr no interfiere con la determinación del Cr y una cantidad 100 veces mayor de V en relación al Mn no afecta la determinación de Mn. Métodos basados en estos hechos se probaron para la determinación de Mn, Cr y V en acero tipo, siendo enmascarado el  $Fe^{III}$  con  $F^-$ . Los errores relativos para 0.22 a 0.58% de Mn, 4.13 a 6.24% de Cr y 1.23 a 2.7% de V fueron menores de  $\pm 10\%$ .

#### Método 19.

1H3. Análisis por activación neutrónica no destructivo de aerosoles atmosféricos. Santroch, J.; y Obruchnik, I.. Radiology, 1973, 14 (3), 449-57.

Las muestras que se colectaron en filtros de membrana para la determinación gravimétrica de la concentración de polvo atmosférico, también se usaron para el análisis por activación neutrónica. Las muestras conteniendo V, Al, Cl, Mn y Na se irradiaron durante 10 minutos y, usando un transportador neumático, se determinaron cuantitativamente entre 5 y 30 minutos después de la irradiación. Aquellas que contenían K, La, Eu, Co, Sb, Ce, Cr, Sc, Fe, Ag y Ni se irradiaron durante 6 horas y se hizo la determinación cuantitativa con un detector de Ge(Li) después de periodos de decaimiento de aproximadamente 20 horas o 20 días.

5069. Determinación de vanadio en petróleo y productos relacionados mediante análisis por activación. Passaglia, A. M.; y Lima F. W.. Relat. Inst. Energ. atom., S Paulo, IEA-327, 1974, 19 págs.

Se determinó el V (presente al nivel de ppm) en petróleo, - fracciones del petróleo y en catalizadores de refinación de sílica-alúmina, mediante análisis por activación neutrónica. La determinación - instrumental del V en el petróleo se hizo después de irradiar durante 15 seg, midiéndose la actividad del  $^{52}\text{V}$  por medio de un detector de - escintilación de NaI(Tl) acoplado a un analizador de 400 canales. El V en las fracciones de petróleo también se determinó mediante una técnica instrumental después de irradiar durante 5 minutos; la determinación - fué con un espectrómetro de Ge(Li) acoplado a un analizador de 4096 ca- nales. Para el catalizador de refinación, fué necesario un tratamiento de pre-irradiación del catalizador mediante fusión con  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  y, después de la irradiación, el V se separó por extracción con solvente. Para todas las irradiaciones se usó un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $5 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. El método es específico, sen- sitivo, preciso y adecuado al análisis de rutina.

5H51. Determinación de vanadio en agua de lluvia. Das, H. A.; Gouman, J. M.; Luten, J. B.; Witte, F. de; y Wijkstra, J.. Radiochem. radioanalyt. Lett., 1975, 21 (1-2), 61-70.

Se dan los métodos de activación neutrónica (térmicos) alter- nativos para el análisis preciso de series de muestras relativamente - pequeñas, o para el análisis rutinario de una serie de muestras. Se - dan los detalles de los sistemas neumáticos "rápido" y "lento" usados en los métodos. Los métodos pueden aplicarse a la determinación de V - en agua de lluvia en concentraciones menores a 0.5 ng/ml.

### Método 20.

5B177. Análisis por activación protónica instrumental (multi elemental) de niobio de alta pureza usando tanto la espectrometría de rayos gama como la de rayos X. Krivan, V.. *Analyt. Chem.*, 1975, 47 (3), 469-78.

Pueden determinarse simultáneamente Ti, V, Cr, Fe, Zr, Mo, - Hf, Ta y W (y si están presentes, Pd, Sn y Sb), sin destrucción y con altas sensibilidades irradiando un blanco (diámetro mayor de 1 cm, espesor aproximado 1 mm; grabado y enrollado en un alambre de aluminio), cortado de una muestra de niobio de alta pureza, con un haz de protones de 12 MeV, e intensidad de 2 a 5  $\mu$ A durante 0.5 a 2 horas. Se usaron - blancos de los metales puros por determinar para los tipos y se irradiaron durante un minuto con un haz de intensidad de 0.05 a 0.5  $\mu$ A. Después de 40 a 60 horas las muestras se sometieron tanto a la espectrometría de rayos gama (detector de Ge(Li)) como a la espectrometría de rayos X (detector de Ge de baja energía). Se presentan detalles de las reacciones que se llevan a cabo cuando el Nb y las impurezas se bombardean con protones y se incluyen las energías de los rayos gama y rayos X de los radionúclidos resultantes. Se enlistan las posibles reacciones interferentes primarias y se tabulan las posibles interferencias - en las mediciones debidas a otros rayos gama y rayos X. Para el Ti, V, Fe, Zr y Mo la sensibilidad de la técnica es mejor que la de otras técnicas, con excepción de la espectrometría de masas de muestra sólida.

### Método 21.

5H50. Determinación de ultra-micro cantidades de vanadio en agua. Yamane, Y.; Miyazaki, M.; y Kito, S.. *Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.)*, 1974, 20 (1), 36-40.

El método usado se basa en la catálisis mediante el V de la

oxidación del ácido gálico por el  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  en un medio de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  que contiene  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; la extinción se mide a 370 nm después de un período de reacción de 60 min (a 25°). La incorporación de 1 ml de ácido 1,2-diaminociclohexan-NNN'-N'-tetra acético 0.1M en la mezcla de reacción - (volumen final de 10 ml) suprime la interferencia del Cu y del Fe, y - permite la determinación de V en presencia de ppm de Cu, Fe, Pb, Zn, - Ni, Cd, Cr,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NO}_3^-$ . El método se aplicó a aguas de río, subterránea, de pantano y de manantial, que contenían de 0.1 a 10 partes de V por  $10^9$ ; las recuperaciones variaron de 90 a 120%.

#### Método 23.

1B211. Análisis de catalizadores mediante espectrometría de masas con fuente de chispa. Chupakhin, M. S.; Kogan, L. O.; y Polyakova, A. A.. Zh. analit. Khim., 1974, 29 (5), 1028-30.

En la técnica de espectrometría de masa descrita, la muestra pulverizada (aproximadamente 25 mg de un catalizador de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  no conductivo) se comprime en un crisol de aluminio, y la superficie de la muestra se examina usando un electrodo contador de tántalo. La reproducibilidad es de 10 a 15% con un consumo de muestra de aproximadamente 5 mg. El método se usó para determinar de 0.19 a 160 ppm de B, - C, Na, K, F, Mg, S, Cl, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, Zr, Ba y Mn.

ANALYTICAL ABSTRACTS Vol. 30 (enero-jun. 1976).

Método 5.

3C46. Determinación espectrofotométrica de vanadio y su aplicación a los aceites combustibles para turbinas de gas. Banerjee, S.; Sinha, B. P.; y Dutta, R. K.. Talanta, 1975, 22 (8), 689-91.

La muestra de aceite se digiere con  $H_2SO_4$ , el residuo se incinera a alta temperatura y las cenizas se disuelven en  $HCl-HNO_3$ . La solución se diluye con agua y se neutraliza con  $NH_3$  acuoso, a continuación se ajusta el pH a 4 con solución reguladora de acetato, y se adiciona ácido tánico y ácido mercaptoacético para formar un complejo con el V. Se mide la extinción de la solución azul-índigo intenso formada, a 600 nm. La ley de Beer se observa en el rango de 0.5 a 5 ppm de V; los constituyentes minerales típicos en el aceite analizado no interfieren.

4D11. Determinación espectrofotométrica de cantidades pequeñas (trazas) de vanadio mediante la formación del complejo vanadio-4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR)-violeta cristal (C.I. Violeta básico 3): aplicación al análisis de plantas. Minczewski, J.; Chwastowska, J.; y Pham Thi Hong Mai. Analyst, Lond., 1975, 100 (1195), 708-15.

Una muestra que contiene de 1 a 5  $\mu g$  de V, se incinera en seco con  $HNO_3-HClO_4$  y después de evaporar casi todo el ácido, se adicionan 0.2 ml de solución de  $Ce(SO_4)_2$  al 0.1%. Después de 5 minutos la mezcla se hace 4M en HCl, se extrae la solución con solución de ácido N-fenil benzohidroxámico en  $CHCl_3$  (2x5 ml), los extractos combinados se lavan con 5 ml de HCl 6M y el  $CHCl_3$  se elimina por evaporación; el residuo después de haberse calcinado se calienta suavemente con 0.5 ml de NaOH 0.1M y 5 ml de agua. Después de enfriar, se trata la solución con 1 ml de PAR 0.5 mM, se ajusta el pH a 5 y entonces se adicionan 2 ml de so-

lución reguladora de fosfato de pH 4.8, 1 ml de violeta cristal 1 mM y 8 ml de benceno-isobutil metil cetona (3:2). Después de agitar, se agrega la fase orgánica a 1.5 ml de etanol, se ajusta el volumen a 10 ml - con el disolvente de extracción y se mide la extinción de la solución a 585 nm. Se discute la naturaleza de las especies complejas involucradas y se reportan los resultados para el contenido de V de las especies *Ornithopus*, centeno y *Trifolium*.

2B78. Determinación espectrofotométrica selectiva de vanadio en silicatos con un nuevo reactivo (piridilazo fenol) en presencia de peróxido de hidrógeno. Kiss, E.. *Analytica chim. Acta*, 1975, 77, 205-21.

El 2-(3,5-dibromo-4-metil-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol - (I) (preparación descrita) forma un complejo azul 1:1:1 con el  $V^V$  y  $H_2O_2$ . El complejo es extractable en  $CHCl_3$  y el extracto muestra un máximo de absorción a 615 nm ( $\epsilon=54,300$ ). En presencia de  $F^-$  la reacción es altamente selectiva para el  $V^V$ ; solamente interfieren grandes cantidades de otros haluros o de agentes oxidantes o reductores. Se dan los métodos alternativos para la disolución de varios tipos de muestras de rocas silíceas. A una alícuota (25 ml o menos) de la solución muestra que contiene menos de 20  $\mu g$  de V se adiciona una gota de  $KMnO_4$  acuoso al 0.5% y, después de 5 minutos, se agregan de 5 a 10 ml de  $NH_4F$  acuoso al 20% y 5 ml de  $H_2SO_4$  5M. La mezcla se diluye a aproximadamente 42 ml, se agregan 2 ml de I 2 mM y 3 ml de  $H_2O_2$  acuoso al 3% y la solución se diluye a 50 ml con agua. Después de calentar durante 5 minutos en un baño de agua hirviente y de enfriar, se agita la solución con 20 ml de  $CHCl_3$  durante aproximadamente 60 segundos y se mide la extinción de la fase de  $CHCl_3$  a 615 nm en una celda de sílica de 10 mm contra un testigo del reactivo. Los resultados obtenidos en diferentes rocas son comparables con los valores aceptados.

5B198. Determinación espectrofotométrica de vanadio(V) en -- acero con timolftaleína (complejante). Cherkesov, A. I.; Smirnov, A. N.; y Kazakov, B. I.. Zav. Lab., 1975, 41 (8), 933-4.

La muestra (0.5 g) se disuelve en 10 o 15 ml de HCl, se agregan 2 o 3 ml de HNO<sub>3</sub>, se filtra la solución si es necesario y se evapora el filtrado hasta que esté siruposo. Se elimina el hierro lavando el residuo siruposo con éter etílico y las trazas de V que también se eliminaron se re-extráen con HCl (4x5 ml) saturado con éter y contienen unas cuantas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> acuoso al 30%; las soluciones de HCl combinadas se calientan para expeler el éter y entonces se evapora casi a sequedad. El residuo se trata con 1 o 2 ml de HNO<sub>3</sub> para oxidar al V, se agregan 5 ml de HCl 1M y 4 ml de acetato de sodio 1M, y la solución se diluye con agua a 50 ml. Una porción (1 a 4 ml) de ésto se trata con 10 ml de acetona, 2 ml de solución de NaF al 3% y 1 ml de solución complejante de timolftaleína al 1% (cf. Cherkesov et al., Analyt. Abstr., 1976, 30, 4B100), y la mezcla se diluye a 25 ml con regulador acuoso de acetato de pH 2.5; después de 5 a 8 minutos se mide la extinción a 600 nm.

#### Método 7.

3J59. Análisis por absorción atómica de sólidos usando un atomizador de flama-cápsula de grafito. Katskov, D. A.; Kruglikova, L. P.; y L'vov, B. V.. Zh. analit. Khim., 1975, 30 (2), 238-43.

El método involucra la evaporación de la muestra pulverizada (menos de 100 mg) a partir de una cámara calentada eléctricamente (consistente en una cavidad de 3 mm de diámetro y 25 mm de profundidad en una barra de grafito) hacia la flama de aire-acetileno o de N<sub>2</sub>O-acetileno. La muestra se empaca en la cámara, cuya abertura se tapa con polvo de grafito; la barra se coloca horizontalmente en la flama de tal -

manera que queda situada abajo y paralela con el eje óptico del espectrofotómetro, y se calienta eléctricamente a 2.6 kW durante 20 segundos, los vapores que emanan a través de las paredes porosas se someten a la espectrofotometría de absorción atómica. El método se usó para determinar 27 elementos, incluyendo al Ti, Mo, V y Si (pero no al Hf, Nb ni W), en minerales, rocas, escorias, metales, óxidos de metales refractarios, materiales biológicos, papel y aceites. Los límites más bajos de detección fueron de 0.001 a 0.1 ppm. El coeficiente de variación en la determinación de 0.1 a 10 ppm de Ag y Pb en grafito, varió de 7 a 15%. El análisis de 10 muestras para 10 elementos tomó 4.5 horas.

6H9. Determinación de trazas de vanadio en el aire mediante espectrofotometría de absorción atómica sin llama. Kamiya, A.. *Eisei Kagaku (J. Hyg. Chem.)*, 1975, 21 (5), 267-70.

Las partículas de material atmosférico se colectaron en un filtro Gelman y se extrajeron con HCl al 5%; el V en el extracto ácido, se extrajo con isobutil metil cetona como su complejo con cupferron. El extracto orgánico (20  $\mu$ l) se inyectó en el atomizador del espectrofotómetro de absorción atómica sin flama y se midió la absorción a 318.5 nm. La gráfica de calibración fué rectilínea hasta 1.5 ppm de V. De 18 cationes comunes probados, solamente el  $\text{Sn}^{2+}$  interfiere seriamente y los resultados concordaron con los obtenidos mediante espectrofotometría de absorción atómica de flama (flama de  $\text{N}_2\text{O}$ -acetileno). El coeficiente de variación fué de 4.4 a 9.4% y el límite de detección fué de 0.03 ppm.

1B56. Espectrofotometría de absorción atómica en el análisis de aluminio de alta pureza. I. Determinación de impurezas en presencia de la matriz. Drwiega, I.; Jedrzejewska, H.; y Malusecka, M.. *Chemia analit.*, 1975, 20 (3), 539-47.

Se investigó la interferencia del aluminio con el espectro -



de sus impurezas. Se propone un método de espectrofotometría de absorción atómica usando una gráfica de calibración para cada elemento determinado. Los límites de detección (ppm) en presencia de 2.5% de Al - fueron: 2 para Zn y Cd, 4 para Mg y Mn, 10 para Cu, Cr y Fe, 20 para Ni, 40 para V, 60 para Pb y 1000 para Ti. La determinación de Cr y Mg se realizó con una flama de  $N_2O$ -acetileno y la de los demás elementos con una flama de aire-acetileno. Usando un método de adiciones tipo, - con un sistema de haz sencillo y un arco de deuterio para la corrección de fondo, los límites de determinación pudieron mejorarse en un 25 a - 50% de los valores citados.

3045. Determinación de metales en muestras de petróleo mediante espectrometría de absorción atómica. I. Determinación de vanadio. - Sebor, G.; Lang, I.; Vavrecka, P.; Sychra, V.; y Weisser, O.. *Analytica chim. Acta*, 1975, 78 (1), 99-106.

Se investigaron las características de la absorción atómica del vanadio tipo en solución de xileno, del oxobis-(1-fenilbutano-1,3-dionato)-vanadio(IV) y de la vanadiltetrafenilporfirina, mediante espectrofotometría en una flama de  $N_2O$ -acetileno para establecer si son adecuados como tipos para la determinación de V en petróleo, en el rango de 0 a 36  $\mu\text{g/ml}$ . Las pendientes de las gráficas de calibración muestran que la solución de referencia que contiene la misma concentración de V, preparadas a partir de compuestos organometálicos diferentes dan señales de absorción diferentes, siendo más grande la diferencia a concentraciones de V más grandes. Las mezclas de compuestos organometálicos dan señales de absorción más grandes que las esperadas a partir de la concentración de V en la solución de cada compuesto por separado. Por lo tanto se recomienda una técnica de adición tipo para la determinación de V en petróleo, con lo que se minimizan los efectos del enlace del V. También se mejoró la señal del V mediante la adición de K (2 mg

por ml), el cual actúa como inhibidor de ionización.

#### Método 11.

1H3. Estudio de partículas aéreas por el método de espectrografía de emisión. Chao, C. N.; Lee, S. L.; Tsai, H. T.; y Wu, S.C.. J. Chin. chem. Soc., Taipei, 1975, 22 (1), 69-76.

Se describen métodos para determinar Cd, Pb, Ni, Zn, Sn, Ti y V; el límite de detección varía de 0.01  $\mu\text{g}$  (para Pb) hasta 0.1  $\mu\text{g}$  (para Zn, Ti o V). Las partículas de materia se colectan en filtros de fibra de vidrio y discos cortados de los filtros se excitan directamente en un arco de corriente directa de 7 A entre electrodos de carbón (electrodo de muestra tipo copa) durante 15 segundos, sin prequemar la muestra, para determinar a todos los elementos excepto al Ti y al V. Para el Ti y el V el disco se excita en presencia de polvo de grafito durante 30 segundos, con un pre-encendido de 20 segundos. Las mediciones se hacen a las siguientes longitudes de onda (nm): 261.4 o 266.3 para el Pb, 284 para el Sn, 326.1 para el Cd, 300.2 para el Ni, 334.5 para el Zn, 323.9 para el Ti y 318.5 para el V. Los coeficientes de variación fueron de 12.9% (10 determinaciones de Pb en aire, equivalente a 0.99  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de Pb) a 28.6% (5 determinaciones de Ti en aire, equivalente a 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de Ti).

1B65. Determinación espectroquímica de impurezas en lantano o sus óxidos. Slyusareva, R. L.; y Kondrat'eva, L. I.. Zav. Lab., 1975, 41 (6), 689-90.

La muestra (5 g de lantano o una cantidad equivalente del óxido dehidratado) se disuelve en 50 ml de HCl 6M, la solución se evapora hasta que esté siruposa y el residuo se disuelve en 50 ml de agua. Se ajusta el pH de la solución a 6-6.5 (indicador universal) y se agrega  $\text{NH}_3$  acuoso para precipitar parte del  $\text{La}^{3+}$  como hidróxido (1.5 a 2%).

Las impurezas (Al, V, Ti, Mo, Zr, Hf, Nb, Ta y W) se precipitan entonces, adicionando 1 ml de solución fresca de tanino al 5% y 0.5 ml de una solución de quinina en HCl 4M al 5% y dejando reposar la solución toda la noche. El precipitado se colecta, se incinera a 800°, se enfría y se pesa. Si el peso es menor de 80 mg, se agrega el suficiente La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro para dar 80 mg de material. Este material se muele y se mezcla con un peso igual de polvo de carbón, y se graba el espectro de la muestra (30 mg) después de excitarse en la cavidad de un electrodo de carbón mediante un arco de corriente directa a 12 amp.

2C49. Determinación de níquel, vanadio y cromo en aceites mediante espectrografía de emisión ultravioleta. Pasculescu, M.; Munteanu, I.; Kalmutchi, G.; y Toma, C.. *Revta Chim.*, 1975, 26 (5), 436-8.

La muestra (hasta 700 g) se mezcla con S (10% de su peso) para evitar pérdida de metales y se sujeta a combustión y calcinación a menos de 550°. Las cenizas se disuelven en 5 ml de HCl, la solución se concentra a 1 ml, y 0.3 ml se aplican a la superficie plana de un electrodo de carbón impregnado de poliestireno (al que se ha aplicado 0.1 ml de solución etanólica de Co al 0.1% como patrón interno) y se analiza mediante espectrografía en un arco de corriente alterna de 6 amp. Se reproducen las gráficas de calibración obtenidas para 1 a 20 ppm de Ni, V y Cr, basadas en las líneas a 3050.82, 3183.41 y 2843.26 Å (contra la línea del Co a 3405.12 Å), respectivamente; las desviaciones tipo son ±0.20, ±0.35 y ±0.21 ppm para 2.5 ppm de V, 3.1 ppm de Ni y 1.7 ppm de Cr (9 determinaciones de cada uno).

4B145. Análisis de acero y hierro forjado por medio de la lámpara para incandescente de descarga de Grimm. Radmacher, H. W.; y de Swardt, M. C.. *Spectrochim. Acta*, B, 1975, 30 (9), 353-60.

La lámpara desarrollada por Grimm (*Ibid.*, 1968, 23, 443) se usó como fuente en la determinación directa de C, Mn, P, S, Si, Cu, Ni,

Cr, Mo, V, Al, Ti, Nb y B en acero y de Mn, P, S, Si y C en hierro forjado. Las muestras se forjan y después se pulen con un papel lija; la lámpara se opera a 1.2 kV y a aproximadamente 160 mA (es necesaria la estabilización del voltaje), y se usa un espectrómetro de trayectoria al vacío (tipo Paschen 1-m - Runge o tipo Ebert 1.5 m). Se tabulan las condiciones de operación, las concentraciones determinadas, las líneas espectrales usadas, el efecto inter-elemental y las desviaciones tipo, y se discuten y comparan los resultados con los obtenidos por medio de chispas de alto grado de repetición usadas como fuente.

#### Método 13.

6B57. Métodos polarográficos para el análisis de berilio metálico y sus aleaciones. Wells, J. M.. Rep. atom. Weapons Res. Estab., AWRE 034/75, 1975, 50 pág..

Se presentan métodos para la determinación, en las concentraciones anotadas (ppm), de Pb, Cd y Zn 1 a 50; Bi y Tl 1 a 100; Ni 1 a 300; U 1 a 500; Mo 1 a 1500; Fe y Al 50 a 1000; V y Co 50 a 1500; W 1 a 500 (y también de 0.1 a 1%); y Cu 1 a 500 (y también 1 a 7%). Se discuten los procedimientos para la disolución de las muestras (berilio o sus aleaciones binarias) y el tratamiento de la solución resultante, así como la técnica polarográfica apropiada en cada caso. También se presenta la precisión de cada determinación.

#### Método 19.

2H5. Procedimiento rutinario para el análisis multielemental de partículas atmosféricas mediante el análisis por activación neutrónica instrumental. Kronsberg, O. J.; y Steinnes, E.. Radiochem. -- radioanalyt. Lett., 1975, 21 (6), 379-87.

Se describe un procedimiento en dos etapas para la determina

ción de 20 elementos. La irradiación de las muestras durante 5 minutos en un flujo de aproximadamente  $1.5 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg, seguida por un período de decaimiento de 10 minutos y haciendo la determinación con un detector de Ge(Li) durante 5 minutos, permite la estimación de Na, Al, Cl, Ca, Ti, V, Mn, Cu y Br. La irradiación durante 3 días en un flujo de aproximadamente  $5 \times 10^{12}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg, seguida por un período de decaimiento de 14 días y haciendo la determinación durante 20 minutos, permite la estimación de Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Se, Ag y Sb, si las muestras se empacan en capas entre papel filtro limpio. Alternativamente, la muestra se sella en una ampollita de sílice; esto permite adicionalmente la estimación de Cd, La y Hg, pero no es adecuada para Sb. Se discute la precisión del método en relación con la reproducibilidad del análisis y se comparan los resultados para el Fe, Zn, Ca y Cd con los obtenidos por espectrofotometría de absorción atómica.

2H16. Análisis multielemental por activación neutrónica de agua fresca usando la espectrometría gama de germanio-litio. Salbu, B.; Steinnes, E.; y Pappas, A. C.. *Analyt. Chem.*, 1975, 47 (7), 1011-6.

La muestra se almacena en una botella de polietileno que contiene 5 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado. Antes de sellar una porción de 5 ml en una ampula, la botella se agita y se deja reposar durante 6 horas. La ampula se irradia durante 10 minutos (para Mg, Al, Cl, Ca, Mn y I, elementos que dan productos de irradiación con vidas medias menores de aproximadamente 3 horas) o durante 3 días (para Na, K, Br, La, Sm, Au, Sc, Fe, Co, Zn, Sr, Sb, Cs, Ce, Eu y Hg), en un flujo de neutrones térmicos de aproximadamente  $1.5 \times 10^{13}$  neutrones/cm<sup>2</sup>/seg. Después de períodos de decaimiento de 3 minutos (para el primer grupo de elementos), 3 días (para Na a Au inclusive) o 17 días (Sc a Hg), se determinan los rayos gama durante 10, 15 o 60 minutos, respectivamente, usando sistemas de Ge(Li) interconectados a una computadora. La localización de los

picos y los cálculos del área son realizados subsecuentemente por computación. En muestras de agua de río los elementos citados se determinan rápidamente sin pre-concentración. También pueden determinarse en algunos casos Ti, V, Cu y Dy (irradiados por 10 minutos), Yb y U (irradiados por 3 días) y Cr, Rb, Ag, Ba, Hf y Th (irradiados por 3 días, - decaimiento por 17 días). Para la mayoría de los elementos el límite de determinación es de aproximadamente  $1 \mu\text{g/l}$  o mejor. Se discuten la precisión, los errores y las interferencias espectrales.

#### Método 22.

6B154. Determinación de trazas de vanadio(IV) mediante la catálisis de la reacción quimioluminescente del luminol. Pilipenko, A. T.; Mitropolitska, E. V.; y Lukovskaya, N. M.. Ukr. khim. Zh., 1975, - 41 (11), 1196-9.

Se establecieron las condiciones óptimas para la reacción quimioluminescente. La máxima emisión de luz ocurre a un pH de 13 en un medio de NaOH, pero la solución reguladora de fosfato (pH 10.5 a 11.5) abate la emisión. La concentración óptima del luminol (I) varía de 1 mM a  $10 \mu\text{M}$ , dependiendo del contenido de vanadio. A una concentración  $3 \mu\text{M}$  de  $\text{V}^{\text{IV}}$  no existe interferencia por  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$  o acetato en concentraciones hasta de 0.1M. Determinación de  $\text{V}^{\text{IV}}$  en presencia de  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Se mezcla la solución de prueba (1 ml, 0.01M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que contiene 0.01 a  $0.15 \mu\text{g}$  de V) con 2 ml de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  0.1M, se agregan 2 ml de I  $50 \mu\text{M}$  en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0.5M y se coloca la muestra en una placa fotográfica durante 5 a 10 minutos. La sensibilidad es de 2 ng de V y la gráfica de calibración (grado de ennegrecimiento contra cantidad de  $\text{V}^{\text{IV}}$ ) es rectilínea. Determinación de  $\text{V}^{\text{IV}}$  en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A la solución de prueba (1 ml, 0.01M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se añaden 4 ml de una mezcla  $50 \mu\text{M}$  en I y 0.2 mM en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en un regula

de carbonato 0.25M de pH 11.5 y se mide la emisión como se mencionó. La sensibilidad es de 1 ng.

### Método 23.

4F1. Aplicación de la espectroscopía de masas de alta resolución (fuente-chispa) a la determinación de trazas de elementos en almejas. Ball, D. F.; Barber, M.; y Vossen, P. G. T.. Sci. total Environ., 1975, 4 (2), 193-200.

La muestra seca y homogenizada se incinera a 250° durante 3 horas. Las cenizas se mezclan con una cantidad igual (en peso) de polvo de grafito y se coloca en un cartucho de polietileno; con la mezcla se preparan 3 electrodos muestra. Los electrodos se analizan por espectrometría de fuente-chispa de masas. Mediante esta técnica, pueden medirse líneas espectrales elementales que normalmente están parcial o totalmente traslapadas por iones complejos y iones poliatómicos. Se tabulan los contenidos de Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn y Pb, presentes en muestras de almejas provenientes de las costas galesa e inglesa.

4B144. Determinación de impurezas (elementos) en acero mediante espectrometría de masas con fuente-chispa y el uso de sales pulverizadas. Saito, M.; y Sudo, E.. Bunseki Kagaku (Japan Analyst), 1975, 24 (10), 605-9.

La muestra (0.5 a 1 g) se disuelve en HCl diluido o en HNO<sub>3</sub> junto con 1 µg de Y como patrón interno, la solución se evapora a sequedad y el residuo se seca a 70° en el vacío durante 30 minutos, luego se le mezcla con una cantidad igual de grafito pulverizado, para su compresión en los electrodos para la espectrometría de masas. Los resultados para Mo, Sn, Cu, Cr, Co, Ni, Mn, V, P, Si y B en una matriz de hierro tipo, concordaron con los obtenidos al usar los electrodos de muestra sólida usuales, pero la precisión fué aproximadamente 10%

mejor y los coeficientes de variación estuvieron dentro de 20%. Se enlistan los resultados para algunos de estos elementos en tres aceros - tipo. La precisión y la exactitud para la determinación de Nb, Ti, S y W fueron pobres.

2J111. Análisis cuantitativo con un microanalizador de iones. Ishitani, T.; Tamura, H.; y Kondo, T.. *Analyt. Chem.*, 1975, 47 (8), - 1294-6.

Se describe un procedimiento matemático, en el que se hace - uso de la disociación térmica de moléculas basado en el modelo del - equilibrio local del plasma propuesto por Anderson y Hinthorne (*Analyt. Abstr.*, 1974, 26, 706), para determinar la concentración de elementos a partir de datos (intensidad de iones secundarios) obtenidos con el - uso de un microanalizador sensitivo (Hitachi IMA-2), en el cual la - muestra se bombardea con  $O_2^+$  (10 keV) a aproximadamente 1  $\mu$ torr; no se requieren tipos. Las concentraciones calculadas de los datos de espectrometría de masas para el Fe, Cr, Ni, Mn, Cu, Si, Mo, Nb, Ti y V, en acero inoxidable, generalmente concuerdan con los obtenidos por análisis químico, pero los resultados para Mo y Si fueron bajos y los de Mn altos.



Bibliografía.

Analytical Abstracts, Volúmenes 20 a 30 (inclusive),  
Una publicación de "The Chemical Society".

Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 21,  
2nd. Ed., Wiley Interscience, p. 157-60, 164-69, 171,  
173, 176-79 (1970).

Heslop, R. B. y P. L. Robinson, Inorganic Chemistry,  
2nd. Ed., Elsevier Publishing Company, p. 457-59 (1963).

Cotton, F. A. y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada,  
Editorial Limusa, p. 830, 841-50 (1974).

Handbook of Chemistry and Physics, 53rd. Ed.,  
CRC Press, p. B-2, B-3, B-36, B-258 a 59, D-142, E-56,  
F-178 (1972-1973).

Guilbault, G. G. y L. G. Hargis, Instrumental Analysis  
Manual, Marcel Dekker Inc., N. Y. (1970).

ESTA TESIS SE IMPRIMIO POR COMPUTADORA EN LOS  
TALLERES DE TESIS DE GUADALAJARA, S. A.  
FRENTE A LA FACULTAD DE MEDICINA  
MEDICINA # 25. CIUDAD UNIVERSITARIA.

TELEFONOS: 550-72-57

548-62-15

550-87-43

548-62-29

548-33-44

548-87-46