



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## QUIMICA ANALITICA DEL ARSENICO

452

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C O  
P R E S E N T A  
**Aurora del Valle Yarza**  
MEXICO, 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.

426

~~CLAS~~ Tesis  
~~1916~~ 1916

425



QUIMICA

422

CON AGRADECIMIENTO A MIS PADRES

Jurado asignado originalmente  
según el tema.

PRESIDENTE Prof.: MANUEL BUENOSTRO GARCIA  
V O C A L " : ALBERTO OBREGON PEREZ  
SECRETARIO " : ALICIA BENITEZ DE A.  
1er SUPLENTE " : MARTHA RODRIGUEZ PEREZ  
2o SUPLENTE " : MAURO CRUZ MORALES.

Sitio donde se desarrolló el tema : Instituto de Química

Nombre completo y firma del sustentante : Aurora del Valle Yarza

*Aurora del Valle Y.*

Nombre completo y firma del asesor del tema : Ing. Alberto Obregón

Pérez

*Alberto Obregón*

A LA UNIVERSIDAD

INDICE

1.-INTRODUCCION

2.-GENERALIDADES

3.-LISTA DE METODOS ANALITICOS EMPLEADOS

4.-INDICES CRUZADOS

5.-EXTRACTOS SELECCIONADOS

6.-BIBLIOGRAFIA

## INTRODUCCION

La tesis que se presenta se propone reunir y ordenar documentación relativa al elemento llamado "arsénico". Dicha información está dispersa y desordenada en la bibliografía encontrada en la Universidad, lo que dificulta su uso de manera rápida y efectiva.

Así pues, se reúne la mayoría de las técnicas analíticas publicadas durante los últimos diez años en el Analytical Abstracts. El análisis cubre muestras presentes tanto en la naturaleza como en el laboratorio.

En este trabajo se usan los índices cruzados que relacionan técnicas analíticas con material examinado o analizado. También se usan los números de extractos, que corresponden a los de la publicación antes citada.

El arsénico es un elemento importante debido a la gran toxicidad de sus compuestos y a la variedad de usos que se les han dado a los mismos.

Cabe mencionar algunos casos de envenenamiento por mal uso de compuestos arsenicales: En México se presentó el caso de envenenamiento de veinte mil reses <sup>?</sup> debido a que el alimento fue contaminado con fosforita que contenía arsénico; en Inglaterra se produjo hace algunos años cerveza con adición de glucosa fabricada con ácido sulfúrico que contenía indicios de arsénico. Probablemente el riesgo más grande se debe al uso tan generalizado de insecticidas arsenicales.

En todo caso, el arsénico es un elemento que, aunque peligroso, puede ser de gran ayuda para el hombre.



## ARSENICO

Pertenece a la quinta familia de la Tabla Periódica	
Símbolo	As
Molécula	As <sub>4</sub>
Fórmula	As <sub>4</sub> vapor    2As <sub>2</sub>
No.atómico	33
Configuración electrónica	4s <sup>2</sup> , 4p <sup>3</sup> (2.8,18.5)
Edo.fis. y color	Sol.gris,negro,amarillo
Peso atómico	74.91
Peso Esp.	5.7 (met)
	3.9 (am)
	1.97 (negro)
Densidad del sol.	5.73
Volúmen atómico (cm <sup>3</sup> at.g)	13.13 (met)
Dureza (Mohs)	3.5 (met)
p.f.	814.15 <sup>o</sup>
p.eb.	610 <sup>o</sup> (subl)
Calor específico(calg)	0.082 (met)
Calor de fusión (calg)	88.4
Electronegatividad (Pauling)	2.0
Potencial de 1 <sup>a</sup> y 3 <sup>a</sup>	10eV    28eV
Ionización 4 <sup>a</sup> y 5 <sup>a</sup> (en eV)	49.9    62.5
Potencial de electrodo (en v)	+0.25 (HAsO <sub>2</sub> )
Radio covalente (A)	1.21
Radio iónico (A)	0.69 (3+)
Calor de atomización (Kcal at g)	60.64
Edos. de oxidación	-3,+3,+5

Está colocado en el grupo V de la Tabla Periódica, en el subgrupo que contiene N, P, Sb y el Bi. A pesar del peso atómico fraccionario asignado al As, solo se conoce una forma isotópica estable. Con 5 electrones en la capa exterior del átomo. Aunque suele clasificarse como elemento no metálico, o metaloide, tiene carácter anfótero y algunos químicos lo consideran como metal. El As forma normalmente cristales metálicos de color gris acero y se llama As metálico. El arsénico está abajo del hidrógeno en la serie Electroquímica. El trióxido,  $As_4O_6$  ó  $As_2O_3$ ; se designa comercialmente con el nombre de arsénico blanco, o simplemente, arsénico.

El arsénico presenta varias formas alotrópicas, además de la forma normal, Mellor menciona otras tres: una forma cristalina amarilla (cúbica) de densidad 2.06; una forma amorfa de color rojo o pardo oscuro, d. 3.67-4.13, una forma criptocristalina de color gris a negro, d. 4.64. Ninguna de éstas conduce la electricidad, pero la forma normal es conductora. (Mellor, 1929, Vol. IX, pág. 19).

El elemento As en sí mismo no es venenoso; pero los compuestos de arsénico son notables por su actividad como venenos, y muchos de sus usos comerciales se basan en esta actividad. El arsénico metálico se usa en aleaciones.

#### HISTORIA

El mineral rojo rejalgár,  $As_4S_2$ , ó  $As_2S_2$  y el oropimente,  $As_2S_3$  eran conocidos antes de la era Cristiana. En el siglo I Plinio mencionaba la sandáraca (rejalgár) de las minas de oro y plata. El color del sulfuro amarillo hizo que se le diera el nombre de auripigmentum. Algunos escritores de la antigüedad describen las propieda-

des medicinales del arsénico, pero no mencionan su carácter venenoso, que al parecer, no se reconoció hasta después. En el Siglo V describe Olimpiodoro la preparación del óxido arsenioso (arsénico blanco) y se ha encontrado una referencia fragmentada del arsénico metálico que data del siglo IV. Sin embargo, hasta el período comprendido entre los Siglos XIII y XVII no se establecieron las verdaderas relaciones entre las formas entonces conocidas del arsénico. Se cree que el elemento fue obtenido por Alberto Magno en 1250, y en 1649 describió Schoeder dos métodos de preparación. Brandt demostró en 1733 que el arsénico blanco era el óxido del metal. Según noticias históricas, los compuestos de arsénico fueron muy empleados durante la Edad Media por los envenenadores profesionales. El As era muy usado para blanquear el cobre.

#### PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS

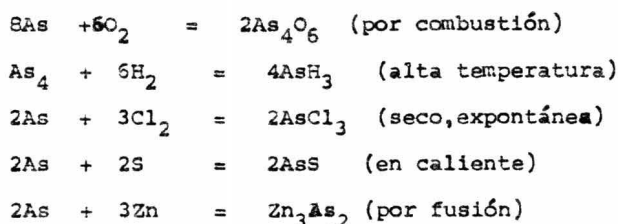
CONSTANTES : El As solo puede fundirse bajo presión. A la presión normal el metal se sublima sin fundirse. El calor latente de sublimación es de 60 cal/g. La forma normal de los cristales de As es de tipo romboédrico del sistema hexagonal, con dos átomos en una célula unitaria. Clasificado por el sistema Schönflies, el grupo espacial es  $D_{3d}^5$ , con una constante de red de 4.151 y un ángulo axial de  $53^{\circ}49'$ ; una forma romboédrica de caras centradas y 8 átomos en la célula unitaria tiene una constante de red de 5.599 y un ángulo axial de  $84^{\circ}18'$ .

CONDUCTA QUIMICA : El As tiene mediana actividad química. No se altera en el aire seco, pero se oxida lentamente en el aire húmedo. Cuando se calienta arde con llama azulada blanca, despidiendo humos densos de trióxido de As que tienen olor característico a ajos. El ácido nítrico oxida el As transformándolo primero en trióxido y des -

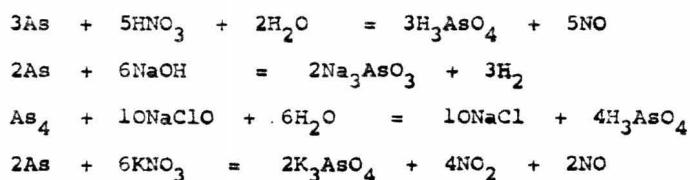
pués en pentóxido  $\text{As}_4\text{O}_{10}$ . El metal es insoluble en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dil., pero se disuelve en el ácido concentrado y caliente. El  $\text{HCl}$  ataca debilmente al  $\text{As}$ , el  $\text{Cl}_2$  se combina directamente con él en caliente y forma tricloruro. Calentado con  $\text{S}$  forma varios sulfuros, según las proporciones empleadas. El  $\text{As}$  tiene muchas de las propiedades metálicas y de metaloide. Es fuertemente anfótero y forma arsenitos, arseniatos y otros derivados ácidos mas complejos.

El  $\text{As}$  en los diversos alótropos, es estable en el aire.

El  $\text{As}$  ordinario es aleado con algunos metales. Actúa como reductor; igualmente en solución en  $\text{CS}_2$ . En caliente lo atacan las soluciones concentradas de hidróxidos alcalinos con formación de arsenitos.



Con algunos compuestos:



El  $\text{As}$  se caracteriza en el método usual de análisis cualitativo por precipitación con los metales del grupo II, en forma de sulfuro amarillo,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , en solución ácida. La valoración del  $\text{As}$  suele hacerse por oxidación iodométrica del estado trivalente al pentavalente. El  $\text{As}$  puede separarse del  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$  y otros metales pesados por la volatilidad del tricloruro de arsénico a temperaturas no superiores a  $120^\circ \text{C}$  en corriente de cloruro de hidrógeno. Pueden descu-

brirse cantidades muy pequeñas de arsénico de 0.001 a 0.5 mg por medio de las pruebas de MARSH o de GUTZEIT , que se basan en la producción de arsenamina por reducción con zinc en solución ácida o alcalina. En la prueba de Marsh, el gas formado, después de eliminar el ácido sulfhídrico , que pasa a través de un frasco de desecación a un tubo de vidrio fuertemente calentado que tiene un estrechamiento , el cual descompone a la arsenamina y forma un "espejo" negro de arsénico soluble en hipoclorito de sodio. En la prueba de Gutzeit se hace pasar el gas sobre papel impregnado de cloruro mercúrico , en el que la arsenamina produce una mancha parda. Las operaciones deben de realizarse en ~~condi~~ condiciones minuciosamente reguladas.

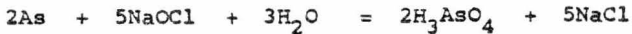
PRUEBA MARSH - BERZELIUS.-La formación de arseina gaseosa por la acción de hidrógeno nascente en un compuesto de arsénico, y la descomposición rápida de arsina por el calor, son aplicados en la prueba muy sensitiva de Marsh -Berzelius.

Marsh, en 1836 usaba la deposición de arsénico en una superficie fría sujeta en la flama del hidrógeno quemándose, conteniendo arsina; Berzelius en 1837 pasado el gas a través de un tubo calentado a un lugar y obteniendo un espejo de arsénico.

El hidrógeno generado de zinc puro y ácido sulfúrico diluido y puro es liberado de tragas de HS por un rollo de papel de acetato de plomo seco en la primera parte del tubo secador, la segunda mitad del cual está empaquetado con cloruro de calcio puro granular, separado del papel por un tapón de algodón-lana. El gas seco pasa a través de un tubo de vidrio duro calentado al rojo vivo. Si los materiales están libres de arsénico, no se produce mancha. Si una solución de óxido arsenioso diluida, o cualquier material que se quiera probar para el arsénico es añadida al matrás, la arsina es formada, la que se descompone en el tubo caliente y un espejo café o negro es depositado al lado de la porción calentada. Después de un tiempo suficiente, todo el arsénico es liberado, y por comparación del espejo con tubos tipo preparados con cantidades conocidas de óxido arsenioso (0.001 - 0.01 mg) puede ser hecha una estimación cuantitativa. Una combinación de las pruebas de Marsh y Bettendorff - detectan  $10^{-8}$  g. Algunas variedades de zinc no reducen facilmente compuestos de arsénico, pero pueden ser activados por tratamiento con solución de sulfato de cadmio al 2 %.

Si el tubo no es calentado, pero el gas se prende en el mechero, la flama se teñirá lila y depositará manchas negras de As en la superficie exterior de un plato de porcelana vidriada lleno de agua :  $2AsH_3 = 2As + 3H_2$ . Este se disuelve rapidamente en una solución de hipoclorito de sodio o polvo blanqueador formando ácido

sénico o arseniatos :



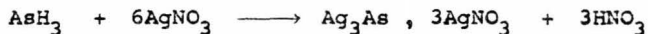
pero son insolubles en ácido tartárico. Si un punto se moja con sulfuro de amonio amarillo, y se evapora con leve calentamiento, se deja una mancha amarillo brillante de  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

La prueba electrolítica de Marsh (primero usada por Bloxam en 1861) es ahora muy usual. El cátodo de Hg, en el que los arseniatos (no reducidos en un cátodo de platino), también forman arsina, es contenido en un punto poroso encerado excepto en la parte central y ajustado con un parador de hule, teniendo un embudo para introducir el líquido por separado y un tubo de salida conectado a un tubo de cloruro de calcio, y el tubo de vidrio duro de descomposición, calentado electricamente. El ánodo es un rollo de platino doblado hacia afuera de la celda porosa en un recipiente de vidrio. El recipiente exterior y la celda porosa contienen ácido sulfúrico diluido. La solución a ser probada es añadida a través del embudo de adición.

PRUEBA DE GUTZEIT.- La arsina pasada a una solución de nitrato de plata diluida da un precipitado negro de plata y el filtrado contiene ácido arsenioso:



Con más solución concentrada de nitrato de plata ningún precipitado se forma, pero sí una solución amarilla de un compuesto de arsenuro de plata y nitrato:



y diluida con agua, un precipitado negro de plata se deposita:



La arsina con el cloruro mercurico da una coloración amari-

lla, debida a la formación de  $AsH(HgCl)_2$ , la que, con un tratamiento posterior da café  $As(HgCl)_3$  y finalmente, negro  $As_2Hg_3$ . Esta es la base de la sensitiva prueba de Gutzeit (1879).



## EXISTENCIA

Se encuentra arsénico nativo en muchos sitios, existe en el Harz en Japón, en México es nativo en Tlanaya, Edo. de México y minerales (arsenopirita)  $\text{FeAsS}$ , en otros lugares, las aguas del lago de Texcoco contienen cantidades muy pequeñas de  $\text{AsH}_3$ . Libre en pequeñas cantidades, de ordinario asociado a minerales de Ag, Pb, Co, Ni y Sb. De los numerosos minerales de As el más abundante es la arsenopirita (nispíquel)  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$  o como se escribe a veces,  $\text{FeAsS}$ . Se presenta en forma de cristales romboidales. Densidad 5.89 a 6.20; dureza 5.5 a 6.0 Mohs. Sin embargo, la mayor parte del As comercialmente es un subproducto del tratamiento de otros minerales, en especial de Au, Ag, Pb, Cu, Co y Ni, en los que está en cantidades relativamente pequeñas. Entre los más importantes de los minerales comprendidos en esta categoría figura la arsenita (arsenolita,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), la cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), enargita ( $3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{As}_2\text{S}_5$ ), eritrita ( $(\text{CO}_3\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), lolingita o leucopirita ( $\text{FeAs}_2$ ), rejalgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), oropimente ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), proustita ( $3\text{Ag}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$ ) y esmaltita ( $(\text{CO}, \text{Ni})\text{As}_2$ ). El As está tan difundido en la naturaleza que pueden descubrirse indicios de él casi en todas partes; el contenido calculado en la corteza terrestre está al par con el del Mo o el del Sn, pero nunca su porcentaje es tan pequeño para tener importancia industrial ( $5 \times 10^{-4}\%$ ). El humo de carbón, especialmente en brumas amarillas puede contener óxido de arsénico de piritas en el carbón. Existen trazas de As en algunas aguas minerales, en el suelo (1-60 ppm), en el cuerpo humano adulto (0.1 mg por Kg), etc. El tabaco americano (6-30 ppm) y las partes frescas de pescados comestibles o en conchas (7-90 ppm) contienen grandes cantidades de As generalmente.

Existe también en materiales carbonizados (cobaltita), en vapores de tratamiento metalúrgico de óxido de arsénico, que pueden ser desprendidos y condensados en conductos como un polvo.



El arsénico, como el fósforo, existe en diferentes formas alotrópicas (las designaciones y son a veces intercambiadas). El As en los diversos alótropos, es estable en el aire. El más inestable y reactivo (As am.) se oxida con luminiscencia, a  $200^\circ$ , y arde a  $400^\circ$  con llama azulada; brillante en el oxígeno. Los diversos alótropos del As, a temperaturas elevadas se combinan con los metales.

1) Arsénico alfa ó arsénico amarillo; cúbico, densidad 2.026 a  $-18^\circ\text{C}$ , soluble en  $\text{CS}_2$  y corresponde al fósforo blanco, es muy inestable y rápidamente pasa a As

2) Arsénico ó arsénico negro; amorfo, densidad 4.71, insoluble en  $\text{CS}_2$ , corresponde al fósforo amorfo, menos estable que el arsénico.

3) Arsénico ó arsénico gris (arsénico metálico), romboédrico, densidad 5.73, insoluble en  $\text{CS}_2$ . Corresponde al fósforo metálico. Es la forma estable y más común del arsénico.

Quizás exista un cuarto alótropo o As pardo (de p. esp. 3.7 a 4.1) obtenido reduciendo con cloruro de estaño (II) al trióxido  $\text{As}_2\text{O}_3$  - en HCl, también se cita a un arsénico ortorrómbico y se asignan varias formas ( ) al amorfo.

#### ARSENICO AMARILLO O ARSENICO ALFA .

Propiedades : Es un polvo amarillo, se convierte en gris en menos de un minuto cuando se expone a la luz solar. Soluble en disulfuro de carbono. Cristales cúbicos.  $d$  ( $20^{\circ}\text{C}$ ) 1.97.

Encontrado por Bettendorff en 1867, se obtiene (similarmen- te al P blanco) por enfriamiento rápido de vapor de arsénico. El arsénico se destila en una corriente de  $\text{CO}_2$  y el gas se pasa por un tubo en U, donde éste se encuentra una corriente de  $\text{CO}_2$  enfriado, y entonces es pasado en corriente de disulfuro de carbono frío, que disuelve el arsénico amarillo. La solución en evaporación en la obscuridad deposita cristales regulares debilmente amarillos, que rapidamente se oxidan en el aire a temperatura ambiente con débil luminescencia y olor a ajos. Este pasa rapidamente a arsénico gamma cuando se expone a la luz, aún a  $-180^{\circ}$ . El arsénico amarillo se forma cuantitativamente volatilizando arsénico gamma al vacío y enfriando el vapor con aire líquido. Su peso molecular es en solución de disulfuro de carbono igual al del  $\text{As}_4$ .

Cuando se calienta cloruro estannoso con una solución de óxido arsenioso en  $\text{HCl}$ , da un precipitado café de arsénico (prueba de Bettendorff), parte del cual es arsénico alfa. El producto se incrementa si la mezcla se agita con disulfuro de carbono durante la reducción, puesto que la solución de arsénico alfa es mas estable que el sólido.

#### ARSENICO NEGRO O ARSENICO BETA.

Se forma cuando el arsénico gris se calienta rapidamente en un tubo de vidrio con una corriente de  $\text{H}_2$ , cuando éste se deposita en la parte mas fría ( $200-220^{\circ}$ ) del tubo como un espejo brillante, algo de arsénico gris es depositado cerca de la parte calentada (Berzelius, 1844). El arsénico negro no es oxidado apreciablemente por el aire aún a  $80$  grados, pero a  $360$  éste pasa a arsénico gamma con gran desprendimiento de calor.

#### ARSENICO GRIS O ARSENICO GAMMA.

La variedad común, forma cristales romboédricos brillantes blancos (Sn) con lustre metálico y es bastante buen conductor de la electricidad y el calor, es isomorfo con fósforo metálico, telurio, antimonio y bismuto. No forma amalgama, se volatiliza suavemente a  $100^{\circ}$  y a  $-450^{\circ}$ , sublima rápidamente sin previa fusión formando un vapor incolore, cuya densidad muestra que contiene moléculas de  $As_4$ . A temperaturas mayores ocurre la disociación:  $As_4 \longrightarrow 2As_2$ .

Cuando se calienta a presión en un tubo sellado, el arsénico gris funde a  $814^{\circ}$ .

El arsénico gris no se oxida en el aire seco a temperatura ambiente, pero en aire húmedo, rápidamente se cubre con una película gris-negra de trióxido de arsénico, que puede ser quitado calentándolo solo con un poco de yodo. Se empieza a oxidar en el aire cerca de los  $200^{\circ}$ , y a los  $250^{\circ} - 300^{\circ}$  muestra fosforescencia, la temperatura a la cual ésta aparece en oxígeno depende de la presión, como en el caso de fósforo blanco. A  $400^{\circ}$  éste se quema en aire con flama blanca, la que es brillante en oxígeno:  $As_4 + 3O_2 = 2As_2O_3$ .

El arsénico pulverizado se enciende en cloro formando  $AsCl_3$ , y se inflama en contacto con el bromo formando  $AsBr_3$ . Este se combina directamente con azufre y fósforo con el calor, pero no con nitrógeno o carbón. El arsénico forma arsenidos fusibles con la mayoría de los metales, 0.3 - 1% aleado con plomo hace al metal mas duro y mas fusible, y si esta aleación fundida se purifica por un tamiz, las gotas que caen de una torre dentro del agua forman una munición.

El HCl disuelve al As en presencia de aire. El ácido nítrico diluido tiene un poco de acción en frío, pero suavemente oxida el arsénico a óxido arsenioso cuando se calienta; el ácido nítrico concentrado rápidamente oxida el arsénico a ácido arsenio ---

co  $H_3AsO_4$ , que se forma rápidamente, con un poco de  $AsCl_3$ , con agua regia. El ácido sulfúrico concentrado y caliente es reducido a dióxido de azufre, el sulfato arsenioso  $As_2(SO_4)_3$  inestable parece ser formado, pero se descompone en el trióxido. El arsénico es insoluble en solución alcalina, pero es atacado por el hidróxido alcalino fundido, formando arsenito e hidrógeno:  $2As + 6NaOH = 2Na_3AsO_3 + 3H_2$ ; a altas temperaturas algo de arseniato es formado:  $4Na_3AsO_3 = 3Na_3AsO_4 + Na_3As$ .

#### PELIGROS PARA LA SALUD

El carácter altamente tóxico de los compuestos arsenicales exige precauciones especiales para preservar la salud de las personas que trabajan en las fábricas que producen o tratan tales compuestos. Además, el peligro de envenenamiento arsenical no se limita a las personas que están en contacto diario con él durante su trabajo, sino que se extiende en mayor o menor grado al público en general. La extremada dispersión de indicios de arsénico en tantos materiales de uso común exige precauciones especiales, a veces en direcciones inesperadas; como en Inglaterra, hace algunos años se produjo una epidemia de envenenamientos con arsénico por la cerveza fabricada con la adición de glucosa, azúcar que se había fabricado empleando -

ácido sulfúrico que tenía indicios de arsénico. Probablemente el riesgo mas grande se debe al uso muy grande de insecticidas arseniacales con el peligro subsiguiente al comer frutas que no han sido lavadas; incluso, después de lavadas, pueden contener suficiente arsénico para ser peligrosas si se comen sin pelar. Los límites de tolerancia fijados para manzanas y peras fueron elevados hasta 0.025 granos de arsénico y 0.05 granos de plomo por libra de frutas (3.56 mg y 7.14 mg por kilogramo respectivamente), que es el doble de la tolerancia anterior, cifras que algunos consideran demasiado elevadas. Se ha observado el envenenamiento de abejas por las flores rociadas con compuestos arseniacales, y ha habido muchas quejas por envenenamiento de animales domésticos por comer hortalizas contaminadas por el polvo de chimeneas de las fábricas vecinas que trataban minerales conteniendo arsénico. 5 centigramos de As combinado bastan para dosis mortal.

#### USOS

El arsénico y sus compuestos tienen unos usos basados en sus propiedades físicas y químicas, pero el 80 por ciento del consumo en los últimos años consiste en aplicaciones de su toxicidad. De la importante porción de arsénico blanco empleado en la fabricación de insecticidas, la mayor parte se convierte en arseniato de calcio y arseniato de plomo. El verde de París se usa en grado mas limitado. El uso mas importante del arsénico blanco en la industria es en la fabricación de vidrio, que durante 1941-1944 usó el 5 por ciento del arsénico vendido, y si no hubiera sido por las restricciones, es probable que hubiera doblado esa cifra. Los preparados farmacéuticos constituyen una partida importante desde el punto de vista sanitario, pero solo exige una fracción del 1 por ciento del arsénico del comercio.

La mayoría del arsénico se usa en aleaciones con Pb y Cu para la fabricación de perdigones: 0.5 % de As en el Pb aumenta la tensión

superficial, con lo cual salen mas redondos los perdigones y como reduce el punto de fusión bastante, el metal líquido tiene mas tiempo para que la tensión superficial actúe antes de la solidificación. Al cobre, al latón y a los metales para cojinetes se les añaden a menudo pequeños porcentajes de arsénico. Los virotillos de las locomotoras, los tubos de cobre sin soldadura para calderas, condensadores y las placas de los hogares de las locomotoras se hacen con cobre que contiene de 0.25 a 0.50 % de arsénico. En la mayoría de las aleaciones solo puede ponerse un pequeño porcentaje de arsénico porque en cantidades mas grandes comunica a la aleación la fragilidad tan característica del metal puro. Se usa también en herbicidas (como arsenita) y baños para ovejas, los arseniatos de Pb, Cu y Ca se usan en aerosoles; como óxido como veneno para piojos en pieles preservadas, en fabricación de vidrio para remover el color, en esmaltes, pirotecnia, conservación de madera y fabricación de pigmentos y mordientes. Finalmente, se podría decir que el arsénico es uno de los ejemplos mas notables de un pequeño grupo de metales, que, como elementos casi no tienen ningún uso, y en cambio, contribuyen al bienestar y el progreso de la humanidad en forma de diversos compuestos, que en el curso de su empleo se disipan completamente. En lo que respecta al arsénico, no hay ninguna reserva de metal en uso de la que pueda disponerse para la recuperación a medida que la forma original se distingue, sino que cada año hay que abastecer toda la demanda con materias nuevas.

## COMPUESTOS DE ARSENICO

Solo posee estados de oxidación de +3, +5, aunque en algún caso como en  $As_4O_8$  aparentemente actúa como +4, se trata en realidad de los estados +3 y +5. El estado +3 constituye los compuestos mas estables entre ellos el óxido  $As_2O_3$  y el sulfuro  $As_2S_3$  y sus sales derivadas, con +5 actúa frente a los halógenos y al oxígeno, formando óxidos y oxiácidos como  $As_2O_5$  y  $H_3AsO_4$  de menor estabilidad. Son poco estables los compuestos que forman en estado -3 mediante enlace covalente, como la arsina  $AsH_3$ . Tampoco son estables por hidrolizarse con facilidad los compuestos con metales, o sea los arseniuros metálicos donde actúa en dicho estado.

Como metaloide, el arsénico forma muchos compuestos covalentes. Como era de esperarse por la posición del As en la tabla periódica, los ácidos del arsénico son mucho mas débiles que los del N y P; en realidad el trióxido de arsénico  $As_2O_3$  es anfótero. El estado de oxidación del As es +3 en sus compuestos mas estables, salvo en los arseniatos, en los cuales es +5. Los arseniatos y arsenitos de los metales alcalinos son solubles en agua, pero casi todos los demás compuestos son insolubles, muy poco solubles, o se descomponen en el agua. Los compuestos de arsénico son muy venenosos y se emplean mucho como insecticidas, fungicidas y herbicidas. Los arseniatos y arsenitos son los compuestos arsenicales mas importantes para esos fines. Algunos compuestos orgánicos de As son medicamentos importantes, otros, en particular, las arsinas, se han preparado como gases venenosos.

HALUROS DE ARSENICO .- Los haluros se preparan facilmente por la reacción directa de los elementos, puede prepararse también por halogenación de los óxidos y los sulfuros.



El trihaluro es el mas estable en todos los casos; el pentahaluro del arsénico, por ejemplo, no existe a temperaturas superiores a  $-40^{\circ}$  C. El único miembro de este grupo de alguna importancia industrial es el tricloruro.

Los halogenuros de arsénico estables (incluyendo al fluoruro) - son covalentes del tipo  $AsX_3$ , el único halogenuro definido estado de oxidación 5+ del arsénico es el  $AsF_5$ .

$AsF_3$  - Líq. incoloro, p.eb.  $60.4^{\circ}$ , p.f.  $-8.5^{\circ}$ ,  $d = 2.666$  a  $0^{\circ}$

$AsF_5$  - Gas incoloro, p.eb.  $-52^{\circ}$ , p.f.  $-80^{\circ}$ .

$AsCl_3$  - Líq. incoloro p.eb.  $130.20^{\circ}$ , p.f.  $-13^{\circ}$ ,  $d = 2.205$  a  $0^{\circ}$

$AsBr_3$  - Cristales prismáticos incoloros, p.f.  $31$ , p.eb.  $-221^{\circ}$ ,  $d = 3.66$  a  $15^{\circ}$ .

$AsI_3$  - Cristales rojos hexagonales y romboédricos, p.f.  $140.7^{\circ}$ , p.eb.  $394^{\circ} - 414^{\circ}$ ,  $d = 4.39$  a  $15^{\circ}$

$As_2I_4$  - Cristales rojos prismáticos, p.f.  $130^{\circ}$ , p.eb.  $375^{\circ} - 370^{\circ}$

El arsénico arde en flúor para formar  $AsF_3$  y  $AsF_5$ .

OXIDOS Y ACIDOS DEL ARSENICCO.- Los únicos óxidos de importancia industrial son el trióxido y el pentóxido, si bien se mencionan también un subóxido,  $As_2O$ , y un dióxido,  $As_2O_4$ , ambos de existencia dudosa. Tanto el trióxido, como el pentóxido se disuelven fácilmente en los álcalis, formando arsenitos y arseniatos, respectivamente.

El trióxido de arsénico se emplea como tal en cebos para matar alimañas y en la fabricación de otros compuestos arsenicales cuyo uso principal es como insecticidas y herbicidas. En la industria vidriera se emplea como descolorante; reaccionando con el hierro ferroso y con el manganeso, contrarresta el color verde del primero y el tono morado del segundo. Por otro lado, el vidrio

coloreado de verde por el cromo, es mejorado por la acción reductora, la que hace desaparecer el tono amarillo debido a los cromatos. Si bien en otro tiempo se empleó mucho en la fabricación del vidrio opalino o blanco, el arsénico blanco ha sido reemplazado para este fin por otros agentes, salvo en las cintas de fondo de los termómetros y del material de vidrio de laboratorio.

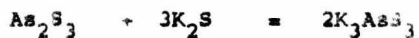
ACIDOS Y SALES.- Se conocen sales de dos ácidos arseniosos y de tres ácidos arsénicos : ácido ortoarsenioso,  $H_3AsO_3$  ; ácido metaarsenioso,  $HAsO_2$  ; ácido ortoarsénico  $H_3AsO_4$  ; ácido piroarsénico  $H_4As_2O_7$  y ácido metaarsénico,  $HAsO_3$ . El más fuerte de estos ácidos es el ortoarsénico, único que ha sido realmente aislado. La evaporación de soluciones de óxido arsenioso en  $HNO_3$  da un ácido ortoarsénico hidratado, a la temperatura ordinaria, a  $100^\circ$ , se obtiene el ácido libre. Los piroarseniatos y meta-arseniatos son estables solamente en el estado sólido y se preparan calentando los ortoarseniatos monoácido y diácido, como se hace con los fosfatos.

SULFUROS DE ARSENICO .- Se conocen cuatro sulfuros :  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$ ,  $As_2S_3$  y  $As_2S_5$ .

Disulfuro de arsénico (arsénico rojo),  $As_4S_4$  ó  $As_2S_2$ , p.m., 427.90 ó 213.95 ; p.f.,  $267^\circ C$ ; p.eb.,  $565^\circ C$ ; d., 3.506. Se presenta en la naturaleza como mineral rojo, llamado rejalgar. Se prepara calentando juntos los elementos en las condiciones apropiadas o calentando la piritita de  $FeS_2$  con piritita arsenical,  $FeSAs$ .

SALES DE TIOOXACIDOS DEL ARSENICO .- Tioarsenitos, tioarseniatos y oxitioarseniatos. Se obtienen por las reacciones en caliente de





Las sales obtenidas resultan de una substitución de los tres átomos de oxígeno por átomos de azufre en los arsenitos. El ácido respectivo no existe libre.

FLUORSALES DE ARSENICO .- Dichas sales se consideran derivados de ácidos en cuyo grupo atómico negativo entra el As junto al halógeno. Apenas si se conocen otros que los que corresponden a la forma  $3\text{MX} \cdot 2\text{AsX}_3$  (donde X es halógeno y M es metal univalente).

## LISTA DE METODOS ANALITICOS EMPLEADOS.

- 1.- Acarreador precipitante.
- 2.- Activación neutrónica.
- 3.- Activación de fotón.
- 4.- Ala flama.
- 5.- Amperometría.
- 6.- Análisis elemental orgánico.
- 7.- Aplicaciones analíticas de cationes de To.
- 8.- Bioamperometría.
- 9.- Cementación.
- 10.- Cenizas secas.
- 11.- Cerimetría.
- 12.- Colorimetría.
- 13.- Complexometría.
- 14.- Concentración por destilación.
- 15.- Cloruro de potasio.
- 16.- Coprecipitación.
- 17.- Coulombimetría.
- 18.- Conductimetría.
- 19.- Cromatografía.
- 20.- Cromatografía de capa fina.
- 21.- Cromatografía de columna.
- 22.- Cromatografía de intercambio iónico.
- 23.- Cromatografía de gases.
- 24.- Cromatografía de papel.
- 25.- Dilución isotópica.
- 26.- Electrofotometría.
- 27.- Electrólisis.
- 28.- Espectro de masas.
- 29.- Espectrofluorimetría.

- 30.-Espectrofotometría
- 31.-Espectrofotometría BSI
- 32.-Espectrofotometría de absorción atómica
- 33.-Espectrofotometría de emisión atómica
- 34.-Espectrofotometría de emisión molecular
- 35.-Espectrofotometría por extracción por solvente
- 36.-Espectrofotometría de fluorescencia atómica
- 37.-Espectrofotometría de intercambio quelato
- 38.-Espectrofotometría de reducción
- 39.-Espectrografía
- 40.-Espectrografía de extracción por solvente
- 41.-Espectrografías de intercambio iónico
- 42.-Espectrografía de rayos X
- 43.-Extracción por solvente
- 44.-Fluorimetría
- 45.-Fotometría
- 46.-Gravimetría
- 47.-Intercambio iónico
- 48.- Inverso voltametría
- 49.-Iodimetría
- 50.-Luminiscencia
- 51.-Método catalítico
- 52.-Método cinético
- 53.-Método Cribier
- 54.-Método Gutzeit
- 55.-Método indirecto
- 56.-Método Karl Fisher
- 57.-Método electroquímico
- 58.-Método Marsh
- 59.-M.S.

- 60.-Mineralización
- 61.-Muestreo de gases
- 62.- Oscilopolarografía
- 63.-Polarografía
- 64.-Potenciometría
- 65.-Radiometría
- 66.-Reducción
- 67.-Retención selectiva en sílica gel
- 68.-Sal de plata
- 69.-Sal de potasio
- 70.-Separaciones
- 71.-Titulaciones ESR
- 72.-TLC
- 73.-Voltametría de banda anódica
- 74.-Volumetría

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									(1966)
	2	5	12	13	16	17	22	27	30	
Agua de mar, sedimentos										2049
As (III)						617				
Compuestos orgánicos(3787)										3605
Comida, aire, suelo(2707)										4444
Co, Mg, Mn, Hg, Ni, V								17		
Hidróxidos metálicos					614					
Impurezas										3389
Materiales orgánicos; inorgánicos	6171									4784
Minerales, rocas				2307						
P, S, Cl	6817									
Pelo, uñas	805									
	5358									
Revisión										2930
Sb								2932		
								2132		
Separación	5358									
Se	632									
Solución alcalina			116							
Suelo	2707		2054							
Urea										3060

(1966)

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO						
	39	42	45	63	64	65	74
Acero(3564)	4145						
As(III)				616	615		6816
Azufre	625						
Cobre	546				4689	3259	
Comps.orgánicos(3787)							690
Dióxido de Ge	2287						
Fierro(3564)	4145						
Minerales, rocas	5427						
Pirita			4107				
Revisión(613)		4785		4785			
Se			631				
Vegetales						7102	
Vidrio					4881		



MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO								
	2	12	13	24	30	32	42	43	45
Determinación		4654				6655			
Asa.(III)			568						
Bi		669							
Catalizadores	5233								
Coms.Orgs.Inestables (6897)									
Cl,P,Se,S	3782								
Cobre	6069				6713				
Fierro					61				
Germanio								5267	
Indio		5315							
Materiales biológicos	3372			2678					
Metales									112
Minerales,rocas								1377	
Mn	1941								
Ni					4723				
Otros metales							1282		
P		6070			1937				
Pb,Tl,Hg				2678					
Petróleo	6922								
Sangre,orina		2680							1391
S									

(1967)

(1967)

MATERIAL Determinación	METODO ANALITICO EMPLEADO					
	20	30	43	45	70	74
S				1391		1
Si		1938	5267			
Sn,Sb	1940	569			2525	
	111					

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO										(1968)
	2	5	20	23	29	30	32	45	46	65	70
Detección (1957,1958)											
Determinación							2583		2582		
							7237				
		4698					7238				
As (III),As (V)			5301		19	6602		5302		4646	
Mats,biológicos				4070							
Minerales,rocas								1353			
Otros metales											3748C
Pelo	2455C										
Tabaco	1596										

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	13	30	32	42	46	53	58	63	72
Deteccción(1844,103)				2860						
Determinación				2972		2430	1837	1836		
Escoria					2476					
Impurezas	2331		2971							
Mat.de autopsias			3130							
Mats.biológicos	1410									1405
	290									
Orina		3131								
Pelo	291									
Piel	282									
Semiconductores					1838					
Te								630		

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	1	2	6	12	22	24	25	26	28	30
Detección	1194	4684								141
										877
										3002
										3655
Determinación						2753	4010		2347	
Acero		1272					2348		2040	
Ac. ascórbico		1653								
Adrenalina		1653								
Aves de corral				3379						
Azúfre				157			157			1357
Cerveza		4096								
Comida de pescado		604								
Compuestos Orgánicos			984							
Fierro		249							2040	
Ga e In					3023			858		
Ge (IV), óxido		1016								
Madera										320
Metalés						40				
Meteoritos		280								
Pelo, uñas		3664C								
Plantas (tejidos)		2578								

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	15	24	28	30	32	33	35	36	37
Detección						2347		3839	2223	1600
						23				
						175				
						1193				
						4831				
Cobre								901		
Fierro							4075			
Plantas (tejidos)	446									
	1770									
P,Si				2166		3897		3897		
Se	3843				3865					
	3934									
Se y Te	762									
Sn			866							
Suelo	1770									
Sulfuros		176								
Titanio	2331									
Vino,soldaduras	3664C									
Zn						2010				
						3737				

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	39	40	41	42	43	44	45	47	49	50
Detección	2973					3687				
Determinación				2346						
Aleaciones				1195			2102			
Alsb	4773									
As(III) y As(V)				3817				2044	3959	
Arenas	1685									
Azufre	1686									
Cetonas alifáticas					4712					
Bronce	2999									
Cu aleaciones	3751									
Enfriadores(ind.nucl)	2516									
Fe	3798									
Ga, In, Tl, Bi, Sn					2888					
Impurezas		4832	1196				2196			
Metales alcalinos	1917									
Mi	267									
Pb, Zn(aleaciones)	2328	67		3817	3706		2102			
Sb, Bi					878			3902		
Se					3842					
Si	4817									
Soldaduras	155									
Sulfuro									1197	
Titanio								2331		

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO						(1970)			
	51	55	56	57	59	60	61	62	63	64
Determinación	3078	1601					3840			990
Acero, fierro									2421	
									3045	
Arseniato de galio	110									
Fierro									1648	
									3045	

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO						
	65	66	68	71	72	73	62
Detección		176					
Determinación	2218						
Ac.dietilditiocarbámico			1194				
Ac.P-sulfamil-benzóico			141				
Sb, Sn					26		
Se				4505			
SO <sub>4</sub> <sup>==</sup> , Ca, Mg ó S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>==</sup>						3927	



MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO								
	2	3	4	12	24	25	26	30	32
Detección	3222	3522	2374	21			2396	856	1034
				2396			2412		3983
				147					
Determinación				182		2997	138		
Acero								4094	
Agua								1341	
Aire(partículas)	4412								651
Algas	623								
Antimonuro de In	914								
As(III) y As(IV)					861				
Carburo de Bo	2451								
Cobre									57
Comida								2124	
Flúor	4396								
Forrajes				2993					
Ge,P,Si	1608					1608		145	
	3710								
Grafito	2493								
Latón								1541	
Madera								3988	
Materiales biológicos							2547		

(1971)

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO		
	12	30	39
Vidrio			2217
Orina	3570	3570	

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO					(1971)			
	2	26	30	32	34	37	38	39	43
Detección					3982		1623		
Acero						213			
Aire(partículas)						243			
Arsenuro de galio								964	
Carburo de silicón								964	
Cd								1728	
Fierro								3392	
Ge								1607	
Hg									3278
Impurezas								1569	
Molibdeno			1786						
Ni								1131	
Pinturas				349					
Preparaciones farmacéuticas				1989					
Quarzo								2217	
Sb,Bi,Sn,Pb(soldaduras)			2523	3713					
Orina									

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	26	30	32	34	37	38	39	43	(1971)
Detección					3982		1623			
Acero						213				
Aire(partículas)						243				
Arsenuro de galio								964		
Carburo de silicón								964		
Cd								1728		
Fierro								3392		
Germanio								1607		
Hg									3278	
Impurezas								1569		
Minerales, rocas	1691									
Mo			1786							
Ni, Os		873						1131		
P	1033									
Petróleo	3504									
Pinturas				349						
preparaciones farmacéuticas				1989						
Quarzo								2217		
Sb, Bi, Sn, Pb(soldaduras)	1768		2523	3713						
	1002									
	1017									

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	5	8	12	21	22	30	31	32	(1972)
Detección			2236	21						1323
Determinación	4447									3096
Acero	3165						1583			3114
Agua								5013		5077
Arsenuro de Ga		2153								
Carbono										323
Cerveza (3544)										
Cloruro de vinilo	3288									
Cd, Hf, Pa, Sc, Zn, Zr					2272					
Cu, Sb, Na, Zn	744					3833				
Fe, Mn (alacnes)	275							2284		
Ge, P, Si								1536		
Grasas o aceites	1972									
Madera										2579
Materiales biológicos	3314									
Materiales refractarios	3165									
Minerales, rocas	3823									
Pesticidas										323
							4686			

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	12	22	30	36	38	39	42	45	52
Detección						740	2232			739
Determinación					1108					4576
Acero					5077		146	2286		
							792	284		
							2287			
Agua								3612		
Aire								3612		
Au								2328		
Cd								2130		
Cu,Zn							631			
Fe,Mn							146			
Haluros de cesio							1271			
HF									2271	
Impurezas							3700			
Itrio (óxido)							2164			
Organo arsénicos								4068		
Pb							3075			
Plantas				4234				3612		
Reactivos analíticos	3813									

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO								
	2	12	22	39	42	62	64	65	66
Determinación							2991	2421	
								4577	
Files As-Se						216			
Ge(IV)óxido, AsH <sub>3</sub>									1367
Sb, Ge, Au, Ir, Mo, Pt, Sn, W	3805	50	3702						
Silicón(tetracloruro)	3945								
Sn, suelos			195		3612				
Tungsteno(IV), óxido		3991							
Zn				2130					

(1972)

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO	
	72	74
Determinación		1260
		1397
		1398
Sb	30	
Sb, Bi, Cd, Cu, Pb, Hg, Sn	1248	



(1973)

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO								
	2	5	11	12	14	16	17	23	24
Detección			2154	795			3935	2100	
Determinación		3933							
Acero	3087								
Agua	1296				1295				
Agua de mar	509								
Aluminio	2992								
As(III) , (V)									755
Ce,Nb,Rh,Rn,Y,Zr						2203			
Fe	3797								
Impurezas	3428								
Lípidos(algas)	2907								
Materiales biols.	991								
Pb	1521								
Sb,Mo,Sn					1529				107
Silicatos		3032							
Silicón	2213								

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	30	32	39	39	42	43	46	47	49	55
Determinación	1527	142	3690	2796						142
	753									
Aceites marinos	1904									
Acero	1575			3474						
Agua (O)	3462	3825			511					
Aire					3124					
Al	1486									
Arcillas de caolín	230									
Cd				3366						
Complejos iodados						2942				
Cu, Fe	847				3474					
Ge								2216		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					1526					
Materiales biológicos				3212			1698			
Minerales, rocas					827					
Pb				96						
Pigmentos					2269					
Plata									705	
Se				117						
Tejidos de peces	2599									
Uranio								2201		
Zn (electrolitos)				3366						

(1973)

	METODO ANALITICO EMPLEADO				
MATERIAL	56	63	68	72	74
Detección					3044
Determinación		2232			13
		2155			2112
Agua (O <sub>2</sub> )	2784	1927			1524
As(III) y As(V)				2676	
Efluentes		1927			
Galio			3045		
Otros elementos				3317	
Selenio		161			

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	3	5	10	12	16	22	26	30	32
Determinación			141		1228	3847		3837		826
						2537				1318
Aire	2381	1311								1498
	1063									2973
Agua								1821	3687	1332
Bi,Sb							721			
Cenizas ca C	712									
Cloruro de Ga									63	
Cloruro de polivinilo	262									
Cloruro de Sb									63	
Cobre									31	634
Desperdicios industriales										1C
Etanol	1392									
Fe(aleaciones)									31	
Hielo glacial	1324									
Impurezas	2052									
Leche en polvo	1226									
Materiales biológicos				2746						812
Minerales, rocas	1551									606C
Organismos marinos	2176	2050								

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	30	39	42	44	45	47	49	56	60
Determinación			16							
Acero			865							
Agua										
Aire				1062						
As,Ge,Se,Cu,Ag			1430	1300		1425				
As(III),As(V)								2049		
Cd			43							
Fe			1349							
Impurezas			1499							
Madera				962						
Mármol									3269	
Materiales biológicos				2004						2689
Minerales,rocas			3215							
Monosilanos			1294							
Nitruro de boro			1448							
Organismos marinos				2176						
Otros elementos							1987			
Pb				100						
Petróleo			2648							
Pigmentos orgánicos (787)										
Renio			2649							
Revisión(1985)										

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	30	39	42	44	45	63	66	70	(1974)
Determinación							141	3055		
Agua							1718			
NH <sub>4</sub> F									1926	
S (4C)										
Sb		102	1320				2540			
Silica	74									
Silice	2517									
Suelos(aditivos)		2355		3564						
Tabaco(hojas)	1484									
Talio			2576							
Te y Se						101				
Titanio			2608							
Tungsteno			1925							
Vanadio								3282		
Zinc		2465								

(1974)

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO		
	72	73	74
Determinación	2522	827	99
		1C	

(1975)

MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	12	19	24	32	34	36	43	46	52
Detección										3B21
Determinación	6B142				2J38	1J71	4B103		3B96	
					3B10	4B104				
					4B102					
					5B13					
Agua	3H15	2A2C								
Ag	5B43									
A <sup>III</sup> , As <sup>V</sup>				5B119						
Berilio	5B152									
Carbón	3B152									
C, Cu, Co, Mn, Ni	1B62									
Dietilditiocarbamato								2B108		
Fe	1B155									
Industrias (desperdicios)					367					
Mats. biológicos	5D <sup>F1</sup> <sub>22</sub>				2D14					
Mats. recubridores	4D3									
Mats. puros (altamente)	6B2									
Muestras metalúrgicas (agua)					1A1C					
					5H35					
Partículas (aire)	2H5 5H4									



MATERIAL	METODO ANALITICO EMPLEADO									
	2	16	19	24	32	54	59	67	72	73
Detección		4B71					6A2C			
Determinación						3B95				2B107
<sup>76</sup> As de <sup>77</sup> Ge									5B100	
Bronce							4B13			
Cd										5B60
Ge								1B93		
Pelo	3D6									
Plantas					4D15					
Sb,Sn	6B130		6B144	5B2						
Silice	1B89									
Suelo					767					
Tejidos biológicos	3D8				2A2C					
Tejidos de peces	3D7				2F4					

1966

17. Separación de ciertos cationes de mezclas de varios cationes en papel de intercambio iónico. IV. As, Co, Mg, Mn, Hg, Ni ó Vd. S. Sherma (Chem Dept. Lafayette Coll., Easton, Pa., U.S.A.). Talanta, 1964, 11(9), 1373-1375 (en inglés).-El comportamiento de 26 cationes se ha estudiado en papel de intercambio iónico (aniónico y catiónico) en diferentes solventes, con la detección con uno de cuatro reactivos de espere, viz, 8-hidroxiquinolina, rodianato de potasio,  $K_4[Fe(CN)_6]$  ó sulfuro de amonio. Los procedimientos de separación para los iones nombrados son recomendados. (Para parte III vea Analyt. Abstr. 1965, 12, 3197).

G. RUSSELL.

613. Métodos de determinación de pequeñas cantidades de arsénico. M. N. Krutiskaya y B. S. Ivanova. Zav. Lab. 1964, 30(10), 1173-1177.-Se presenta una revisión con 58 referencias.

G. S. SMITH.

614. Co-precipitación de pequeñas cantidades de arsénico con hidróxidos metálicos. V. I. Plotnikov y L. P. Usatova (All-Union Mining-Metallurg. Inst. of Non-Ferrous Metals, Ust-Kamenogorsk, USSR). Zh. analit. Khim., 1964, 19(10), 1183-1187.-Se muestra que el grado de coprecipitación de pequeñas cantidades de As(V) con  $Fe(OH)_3$  depende del pH de la solución, su temperatura, el orden de adición de reactivos y las cantidades de hidróxido y arsénico en la solución. El grado de coprecipitado incrementa en las series de hidróxidos metálicos Al, Ti, Fe, In, Zr, y Ca(IV); el As(III) es coprecipitado completamente (93-94 %) con el As(V). El coprecipitado puede ser hecho cuantitativo. La coprecipitación máxima de arsénico(III) ocurre a pH 8 ó 9. Los mecanismos de reacción involucrados son discutidos.

H. ŽÁČEK

616. Onda catalítica de hidrógeno de As(III). Hui-Zhen Hua, Wei-Ven Wang y Sheau-Shya Kao (Dept. Chem., Peking Univ., China). Acta Chim. sin.

1964, 30(5), 488-491.-En la presencia de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ , da una onda sensitiva catalítica de hidrógeno de -1.1 a -1.4 V. Con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.4M -  $\text{CoSO}_4$  0.001M - ácido tartárico 0.045M (pH 3-4) como electrolito soporte a  $25^\circ$ , se puede detectar tan poco como  $\text{As}$  0.4  $\mu\text{M}$ . El Sb y Mo no interfieren, ni el  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  o borato en hasta 100 veces-cantidades, pero el  $\text{Fe}^{3+}$  en concentración de  $10^{-4}\text{M}$  o mayor, reduce la altura del pico.

S.H. YUEN.

617. Titulaciones de difusión coulométrica -Capa usando el electrodo de anillo de disco con detección del punto final amperométricamente. S. Bruckenstein y D.C. Johnson (Dept. of Chem., Univ. of Minnesota, Minneapolis, U.S.A.). *Analyt. Chem.*, 1964, 36(11), 2186-2187.-El método -rápido, simple y sensitivo ha sido aplicado a la titulación de As(III) en concentración de 0.1 a 1000  $\mu\text{M}$  con Br generado internamente.

C.B. BAINES.

625. Sensibilidad incrementada de la determinación espectrográfica de impurezas de arsénico, telurio, antimonio y fósforo en azúfre altamente puro. E. Yu. Davlelshin y T. K. Aídarov *Zh. prikl. Spektroskopii*, 1964, 1(1), 73-75. Referat, *Zh., Khim*, 196DE, 1965(10), Abstr. No. 10G171. La muestra pulverizada se sopla en una corriente vertical en una descarga de arco a.c. entre electrodos de carbono horizontales. Las gráficas de calibración son construídas para concentraciones de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$  % con uso de las líneas As 2288, Sb 2311, Te 2285 y P 2535 Å. Permitiendo por los antecedentes, las gráficas son curvadas en la región de muy baja concentración. La sensibilidad es  $5 \times 10^{-5}$  % para Te y As, y  $10^{-4}$  % para Sb y P. El coeficiente de variación para valores de  $\Delta S$  para concentraciones de  $5 \times 10^{-4}$  % es 5 a 10 % (de acuerdo al elemento determinado).

C.D. KOPKIN

2287. Determinación espectrográfica de elementos volátiles, difícilmente excitados. Detección de As, P y Se en dióxido de germanio. T. Babadag (Forschungslab. der Fa. Siemens und Holske A.-G., München, Germany) Z. Analyt. Chem., 1965, 207(5), 328-337 (en alemán). - Por uso de descargas de arco de c.d. entre electrodos de carbono en argón en lugar de que sea en aire, se obtienen mayores potenciales de excitación y temperaturas de arco por descargas controladas primero en argón, y luego en aire, abajo de  $10^{-7}$  % de As,  $2.5 \times 10^{-3}$  de P o  $3 \times 10^{-4}$  de Se se pueden detectar en 20-50 mg de dióxido de germanio.

T.R. ANDREW.

2707. Aparato para la separación de arsénico como arsina. F. Pavelka (Centro Prov. per Studio Inquinamenti Atm., Milano, Italy). Mikrochim. Acta, 1965(1), 117-119. (en alemán). - El aparato descrito previamente (Analyt. Abstr., 1966, 13, 1043) ha sido adaptado para la separación y determinación de arsénico en partículas de aire, suelo y comida.

G. CHINNICK.

3060. Determinación de arsénico en orina. J. B. Lenstra y J. N. M. de Wolf (Dijkzigt Hosp., Rotterdam, Netherlands). Pharm. Weekbl. Ned., et al. (Analyt. Abstr., 1960, 7, 1821) con uso de dietil ditiocarbamato de plata. Se evaluó por el uso de  $^{74}\text{As}$  y se encontró que da resultados cuantitativos. Después de la digestión de la muestra, el arsénico debe reducirse a  $\text{As}^{\text{III}}$ , esto es por calentamiento a  $50-60^\circ$  durante 15 minutos con soluciones acuosas de KI y  $\text{SnCl}_2$ . Si está presente suficiente  $\text{HNO}_3$  inicialmente, no existe pérdida de arsénico por volatilización, aún cuando ocurra la carbonización. Si están presentes compuestos heterocíclicos, es necesaria una siguiente digestión con  $\text{HClO}_4$ .

A. W. J. VAN DOORN.

7102. Determinación de arsénico en vegetales por radioactivación y espectrometría gamma. R. Kirchmann y J. Roderbourg (Centre de Etude de l'Energie Nucl., Mol, Belgium). Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 1965, 16(8), 457-460. - Los vegetales fueron lavados, secados a  $98^{\circ}$  y pulverizados. Una muestra (10-500 mg) se selló en un recipiente de polietileno e irradió con un tipo de  $(As_2O_5)$  en un flujo neutrónico de  $8 \times 10^{11}$  neutrones por  $cm^2$  por seg durante 10 horas. Después de la adición del acarreador de As, la muestra se disolvió por calentamiento, primero con  $H_2SO_4$  y luego con  $HClO_4 - HNO_3$ ; la solución se hizo alcalina con solución de NaOH al 50 %, entonces, se acidificó con HCl y  $As_2S_5$ , se precipitó con la adición de solución de sulfuro de amonio. El precipitado se lavó con HCl 12N para quitar el  $Sb_2S_5$  y disolverlo en solución de sulfuro de amonio. La intensidad de la radiación gamma 560-keV del  $^{76}As$  se corrió en un espectrómetro incorporando un cristal de NaI de buen tipo (2" de alto x 175" de diámetro) y la cantidad de As se derivó del resultado. El coeficiente de variación fue 10 %, y el límite de detección fue  $2 \times 10^{-8}$  g de As.

G.J.HUNTER.

1967

568. Métodos quelatométricos en la determinación de oxidantes y reductores II. Determinación de algunos iones inorgánicos y oxalato <sup>2-</sup> vía oxidación con permanganato ácido y titulación subsecuente con EDTA. L. Szekeres, E. Kardos y G. L. Szekeres (Chem. Inst., Veterinary Univ., Budapest, Hungary). Chemist Analyst, 1965, 54(4), 116-117. - El Mn bivalente formado por la reducción de  $\text{KMnO}_4$  ácido por ciertas especies puede ser titulado con EDTA en solución en medio alcalino en presencia de ácido ascórbico (I). Procedimiento para As(III). - A una solución debilmente alcalina conteniendo de 7 a 37 mg de As (III) añada 1 g de NaCl, una gota de KI 0.0025M y 5 ml de HCl concentrado y diluya a 30-35 ml con agua. Titule la solución con  $\text{KMnO}_4$  0.02M a un color violeta pálido y añada una gota de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  al 5 % acuoso, 0.5 g de I y 50 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Añada 15 ml de solución acuosa de  $\text{NH}_3$  concentrado e indicador de timolalexón- $\text{KNO}_3$  (1:100) y titule  $\text{Mn}^{\text{II}}$  con EDTA 0.01M. También se describen procedimientos para la determinación de  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y oxalato.

A.A. FOXTON.

1377. Procedimiento de determinación para la extracción volumétrica de As en minas. K. V. Minasyan (Sci. Res. Mining Metallurgy Inst., USSR). Zav. Lab., 1965, 31(11), 1326 (en ruso). - El residuo obtenido después del tratamiento de la muestra (1-2 g) con  $\text{HNO}_3$  y HCl y evaporación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es tratado con 5-10 ml de agua, 30 ml de HCl, 1-2 g de CuCl y 0.5 g de KBr (para actuar como catalizador en la reducción de  $\text{As}^{5+}$  por el CuCl); en el  $\text{AsCl}_3$  se extrae en tolueno o benceno (3 x 15 a 20 ml); el  $\text{Sb}^{3+}$ , Se, Te, Au y  $\text{Fe}^{2+}$  permanecen en la fase acuosa. El As

se reextrae en agua y la solución se trata con un gramo de  $\text{NaHCO}_3$  y se titula con iodo 0.01N - 0.05N (con almidón como indicador).

G.S.SMITH.

1938. Determinación simultánea de As, P y Si. J. Paul (Dept. of Soil - Sci., Univ. of Aberdeen, Scotland), Mikrochim. ichnoanalyt. Acta, 1965(5-6), 836-841. - La adición de una porción de 2 ml de la solución problema de  $\text{HClO}_4$  al 60 % (1 ml) antes de añadir la solución de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  previene la formación de ácido molibdosílico y el As y Pb pueden determinarse en presencia de Si. en el método descrito previamente. (Analyt. Abstr., 1967, 14, 1937). A una alícuota siguiente (2 ml) añada dos ml de  $\text{HCl}$  2N y una solución al 5 % de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  (2 ml) y repose por 10 minutos, añada ácido cítrico acuoso al 10 % (4 ml), y repose por otros 15 minutos. Añada 0.5 ml de ácido 4-amino-3-hidroxi-naftaleno-1 sulfónico (loc. cit), y después de 30 minutos determine si el Si de la extinción de la solución a 690 nm.

G.CHINNICK.

2678. Detección de Pb, Tl, As y Hg en materiales biológicos por cromatografía de papel. B. Wysocka y H. Bronisz (Dept. of Toxicol., Med. Acad. Warsaw, Poland). Acta pol. pharm, 1965, 22(6), 491-495 (en polaco). - Digerir la muestra (conteniendo Pb, Tl y As) con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{HNO}_3$  hasta la liberación de óxidos de N completa, diluya el residuo a 10 ml con agua y centrifugue por 10 minutos a 4000 rpm. Disuelva el precipitado en solución de tartrato de amonio saturada (5 ml), diluya a 10 ml con agua y use esta solución (A) para la detección de Pb. Decante el líquido sobrenadante y ajuste el pH a 7 con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , filtre el precipitado y lávelo con agua, diluya los filtrados combinados a 10 ml con agua y use esta solución (B) para detectar los cationes permaneciendo en la solución. Si la muestra también contiene Hg, dígíelo

rala por el método de Feldstein y Klendshoj (Analyst, Lond., 1953, 78 (43) ), evapore en parte el destilado a  $< 40^{\circ}$ , ajuste el pH a 7, y proceda como se describe arriba. Someta las soluciones A y B separadamente a cromatografía (técnica ascendente) en papel Whatman No. 1 con metanol- $H_2SO_4$  (25 %) -  $H_2O$  (7:1:4); si el Hg está presente, use acetato de metilo-metanol-agua (87:3:10). Revele las manchas con -- los reactivos apropiados. La cantidad mínima detectable de Pb, Tl, As ó Hg es 1  $\mu$ g.

B.K.

268Q. Adaptación del método de Vasak y Seduvec para determinación de As en medio biológico. Resultados obtenidos en sujetos normales y en aquellos con arsenismo presumido. M. del Pilar P de Neuman y A. Singerman (Univ. Nac. Buenos Aires, Argentina). Revta. Asoc. bioquim. Argent., 1966, 31, 10-17 (en español). -- El método de Vasak y Seduvec (--- Chemické Listy, 1952, 46, 34) ha sido usado para la determinación micro de As en muestra de sangre y orina. El método comprende la calcinación húmeda de la muestra. La reducción de  $As^{5+}$  a  $AsH_3$ , la reacción del  $AsH_3$  con dietilditiocarbamato de plata en solución de piridina y medida colorimétrica a 540 nm. Para obtener un buen rendimiento con orina se desea tratar la muestra en el proceso de digestión por 12 horas con  $HNO_3$  en frío antes de añadir la mezcla ---  $H_2SO_4$  -  $HNO_3$  -  $HClO_4$ . Los resultados para individuos normales y para individuos de un área con gran contenido de As en el agua para beber son reportados.

L.A. O'NEILL.

403Q. Nueva determinación polarográfica de arsénico en agua natural L.A. Davidyk Dopov. Akad. Nauk ukr. RSR, 1966, (1), 90-94; Referat. Zh., Khim 19GD, 1966, (19), Abstr. No. 19G165 (en ruso). -- A 25 ml de muestra ( $\approx$  --- 0.125  $\mu$ g de  $As^{3+}$ / ml) añada 0.162 g de CaO, 0.192 g de ácido cítri-



co y 0.0025 g de gelatina (el pH de la solución debe ser 6) y sujételo a polarografía. Los elementos presentes en el agua natural no interfieren. En la presencia de  $> 5 \mu\text{g}$  de Zn ó Ni/ml, lleve a cabo la polarografía en presencia de EDTA (0.004M).

C.D.KOPKIN.

5315. Determinación colorimétrica de pequeñas cantidades de As en In (por la reacción del azul de molibdeno después de la volatilización como arsina). G.V. Flyantikova (Inst. of Gen. and Inorg. Chem., Acad. Sci., Ukr SSR). Zav. Lab, 1966, 32(5), 529 (en ruso). - La muestra molida (1 g) se disuelve por tratamiento con 30 ml de HCl 6N, 0.5 ml de una solución de  $\text{SnCl}_2$  al 40 % en HCl y 2 ml de solución al 20 % de KI, y el  $\text{AsH}_3$  producido se absorbe en un vaso conteniendo un ml de una solución de  $\text{HgCl}_2$  al 1.5 %, 0.25 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N y 0.15 ml de  $\text{KMnO}_4$  0.1N. La solución absorbente se transfiere a un tubo colorimétrico y se trata con 1.5 ml de agua, 0.3 ml de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  acuoso al 1.0 % y 0.3 ml de sulfato de hidrazina acuoso al 0.3 %, se colocan en un baño de agua caliente por 10 minutos. La solución se enfría y agita con 0.4 ml de alcohol isopentílico. El color de la capa de alcohol se compara con aquellos de los tipos conteniendo 0.25 a 3  $\mu\text{g}$  de As similarmente tratados. La sensibilidad es 0.25 ppm de arsénico.

G.S.SMITH

61. Determinación de Fe en arsenuro de galio altamente puro, Ga y As como el complejo batofenantrolina (4-7 difenil 1-10-fenantrolina). M. Knizek i A. Cealik (A.S. Popov Res. Inst. of Radio and tele comun., Prague 4, Czechoslovakia), Z. Analyt Chem., 1965, 213(4), 254-259. - La muestra se disuelve en  $\text{HNO}_3$  - HCl, el  $\text{Fe}^{3+}$  se reduce con cloruro de hidroxilamonio y el complejo  $\text{Fe}^{2+}$  - batofenantrolina se for-

ma en una solución de citrato-ácido ascórbico. El complejo es extractado en  $\text{CHCl}_3$  a pH 4.0 a 5.5, y la extinción es medida a 533 nm en celdas de 5 cm. El límite de determinación es de 0.35  $\mu\text{g}$  de Fe y el coeficiente de variación es 23.7 % a este nivel.

G.P.MITCHELL.

5267. Determinación simultanea de P, As y Ge y separación de sílice y arsénico por extracción con solvente. J. Paul (Dept. of Soil Sci. Univ. of Aberdeen, Scotland). *Analytica Chim. Acta*, 1966, 35(2), 200-205.- Las mezclas teniendo de 10 a 300  $\mu\text{g}$  de los elementos nombrados son separados por extracción con diferentes solventes y a diferentes acideúes. Procedimientos (i) Para P, As y Ge.-A 20 ml de la solución problema añada 2 ml de HCl 2N y 2 ml de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  acuoso al 5 % y repose por 15 min. Extraiga agitando por 1 min. con 10 ml de acetato de isobutilo y determine el P en el extracto por el método antes descrito (*Analyt. Abstr.* 1967, 14, 1937). Ajuste la fase acuosa a pH 0.4 añadiendo 1 ml de  $\text{HClO}_4$  al 60 % y extraiga por agitación. Durante 30 seg. con 10 ml de 2-etilhexanol. A la fase acuosa añada 1 ml de  $\text{HClO}_4$  al 60 % y un ml de una solución acuosa conteniendo - 0.2 % de 4-amino-<sup>o</sup>hidroxi-naftaleno 1-ácido sulfónico (I), 2.4 % de  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y 11 % de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Dele reposar por una hora y mida la extinción debida al ácido molibdogermánico a 690 nm (ii) Para As y Si.-A 2 ml de la solución problema añada 2 ml de HCl 2N y 2 ml de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  al 5 %. Deje reposar por 15 min. y añada 2 ml de  $\text{HClO}_4$  al 60 % para producir un pH de 0.2. Extraiga el ácido molibdo-sílico por agitación durante 30 seg. con 10 ml de 2-etilhexanol. A la fase acuosa añada un ml de sulfato de hidrazina acuosa al 1 %, deje reposar por una hora, mida la extinción debida al ácido molibdoarsé

nico reducido a 690 nm. Agite el extracto de 2 -etilhexanol por 30 seg con 6 ml de agua, y para la fase acuosa separada añada 0.5 ml de la solución (I). Después de 40 min. mida la extinción debida a la reducción del ácido molibdoarsénico a 690 nm. Método (ii) Puede ser precedido por una determinación de fósforo como en (i) para la determinación de Si y Ge en una solución no se incluye.

H.N.S.

6655. Hojas de información preliminar (para fotometría de flama de absorción atómica). Beckman Instruments, Inc. (Fullerton, Calif, U.S.A.) Flame Notes, 1966, 1(2), 45-51. - Se dan datos esenciales para la determinación de Sb, As, Cr, y Ni con el espectrofotómetro de absorción atómica Beckman 979 00 y el D.B. (excepto para Sb y As), espectrofotómetros D.U. y D.U.-2 con aditamentos de absorción atómica. Las líneas más sensibles ( $\lambda$ ) son -Sb 2176, As 1937 o 1972, Cr 3579 o 4254, y Ni 2320.

R.M. DAGNALL.

1968

1596. Determinación de arsénico en hojas de tabaco por análisis de activación neutrónica. Ming-Tong Wey (Dept. of Chem. Taiwan Provincial Normal Univ., Formosa) Chemistry, Taipei, 1966(4)121-126 (en chino). La muestra ( $\approx$  80 mg) es irradiada por tres horas en un flujo neutrónico de  $\approx 4 \times 10^{12}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por segundo, enfriados por 8 horas y calcinados humedamente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ . El As es separado de los radionúcleos interfirientes ( $^{66}\text{Cu}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{56}\text{Mn}$  y  $^{65}\text{Zn}$ .) por el método del  $\text{AsH}_3$  y la actividad debida al  $^{76}\text{As}$  (vida media : 26 horas) es medida en un contador de cintilación, y comparada con aquella del  $\text{As}_2\text{O}_3$ , al cual, el mismo tratamiento se ha aplicado concurrentemente. El error es de  $\pm 10\%$ . Muestras de tabaco producido en la localidad contenían de 1 - 2 ppm de arsénico.

S.H.YUEN.

1958. Pruebas de gota para la detección de uniones de arsénico y antimonio. F. Feigl y F.L. Chan (Lab. da Prod. Mineral, min, das Minas e Energia, Rio de Janeiro, Brazil) Chemist. Analyst, 1967, 56(1-2), 14. - Las pruebas descritas previamente (Analyt. Abstr. 1968, 15, 1957) se han aplicado a compuestos orgánicos e inorgánicos de As y Sb.

F.C.SAVILLE.

2582. 1,2-Dimorfilinoetano como reactivo en análisis cualitativo. VII. Determinación gravimétrica de arsénico y silicio. E. Asmus y H. D. Lunkwitz (Zehrstuhl f. Anal. Chem, Tech. Univ., Berlin, Germany). Z. Anal. Chem. 1967, 226(2), 171-175 (en alemán). Los complejos debilmente solubles formados por el  $\text{As}^{\text{V}}$  y Si con 1,2-dimorfilinoetano y molibdato en medio ácido son aplicables en determinaciones gravimétricas. El coeficiente de variación es 0.17 % para As (3-20 mg) y 0.21 % para Si (1-8 mg). (Para parte VI vea Analyt. Abstr. 1966, 13, 4786)

G.P.MITCHELL

4070. Determinación de As en análisis toxicológico por cromatografía de gas sólido. M. Coveello, G. Ciampa y E. Ciamillo (Ist. Chim. Farm. e Tessicol., Univ. Napoli, Italy). Farmaco, Ed. Prat. 1967, 22(4), 218-223 (en italiano). - El material conteniendo As, del cual el  $\text{HNO}_3$  que permanece después del calcinado húmedo, ha sido quitado por evaporación, es colocado en un matrás de 50 ml de tres bocas con algo de Zn. A través de una de las bocas se introduce He; a través de la segunda boca,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido se añade para generar hidrógeno para la reducción del arsénico a  $\text{AsH}_3$ , y la tercera boca es conectada a una columna de secado (conteniendo  $\text{MgSO}_4$  anhidro). Este  $\text{AsH}_3$ , el que es extraído por el He. El gas resultante es analizado en una columna de stainless steel (2 m x 4.5 mm) llenada con silica gel y operada a  $59-90^\circ$  con el He como gas acarreador y un detector de conductividad térmica. El pico para el  $\text{AsH}_3$  es simétrico y bien separado del hidrógeno. De 2 a 5  $\mu\text{g}$  de As se pueden detectar.

J. I. M. JONES.

4646. Determinación de arsénico por el método de la sal de uranilo II. Determinación radiométrica de cantidades de microgramos de arsénico por una técnica de filtro-punto. A. D. Wilson y D. T. Lewis (Min. of Technol., Lab. of the Gov. Chemist, Cornwall House, Stamford St, London, SE1 England) Analyst. Lond. 1967, 92, 260-263. - El arsénico se precipita en discos de papel filtro como arsenato de uranilo amónico y éste contiene cantidades equivalentes de U y As, el conteo  $\alpha$  nos da un método de determinación de arsénico. El método se aplica en el rango de 1-8  $\mu\text{g}$  de As. (Para parte I vea Analyst. Abstr. 1964, 11, 3143).

A. O. JONES

5301. Separación de  $\text{As}^{\text{V}}$  y  $\text{As}^{\text{III}}$  por cromatografía de capa fina. K. O. guma (Dep. of Chem., Tokyo Kyoiku Univ., Otsuka, Japan). Talanta, 1967, -

14(6), 685-687.-La solución problema (1-2  $\mu\text{l}$ ; 10  $\mu\text{g}$  de  $\text{As}^{\text{III}}$  +  $\text{As}^{\text{V}}$  por  $\mu\text{l}$ ) se aplica a una placa de 0.25 mm de sílica gel conteniendo 5 % de  $\text{CaSO}_4$  en un plato de 2.5 x 20 cm y se desarrolla el cromatograma por la técnica ascendente, con acetona- $\text{H}_3\text{PO}_4$  15M (50:1). Después de secar con aire, los puntos se hacen visibles por el rocío de solución saturada de  $\text{SnCl}_2$  y después con solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  al 5 %. Ambas especies aparecen como puntos amarillos. La separación es completa en solo 20 minutos.

F.C.SAVILLE.

5302. Determinación fotométrica de arsénico con dietil ditiocarbamato de plata. H. Bode y K. Hachmann (Anorg. Chem. Inst., Tech. Hochsch., Hannover, Germany). Z. Analyt. Chem. 1967, 229(4), 261-266 (en alemán).-El uso de otras bases orgánicas en lugar de piridina como solvente en este método (Vasak y Sedivek, Chemické Listy, 1952, 46, 341) ha sido examinado. Como resultado, un reactivo consistiendo de 2.5g de dietil ditiocarbamato de plata y 1.65 g de (-)epidrina disueltos en un litro de  $\text{CHCl}_3$  se recomienda para la absorción del  $\text{AsH}_3$  liberado por el tratamiento de la solución problema con ácido y zinc granulada.

P.N.R.NICHOLS.

6602 Intercambio metal quelato en la fase orgánica. I. Teoría aplicada en espectrofotometría y química de complejos. (determinación de As). J. Ruzicka y J. Stary (Dept. of Nucl. Chem., Fac. of Tech. and Nucl. Phys., Prague, Czechoslovakia). Talanta, 1967, 14(8), 909-920.-Quelatos orgánicos pueden reaccionar con otros agentes quelatantes (o sus quelatos metálicos), disueltos en el mismo solvente, e.g. ditizonato amarillo de plata y ácido dietilditiocarbámico incoloro, cada uno disuelto en  $\text{CCl}_4$ , reaccionan para dar dietilditiocarbamato de plata incoloro y ditizone verde. La teoría de tales reacciones se discute y ha aplicado a la determinación espectrométrica de las constantes de extracción de los dietilditiocarbamatos de plata y zinc. Un com-

plejo ternario de  $\text{As}^{\text{III}}$ , ditizone y ácido dietilditioicarbámico se ha preparado y su uso para la determinación espectrofotométrica de As se ha propuesto. Procedimiento: A la solución problema neutra o debilmente ácida (10 a 20 ml, conteniendo hasta 40  $\mu\text{g}$  de As) añada --- acetato de amonio 0.1M (1 ml) y dietilditioicarbamato de sodio 4 mM (1 ml). Agite, añada  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M (5 ml) y mezcle después de un minuto extraiga con  $\text{CCl}_4$  (10 ml), y a 6 ml del extracto añada ditiozonato de plata fresco 0.2 mM en  $\text{CCl}_4$ . Después de tres minutos, mida la extinción (debida a 1 ditizone liberado) a 620 nm.

F.C.SAVILLE.

19. Aplicaciones espectrofluorimétricas del sistema Ce(IV) - Ce(III) G.F.Kirkbright, T.S.West and C.Woodward (Chem.Dept., Imperial Coll, London England). *analytica chim.Acta*, 1966, 36(3), 298-303. - La fluorescencia del cerio (III) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluído tiene una excitación máxima a 260 nm y una emisión de fluorescencia máxima a 650 nm. La reacción es selectiva aún con las series de tierras raras y permite la determinación de  $\text{Ce}^{\text{III}}$  en concentraciones mas bajas de 0.1 ppm. De 7.5 a 37.5  $\mu\text{g}$  de As pueden determinarse por espectrofluorimetría del  $\text{Ce}^{\text{III}}$  producida en la reacción catalizada por el  $\text{Os}^{\text{VIII}}$  entre el Ce (IV) y As(III) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.05M. Este método es aplicable a otras especies, pero no fluorescen, viz,  $\text{Fe}^{\text{II}}$  (5.6 a 28  $\mu\text{g}$ ), oxalato (9-44  $\mu\text{g}$ ) o  $\text{Os}^{\text{VIII}}$  (0.05 a 0.2  $\mu\text{g}$ ) y  $\text{I}^-$  (0.6 a 2.5  $\mu\text{g}$ ). Las interferencias (e.g. de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , EDTA, citrato y tartrato) son algunas.

W.J.BAKER.

1969

282. Determinación de Cu,Ag,Au,Zn y As en la piel humana por análisis de activación neutrónica.H.Feverstein (Gesellschaft für Kernforschung,mbH,Karlsruhe,Germany).Z.analyt.Chem.,1967,232(3),196-197 (en alemán).-Después de la irradiación de  $10^{-30}$  mg de piel por tres días con neutrones térmicos a  $\sim 10^{14}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg, la destrucción de la materia orgánica y la adición de acarreadores, los elementos se separan por métodos convencionales y son determinados por conteo de Rayos  $\gamma$  con un analizador de canales múltiples. Los resultados están dados para la piel de una persona saludable y de una sufriendo de argirosis.

P.N.R.NICHOLS.

290. Método radioquímico para la determinación de As,Br,Hg,Sb, y Se en materiales biológicos irradiados neutronicamente. K.Samsahl(A. B.Atomenergi,Stockholm,Sweden).Analyt.Chem.1967,39(12),1480-1483.- El método se basa en un procedimiento previamente descrito(C.Samsahl,Aktiebolaget Atomenergi Rep.AE-82,Stockholm,1962)para la destilación simultánea de 12 elementos (indicios) como óxidos o bromuros de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .El destilado es analizado por espectrometría de Rayos  $\gamma$ .Los rendimientos son del 785 % (6-10 determinaciones en cada elemento).

G.P.COOK.

291. Contenido de As en el pelo en el caso de envenenamiento agudo letal con As.A.Wyttenbach,P.Barthe y E.P.Martin (Eidg.Inst.f.Reaktorforsch,Wiirenlingen,Switzerland).J.forens.Sci.Soc.,1967,7(4),194-197.-Cada una de las muestras de pelo se pesaron,cortaron en longitudes cortas y lavaron con agua y acetona.Los largos separados fueron colocados en sobres diferentes de polietileno e irradiados,jun-



to con estandares de As a un flujo de neutrones integrado de  $10^{17}$  neutrones por  $\text{cm}^2$ . Después de la adición de 30 mg de As inactivo y 5 mg de Cu y Sb, las muestras fueron oxidadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y agua oxigenada acuosos. Entonces se precipitó  $\text{As}_2\text{S}_5$  del medio de HCl 8N con tioacetamida y se disolvió el ácido. El  $\text{As}^{\text{V}}$  se redujo con NaI y ácido ascórbico y el  $\text{As}^{\text{III}}$  se extrajo del medio de HCl 11N con benceno. Después de la reextracción en agua, el As se redujo al elemento con  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y se determinó por conteo  $\alpha$ . Abajo de 30 pg de As se podían determinar. La pureza radioquímica del precipitado final se checó midiendo la velocidad de deterioro durante cuatro días. Todo el rendimiento de As fue 70 %. Se encontró que los 5 mm de cada pelo al final de la raíz contenían un promedio de 200 ppm de As, el resto del pelo tenía niveles normales (1-4ppm). En el caso presente, la dosis conocida de  $\text{As}_2\text{O}_3$  fue 8 g. De este y otros casos se concluye que la cantidad de As en los 5 primeros mm de pelo es aproximadamente proporcional a la dosis.

G. RUSSELL.

1410. Determinación de As en tejidos animales (sangre ó bilis) por uso del procedimiento de calcinado seco. L.R. Stone (Hess and Clark, Div. of Richardson-Merrel Inc., Ashland, Ohio, U.S.A.). J. Ass. off. Analyt Chem., 1967, 50(6), 1361-1362. - La muestra (previamente homogeneizada con solución de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{MgO}$ , y secada) es calcinada a  $550-600^\circ$  y el As se determina por el método del AOAC para alimentos. (Official Methods of Analysis", 10th. edn, Washington, D.C., 1965, 33.003-33.006). Los volúmenes y diluciones son modificados, como la concentración de As en tejidos es usualmente mucho menor que en los alimentos.

H.A. ELDRIDGE.

1837. Determinación de As en presencia de As-74. I. Método de Cribier P. Blanquet, J. Croizet, M. Croizet, P. Bourbon y G. Broussy (Lab. de Phys. nucl. appl. et de Radiobiol., Fac. de Méd et de Pharm., Bourdeaux, France.) *Annls. pharm. fr.*, 1968, 26(1), 87-91 (en francés). - La liberación de <sup>74</sup>As fue discutida con un generador de H, en el que el AsH<sub>3</sub> era liberado, permaneciendo en un cristal de NaI en un tubo fotomultiplicador. Los gases pasados en otro vaso apartado en un cristal de NaI en un fotomultiplicador y entonces en un burbujeador, conteniendo una solución de AgNO<sub>3</sub>, la que también permaneció en un cristal de NaI en un fotomultiplicador. La liberación de <sup>74</sup>As fue uniforme por 6-8 horas, por cuyo tiempo 30 % del As había sido desprendido. El desprendimiento era entonces mucho mas lento y después de 24 horas la liberación aún no era completa. El <sup>74</sup>As absorbido por el papel de HgCl<sub>2</sub> en un aparato de Cribier también fue contado; los resultados fueron eficaces y el papel de acetato de plomo usado para atrapar el H<sub>2</sub>S era de desconfiar. Contando la actividad del papel de acetato de plomo se mostraba que hasta el 30 % de la actividad podría ser absorbida aunque el papel estuviera seco o húmedo. Aún solo, el papel Whatman - No. 1 absorbió 10 % de la actividad liberada.

E. J. H. BIRCH.

1838. Determinación espectrográfica después de la concentración química de impurezas en As semiconductor. S. M. Solodovnik, V. K. Lushina, V. D. Brodskaya, M. G. Nazarova y V. G. Goryshina. (State Res. and Design Inst. of the Raremetal Ind., Moscow, U.S.S.R.) *Zh. Analit. Khim.*, 1967, 22(7), 1054-1057 (en ruso). - El método es apropiado para determinar Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Sb, Cr, Bi, Si, y P. La muestra (1 g) se disuelve en 5 ml de HCl en la presencia de 2 ml de Br, y el As es destilado como AsCl<sub>3</sub> y AsBr<sub>3</sub>; un aparato especial de sílica se usa para la des

composición y destilación. La solución residual se evapora en presencia de carbono pulverizado, y la mezcla resultante se analiza espectrométricamente (15 ampére de arco c.d.; electrodos de grafito) después de la adición de NaCl (o AgCl si el P se determinara) para demostrar la sensibilidad. La sensibilidad es  $\approx$  0.1 ppm de cada elemento.

H. ŽÁČEK.

2860. Mejoramiento de los límites de detección para As, Se y otros elementos con una flama de argón-hidrógeno. H.L.Kahn y J.E.Schallis (-Perker -Elmer Corp., Norwalk, Conn., U.S.A.) Atom. Absorption News. 1968, 7(1), 5-9. - La flama de Ar-H premezclada (con corriente de aire) es mas fría que la de aire acetileno. Algunos elementos (As, Se, Cd y Zn) que son atomizados completamente en la última flama pueden ser determinados por espectrofotometría de absorción atómica con mayor sensibilidad y límites de detección mas bajos en la flama mas fría. el mejoramiento con Pb, Zn y Cs es moderado, pero no hay mejora con el Hg. La flama de aire acetileno absorbe mas fuertemente abajo de 220 nm, donde el As, Se, Zn y Pb tienen líneas de resonancia. Esta limitación es grandemente superada por la flama.

W.C.D.

2971. Determinación de As (Procedimiento del dietil ditio carbamato de plata). British Stds. Institution 12 Park St, London W.1). B.S.4404. 1968. 11pp. - As (<10  $\mu$ g) se reduce a As<sup>III</sup> con soluciones de KI y SnCl<sub>2</sub>, entonces se genera AsH<sub>3</sub> por la acción del Zn y el HCl, y se absorbe en solución de dietilditio carbamato de plata en piridina. El color rosa resultante se mide espectrometricamente.

N.EVERS.

3131. Determinación coulométrica de As en orina. R.K.Simon, G.D.Chris

tian y W.C.Purdy (Dept.Chem.,Univ.Maryland,College Park,U.S.A.).Am. J.clin.Path.,1968,49(2),207-215.-La orina se digiere en  $\text{HNO}_3$  -  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{HClO}_4$  conteniendo  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  como catalizador. El As se extrae primero en benceno, con reducción simultanea a  $\text{AsCl}_3$  por el  $\text{CuCl}$  y - luego en solución de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , después de la adición de  $\text{KI}$ , el As - se titula con diodos electrogenerados.El método es específico para arsénico.

P.A.BRENAN.

2430. Determinación gravimétrica de srsénico.B.N.Bhattacharyya,N.Gup ta y S.Sthanunathan(Min.Tech.Lab.,Indian Bur.of Mines,Nagpur).J.Instn Chem,India,1968,40(1),15-20.-A una solución hirviente de  $\text{AsO}_4^{3-}$  (conteniendo de 1 a 45 mg de As) en  $\text{HNO}_3$  (1:1)(5 ml)añada,agitando,25 ml de reactivo de citrato-molibdato (disuelva 54 g de  $\text{MoO}_3$  y 11 g de  $\text{NaOH}$  en 200 ml de agua;añada 140 ml de  $\text{HCl}$  concentrado,300 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  y 30 de ácido cítrico;mezcle,enfríe y filtre,añada un poco de  $\text{K BrO}_3$  y disuelva a un litro),entonces,gota a gota,20 ml de solución de hipocloruro de quinolina (mezcle 60 ml de  $\text{HCl}$ ,30 ml de agua y 50 ml de quino lina a  $70^\circ$  enfríe y diluya a un litro).Caliente la mezcla en una pa rrilla por 5-7 min.y deje que el precipitado amarillo de quinolina - repose.Filtre a través de un crisol de vidrio incrustado (G3).Se-- que el precipitado a  $145^\circ$  -  $150^\circ$  y pese.Este método se aplica a ro cas y minerales.

E.G.BRICKELL.

1970

604. Análisis por activación para elementos de transición en comida de pescado. G. Lunde (Central Inst. for Ind. Res. Blindern, Oslo 3, Norway). J. Sci. Fd. Agric. 1968, 19(8), 432-434. - Se reportan resultados de análisis por activación neutrónica para Hg, Br, Se, As, Sb, Cu, Fe, Zn, Mo y W en comida de pescado en el press cake y licor de N usado en la producción de comida de pescado a partir de clupea barengus, scomber scomber, mallotus villus y Gadus esmarki. Las muestras son irradiadas en un flujo neutrónico de  $\approx 2.4 \times 10^{12}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg durante tres días, entonces se sujeta a una separación química basada en disolución en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , destilación e intercambio iónico. Las actividades fueron medidas en un espectrómetro de Rayos  $\gamma$ , canal 400, con un cristal de NaI. La precisión fue de  $\approx \pm 10-15$  %. Ninguna diferencia significativa se notó en los contenidos de los elementos de transición de comidas de pescados producidos de diferentes tipos de peces.

E.J. DUFF.

621. Materiales inorgánicos tóxicos y su detección de emergencia (en agua) por el método polarográfico. H.G. Offner y E.F. Witucki (Rocketdyne - Div. North American Aviation Inc., Canoga Park, Calif., U.S.A.). J. Am. Wat. Wks Ass., 1968, 60(8), 947-952. - Las propiedades fisiológicas del Sb, As, Cd, Pb, Hg, Se, Te, y Tl son discutidas, y las partes revelantes de las curvas polarográficas para estos elementos son presentadas. Fueron preparadas soluciones estándar (conc. 5ppm) de sales de los elementos, excepto del  $\text{As}^{\text{V}}$ , en un electrolito basal 0.25M en ácido tartárico y en HCl. A causa de que el  $\text{As}^{\text{V}}$  no es reducido en un electrodo de Hg, éste fue convertido primero a  $\text{As}^{\text{III}}$  por una sol. 0.1M-KI en 2M-HCl, el iodo producido fue removido por la adición de 5 mg de ácido ascórbico. Las soluciones fueron sometidas al polarógrafo de  $20^\circ$  a  $25^\circ$  después de la desaereación con N libre de O. Todos los elementos son fácilmente detectados a concentraciones bien bajas de sus niveles agudos -

de toxicidad sin interferencia de contaminantes normales, orgánicos o inorgánicos del agua potable. Podría ser probable incorporar el procedimiento polarográfico en un sistema de alarma automático.

J.M.JACOBS.

1601. Método indirecto de absorción atómica espectrofotométrica para la determinación de As. R.S. Danchik y D.F. Boltz (Dept. of Chem., Wayne - State Univ. Detroit, Mich., U.S.A.). *Analyt. Lett.*, 1968, 1(14), 901-906. El método se basa en la formación a pH 1.8 de ácido molibdoarsénico, el cual se extrae en isobutil metil cetona y se descompone en solución-buffer amoniacal. El molibdato en la solución acuosa resultante es determinado a 313 nm con uso de una flama reductora de aire-acetileno. La gráfica de calibración es rectilínea sobre 6 ppm de As. La absorción media y la desviación estándar para 6 pruebas conteniendo 3 ppm de As fueron 0.206 y  $\pm$  0.04 unidades de absorción, respectivamente.

E.A.WHEELER.

1653. Juicio comparativo preliminar para análisis por activación de algunos materiales y contenedores usados en manufacturas farmacéuticas. B.S. Poey y G.W. Leddicotte (Res. Reactor Facility, Univ. of Missouri Columbia, U.S.A.). *J. Radioanalyt. Chem.* 1969, (2)(5-6), 425-433. -Ciertas impurezas metálicas, tales como Mn, Cu y Na reducen la estabilidad de ciertas preparaciones farmacéuticas. Se han usado métodos de activación neutrónica en experimentos preliminares para determinar bajos niveles de impurezas metálicas en materiales y recipientes usados en la industria farmacéutica. Se han determinado cantidades de microgramos y submicrogramos de Mn, Cu y Na en agua destilada y soluciones de drogas guardadas en recipientes stainless steel, vidrio Pyrex y polietileno. Las determinaciones también fueron hechas para Au, As y Sb en adrenalina y ácido ascórbico.

1685. Influencia de Buffers en la sensibilidad en análisis espectroquímico de arenas para fabricar cristales por el método de excitación catódica. Z.G. Hanna y M.H. Abdellha. Mikrochim. Acta, 1968? (6), 1244-1253. -El uso de grafito pulverizado (para establecer una temperatura uniforme de arco elevado) y  $BaF_2$  (para formar fluoruros volátiles, e.g., con Si) como buffers en la espectrografía de emisión de arco de arenas para hacer vidrio, ha sido investigado. Los efectos de variar las proporciones de muestra, grafito y  $BaF_2$  han sido estudiados. Los límites de detección-- han sido reportados para As, P, Pb, Cu, Zn, Na, Ge, Sn, Mn, Fe, Al, Mg, Ca, Cr, V, Ti, B, Th, La y Gd, determinados en una sola exposición.

R. WASPE.

1686. Influencia de Buffers en sensibilidad en análisis espectroquímico de arenas para hacer vidrio por el método de excitación anódica. Z.G. Hanna y M.H. Abdellha. Mikrochim. Acta 1968, (6), 1254-1258. -El efecto del grafito,  $BaF_2$  y mezclas de estos en la intensidad de 20 líneas analíticas determinadas por el método de excitación anódica ha sido estudiado. Los límites de detección dados para As, Pb, P, Zn, Cu, Sn, Na, Ge, Mn, Cr, Mg, Fe, Al, Ca, V, Ti, B, Th, La y Gd y las técnicas de excitación anódica y catódica son comparadas. Para muchos elementos, los límites de detección por los dos métodos son similares, pero el método de excitación anódica es preferido, excepto cuando pequeñas cantidades de muestra son obtenidas.

R. WASPE.

2223. Aparato de capilares para la producción de hidrógeno nascente: aplicación para la detección de nitrato, nitrito, aniones de azufre, antimonio y arsénico. P. Luis, A. Sa and A. Mascaro (Dept. de Inorgánica y análisis Quím., Fac. Farm. y Bioquím., Univ. de Buenos Aires, Argentina). Mikrochim. Acta, 1969(1), 1-6. -Se presentan descripciones de dos aparatos capilares, los que son apropiados para pruebas ultra micro. comprendiendo el uso de H nascente. En la detección de nitrato y nitrito por la reducción a  $NH_3$ , las sensibilidades son 1.4 ng (en 56 nl de una solución 1.4 X

$10^4$ ) y 300 pg (en 60 ml de una solución  $1:2 \times 10^5$ ), respectivamente. Para aniones de S (excepto sulfato) por la reducción de  $H_2S$  y detección con 4-(2piridilazo) resorcinol-Pb la sensibilidad es 2 ng de tiosulfato en 100 ml de una solución  $1:5 \times 10^4$ . Las sensibilidades de detección de As y Sb por reducción a hidruros y la reacción con dietilditio carbamato de plata son 300 pg (en 80 ml de una solución de  $1:2.66 \times 10^5$ ) y 60 pg (en 60 ml de una solución  $1:10^6$ ) respectivamente. Estos dos iones también pueden ser detectados en sustancias orgánicas después de una descomposición preliminar ultra micro de las muestras. En mezclas, el As (III) es detectado específicamente por la evolución de arsina en un medio alcalino. Antes de la detección, el Sb debe estar separado del As por extracción con acetato de etilo del HCl del medio.

J.KORLISSCH.

2347. Caracterización de As por espectroscopía de absorción atómica en flama de oxiacetileno. K.E. Smith y C.W. Frank (Dept. of Chem. Univ. of Iowa, Iowa City, Iowa. 52240, U.S.A.) *Apl. Spectrosc.* 1968, 22, (6), 765-768. -Son encontradas condiciones óptimas para flujo turbulento (con líneas 1937, 1972 y 3944 Å) y para flujo laminar (como la línea 1937 Å) mecheros. La relación del oxidante al combustible es escogida de tal manera que la flama no se oxide ni se reduzca excesivamente. Las interferencias de álcali- tierras alcalinas o iones de metales de transición y de aniones comunes, pueden ser grandemente evitadas usando la línea As 1937 Å. Con el uso de un mechero de flujo turbulento y para la línea As 1937 Å, el límite de detección es 2 ppm para una absorción del 1 %, el rango analítico es de 5-10 ppm y el coeficiente de variación para 5 PPM del As es 3.6 % (8 determinaciones). En acetona acuosa, metanol, o alcohol isopropílico, la absorción es considerablemente aumentada.

W.C.D.

2578. Determinación de elementos de transición en tejidos de plantas por análisis de activación neutrónica y espectrometría de Rayos  $\gamma$ . W.A.



Haller, L.A. Rancitelli y J.A. Cooper (Dept. of Chem., State Univ. Pullman Wash. U.S.A.). J. Agric., Ed Chem, 1968, 16(6), 1036-1040. - Las muestras son secadas por congelación activadas neutronicamente y analizadas por espectrometría de Rayos  $\gamma$  con un detector de Ge(Li). Los espectros resultantes son reducidos por técnicas estándar, en los que los conteos corregidos se comparan con un sistema de estándares. Las concentraciones de Mn, K, Cu, Na, As, Br, P, Rb, Cr, Fe, Hg, Se, Zn, Cs, y cobalto pueden ser detectados en tejidos de plantas simultaneamente. La comparación de resultados en muestras replicadas de arroz y cebada mostraron el promedio acerca del significado a ser  $\sim 10\%$  para Ce, Fe, Zn, Mn y Cu y  $\sim 25\%$  para restantes.

A.S. BURRIDGE.

3078. Detección catalítica de 10 microgramos de As a una dilución de 1 en  $6 \times 10^7$  por medio de la decoloración del carmín índigo por agua oxigenada. A. Krause y J. Slavick (Inst. of anorg. Chem. Univ., Poznan, Poland). Z. Analyt. Chem, 1969, 244(1), 44 (en alemán). A 25 ml de solución acuosa de muestra añada 25 ml de una solución 1.2 % de  $H_2O_2$  y 10 ml de (0.033 %) carmín índigo. Al mismo tiempo, prepare una solución libre de As blanco de As reactivo y colóquela en la solución problema en un baño de agua a  $37^\circ$ . Una decoloración mas rápida de la solución problema comparada con la solución blanco. (indicada por medición de extinción a 600 nm) muestra la presencia de As (III) ó As (V) en la solución de As problema.

R. WASPE.

4096. Determinación de elementos de transición en col por análisis biológico estándar de activación neutrónica. R.A. Nadkarni y W.D. Chmann (Dept. of Chim., Univ. of Kentucky, Lexington, U.S.A.). J. Radioanalyt Chem., 1969, 3(3-4), 175-185. - Después de la irradiación de la muestra durante 7-8 días a flujo termal de neutrones de  $\sim 10^{13}$  neutrones -- por  $cm^2$  por seg. 15 elementos fueron determinados por técnicas no -- destructivas por el uso de un detector Ge(Li). En adición al La, Br, -

As, Se, Sc, Ag, Zn, Co, Cr, Sb, Eu, Fe, y Zr, el Au y el Hg fueron determinados después de una separación radioquímica. Los resultados están generalmente en buen acuerdo con aquellos obtenidos por técnicas destructivas. Están dados los detalles de los Rayos  $\lambda$  seleccionados por medidas y los posibles orígenes de error son discutidos.

E. J. EARLE.

1971

747. Electrodo de aire en forma de copa (para espectroscopia de emisión). L. Toft y G. A. Roworth (Chem. Inspect., Royal Arsenal East, - Wollwich, London, S. E. 18, England). Appl. Espectrosc. 1970, 24(1), 132. -- Por perforación de 2 hoyos a través de pared de copa de un electrodo de grafito, de tal manera que los hoyos sean diametricalmente o puestas y justamente arriba del piso de la copa, la eyección de la carga de polvo de la copa cuando se arquea debido a desprendimiento repentino de vapor es evitada.

W.C.D.

551. Análisi para elementos seleccionados en la materia atmosférica por absorción atómica. Richard J. Hompson, George B. Morgan y Larry J. Purdue (Div. of Air Quality and Omission Data U.S. Dept. of Health Educ. and Welfare, Cincinnati, Ohio, U.S.A.) Atm. Absorp. - News 1, 1970, 9(3), 53-57. - La muestra se coloca en un filtro de membrana de fibra de vidrio, una parte de la cual se calcina en un plasma O a  $150^{\circ}$  por una hora. El calcinado se extrae en HCl-HNO<sub>3</sub> al 40% (1:4) calentando constantemente durante tres horas y el extracto se concentra y deja reposar toda la noche. Antes de diluir y centrifugar para quitar el SiO<sub>2</sub>. El líquido sobrenadante puede usarse para la determinación de metales por espectrografía de emisión ó absorción atómica. La última técnica se prefiere cuando las muestras son para analizarse para menos de 6 elementos y cuando se requiere por seguridad y precisión. Los parámetros de operación son dados para la determinación de As, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl, V y Zn por absorción atómica.

L. BARTON.

1002. Determinación de impurezas en silice, grado semiconductor por activación neutrónica. Wanda Lmijewaska (Dept. Analit. Chem. Ind. Nucl. Res. Warsaw, Poland) Chemie. Analit.; 1970, 15(5), 1025-1032 (en polaco).

Un esquema para determinar As, Au, Cu, Ga, Mo, Sb y Zn se describe. Después de la irradiación de la muestra y estándares por 20 horas en un flujo termal de neutrones, de  $10^{13}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg. Las impurezas son separadas por procedimientos químicos estándar y sus actividades de Rayos  $\gamma$  son medidas en el espectrómetro de cintilación, equipado en un cristal de NaI(Tl). El producto radioquímico tiene rangos de 33 % para Cu a 80 % para Au, los límites de determinación son 0.01 ng para Au, 1 ng para As, Ga, Sb, 5 ng para Mo, y 10 ng para Zn

P. BRYCH.

1341. Determinación fluorimétrica de rastros de As en agua natural. R. Thili y G. Carpentier (Dept. of Geol., Cent. of Rech., Pau, France) -- Bull. Centre Rech. Pau, 1970, 4(1), 243-236 (en francés). -- Para la muestra (250 ml) añada dos ml de solución de Fe (III) (1 g de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 10 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y llevados a 100 ml) y ajuste el pH a 8 con  $\text{NH}_3$  acuoso. Lave el precipitado (conteniendo Fe y As) con agua caliente, disuelva esto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8N caliente (2 ml) y transfiera la solución al matríz de un reactor de  $\text{AsH}_3$ . Añada 2 ml de KI acuoso al 15 %, agite, y si aparece una coloración amarilla extraigala con benceno (10 ml). Añada 20 gotas de solución de  $\text{SnCl}_2$  al 40 % en HCl, mantenga la solución a  $50^\circ$  por 30 min. Enfríe a  $0^\circ$  -- reaccione el reactor con tres ml de dietilditiocarbamato de plata al 0.5 % en piridina, introduzca Zn granulado (6 g) en el matríz y cierre el reactor. La producción de  $\text{AsH}_3$  es completa, en  $\pm$  una hora, cuando este se determina espectrometricamente a 540 nm. La sensibilidad es 0.5 partes por  $10^9$  para (muestra de 250 ml).

R. A. HOWIE.

1989. Aplicación de la espectrometría de absorción atómica a análisis farmacéuticos. J. R. Leaton (Haver-Lockhart Lab., Shawnee Mission, Kans. U.S.A.) J. Ass. off. Analyt. Chem. 1970, 53(2), 237-239. -- La muestra -

en un matraz cónico de 250 ml, se calienta con agua  $\approx$  40 ml y  $\text{HNO}_3$ , conc, en una parrilla por 10 min., se enfría, se transfiere a un matraz volumétrico y se diluye a 100 ml con agua y se filtra. El filtrado se aspira en una flama de aire-acetileno del espectrofotómetro; 1 % de solución de  $\text{LaCl}_3$  se añade para liberar el agente para Ca y Mg en la presencia de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Se alistan parámetros instrumentales y rangos de concentración óptica para As, Ca, Cu, Co, Fe, Mg, Hg y K. La recuperación del producto en preparaciones comerciales con rangos de 94-106 % de las cantidades declaradas.

D.I. REES.

Determinación de As total en muestras totales de dieta. Harvey K, Hunley y Joseph C. Underwood (Fd and Drug Adm., Kansas City, Mo. U.S.A.J. - Ass. off Analyt. Chem. 1970, 53(6), 1176-1178. - El método simple que se describe involucra el calcinado seco de la muestra con MgO y  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , libera el As como  $\text{AsH}_3$  con Zn a partir de una solución ácida. El  $\text{AsH}_3$  es pasado por una solución acuosa de dietilditiocarbamato de plata al 0.5 % (5 ml) y la extinción de la solución roja se mide a 540 nm. La Ley de Beer se obedece sobre el rango de 1 a 20  $\mu\text{g}$  de As y el límite de detección es 0.05 ppm de As en la muestra. Cualquier  $\text{H}_2\text{S}$  desprendido es absorbido por acetato de plomo impregnado en lana de algodón, y la interferencia de Sb se previene por la adición de un exceso de  $\text{SnCl}_2$  al matraz de reacción.

D.I. REES.

2217. Análisis espectral de sólidos y líquidos viscosos en la flama de inducción de plasma. Gerhard Pforr y Ousmane Aribot (Sekt. Chem. Friederich Schiller Univ., Jena, Germany) Z. Chemie. Lpz., 1970, 10(2), 78-79 (en alemán). Un plasma de Ar generado de 0.5-1.0 kW y 40 MHz es usado, junto con un espectrograma de cuarzo. La inducción de la muestra como una varilla es directamente permitida para sumergirse en el plasma - al 1 % de Fe, Mg, Pb, y As en el vidrio o cuarzo a determinarse. Las va-

rillas metálicas dieron resultados no satisfactorios a causa de su alta conductividad térmica y por lo tanto, menor volatilización. La introducción de muestras pulverizadas llevadas de un vibrador en una corriente de Ar (20 litros por hora) en el plasma a través de un tubo capilar de 0.2 mm mejoraron la sensibilidad para Ca, Mg, Ti, Fe y Al en un cuarzo de  $10^{-3}$  ó  $10^{-2}$  %. Se describe un nebulizador con forma de una parte circular o anular para la introducción de aceites viscosos en el plasma, se puede determinar tan poco como  $10^{-4}$  % de Al, Fe o Ni en dichos aceites.

A. TOWNSHEND.

2993. Procedimiento sugerido para determinaciones micro de As en forrajes arsenicales de animales. K.N. Johri, Harish C. Mehra y N.K. Kaushik (Dept. of chem. Univ., Delhi, India). Microchem. J. 1970, 15(4), 649-652. - Coloque una gota de 1.5 ml de solución problema en el centro de un papel filtro Whatman No. 41 de 55 mm en un horno circular Weiss a  $100^{\circ}$ , y lávelo en el anillo con porciones de 10 ml de agua. - Desenvuelva el anillo aplicando solución de  $K_2CS_3$  al centro, y lavando éste en el anillo con agua. Seque el papel, fije el  $As_2S_3$  con HCl, lave el papel con agua, sumérjalo en una solución de  $AgNO_3$  al 1 % y compare el anillo con los estándares preparados, de manera similar se pueden detectar cantidades abajo de 0.04 g de As con un error de menos del 8 %.

R. WASPE.

3504. Determinación de elementos de transición en petróleo (crudo) por análisis de activación neutrónica. II. Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Se, Sb, Eu, Au, Hg y U. K.R. Shah, R.H. Filby y W.A. Haller (Nucl. Radiat. Center, Washington State Univ., Pullman, U.S.A.) J. radioanalyt. Chem., 1970 6(2), 413-422. - Se describe un procedimiento instrumental que no comprende separaciones químicas o preconcentración, por consiguiente, se evita la contaminación y pérdida de elementos volátiles. La irra



diación fue llevada a cabo en un flujo térmico de neutrones de  $1 - 8 \times 10^{12}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg. Las muestras y estándares fueron contados con un espectrómetro de Rayos  $\gamma$  después de enfriar por 2 ó 3 días para medir  $^{76}\text{As}$  y  $^{198}\text{Au}$ , entonces, otra vez después de 10 - 12 días el tiempo de vida de los núcleos. El coeficiente de variación - con rangos de 0.1 % a 15 % y los límites de detección estimados están dados. La interferencia en las detecciones de Co y Fe a partir de reacciones de neutrones rápidos es débil y puede corregirse fácilmente. Las pérdidas de As, Se y Hg debidas a volatilización son negligibles. 23 elementos pueden detectarse (Para parte I vea Analyt. Abstr. 1971, 21, 1230).

E.J. EARLE.

3982. Emisiones moleculares características de varios fluoruros en una difusión de flama de H a baja temperatura. R.M. Dagnall, B. Flut, T. H. Risby y D.R. Deans (Imp. Coll. of Sci. and Technol., London S.W.1, England) Talanta, 1971, 18(2), 155-164. - Un mechero teniedo una muestra capilar (1.27 mm) rodeada por 36 capilares de stainless steel (0.69 mm) y soportando una flama de difusión fría de N-H fue usado para estudiar la emisión de los fluoruros de As, B, C, Ge, I, Mo, P, Re, S, Sb, Se, Si, Te, U y W. Los fluoruros fueron formados por el tratamiento del elemento (en un tubo de sílica a  $280^\circ$ ) con  $\text{ClF}_3$  diluido en N. Las líneas de banda o espectro fueron observadas para todos los elementos, - excepto para el U, y se hicieron intentos para identificar las especies emisoras.

R. WASPE.

1972

323. Determinación de As en carbón y en insecticidas (arsenicales) - por espectroscopía de absorción atómica. Spielholtz, Gerald I, Toralballa, Gloria C. y Steinberg, Ralph J. (Dept. Chem. Hebert H. Lehman Coll., - City Univ. New York, U.S.A.) Mikrochim Acta, 1971, 6, 918-923. - Después de la oxidación de los compuestos orgánicos con  $\text{HClO}_4\text{-HIO}_4$ , se obtuvieron los resultados seguros, especialmente cuando el accesorio de "Bote de Muestras" fue usado. (cf. Kahn et al. Analyt. Abstr., 1969, 17, 1274).

G. CHINNICK.

1260. Los compuestos coloridos del trifenil metano como indicadores redox en oxidimetría cerámica : titulación de Fe (II), uranio (IV), vanadio (IV), arsénico (III), oxalato e hidroquinona (quinol). Dutt U.V.S Eswara; y Rao, N. Venkateswara (Chem. Dept., Andhra Univ.; Waltair, India). Z. Analyt. Chem., 1972, 258(1), 32. - Setoglauquina o (C.I. Azul Básico I), cecotocianina Supra (C.I. Azul Básico 5), verde rápido FCF, (C.I. Verde comi da 3) y azul nocturno (C.I. Azul Básico 15) son todos indicadores apropiados para tales titulaciones. La muestra en  $\text{HClO}_4$  0.5 a 4N en general es titulada  $2\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$  0.05N en  $\text{HClO}_4$  N, 0.5 ml de una solución al 0.1 % del compuesto colorido, siendo usado como indicador; las variaciones están especificadas para ciertas determinaciones.

R. WASPE.

1972. Análisis para As y Br en aceites terrestres y marinos. Lunde, Gulbrand (Central Inst. for Ind. Res., Forskningsv. 1, Oslo, Norway) J. Am. Oil Chem. Soc. 1972, 49(1), 44-47. - Muestras homogeneizadas de e.g. peces, algas o tejidos animales fueron extraídas bajo reflujo con  $\text{CHCl}_3$ -metanol, el aceite extraído fue saponificado con KOH etanólica y los ácidos grasos fueron extractados con éter etílico después de la acidificación de la mezcla con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . La separación de los ácidos (en las fracciones) fue llevada a cabo en una columna de sílica gel por el método de Barron y Hanahan (J. Biol. Chem. 1958, 231(93)), y un análisis por activación neutrónica no de



vación neutrónica no destructiva (flujo  $\approx 5 \times 10^{12}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por segundo; con detector de NaI) fue usado para medir las cantidades de Br y As de las fracciones. El método es sensible a 5-10 ng de Br y de 2-5 ng de As. La interferencia de  $^{24}\text{Na}$  puede reducirse por retardar la cuenta de la actividad  $\gamma$  por 4 ó 5 días, pero solo al costo de sensibilidad impar. Se encontraron cantidades de Br con rangos de  $< 0.01$  ppm, en tejido de alca a 640 ppm en ácidos grasos extraídos en alga; cantidades de As en rangos de 0.7 ppm en los ácidos grasos de aceites de calamar a 221 ppm en un aceite de alga.

D.G. PORTER.

3314. Extracción con tolueno de algunos elementos como ioduros del medio ácido  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -KI. Aplicación del análisis por activación neutrónica II. Determinación de As y Sb en materiales biológicos y niveles de submicrogramos. Byrne A.R. (Jozef Stefan Inst. Ljubljana, Yugoslavia). Analytica Chim. Acta, 1972, 59(1), 91-99. Muestras (0.1-1g) y estándares (solución de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en  $\text{HNO}_3$  y de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en  $\text{HCl}$ ) son irradiadas en un flujo de neutrones de  $1.8 \times 10^{21}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg. durante  $\approx 20$  horas y después se dejan reposar por 1-3 días. Las muestras juntas con  $\text{As}^{\text{III}}$  y  $\text{Sb}^{\text{III}}$  (1-2 mg cada una), fueron calcinadas en húmedo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. (4 ml) y  $\text{HNO}_3$  conc. (2 ml). Cada solución resultante es hecha 12 N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y lavada con tres porciones de 10 ml de  $\text{CCl}_4$  para quitar el  $^{82}\text{Br}$  (opcional en este paso. Después del ajuste a ser 12N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.05M en KI, la solución (15 ml) es extraída con 12 ml de tolueno. La fase acuosa se descarta. La fase orgánica (10 ml) se lava con 15 ml de una solución 12N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.5M en KI, con adición de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  para quitar el  $^{82}\text{Br}$  (si no se ha hecho); la fase acuosa se descarta. El As se extrae de la fase orgánica con 15 ml de una solución 6N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 0.5M en KI, y se cuenta el  $^{76}\text{As}$  (al pico 0.559-MeV). Se extrae entonces el Sb de la fase orgánica con 15 ml de solución 6N en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y 1.4M en

KI, y se cuenta el  $^{122}\text{Sb}$  (al pico 0.564 MeV). La muestra final y solución estándar se diluyen con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N a 25 ml para ser contados. Las pérdidas de As y Sb durante la calcinación, son negligibles y se recuperan durante la extracción con tolueno por completo. La recuperación de cantidades conocidas de  $^{76}\text{As}$  y  $^{122}\text{Sb}$  de muestras de pelo y col fueron satisfactorias. Los resultados obtenidos por esta técnica para As y Sb en col estándar iban de acuerdo con los valores recomendados. La posible interferencia es discutida. (Para parte I ver Analyt. Abstr. 1972, 23, 3011.)

W.C.D.

3544. Estimación de As en cerveza y malta. Institute of Brewing Analysis Committee (33 Clarges Street, London, W1Y 7PL, England). J. Inst. Brew. 1971, 77 (4), 365-368. -Un estudio colaborativo de los métodos de Gutzeit y dietilditiocarbamato de plata ha resultado en la recomendación del método de Gutzeit. Con propósitos de rápido control, las determinaciones pueden llevarse a cabo directamente en cerveza o en un extracto de malta, pero en casos de disputa, la materia orgánica debe ser primero destruída por oxidación húmeda. El procedimiento, que es esencialmente aquél del B.P., se describe en detalle.

N.EVERS.

3612. Determinación de rastros de As por co precipitación y fluorescencia de Rayos X. Reymont, T.M.; y Dubois, R.J. (Hercules Inc. Bacchus Works, Magma Utah, U.S.A.). Analytica Chim. Acta, 1971, 56(1), 1-6. -Después del tratamiento de la muestra, del aire, agua, suelo o vegetación) con Br en  $\text{CCl}_4$  y con  $\text{HNO}_3$ , la solución se evapora a desprendimiento de vapores con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dil. y agua. El arsénico es precipitado como sulfuro con tioacetamida de una solución 3.7M de  $\text{HClO}_4$  conteniendo una alícuota de la solución problema y Mo añadido para precipitar. El precipitado se colecta en un filtro Millipore (25 mm, tamaño de poro  $2\ \mu\text{m}$ ) y se seca. Las in-

tensidades de la línea  $As K\alpha$  y las condiciones se miden a  $2\theta = 34.00$  y a  $2\theta = 35.00^\circ$ , respectivamente. Abajo de  $1 \mu g$  de  $As$  se puede determinar.

R. WISPE.

4234. Determinación de residuos arsenicales herbicidas en tejidos de plantas. Sachs, R.M.; Michael, J.L.; Anastasia, F.B.; y Wells, W.A. (Plant. - Sci. Lab., Fort Detrick, Frederick, Md. U.S.A.) Weed Sci., 1971, 19 (4), 412-416. - Muestras de retoños de frijol fueron primero digeridas con  $HNO_3$ , para evadir pérdidas de  $As$  como cloruros volátiles durante la carbonización, luego se añadió  $H_2SO_4$  y se calentó hasta desprendimiento de vapores. El  $As(V)$  inorgánico fue entonces determinado por el método del dietil ditio carbamato de plata, esencialmente por el método de - Fours, et al. (Analyt. Abstr. 1960, 7, 1821), pero con un aparato modificado y la eliminación del absorbedor de sílica gel. Había una relación rectilínea con la extinción a 540 nm y el peso de  $As$ , en la muestra - en el rango 0.6 a 20  $\mu g$ . Los herbicidas ácido cacodílico, Na metano arsenato, arsenato de sodio y arsenito de sodio fueron identificados por cromatografía de papel de extractos acuosos con propanol- $NH_3$  acuoso (7:3), alcohol isopropílico-agua-ácido acético (100:30:1), alcohol isopropílico-agua (7:3) y metanol- $NH_3$  mM aq. (4:1) como solventes.

G. WALLACE.

4447. Uso de la cámara de ionización del laboratorio Nacional de Física, tipo 1363A en análisis por activación neutrónica. Heydorn, K. (Isotope Division Atomic Energy Commn. Res. Estab. Risoe, Roskilde, Denmark). J. = Radioanalyt. Chem, 1972, 10 (2), 245-256. - Cuando este instrumento fue usado en la determinación de cantidades de  $As$  (mg), con medidas del producto químico por re-irradiación, se obtuvieron una exactitud satisfactoria y una precisión de  $\pm 1\%$  con solo una lectura. Las ecuaciones - se presentan para mostrar cómo la sensibilidad óptima para un elemento dado y la mayor discriminación contra ellos puede obtenerse. Solo-

As, In, Eu, Mn, Au, Dy, V, La, Na, Ga, Br, Sn, Ir y W son considerados como apropiados para la determinación por este método.

W.J.BAKER.

4686. Procedimiento de rutina de filtrado para la determinación de metales tóxicos en (raspado de pinturas) filtrados. Hodson, T. y Lord D. W. (Publ. Analysts Lab., County Hall, Preston, Lancs.; England). J. Ass. publ. Analysts, 1971, 9(2), 60-63. - Las hojuelas de pintura (50 mg) se calientan a  $450^{\circ}$  por 30 minutos con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (50 mg), y la mezcla se enfría, entonces debe evaporarse con un baño de agua hirviendo con  $\text{HNO}_3$  (1 ml) y 1 ml de HCl, el residuo se disuelve en HCl al 1 % hirviendo para dar un volumen final de 25 ml. El Pb, Cr y Cd se determinan en porciones de esta solución por espectrometría de absorción atómica (flama de aire - acetileno), medidas a 283.3, 228.8 y 257.9 nm, respectivamente, y el Ba por fotometría de flama (flama de acetileno- $\text{NH}_3$ ; medidas a 553.6 nm). El Sb en la solución se determina con uso de verde brillante. (C.I. Verde Básico I) (Galliford y Yardley, Analyt. Abstr., 1964, 11, 3600), y el As se determina por el método del dietil ditiocarbamato de plata del AOAC. El método británico de estatutos es aplicado cuando los contenidos metálicos determinados por estos procedimientos exceden los límites prescritos.

R.S.KIRK

5013. Métodos de prueba para agua en la industria. As, Pb y S. British Stds. Institution. BS 2690 : Part. 14 : 1972. 15 pp. - El As se determina espectrometricamente con dietilditio carbamato de plata (cf. Analyt. Abstr. 1969, 16, 2971) El plomo, espectrometricamente con ditizone, y  $\text{S}^{2-}$  por causar que ellos reaccionen con acetato de zinc, liberando  $\text{H}_2\text{S}$  y midiendo espectrometricamente el color formado con NN-dietil-p-fenilamidamina.

N.EVERS.

1973

1904. Análisis para elementos unidos orgánicamente (As, Se, Br) y fósforo en aceites marinos naturales, refinados, blanqueados e hidrogenados producidos por peces de diferente calidad. Lunde, Gulbrand (Central Inst. Ind. Res., Blindern, Oslo, Norway). J. Am. Oil Chem. Soc., 1973, 50(1), -26-28. -La muestra 5(g) se sella en una ampollita y se irradia en un flujo de neutrones de  $5 \times 10^{12}$  neutrones térmicos por  $\text{cm}^2$  por 20 horas. La actividad debe contarse en un espectrómetro 400 channel, con un cristal de NaI de buen tipo (3" x 3"). El  $^{82}\text{Br}$  y  $^{76}\text{As}$  son medidos de 1 a 7 días después de la irradiación, a menos que el  $^{24}\text{Na}$  esté presente. Cuando se cuenta debe haber una pausa momentánea hasta que la interferencia sea negligible. El  $^{75}\text{Se}$  se cuenta cuando la actividad isotópica del Br y As se vuelve lo suficientemente baja. El P se determina por medidas del  $^{32}\text{P}$  en el espectro de radiación desacelerada, haciendo la corrección apropiada para la actividad del  $^{75}\text{Se}$ .

D.G. PORTER

1927. Determinación polarográfica de pulso directo de As III y Pb en agua y efluentes acuosos. Heckner, Helmut N. (Zentrallab. f. Chem. Anal.--Kernforschungsanlage, G.m.b.H., Juelich, Germany). -La muestra acuosa está hecha de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M y HCl 2M y sujeta a polarografía de -0.10 a -0.06V (vs. el S.C.E.) con el uso del método estándar de adición. Los límites del método son 20 partes por  $10^9$  para As III y de 5-10 partes por  $10^9$  de Pb. Si se determinara el As total, el As V primero se reduce a As III con hidrazina. El tiempo de análisis es de 10-15 min.

S.M. MARSH.

230. Determinación de metales de transición en rellenos y recubrimientos de arcillas de (caolín). Triglia, Emil J.; y Huege, Fred R. (Engelhard Minerals and Chemicals Corp., Menlo Park, Edison N.J., U.S.A.). TAPPI, 1972 55, (6), 909-917. -Se describen métodos de absorción atómica para la determinación de Hg, Cu, Cd y Pb y un método espectrofotométrico es dado para la determinación de As.

Dicho método es después de la separación por destilación como  $\text{AsH}_3$ , los métodos se basan en procedimientos conocidos, y son descritos en detalle. Los procedimientos fueron usados en un estudio para establecer si las muestras ofrecían o no cualquier peligro en la salud. Todas las muestras contenían niveles de estos elementos abajo de aquellos aceptados como peligrosos.

E.HARRIS.

3124. Análisis de fluorescencia de rayos X. Energía dispersiva de partículas de aire en Texas. Rhodes, John R., Pradzynski, Andrey H.; Hunter, Colin B.; Payne, Jimmie S.; y Lindgren, James L. (Columbia Scientific Industries, Austin, Texas, U.S.A.). Environ. Sci. Technol., 1972, 6(10), 922-927. Se describe una técnica para la determinación de Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb, As, Br, Sr, Zr y Mo. La muestra se colecta por uso de un muestreador de aire de gran volumen de 10" X 8". Se usa papel filtro Whatman No. 41 (una pieza de 2" de diámetro) para medidas de fluorescencia con  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ , como orígenes. La sensibilidad mejora con el aumento del No. atómico, pero los límites de detección son considerablemente menores que los valores de seguridad recomendados. El método es al menos tan sensible como la espectrofotometría de absorción atómica.

H.C.BARLOW

3212. Determinación por emisión espectroquímica de pequeñas cantidades de Cu y otros elementos en materiales biológicos. Haupt, P.M. y Törringa, B.J. (Centraal Lab., TNO, Delft, Netherlands). T.N.O. Nieuws, 1972, 27(9), 453-456. (en alemán). - Un método espectrográfico para la determinación de 9 o más elementos de transición es descrito. El material (125 mg) se seca y sujeta a baja temperatura, volviéndolo cenizas en una corriente de oxígeno activado. La ceniza es mezclada con un acarreador ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) y colocada en el hueco de un ánodo de grafito para análisis. - El proceso es descrito en detalle y también es ilustrado. La sensibilidad

dad del método (en ppm) es como sigue : Cd(5), As(5), Sb(3), Pb(1), Cr(3) Be(0.1), Sn(1) y Cu(1).

P.D.PARR-RICHARD

3462. El arsénico como un elemento en huellas en agua. Senften, Hans (Inst. Lebensmittelchem., Univ. Bern, Switzerland). Mitt Geb. Lebensmittelunters. u. Hyg, 1973, 64(1), 152-170. (en alemán). - En una investigación de la posible presencia de As en agua potable, se usaron modificaciones de métodos publicados para la determinación de As (después de la concentración por co-precipitación con  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) por espectrofotometría del complejo acetil ditio carbamato de plata. El agua potable estuvo prácticamente libre de As, pero hasta  $1.4 \mu\text{g}$  de As por litro fueron encontrados en aguas de ríos y lagos.

R.F.SMITH.

511. Determinación de huellas de metales en agua usando espectrometría de fluorescencia de Rayos X. Watanabe, H.; Berman S.; y Russell, D. S. (Div. Chem. Nat. Res. Council of Canada, Ottawa, Ont.). Talanta, 1972, 19(11) 1363-1375. - El Fe, Mn, Cu, Zn, Cd, As, Pb y Se se precipitaron de la muestra con dietil ditio carbamato de Na(I) ó 1-(2-piridilazo)-2-naftol (II) en presencia de  $\text{Ni}^{2+}$  como acarreador y colectado en un filtro Millipore para análisis de fluorescencia de Rayos X. Los límites de detección son : 0.02 a 0.12  $\mu\text{g}$ . La precisión del método es mejor, si se usa II. La determinación de Mn falla si se usa I, pero si están presentes grandes cantidades de Fe (III), se recomienda I, con el uso de tartrato como agente enmascarante.

R.G.ANDERSON.

2154. El ferron como catalizador e indicador en la titulación cerimétrica de  $\text{As}^{\text{III}}$ . Rao, N. Venskaleswara; Subrahmanyam, B.; y Rao, B. Seshagiri (Chem. Dept., Andhra Univ. Waltair, India). Z. Analyt. Chem, 1972, 260(5), 367-368. - En la titulación del  $\text{As}^{\text{III}}$  0.1N con  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  0.1N, el ferron funcio

na como catalizador y, por titulaciones con solución 0.01N, también como indicador. Una corrección de indicador de 0.2 ml de titulador 0.01N debe aplicarse a los resultados. La titulación con solución 0.1N es como sigue. -- A 30 ml de una solución (N a 3N en  $H_2SO_4$ ) conteniendo de 2-10 ml de As (III) 0.1N, añada 0.5 ml de ferron 5mN y 0.1 ml de ferroína 10 mN, titule con  $Ce(SO_4)_2$  0.1N a un punto final azul. Titulación -- con solución 0.01N. -- Omita la ferroína y titule con  $Ce(SO_4)_2$  0.01N en presencia de 0.5 ml de solución de ferron, añadiendo el titulante suavemente cerca del punto final, que está indicado por un cambio de color del amarillo al rosa persistente (>1 min.).

R. WASPE.

2599. Técnica de calcinación seca para la determinación de arsénico en peces marinos. Leblanc, Patrick J., y Jackson, Adrian L. (T.W. Beako -- Consultants Ltd, Toronto, Ont., Canada). J. Ass. off Analyt. Chem., 1973, 56, (2), 383-386. Para el húmedo (1-4 g) o seco (0.5 g) de muestra en un crisol Coors, se añade una solución de  $MgSO_4$  al 50 % (8 ml), y, después de mezclar, los contenidos son precalcinaados a  $200^\circ$  bajo una lámpara de i.r., y después calcinaados a  $500^\circ$  por 12 horas en una mufla. La ceniza seca se disuelve en HCl, y el arsénico es reducido con Zn a  $AsH_3$ , que es acomplejado con dietil ditio carbanato de plata y se analiza colorimetricamente a 535 nm. Cantidades recuperadas de 2 a 5  $\mu$ g de As son añadidas a 0.4 g de orquídeas (hojas) con rangos de 91 a 98 %. La técnica da valores mucho mayores para el arsénico, que el procedimiento de digestión con  $H_2SO_4$ - $HNO_3$  para varias comidas de mar, e.g. 3.9 ppm para cangrejo, comparadas con 0.04 ppm.

DI. RSES

2007. Análisis para arsénico en la fase lipídica de alga marina y limnética. Lunde, Gulbrand (Central Inst. for Ind. Res., Oslo, Norway) Acta Chem scand., 1972, 26(7), 2642-2644. El trabajo fue llevado a cabo en un estudio de la naturaleza de los compuestos conteniendo As presentes en or



ganismos marinos ,y de la habilidad de los organismos para sintetizar compuestos organoarsénicos.Las fases lipídicas fueron estudiadas ,como ellas fueron menos sujetas a contaminación de arsénico,que las fases acuosas.Varias especies de algas fueron cultivadas en agua fresca o salada enriquecida con nutrientes de plantas;no se añadió arsénico, el nivel de arsénico ( $< 3 \text{ partes} \times 10^{-12}$ ) presentes siendo atribuidas a impurezas presentes en el agua o los nutrientes.Los lípidos fueron extraídos por la adición de agua y metanol a una suspensión del alga en  $\text{CHCl}_3$  y agitando la mezcla por dos horas.El agua fue entonces añadida ,la película de  $\text{CHCl}_3$  fue separada y evaporada,y una solución del aceite resultante ,con hexano,fue lavada con agua.La solución de hexano (junto con estándares de  $\text{As}_2\text{O}_3$  en  $\text{HCL}$  0.1N) fueron irradiadas en una ampollita de sílica en un flujo termal de neutrones de  $\sim 10^{13}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por segundo,y las muestras irradiadas fueron transferidas a recipientes de vidrio para espectrometría de Rayos X de  $^{76}\text{As}$  -- (después de 3 ó 4 días por aminoración de  $^{24}\text{Na}$ ).Las muestras que contenían insuficiente Br para causar interferencia a partir de  $^{82}\text{Br}$ .Los contenidos de As encontraron rangos de 0.4 a 4.8 ppm.La significación de estos valores es discutida.

B.HARRIS.

1974

99. Titulación de  $\text{As}^{\text{III}}$  con sulfato de cerio $^{\text{IV}}$  en presencia de indicadores tipo de difenilamina. Gandikota, Muralikrishna; y Rao, G. Gapola (Dept. Chem., Andhra Univ., Waltair, India). *Analytica chim. Acta*, 1973, 65 (1), 231-235.- La solución de  $\text{As}^{\text{III}}$  (0.5-0.9 m-equiv) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  N a 4N (50 ml) se mezcla con un ml de mezcla catalizada (20.8 ml de KI 0.1 M y 4.16 ml de  $\text{KIO}_3$  0.1 M diluído a 250 ml) y se titula con  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  0.1 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. Los indicadores del punto final satisfactorio son 0.2 ml de difenilamina 0.1 % o difenilbenzidina en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ó difenilaminsulfato de bario al 0.1 % ó 0.1 ml de ácido N-fenil antranílico acuoso al 0.2 %. No hay interferencia de 2 m-eq de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , ó  $\text{Mn}^{\text{II}}$  ó 1 m-eq de Ni ó Cu. Se pueden conducir titulaciones inversas con difenilamina como indicador. El fierro bivalente y el  $\text{As}^{\text{III}}$  pueden titularse sucesivamente en la misma solución, después de la adición inicial de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (de 2 a 3 ml) al medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Y adición del catalizador después de la titulación del  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .

W.C. JOHNSON.

712. Correlación del aumento de sensibilidad de la absorción atómica para iones metálicos seleccionados con propiedades físicas de solventes orgánicos. Lemonds, Alice, J., y Mc Clellan, B.E. (Dept. Chem. Murray State Univ., Ky.; U.S.A.) *Analyt. Chem.*, 1973, 45(8), 1455-1460.- Los valores aumentados (E) para alcoholes secundarios, cetonas, ésteres y otros compuestos como solventes para Ag, Cd, Ni y iones Zn fueron determinados para cada sistema metal-solvente. El E fue calculado de un valor de absorción para el sistema como comparado con ese para un sistema acuoso teniendo la misma concentración del metal.- Las gráficas de E vs longitud viscosidad y E vs punto de ebullición tienen pendientes negativas, para cada metal y la gráfica de E vs (viscosidad por punto de ebullición) fue rectilínea. La densidad y la -

tensión superficial (i.e. tamaño de gota) tenían un efecto casi negligible en E. La viscosidad y el punto de ebullición fueron los parámetros físicos más importantes influenciando la selección de solventes para la espectrometría de absorción atómica.

W.J. BAKER.

827. Determinación de As(III) por el método de Banda Anódica usando co-depositación con cobre. Kuwabara, Takeshi; Suzuki, Shigetaka; y Araki Shun (Dept. Ind. Chem., Fac. Engn, Metropolitan Univ., Setagaya-Ku, Tokyo Japan). Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, 46(6), 1690-1694. - El Cu y el As en medio de HCl son co-depositados en un electrodo de platino rotante a una corriente constante de 100 mA durante 30 minutos. El depósito es sumergido en HCl 4M fresco por un potencial lineal con rangos de -0.2 a +1.0 V vs el E.S.C.. El voltamograma tiene dos picos, que a +0.5 V es debido al As, y su área es proporcional a la concentración de As en el rango 0 a 10 ppm. Los efectos de varios electrolitos soportes (por ambas, depositación y bandas) y la naturaleza del depósito ha sido investigada.

T.G. ALLISTON.

1226. Estudio de los niveles de Cu, Zn, As en leche en polvo por análisis por activación neutrónica. Lacroix, J.P.; Steinier J. y Dreze, P (C.A.M.I.R.A., Chaire Phys. et Chem. Phys., Fac. Sci. agron. del'Etat, Gembloux, Belgium) Analyt Letter, 1973, 6(6), 565-575 (en francés). - La muestra (1g) se calcina a baja temperatura y porciones de la ceniza (50 mg) son irradiadas en un flujo de neutrones de  $\underline{N} 10^{13}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg durante 24 horas. Las ampollitas conteniendo la ceniza se enfrían en N líquido, la ceniza se disuelve en HCl 6N (2 ml) conteniendo acarreadores (5 mg de  $\text{NaAsO}_2$ , 6 mg de  $\text{ZnCl}_2$  y 10 mg de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) y el  $\text{As}^{\text{V}}$  se reduce a  $\text{As}^{\text{III}}$  por el paso por el  $\text{H}_2\text{S}$ . La solución se transfiere a una columna (15 cm x 0.87 cm i.d.) empaquetada con

Dowex 2 x 8 (200 - 400 la malla; forma  $H^+$ ) ; el  $As^{III}$  es eluido con  $HCl$  4N, el  $Cu^{II}$  con 2.5 y el  $Zn$  con 0.1N. La fracción conteniendo  $Cu$  (II) se evapora, el residuo se disuelve en solución buffer de acetato de pH 5 (12 ml) y se extrae con solución de ditizone al 0.25 % en  $CHCl_3$  (10 ml y 2 x 5 ml) para separar el  $Cu$  del  $^{82}Br$  que interfiere. La fracción conteniendo  $As$  es tratada con  $H_2S$  para precipitar  $As_2S_3$ , el precipitado es lavado y disuelto con solución de  $(NH_4)_2S_2$ . Las medidas de actividad son hechas con detector de  $NaI(Tl)$  y analizador de canales múltiples. Son posibles determinaciones satisfactorias de  $Cu$  y  $Zn$ , pero la interferencia del  $^{82}Br$  limita la sensibilidad del  $Zn$ . Se sugiere que la separación por intercambio de cationes del  $Zn$  pueda aminorar esta dificultad.

D.G. PORTER.

1430. Análisis espectrográficos de soluciones de oro platinado. Un método de matriz común para 12 elementos en 10 diferentes baños de plata. Le Roy, V.M., y Lincoln, A.J. (Instrum Anal. Lab. Engelhard Minerals and Chemicals Corp; Newark, N.J. U.S.A.). *Plating*, 1973, 60(9), 922-927. - Un método espectrográfico d.c. de arco para la determinación de  $Al, Ag, As, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Si, Sn, Zn$ , en solución de baño oro platinado o variando ampliamente su composición es descrito debido a dificultades en la preparación de estándares en solución. Las muestras son residuos, las muestras y los estándares con las mezclas de soluciones residuales obtenidas por evaporación a sequedad de la solución muestra y solución estándar, hechas en una solución matriz de composición correspondiente a aquella de la solución convencional de plateado. Los residuos son mezclados con grafito pulverizado conteniendo 1 % de  $In_2O_3$  para dar un estándar interno. Es necesario hacer adiciones de  $K$  de 30 % de la muestra pesada a muestras conteniendo un poco o nada de  $K$ . Se dan coeficientes de variación (10 determinaciones), con rangos de 2.8 % para  $Pb$  a 18.9 % para  $Si$ , con -

un promedio de 7.1 %.

S.J.WOOD.

1484. Determinación de múltiples elementos en hojas de tabaco por análisis instrumental de activación neutrónica. Yang, M.H.; Yeh, S.J. y Lai, S.F. (Nat. Tsing Hua Univ. Hsinchu, Taiwan). Radii-isótopos, Tokyo, - 1973, 22(3), 118-123. - La determinación simultánea de varios elementos en hojas de tabaco es posible por la espectrometría de gran resolución Ge(Li) y la reducción de datos computarizada. Por la selección de las condiciones apropiadas, irradiación, enfriamiento y conteo, el Sb, As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Fe, La, Hg, Mn, Sc y Zn pudieron determinarse por separación química. Los límites de detección para los diferentes elementos se ha establecido.

NUCL.SCI.ABSTR.

1821. (-) Epidrina en cloroformo como un solvente para dietilditio-carbamato de plata en la determinación (espectrofotométrica) de As (en agua natural). Kopp, John F. (Nat. Environ. Res. Center, Environ. Protection Agency, Cincinnati, Ohio, U.S.A.). Analyt. Chem., 1973, 45(9), 1786-1787. - La substitución de (-) Epidrina en  $\text{CHCl}_3$  por la piridina convencional como solvente para el reactivo cromogénico usado para la determinación de As en  $\text{H}_2\text{O}$  elimina el desagradable olor asociado con las operaciones. La sensibilidad, seguridad y precisión son inafectadas, y no hay interferencia de Sb en concentraciones tan altas como  $0.2 \text{ mg/l}$  (cf. Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater, 13th edn., 1971, p.62).

W.J.BAKER.

2355. Tren de muestreo semi micro para espectroscopía de resonancia Raman. Long, Gary J.; Basile, L.J., Ferraro, J.R. (Argonne Nat. Lab., Ill; U.S.A.). Appl. Spectrosc., 1974, 28(1), 73-74. - Se muestra que la muestra

rotante (Resonancia Raman), la técnica de excitación láser, que permite medidas de muestras muy coloridas (Cf. Kiefer y Bernstein Analytical Obstr. 1972, 23, 1096).—Puede aplicarse a muestras de menos que 1 mg. La técnica podría ser útil para la identificación de pequeñas cantidades de compuestos decolorados por comparación con el espectro estándar.

W.C.D.

2522. Datos de cromatografía de capa fina para sustancias inorgánicas. Brikman, U.A.T., Vries, G.de; y Kuroda, R. (Chemical Lab., Free Reform ed Univ., Amsterdam, Netherlands). J.Chromat., 1973, 85(2); Chromat., review 1973, 17(2), 187-56.—Este papel resume la literatura hasta el final de 1972. Los datos son presentados en forma tabular, cada tabla mostrando la(s) referencia(s), las condiciones t.l.c. y los resultados (generalmente expresados por valores  $R_f$ ). Las especies relacionadas son agrupadas como sigue— (i) Ag, Tl, Hg, Pb, Bi, Cu, I, Cd ; (ii) As, Sn, Sb, Se, Te y Ge ; (iii) Re, V, Mo, W, I ; (iv) Metales nobles, Nb y Ta ; (v) Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Zr, In, Hf, Th, y U ; (vi) Complejos de Cr (III) y Co(III) con e.g. aminas y amino ácidos ; (vii) Metales de tierras raras raras y actinoides ; (viii) Metales alcalinos y de tierras alcalinas ; (ix) Elementos de grupo (v) combinados con uno de los grupos (i), (ii), (iv), (vii) u (viii) ; (x) Mezclas de dos grupos no incluyendo el grupo (v) ; (xi) Mezclas de cationes de mas de dos grupos ; (xii) Mezclas de cationes y aniones ; (xiii) Aniones conteniendo halógenos, pseudohalógenos y Xe ; (xiv) S<sup>-</sup> conteniendo especies ; (xv) P<sup>+</sup> conteniendo especies ; (xvi) Aniones miscelaneos y mezclas de grupos (xiii), (xiv), y (xv). Un índice de autores es incluido, y tiene referencias en cruz con las tablas cuando es necesario.

B.HARRIS.

3687. Determinación por absorción atómica de As a partes por  $10^9$  ni veles en  $H_2O$  por sistemas de flama arsina-argón hidrógeno combinados con el uso de tabletas de zinc en plovero, KI y cloruro estañoso como reductores. Yamamoto Yuroku, Kumamaru, Tokahiro; Hayashi, Yasuhisa; y Kamada, Toshihiko (Dept. Chem. Iroshima, Univ., Japan). Japan Analyt., 1973, 22 (7), 876-881 (en japonés). - La muestra (20 ml, conteniendo hasta 1  $\mu$ g de As) se trata con 2 ml. de HCl 12M, 1 ml de solución de KI al 40% y dos ml de solución de  $SnCl_2$  al 10%. La tableta de Zn pulverizado (2 piezas de 0.5 g). se añade, el vaso de reacción se conecta al aparato y después de la reacción por 90 seg. se pasa Ar a través de la mezcla para arrastrar el  $AsH_3$  y H en la flama Ar-H. La absorción se mide a 193.7 nm. La sensibilidad (para una absorción de 1%) es 0.7 partes de As por  $10^9$ , y la respuesta es rectilinearmente relacionada a la concentración hasta 50 partes por  $10^9$ . Hasta 7  $\mu$ g de  $Se^{IV}$ , 150  $\mu$ g de  $Pb^{II}$ , 220  $\mu$ g de  $Sb^{III}$  y 200  $\mu$ g de  $S^{2-}$  se toleran, y otras numerosas especies no interfieren.

DE AUTHOR'S SUMMARY.

1975

2B105. Separación de rastros de As en metales acompañantes por extracción por solvente con fosforoditioaloes de dialquilo, y su determinación (fotométrica) en objetos complejos. Sergeeva, J.J., Levin I. S., Tishchenko, L.I.; y Dan'Kova, U.S. (Inst. Phys. Chem. Princip. Process. Miner. Ravn Mater., Acad. Sci USSR, Siberian Branch, Novosibirsk). Zh. Analit. Khim., 1973, 28(11), 2188-2191 (en ruso). - Se extrajo arsénico trivalente de una solución acuosa 0.4-0.5N de HCl con una solución 0.5N de tales extractantes en decano. El extracto se lavó con HCl de 10 - 12N y agitó con un volumen equivalente de una solución acuosa saturada de Br para descomponer el extractante y para oxidar el As (III) a As (V), el As(V) marcado fue entonces determinado espectro fotométricamente como "azul de arsenato molibdeno". El coeficiente de variación para la determinación de As ( $\approx 20 \mu\text{g}$  de As<sup>III</sup> por ml) en mezclas preparadas conteniendo de 60 - 5000 dobles excesos de Zn, Ni, Co, Fe<sup>III</sup>; Cd, In, Sn<sup>II</sup>, Bi y Sb fueron  $< 1.15 \%$ . El método también se usó para determinar 0.001 a 20  $\mu\text{g}$  de As por ml en solución ind. conteniendo (g/l) Zn(140), Cd(2), Cu(0.53), Sb(0.002), Fe(0.5), Cl(0.2), F<sup>-</sup>(-0.05), Mn(6.0) y Sn(0.02).

M. POLASEK.

3B95. Trampa de sulfuro de hidrógeno simple para la determinación de As de Gutzeit. Crawford, G.M. y Tovares Oscar (El Paso City County Hltd Dept., Texas U.S.A.). Analyt Chem., 1974, 46(8), 1149. - El AsH<sub>3</sub> conteniendo gases desprendidos del generador son pasados a través de un filtro de disco de fibra de vidrio (Gelman, tipo A, cortado en círculos de diámetro = 3.75 cm mojada en una solución de acetato de plomo al 10 % durante 3-4 horas y puesto a secar) montado en un monitor de campo Millipore. Cualquier H<sub>2</sub>S en los gases es atrapado mas efectivamente que por el algodón de vidrio impregnado de acetato de plomo. La tubería Tygon se usa para conectar el generador al disco y



después a un tubo de absorción.

W.C.D.

5B60. Determinación de restos de As en Cd altamente puro y en ácidos minerales (o en agua). Veits, N.A.; Kaplin, A.A.; y Stromberg, A.G. - Izv. vyssh. uchev. Zaved., Khim. khim. Teknol., 1973, 16(9), 1448-1449; Referat Zh, Khim, 19GD, 1974, (3), Abstr. No. 3G151 (en ruso). - La mayoría del Cd se extrae de la muestra por destilación al vacío, entonces el As se destila del residuo en forma de  $AsCl_3$ . Este se colecta en HCl 1M y se determina por voltametría de banda anódica (electrodo de oro; preelectrólisis de 1 min a 0.6 V vs el E.S.C.). Abajo de 0.6 µg de As se pueden determinar. El método usado para la determinación de As en ácido sulfúrico o nítrico es similar, éste comprende la concentración de las impurezas por evaporación de la muestra, pero la separación del As por destilación es innecesaria.

L.D. HEWITT.

2D14. Determinación por absorción atómica de cantidades nanogramícas de As en medios biológicos. Orheim, R.M. y Broveer, H.H. (Dept. Environ., Hltd, Univ. Washington, Seattle, U.S.A.). Analyt. Chem, 1974, 46(7), 921-922. - Muestras orgánicas son calentadas con  $HNO_3$  conc. (10 ml) y  $H_2SO_4$  conc. (1 ml) hasta que se desprende  $SO_3$ , entonces se añaden 10 ml de  $H_2O_2$  al 30 % y la mezcla se calienta hasta que el  $SO_3$  se desprende otra vez, esto se repite hasta que la obscuridad de la solución ya no aumente. Se añaden 25 ml de agua, 15 ml de HCl conc., 1 ml de KI al 15 %, una solución de  $SnCl_2$  al 20 % en 1 ml de HCl 8N y 1.5 g de Zn granulado, en orden, y el  $AsH_3$  que se desprende se colecta en una trampa enfriada con N líquido. La presión en la trampa se reduce a 15 torr y se calienta a temperatura ambiente y se conecta al aspirador de un instrumento de absorción atómica de un solo rayo teniendo una lámpara catódica de vacío para arsénico. La solución a

cuosa estándar conteniendo de 0 - 500 ng de As se trataron de forma similar. La cantidad recobrada de As añadida a toda la sangre es cuantitativa. La respuesta es rectilínea hasta 100 ng de As, y una curva útil puede trazarse hasta para 500 ng; el límite de detección es de  $\sim$  5 ng.

R.A.BRENAK.

3D8. Procedimiento preciso para análisis por activación neutrónica de multielementos, de elementos de transición en materiales biológicos. Henzler, T.E.; Korda, R.J.; Helmke, P.A.; Anderson, M.R.; Jimenez, M.M.; y Haskin, L.A. (Dept. Chem. Univ. Wisconsin, Madison, U.S.A.) J. radioanalyt. Chem., 1974, 20(2), 649-663. - Se describen procedimientos para la determinación de As, Cd, Co, Cu, Ga, Hf, Hg, Mn, Na, Sb, Sc, Se, Zn y los metales de tierras raras con uso de separaciones radioquímicas. Los procedimientos han sido evaluados por aplicación a una muestra estándar (NBS) de hígado de oveja. Los resultados están en acuerdo, con las incertidumbres, con aquellos suplidos por el NBS. Los métodos y su precisión son discutidos.

E.J.EARLE.

4D15. Método de rutina para la determinación de As en plantas, sedimentos y aguas naturales. R. Eay, P.F. (Appl. Biochem. Div. DSTR, Palmeston North, New Zealand). Analytica Chim. Acta, 1974, 72(1), 145-154. - La descomposición de muestras (plantas o sedimentos) se efectúa por técnicas de fusión, digestión, calcinado seco o húmedo y la disolución del residuo se efectúa con HCl. Los sulfuros de As y Mo añadidos se coprecipitan de la solución problema (hecha 2M en HCl) y se centrifugan a - 2 500 g; 99 % de rendimiento de As se obtienen. El precipitado separado se disuelve en HNO<sub>3</sub> conc. y se determina el As (a nivel de  $\mu$ g) en la solución por el método del azul de molibdeno. Se describió la interferencia de Cu, Si y P.

C.HARRINGTON.

2F3. Determinación de metales tóxicos en carne por análisis de fluorescencia de Rayos X .Forscher,E.;Wildanger,W;Beitz,L.Haase,I; y - Mueller,L.(Stootliche Veterinaeruntersuchungsnmt,Bracenschweig,W. Germany).Fleischwirtschaft,1974,54(3),529-531 (en alemán).Muestras de ternera fueron cortadas en rebanadas gruesas y cantidades conocidas de Pb,Hg,Sb,Cd, y As fueron añadidas,solamente o en combinación ,se añadieron en el rango de ppm ó sub-ppm.Las muestras fueron entonces homogeneizadas,secadas a  $105^{\circ}$  por 5 horas y convertidas a un polvo que se comprime a tabletas.Los 5 elementos fueron medidos simultaneamente en un espectrómetro de Rayos X de canal múltiple.Los límites de detección fueron menores o iguales a los límites legales anticipados.La determinación de los 5 elementos toman 6 horas,incluyendo  $\leq 0.5$  horas para las operaciones manuales.

R.F.S.

6F6. Comparación de calcinado seco y calcinado húmedo para la determinación de As en organismos marinos,usando arsenicales metilados - para estándares.Uthe,John F.,Freeman,Harry C.;Johnston,John R.;y Michalik,Paula (Fish.and Marine Serv.,Environ.Canada,Halifax,NS)J.Ass. off analyt.Chem,1974,57(6),1363-1365.-Los niveles de As en una variedad de conchas de peces y tejidos de peces,donde el As está presente primariamente como compuestos de metilarsénicos,dieron resultados -- 6.3 % mayor por un procedimiento de digestión con  $H_2SO_4 - HNO_3$ ,catalizado por  $V_2O_5$  (descrito) comparado con el procedimiento de calcinado seco del AOAC .38.001 .También se demostró que el procedimiento de calcinado seco daba aún mejores resultados que los antiguos procedimientos del calcinado húmedo.Las medidas finales fueron hechas por a.a.s. después de la reducción del As a  $AsH_3$  con Zn y Hcl.

D.I.REES.

2H5. Determinación de contaminantes atmosféricos por análisis de activación.Miyamaru,Mitiko;y Lima,F.W.(Depto.Radioquim.,Inst.,Energía Atómica,Sao Paulo,Brasil).Revta Bras.Technol.,1973,4(3-4),133-140.(en

portugués).-Los elementos colectados en un filtro millipore después de pasar por  $\approx 40 \text{ m}^3$  de aire fueron irradiados por  $\approx 8$  horas con un flujo de  $\approx 10^{12}$  neutrones por  $\text{cm}^2$  por seg. El Hg, Sb, As y Se se convierten en sus bromuros por tratamiento con HBr-HCl al 40 % (1:1) y estos fueron disueltos en una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumante caliente al 30 % en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (8:7). Los cuatro bromuros y el Br se separaron por destilación e intercambio iónico y los elementos fueron contados con uso de un espectrómetro de Rayos  $\gamma$  y cintilador de NaI(Tl). En el residuo de cintilación, Zn, Na, Sc, Fe, Cu, Sn, La, K, W y Cr podían ser identificados por medio de un contador Ge(Li).

L.A.O'NEIL.

4H17. Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica sin flama. Tam, Kai C. (Freshwater Inst., Dept. Environ., Winnipeg, Man, Canada). Environ. Sci. Technol. 1974, 8(8), 734-736.-El arsenato  $\text{AsO}_4^{3-}$  y los compuestos organoarsénicos que son solubles en  $\text{CCl}_4$  son determinados por extracción del quelato dietilamonio dietilditio carbamato en  $\text{CCl}_4$ , seguido por análisis de absorción atómica sin flama a 193.7 nm. El total de As puede determinarse con foto-oxidación-U.V. del As en compuestos organo arsénicos a As(V), seguidos por reducción con solución de  $\text{NaHSO}_3$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  acidificada. La gráfica de calibración es rectilínea en el rango de 0-25  $\mu\text{g}$  de As en el extracto final concentrado (0.5 ml) y el límite de detección es 1  $\mu\text{g}$  de As/l de muestra. La precisión es  $\pm 0.4 \mu\text{g}$  de As/l a 31  $\mu\text{g}$  de As/l. No se observó ninguna matriz de interferencia.

E.A.WHEELER.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bargalló, M.  
Tratado de Química Inorgánica Fundamental y Sistemática  
Ed. Porrúa, S.A.  
México (1962)
  
- 2.- Brauer, G.  
Handbook of Preparative Inorganic Chemistry  
Vol. I  
2nd. Ed.  
Ed. Reverté  
(1958)
  
- 3.- Clifford, E.A.  
Inorganic Chemistry of Qualitative Analysis  
Printice - Hall, Inc.  
Englewood Cliffs,  
N.J. USA (1961)
  
- 4.- Encyclopedia of Chem. Technology  
Kirk, R.E. and D.F. Othmer  
UTEHA  
N.Y. Interscience encyclopedia  
N.Y. (1967)
  
- 5.- Hahn, R.  
Inorganic Qualitative Analysis  
N.Y. (1963)

6.- Partington, J.R.

Textbook of Inorganic Chemistry

6th Ed.

Mc.Millan & Co.

London (1950)