



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EXTRACCION Y DETERMINACION DE TRAZAS DE PLATA EN
CONCENTRADOS DE PLOMO**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRÍA

PRESENTA:

JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

ASESOR: ALAIN QUERE THORENT

México, D.F.

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado según el tema :

PRESIDENTE.	DR. ARMANDO MANJARREZ.
1 er. VOCAL.	DR. ALAIN QUERE.
SECRETARIO.	DR. HELMUT FITSCH.
SUPLENTE.	DRA. MA. ANTONIA DOSAL.

Sitio en donde se desarrolló el tema :

Departamento de Química Analítica, División de Estudios Superiores, Facultad de Química, U.N.A.M.

1976

SECRETARIO.	JOSEFIN DE GUEVES MARQUEZ.
ANALISTA DE LABORATORIO.	DR. ALAIN QUERE.

M-165739

Quiero dejar constancia de mi gratitud al DR. ALAIN
QUERE por su invaluable labor como director de esta tesis.

Mi más profundo agradecimiento al DR. F. JAVIER GARCIAS
por su interés en el desarrollo de este tipo de trabajos y
las facilidades ofrecidas para su realización.

Agradezco al ING. JAIME LOMELIN, de Industrias Peñoles,
por su desinteresado apoyo al proporcionar las muestras em-
pleadas en el presente estudio.

Mi reconocimiento al M. en C. SANTIAGO CABEZA por su
colaboración en la parte correspondiente a métodos estadís-
ticos.

I N D I C E

<u>INTRODUCCION</u>	<u>1</u>
<u>CAPITULO PRIMERO</u>	
GENERALIDADES SOBRE LOS METODOS DE DETERMINACION DE PLATA.	4
<u>CAPITULO SEGUNDO</u>	
DETERMINACION DE TRAZAS DE PLATA	<u>3</u>
1.- Métodos de Separación por Extracción líquido-líquido.	
A.- Fundamentos de la extracción.	8
B.- Principales reactivos utilizados en la separación por extracción.	19
2.- Método de Determinación por Espectrofotometría.	23
A.- Principio	28
B.- Ley de Lambert - Beer	28
C.- Ley de aditividad	29
D.- Determinación de la absorción a dos longitudes de onda.	29
<u>CAPITULO TERCERO</u>	
TRABAJO EXPERIMENTAL	<u>32</u>
1.- Estudio Espectrofotométrico de la Ditizona	32
2.- Estudio Espectrofotométrico del Ditizonato de Plata.	34
3.- Efecto de otros Iones sobre la Extracción del Ditizonato de Plata.	36
4.- Aplicación del Método de Extracción de Plata con Ditizona en Cloroforno y Determinación Espectrofotométrica a Minerales Mexicanos	41

CAPITULO CUARTO

RESULTADOS Y DISCUSION 44

CAPITULO QUINTO

CONCLUSIONES 59

ANEXO

1.- Cálculos para el trazo de las curvas técnicas

$R\% = f(\text{pH})$ para la extracción con oxina en -
cloroformo de : Fe(III) sólo, Cu(II) sólo y
Fe(III) en presencia de fluoruros. 60

2.- Cálculos estadísticos efectuados para las
rectas :

$$\begin{array}{l} A = f(c) \\ y \quad c = f(A) \end{array} \quad \downarrow \quad 68$$

3.- Equipo utilizado para el desarrollo del tra-
bajo experimental. 72

4.- Lista de reactivos utilizados en el trabajo
experimental. 73

R E S U M E N

El principal interés del presente trabajo fue desarrollar un método de valoración de plata diferente a la copelación y apartado, tradicionalmente utilizado por la industria minera mexicana. Se determinó emplear métodos basados en la técnica de extracción por disolventes y cuantificación espectrofotométrica debido al nivel de concentración de plata (60-9572 ppm) en los concentrados estudiados. Se seleccionó y comprobó el método de extracción de plata con ditizona en cloroformo, tanto en ausencia como en presencia de iones interferentes (cobre II, fierro III, etc.) , en muestras de concentración conocida. Posteriormente se aplicó el método a tres tipos diferentes de minerales empleados en la industria mexicana. Para poner las muestras en solución fue necesario ensayar diversas técnicas de ataque.

Con objeto de realizar un estudio estadístico de la dispersión de los resultados de análisis mediante el método desarrollado se hicieron varias determinaciones de cada muestra. En todos los casos los resultados obtenidos se verificaron por absorción atómica y se compararon satisfactoriamente con los de la copelación.

INTRODUCCION

En la última década los métodos de extracción por disolventes han exhibido un asombroso desarrollo y, a juzgar por el cada día mayor número de publicaciones en el campo, continúan atrayendo la atención de los químicos analíticos de todas partes del mundo. Esto se debe, quizás, a que es una técnica con un amplio dominio de aplicación y a que hace intervenir los principios físicoquímicos generalmente utilizados en Química Analítica. Por consiguiente, tiene un valor tanto pedagógico como práctico.

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

Muchas técnicas de extracción se basan en el aprovechamiento de agentes quelantes para la extracción de iones metálicos. En el caso particular de la extracción de la plata se utilizan varios agentes quelantes, pero se ha encontrado que solamente la p-dimetilaminobenzilidenrodanina, la ditizona y la fenantrolina son efectivas para separar microgramos de este elemento. Por ejemplo, F. Feigl (1) reporta el uso de la p-dimetilaminobenzilidenrodanina para la extracción de microgramos de plata. El método se aplica sobre un intervalo de 0.004 - 0.04 y 0.1 - 2.0 microgramos por mililitro. Los iones interferentes son: Pd^{2+} , Au^{III} , Hg^{2+} y Cu^{2+} . Se puede utilizar como disolvente de extracción el tributilfosfato. También se reporta el

uso de la ditizona (2, 3), la cual se utiliza para cantidades comprendidas entre 0.1 y 200 microgramos. Los iones interferentes son : Cu^{2+} , Pd^{2+} , Au^{III} , Hg^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- y CN^- . Como disolventes de extracción se pueden utilizar cloroformo o tetracloruro de carbono. El método de la fenantrolina (4) es altamente selectivo y se basa en la formación del complejo ternario entre la plata, 1 - 10 fenantrolina y el rojo de pirogalol en nitrobenceno a partir de soluciones acuosas casi neutras. La ley de Beer se cumple para un intervalo de 0.4 - 2.0 ppm.

A continuación, en la tabla I, se incluyen algunos procedimientos representativos de extracción de plata. Se proporciona, también, la información concerniente a las condiciones de extracción y la separación realizada.

TABLA I. Procedimientos de Extracción de Plata.

Ag ⁺ separada de :	Sistema de solventes (antes de la separación)		Referencia
	Fase acuosa	Fase orgánica	
Concentrados de Pb, Cu, Au.	H ₂ SO ₄ 8N y luego lavada con soln. de NH ₃ al .2 %.	Ditizona/ C ₆ H ₆	(5)
Minerales	EDTA 0.1M, NaOAc a pH 2-3.	Ditizona 0.001%	(6)
Mayoría de otros metales.	1,10 fenantrolina, rojo de bromo pirogalol, EDTA - en soln. neutra.	Nitrobenceno	(7), (8)

TABLA I. (Continuación).

Ag ⁺ separada de :	Sistema de solventes (antes de la separación).		Referencia
	Fase acuosa.	Fase orgánica	
Suelos y Rocas.	H ₂ SO ₄ 0.5M	Ditizonato de Cu/ Hexano	(<u>9</u>)
	HNO ₃ dil.	Triisociltiofosfato/ C ₆ H ₆	(<u>10</u>)
	Cianuro	Hidróxido de-trioctilbenzilamonio/ alcohol decílico.	(<u>11</u>)
	NaCN, NaOH 0.1M, Violeta de cristal	C ₆ H ₆	(<u>12</u>)
	pH 4-5	Ditizona/ CCl ₄ ó CHCl ₃	(<u>13</u>)
Se y Te puros.	Complexón III, - ácido cítrico, - soln. NH ₃ , pH 8-9	1,5-di-naf-tiltiocarbazona/ CHCl ₃	(<u>14</u>)
Plomo y óxido de plomo	Acido ascórbico, HClO ₄ hasta 4M	Ditizona/ CCl ₄	(<u>15</u>)
Pb, Fe, Cu, Tl, Al, Zn, Mg, Co, Ca, Ni.	Acido entranílico; N, N-diacético (enmascarante), dibutilemina, ácido salicílico.	Metilisobutilcetona	(<u>16</u>)

CAPITULO PRIMERO

GENERALIDADES SOBRE LOS METODOS
DE DETERMINACION DE PLATA.

Existen diferentes métodos analíticos para la determinación de plata, los cuales se emplean según el intervalo de concentración en que se encuentra y la precisión que se desea obtener. Algunos de los métodos son :

- 1.- Copelación
- 2.- Potenciometría
- 3.- Polarografía
- 4.- Absorción Atómica
- 5.- Espectrofotometría

1.- Copelación.

La copelación consiste en fundir el plomo argentífero en un horno de reverbero, oxidándolo mediante una corriente de aire dirigida a la superficie. Una vez oxidado todo el plomo, queda de residuo la plata parcialmente refinada. El hogar del horno está constituido por margas, cenizas de huesos, cemento portland o material refractario que resisten bien la acción corrosiva del litargio fundido. La temperatura se mantiene por encima del punto de fusión de aquél (825-900 °C) porque el litargio pastoso puede arrastrar consigo cantidades considerables de plata ocluida.

El litargio formado al principio de la copelación contiene la mayor parte de las impurezas fácilmente oxidables tales como fierro, zinc y estaño. El arsénico y antimonio se oxidan más lentamente, y el cobre, bismuto y telurio quedan en el baño metálico hasta que se ha eliminado la mayor parte del plomo. El litargio fundido absorbe oxígeno del aire cediéndoselo al cobre, bismuto, etc. que se oxidan en gran parte de esta manera. Hay pérdidas de plata por volatilización y también porque puede ser arrastrada por el litargio probablemente en forma de

óxido, siendo la pérdida total ordinaria inferior al 0.5 %. La plata copelada puede llegar a ser de 998, es decir, que contiene sólo 2 ‰ de impurezas. Frecuentemente esta proporción es mayor por lo que se debe copelar la plata una segunda vez con plomo nuevo.

Aunque la copelación, aparentemente, proporciona buenos resultados para cuantear la plata en minerales aún a nivel de trazas, su aplicación en el laboratorio de control presenta inconvenientes ya que se requiere de equipo pesado y además es un método muy lento. Una operación de copelación puede tardar hasta tres días.

2.- Potenciometría.

Cuando un electrodo de plata se sumerge en una solución de sus iones, Ag^+ , se puede medir el potencial de equilibrio :

$$E = E^{\circ} + 0.059 \log [Ag^+] \quad (\text{a } 298^{\circ} K)$$

Si se precipita Ag^+ por una solución de Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , etc., la actividad de Ag^+ disminuye. El potencial medido varía, por tanto, a lo largo de la valoración y el punto de equivalencia es un punto de inflexión de la curva :

$$E = f (\text{cantidad de reactivo añadido})$$

localizado en la parte de la gráfica donde dE/d (ml) es más elevada.

Una valoración potenciométrica se realiza en un tiempo menor a 0.25 hr. Su dominio de aplicación se extiende de aproximadamente 10^{-1} M hasta una concentración límite de 10^{-3} - 10^{-4} M de Ag^+ .

3.- Polarografía.

Debido a que la plata es un metal más noble que el mercurio, especialmente en amalgamas diluidas y, puesto que ambos metales forman complejos de estabilidades parecidas con los mismos ligandos, generalmente es difícil determinar el potencial de media onda del ion plata o sus complejos con un electrodo de gota de mercurio. El potencial de reducción de Ag^+ en la mayor parte de los electrolitos soporte es más positivo que el potencial en el cual ocurre la disolución anódica del mercurio, por tanto, sólo se observa una corriente de difusión debida al ion plata y es prácticamente imposible observar una onda polarográfica completa. R.M. Dagnall y F.S. West (17) reportan haber obtenido una onda polarográfica completa de Ag^+ en medio cianuro del cual se elimina el exceso de ion cianuro añadiendo un exceso de iones níquel. El potencial de media onda se encuentra a -0.50 v cuando se utiliza un electrodo de calomel sumergido en una disolución 0.1 M de KNO_3 y conectado a la solución problema por medio de un puente conteniendo el mismo electrolito. Cuando el electrodo de calomel se encuentra sumergido directamente en la solución problema se tiene un valor de $E^{1/2}$ de -0.26 a -0.28 v, respecto al electrodo saturado de calomel.

El método se puede aplicar para determinar concentraciones de plata entre 10^{-4} - 10^{-6} M. Se reportan interferencias de Pb^{II} , Fe^{III} , Tl^I y Cu^{II} . La interferencia del plomo se puede eliminar, siempre que su concentración sea 50 veces menor que la de plata, añadiendo a la solución un exceso de EDTA y manteniendo el pH entre 6.5 - 7.0 . El Fe^{III} y Cu^{II} forman complejos muy estables con el cianuro, y, por tanto, su interferencia se elimina añadiendo un exceso de ion cianuro para complejar toda la

plata y al ian interferente. Esta operación se puede hacer cuando la concentración de Fe^{III} y Cu^{II} es aproximadamente 200 veces menor que la de plata.

4.- Absorción Atómica.

La absorción atómica entra en la categoría general de los métodos físicos ya que las medidas no dependen del estado químico de las sustancias. Es decir, permite hacer un análisis puramente elemental.

Se basa en el principio de que un átomo puede absorber una radiación que es capaz de emitir. Los átomos en su estado energético fundamental sufren una excitación por absorción de radiaciones cuya energía corresponde a sus transiciones electrónicas, esto es, radiaciones de misma longitud de onda que las emitidas por excitación térmica.

En este método se reporta un límite de sensibilidad para la plata hasta de 0.01 ppm (13). Las determinaciones son muy rápidas, pero se requiere de equipo e instalaciones adecuadas que puedan resultar costosas.

5.- Espectrofotometría por absorción (visible).

Es un método que permite hacer un estudio analítico de las reacciones en solución por absorción de la luz. Una descripción más detallada de las leyes teóricas que lo rigen y de las posibilidades ofrecidas por él se hace en el capítulo segundo del presente trabajo. (Página 22).

CAPITULO SEGUNDO

DETERMINACION DE TRILAS DE PLATA

1.- METODO DE SEPARACION POR EXTRACCION LIQUIDO - LIQUIDO

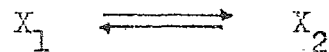
A.- Fundamentos de la Extracción.

a.- Principio de la Extracción. Equilibrios de distribución.

Cuando se ponen en contacto dos líquidos no miscibles, los compuestos disueltos en estos líquidos se reparten entre las dos fases según la ley de distribución de Nernst.

En ciertos casos se puede hacer pasar más o menos en forma completa una sustancia de una de las fases a la otra, esto constituye el principio de la extracción.

El equilibrio general de distribución que se establece -- debido a los cambios en la interfase entre los dos líquidos es :



con la constante de equilibrio termodinámica :

$$K_D = \frac{a_{X_2}}{a_{X_1}} \quad \text{----- (1)}$$

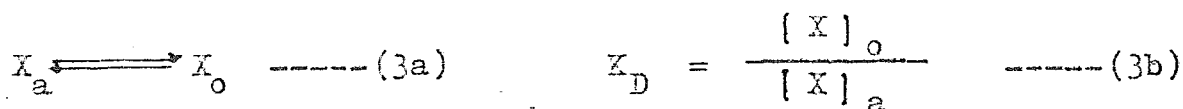
donde a es la actividad del soluto X , el cual se distribuye entre el líquido (1) y el líquido (2).

La constante de equilibrio K_D se llama, indistintamente, coeficiente de partición, coeficiente de distribución o coeficiente de reparto para el soluto en este sistema y depende de la temperatura.

Cuando los sistemas involucrados en el reparto son soluciones diluídas y de fuerza iónica baja, se pueden confundir actividades con concentraciones. Por tanto, se tiene :

$$K_D = \frac{[X]_2}{[X]_1} \quad \text{----- (2)}$$

Generalmente el químico analista se interesa en el reparto entre una fase acuosa y otra orgánica. Se designará la fase acuosa por el suscrito (a) y la fase orgánica por (o). Se tiene así :



Esta ecuación es válida cuando : (1) la concentración del soluto X es baja en ambos líquidos; (2) la forma molecular del soluto es la misma en ambos líquidos y, (3) los dos líquidos son mutuamente inmiscibles.

Debe enfatizarse que la expresión del coeficiente de partición describe el equilibrio solamente cuando se tiene la misma especie molecular en ambos líquidos. Si la especie participa en otras reacciones adicionales, es decir, si se encuentra bajo diferentes formas químicas, es conveniente desde el punto de vista práctico definir la razón de distribución; la cual se simboliza por D :

$$D = \frac{\text{concn. total del soluto en todas sus formas en el líquido 2}}{\text{concn. total del soluto en todas sus formas en el líquido 1}}$$

o sea,

$$D = \frac{(c_X)_o}{(c_X)_a} \quad \text{-----} (4)$$

donde c_X representa la concentración analítica de la especie X en la fase correspondiente.

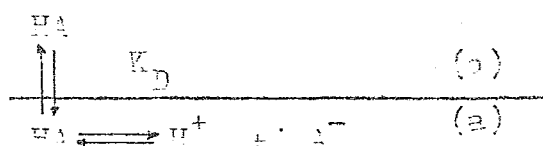
Cuando el soluto existe en más de una forma en uno o en ambos líquidos, el valor de D no es numéricamente idéntico a K_D . La magnitud de la diferencia entre D y K_D va a depender de la naturalidad de los equilibrios adicionales presentes en cada líquido. Estos equilibrios pueden ser de diferentes tipos : -----

ácido-base, formación de complejos, de polimerización, óxido-reducción o solubilidad.

A continuación se analizará, desde un punto de vista cuantitativo, la manera en que estos equilibrios adicionales afectan la relación entre D y K_D .

Equilibrio ácido-base en la fase acuosa.

Consideremos un ácido débil, HA, que se distribuye entre el agua y un disolvente orgánico. Supondremos que en la fase acuosa, el ácido se disocia en sus iones y que en la fase orgánica no ocurre ninguna reacción adicional. Esto se puede representar esquemáticamente de la siguiente manera :



El coeficiente de partición se refiere únicamente a la distribución de las moléculas del ácido débil :

$$K_D = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_a}$$

De acuerdo con el principio de Le Chatelier, la disociación de HA en la fase acuosa provoca una disminución de su concentración aparente, por tanto, para que $[\text{HA}]_o / [\text{HA}]_a$ permanezca constante, una fracción de $[\text{HA}]_o$ debe pasar a la fase acuosa, lo que corresponde a un desplazamiento del equilibrio (a) hacia la izquierda. Se tiene :

$$[\text{HA}]_{\text{total}}_a = [\text{HA}]_a + [\text{A}^-]_a$$

por tanto :

$$D = \frac{(c_{\text{H}^+})_o}{(c_{\text{HA}})_a} = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_a + [\text{A}^-]_a}$$

Una comparación entre K_D y D indica que D será siempre menor que K_D . Esta diferencia depende del grado de ionización del ácido. La disociación que ocurre va a depender, a su vez, de la constante de disociación del ácido y del pH de la solución.

Es posible, por tanto, establecer la relación entre D , K_D , K_a y $[H^+]$:

$$D = \frac{K_D}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \quad (5)$$

donde K_a es la constante de disociación del ácido.

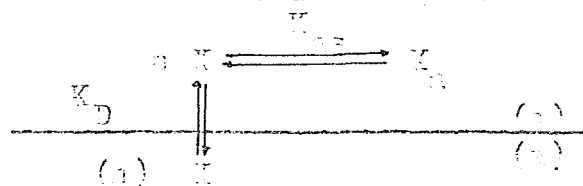
En la relación (5) se observa que cuando:

$$\frac{K_a}{[H^+]} \ll 1 \quad K_D \longrightarrow D$$

es decir, cuando la relación $K_a/[H^+]$ es despreciable frente a 1, el coeficiente de distribución tiende a ser igual a la razón de distribución.

Equilibrio de polimerización en la fase orgánica.

La constante dieléctrica de muchos líquidos orgánicos no miscibles con el agua es mucho menor que la del agua, lo que da lugar a que las especies polares se polimericen o asocien en la fase orgánica. Cuando la partición del soluto se acompaña de una asociación existe el siguiente equilibrio:



El agregado que más frecuentemente se encuentra en un líquido orgánico es el dímero, donde $n = 2$, por lo que este

análisis se limitará a la formación de dímeros.

El coeficiente de partición relaciona únicamente la distribución del monómero entre las dos fases :

$$K_D = \frac{[X]_o}{[X]_a}$$

Para la razón de distribución se tiene :

$$D = \frac{(c_X)_o}{(c_X)_a} = \frac{[X]_o + 2[X_2]_o}{[X]_a}$$

Como resultado de la dimerización en la fase orgánica, el valor de la razón de distribución será mayor que el del coeficiente de partición ($D > K_D$). La magnitud de esta diferencia va a depender de la cantidad de dímero formado, que a su vez - dependerá de la concentración del monómero en la fase orgánica y de la constante de asociación, K_{as} . La relación entre K_D y D cuando ocurre la dimerización es :

$$D = K_D + 2 K_D K_{as} [X]_o \quad \text{-----}(6)$$

o bien introduciendo $[X]_a$:

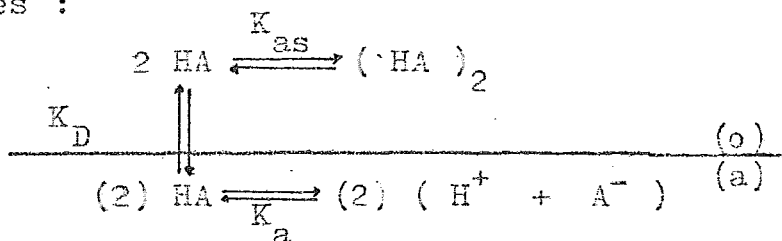
$$D = K_D + 2 K_D^2 K_{as} [X]_a \quad \text{-----}(7)$$

De la relación (6) se observa que cuando se mide $[X]_o$ y se grafica $D = f([X]_o)$ se obtiene una recta de ordenada al origen $b = K_D$ y de pendiente $m = 2 K_D K_{as}$, o sea $K_{as} = \frac{m}{2 b}$. Esto constituye un método para determinar, a partir de resultados experimentales, el valor de constantes de asociación. Similarmente, si en la relación (7) se mide $[X]_a$, la recta $D = f([X]_a)$ tiene una ordenada al origen $b = K_D$ y pendiente $m = 2 K_D^2 K_{as}$, de donde $K_{as} = \frac{m}{2 b^2}$.

Equilibrio ácido-base en la fase acuosa y dimerización en la fase orgánica.

Consideremos el caso de un ácido débil, HA, que se disocia en solución acuosa y se dimeriza en el líquido orgánico.

El diagrama de los equilibrios que ocurren durante la distribución es :



Para este sistema el uso del coeficiente de partición es válido sólo para la distribución de las moléculas HA entre el líquido orgánico y el agua,

$$K_D = \frac{[\text{HA}]_o}{[\text{HA}]_a}$$

La expresión de la razón de distribución es :

$$D = \frac{(c_{\text{HA}})_o}{(c_{\text{HA}})_a} = \frac{[\text{HA}]_o + 2[(\text{HA})_2]_o}{[\text{HA}]_a + [\text{A}^-]_a}$$

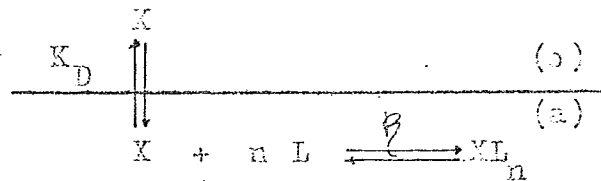
La relación entre K_D y D es :

$$D = \frac{K_D [\text{H}^+] (1 + 2 K_{as} K_D [\text{HA}]_a)}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{--- (3)}$$

Formación de complejos en la fase acuosa.

Cuando la solución acuosa contiene un ligando capaz de formar un complejo con el soluto que se va a distribuir, el valor de la razón de distribución es menor que el coeficiente de distribución, ($D < K_D$).

Una representación del equilibrio que se establece es :



El coeficiente de partición se refiere únicamente a la distribución de las moléculas, X, y está dado por :

$$K_D = \frac{[X]_o}{[X]_a}$$

La razón de distribución es :

$$D = \frac{(c_X)_o}{(c_X)_a} = \frac{[X]_o}{[X]_a + [XL_n]_a}$$

La disminución en la razón de distribución va a depender de la cantidad de soluto complejado, lo cual está determinado por la concentración del agente complejante presente en la fase acuosa y la estabilidad del complejo formado. La expresión para la constante de formación del complejo es :

$$\beta = \frac{[XL_n]_a}{[X]_a [L]_a^n}$$

La relación entre D, K_D y β es :

$$D = \frac{K_D}{1 + \beta [L]_a^n}$$

Por consiguiente, estos equilibrios adicionales pueden modificar notablemente el valor de la razón de distribución de una especie y, por tanto, tener aplicaciones para favorecer o impedir su extracción en una u otra fase.

b.- Extracción simple.

Cuando se conoce el coeficiente de partición de un soluto entre dos disolventes, es posible calcular la fracción de este soluto presente en cada una de las fases al equilibrio. Sea (p) la fracción de soluto en la fase orgánica y (q) la fracción de soluto en la fase acuosa.

$$p = \frac{\text{cantidad de soluto en la fase orgánica}}{\text{cantidad total de soluto}} \quad \text{-----(10)}$$

Las cantidades especificadas en la relación anterior pueden expresarse en términos de concentraciones ([]) y de los volúmenes (V), utilizando los suscritos correspondientes para indicar las fases :

$$\text{Cantidad de soluto en la fase orgánica} = [X]_o V_o$$

$$\text{Cantidad total de soluto} = [X]_o V_o + [X]_a V_a$$

Así se tiene :

$$p = \frac{[X]_o V_o}{[X]_o V_o + [X]_a V_a} \quad \text{----- (11)}$$

$$q = \frac{[X]_a V_a}{[X]_a V_a + [X]_o V_o} \quad \text{----- (12)}$$

$$y \quad p + q = 1 \quad \text{----- (13)}$$

Puesto que (p) es la fracción que se extrae en la fase orgánica, p x 100 es el porcentaje extraído en esta fase o rendimiento de la extracción, el cual también se representa por R %.

p y q pueden también escribirse :

24

$$p = \frac{K_D \frac{V_o}{V_a}}{K_D \frac{V_o}{V_a} + 1} \quad \text{----- (14)}$$

$$q = \frac{1}{K_D \frac{V_o}{V_a} + 1} \quad \text{----- (15)}$$

Se observa que mientras más grande es K_D , mayor es la cantidad de soluto que se encuentra en la fase orgánica.

c.- Extracciones múltiples.

Cuando la constante K_D no es extremadamente grande las fracciones p y q del soluto son del mismo orden de magnitud en ambas fases después de una extracción simple. Por consiguiente, es conveniente continuar la extracción con cantidades adicionales de solvente puro hasta que todo el soluto sea removido de una de las fases a la otra. Es posible calcular la fracción de soluto extraída después de un cierto número de extracciones, o bien, calcular el número de extracciones necesarias para lograr que una fracción dada de soluto sea extraída.

Vamos a suponer que el soluto se encuentra en la fase acuosa (fase inferior) y se desea que sea extraído cuantitativamente (99.9 %) a la fase orgánica (fase superior).

Si K_D es constante, la fracción p de soluto extraído en cada extracción es una constante. Al cabo de la primera extracción, la fracción de soluto que se encuentra en la fase acuosa es q ; al terminar la segunda extracción, la fracción de soluto que pasa en la fase orgánica es $p(q) = p(1-p)$ y la fracción que permanece en la fase acuosa es $q(q) = q^2$.

Por recurrencia, la fracción de soluto extraída en la fase orgánica en la $n^{\text{ésima}}$ extracción es igual al producto de la fracción que permanece en la extracción $(n - 1)$, multiplicado por p . Es decir :

$$\begin{array}{l} \text{Fracción de soluto extraído} \\ \text{en la extracción } n \end{array} = \begin{array}{l} \text{Fracción del total que perma} \\ \text{nece después de } (n - 1) \text{ ex} \\ \text{tracciones } \times p \end{array}$$

Esta cantidad aparece en la segunda fila de la tabla II que nos permite seguir el cálculo del progreso de la extracción.

TABLA II. Cálculo del progreso de la extracción.

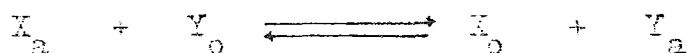
n	Fracción de soluto extraída en la $n^{\text{ésima}}$ extracción.	Fracción total extraída.	Fracción que permanece
1	p	p	$1 - p = q$
2	pq	$p + pq$	$1 - (p + pq) = q^2$
3	pq^2	$p + pq + pq^2$	$1 - (p + pq + pq^2) = q^3$
.	.	.	.
.	.	.	.
.	.	.	.
n	pq^{n-1}	$p \sum_{k=0}^{n-1} q^k = p \frac{1 - q^n}{1 - q}$	q^n

Este cálculo permite concluir que es mejor hacer varias extracciones que una sola utilizando el mismo volumen total de disolvente extractante.

3.- Separación de dos sustancias.

La discusión anterior se refiere a la distribución de un sólo soluto. En la práctica, sin embargo, frecuentemente se desea separar dos sustancias. Para ello se aprovecha la facilidad de reparto mutuo entre los disolventes.

Si dos sustancias X y Y se reparten independientemente entre la fase orgánica y la fase acuosa se puede establecer el siguiente equilibrio :



Se define la constante de equilibrio :

$$\beta = \frac{[X]_o [Y]_a}{[X]_a [Y]_o} = \frac{K_D(X)}{K_D(Y)} \quad (16)$$

donde β también recibe el nombre de factor de separación $K_D(X)$ y $K_D(Y)$ son los coeficientes de distribución de X y Y, respectivamente.

Requisitos necesarios para separar cuantitativamente una especie de una mezcla.

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

$$K_D(X) \gg K_D(Y) \quad \text{ó} \quad K_D(Y) \gg K_D(X)$$

$$\text{y además } \beta \geq 10^5 \quad \text{ó} \quad 10^{-5}$$

Suponiendo que se desea separar la especie X de una mezcla, si $K_D(X) > K_D(Y)$ (esto implica que $\beta > 1$), la fase orgánica va a estar enriquecida de X con respecto a la fase acuosa de partida.

Si $K_D(x)$ tiene un valor muy grande ($\geq 10^3$), la separación se puede efectuar con una sola extracción. Si $K_D(x)$ no es muy grande ($< 10^3$) para realizar una separación cuantitativa se requiere hacer varias extracciones sucesivas.

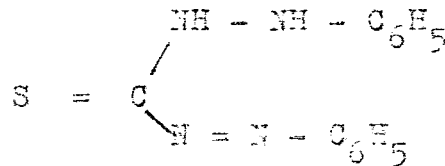
Por otra parte, es posible actuar sobre los equilibrios de distribución (como ya se indicó en el inciso 1 (a)) de manera que se cumplan los requisitos arriba señalados.

B.- Principales reactivos utilizados en la separación por extracción.

DITIZONA

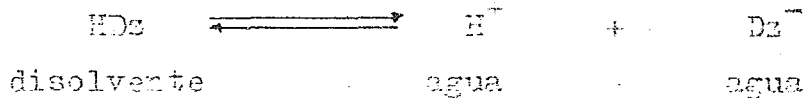
a.- Propiedades

La ditizona (difeniltiocarbazona : HDz) :



es soluble en solventes orgánicos como por ejemplo : tetracloruro de carbono, cloroformo, nitrobenzeno, tolueno, etc.

Como molécula, en medio ácido o neutro, es extremadamente poco soluble en el agua; en medio alcalino la solubilidad aparente crece debido al siguiente equilibrio :



El equilibrio de reparto puede caracterizarse por una constante K_a , análoga a una constante de acidez :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]_a [\text{Dz}^-]_a}{[\text{HDz}]_o} = 10^{-8.7} \quad \text{----- (17)}$$

El rendimiento de la extracción es :

$$R \% = \frac{[HDz]_o V_o}{[HDz]_o V_o + [Dz^{2-}]_a V_a} \times 100$$

o bien :

$$R \% = \frac{\frac{V_o}{V_a}}{\frac{V_o}{V_a} + \frac{K_a}{[H^+]}} \times 100$$

si $V_a = V_o$

$$R \% = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} \times 100 \quad \text{----- (18)}$$

En la figura I se representa la curva de R % en función de pH para la ditizona.

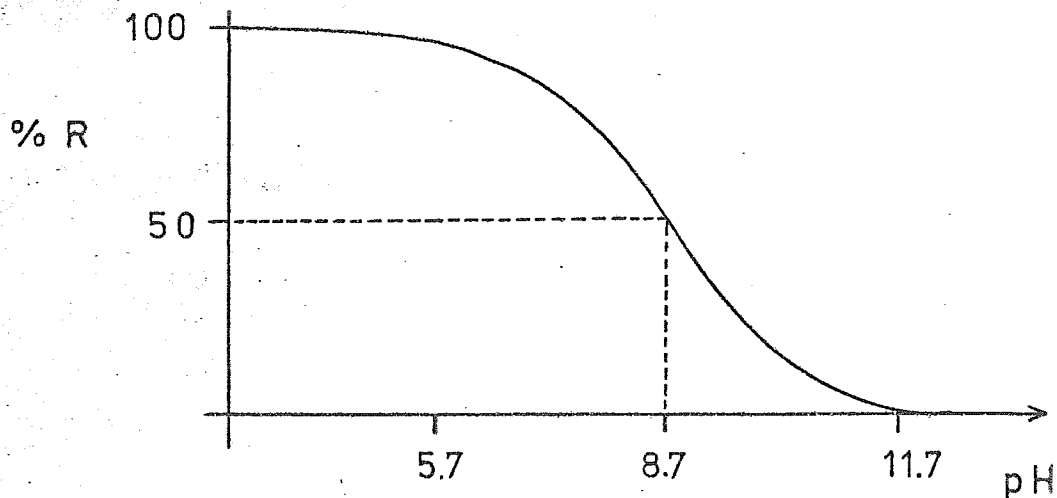
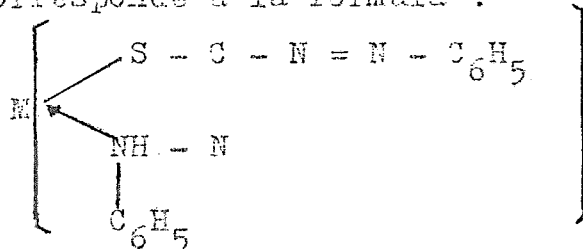


Figura I

Con numerosos iones metálicos se forman ditizonatos coloridos poco solubles en el agua, pero solubles en los disolventes orgánicos.

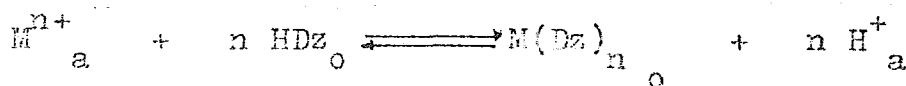
La ditizona puede formar con los iones metálicos dos tipos de complejos : primarios y secundarios. De acuerdo con estudios hechos por Irving (19), el átomo de azufre en la molécula de la ditizona actúa como donador en los ditizonatos-primarios. Esto indica que la estructura de los ditizonatos-primarios corresponde a la fórmula :



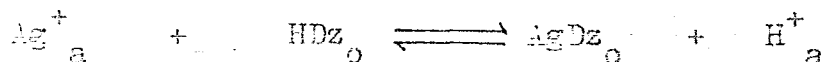
La estructura de los ditizonatos secundarios aún no ha sido determinada con toda certeza.

Los complejos primarios de la ditizona poseen un mayor interés analítico debido a que son mucho más estables que los complejos secundarios y son también más solubles en los disolventes orgánicos. Desde un punto de vista analítico es particularmente significativo que los complejos primarios se formen en soluciones ácidas, que contienen el ligando en exceso, mientras que los complejos secundarios se forman en presencia de un exceso del ión metálico y a pH más elevado.

El equilibrio de extracción fundamental de los ditizonatos es el siguiente :



En el caso particular de que el ión metálico sea la plata, se tiene :



La constante de equilibrio que caracteriza esta reacción es :

$$K = \frac{[\text{AgDz}]_o [\text{H}^+]_a}{[\text{Ag}^+]_a [\text{HDz}]_o} \quad \text{----- (19)}$$

La razón de distribución del metal es :

$$D = \frac{[Ag^I]_o}{[Ag^I]_a} = \frac{[AgDz]_o}{[Ag^-]_a}$$

o bien :

$$D = K \frac{[HDz]_o}{[H^+]_a}$$

Se observa que la razón de distribución depende de la concentración del agente quelante ($[HDz]_o$) y del pH de la disolución acuosa.

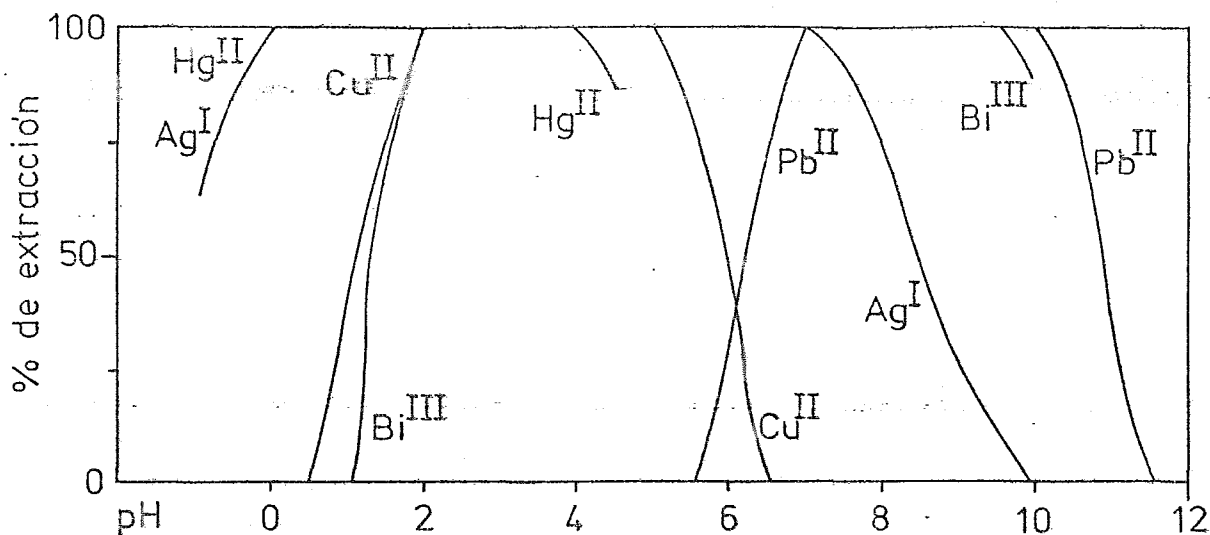
Irving y Williams (20) definieron la cantidad pH 1/2 como el pH correspondiente a $D = 1$, o sea, iguales concentraciones del metal en las dos fases. Cuando los volúmenes de las dos fases son iguales, el pH 1/2 corresponde al pH en el cual la mitad del metal se extrae en la fase orgánica.

El rendimiento de la extracción se da por :

$$R \% = \frac{[AgDz]_o V_o}{[AgDz]_o V_o + [Ag^-]_a V_a} \times 100$$

Los resultados experimentales obtenidos bajo condiciones dadas se representan en la figura II. Los valores de pH de extracción indicados son solamente aproximados puesto que dependen de las condiciones de operación: relación entre los volúmenes de extracción, exceso de reactivo, aniones presentes, fuerza iónica, etc.

De la figura II se deduce que, en medio ácido 0.1 - 0.5 N, se extraen fácilmente los dibromatos de Pd (II), Ag (I), Hg(II), Cu(II), Au(III) y Pt(IV). El dibromato de Pb(II) se extrae cuantitativamente a pH 3 (pH 1, 2 = 6.3).



Extracción de diversos ditizonatos en función del pH

Figura II

b.- Principio de las valoraciones.

La solución clorofórmica o en tetracloruro de carbono de la ditizona es verde. Los ditizonatos tienen coloraciones diferentes, frecuentemente rojas o anaranjadas.

Se utiliza alguno de los métodos de valoración siguientes :

i) Espectrofotometría del ditizonato.

Espectrofotometría en presencia de exceso de ditizona.

Puesto que la ditizona es en sí coloreada, se requiere efectuar la determinación a una longitud de onda en la cual la absorción de la ditizona sea débil y la del ditizonato fuerte. Se puede tratar la solución como una mezcla de dos cuerpos absorbentes y determinar la absorbencia a dos longitudes de onda. Es el método más preciso y su principio se discutirá más adelante. (Ejemplo 2D).

Previa separación de la ditizona en exceso.

Se extrae el ditizonato del elemento a valorar en una sola operación, con un exceso de ditizona, colocándose en las condiciones más favorables. El exceso de ditizona se elimina por agitación con una solución de amoníaco 0.2 N (1/70) o de soda diluida. En estas condiciones la ditizona libre pasa a la solución acuosa. Este método sólo es conveniente cuando el ditizonato a valorar es estable en estas condiciones. Por consiguiente, se valora el ditizonato determinando la absorbancia a una longitud de onda adecuada.

ii) Espectrofotometría de la ditizona.

En presencia del ditizonato.

Se escoge una longitud de onda a la cual el ditizonato no absorbe. Por ejemplo, por arriba de 600 nm el ditizonato de cinc no absorbe mientras que la ditizona absorbe fuertemente a 620 nm. Si se conoce la cantidad total de ditizona, se puede deducir la concentración del ditizonato. El inconveniente de este método es la necesidad de conocer la concentración exacta del reactivo.

Valoración por extracción.

Se extrae el ión metálico a valorar por medio de pequeñas fracciones de una solución valorada de ditizona y se separa cada vez. Mientras que la extracción no está terminada, los extractos tienen el color característico del ditizonato correspondiente. Cuando aparece la coloración verde de la ditizona en exceso, la extracción está terminada. La solución de ditizona utilizada se valora operando de la misma manera. Para ello se usa una solución de concentración conocida del ión metálico.

Para aumentar la precisión se hace primero una valoración rápida y luego una valoración más precisa.

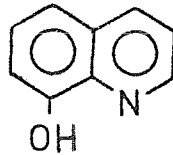
El método se aplica cuando la extracción del metal es -

cuantitativa sin exceso de ditizona y si la ditizona es insoluble en la fase acuosa en las condiciones de extracción.

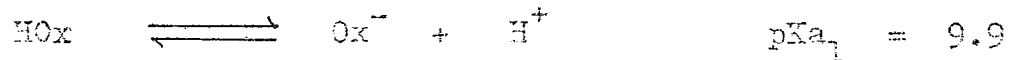
OXINA

a.- Propiedades.

La 3- hidroxiquinoleína (oxina : HOx) es insoluble en agua pero muy soluble en la mayor parte de los disolventes orgánicos, por ejemplo : éteres, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y cloroformo. La fórmula de la molécula neutra es :



Si se representa la molécula de la oxina por HOx, debido a que es un diácido se pueden escribir los equilibrios :



En presencia de cloroformo se tiene :

$$K_D = \frac{[HOx]_o}{[HOx]_a}$$

La expresión de la razón de distribución en función de K_D , K_{a_1} , K_{a_2} y $[H^+]$ es :

$$D = \frac{(c_{HOx})_o}{(c_{HOx})_a} = \frac{K_D K_{a_2} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_2} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2}}$$

El rendimiento de la extracción está dado por :

$$R \text{ \%} = \frac{K_D V_o}{K_D V_o + \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a_1}} + \frac{K_{a_2}}{[H^+]} \right) V_a} \times 100$$

o bien, si $V_o = V_a$

$$R \text{ \%} = \frac{K_D K_{a_2} [H^+]}{[H^+]^2 + [H^+] \left(\frac{K_D K_{a_2}}{K_{a_1}} + K_{a_2} \right) + K_{a_1} K_{a_2}} \times 100$$

La figura III representa la razón de distribución de la oxina y el porcentaje de extracción de oxina en cloroformo en función del pH de la fase acuosa.

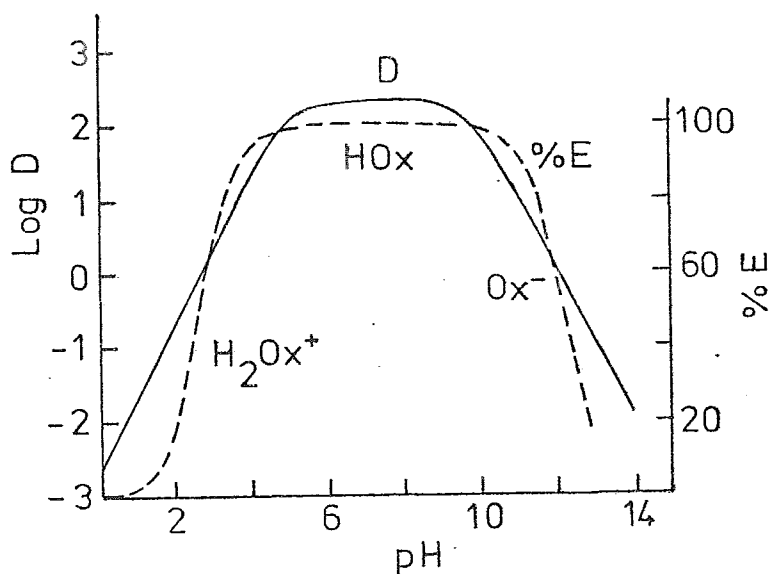
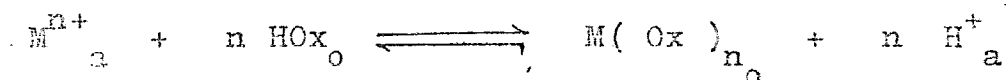


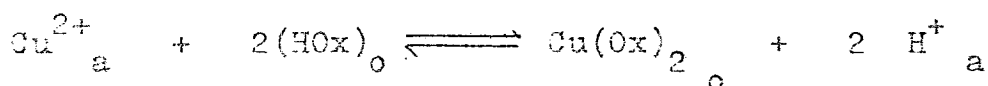
Figura III

Se observa que la oxina se extrae por el cloroformo cuantitativamente entre pH 5.5 - 3.4 (si $V_o = V_a$); en medios muy ácidos o muy alcalinos la oxina pasa a la fase acuosa en la forma H_2Ox^{+} ó Ox^{-} , respectivamente.

El equilibrio de extracción fundamental de los oxinatos-metálicos es el siguiente :



En el caso de la extracción del cobre (II) con una solución cloroformica de oxina se tiene el equilibrio :



con

$$K = \frac{[Cu(Ox)_2]_o [H^+]^2_a}{[Cu^{2+}]_a [HOx]_o^2}$$

Si se considera que : (1) no se forman hidróxidos metálicos como $Cu(OH)_2$ en la fase acuosa; (2) sólo existe una forma del quelato que contiene al ión metálico y que su concentración es extremadamente baja en solución acuosa; (3) no existen iones complejantes en el sistema y (4) el oxinato de cobre no se polimeriza en la fase orgánica, se puede escribir :

$$D = \frac{(c_{Cu^{II}})_o}{(c_{Cu^{2+}})_a} = \frac{[Cu(Ox)_2]_o}{[Cu^{2+}]_a}$$

y

$$K = D \frac{[H^+]^2_a}{[HOx]_o^2}$$

2.- METODO DE DETERMINACION POR ESPECTROFOTOMETRIA.

A.- Principio.

La espectrofotometría por absorción de la luz o absorciometría es un método muy general, cuyo principio es el siguiente : un haz de luz de longitud de onda dada atraviesa la solución a analizar. De la proporción de intensidad luminosa absorbida por la solución se deduce la concentración de la sustancia absorbente.

B.- Ley de Lambert - Beer.

Consideremos un recipiente transparente que contiene una sustancia absorbente. Supongamos que un haz de luz monocromática atraviesa un espesor (l) de la solución del cuerpo absorbente. Sea I_0 , la intensidad del haz luminoso incidente, I su intensidad emergente y c la concentración de la sustancia absorbente. La ley de Lambert y Beer se puede expresar por una relación única :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

donde A es la absorbancia

ϵ es el coeficiente de absorptividad.

Si c se expresa en gramos / litro y l en cm , ϵ se llama coeficiente de absorptividad específico. Cuando c se expresa en moles / litro y l en cm , ϵ es el coeficiente de absorptividad molar.

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

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-1} = 10^{-\epsilon l c}$$

También se utiliza el porciento de transmitancia :

$$T \% = T \times 100$$

C.- Ley de aditividad.

Supongamos que un haz de luz monocromática atraviesa sucesivamente n soluciones diferentes del mismo espesor l . Cada solución contiene una sustancia absorbente a una concentración dada y con un coeficiente de absorptividad definido. Debido a que la absorbancia total depende sólo del número de partículas absorbentes encontradas sobre el paso de la luz, la ley de aditividad se puede escribir como :

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i$$

Para que se verifique la ley de aditividad se requiere satisfacer las condiciones siguientes : (1) la luz debe ser monocromática, (2) no debe haber interacciones entre las especies y (3) se debe verificar la ley de Beer para $(n - 1)$ compuestos.

Esta propiedad es muy importante; constituye la base de la mayoría de las determinaciones y permite, en particular, la determinación de sustancias absorbentes en presencia de otras que interfieren.

D.- Determinación de la Absorbancia a Dos Longitudes de Onda.

Cuando dos sustancias tienen espectros de absorción suficientemente diferentes y no están presentes otros compuestos que pudieran interferir, es posible hacer una determinación a -

dos longitudes de onda convenientemente elegidas y deducir las concentraciones respectivas.

El método se aplica sin dificultad particular cuando cada sustancia por determinar se comporta de acuerdo a la ley de Beer y se verifica la ley de aditividad para la mezcla de los dos componentes.

Consideremos los espectros de absorción de las sustancias X y Y, representados en la figura IV.

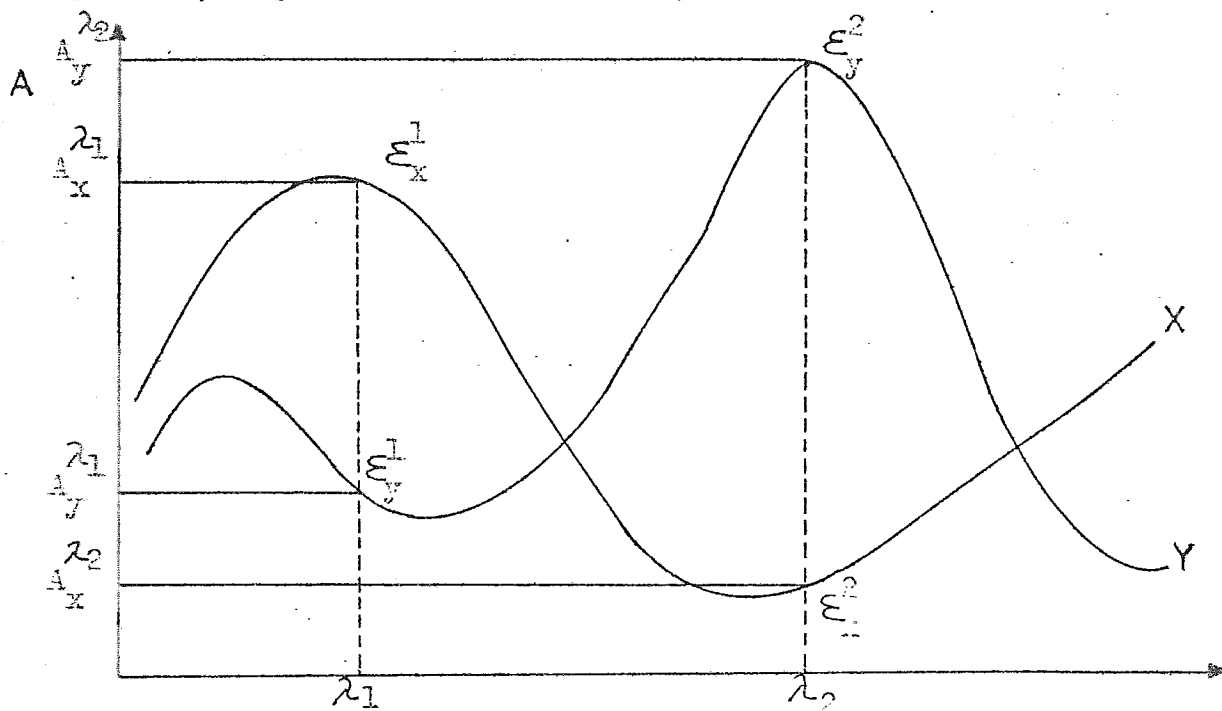


Figura IV

FIGURA IV. Espectros de Absorción de las Sustancias X y Y.

Cuando X y Y están presentes en la misma disolución, con concentraciones respectivas c_X y c_Y , si se verifica la ley de Beer y la ley de aditividad de las absorbancias a las longitudes de onda λ_1 y λ_2 , se puede escribir:

$$\begin{aligned} \lambda_1 : \quad A^{\lambda_1} &= \epsilon_x^{\lambda_1} l c_x + \epsilon_y^{\lambda_1} l c_y \\ \lambda_2 : \quad A^{\lambda_2} &= \epsilon_x^{\lambda_2} l c_x - \epsilon_y^{\lambda_2} l c_y \end{aligned}$$

A partir de estas expresiones se puede deducir :

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{\epsilon_y^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - \epsilon_y^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{\epsilon_y^{\lambda_2} \epsilon_x^{\lambda_1} l - \epsilon_y^{\lambda_1} \epsilon_x^{\lambda_2} l} \\ c_y &= \frac{\epsilon_x^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - \epsilon_x^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{\epsilon_x^{\lambda_1} \epsilon_y^{\lambda_2} l - \epsilon_x^{\lambda_2} \epsilon_y^{\lambda_1} l} \end{aligned}$$

Los coeficientes de absorptividad, ϵ , se determinan previamente utilizando el mismo aparato que servirá después para todas las medidas. Para esto se utilizan disoluciones de las sustancias X y Y puras.

Puede demostrarse que el error hecho sobre la determinación de c_x y c_y resolviendo el sistema de ecuaciones es mínimo — cuando la diferencia de absorptividades de X y Y a las longitudes de onda λ_1 y λ_2 son máximas. Sin embargo, este no es el único factor que debe tomarse en cuenta para la elección de las longitudes de onda de trabajo.

CAPITULO TERCERO

TRABAJO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió principalmente en afinar la técnica de separación por extracción de la plata por formación del complejo primario de la ditizona en cloroformo. Para determinar la concentración de la plata, en forma de ditíonato de plata y en presencia de un exceso de ditizona, se utilizó el método de las absorbancias a dos longitudes de onda. Para realizar esto fue necesario hacer :

- 1.- Estudio espectrofotométrico de la ditizona.
- 2.- Estudio espectrofotométrico del diticonato de plata.
- 3.- Estudio de la influencia de otros iones sobre la extracción de la plata.

Una vez concluida esta primera parte del trabajo, se aplicó el método de extracción y determinación espectrofotométrica a muestras de minerales mexicanos.

- 1.- Estudio espectrofotométrico de la ditizona.
 - a.- Preparación y valoración del reactivo.

Una solución de ditizona en cloroformo, aproximadamente 5×10^{-4} M, se preparó según la técnica descrita por G. Charlot (21). La solución se valoró por el método de valoración por extracción con una solución 0.0010 M de plata previamente valorada por potencimetría. La solución de plata se preparó aproximadamente 0.1M a partir de nitrato de plata y se valoró con HCl citrícol 0.1000 M. De esta solución de plata se hizo una dilución 1/100 y se volvió a valorar con HCl 0.1000M.

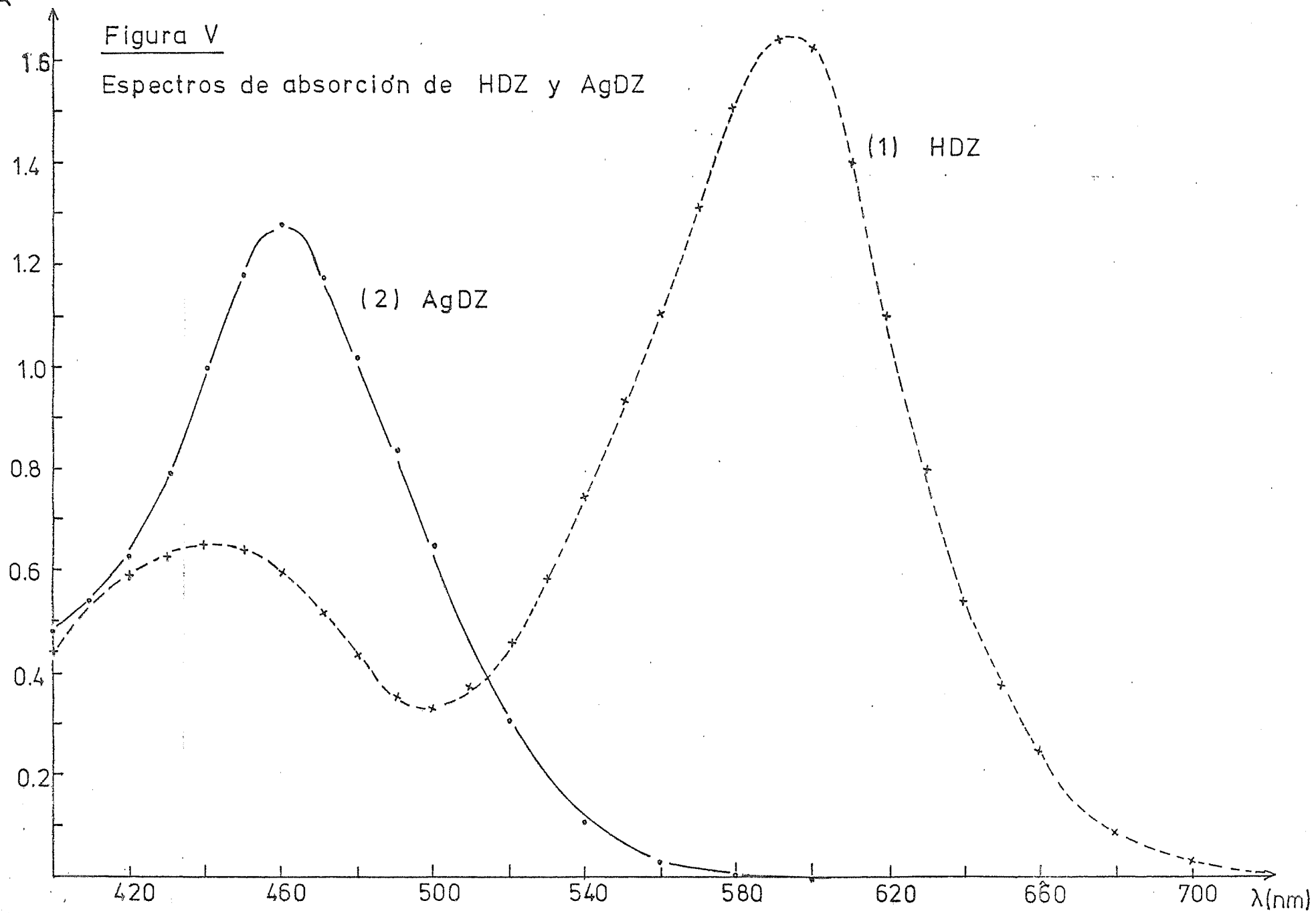
- b.- Trazo del espectro de absorción.

Una vez valorada la ditizona (4.95×10^{-4} M), se diluyó 1/10 y se trazó la curva $A=f(\lambda)$ desde 400-700 m μ . Curva (1). Figura V.

A

Figura V

Espectros de absorción de HDZ y AgDZ



c.- Verificación de la ley de Beer.

A partir de la solución de ditizona de concentración conocida se prepararon varias soluciones estándares y se trazaron las curvas $A = f(\text{concentración})$ a dos longitudes de onda : 470 y 600 nm . Figuras VI y VII respectivamente.

Puesto que en ambos casos se observa linealidad y reproducibilidad se concluye que la ley de Beer se cumple para la ditizona a estas longitudes de onda para un intervalo de concentración de $0 - 2 \times 10^{-5}$ M ($0 - 2.16$ ppm).

2.- Estudio espectrofotométrico del ditizonato de plata.

a.- Preparación.

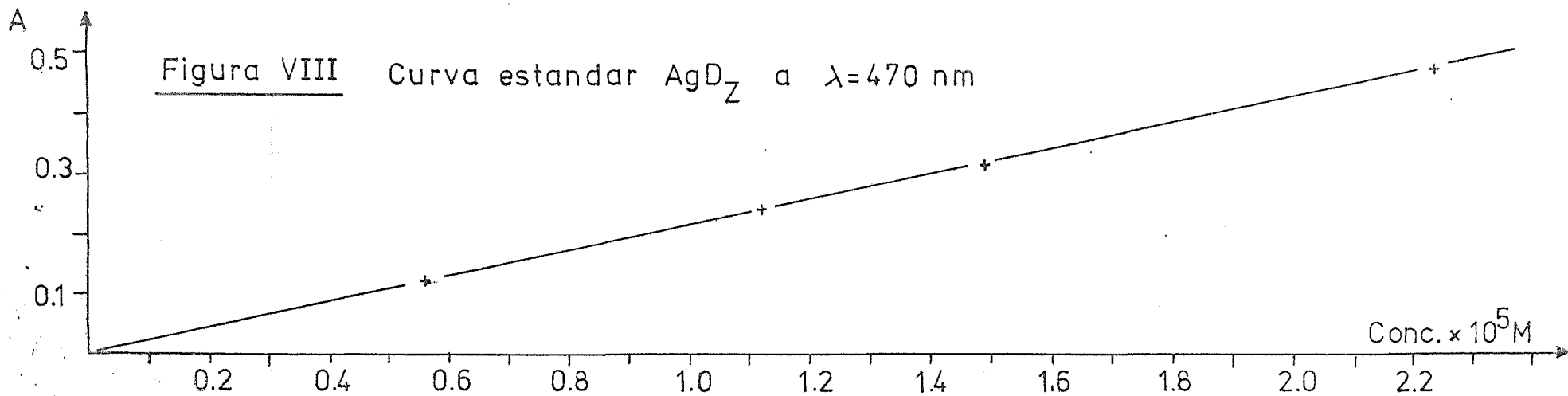
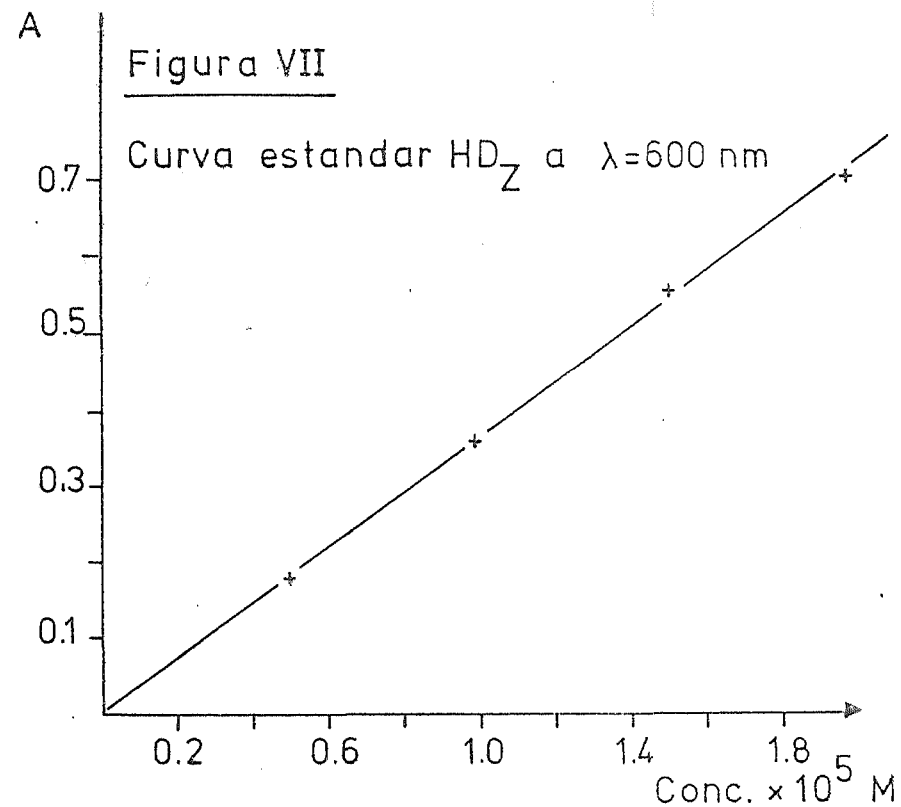
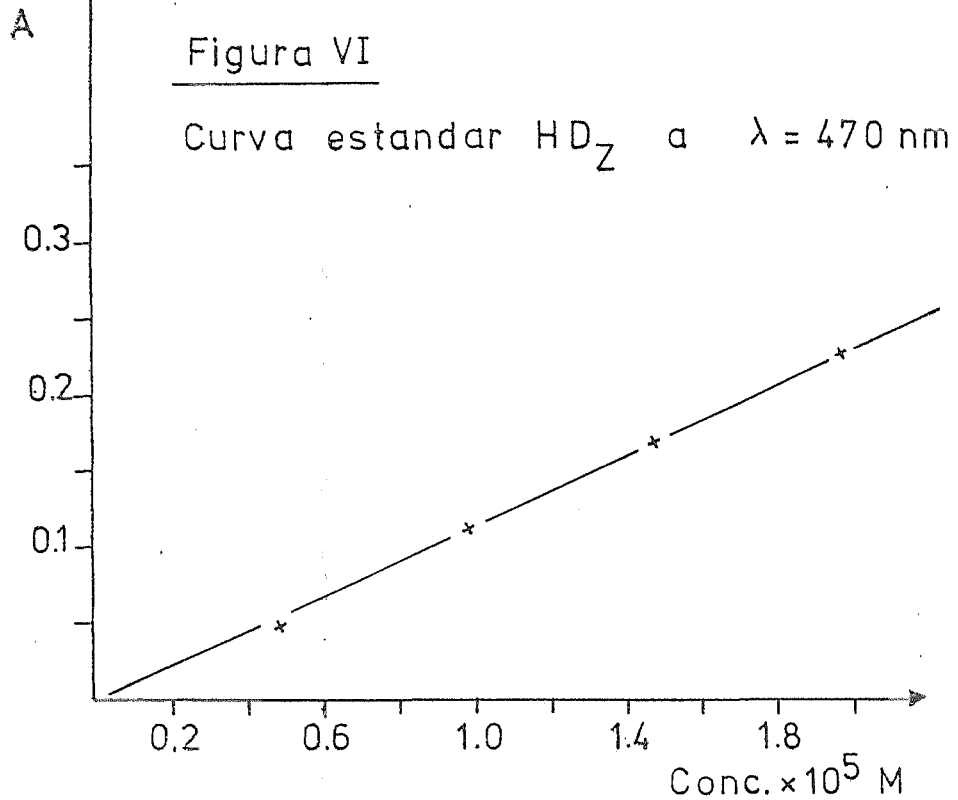
El ditizonato de plata se preparó a partir de las soluciones valoradas de ditizona y plata. Para ello se introdujo una alícuota de la solución de ditizona en un embudo de separación, se añadieron unos ml de la solución 0.0010 M de plata, y se procedió a hacer la extracción a pH= 1.

b.- Trazo del espectro de absorción.

Con una solución de ditizonato de plata de concentración conocida se trazó la curva $A = f(\lambda)$ desde 400-650 nm. Curva 2. Figura V.

c.- Verificación de la ley de Beer.

Se prepararon soluciones estándares y se trazó la curva $A = f(\text{concentración})$ a 470 nm. Figura (VIII) . La ley de Beer se cumple puesto que se observa linealidad y reproducibilidad en un intervalo de concentración de $0 - 2 \times 10^{-5}$ M.



3.- Verificación de la ley de aditividad.

Se preparó una solución que contenía ditizona (HDz) 1.98×10^{-5} M y ditizonato de plata ($AgDz$) 1.98×10^{-5} M, y se leyó la absorbancia a 470 nm y 600 nm, obteniéndose los siguientes resultados:

Absorbancia	λ 470	λ 600
A_{HDz}	0.23	0.71
A_{AgDz}	0.42	0.008
A_{mezcla}	0.65	0.73

Se puede concluir que se cumple la ley de aditividad.

3.- Efecto de otros iones sobre la extracción del ditizonato de plata.

a.- En presencia de plomo (II).

Para ver la influencia de los iones de plomo (II) sobre la extracción del ditizonato de plata se preparó una solución de nitrato de plomo aproximadamente 0.1 M y se procedió a hacer la extracción a pH 1. A este pH no se observó ninguna interferencia de este ión aún a concentraciones elevadas (por ejemplo, 50 ppm de Ag^+ y 21,000 ppm de Pb^{2+}).

b.- En presencia de cobre (II).

Debido a que el cobre (II) forma un ditizonato extraíble en el mismo intervalo de pH que la plata, en la literatura se recomienda añadir un agente complejante en la fase acuosa que forma un complejo estable con el cobre y poco estable con-

la plata. De esta manera es posible separar ambos iones ya que el cobre permanece en la fase acuosa y la plata pasa en forma de AgDz a la fase orgánica. E.B. Sandell (22) reporta el uso del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente complejante. Sin embargo, afirma que aún cuando la velocidad de extracción del cobre es más lenta que la de la plata, algo de cobre acompaña siempre a la plata. En el laboratorio se hicieron pruebas con el EDTA y la 1-10 fenantrolina. En ambos casos se encontró que no era posible separar cuantitativamente plata de cobre. En el caso particular de la 1-10 fenantrolina se observó la formación de una película entre las dos fases lo que dificulta la extracción.

Por otra parte, R.V. Dilts (23) reporta que el cobre forma un complejo muy estable con la 8-hidroxiquinoleína (oxina) en cloroformo. A pH 3 se extrae cuantitativamente cobre (II) y no se extrae plata (I).

Para probar esta separación se preparó una solución que contenía cobre (II) aproximadamente 10^{-2} M y plata (I) en concentración conocida (10^{-4} M). El pH se fijó en 3. Una alícuota de esta solución se introdujo en un embudo de separación y se procedió a hacer la extracción con una solución de oxina 10^{-1} M en cloroformo. Una vez extraído todo el cobre (mediante extracciones sucesivas), se fijó el pH en 1, y se extrajo la plata con exceso de ditizona en cloroformo. Las concentraciones del ditizonato de plata y la ditizona en exceso se determinaron leyendo la absorbancia a 470 y 600 nm.

Después de hacer varias determinaciones con soluciones que contenían plata y cobre en concentraciones conocidas se comprobó que es posible mediante este método separar cuantitativamente estos elementos. El método se probó también en presencia de

de plomo (II), y no se observó ninguna interferencia debido a que el complejo de plomo con oxina en cloroformo se extrae cuantitativamente a pH 7 ($\text{pH } 1/2 = 5.04^{(22)}$).

c.- En presencia de cobre (II) y hierro (III).

Como ya hemos visto, la extracción de plata (I) con ditizona en cloroformo en presencia de cobre (II) es posible si se separa primero el cobre con oxina en cloroformo a pH 3. Sin embargo, si en la disolución acuosa existen también iones férricos, estos van a interferir en ambas extracciones. En el primer caso, la interferencia se debe a que el Fe(III) oxida a la ditizona impidiendo la extracción de Ag^+ . En el segundo caso, tanto el Cu(II) como el Fe(III) se extraen cuantitativamente con oxina en cloroformo a pH 3 ($\text{pH } 1/2_{\text{Cu}} = 1.51$; $\text{pH } 1/2_{\text{Fe}} = 1.0$).⁽²³⁾ Si Fe(III) y Cu(II) se encuentran en concentraciones elevadas, se requieren demasiadas extracciones para lograr la separación de ambos elementos. Además el Fe(III) puede precipitar en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, o bien formar complejos coloidales, desde valores muy bajos de pH. Por consiguiente, para separar el cobre del hierro, es conveniente añadir una sustancia que forme un complejo estable con Fe(III) y poco estable con Cu(II) y Ag(I). Esto permite que el cobre pase a la fase orgánica y que Ag(I) y Fe(III) permanezcan en la fase acuosa, éste último en forma de complejo; también hace disminuir la concentración de Fe(III) libre en solución evitando que se formen los complejos hidrónicos a valores de pH demasiado bajos.

En la literatura (24) se encontró que el ión F^- forma complejos estables con el Fe(III) ($\log \beta_1 = 5.2$; $\log \beta_2 = 9.2$; $\log \beta_3 = 11.9$) muy poco estables con el Cu(II) ($\log \beta_1 = 0.7$),

y no forma complejos con la plat. Por tanto, con el objeto de ver si era posible extraer cuantitativamente el cobre con oxina en cloroformo en presencia de iones Fe(III) y F^- , se hizo el estudio teórico de las curvas de extracción: $E\% = f(\text{pH})$ para los siguientes casos: (1) cuando 10 ml de una solución de Cu(II) 10^{-3} M se ponen en equilibrio con 10 ml de cloroformo con 10^{-2} M de oxina; (2) cuando 10 ml de una solución de Fe(III) 10^{-3} M se ponen en equilibrio con 10 ml de cloroformo con 10^{-2} M de oxina y (3) cuando 10 ml de una solución que contiene Fe(III) 10^{-3} M y F^- 0.5 M se ponen en equilibrio con 10 ml de cloroformo con 10^{-2} M de oxina. (Los cálculos correspondientes se incluyen en el anexo I). A partir de este estudio se obtuvieron las curvas presentadas en la figura IX.

En la figura IX se observa un desplazamiento de la curva de extracción del Fe(III) con oxina en cloroformo en presencia de iones fluoruro hacia valores de pH más elevados. Esto permite concluir que a pH 3 es posible separar cuantitativamente cobre (II) (99.9 %) sin extraer hierro (III) complejado con iones fluoruro.

Para comprobar lo anterior experimentalmente, se preparó una solución que contenía Ag^+ 10^{-4} M, Cu^{II} 10^{-3} M, Fe^{III} 10^{-3} M y F^- 10^{-1} M. El pH se ajustó a 3. Una alícuota de esta solución se introdujo en un embudo de separación de 125 ml y se hizo una primera extracción con oxina 10^{-2} M en cloroformo. La extracción se repitió hasta que se separó todo el cobre. Luego se ajustó el pH a 1 y se hizo una segunda extracción, esta vez con ditizona en cloroformo, para separar toda la plata. El extracto orgánico se aforó a un volumen conocido y se determinó espectrofotométricamente la concentración del ditizonato de plata y la ditizona en exceso.

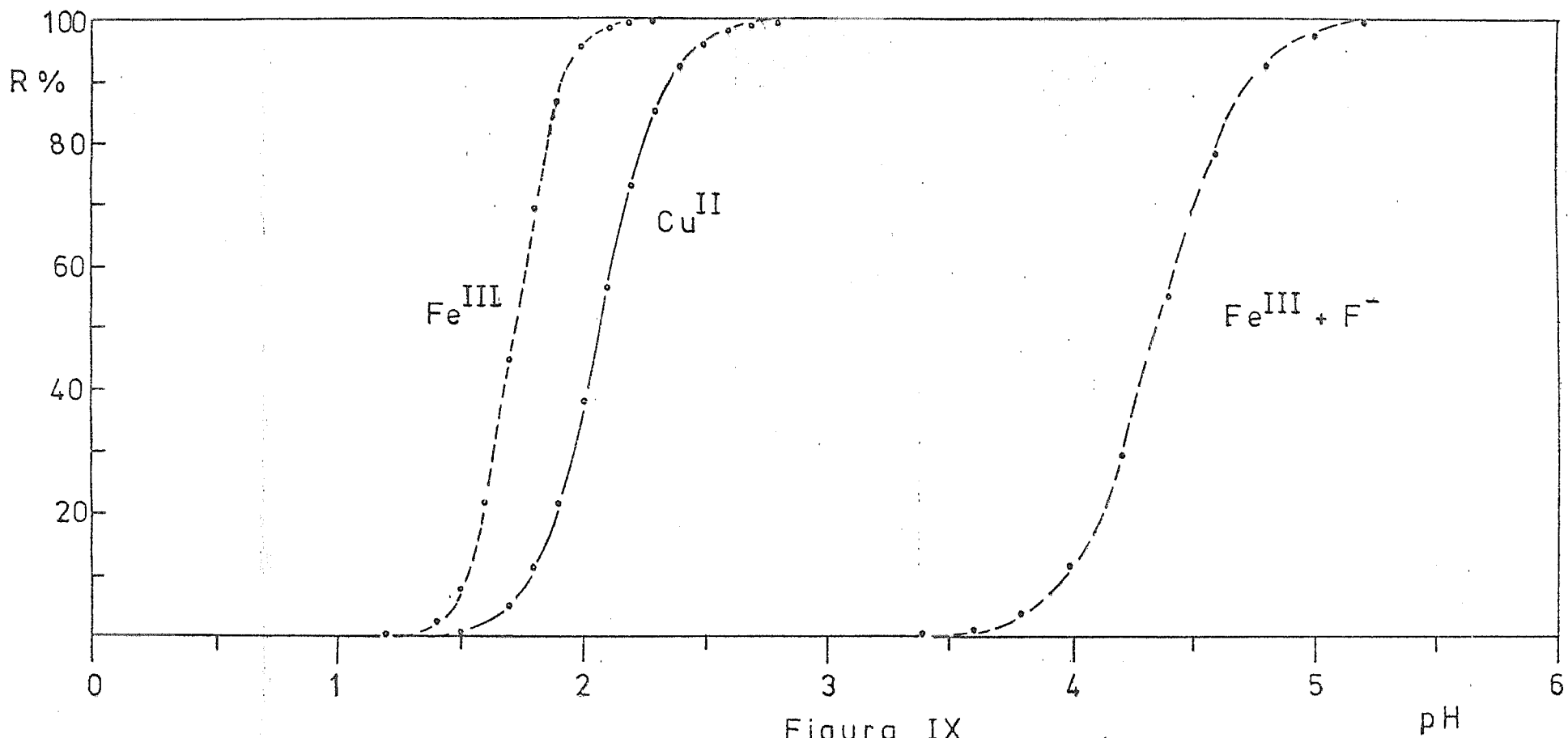


Figura IX

Curvas de rendimiento de extracción

[Valores teóricos]

El experimento se repitió varias veces y se encontró siempre una gran reproducibilidad y exactitud con el resultado es -
parado.

4.- Aplicación del método de separación por extracción de plata por ditizona en cloroformo y determinación es -
pectrofotométrica a minerales mexicanos.

El método de extracción de plata por ditizona en cloroformo se aplicó a tres muestras diferentes de minerales mexicanos. Un análisis elemental de las mismas reveló que contenían , principalmente, cobre (II), fierro (III), plomo (II) y sílica -
tos, además de plata.

Antes de aplicar el método de separación por extracción y -
determinación espectrofotométrica de plata fue necesario poner -
en solución las muestras. Para ello se ensayaron diferentes téc -
nicas de ataque.

Muestra I .- Se pesaron con precisión aproximadamente ---
200 mg de muestra y se colocaron en un vaso de precipitados. Se
añadieron 10 ml de HNO_3 concentrado y se calentó lentamente has -
ta que casi todo la muestra se disolvió. Luego se pasó la mues -
tra a un crisol de platino, lavando cuidadosamente el vaso de -
precipitados y juntando los lavados en el crisol. Se añadieron -
unos ml de HF al 40 % y se evaporó lentamente casi a sequedad.
Se añadieron 5 ml de HNO_3 concentrado y 1 ml de HF al 40 % , re -
pitiendo la operación anterior. El residuo se recogió con HNO_3
3.5 N (1/4) y se llevó a un vaso de precipitados. Como la solu -
ción era muy ácida fue necesario añadir unos ml de solución de
NaOH concentrada. Cuando se tuvo un pH aproximadamente de 3 , -
se añadió NaF hasta tener en solución una concentración de ---

0.1 M. Nuevamente se ajustó el pH a 3. La solución se llevó a un matraz aforado de 100 ml, lavando cuidadosamente el vaso de precipitados y juntando los lavados en el matraz aforado. De esta solución se tomó una alícuota de 10 ml y se introdujo en un embudo de separación junto con 1 ml de oxina 10^{-1} M y 9 ml de cloroformo. Se agitó 30 seg y se esperó la separación de fases. Debido a que el cloroformo es más denso que el agua, la fase inferior estaba constituida por el oxinato de cobre en cloroformo (solución de color amarillo). Por consiguiente, se separó y eliminó este extracto, y la operación de extracción se repitió hasta eliminar todo el cobre. Luego se ajustó el pH de la fase acuosa a 1 con unas gotas de HNO_3 concentrado, y se añadieron unos ml de ditizona en cloroformo (aproximadamente 10^{-4} M). Se agitó 30 seg y se esperó la separación de fases. La adición de ditizona se hizo hasta ver aparecer el color verde característico de la ditizona en exceso. Este extracto orgánico se recogió en un matraz aforado de 100 ml y se llevó a la marca con cloroformo. Se leyó la absorbancia a 470 y 600 nm y se determinó la concentración de la ditizona en exceso y del ditizonato de plata.

Muestra II.- En este caso se pesaron con precisión aproximadamente 500 mg. Se aplicó el mismo tipo de ataque que a la muestra anterior. Se ajustó el pH a 3 después de añadir NaF y se aforó a 50 ml con agua. De esta solución se tomó una alícuota de 10 ml, se extrajo con oxina, se eliminaron los extractos, se ajustó el pH de la solución acuosa a 1 y se extrajo con ditizona. El extracto orgánico se aforó a 10 ml con cloroformo y se leyó la absorbancia a 470 y 600 nm.

Muestra III.- El ataque ácido descrito para los minerales

anteriores no dio buenos resultados en este caso debido a que una gran parte de la muestra permaneció sin disolver. Por esta razón se ensayaron otros tipos de ataques: ataque alcalino con K_2CO_3 y Na_2CO_3 , ataque ácido con piroculfato y ataque con borax. A continuación se describe el ataque con borax ya que fue el que mejores resultados reportó:

Se pesa 1 g de muestra con precisión y se introduce junto con 12 g de borax anhidro en un crisol de platino. Se funde a $1000 - 1200^\circ C$ durante una hora. Se recoge con HNO_3 7N (1/2) calentando ligeramente y se filtra. A la solución de ataque se le añade HCl hasta una concentración 0.1 M y se ajusta el pH a 3. Se afora a 250 ml con agua. De esta solución se toma una alícuota de 25 ml y se lleva a un embudo de separación. Se procede a hacer las extracciones de cobre y plata igual que en los casos anteriores. El extracto orgánico, que contiene el ditizonato de plata y ditizona en exceso, se recoge en un matraz aforado de 10 ml y se lleva a la marca con cloroformo. Se lee la absorbancia a 470 y 600 m μ .

Con el fin de hacer un estudio estadístico de la dispersión de los resultados de análisis, se repitieron 10 veces los procedimientos completos descritos para las muestras I y II. Las determinaciones de plata en la muestra III se repitieron 4 veces.

Por otra parte, la concentración de plata en las soluciones de ataque se determinó también por absorción atómica, obteniéndose resultados casi idénticos a los encontrados por el método de extracción y determinación espectrofotométrica y a los reportados por copelación.

CAPITULO CUARTO

RESULTADOS Y DISCUSION

1.- Separación por extracción y determinación espectrofotométrica.

Una vez extraída la plata de las muestras, se determinó su concentración espectrofotométricamente por el método de las absorbancias a dos longitudes de onda. Por consiguiente, se leyó la absorbancia del extracto orgánico a 470 y 600 nm.

Debido a que el ditizonato de plata no absorbe a 600 nm, la absorbancia medida a esta longitud de onda corresponde a la ditizona en exceso. En la tabla III se dan los valores de absorbancia y concentración utilizados para trazar la curva de calibración de la ditizona a 600 nm.

TABLA III.- Valores obtenidos para la Curva Estándar de la Ditizona a 600 nm.

Absorbancia	Concentración (Molar) x 10 ⁵
0.18	0.496
0.36	0.99
0.56	1.49
0.71	1.98

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

$$c = - 6.175 \times 10^{-8} + 2.736 \times 10^{-5} A$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9996$

Conociendo el valor de la absorbancia a esta longitud de onda se puede estimar la concentración de la ditizona en la solución.

De los datos de la curva de calibración de la ditizona a -

470 nm (Tabla IV), se obtiene la ecuación de la recta de regresión ($A = f(c)$) :

$$A = - 5.609 \times 10^{-3} + 1.189 \times 10^4 c$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9993$

A partir de esta ecuación es posible estimar la absorbancia de la ditizona a 470 nm debido a que se conoce el valor estimado de su concentración. Como a esta longitud de onda absorben tanto el ditizonato de plata como la ditizona, restando este valor de absorbancia al valor obtenido para la mezcla a 470 nm, se puede conocer el valor correspondiente a la absorbancia del ditizonato de plata sólo.

TABLA IV. Valores obtenidos para la Curva Estándar de la Ditizona a 470 nm.

Absorbancia	Concentración (Molar) x 10^5
0.052	0.496
0.115	0.99
0.17	1.49
0.23	1.98

TABLA V. Valores obtenidos para la Curva Estándar del Ditizonato de Plata a 470 nm.

Absorbancia	Concentración (Molar) x 10^5
0.11	0.496
0.21	0.99
0.32	1.49
0.42	1.98

La ecuación de la recta de regresión, $c = f(A)$, de la curva de calibración (Tabla V) del ditizonato de plata a 470 nm :

$$c = - 2.242 \times 10^{-7} + 4.76 \times 10^{-5} A$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9996$

permite estimar la concentración del ditizonato de plata y , por tanto, de la plata en la muestra.

Conociendo el peso de muestra utilizado en cada determinación, la concentración se puede expresar en Kg/Ton. Los resultados obtenidos para las muestras I , II, y III se dan en las tablas VI, VII, VIII, IX y X.

El intervalo de confianza a un nivel de significación del 5 % para la concentración de plata en las muestras I, II y III, ⁽²⁵⁾ respectivamente, es :

Muestra I (ataque ácido)

$$10.374 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 10.532 \text{ Kg/ton}$$

Muestra II (ataque ácido)

$$0.272 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 0.276 \text{ Kg/ton}$$

Muestra III (ataque con borax)

$$0.374 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 0.381 \text{ Kg/ton}$$

Muestra III (ataque con piro-sulfato)

$$0.372 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 0.373 \text{ Kg/ton}$$

Muestra III (ataque ácido)

$$0.334 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 0.335 \text{ Kg/ton}$$

TABLA VI. Resultados obtenidos para la Muestra I (Ataque Acido).

Determinación.	A_{600}^{HDz}	$\hat{c}_{HDz} \times 10^6$ (Molar)	\hat{A}_{470}^{HDz}	A_{470}^{mezcla}	A_{470}^{AgDz}	$\hat{c}_{Ag} \times 10^5$ (Molar)	Peso muestra (mg)	c_{Ag} (Kg/ton)
1	0.25	6.7799	0.0750	0.48	0.405	1.905	200.3	10.262
2	0.25	6.7799	0.0750	0.47	0.395	1.858	200.4	10.004
3	0.25	6.7799	0.0750	0.49	0.415	1.953	200.5	10.510
4	0.24	6.5062	0.0718	0.47	0.398	1.872	200.4	10.079
5	0.25	6.7799	0.0750	0.50	0.425	2.001	200.0	10.795
6	0.25	6.7799	0.0750	0.48	0.405	1.905	200.9	10.231
7	0.27	7.3272	0.0815	0.48	0.399	1.877	200.1	10.121
8	0.25	6.7799	0.0750	0.47	0.395	1.858	200.9	9.979
9	0.23	6.2325	0.0685	0.50	0.432	2.034	200.5	10.946
10	0.24	6.5062	0.0718	0.47	0.398	1.872	200.0	10.099

TABLA VII. Resultados obtenidos para la Muestra II (Ataque Acido).

Determinación.	A_{600}^{HDz}	$\hat{c}_{HDz} \times 10^6$ (Molar)	\hat{A}_{470}^{HDz}	moeda 470	A_{470}^{AgDz}	$\hat{c}_{Ag} \times 10^5$ (Molar)	Peso muestra (mg)	c_{Ag} (Kg/ton)
1	0.36	9.7902	0.1108	0.64	0.529	2.496	500.0	0.269
2	0.37	10.064	0.1141	0.66	0.546	2.577	500.9	0.278
3	0.37	10.064	0.1141	0.65	0.536	2.529	500.1	0.273
4	0.36	9.7902	0.1108	0.65	0.539	2.543	500.9	0.274
5	0.35	9.5165	0.1076	0.65	0.542	2.558	500.4	0.276
6	0.37	10.064	0.1141	0.66	0.546	2.577	500.9	0.278
7	0.38	10.338	0.1173	0.66	0.543	2.562	500.2	0.276
8	0.36	9.7902	0.1108	0.64	0.529	2.496	500.1	0.269
9	0.36	9.7902	0.1108	0.64	0.529	2.496	500.0	0.269
10	0.37	10.064	0.1141	0.66	0.546	2.577	500.7	0.278

Tabla VIII. Resultados obtenidos para la Muestra III (Ataque con Borax).

Determinación.	Δ_{600}^{HDz}	$\Delta_{c}^{HDz} \times 10^6$ (Molar)	Δ_{470}^{HDz}	mezcla Δ_{470}	Δ_{470}^{AgDz}	$\Delta_{c}^{Ag} \times 10^6$ (Molar)	Peso muestra (g)	c_{Ag} (Pg/ton)
1	0.24	6.506	0.0718	0.23	0.158	7.297	1.0002	0.079
2	0.23	6.233	0.0685	0.23	0.161	7.439	1.0004	0.080
3	0.22	5.959	0.0653	0.22	0.155	7.154	1.0001	0.077
4	0.24	6.506	0.0718	0.22	0.148	6.821	1.0000	0.074

Tabla IX. Resultados obtenidos para la Muestra III (Ataque con piro-sulfato).

Determinación.	Δ_{600}^{HDz}	$\Delta_{c}^{HDz} \times 10^6$ (Molar)	Δ_{470}^{HDz}	mezcla Δ_{470}	Δ_{470}^{AgDz}	$\Delta_{c}^{Ag} \times 10^6$ (Molar)	Peso muestra (g)	c_{Ag} (Pg/ton)
1	0.22	5.959	0.0653	0.21	0.145	6.678	2.0004	0.072
2	0.24	6.506	0.0718	0.22	0.148	7.297	2.0010	0.074
3	0.21	5.685	0.0620	0.22	0.158	7.297	2.0001	0.078
4	0.20	5.412	0.0588	0.21	0.151	6.963	2.0003	0.075

TABLA X. Resultados obtenidos para la Muestra III. (Ataque Acido).

Determinación.	$\frac{HDz}{A_{600}}$	$\frac{^AHDz}{c} \times 10^5$ (Molar)	$\frac{^AHDz}{A_{470}}$	mezcla 470	$\frac{^AAgDz}{A_{470}}$	$\frac{^AAg}{c} \times 10^6$ (Molar)	Peso muestra (g)	c^{Ag} (Kg/ton)
1	0.44	1.198	0.1369	0.28	0.143	6.583	1.0015	0.0355
2	0.44	1.198	0.1369	0.28	0.143	6.583	1.0006	0.0355
3	0.44	1.198	0.1369	0.27	0.133	6.107	1.0003	0.033
4	0.44	1.198	0.1369	0.275	0.138	6.345	1.0010	0.034
5	0.43	1.171	0.1336	0.28	0.143	6.583	1.0002	0.0355
6	0.43	1.171	0.1336	0.27	0.136	6.249	1.0007	0.034
7	0.44	1.198	0.1369	0.28	0.143	6.583	1.0004	0.0355
8	0.45	1.225	0.1401	0.28	0.140	6.440	1.0005	0.035
9	0.44	1.198	0.1369	0.275	0.138	6.345	1.0001	0.034

Por otra parte, cuando se grafica absorbancia en función de concentración ($A = f(c)$), el valor de la pendiente de la recta es el coeficiente de absorptividad molar de la sustancia a la longitud de onda correspondiente. Las ecuaciones de las rectas de regresión lineal y los intervalos de confianza para las pendientes son :

a.- Para HDz a 470 nm :

$$A = - 5,609 \times 10^{-3} + 1.189 \times 10^4 c$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9996$

para un nivel de confianza del 5 % se tiene :

$$1.130 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \leq \text{pendiente} \leq 1.249 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{(} \epsilon_{470}^{\text{HDz}} \text{)}$$

b.- Para HDz a 600 nm :

$$A = 4.558 \times 10^{-3} + 3.835 \times 10^4 c$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9950$

para un nivel de confianza del 5 % se tiene :

$$3.165 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \leq \text{pendiente} \leq 4.10 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{(} \epsilon_{600}^{\text{HDz}} \text{)}$$

c.- Para LGDs a 470 nm :

$$A = 4.777 \times 10^{-3} + 2.103 \times 10^4 c$$

con el coeficiente de determinación $r^2 = 0.9937$

para un nivel de confianza del 5 % se tiene :

$$2.032 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \leq \text{pendiente} \leq 2.167 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{(} \epsilon_{470}^{\text{LGDs}} \text{)}$$

2.- Determinación por absorción atómica.

La concentración de plata en las muestras I, II y III, se determinó a partir de curvas estándares previamente obtenidas. De estos resultados se establecieron los siguientes intervalos de confianza para un nivel de significación del 5 %:

Muestra I (ataque ácido)

$$10.32 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 10.8 \text{ Kg/ton}$$

Muestra II (ataque ácido)

$$0.273 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 0.285 \text{ Kg/ton}$$

Muestra III (ataque con borax)

$$0.078 \text{ Kg/ton} \leq c_{\text{Ag}} \leq 0.081 \text{ Kg/ton}$$

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

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

Las pruebas no paramétricas para dos muestras independien -

tes examinan la probabilidad de que dos muestras procedan de la misma población. Debido a que se desea determinar si las muestras son de poblaciones que difieren en cualquier aspecto, es decir, en ubicación, dispersión, oblicuidad o curtosis, se escogió la prueba de Kolmogorov-Smirnov de dos colas. Esta prueba es la más poderosa de entre las pruebas sensibles a toda clase de diferencia. (26, 27)

Aplicando la prueba de Kolmogorov-Smirnov (28) a los resultados obtenidos para las muestras I, II y III, se concluye que en ningún caso se puede rechazar la hipótesis nula, H_0 , de que las muestras provienen de la misma población, para un nivel de significación del 5 %. Lo anterior permite afirmar que los resultados obtenidos por ambos métodos son comparables.

Resultados :

Muestra I.

Hipótesis nula $H_0 : P_1 = P_2$

donde P es la población

Hipótesis alternativa $H_1 : P_1 \neq P_2$

E.E. (Kg/ton)	A.A. (Kg/ton)	F_n	G_n	$ F_n - G_n $
9.93		0.1	0	0.1
10.00		0.2	0	0.2
10.03		0.3	0	0.3
10.10		0.4	0	0.4
10.12		0.5	0	0.5
10.23		0.6	0	0.6
10.26		0.7	0	0.7 <u>dif. max</u> = $\frac{D}{m \cdot c}$
	10.39	0.7	0.2	0.5
	10.50	0.7	0.4	0.3
10.51		0.8	0.4	0.4
	10.52	0.8	0.6	0.2
	10.65	0.8	0.8	0
10.80		0.9	0.8	0.1
	10.90	0.9	1.0	0.1
10.95		1.0	1.0	0

Donde las columnas representan :

E.E. valores de concentración de plata obtenidos por extracción y determinación espectrofotométrica.

A.A. valores de concentración de plata obtenidos por absorción atómica.

F_n Frecuencias acumuladas para los resultados obtenidos por extracción y determinación espectrofotométrica.

G_m Frecuencias acumuladas para los resultados obtenidos por absorción atómica.

$F_n - G_m$ Valor absoluto de la diferencia entre F_n y G_m .

D_{mn} Desviación máxima observada.

La tabla de distribuciones asintóticas de Kolmogorov - Smirnov (29), utilizada cuando $n_1 \neq n_2$ está referida a valores x donde:

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

En este caso :

$$x_{\text{observado}} = 1.28$$

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

$$\text{Probabilidad} = 0.075$$

Conclusión : No se puede rechazar H_0 para un nivel de significación de 0.05.

Muestra II.

Hipótesis nula H_0 : $F_1 = F_2$

Hipótesis alternativa H_1 : $F_1 \neq F_2$

E.E. (Kg/ton)	A.E. (Kg/ton)	P_n	$\frac{C}{n}$	$\left \frac{P_n - \frac{C}{n}}{n} \right $
0.269				
0.269				
0.269		0.3	0	0.3
0.273		0.4	0	0.4
0.274		0.5	0	0.5 ← D_{mn}
	0.275			
	0.275	0.5	0.4	0.1
0.276				
0.276		0.7	0.4	0.3
	0.277	0.7	0.6	0.1
0.278				
0.278				
0.278		1.0	0.6	0.4
	0.283	1.0	0.3	0.2
	0.287	1.0	1.0	0

En este caso:

$$x_{\text{observado}} = 0.91$$

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

$$\text{Probabilidad} = 0.379$$

Conclusión : No se puede rechazar H_0 para un nivel de significación de 0.05.

Muestra III.

Hipótesis nula $H_0 : F_1 = F_2$

Hipótesis alternativa : $H_1 : F_1 \neq F_2$

E.E. (Kg/ton)	A.A. (Kg/ton)	F_n	G_n	$ F_n - G_n $	
0.074		0.25	0	0.25	
0.077		0.50	0	0.50	} D_{mn}
	0.078	0.50	0.25	0.25	
0.079		0.75	0.25	0.50	
0.080	0.080				
	0.080				
	0.080	1.0	1.0	0	

En este caso :

Observado $F = 0.71$

El valor crítico de F obtenido de la tabla de distribución de Kolmogorov-Smirnov de una muestra es de :

Probabilidad = 0.24

Conclusión : No se puede rechazar H_0 para un nivel de significación de 0.05.

4.3.3. Concentración por copelación.

Los valores de concentración de plata obtenidos en las mediciones, obtenidos por copelación, se compararon con los obtenidos por los métodos de análisis de los elementos, y se en las siguientes:

Muestra I	:	10.0	Hg/ton
Muestra II	:	0.002	Hg/ton
Muestra III	:	0.001	Hg/ton

A continuación, en la tabla XI, se hace una comparación de los resultados reportados por los tres métodos.

Tabla XI. Valores de concentración de plata obtenidos por copelación y determinación espectrofotométrica, absorción atómica y copelación.

Muestra	Det. y Det. Copela. (Kg/ton) (\bar{x})	Absorción atómica (Kg/ton) (\bar{x})	Copelación (Hg/ton)
I (plata (libra))	10.00	10.00	10.0
II (plata (libra))	0.071	0.070	0.002
III (plata (libra))	0.077	0.080	0.001

CAPITULO QUINCO

INDICE GENERAL

La aplicación de pruebas estadísticas no paramétricas a los resultados obtenidos para las muestras, tanto por absorción atómica como por el método de extracción y determinación espectrofotométrica, permitió concluir que ambos métodos son comparables. Así mismo, estos resultados son muy aproximados a los reportados por copelación.

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

El método propuesto en este trabajo tiene la ventaja de que una vez preparados los reactivos y establecidas las curvas de calibración es bastante rápido. Además, es económico porque sólo requiere de un espectrocolorímetro. No obstante, tiene la desventaja de necesitar : (1) reactivos en grado muy puro, principalmente los disolventes y (2) un amplio dominio práctico de la técnica de extracción con objeto de obtener buenos resultados.

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

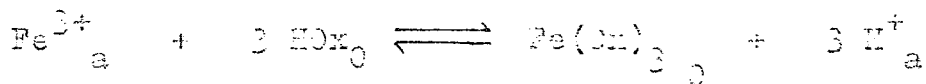
A N E X O

7. VALORES PARA EL BRAZO DE LAS CURVAS $R = f(\text{pH})$ PARA LA EXTRACCIÓN POR OXINA DE: Fe (III) SÓLO, Fe (II) SÓLO Y Fe (III) EN BALANZA DE 10^{-3} .

A.- Fe(III) sólo.

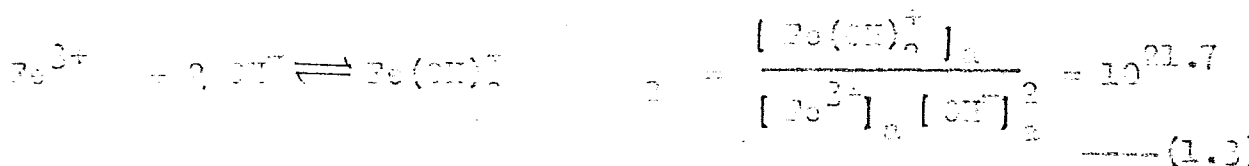
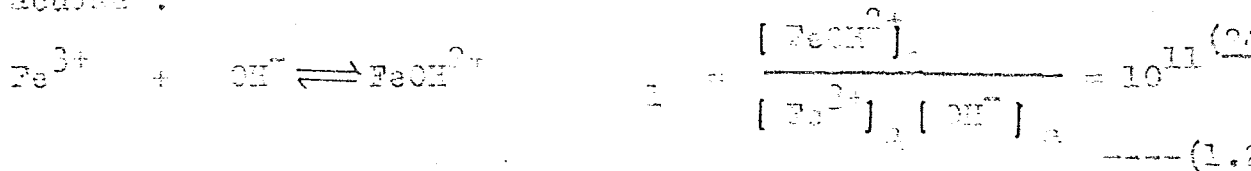
1. Se considera una solución que contiene hierro (III) 10^{-3} M. Se toman 10 ml de esta solución y se ponen en equilibrio con 10 ml de cloroformo con oxina (HOx) 10^{-2} M. Se desea graficar $R = \frac{[Fe]_a}{[Fe]_o} = f(\text{pH})$.

Se tiene el equilibrio de extracción:



$$\text{con } K = \frac{[Fe(Ox)_3]_o [H^+]_a^3}{[Fe^{3+}]_a [HOx]_o^3} = 10^{4.11} \quad (2.1)$$

El Fe^{3+} puede participar en equilibrios adicionales en la fase acuosa:



Si $V_o = V_a$, la expresión del rendimiento de la extracción

$$R = \frac{[Fe(Ox)_3]_o}{[Fe(Ox)_3]_o + \sum (Fe^{---})_a} \quad (2.4)$$

Entonces :

$$\sum [Fe^{III}]_a = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2] = 10^{-3}$$

o bien, introduciendo $[H^+]$:

$$\sum [Fe^{III}]_a = [Fe^{3+}] \left(1 + \frac{10^{-3}}{[H^+]} + \frac{10^{-6.3}}{[H^+]^2} \right)$$

siendo

$$1 + \frac{10^{-3}}{[H^+]} + \frac{10^{-6.3}}{[H^+]^2} = f(\text{pH})$$

Por tanto :

$$R = \frac{[Fe(Ox)_2]_o}{[Fe^{3+}]_a} = \frac{[Fe(Ox)_2]_o}{\frac{[Fe(Ox)_2]_o}{[Fe^{3+}]_a} + f(\text{pH})} \quad (1.5)$$

o

$$R = \frac{10^{4.12} \frac{[NOx]_o^3}{[H^+]_a^3}}{10^{4.1} \frac{[NOx]_o^2}{[H^+]_a^2} + f(\text{pH})} \quad (1.6)$$

Tomando en cuenta que $[Fe^{3+}]_a$ no es despreciable con respecto a $[NOx]_o$, resulta que $[NOx]_o$ es una función de R_{Fe} . Por tanto, es necesario resolver el problema por aproximaciones sucesivas. La expresión de R_{Fe} puede escribirse :

$$R = \frac{B(R)}{A(R) + f(\text{pH})} \quad (1.7)$$

donde

$$R = 10^{4.11} \frac{[\text{HOx}]_0^2}{[\text{H}^+]_a}$$

Para calcular R sabemos que si $V_0 = V_a$:

$$[\text{HOx}]_{\text{total}} = [\text{HOx}]_0 + 3[\text{Fe}(\text{Ox})_3]_a + [\text{HOx}]_a + [\text{H}_2\text{Ox}^+]_a + [\text{Ox}^-]_a = 10^{-2} \quad (1.8)$$

Sabiendo que :

$$\frac{[\text{HOx}]_0}{[\text{HOx}]_a} = 205 \quad (1.9)$$

e introduciendo las expresiones de las constantes de acides de la oxina se obtiene :

$$[\text{HOx}]_0 \left(1 + \frac{1}{205} \left(1 + 10^5 [\text{H}^+] - \frac{10^{-3.7}}{[\text{H}^+]} \right) \right) = 10^{-2} - 3[\text{Fe}(\text{Ox})_3]_0 \quad (1.10)$$

De la expresión (1.4) se tiene :

$$R = \frac{[\text{Fe}(\text{Ox})_3]_0}{[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{Total}}} = \frac{[\text{Fe}(\text{Ox})_3]_0}{10^{-3}}$$

$$\text{ya que } [\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{total}} = 10^{-3}$$

Por tanto :

$$[\text{Fe}(\text{Ox})_3]_0 = 10^{-3} R \quad (1.11)$$

Substituyendo la expresión (1.11) en (1.10) y despejando $[\text{HOx}]_0$, se obtiene :

$$[HOK]_0 = \frac{10^{-2} - 3 \times 10^{-3} R}{1 + \frac{1}{250} \left(1 + 10^5 [H^+] - \frac{10^{-9.7}}{[H^+]} \right)} \quad (1.12)$$

y finalmente :

$$z(R) = \frac{10^{4.11} \left[\frac{10^{-2} - 3 \times 10^{-3} R}{1 + \frac{1}{250} \left(1 + 10^5 [H^+] + \frac{10^{-9.7}}{[H^+]} \right)} \right]^3}{[H^+]^3} \quad (1.13)$$

La resolución de $R = \frac{z(R)}{z(R) + f(pH)}$ se hace por aproximaciones sucesivas de la manera siguiente : un primer valor de R_0 se calcula y sustituye en $z(R)$, lo que permite calcular un segundo valor R_1 que vuelve a sustituirse en $z(R)$, y así sucesivamente hasta que converja R en un valor constante. El cálculo se repite para cada valor de pH.

$$R(n) = \frac{z_{R(n-1)}}{z_{R(n-1)} + f(pH)}$$

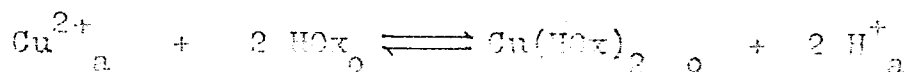
$R \beta$ es simplemente :

$$R \beta = \frac{z(R)}{z(R) + f(pH)} \times 100$$

B.- Cu(II) sólo.

Supongamos una disolución que contiene cobre (II) $10^{-3} M$. Se toman 10 ml de esta solución y se ponen en equilibrio con 10 ml de cloroformo con oxina $10^{-2} M$. Se desea graficar $R \beta_{Cu} = f(pH)$.

El equilibrio de extracción es :



con

$$K = \frac{[Cu(Ox)_2]_o [H^+]_a^2}{[Cu^{2+}]_a [HOx]_a^2} = 10^{1.4} \quad (22) \quad (1.15)$$

En el presente cálculo se desprecia la existencia de $Cu(OH)^+$ y de los complejos polinucleares $Cu_2(OH)_2^{2+}$.

Si $V_o = V_a$, el rendimiento de la extracción se expresa por:

$$R = \frac{|Cu(Ox)_2|_o}{|Cu(Ox)_2|_o + |Cu^{2+}|_a} = \frac{\frac{[Cu(Ox)_2]_o}{|Cu^{2+}|_a}}{\frac{|Cu(Ox)_2|_o}{|Cu^{2+}|_a} + 1}$$

o sea :

$$R = \frac{10^{1.4} \frac{[HOx]_o^2}{[H^+]_a^2}}{10^{1.4} \frac{[HOx]_o^2}{[H^+]_a^2} + 1} \quad (1.16)$$

o bien :

$$R = \frac{z(R)}{z(R) + 1}$$

Al igual que en el caso del fierro (III), debido a que Cu^{2+} no es despreciable respecto a $[HOx]_o$, $[HOx]_o$ es una función de R_{Cu} y el problema se resuelve por aproximaciones sucesivas.

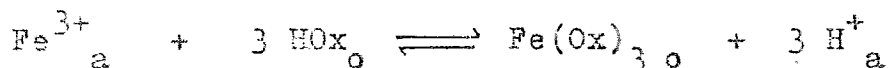
Para conocer $z(R)$ se sigue un procedimiento de cálculo análogo al desarrollado para Fe(III) y se llega a la expresión :

$$z(R) = \frac{10^{1.4} \left[\frac{10^{-2} - 2 \times 10^{-3} R}{1 + \frac{1}{250} (1 + 10^5 [H^+] + \frac{10^{-3.7}}{[H^+]})} \right]^2}{[H^+]^3} \quad (1.17)$$

C.- Fe(III) en presencia de iones F⁻.

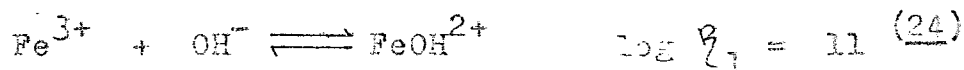
Se considera una solución que contiene fierro (III) 10⁻³M y F⁻ 0.5 M. Se toman 10 ml de esta solución y se ponen en equilibrio con 10 ml de cloroformo con oxina 10⁻² M. Se desea graficar R % = f(pH).

El equilibrio fundamental de extracción es :

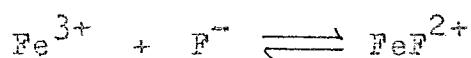


La constante de equilibrio se expresa por la relación (1.1).

El Fe³⁺ puede participar en otros equilibrios adicionales en la fase acuosa :



$$\log \beta_2 = 21.7$$



$$\log \beta_1 = 5.2 \quad (24) \quad \log \beta_3 = 11.2$$

$$\log \beta_2 = 9.2$$

El ión fluoruro puede participar también en un equilibrio ácido-base en agua :



El rendimiento de la extracción se expresa por la relación (1.4). Donde :

$$\Sigma [\text{Fe}^{\text{III}}]_a = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe(OH)}_2^+] + [\text{FeF}^+] + [\text{FeF}^{2+}] + [\text{FeF}_3]$$

o bien :

$$\Sigma [\text{Fe}^{\text{III}}]_a = [\text{Fe}^{3+}] (1 + 10^{11} [\text{OH}^-] + 10^{21.7} [\text{OH}^-]^2 + 10^{5.2} [\text{F}^-] + 10^{9.2} [\text{F}^-]^2 + 10^{11.9} [\text{F}^-]^3)$$

Para expresar la relación anterior en función de H^+ , sabemos que :

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} \quad , \quad [OH^-]^2 = \frac{10^{-28}}{[H^+]^2}$$

y

$$[F^-]_{Total} = [F^-] + [HF] = [F^-] (1 + 10^3[H^+]) = 10^{-0.3}$$

siendo $1 + 10^3[H^+] = \alpha_{F(H)}$

Por consiguiente :

$$\Sigma [Fe^{III}]_a = [Fe^{3+}] f' (pH)$$

donde :

$$f' (pH) = 1 + \frac{10^3}{[H^+]} + \frac{10^{-6.3}}{[H^+]^2} + \frac{10^{4.9}}{\alpha_{F(H)}} + \frac{10^{8.6}}{\alpha_{F(H)}^2} + \frac{10^{11}}{\alpha_{F(H)}^3}$$

Por tanto :

$$R = \frac{\frac{[Fe(Ox)_3]_o}{[Fe^{3+}]_a}}{\frac{[Fe(Ox)_3]_o}{[Fe^{3+}]_a} + f'(pH)} = \frac{10^{4.11} \frac{[HOx]_o^3}{[H^+]^3}}{10^{4.11} \frac{[HOx]_o^3}{[H^+]^3} + f'(pH)}$$

y finalmente :

$$R = \frac{z(R)}{z(R) + f'(pH)}$$

Al igual que en los casos anteriores, $[HOx]_o$ es una función de R_{Fe} y el problema se resuelve por aproximaciones sucesivas, repitiendo el cálculo para cada valor de pH.

22

Para calcular $z^{(2)}$, se hacen las mismas operaciones que cuando se tiene $Re(III)$ sólo A se reemplaza la expresión (1.13).

2.- CALCULOS ESTADISTICOS EFECTUADOS PARA LAS RECTAS :

$$A = f (c) \quad (2.1)$$

\bar{y} $c = f (A) \quad (2.2)$

donde c es la concentración de la sustancia absorbente
 A es la absorbancia

A.- Regresión Lineal.

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

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

donde :

a representa la pendiente de la recta de regresión

b representa la ordenada al origen

\bar{x} es la media de la concentración de la sustancia absorbente (2.1) ó de la absorbancia (2.2).

\overline{xy} es la media de los productos de concentración de la sustancia absorbente por la lectura de absorbancia correspondiente

\bar{y} es la media de las absorbancias (2.1) ó de las concentraciones (2.2)

$\overline{x^2}$ es la media de los cuadrados de las concentraciones (2.1) ó de las absorbancias (2.2).

B.- Coefficiente de Determinación r^2

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

El cálculo de este coeficiente se realizó mediante la fórmula :

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{c i} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

donde

$y_{c i}$ es el valor de absorbancia (2.1) ó concentración de la sustancia absorbente (2.2) que se obtiene mediante la ecuación de la recta de regresión para cada valor de c ó A , respectivamente.

y_i es la lectura de absorbancia (2.1) ó concentración (2.2) para cada punto experimental.

C.- Intervalo de Confianza sobre la Pendiente de la Recta de Regresión.

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

$$t = \frac{a - \lambda}{\sigma}$$

donde :

λ es el valor cierto de la pendiente de la recta

$$\lambda = f(x) \quad \text{Desconocido}$$

72

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

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

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

x_i es la concentración de la sustancia absorbente para cada punto experimental.

Llamando α al nivel de significación con el cual se desea determinar el intervalo para "A", se tendrá para una distribución t de dos colas :

$$\text{Prob} (a - t/2 \hat{\sigma}_a \leq A \leq a + t/2 \hat{\sigma}_a) = 1 - \alpha \quad \text{---(2.3)}$$

Mediante (2.3) se obtiene el intervalo de confianza para la pendiente de la recta de regresión $A = f(c)$ con el intervalo de significación .

b.- EQUIPO UTILIZADO PARA EL DESARROLLO DE LOS TRABAJOS EXPERIMENTALES.

a.- Potenciómetro Tacussel tipo 248N.

b.- Agitador magnético Tacussel tipo COMPACT.

c.- Espectrocolorímetro Metrohm Herisau tipo ELCOB.

d.- Aparato de Absorción Atómica Perkin Elmer modelo 303.

4.- LISTA DE REACTIVOS UTILIZADOS PARA EL PRUEBO EXPERIMENTAL.

Reactivo	Marca Fabricadora	Calidad
Ditizona ($C_{13}H_{12}N_4S$)	Merck	R.A.
$Pb(NO_3)_2$	Berchman	R.A.
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$	Merck	R.A.
Titriplex III		
($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2 H_2O$)	Merck	R.A.
1-10 fenantrolina		
($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)	Merck	R.A.
8- hidroxiquinoleína		
(C_9H_7NO)	Fluka A.G.	R.A.
HNO_3	Merck	al 65 %
HF	Merck	al 40 %
NaF	Merck	R.A.
Tetraborato de sodio		
($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$)	Merck	R.A.
H_2CO_3	Técnica Química	C.F.
Na_2CO_3	Merck	R.A.
$AgNO_3$	Merck	R.A.
NaOH		C.F.
Pirosulfato ($K_2S_2O_7$)		C.F.
HCl 0.1 N titrisol	Merck	
Cloroformo		C.F.

NOTA.- El cloroformo se destiló en una columna de fraccionamiento.

R E F E R E N C E S

B I B L I O G R A P H I C S

- (1) Feligi, F. D. Anal. Chem. 11 , 300 (1938).
- (2) Anal. Chem. 24 , 1502 (1952) ; 27 , 205 (1955).
- (3) C. Anal. Chem. 101 , 11 (1925).
- (4) Dagnall, R.M. West, T.S. Talanta 11 , 1627 (1964).
- (5) Beleva, S. Dancheva, R. Khim. Ind. 36 , 64 (1964).
- (6) Patrowsky, V. Rudy 12 , 207 (1964).
- (7) Dagnall, R.M. West, T.S. 11 , 1525 (1964).
- (8) ibid. ref (4).
- (9) Bloom, H. Econ. Geol. 61 , 123 (1966).
- (10) Nakagawa, G. Lakin, H.W. U.S. Geol. Surv. Profess. Papers 525-J, 172 (1965).
- (11) Chivrin, G.N. et al. Svet. Metal. 22 , 15 (1967).
- (12) Markhom, J.E. Anal. Chem. 22 , 241 (1967).
- (13) Spoklowski, R. Rev. Chim. 12 , 710 (1959).
- (14) Tiptsova, V.F. et al. Zh. Vychit. Khim. 21 , 1179 (1956).
- (15) Jones, F.D. Newman, E.J. Analyst 27 , 66 (1902).
- (16) Bekkeridge, D. West, T.S. Anal. Chim. Acta 25 , 101 (1962).
- (17) Dagnall, R.M. West, T.S. Talanta 2 , 325 (1952).
- (18) Analytical Methods of Atomic Absorption Spectrophotometry.
Terkin Elzer.

- (19) Irving, H. Bell, G.F. J. Chem. Soc. 1942, 1943.
- (20) Irving, H. Williams, R.J.F. J. Chem. Soc. 1942, 1941.
- (21) Charlot, G. Dosages Colorimétriques des Élémentes Minéraux. Principes et Méthodes. 2^e me ed. Masson. Paris (1961).
- (22) Sandell, E.B. Colorimetric Determination of Traces of Elements. 3rd. ed. Interscience Publishers, Inc. N.Y. (1959).
- (23) Dilts, R.V. Analytical Chemistry. D. Van Nostrand. N.Y. (1974).
- (24) Ringbom, A. Complexation in Analytical Chemistry. Interscience Pub. N.Y. (1963).
- (25) Bartolucci, S. Cuaderno de Trabajo : Estadísticas Aplicadas a la Química Analítica. Fac. Quim. D.E.S. UNAM. México.
- (26) Siegel, S. Estadística no paramétrica. Editorial Trillas. México (1972).
- (27) Miller, I. Freund, J.E. Probability and Statistics for Engineers. Prentice Hall, Inc. N.J. (1965).
- (28) Kraft, C.H. Van Eeden, S. A Non Parametric Introduction to Statistics. Macmillan Co. pag. 167-173. N.Y. (1968).
- (29) *ibid.* pag. 311-322.
- (30) Charlot, G. Analyse Quantitative Minérale. 3^e me ed. Masson. Paris (1955).
- (31) De, A.K. Khopkar, S.M. Solvent Extraction of Metals. Van Nostrand Reinhold. London (1970).
- (32) Burger, K. Organic Reagents in Metal Analysis. Pergamon - Press. Budapest (1972).