

**DETERMINACION DE:  
Fe, Al, Ca, Mg, S, As, Cu, Sn, y Mn EN MATERIAS  
PRIMAS Y FERROALEACIONES.**

**TESIS PROFESIONAL**

**ALFONSO BAHENA RADILLA**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

Facultad de Química

**U. N. A. M.**

**DETERMINACION DE:  
Fe, Al, Ca, Mg, S, As, Cu, Sn, y Mn EN MATERIAS  
PRIMAS Y FERROALEACIONES.**

**T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A**

**ALFONSO BAHENA RADILLA**

**México, D. F.**

**1967**

PRESIDENTE FERNANDO GONZALEZ  
VOCAL GUILBERTO HERNANDEZ  
SECRETARIO ALBERTO CRIVIANTE  
1er. SUPLENTE CARLOS ARANGO  
2do. SUPLENTE JOSE TIBERCIO COLIBIO

JURADO ASIGADO ORIGINALMENTE  
SEGUN EL TEMA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : Pasitlan, Puc.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE: Alfonso Embasa Padilla

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASesor DEL TEMA : I. Q. Fernando González Vargas

III

A MIS PADRES :

Sr. Lic. Willebaldo Bahena Tapia y Sra. Adelina E. de Bahena  
Con mi más grande agradecimiento, profundo cariño y respeto.

A MIS HERMANOS :

Silvia , Alidó , María Eugenia , Willebaldo y Adelina .

Cariñosamente

A TODOS LOS MIEMBROS DE MI FAMILIA Y MUY ESPECIALMENTE A :

Sr. Leopoldo Bahena T., Sra. Josefina Bahena T. y Srta. Celia Hic. Bahena .

Con gratitud y respeto.

A MI ESCUELA :

Con afección .

A MIS MAESTROS :

Con inmensa gratitud .

A CUATRO PERSONAJES INOLVIDABLES DE MI VIDA :

Ing. Q. Fernando González Vargas, Genl. Eduardo Schmitter V., Sr. Andrew D.

Wallace e Ing. Dipl. Günter Pohle .

Como ejemplos a seguir .

A FUNDACIONES VERMUTLAN, S. A. :

Con mi agradecimiento en la realización de éste trabajo.

A TRABAJADOR MEXICANO :

Como estímulo.

AL AMOR DE MI VIDA :

Srta. Alma Yolanda Pérez Pardo.

## IV.

### CONTENIDO:

#### CAPITULO 1 . - Introducción.

- 2 . - Importancia del control de calidad en Metalurgia.
  - 3 . - Diversos problemas existentes en el Análisis Químico.
  - 4 . - ERRORES en el Análisis Químico.
  - 5 . - Importancia del muestreo en materias primas y metales elaborados, en un control de calidad.
  - 6 . - Importancia de la reducción de la muestra.
  - 7 . - Contaminación por volatilidad de la muestra.
  - 8 . - Almacenaje y control de muestras.
  - 9 . - Teoría y práctica complejométrica.
  - 10 . - Importancia de las impurezas presentes en reactivos.
  - 11 . - Diseño de un Laboratorio Químico.
  - 12 . - Equipo y consideraciones económicas.
  - 13 . - Métodos implementados.
  - 14 . - Conclusiones .
- Bibliografía .

## CAPITULO 1.-

### INTRODUCCION.-

Es fundamental que toda industria Metalúrgica cuente con un eficiente control de calidad, de todas las materias prima empleadas y de los ferreamientos y herramientas.

En nuestro México el problema de los ferreamientos aún no se resuelve totalmente, ha hecho o más bien dicho originalmente, que muchas industrias no se desarrollan en toda su magnitud.

El principal motivo que nos animó a efectuar este trabajo, fue el completo convencimiento de que para una mayor precisión en el conocimiento de las materias primas y metales elaborados, deben de desarrollarse métodos analíticos; más rápidos, específicos, precisos y económicos en todo control químico y físico durante la fabricación de ferreamientos.

Podemos afirmar que actualmente, el metal principal y de mayor importancia es el acero, ya que los métodos de comunicación que utilizamos, la casa de viviendas, los armamentos y todas las industrias en general tienen un porcentaje elevado de acero en su estructura o están fabricados a base de dicho metal. Los métodos de fabricación día a día se van perfeccionando para producir mayor cantidad, al menor costo y en el menor tiempo posible.

Los países más adelantados en la industria siderúrgica se han preocupado por la calidad y bajo precio de su acero.

México es una nación que ha despertado y se preocupa hondamente por el problema que tiene, el cual es emplear mejor materia prima e implantar métodos más modernos, económicos y eficientes, para aumentar la calidad de su acero, tan

necesaria en nuestro medio, para impulsar un completo desarrollo de nuestros productos manufacturados.

La industria de los ferrocarriles es sumamente importante en Sida rúrgia ya que estas son una materia prima necesaria e importante para fabricar los aceros y los fundiciones, base éstas de la industria automotor.

Durante la producción de hierros colados y aceros se adicionan a dichos metales otros elementos de aleación o depuradores con hierro.

Las ferrocarriles con combinaciones, usaslas y soluciones de los elementos de aleación o depuradores con hierro.

Según con la proporción y los metales que se agreguen a los aceros y a las fundiciones se obtienen propiedades tales como : mayor tenacidad, resistencia, dureza, fragilidad, resistencia a la fricción, inoxidabilidad y resistencia a la corrosión, facilidad al corte, aumento de la dureza en caliente y dificultad de lastoplarse, mayor grado de cortabilidad, y maleabilidad, etc..

Algunos de los elementos de aleación o depuradores son :

a ) . - El Silicio . - Se explica cómo enérgico desoxidante de los óxidos de hierro en el acero y cuando el acero está muy bajo en C sirve para bloquear la oxidación. Además se explica cómo : elemento de aleación en aceros al Si con 1% de dicho elemento, para mejorar su resistencia y dureza ; para producir aceros con porcentajes de 2 a 4 fácilmente magnetizables y desmagnetizables ; aceros con porcentajes de 8 a 12 inoxidables y anticorrosivos. Por otra parte en la fabricación de fundiciones se explica frecuentemente de cómo a la propiedad de ser el Si muy grafitizante y como se tienen porcentajes altos de C al adicionar Si, éste C queda precipitado en forma de grafito el cual sirve como lubricante y hace que las fundiciones así tratadas, sean más maquinables y menos quebradizas.

b ) . - El Manganeso . - Aumenta la tenacidad, dureza y resistencia.

Su pro-



propiedad principal: es la de ser un oxidante desoxidante y desulfurante por lo que se emplea en la producción de ; hierro dulce, aceros y elaboración de fundiciones.

En siderurgia una ingenua indispensable es el azufre. Proviene de la materia prima en forma de sulfuros y queda precipitado como FeS o MnS. El FeS es más fusible y comienza a cristalar al calentarlo, laminarlo o forjarlo. Debido a que el MnS es más frágil y fusible y el Mn es más electropositivo que el Fe, por lo tanto se procura que al S quede como MnS.

También se emplea como elemento de aleación en aceros aleados, donde se tienen porcentajes de Mn de; 1,0 % hasta 16 % en aceros de alto Mn, con el fin de obtener un mayor resistencia al golpe y a la fricción en la producción de; tambores, trasteros, espigas, pilas para molinos, molinos de cuadrantes, coronas, etc...

c) . - El Cromo . - Se emplea para aumentar tanto la dureza y la resistencia en la fabricación de equipo de construcción, por su gran cantidad ya que si se emplea excesivamente le produce fragilidad al acero, por esta razón se emplea al lado del Ni.

d) . - El Aluminio. - Se emplea como oxidante desoxidante y para afinar el grano ya que tiene la propiedad de ser una sustancia emulsionante en la fabricación de aceros y fundiciones.

e) . - El Tungsteno . - En aceros aleados aumenta la dureza sobre todo en caliente. Además, en la fabricación de herramientas de corte rápido y a alta temperatura.

f) . - El Vanadio . - Se emplea para producir aceros aleados muy duros y fabricar muelles, resortes de buena calidad, punzones ( para troquelar y embutir ) , etc.

g) . - El Calcio . - Se emplea primordialmente en fundiciones como desoxidante para eliminar poros. Además tiene propiedades tales como ; ser un desulfurante e insulante ya que precipita el S en forma de inclusiones, que en la forma más adecuada en fundiciones.

h) . - El Fósforo . - Presente en el acero y fundiciones como fosforo di-

suave e precipitado muestra la fragilidad sobre todo a bajas temperaturas y por tanto se trata de aliviar lo más posible.

En aceros corrientes hay de 0,05 % a 0,06 % y en los fines : 0,02 mínimo.

Los aceros refinados 0,03 % a 0,1 % de P se emplean para fabricar tornillos en grandes cantidades, son muy frágiles, pero ésta propiedad les hace útiles al corte.

En fundiciones el P funciona como un gasificante en poca intensidad.

Además de todos estos elementos anteriormente citados, se consideran los siguientes como parte principal en la producción de ferrocementos ; Sr, Si, B, Ca, Mo, Ba, Na, Pb, Co y U .

En México contamos con yacimientos de ; U, V, Mo, Cr, etc...., pero desgraciadamente no se reúnen todavía sus minerales ( de los tres primeros ) y del Cr no hay zonas suficientes para reducirlos industrialmente.

Podría desearse que dichos elementos se existan en este país ya que estos yacimientos están esperando que los ojos de los industriales se fijen en la importancia de dicha explotación en nuestro país.

El futuro de la industria mexicana está en la exportación ventajosa de todos sus productos y no colocarse debe estar capacitada a partir el mercado mundial, porque de seguir así, seguirá trabajando al 75 % a 80 % de su capacidad mundial, con el inconveniente de no poder bajar costos de producción y en consecuencia por lo tanto será lenta.

## C A P I T U L O    2    :

### IMPORTANCIA DEL CONTROL DE CALIDAD EN LA HERRAMIENTA :

Así como la estructura de una máquina es fiel reflejo de su poderío económico, político y social.

El control de calidad químico y físico es la base sobre la cual se constituye una industria metalúrgica como la de la fabricación de herramientas.

### C A P I T U L O 3 :

#### DIVERSOS PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS DURANTE LA DETERMINACION DE : Al, Ca, Mg, Fe, SiO<sub>2</sub>, EN MATERIAS PRIMAS Y FUNDALICIONES . . .

La determinación de un elemento en una solución libre de elementos interferentes rara vez presenta dificultades. Sucede en cambio de forma muy diferente cuando un elemento es determinado en una muestra que contiene los elementos más comunes, los materiales naturales son siempre complejos y los materiales manufacturados por el hombre aún pueden ser más.

Entonces, varias de las reacciones que son la base de métodos químicos ( gravimétricos y volumétricos ) ó métodos físico-químicos son específicas y siempre selectivas. Algunas veces un cuidadoso ajustamiento del pH, al analizar un elemento sévense ó en oxidación o reducción a otros estados de valencia son condiciones necesarias, para que se efectúe en forma precisa la determinación.

Cuanto antes o al final de un método determinado, conduca a las separaciones, en las cuales por reacciones químicas el constituyente en cuestión es atraído a una fase y los elementos interferentes son atraídos a otra, siendo las fases separadas por procesos físicos.

Para lograr un avance mayor aún en el análisis químico, en lo futuro se debe proseguir aún con mayor intensidad por desarrollar métodos de separaciones mejores o mejorar los actuales.

El análisis y especialmente el químico analítico requiere no solamente un conocimiento de los principios físico-químicos, sino conocer las propiedades físicas de los constituyentes que se van a determinar.

Tal conocimiento es indispensable para implementar métodos nuevos y para seleccionar o modificar métodos existentes y así adaptarlos de acuerdo a la composición de la muestra o a los requerimientos de la determinación ( cantidad, valencia, y otros factores ) .

La falta de estos conocimientos, es el principal problema que se tiene que vencer en este país en los laboratorios de análisis químicos de ambas industrias ya que existe la falta de dichos conocimientos en el personal que labora en ellas.

En suma, el principal problema y del que hay que partir durante la determinación de elementos tales como; Al, Ca, Mg, etc...., es de índole humana.

Es posible realizar determinaciones con un alto grado de exactitud para porcentajes tales como : 2 % hasta porcentajes de 0,01 %, en labores de rutina, \_\_\_ sia por el contrario dichas determinaciones deben de ser efectuadas por analistas con preparación técnica y además con ese algo valioso, que es la experiencia.

Que es esto ?

Pregunta por la cual el análisis químico es indispensable a la química.

La satisfacción completa de la curiosidad humana respecto a la identidad y composición de la materia ha sido una fuerza impulsora del desarrollo humano.

Primero que todo, LA MISMA DEL ANALISTA QUIMICO ES INFORMAR PARA UN PROPÓSITO.

La segunda función es que, entre tanto la práctica de la química analítica es esencialmente de servicio, también puede ser científica y abarcar labores de investigación.

En la química analítica contemporánea es esencial que todos los estudios y técnicas se coordinen a cualquier problema analítico específico con el fin de obtener el máximo posible de información. Consecuentemente, el químico analítico necesita un conocimiento sistemático de los fundamentos del análisis químico y de las técnicas analíticas, además de su aplicabilidad y limitaciones, así que de un problema analítico, pueda hacer una razonable y adecuada decisión para resolver cualquier problema que se ponga en sus manos.

Probablemente la característica más importante y necesaria en un químico analítico es una actitud crítica de todas las técnicas y métodos e inconvenientes

del análisis químico. Deberá esforzarse constantemente por las mejoras de los métodos existentes y además por la creación de nuevos métodos. El químico analítico debe conocer principios y no métodos; debe aprender instrumentación y no análisis instrumental.

La interpretación de conductividad, precipitación, ensayo de error, etc.... es fundamental en el análisis químico. Coprecipitación, reacciones iónicas, alcance de una reacción, adsorción y radio de las reacciones químicas y electroquímicas con otros varios ejemplos de asuntos, los cuales pueden ser fácilmente entendidos por un químico analítico al cual queda así invitado para investigar partiendo de una base sólida.

Problemas importantes que deben verse en la determinación de:  $H_2O$ ,  $Hg$ ,  $Pb$ ,  $Mn$  y  $Fe$  con los siguientes:

- a) . - Procurar que la muestra de la cual se desea información, sea representativa de la masa del material.
- b) . - Transformar el constituyente deseado a un estado medible.
- c) . - Cuidadosa medición del constituyente deseado.
- d) . - Calcular e interpretar los datos numéricos en términos de la información deseada.

## CAPITULO 4 :

### ERRORES EN EL ANALISIS QUIMICO :

Tres factores estran en la determinación de la magnitud de cualquier can-  
tidad física : el sistema donde la medida se efectúa , el instrumento de medida  
y el observador.

Las acciones necesarias principales en la medición son : método de medi-  
ción , instrumento y observador.

El observador juega el papel más importante, ya que es quien maneja el ins-  
trumento y obtiene los resultados.

#### A . - ERRORES DETERMINADOS :

##### 1 . - TIPOS BASADOS EN EL ORIGEN . -

Partiendo del origen, los errores del análisis químico pueden dividirse en  
tres grupos : metódicos , operatorios o instrumentales.

##### a ) . - ERRORES DE METODO . -

Estos son errores esenciales del método aplicado. Son los errores más gran-  
des de todas las analíticas.

Ejemplos de errores de método en Análisis Gravimétrico son : la solubili-  
dad de precipitados, coprecipitación y posprecipitación, descomposición o volatili-  
zación durante la calcinación de precipitados por pesar.

En el Análisis Volumétrico son ejemplos típicos : la falta de reacciones  
que trataban de acoplarse, presencia de reacciones indeseadas y similares, erro-  
res de titulación y reacciones de sustancias con otros elementos diferentes al que  
se trata de determinar.

Multitud de estos errores tienen su causa en las propiedades químicas del  
sistema.

En la aplicación del Análisis Químico el error más serio y frecuente es el  
causado por sustancias extrañas.

La determinación gravimétrica de Al por precipitación como  $Al(OH)_3$  puede to

marco de una ilustración.

La determinación en soluciones puros no ofrece grandes dificultades, sin embargo deben de tomarse ciertas precauciones.

La determinación del  $Al(OH)_3$  con  $H_2O_2$  es cuantitativa si el pH es controlado; la conversión estequiométrica del  $Al(OH)_3$  a  $Al_2O_3$  puede obtenerse si se emplea una temperatura alta de calcinación.

Atenticas dificultades se producen si al precipitar con  $H_2O_2$  precipitan elementos tales como: Fe, Si y Cr presentes en la muestra.

La determinación de Al en cualquier muestra compleja es una de las más grandes dificultades presentes en el análisis químico.

La  $SiO_2$  ofrece dificultades especiales, ya que en cualquier material de esta naturaleza la primera y el  $Al_2O_3$  es parásita, si no se ha eliminado completamente la  $SiO_2$ , precipita junto con el  $Al(OH)_3$  y los resultados obtenidos para el  $Al_2O_3$  son erróneos.

b) . - ERRORES EN OPERACION :

Se deben primordialmente a mala operación o falta de cuidado del analista. Este tipo de errores resultan de la ignorancia y descuido. En su mayoría se presentan cuando alguna técnica analítica no se completa. Ejemplos de errores de operación son: pérdida mecánica de materiales durante el desarrollo de varios pasos de un análisis, presencia de materiales extraños, falta de lavado o enrase de éste al lavar precipitados, calcinación de precipitados a temperaturas impropias, insuficiente enfriamiento de crucibles antes de pesar, absorción de humedad de algunos materiales ( $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ , etc.), antes o durante la operación de pesada, falla al aplicar correcciones por flotabilidad durante la pesada, al hacer tendidos de corregir por influencia de la temperatura en volumetría, uso de reactivos conteniendo impurezas perjudiciales y errores en los cálculos.

En verdad también que algunos de estos errores se pueden evitarse enteramente, pero el analista es responsable de que sean mínimos.



Diferentes de los errores de operación mencionados anteriormente son : los errores personales del analista, los cuales se deben a la incapacidad de hacer individualmente ciertas observaciones exactamente. Algunas personas son hábiles para juzgar los cambios de color exactamente en las titulaciones visuales y pueden por ejemplo, pasarse siempre en la titulación

c) . - ERRORES INSTRUMENTALES :

Estos errores pueden originarse enteramente en el instrumento mismo ( errores internos ) o pueden ser ocasionados por factores independientes del instrumento ( errores externos ).

En la pesada analítica, por ejemplo, errores del tipo interno resultan de : pesas no calibradas, de la imperfecta graduación del brazo de la balanza y de igual longitud de brazos ( no siempre una causa de errores analíticos ), pequeña diferencia de peso en los vidrios de rale; expansiones como tara , y también pequeña variación del filo de una cuchilla, etc...

Se puede ilustrar fácilmente un tipo de error externo, por una ligera variación en el punto cero durante la pesada causada por cambios de temperatura.

Errores determinados internos de un instrumento, pueden eliminarse frecuentemente o reducirse en magnitud por la calibración, obteniendo así valores corregidos.

La minimización de errores externos requiere un control de factores diversos, como sucede cuando una variable independiente afecta el instrumento, ejemplo : la relación entre el volumen del vidrio del instrumento y la temperatura.

Es del todo necesario reconocer que el diseño adecuado y la cuidadosa fabricación son de importancia capital en la producción de instrumentos provistos de medida exacta y precisa.

En la determinación de constituyentes en muestras suaves ( de 0,1 g a 1 g ) por métodos gravimétricos o volumétricos , las limitaciones instrumentales referente afectan la exactitud ( o más aún a la precisión ) realizable en la práctica .

Esto no puede ser verdad en microanálisis, especialmente en el gravimétrico, ya que aquí la sensibilidad o reproducibilidad de la balanza juega un papel muy importante para decidir la cantidad que puede conseguirse.

En análisis de traza, las limitaciones instrumentales pueden ser un factor decisivo. En las determinaciones espectrofotométricas con métodos bien desarrollados, se analiza que la cantidad de constituyente disminuye, la sensibilidad determina la cantidad.

2. - ERRORES ADICIONALES SISTEMÁTICOS Y PROPORCIONALES :

La parte absoluta de un error adicional, es independiente de la cantidad de constituyente presente en una determinación, puesto que el valor absoluto de un error proporcional depende de la cantidad del constituyente.

Ejemplos de errores adicionales son : solubilidad de precipitados, pérdida en peso de un cristal en el cual un precipitado es puesto en ignición, error de aparatos de titulación y error en pesos.

Un ejemplo de error estrictamente proporcional es el causado por una impureza presente en una sustancia normal, que origina un valor falso para la normalidad de una solución normal.

Durante el desarrollo o en la interpretación de un método analítico, es importante tener varias cantidades conocidas del constituyente en cuestión.

La presencia de errores se revelará y eliminará los indicios obtenidos se darán las causas de error.

Ejemplo de este tipo de determinación de la cantidad la tenemos en la desición de Al por precipitación con  $\text{NH}_3\text{OH}$  y pesado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :

T A B L A I :

Al tomado como $\text{Al}_2\text{O}_3$ g :	Al encontrado como $\text{Al}_2\text{O}_3$ g :	Error :
1.000	0.000 ( relativos Haber )	
1.000	0.004 ( relativos nacionales )	4/1000
0.1000	0.1012	12/1000

0,5150	0,3450	má 0,0300
0,5100	0,5140	má 0,0400
1,0220	0,8290	má 0,0700

En todas las determinaciones anteriores se presentaron una de las causas de grandes errores positivos.

Estas determinaciones mostraron que la pérdida mayor de error se debió al  $H_2SiO_3$  (ácido silícico) presente en el analizado, que se precipitó junto con el  $Al(OH)_3$ .

Otra causa de error en la determinación se debió al  $H_2O$  presente en el  $Al_2O_3$  pesado.

En ésta determinación se requiere una muy alta temperatura de calcinación para que el  $Al_2O_3$  sea anhídrido y substancialmente no higroscópico. Evidentemente la temperatura de calcinación no fué suficientemente alta en éstas determinaciones.

Por último, la presencia de errores del tipo accidental, en el análisis de una muestra desconocida pueden localizarse al tomar muestras de diferentes tandas.

### 3 . - ERRORES SISTEMÁTICOS :

Se dividen en dos clases :

1 . - Cuando existe una elevación en la variación de errores determinados.

2 . - Errores incidentales frecuentes .

Errores del primer tipo ocurren cuando el analista no controla suficientemente el error determinado o previene su variación.

Un ejemplo lo tenemos ; en la calcinación de un precipitado de  $Al(OH)_3$  a peso constante. A veces un analista puede obtener valores sucesivos que varían pero no muestran una tendencia definida. Esta variabilidad puede deberse a anti-

estas variables de  $H_2O$  en el residuo pesado de  $Al_2O_3$ , ligeros y diferentes pérdidas de calor debido a la exposición a la atmósfera y además al enfriamiento del recipiente puede dar como resultados apreciables, cambios de peso en el  $Al_2O_3$ , hidratos ópticos.

Estos errores la mayoría de las veces se debe a la ignorancia y negligencia del analista. Así también como, las pesadas efectuadas con una balanza sensible sujeta a vibraciones muestran errores de éste tipo.

Depende del analista reducir la magnitud del disturbio, montando apropiadamente la balanza.

### 3. - ~~EXPLICACIONES~~ EN LA REACCION DE LOS REACTIVOS ANALITICOS QUANTITATIVOS :

La exactitud de un método analítico puede expresarse de dos diferentes formas :

1. - Empleando una muestra que contenga cantidades conocidas agregadas, del constituyente en cuestión - éste es el método absoluto, en el cual se emplea una muestra sintética.

2. - Por el uso de una muestra en la cual, el contenido ha sido ya determinado lo más exactamente, por uno o varios métodos - éste es el método comparativo, donde la muestra normal sirve como base de comparación.

#### A. - METODO ABSOLUTO. -

Por lo regular no resulta difícil determinar la exactitud de un método ya que la determinación de un constituyente en la ausencia de substancias interferentes. Cantidades conocidas de un constituyente pueden obtenerse al pesar elementos, elementos puros o compuestos de composición calculada. Estas substancias (normales) pueden obtenerse o pueden prepararse por el analista mismo, tenemos un ejemplo en la recristalización de sales sintéticas.

Las muestras normales pueden ser de conocida pureza, las impurezas presentes pueden ser comprobadas por un método adecuado y así corregirse. Vale la pena decir -

especial atención a la posible presencia de  $H_2O$ , la que no siempre es fácilmente determinada.

Por éste motivo el empleo de sales hidratadas como normales se evita en la mayoría de los casos, ya que no hay medios fáciles de determinar la cantidad de  $H_2O$  presente.

La prueba de la exactitud del método en cuestión se lleva a cabo, tomando varias cantidades del constituyente y procediendo de acuerdo a la especificación requerida.

Es importante variar la cantidad de muestra, porque los errores determinados en el proceso pueden ser función de la cantidad.

Obviamente éste trabajo, debe ser efectuado por un analista experto y cuidadoso, para que las deficiencias del operador no oscurezcan la exactitud del método.

La diferencia entre el porcentaje de un número adecuado de resultados que concuerdan ( uno con otro ) y la cantidad de muestra presente expresado usualmente en partes por 100, es una medida de la exactitud del método en la ausencia de substancias extrañas.

Cómo fácilmente se podrá notar, la extensión de la concordancia de los resultados obtenidos es una medida de la precisión de las determinaciones.

Por lo tanto es mejor no hablar de la precisión del método, puesto que el analista, el instrumento y el medio ambiente determinan la reproducibilidad.

Admitamos que algunos métodos son más insusceptibles que otros a estos efectos y en éste sentido los métodos difieren en precisión.

La determinación de la exactitud de un análisis es solamente " en soluciones puros " el primer paso en la valoración de su exactitud.

Casi siempre el constituyente en cuestión tiende a ser determinado en la presencia de otras substancias y es necesario conocer cómo y cuánto estos afectan

la determinación. Este problema se puede considerar fácilmente que es de gran magnitud. Al estar en análisis inorgánicos se requiere comprobar el efecto de un gran número de elementos, cada uno en cantidades diversas. Este programa es tan laborioso y encierra tanta dificultad que muy raramente se lleva a la práctica en gran extensión.

Una forma de limitar el alcance del problema anterior, es considerar la determinación del constituyente dentro de límites de concentración específicos ( mayor, menor, traza, etc. ) en un material cuya composición es más o menos fija salvo con respecto a los demás elementos que podrían estar presentes en cantidad relativa. Así podemos considerar la determinación de Fe en una roca silicea, de Al en FeO, de MgO en calizas, etc. . .

En resumen durante la comprobación de un nuevo método - especialmente a aquel que se basa en el empleo de un nuevo reactivo - el efecto de un número máximo de elementos factibles debe estudiarse.

Además las substancias extrañas deben de tener un mínimo efecto en la determinación en cuestión, para así entonces, obtener una máxima cantidad de información con un mínimo de trabajo.

Las separaciones iniciales o finales que se requieran antes de que la determinación sea efectuada, son parte importantísima del método, y una parte de la exactitud, se debe a las separaciones implicadas.

### B . - MÉTODO COMPARATIVO . -

Antes que nada es necesario, por ejemplo probar y conseguir la totalidad de disolución de la muestra sólida.

Así como ejemplo, el método para determinar Al en FeO puede demostrarse, partiendo del supuesto de que hubo total descomposición de la muestra. Prácticamente es imposible preparar muestras con una composición conveniente. Lo más común es acudir a muestras normales del material en cuestión ( minerales, aleaciones, etc. . . ) donde el contenido del constituyente ha sido determinado por uno ó

### más métodos experimentalmente " exactos " de análisis

El empleo de estos constituyentes pueden tener objeciones desde el punto de vista teórico pero son empleados con mucha frecuencia en análisis aplicados. Estas muestras pueden prepararse para analizarlas en grandes cantidades. Una simple muestra puede ser analizada para muchos constituyentes y éstos a su vez, pueden emplearse para comparar los resultados obtenidos por diferentes métodos y analistas, se emplean para revelar errores del tipo operatorio y personal y algunas veces errores sistemáticos.

Las muestras normales más conocidas para su empleo en éste tipo de industria, son las de la Oficina de minería de los Estados Unidos de América, de carbón, metales y ferrocementos, etc....

La conclusión final a que podemos llegar es que ningún método es posible implantar sin haber empleado estas muestras normales para comparación.

### 4 . - EXACTITUD BUSCADA Y CONSECUENCIA EN EL ANÁLISIS

#### QUÍMICO . -

El análisis químico persigue varios propósitos y por tanto su exactitud varía .

En algunas investigaciones ( pesos atómicos ) se busca gran exactitud y solo se admiten errores de 1 parte en 10,000. En otras determinaciones ( como las de los metales en las industrias, en rocas y minerales en geoquímica, etc...) una exactitud de más o menos 50 % es enteramente satisfactoria, desde luego para porcentajes de : 0,1 % a 0,005 % .

En casi la mayor parte del trabajo analítico el error permisible es de 1 a 10 partes por millar, para constituyentes arriba de 1 % del total de la muestra.

Considerando cómo regla, los análisis no necesitan ser hechos con

una exactitud mayor de la realmente requerida.

Exactitud y precisión son funciones del tiempo y trabajo que pedimos cooperar de un análisis y estos factores son a su vez de gran importancia en cualquier labor técnica.

Es conveniente tener métodos disponibles que nos den la exactitud y precisión en los diferentes niveles de constituyente.

La siguiente tabla es para muestras uniformes de composición compleja ( materiales complejos y ferroaleaciones elaboradas en éste tipo de industria ) :

CONSTITUYENTE % :	ERRORES ( partes por millar )
100	1 a 3 %
10	10 %
1	10 a 20 %
0,1	50 %
0,01 - 0,0001	100 %

La disponibilidad de una cantidad de muestra influye en el error de una determinación.

La experiencia ha demostrado, durante la determinación de impurezas en metales puros y ferroaleaciones granadas, que el principal error distintivo de interés, es el gran error determinado en los valores para  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al igual que para Si y Al, en análisis gravimétricos para determinar porcentajes menores de 10 % hasta menores de 1 % los cuales son :

para  $\text{SiO}_2$  : del 5 al 7 % .

para Si : del 1 al 3 % .

para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : del 27 al 30 % .

y para Al : del 5 al 10 % .



Por una parte estos errores se deben a que la  $\text{SiO}_2$  no es precipitada completamente en la parte inicial del procedimiento y el resto por lo tanto es subsecuentemente pesada junto con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Este ejemplo es tan importante en análisis químico ilustra un caso común en las separaciones, o sea que éstas cuando son incompletas en la separación de un elemento, causa un error no sólo en el valor de un elemento, sino también de los otros elementos presentes.

Para determinar  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{CaO}$  en cambio, estos errores presentes en los métodos implantados no son grandes y por lo tanto los resultados podran considerarse satisfactorios.

En una gran mayoría estos errores son del tipo operatorio y pueden deberse a descuidos del analista.

Además, el análisis de ferrosilicatos y materias primas para la mica no es un análisis simple. Sin embargo para no desilusionarnos debemos saber que analistas especialistas en éste campo, pueden efectuar errores importantes.

Parece muy probable que el estado de satisfactorio de análisis de materiales complejos, se debe en parte a algunas de las causas. El trabajo de laboratorio en análisis cuantitativo en la mayoría de muestras institucionales es concreta de tal forma, a determinaciones sencillas y se dirige particular atención al análisis de muestras industriales. Los estudiantes que llevaron análisis químico, quedan a tareas pesadas enteras acerca de cuales son los problemas en el análisis de materiales complejos y están más o menos preparados para hacer a base y efectuar un análisis ya sea cuantitativo ni preciso sino sólo un análisis completo.

En años recientes los más fascinantes aspectos del análisis - nueva instrumentación, bases fisicoquímicas de las determinaciones, etc. - han

atraído poderosamente la atención y dirigiendo frecuentemente los frentes más característicos para el análisis de rutina.

Un factor que ha contribuido al estado estacionario, en que se encuentra el análisis químico en nuestro país, es la costumbre que data de años atrás, de que el analista fuera un empírico pasivo que estuviera trabajando en la muestra y sin ninguna necesidad de ilustrarse. A los analistas quedaría a veces bajo la mirada y supervisión de los asistentes. Es fundamental un estudio de las bases del análisis químico, e indispensable, para que el operador sea un técnico. Pero tampoco debe intentar alcanzar niveles demasiado teóricos con lo que su perspectiva, quedaría limitada y alejada de la aplicación industrial.

Los resultados mostrados en la siguiente tabla, dan la impresión de un estado estacionario o posiblemente una tendencia retrógrada en la exactitud de los análisis diarios en un período de 50 años. En 1939 y 1940, con los años comprendidos dentro de éste período y nos hacen esperar con seguridad que el analista de rutina no se lo pueda ordenar hacer análisis, ya que sus errores son muy variables y por tanto su exactitud hay que comprobarla.

Caliza :	1905		1939		§ B.
arcillosa:	§ :	desviación prom § :	Desv. prom :	prom P.P.P.M. :	
SiO <sub>2</sub>	14,1	0,29	0,16	10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,2	0,25	0,30	70	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	0,11	0,22	140	
TiO <sub>2</sub>	0,16	0,02	0,07	440	
MnO	0,036	0,04	0,02	460	
CaO	41,2	0,24	0,37	10	
MgO	2,17	0,15	0,02	40	

La tabla anterior fué tomada del libro " Treatise on Analytical Chemistry " de ; Lilliehoff . - Interciencia .- 1965.

La siguiente tabla contiene resultados de determinaciones de trazas de elementos en una muestra de roca normal ( diabasa ) por espectrografía y espectrofotometría en diferentes laboratorios a partir de los cuales podemos obtener algunas conclusiones respecto a la exactitud que podemos esperar de todos los análisis de éste tipo en la actualidad

Esta tabla fué tomada del libro ; " Applied Inorganic Analysis " de Hillstrand y Lankall.- Wiley .- 1953.

COMPARACION DE DETERMINACIONES ESPECTROGRAFIICAS Y ESPECTROFOTOMETRICAS

DE TRAZAS DE ELEMENTOS EN UNA MUESTRA NORMAL " DIABASA " ;

Compuesto:	Valores espectrográficos:			Valores espectrofotométricos:		
	lab. 1 ;	lab. 2;	lab.3;	lab. 1;	lab. 2;	lab. 3;
	p . p . n .			p . p . n .		
BeO	250	430	300			
CoO	44	32	36	52	38	
CaO	160	110	55	160	138	141
Ca <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	16	26	25		
MnO <sub>3</sub>	0	0		0,8		
HfO	60	100		100	93	
PbO	0	0		6		
Fe <sub>2</sub>	68	130	130	140		

5 . - PRUEBA DE REACTIVIDAD EN ANALISIS :

El analista individualmente puede checar la exactitud de sus resultados.

Las siguientes pruebas se emplean para revelar la presencia de errores y desde luego no pueden mostrarnos la ausencia de estos.

A . - DETERMINACIONES POR DUPLICADO \*

De este resultado puede ser erróneo debido a un descuido de manipulación.

Por eso un promedio de determinaciones por duplicado, normalmente me dan, un pequeño error indetermiado que tiene mayor valor que un solo resultado, al mismo tiempo, el grado de semejanza de los resultados individuales, por tanto, dan una indicación de cuales son los factores que originan errores indetermiados, poca semejanza de los resultados por duplicado muestran inmediatamente los errores del método, pero tampoco, resultados parecidos es con total garantía de exactitud, ya que aún los errores determinados pueden más, estar presentes.

"El término duplicidad" ha originado una ilusoria estimación de error basada en la concordancia de las determinaciones hechas por duplicado y efectuadas al mismo tiempo por el mismo analista, a menudo la semejanza es buena, porque bajo estas condiciones el mismo error puede fácilmente estar presente en ambas determinaciones.

B . - SUMA :

Quando se ha completado un análisis y cada componente ha sido determinado directamente, una comprobación, para considerar la exactitud puede obtenerse sumando los porcentajes de los constituyentes individuales y -- ver así, por lo tanto que la suma cierra a 100.

Esto no es en análisis químico, un criterio suficiente de exactitud,

Puede decirse que la suma total en un análisis resultante en 100 es inventada o una casualidad.

Claramente demuestra que al menos un valor tiene un error apreciable o que un constituyente presente en cantidad pequenísima, no ha sido determinado, también un aparente cierre a 100, puede revelar de simple composición de errores ilusorios en los constituyentes individuales. La verdad

que una sola suma, resulta de la combinación de un número de pequeños errores individuales, todos del mismo signo. Otra más sería posibilidad, es la compensación de errores relacionados en el sentido opuesto, que el error negativo en un constituyente cancelará el error positivo de otro. Esto ocurre, cuando las separaciones son imperfectas. El residuo de un elemento que no ha sido completamente precipitado o separado, puede precipitarse con otros elementos que se cuantitan al final. Las compensaciones de éste tipo sea común en análisis inorgánico. Un ejemplo lo tenemos en el cuantido de la  $\text{SiO}_2$ , donde ésta que queda sin recuperarse totalmente, es cuantificada junto con el precipitado de los elementos (Al, Fe, Si, Zn, etc.). Además el Al es por lo regular determinado por diferencia en éste grupo de elementos y el precipitado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es tan alto, en el mismo grado que el valor de la  $\text{SiO}_2$  bajo, por lo tanto la suma se revela correcta.

#### 5. - METODOS DIFERENTES . -

Se justifica arriesgar gran consumo de tiempo, cuando el analista comprueba la exactitud de un resultado, al aplicar un método distinto de análisis. Esta es una gran forma de descubrir errores de método. Especialmente, aún más cuando el analista investiga en materiales complejos, en donde el efecto de constituyentes extraños es difícil valorarlo. Los métodos alternativos no siempre son aconsejables. Es más fácil encontrar métodos independientes para traza o constituyentes menores, ya que estos no necesitan determinarse con gran exactitud, en cambio sucede lo contrario para determinar elementos o compuestos mayor.

#### 6. - METODOS GENERALES PARA MEJORAR LA EXACTITUD DE LOS ANALISIS . -

Cada vez que el analista haga una preferencia, primero que todo, debe tener mucho cuidado y poner toda su consideración al seleccionar un método.

La cantidad relativa de constituyente y la composición de la muestra

tra con factores determinantes, que deben de tomarse muy en cuenta al preferir un método y con más podrá ser necesario el adoptar métodos existentes para explicarse de acuerdo al material analizado.

Las siguientes observaciones tratan principalmente de lograr la eliminación de los errores de método en análisis. Podamos considerar que los medios de reducir errores tales como : calibración de pesas y cristalería volumétrica, purificación de reactivos cada vez que se requiera, empleo de crisoles de material resistente, adherencia total a una técnica cuantitativa apropiada, uso de muestras del tamaño adecuado, etc., deben de tomarse siempre en cuenta en cada método.

#### A. - BLANCOS :

Los blancos deben de correrse al mismo tiempo que el análisis mismo. Corrigan impurezas en reactivos, en cristalería y algunas veces impurezas con otro origen. Surgen dificultades de todo a que las condiciones no sean las mismas al correr el blanco y al efectuarse la determinación, un ejemplo se tiene en la determinación de Al con hidróxido, donde al correr el blanco no se revela la presencia de la  $\text{SiO}_2$  soluble en  $\text{NH}_4\text{OH}$  y en cambio se precipita completamente en el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  al precipitarlo con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La corrección con el blanco sólo puede obtenerse tomando una cantidad conocida de Al durante el desarrollo del procedimiento. Seguramente empleando  $\text{NH}_4\text{OH}$  puro no sucedería lo anterior pero en trabajos de análisis muy finos también se podría necesitar un blanco puesto que el Al puede tener su origen en los vasos de precipitado donde se efectúa la disolución completa de la muestra, muchas veces un blanco pequeño es mejor que nada, ya que si obtenemos un precipitado en el blanco y en la determinación, el error por solubilidad queda eliminado o al menos minimizado. La importancia de esta corrección depende de la solubilidad del precipitado.

Biancos con un peso mayor al del elemento o compuesto en cuestión, son indeseables ya que reducen la precisión de los análisis.

### B. - CORRECCIONES :

Para incrementar la exactitud de un análisis, pueden llevarse a cabo otras correcciones.

La hidroflocuación de un precipitado calcinado de  $\text{SiO}_2$ , es un ejemplo de este tipo de correcciones.

En análisis volumétrico también, se requiere un blanco para corregir oxidantes e reductores, presentes en reactivos o cualquier materia extraña que influya en la determinación.

### C. - CONTROL DE LOS ERRORES . -

Entre medios de controlar errores, tiene la característica común de comparar el efecto cuantitativo del constituyente en lo imposible, de tal modo que los grandes errores o pequeños, en causa se reducen en magnitud y quizás algunas veces son eliminados.

#### 1. - ADICIÓN :

Este tipo de control, abarca la adición de una cantidad conocida de constituyente presente. La diferencia entre los resultados de los análisis en las muestras con o sin constituyente adicionado, es de la cantidad esperada de compuesto agregado.

Si la recuperación es satisfactoria, muestra confianza respecto a la exactitud del procedimiento en algunos aspectos. Esta prueba demuestra que existen errores en análisis, pero no demuestra que estos están ausentes .

Este método no sirve, para determinar la interferencia positiva directa de sustancias extrañas, como la existencia de un precipitado en un método gravimétrico o de un color en un método volumétrico. Tampoco demuestra ciertos errores negativos, como por ejemplo: pérdida por volubilidad

en un procedimiento gravimétrico, aunque si muestran las pérdidas por coque precipitación en las separaciones.

## 2 . - COMPENSACIONES . -

En una determinación colorimétrica visual de  $\text{Fe}$ , el empleo de un metal en donde el contenido de  $\text{Fe}$  es conocido, es desventajoso. Por lo regular, en análisis volumétrico es preferible y ventajoso normalizar la solución, tituladora con un compuesto normal similar, a la sustancia titulada. Así, al determinar  $\text{Cu}$  por titulación de éste con  $\text{KMnO}_4$  del  $\text{FeSO}_4$  disuelto en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el analista estandariza la solución de  $\text{KMnO}_4$  con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y no con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o con ferrosa. La reacción entre el permanganato y oxalato en solución ácida no es totalmente estequiométrica, pero se compensan errores de titulación, si la normalización se efectúa bajo las mismas condiciones en las que se titula la muestra.

## D . - MEJORAMIENTO DE MÉTODOS . -

Un aspecto fundamental para aproximarse más aún a la exactitud, consiste en mejorar los métodos. Este aspecto requiere un entendimiento profundo del efecto de los factores que intervienen en un sistema analítico. Un estudio de los métodos, desde el punto de vista físico-químico revela las formas de reducir en magnitud los errores determinados. Es fundamental tarea es propia del químico analítico, que tuvo como primer trabajo llevar a cabo análisis por todos los métodos existentes y que además está orgulloso de llamarse analista.

Especialmente en la aplicación del análisis, hay multitud de métodos y procedimientos que necesitan modificarse. Además a muchos métodos necesitan adaptarse las separaciones para eliminar interferencias.

Actualmente en análisis hay mucho más posibilidades que hace 10 o 20 años.

Algunas veces, sólo con el hecho de abandonar un método viejo y de



liberamente esforzarse en impleantar un nuevo, se logra un avance real en análisis. El químico analítico debe ser un creador, innovador y reconocer de todos los errores para repararlos.

Además para lograr un desarrollo continuo en su labor, el químico analítico debe estar al tanto de todos los descubrimientos y avances en los otros campos de la química y aún el de las otras ciencias.

### B. - VALORIZACION DE LOS ERRORES Y SU APLICACION EN

#### EL ANALISIS QUIMICO PRACTICO :

Precisamente la consecuencia de todo, en este capítulo de los errores del análisis químico, es valorizar con suficiente buen criterio los errores y aplicarlos antes de reportar un resultado de un análisis determinando.

## CAPITULO 5 :

### IMPORTANCIA DEL MUESTREO DE MATERIAS PRIMAS Y METALES

#### ELABORADOS EN

#### UN CONTROL DE CALIDAD :

Trabajo inútil en análisis, es aquel en donde se efectúa cualquier determinación, en una muestra no representativa.

El requisito fundamental de una muestra analítica, es que debe ser representativa de la masa de material que representa. La magnitud del problema puede indicarse por la aplicación del método común para determinar Fe en el cuarzo, donde un carro cargado con aproximadamente 50 toneladas de este material debe reducirse a 1 g de muestra ; esto representa una reducción en tamaño de 50,000 000 g a 1 g .

La reproducibilidad del procedimiento de muestreo, queda evidenciada por el hecho de que la diferencia permisible en el  $\%$  obtenida, es de 0,5  $\%$  para un mismo laboratorio y de 0,5  $\%$  para laboratorios diferentes. Los métodos de muestreo para la mayor parte de las materias primas y productos elaborados han sido cuidadosamente normalizados por organizaciones comerciales y de otros tipos.

Aún en la investigación y en multitud de industrias muchas químicas, tienen el vicio de tomar al muestreo como un aspecto sin importancia y sin ninguna base segura, que tal o cual material es homogéneo y está dentro de la exactitud deseada. Esta tendencia de omitir la heterogeneidad es muy común, al tomar muestras pequeñas.

Por esto y por otros factores, la química analítica se ha preocupado de hondamente por el muestreo.

Mucho se logrará si el analista, tiene un conocimiento del procedimiento de muestreo y del propósito del análisis.

Este capítulo por tanto, ha sido dirigido al analista. Su propósito es proveerle de una información a fondo y suficiente, para capacitarlos a entender la importancia y significado de la pequeña muestra que recibe en el laboratorio y aún más, de la pequeña muestra que pesa en la balanza analítica.

Debe el analista, familiarizarse por los siguientes aspectos :

- 1 . - La importancia del muestreo.
- 2 . - El conocimiento estadístico del muestreo.
- 3 . - Los métodos generales de muestreo, para varios tipos de minerales.
- 4 . - La reducción y almacenamiento adecuado de las muestras.
- 5 . - Las fallas, que más influyen en el muestreo.
- 6 . - El empleo que se a tener la muestra analizada.
- 7 . - Donde conseguir información acerca del muestreo.

Actualmente podemos considerar que el procedimiento de muestreo, ha avanzado desde sus etapas primitivas hasta llegar a un nivel tal, que lo podemos considerar como un proceso de exactitud controlada.

Una causa que ha influido en su desarrollo, es la implantación de métodos estadísticos y el uso del control de calidad en muchas industrias.

Además, a pesar de que sabemos actualmente más acerca de él, es una tarea que requiere experiencia y una opinión firme.

En ésta labor, no hay sitio para aficionados que empíricamente siguen las instrucciones del procedimiento, como recetas de cocina.

Algunas definiciones que debemos conocer y que desde luego está en juego a cambio son:

- a ) . - MOUESTRA . - Porción de material tomada y seleccionada por cualquier método, con la condición final, de que debe poseer las características

tivas esenciales del material.

b) . - **PROCEDIMIENTO DE MUESTREO** . - Partiendo de los principios estipulados, es la operación sucesiva de pasos que aseguran, que la muestra posea las características esenciales del material.

c) . - **MUESTRA UNITARIA** . - Es el pequeño bulto que debe recibirse durante la entrega del material y que es representativa de éste.

d) . - **INCREMENTO** . - La cantidad de material que se toma de la muestra unitaria.

e) . - **MUESTRA TODA** . - La muestra que resulta de mezclar los incrementos.

f) . - **SUBMUESTRA** . - La pequeña muestra producida siguiendo las especificaciones adecuadas, al subdividir la muestra toda.

g) . - **MUESTRA ANALITICA** . - La cantidad de muestra tomada por el analista para su análisis. Esta debe ser de un tamaño tal ( en muestra casa - 100 mallas ) que pueda considerarse homogénea y poseedora de todas las características del material que representa. Alternativamente sus características pueden variar, en muestras analíticas sucesivas.

Hay también varios factores que deben considerarse en el procedimiento de muestreo:

1 . - La relación entre el costo de la prueba, el costo de la muestra y el valor del producto.- Es obvio que un método carísimo, no puede aplicarse en un gran número de muestras de materiales de bajo valor.

2 . - El empleo final del producto.- Una ferrosalección que es empleada para producir aceros de alta calidad, necesariamente exige un plan de muestreo mucho más preciso, que la ferrosalección que se usa para producir estalliciones en aceros corrientes.

3 . - La variación permitida en el material.- Esta ocasión previene más en el empleo del material, por lo tanto influye, de manera importante

en la selección del método de muestreo.

4 . - La exactitud del método analítico .- Existe un desequilibrio, si se emplea un procedimiento de muestreo de mayor exactitud, el método analítico.

5 . - La naturaleza del material . - Su estado físico, el sólido en este tipo de industria, su heterogeneidad y su estratificación con también factores que deben considerarse.

#### FALLAS EN EL PROCEDIMIENTO DE MUESTREO . -

La principal se debe al vicio que se tiene de tomar las muestra al azar.

La separación de partículas de diferentes tamaños, originan grandes fallas en el muestreo.

#### TÉCNICAS DE MUESTREO . -

En el muestreo de sólidos, hay un factor que tiene importancia directa para el analista, ya que se efectúa en el laboratorio, durante la preparación de la muestra para su análisis y es el tamaño.

Un ejemplo exagerado que nos da la naturaleza del problema, lo tenemos en las siguientes exposiciones que podemos hacer acerca de la muestra :

1 . - La muestra contiene un 5 % de impurezas.

2 . - Las impurezas están en forma de terrones cada una pesando 0,5

g .

3 . - El resto del material está en forma de pequeñas partículas.

Es obvio que si el analista pesa un g para su análisis, encontrará 50 % de impurezas, si un terrón de impurezas está presente en el gramo, y ninguna impureza, si ningún terrón está presente en el g. La dificultad de este problema que resulta al tomar una gran muestra o moliendo los terrones

nes a - 100 mallas.

#### MUESTREO DE MATERIAS PRIMAS :

El muestreo de grandes porciones de materiales tales como : reductores o menas consiste en recolectar la muestra gruesa, llamada también muestra compósito, reducción de ésta hasta llegar a un peso conveniente y preparación de ésta para su análisis en el laboratorio.

Es imposible dar métodos generales de muestreo que sean aplicadas a todos los materiales y a todas las condiciones de muestreo. Por tanto breves indicaciones de algunas de las técnicas y condiciones del muestreo dan al analista alguna idea, acerca de las dificultades que hay que vencer para obtener una verdadera muestra.

#### A) . - MUESTREO EN VAGONES :

Las muestras deben tomarse uniformemente sobre la superficie de los vagones, eligiendo como mínimo 15 lugares a intervalos regulares. Dichas porciones se obtienen de cada sección escartando hacia el fondo del carro en el centro de cada sección y entonses con la punta de la pala se toman porciones representativas, recorriendo desde el fondo del material hasta la punta. Cuando se encuentran terrones en los puntos designados para tomar las muestras, hay que tomar pequeñas porciones de cada terrón. Cuando el material contiene piedras, hay que sacar también muestras de ellas, esto es, hay que tomar una cantidad proporcional de ellas que las represente en el área o zona en que se toma la muestra, junto con otra más del material contiguo para reducir la cantidad tomada en cada punto de muestreo. Se toma una muestra bruta por cada 10 vagones o menos.

#### B) . - MUESTREO A PALADAS :

Este procedimiento se aplica cuando se embarca o se expide un material o cuando se traslada de un sitio a otro. El método consiste en tomar por la muestra una palada de cada dos, tres, cuatro, cinco, etc.... La práctica

corriente es tomar la décima para la muestra.

Las ventajas del muestreo a paladas son : que puede aplicarse a grandes lotes de material, que es más barato; más rápido y exige menos espacio que el de amontonado y cuarteo, y además que tiende a ser más exacto por el hecho de que toma más porciones para reunir la muestra.

Entre sus inconvenientes se encuentran : la manipulación del muestreador y que no puede emplearse si los trozos del material son de más de cinco cms., de diámetro.

#### C) . - AMONTONADO Y CUARTEO . -

Este método es aplicable a lotes que no excedan de 50 toneladas; y para partículas no mayores de 5 cms.

Además de la segregación que es su primordial defecto. Este tipo de muestreo es generalmente inexacto, pero algunas veces es el único medio de tomar una muestra.

Este método no sólo necesita un cuidadoso plan de muestreo, sino también cuidadosa supervisión del trabajador.

El procedimiento es el siguiente el material a muestrear se amonta en una pila cónica que luego se extiende para formar una torta circular. Esta torta se divide en cuarteos y los dos cuarteos opuestos diagonalmente se toman como muestras y los otros dos se rechazan. Los dos cuarteos tomados como muestra se mezclan y se repite el procedimiento de amontonado y cuarteo hasta que se obtiene un lote del tamaño deseado, obviamente no es un método ni fácil ni barato.

En este método es necesario reducir el tamaño de la partícula según la cantidad de la muestra tomada.

#### D) . - MUESTREO CON PARTIDOR TIPO JONES . -

Este es un canal que está dividido por aberturas de dimensiones iguales, no recomendable emplear del tipo cerrado para evitar pérdidas de polvo.

Es un método sumamente rápido y necesita poco espacio ya que la mitad de las aberturas comunican con un lado y el resto tienen salida por el lado opuesto, se hace pasar la muestra por dichas aberturas y rápidamente se reduce la magnitud de la muestra.

El número de aberturas y su dimensión varían de acuerdo al tamaño de la partícula del material.

#### MUESTRO DE METALES ELABORADOS:

Estos métodos incluyen procedimientos para el muestreo de varias ferrocarriles, antes o después del embarque en las plantas de los fabricantes, se garantiza con esto, que la muestra es representativa del material lotificado, y además es comparable al análisis expedido por los fabricantes para el mismo lote. Para comprobar análisis el comprador puede emplear cualquier procedimiento de muestreo, pero los resultados analíticos obtenidos en las muestras no son base para hacer una reclamación o rechazar el producto, a menos que el procedimiento llevado a cabo sea de una exactitud comparable al prescrito en estos métodos.

A) . - MUESTREO DEL HIERRO PANGULAR Y FeSi 15 % .-

a) . - MUESTREO DE FORMAS SOLIDAS .- Para lotes de 50 toneladas ó mayores se toma el 1% del total.

Para 10 toneladas el 2,5 % y por último para 1 tonelada se toma el 10 %.

Todo esto en forma proporcionada.

Por cuarteo con el partidor tipo Jones se reduce la muestra hasta un peso aproximadamente de 350 g y se pulveriza hasta pasar la malla No. 50. Entonces la muestra pulverizada se mezcla cuidadosamente sobre un papel lustroso, se divide en caso de tercerías, se marca apropiadamente y se pone a secar para su análisis.



B) . - MUESTRA DE  $\text{FeSi}$  ,  $\text{FeMn}$  ,  $\text{SiMn}$  ,  $\text{FeP}$  , y aleación de  $\text{Zr}$  de 12 a 15  $\%$  . -

Se toman a intervalos regulares una muestra cada que se cargan o des-  
cargan las ferrocaciones, de 135 kg.

De cada pieza de la muestra trata se toman 3 y se quiebran a 19,05 mm  
( 3/4" ) del centro y de los lados.

Se muelen perfectamente y se quiebran hasta pasar la malla de 6,35 mm  
( 1/4" ) .

Esta muestra no debe de ser menor de 15 kg.

Por cuarteo hasta un peso de 250 - 500 g. Una porción de ésta separa-  
da por cuarteo, puede pulverizarse hasta pasar la malla No. 100 .La muestra  
pulverizada se mezcla cuidadosamente en un papel lustroso, se divide y se to-  
man porciones en caso de necesitarlas y se seca 1 hr a 105 - 110 °C .

Por lo general se recomienda tomar el 2  $\%$  del total del embarque como  
muestra.

C) . - MUESTRA DE  $\text{FeCr}$  A.C., De  $\text{FeMn}$  medio C ,  $\text{FeMn}$  bajo C , metal  
Si ,  $\text{CaSi}$  y aleación de  $\text{Zr}$  35 - 40  $\%$  . -

Igualmente al caso anterior se toma el 2  $\%$  del total del embarque.

Para lotes mayores de 10 toneladas se toma el 2,5  $\%$  de muestra.

El tamaño de las piezas tomadas inicialmente debe de ser 12,7 mm a  
19,05 mm .

El resto de la muestra se reduce exactamente de la misma forma al -  
del índice anterior.

CAPITULO 6 . -  
IMPORTANCIA DE LA REDUCCION DE LA  
MUESTRA . -

Ante todo se necesita experiencia, limpieza, y cuidado para efectuar dicha operación.

Se originan grandes errores cuando se separan los tamaños de las partículas. En el análisis de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, existe la diferencia de 1,5 % en el contenido de materiales cuyo tamaño se encuentra entre 80 y 100 mallas y los de 250 mallas.

El material más grueso es el que contiene mayor contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

CAPITULO 7 :  
CONTAMINACION POR VOLUBEDA DE  
LA MUESTRA :

Este problema es actualmente uno de los más difíciles de resolver y más aún en la molición de materiales duros.

Durante el muestreo de materia prima y más aún de ferrocaciones se existe una contaminación de todas las muestras por hierro cuyo origen se encuentra en las herramientas de muestreo. Por lo tanto deben tomarse precauciones especiales para evitar este origen de error. El hierro metálico puede eliminarse con un imán Alnico o similar.

La mejor forma desde luego, de evitar este error, es recomendar que las partes de la quebradora y del pulverizador que entren en contacto con la muestra sean de un acero que tenga alta resistencia a la abrasión.

Es muy bien conocido que al taladrar lingotes de hierro colado, la muestra final tendrá como impurezas de grafito. Si se obtienen 10 g de muestra al taladrar y el analista desafortunadamente pesaba y toma 1 g de muestra con una espátula, seguramente obtiene una muestra no representativa, debido a la separación de partículas de grafito de la matriz de hierro.

En este caso es mejor preferir el tamaño de la broca y la profundidad de abertura, que nos dé 1 g de material, taladrar cuidadosamente y tomar la muestra entera para un análisis.

Operaciones que eviten cualquier tipo de cambio de composición de la muestra deben evitarse en la mayor forma posible. En muestra experimenta una muestra de Si refinado, después de moler se analizó inmediatamente y contenía 0 C, 37 % de  $\text{SiO}_2$  y 0,62 % después de haberla sometido a la molición durante 10

minuto. El calor causado por la abrasión en el pulverizador, aceleró la oxidación del hierro ferroso a férrico.

## CAPITULO 5 :

### ALMACENAJE Y CONTROL DE MUESTRAS. -

En este capítulo deben de tomarse en cuenta varios aspectos :

- a ) . - Seguridad.
- b ) . - Conservación.
- c ) . - Muestra no transformable.
- d ) . - Problemas relacionados con la recuperación de ( copias ) de

las muestras y cuestiones de fidele legal.

La seguridad es de capital importancia.

La conservación es también algo muy difícil de lograr pero necesario.

Hay varios factores que ocasionan la transformación y cambio de las muestras con el transcurso del tiempo : envase , humedad , oxígeno , dióxido de carbono , luz y calor.

Lo ideal es que el envase sea inerte respecto a la muestra.

Envases de polietileno son adecuados para multitud de materiales.

Además la forma de sellar la muestra es de importancia tal que no se debe descuidar. Otro aspecto es el de darle a la muestra la propiedad de ser fácilmente identificada por medio de etiquetas. Los detalles de la etiqueta varían según : la naturaleza de la muestra, el propósito de ésta, la organización ( remitente o destinatario ) y el número de muestras implicadas.

La etiqueta identificará el material contenido en nombre, su número de embarque, etc. Frecuentemente la fecha y hasta la hora y minuto en que se efectuó el muestreo es de importancia para determinaciones de humedad.

Es recomendable incluir el nombre de la persona que obtuvo la muestra. También en la etiqueta debe de haber información acerca del análisis que se

efectuarse o pruebas o enviar junto con la muestra una carta donde se explique lo requerido. Este último es más conveniente que otros medios ya que no existen confusiones.

Es recomendable tener un libro de muestras, con los datos siguientes; cuando se recibe la muestra, nombre del material, origen, independientemente de la fecha en que se efectúa el análisis.

Las muestras deben de conservarse en un lugar frío, a la sombra o bajo las condiciones que aseguren su conservación. Es también importante almacenar las muestras de una manera ordenada. Esto puede ser por número, por fecha de recepción o reporte o por tipo de material.

Los aspectos legales del muestras son muy simples y para el químico analítico, el punto más importante es la identidad de la muestra.

A) . - RESPECTO A LAS MUESTRAS DE LA MATERIAS PRIMA . -

Lo más recomendable es tenerlas almacenadas en bolsas del tamaño adecuado de polietileno.

B) . - RESPECTO A LAS MUESTRAS DE LOS METALES ELABORADOS . -

Se deben conservar en botellas perfectamente bien tapadas, marcadas para su identificación completa incluyendo el nombre del material, la fecha, el número de embarque, etc...

## CAPITULO 9 . -

### TEORIA Y PRACTICA COMPLEJOMETRICA . -

#### A . - INTRODUCCION . -

En los principios de este siglo, los compuestos complejos fueron considerados como un grupo de substancias de menor importancia. Los iones complejos en una solución por ejemplo : representarían una caudalosa complicación en el modelo general de la teoría de Arrhenius, se consideraba a los iones complejos la excepción y a los iones simples la regla.

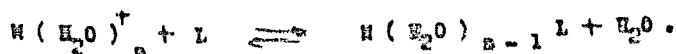
Actualmente nuestros puntos de vista han cambiado. Hay una pequeña emigración en la declaración hecha respecto de que una solución acuosa contiene cómo una regla iones complejos y iones simples cómo la excepción.

Desde un cierto punto de vista, cada ion en solución puede considerarse como complejo. Los " iones sencillos " no existen, ésta verdad es una consecuencia lógica de los principios elementales de la electrostática.

Los iones sencillos hidratados son así en una forma " compleja " aunque las moléculas de agua puedan estar más o menos ligadas al ion central. Por lo tanto no definiremos estrictamente al compuesto complejo únicamente para cumplir, pero si en cambio habláramos de una reacción complejante, cómo aquella donde una o algunas de las moléculas del solvente ligado a un ion, se reemplazan por otros grupos.

Los grupos ligados a un ion central se llaman de enlace.

La complejación de un ion metálico, por ejemplo, en una solución acuosa se expresa por la siguiente reacción:



El enlace L, puede ser en ambos casos una molécula o un ion ~~complejo~~.

El resto de los grupos acuosos en el complejo pueden ser sucesivamente reemplazados por otros grupos L hasta que el complejo  $M_n$  se forma. El número máximo de ligandos a, ligados por un ion metálico es el número de coordinación del ion metálico.

Los grupos acuosos se unen normalmente en los átomos químicos, particularmente cuando el ion metálico está coordinado solamente con los grupos acuosos.

Los ligandos simples, al igual que los grupos acuosos, son unidentados; como por ejemplo cuando estos están ligados al ion metálico sólo en un punto.

Las moléculas orgánicas que contienen dos o varios grupos ligados, por ejemplo; grupos ionizables, son también capaces de funcionar como ligandos; una molécula o ion reemplazará entonces dos o más grupos acuosos o otros grupos unidentados. Tales ligandos pueden ser bidentados, tri, cuadrí, etc., y generalmente multidentados.

Un enlace multidentado puede ligarse al metal por medio de dos o más "dentados" en tal forma que se forma la estructura de un anillo. Este compuesto se llama quelato y los reactivos multidentados agentes quelatantes.

Estos quelatos se caracterizan principalmente por su extraordinaria y elevada estabilidad sólo comparable a la de los compuestos complejos formados por reactivos unidentados. Podemos comparar a un agente quelatante con un pulso, el cual por medio de muchos brazos agrieta a su presa - el ion metálico -.

Particularmente los complejos metálicos se forman debido a los ácidos amino-carboxílicos, que como contienen en su estructura seis o más grupos donadores.

Los compuestos complejos con frecuencia contienen uno o más iones centrales. Estos complejos poliméricos se forman cuando los enlaces son en



parece de actuar como puente, uniendo así los iones centrales.

La química de los compuestos complejos es un campo fértil para hacer descubrimientos acerca de las teorías de la estructura y de la valencia.

Generalmente el analista en este aspecto, no se interesa directamente en los detalles de la estructura electrónica de estos compuestos pero necesariamente requiere conocer la habilidad que tienen varios reactivos para reaccionar con varias especies, particularmente iones metálicos, bajo varias condiciones experimentales.

Por encima de todo, debe interesarse por los factores que gobiernan las estabilidades de los compuestos complejos. Esto es un problema más bien complicado y su completa claridad en sus detalles químicos no se ha logrado todavía.

#### B) . ° HABILIDAD COMPLEJANTE DE LOS IONES . -

Las diferentes habilidades de varios metales, para reaccionar, con muchas veces un enigma para el analista, quién inmediatamente no puede darse cuenta de porqué, por ejemplo: el Al forma complejos fuertemente estables con los iones fluoruro, pero en cambio, complejos muy débiles con los iones ioduro y que mientras los complejos de fluoruro de cadmio son débiles, los complejos del ioduro de cadmio son moderadamente fuertes.

Cuáles son entonces las razones para que exista ésta diferencia en conducta y qué propiedades de los iones y enlaces determinan el grado de la formación de un complejo?

La magnitud de la valencia por naturaleza es electrostática y es obvio que la fuerza y las cargas de los componentes son factores importantes. Además está perfectamente aclarado que si el enlace es una molécula, su momento dipolar ( producto de la carga por distancia ) será de gran importancia, ya que es un factor que determina su poder complejante.

Existe una pequeña dificultad, respecto a si la formación de un complejo se considera simplemente como el resultado de una atracción electrostática de las partículas ricas.

Actualmente por tanto nos adelantamos en la consideración de que la estructura electrónica de un ion o molécula es afectada por otros campos eléctricos.

Es necesario considerar la deformabilidad del ion central y la polarización de enlace. La deformabilidad de un ion metálico incrementa según el número de subniveles de electrones; un enlace es polarizable si tiene una extensa órbita electrónica y baja carga.

Basándose en las propiedades indicadas arriba, Schwarzenbach sugirió la siguiente clasificación:

1 y . - GRUPO A ;

CATIONES CON CONFIGURACION DE GAS NUBLE . -

Los metales alcalinos y alcalino-térreos además del Al pertenecen a este grupo. El fenómeno puro electrostático predomina y las fuerzas entre los iones pequeños de alta carga, son principalmente fuertes y originan complejos estables.

El agua está más fuertemente ligada y solvatada que el amoníaco, el cual tiene un pequeño momento dipolar y los iones cianuro tienen una pequeña tendencia para formar complejos, a menos que existan solo en soluciones alcalinas donde no puede competir con buena éxito con los iones hidroxilo.

Consecuentemente los grandes iones metálicos de una valencia ( K , Rb , Cs , ) existen como iones hidratados y probablemente no forman otros complejos; los pequeños iones ( Li , Na ) forman varios complejos débiles con algunos agentes quelatantes de alta carga ( EDTA ) . En los metales alcalino térreos la tendencia a formar complejos es considerablemente mayor, pero decrece casi siempre con el incremento del tamaño del ion ( de Be a Ba ). En el tercer grupo periódico, B y Al forman complejos particularmente

fuertes con el pequeño ion fluoruro y con el ion hidroxilo.

2) . - GRUPO B :

CATIONES CON SUBSHELLITA d ( 18 electrones ) COMPLETA . -

Metales típicos de éste grupo son Cu ( I ) , Ag ( I ) , Au ( I ) .

Tienen una alta deformabilidad y las ligaduras en los complejos son principalmente covalentes. Los electrones de los enlaces coordinados son administrados por los quelatos.

La tendencia a complejarse de estos iones es por lo tanto, enteramente diferente del grupo de iones A. El factor decisivo es la diferencia en electronegatividad del ion metálico y el átomo donador.

Esto significa que los complejos formados son más estables , más estables y menos electronegativo será el átomo donador del quelato.

Sabemos que el Au ( I ) forma complejos fuertes y que en cambio de los quelatos, el ioduro forma complejos considerablemente más fuertes que el fluoruro. Si se forman complejos débiles, por lo tanto se producen precipitados, al ser estos iones, como por ejemplo : los ioduros del grupo IB ( Cu, Ag y Au ) .

La tendencia de complejarse al quelato depende de su átomo coordinativo o coordinado y decrece de más a menos de : C , N , O y F. Así el amoníaco es coordinado primero que el agua y el ion cianuro antes que el ion hidroxilo.

El Zn , Cd y Hg también tienen subshellitas de 18 electrones y funcionan por encima de lo esperado, en forma similar a los metales mencionados anteriormente. En alguna forma esto es verdad, para Cd y Hg ya que forman complejos algo poderosos con los iones ioduro, cianuro y con el amoníaco, pero en cambio complejos muy débiles con los iones fluoruro, aunque éste efecto no es

tan aparente como es el caso del grupo metálico I b .

Aún menos pronunciadas que las propiedades del grupo B son las de los metales trivalentes Ca , La y Yt. Estos metales tienen propiedades similares a los metales de un gas noble, pero la alta carga resiste a las fuerzas electrostáticas y disminuye la deformabilidad. Esta es también, la razón por la cual los elementos tetravalentes ; Si , Ge , Sn y Pb son metales típicos del grupo B.

### 3) . - GRUPO C .

#### METALES DE TRANSICIÓN CON SUBREJESAS INCOMPLETAS . -

En este grupo, puede distinguirse las dos tendencias características de los grupos A y B. En los cuales lo que predomina, depende de tres factores : la carga, el tamaño y el potencial de ionización del ion.

Basándose en estos factores, es posible predecir cualitativamente la habilidad complejante de varios metales. Los metales más investigados, son los de las series de los metales divalentes ; Mn , Fe , Co , Ni , Cu y Zn. En estas series el radio iónico decrece y el potencial de ionización incrementa hasta llegar al Cu. Por lo tanto, la estabilidad incrementa progresivamente en las series, hasta llegar a un máximo con el Cu. Esta regla es válida, prescindiendo de la naturaleza del quelato coordinado o del número de enlaces alcanzados. Solamente cuando un fuerte obstáculo estérico existe pueden observarse excepciones.

La tendencia complejante de estos metales es pronunciada cuando H , S o S es el átomo coordinado, pero es de menor grado cuando el oxígeno es el átomo coordinado. Estas propiedades hacen que el Mn en las reacciones complejantes se asemeje al grupo A, mientras que el Cu ( II ) se asemeja al grupo B.

Para los otros metales de transición, las tendencias generales son

estables a los comportamientos de los metales ya mencionados anteriormente. Podemos hacer énfasis en que los ligandos covalentes son favorecidos por una baja carga iónica y enorme radio iónico. Por tanto estados bajos de valencia son estables en las soluciones de cianuro y estados elevados de valencia en soluciones fuertemente alcalinas. Excepciones existen y son posibles si se forman estructuras electrónicas estables ( ejemplo ;  $Co(CN)_6^{-3}$  ).

Hemos visto a grandes rasgos, que el comportamiento de un ion metálico en la presencia de varios iones haluros, pueden emplearse para definir una tendencia complejante. Un método que valora ésta tendencia ha sido sugerido por Ahlani, quien dividió los iones centrales en dos grupos. Los elementos que coordinan con el ioduro antes que el fluoruro, forman aproximadamente una figura triangular en la tabla periódica, donde se tiene en la punta al Cu ( I ) y a la base estancándose del Hg al Bi ( de izquierda a derecha ). Los elementos fuera de éste triángulo forman complejos denominados haluros, los cuales decrecen en resistencia en el orden ( superior a inferior ) ; F , Cl , Br y I .

Laden y Chitt atribuyen la formación de fuertes complejos dentro del triángulo, a la formación de fuertes complejos enlazados parcialmente, dobles y además de carácter esencialmente covalente.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Pb
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi

C) . - HABILIDAD COMPLEJANTE DE LOS QUELITOS . -

Sería atractivo aplicar el concepto ácido-base de Lewis a las reacce

ciones complejantes. De acuerdo a su teoría, una reacción complejante es un tipo de neutralización.

El ligando o quelato es un donador de un par de electrones cuando funciona como base, mientras que el ion metálico acepta el par de electrones y actúa como ácido.

Fueste que las resistencias de algunas bases se pueden inducir, partiendo de las constantes de estabilidad de los complejos ( ejemplo ; los ácidos ), el mismo caso ocurre para los complejos metálicos de las bases.

Es obvio que no se puede generalizar. Por ejemplo; el cloruro es además una base fuerte y el fluoruro es una base débil pero no obstante, el Al forma complejos mucho más fuertes con los iones fluoruro. Por lo tanto, si los quelatos son similares en su estructura, se nota claramente una analogía entre las resistencias de una serie de complejos y los complejos del metal correspondiente.

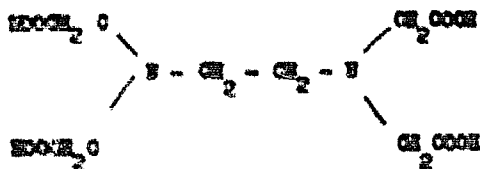
El químico analista está interesado, particularmente en los reactivos con alta capacidad complejante. Especialmente si el empleo del reactivo se destina para propósitos de titulación o como enmascarante.

Según Schwarzenbach los agentes complejantes, son aquellos que tienen la propiedad de ser multidentados y capaces de formar cinco anillos estables. ( Excepción ; si el ion metálico tiene un pequeño número de coordinación como la Ag, los complejos simples unidentados son más estables que los quelatos ).

Agentes adecuados quelatantes multidentados de éste tipo, son moléculas que contienen como donadores de átomos al O y N .

Resumiendo en las estructuras esenciales, Schwarzenbach ha demostrado porqué el EDTA forma complejos tan extraordinariamente estables.

También ha observado, que las posibilidades para sintetizar un número



de estos agentes quelantes complejantes, son limitadas.

Es verdad que muchos complejos del 1-2 ácido tetracético-diaminociclohexano ( CDEA ) tienen constantes de estabilidad un poco mayores que los complejos formados por el EDTA, pero esta indicación es una idea pesimista, acerca de los nuevos tipos de agentes quelantes.

Existe también, alguna posibilidad de incrementar la estabilidad de algunos derivados del EDTA por medio del empleo del grupo sulfuroso ( - S - ) o grupo aminocarbonílico ( - NH<sub>2</sub> ) , los cuales forman complejos bastante estables con el grupo B de metales.

Una forma de lograr fuerte habilidad complejante es introducir más grupos aminocarbonílicos ó - NH<sub>2</sub> - junto con el EDTA.

Cómo ejemplo tenemos, el ácido estufentado del ácido dietilentríamino-septanecético ( DESA ) ; el aumento en la habilidad complejante es por tanto, pequeña y la introducción de nuevos grupos ácidos, dan como resultado que dicho incremento pueda utilizarse solamente en soluciones alcalinas.

Los agentes complejantes que contienen azufre, representan un amplio campo para investigaciones futuras, ya que nuestro conocimiento en este aspecto de la química es aún muy limitado.

Aunque hay mucha mayor cantidad de complejos, por encima de estos, algunos compuestos de azufre probablemente encontrarán amplia aplicación en la química analítica ; principalmente para complejos como complejos de metales. Lo mismo puede decirse acerca de los agentes complejantes que contienen P , As , Se y Te .

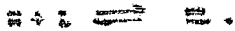
No hay que olvidar que los solventes no acuosos, pueden incrementar las estabilidades de varios complejos.

Las investigaciones elementales, acerca de las posibilidades y de la aplicación analítica de los quelatos, pueden ser diversas.

D) . - EQUILIBRIO COMPLEJO . -

1) . - COMPLEJOS MONONUCLEARES . -

De acuerdo a la ley de acción de masas :



$$K_{ML} = [ML] / [M] [L]$$

Donde :  $ML_n$  son complejos mononucleares.

n . - 1 .

L . - quelato.

M . - ion central o ion metálico.

$$K_n = [ML_n] / [M] [L]^n$$

F . - producto de estabilidad .

$$K_n L^n = [ML_n] / [M]$$

2) . - COMPLEJOS POLINUCLEARES . -



$$K = \frac{[M_n L_n]}{[M]^n [L]^n}$$

CONSTANTES LOGARÍTMICAS DE ESTABILIDAD DE ALGUNOS COMPLEJOS

ANTICARBOXILICOS :

M :	CDTA :	EDTA :	
	ML :	MEL :	ML :
Al	17,63	2,53	16,13
Cu	12,50	3,07	10,70
Fe ( II )		2,79	10,33
Fe ( III )		1,36	35,20
Mg	10,32	3,05	8,69



PH ( III )	21,30
PH ( IV )	17,30

Constantes válidas para soluciones Cal II y 20° C.

TITULACIONES CON EDTA ; NATURALHEIA  
Y METODOS PARA DETERMINAR  
EL PUNTO FINAL DE LA TI-  
TULACION . -

Principalmente el uso de éste reactivo está basado en la formación de complejos estables con el metal, con los iones del metal, que se desea de-  
terminar.

a) . - EL REACTIVO . -

El EDTA ( ácido etilendiaminetetraacético ), con un PH de 2,02 es un polvo cristalino blanco, solamente ligeramente soluble en agua ( 2 g / l ) a 20° C . Los comportamientos de disociación de éste ácido tetravalente corresponden a valores pH de : 2,0 , 2,6 , 6,2 , y 10,3 e indica fuerte carácter ácido para sólo dos de los grupos carboxílicos ( una doble estructura de betaina ) .

La sal diédica del ácido etilendiaminetetraacético dihidratada ( PH 3,72,25 ) es un polvo blanco cristalino, soluble en agua. Como ésta sal dihidratada es higroscópica ( absorbe un máximo de 0,1 % de humedad ), puede ser pesada fácilmente es comúnmente usada para la preparación de la solución normal de EDTA , para emplearla en todas las titulaciones de los métodos volumétricos con éste reactivo . La purificación de ésta sal dihidratada y su deshidratación a la sal anhidra ha sido estudiada. El almacenamiento por varios meses de una solución 0,01 N de la sal diédica en botellas de vidrio con boroalicate o polietileno produce solo insignificantes cambios en su molaridad. El almacenamiento en botellas de vidrio común y corriente puede cambiar la molaridad de las soluciones, hasta en un 1 % . Las

superficies de vidrio de botellas para el almacenamiento de soluciones muy diluidas, deba de encontrarse especies de iones estables estables, al tratarlas con una solución alcalina caliente al 1% de EDTA.

b) . - NOMENCLATURA . -

El ácido etilendiaminetetraacético, también llamado ( etilendiamitrilo ) y en sus sales con venidos para su empleo en laboratorios bajo varios nombres comerciales ; Vercaas , Compleson , Qualatoc , con este tres ejemplos.

El EDTA en la forma de ácido no se emplea en las titulaciones con EDTA.

En cambio, el empleo de la solución ácida del EDTA siempre es aconsejable, pues ofrece muchas ventajas : solubilidad en agua , buena conservación de humedad, etc...

c) . - NATURALEZA DE LAS TITULACIONES CON EDTA :

La utilidad del EDTA y compuestos relacionados en titulaciones, radica principalmente en la presencia de una molécula simple, que consta de cuatro ó más grupos carboxilo, que permiten la unión, desde cualquier posición de un ion metálico.

Por lo tanto : se forman complejos 1 : 1 y estas quelatos dentro de su estructura, muestran más estabilidad que los complejos que se forman por coordinación con enlaces monovalentes.

El EDTA tiene una estructura óptima, porque sus complejos metálicos, tienen un número máximo de cinco enlaces fuertes , que son muy estables.

Además los ácidos del grupo aminoacético es el EDTA , permiten la combinación con multitud de metales incluyendo los alcalinos-térreos. Igualmente los metales alcalinos muestran una ligera tendencia para formar complejos.

En la titulación directa de un ácido fuerte , el pH se grafica contra el volumen de la base fuerte agregada (  $\text{H}_2\text{OH}^-$  ) . En " salto " en el pH se produce

ta en el punto de equivalencia. En forma parecida, en las titulaciones con EDTA, si el pH ( logaritmo negativo de la concentración del ion metálico ) se grafica contra el volumen de solución de EDTA agregado, un " punto " es el pH en el que se encuentra el punto de equivalencia.

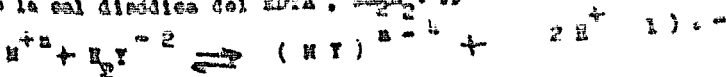
En algunos casos este método instrumento puede ser mejor de lo usual para pH.

En la titulación de un ácido con una base, el punto final comúnmente se determina por medio de un indicador sensitivo al pH. En la titulación con EDTA se emplea frecuentemente un indicador metálico. Estos indicadores, forman complejos metálicos que difieren en color al del indicador libre. Por lo tanto el punto final, es visto por medio de un cambio de color. El punto final puede también ser establecido por cualquier otro método que determina la desaparición de la última traza del ion metálico libre ( o en una titulación por retroceso en aspecto ) por técnicas potenciométricas, amperométricas y fotocromáticas .

d) . - EFECTO DEL PH EN LAS TITULACIONES CON EDTA . -

Debido a que el color de los indicadores metálicos ( y algunos de sus complejos metálicos ) es afectado por los cambios de pH, éste pH puede ser mantenido constante en la titulación con EDTA por medio de una solución reguladora. En un medio fuertemente ácido, donde no existen soluciones adecuadas reguladoras, es aconsejable registrar y comprobar cerca del punto final el pH de la solución .

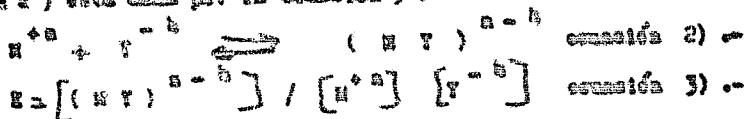
El pH es también de gran importancia por una razón fundamental. Si el M<sup>B</sup> es un metal de un estado de oxidación n . y Y<sup>m-</sup> el ion etilendiaminotetraacético completamente ionizado, entonces la solución tituladora de la sal diácida del EDTA . H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup>, puede representarse por 1



Con el incremento de ácidos, éste equilibrio puede cambiar hasta lo deseado, de acuerdo con el hecho de que la atomización del pH depende de la estabilidad de un complejo acídico de EDTA. En otros palabras, a mayor estabilidad del complejo acídico del EDTA, menor es el pH en donde una titulación de EDTA es más posible.

c) . - CONSTANTES DE ESTABILIDAD . -

La constante de estabilidad, K, para la reacción fundamental ( ecuación 2 ) está dada por la ecuación 3 ) .



La constante aparente de estabilidad a un pH determinado, puede calcularse dividiendo K entre el factor, la fracción  $\alpha$  de EDTA que está presente como  $Y^{-b}$  ( y no como otros estados de disociación del ácido tetravalente,  $H_b Y$  ) . Los valores de  $\alpha$  pueden calcularse a partir de las constantes sucesivas de disociación de éste ácido y las gráficas de  $\alpha$  contra pH con frecuencia en la literatura.

Los siguientes valores fueron calculados por medio de la fórmula :

$$K' (MY)^{a-b} M^{+a} Y^{-b} = \left( \frac{\alpha M Y}{\alpha M \alpha Y} \right) K M Y .$$

TABLA DE CONSTANTES LOGARÍMICAS CONDICIONALES DE ESTABILIDAD DE

LOS COMPLEJOS DEL EDTA :

M :	pH 0 :	pH 1 :	pH 2 :	pH 3 :	pH 4 :	pH 5 :	pH 6 :	pH 7 :
Al :			3.3	5.5	7.1	9.4	9.9	7.6
Ca :					2.2	4.2	6.0	7.3
Mg :						2.2	4.0	5.3
Fe II :				3.8	5.3	7.6	9.5	11.6
Fe III :	5.4	8.4	11.6	14.0	14.8	14.9	14.7	14.2

log $\frac{[Fe]}{[Fe] + [Fe(OH)]}$	17.7	13.6	10.7	6.5	6.5	4.7	3.4
para $pH = 8$ ; $pH = 9$ ; $pH = 10$ ; $pH = 11$ ; $pH = 12$ ; $pH = 13$ ; $pH = 14$ ;							
Al	6.2	4.2	1.9				
Ca	8.4	9.4	10.2	10.6	10.7	10.7	10.7
Mg	6.4	7.4	8.2	8.6	8.7	8.7	8.7
Fe II	12.0	12.9	13.2	12.7	11.6	10.6	9.6
Fe III	13.7	13.7	14.1				
log $\frac{[Fe]}{[Fe] + [Fe(OH)]}$	2.2	1.5	0.6	0.1	0	0	0

CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE ALGUNOS COMPLEJOS:

(logaritmo de la K de formación para el 1 : 1 (valente molar).)

COMPLEJO	Log K :
(FeY) <sup>-2</sup>	5.7
(CaY) <sup>-2</sup>	10.7
(AlY) <sup>-1</sup>	16.1
(MgY) <sup>-1</sup>	21.3
(ZnY)	17.7
(NiOY) <sup>-2</sup>	17.3
(FeY) <sup>-2</sup>	14.3
(Fe(OH)Y) <sup>-3</sup>	9.1
(Fe(OH) <sub>2</sub> Y) <sup>-4</sup>	9.6
(FeY) <sup>-1</sup>	25.1

f) .- DIVERSOS TIPOS DE TITULACIONES CON EDTA :

Hay directas e indirectas.

En la titulación directa la solución de EDTA se adiciona hasta la detección del punto final.

Las otras titulaciones son descritas como indirectas y abarcan titulaciones por retroceso o de reconstitución.

### TITULACION POR RETROCESO:

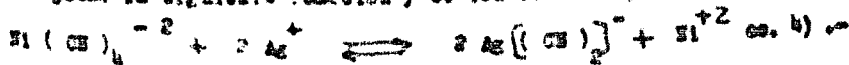
En algunos casos durante la formación de complejos, ésta es lenta, ya que interacciones con otros iones pueden existir o el metal puede precipitarse al pH requerido en la titulación. En tales casos se agrega una cantidad conocida y en exceso de EDTA y éste es titulado por retroceso con una solución de un ion metálico adecuado.

### TITULACION ADECUADA. -

Si los aniones ( que forman complejos con EDTA ) son determinables de su catión que se reacciona con un indicador, la existencia de alguno de los iones hace que la titulación por retroceso obtenga un difícil.

La utilidad de las titulaciones por retroceso, pueden ser delineadas por ejemplo. En la titulación directa del  $\text{Ca}$ , el erioctrom negro T es un punto final. Por lo tanto, si el  $\text{Mg}$  está presente, queda desplazado del complejo con EDTA que forma, por el  $\text{Ca}$  y entonces se produce un punto final mejor.

Si el  $\text{Mg}$  es agregado en la forma de un sal complejo con EDTA ( $\text{MgY}_2$  Y), no se necesita hacer ninguna corrección de la titulación final. El complejo EDTA de la  $\text{Ag}$ , al igual que de otros iones univalentes, tienen insuficiente estabilidad, para permitir un titulación directa. Por lo tanto, podemos emplear la siguiente reacción y el ion liberado puede ser titulado.



Los aniones pueden precipitarse con un catión adecuado y el exceso del catión en el filtrado puede titularse ( ejemplo : el sulfato por medio de la titulación del exceso del ion bario ). Alternativamente, el precipitado puede redisolverse y el catión titulado ( ejemplo : el ~~ácido~~ y el arseniato por medio de la precipitación de los sales solubles de amonio y magnesio ).

En algunos casos puede emplearse un complejo auxiliar para retener, en total en solución a un pH requerido para la titulación.

a) . - SELECTIVIDAD POR MEDIO DE  
AMONÍACOS Y OTROS MEDIOS . -

Es un medio selectivo el EDTA, debido a que forma sus complejos con casi todos los di, tri y los iones metálicos cuadrivalentes. De éste modo, es necesario efectuar algunas adaptaciones especiales para incrementar su selectividad.

En medio de la solución por medio del empleo del pH de ésta forma muchos iones di y polivalentes pueden titularse sin que interfieran las tierras alcalinas, en un medio fuertemente ácido e sea a un pH de 5 a 6 .

Otro medio es emplear algunos de los elementos presentes, adicionando sustancias que forman complejos de mucha mayor estabilidad con EDTA; el Ni, Co, Cu, Zn y Cd pueden ser "enmascarados" empleando el ácido cítrico. El Zn y Cd pueden ser "enmascarados" por la acción del ácido del formaldehído o ácido cítrico. El Fe, Al y Mn pueden enmascararse con trietanolamina. El fluoruro de amonio, el dietilaminoacetato de sodio, y el NaOH son otros enmascarantes, empleados muy frecuentemente en titulaciones con EDTA. Además muchos otros agentes enmascarantes han recibido atención y entre ellos se incluyen el NaF, el Tiros y el 2,3 - dimercaptoetanol.

Las separaciones selectivas ayudan, ya que seguramente, los métodos de separación clásicos pueden aplicarse y especialmente éste no es un trabajo bajo costo.

b) . - DETERMINACION VISUAL DEL PUNTO FINAL, POR MEDIO DE INDICADORES . -

En el punto de equivalencia se usa titulación directa, las últimas

como del ion metálico "libre" se introducen dentro del complejo con el EDTA y se origina un salto en el pH.

Se conoce por "índice" "libre" a los iones que no son complejados con el EDTA.

Asimismo otros iones metálicos "libres" con complejos hidratados y oxalatos ( ejemplo : el uranio y el tartrato ) é también presentes en los complejos alero, oxalato o sulfato.

Cualquier método que permita la desaparición de las últimas trazas de los iones metálicos "libres", puede emplearse para establecer el punto final.

El método común, es la observación visual que abarca la adición de un compuesto que produce un color cuando los iones metálicos "libres" están presentes y da un color diferente ( o no ) cuando están ausentes.

El punto final visual, puede establecerse empleando sustancias de un talo ya complejadas ( con dicho metal ), o por ejemplo de los efectos de oxidación reducida.

### 1) . - REQUISITOS DE LOS INDICADORES METÁLICOS EN DETERMINACIONES VISUALES . -

Reservados compuestos de reacción colorida con los iones metálicos, pero sólo muy pocos producen resultados satisfactorios en titulaciones visuales con EDTA. Los requisitos de tales indicadores pueden resumirse del modo siguiente :

- 1 . - La reacción colorida, puede ser sensible, cerca del punto final, cuando casi todo el metal se libera y queda transformado en la forma de complejo con el EDTA.
- 2 . - La reacción colorida debe ser específica o selectiva y debe de tener la menor interferencia posible.
- 3 . - El complejo del indicador metálico debe poseer suficiente color



bilidad, ya que de otro modo, debido a su gran disociación, no podemos obtener un cambio breve de color.

4 . - El complejo del indicador metálico, debe ser menos estable que el complejo del EDTA, ya que de otro modo, en el punto final el EDTA es incapaz de remover el metal del indicador complejo.

5 . - El complejo del indicador debe ser suficientemente tan débil que el complejo del EDTA asegure un breve punto final, por medio de un súbito cambio de equilibrio, en favor del complejo metálico del EDTA.

6 . - El complejo del indicador, debe reaccionar bastante rápidamente para permitir la fijación del punto final.

Por lo tanto, en general el sistema colorido, debe permanecer en solución verdadera, ya que los complejos coloidales, usualmente reaccionan muy lentamente. ( Algunas veces ésta dificultad puede vencerse titulando a una temperatura elevada ). El contraste del color entre el indicador libre y su complejo metálico, debe ser suficiente para que el ojo humano pueda responder. (En algunos casos, se pueden lograr puntos finales, por medio de la adición de un agente protector). Obviamente, todos estos requisitos deben ser llevados a cabo en el pH exacto, en el cual se lleva a cabo la titulación.

### 3) . - TEORÍA ACERCA DEL EMPLEO VISUAL DE LOS INDICADORES METÁLICOS . -

Cuando los requisitos indicados anteriormente son cumplidos, se puede formular una teoría cualitativa crudamente, acerca de la determinación visual del punto final ; el complejo del indicador metálico (  $MIn$  ) es tan débil, como el complejo metálico del EDTA (  $M$  ) que se titula.

Durante la titulación, los iones metálicos libres son progresivamente complejados con EDTA.

Finalmente, el metal es desplazado de su indicador complejo, liberando

de al indicador libre (  $I_a$  ). El equilibrio puede expresarse en términos de la constante del indicador,  $K_{Ia}$ , como sigue ;

$$K_{Ia} = \frac{[H][I_a]}{[HI_a]} \quad \text{ecuación 5) . -}$$

Un tratamiento exacto del punto final visual, en las titulaciones con EDTA no ha sido reportado ; en éstas titulaciones no hay duda que la estabilidad del indicador complejo no debe ser mayor que al valor de  $\log K_{Ia}$  de 4 a 5 . Además, la diferencia entre las estabildades del indicador y el complejo del EDTA, debe ser por lo menos  $10^4$  . Si las condiciones, dichas están presentes, las titulaciones directas con EDTA o las de retroceso se tienen insignificante corrección, empleando el indicador ; esto explica en parte la alta exactitud y la reproducibilidad de las titulaciones con EDTA.

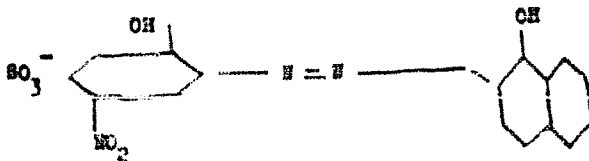
k) . - EL PUNTO FINAL, CONSECUENCIA DE LOS EFECTOS DEL pH . -

Debe de notarse claramente el punto final en las titulaciones con el EDTA.

En la ecuación, se expresa que dos iones hidrógeno son liberados, por cada ion metálico ; di ( o poli ) valente, complejada con el EDTA. Si la solución del ion metálico, inicialmente es neutralizada y entonces la solución del EDTA adicionada, el ácido liberado puede titularse con solución de NaOH usando un indicador ácido-base.

l) . - EMPLEO DE LOS INDICADORES METÁLICOS EN LAS TITULACIONES VISUALES . -

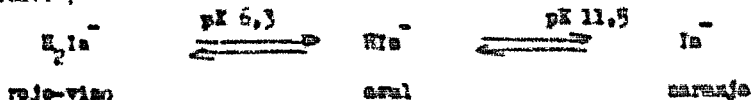
1 . - KRYOCROMO NEGRO T . -



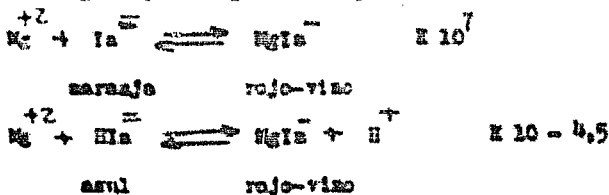
Químicamente es el sulfonato de sodio 1 - ( 1 - hidróxi - 2 - naftileno ) - 6 - airo - 7 - naftol - 4 .

Es un indicador ácido base, con dos regiones sensitivas que producen cambio de color.

Representando al anión por la fórmula,  $H_2Ia^-$ , el equilibrio es el siguiente :



Cuando un catión, como el ion magnesio, es agregado a una solución de eriocromo negro T, se origina el siguiente equilibrio :



En el punto final de la titulación de magnesio con el EDTA tenemos:



## 2 . - ACIDO SALICILICO . - $H_2O$ 7 5 3

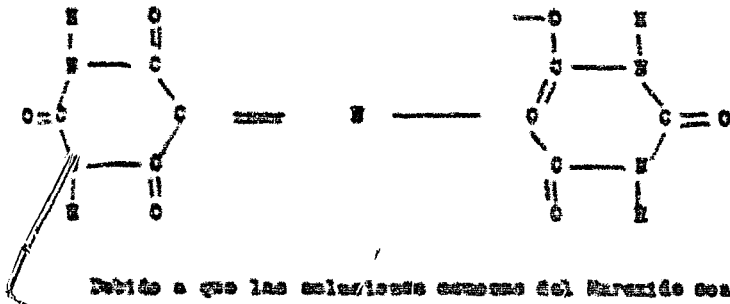
Puede emplearse como indicador en medio ácido, en la titulación directa con el EDTA del  $Fe(III)$ , en níquel y metales elaborados. Además - se emplea, en la titulación por retroceso de un exceso de EDTA con una solución de sal férrica para determinar Al.

## COMPUESTOS ORGANICOS EMPLEADOS COMO INDICADORES . -

### 3 . - MUREXIDE . -

Es la sal amoniacal del ácido purpúrico.

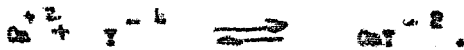
Considerándolo como un anión monovalente tiene la siguiente estructura :



Debido a que las soluciones acuosas del Harenido son inestables y deben prepararse diariamente, una escala de 1 : 100 a 1 : 500 de Harenido con HCl puede analizarse en gramos o sulfato de Potasio, con ambas formas cristalinas estables de dicho indicador.

La titulación directa con EDTA del  $\text{Ca}$ , empleando tal indicador es efectiva a alta alcalinidad ( pH 11 a 13 ). El punto final es indicado por el cambio de color rojo a violeta.

Las reacciones que se efectúan al titular el  $\text{Ca}$  con Harenido son :



En dicha determinación de Al, Fe, Mn y Ti pueden emplearse con trioxalato.

En el análisis químico existen multitud de formas para emplear al EDTA en el análisis complejométrico, no nos adelantamos en ellas debido a que actualmente hay muchos libros que especifican su empleo y porque en esta tesis sólo se señala nuestra experiencia con dicho reactivo.

CAPITULO 10.-

IMPORTANCIA DE LAS IMPUREZAS  
PRESENTES EN REACTIVOS . .

Este problema muy difícil de resolver, existen que propiamente el análisis tanto gravimétrico como volumétrico, para determinar porcentajes, oscurece de 1.5 hasta de 0.015 con el tanteo ordinario.

Mencionaremos sólo un ejemplo, para hacer notar, la inutilidad de ciertos métodos, talida más que nada a las impurezas presentes en los tipos químicos comerciales.

En una muestra de 5 g se determinará porcentaje de S, por el método gravimétrico del  $H_2SO_4$ .

El porcentaje de S determinado por el método de combustión directa tal de 0.015 % se trata de cuantear sólo 0.75 mg de S.

El precipitado formado de  $H_2SO_4$  es de 25 mg .

El peso del blanco es de 20.5 mg de  $H_2SO_4$  e impurezas.

Podemos notar fácilmente, que dicha determinación, es de no tener en cuenta, ya que si calculamos el porcentaje de S por :

$$\frac{\text{peso precipitado} \times 0.1374 \text{ (E.S.)}}{\text{g muestra}} \times 100$$

dete peso de precipitado es de 5.5 mg, mucho menor al del peso del blanco.

## CAPITULO II . -

### DISEÑO

#### DE UN LABORATORIO QUIMICO . -

Debido a que al considerarse todos los aspectos y detalles ; instalaciones eléctricas, obra civil, instalaciones tuberías, etc...., el diseño sería motivo de otra tesis, en éste capítulo, sólo se especifican las necesidades y distribución ( equipo y aparatos ) para un buen funcionamiento.

#### I . - NECESIDADES :

a ) . - Agua potable fría y caliente para el laboratorio ; agua industrial para cañerías, fregaderos, etc..

b ) . - En cada zona de trabajo se tendrán fregaderos con material resistente al ataque de los ácidos. Además deben tener cañerías de agua fría, agua caliente bien distribuidas a lo largo de las mismas ( trabajos ).

c ) . - Es indispensable la instalación de tres ventiladores individuales para cada campana instalada, empleando el sistema de tiro inducido para que los gases se pasen por el ventilador, de acero inoxidable, motor del tipo cerrado, contra una presión estática de 5 mm a 25 mm de columna de agua, movidos por medio de poleas y bandas, corriente trifásica, para 220/440 volts , 60 ciclos, 2000 rps altura de operación y con aspas hacia adelante por ser extractores.

La capacidad ventiladores es la siguiente :

I . - Dos ventiladores centrífugos aspiradores para las dos campanas laboratorio general con aberturas ; 1,20 mts x 0,60 mts , de 1000 m<sup>3</sup>/hr.

II . - Un ventilador centrífugo aspirador para la campana del cuarto de análisis especiales con abertura ; 1,00 x 0,45 mts . de

500 m<sup>3</sup>/hr .

1) . - Dos ventiladores centrífugos compresores para 1000 m<sup>3</sup>/hr de capacidad, de una clase similar a la de los anteriores, para emplearse e instalarse en la parte superior exterior en las dos entradas de aire del laboratorio general, con caja y filtro cada uno, para eliminar la entrada de polvo.

También otro ventilador del mismo tipo anterior, para 600 m<sup>3</sup>/hr de capacidad e instalarse en la entrada de aire del cuarto de balances.

2) . - Respecto a la instalación eléctrica, debida principalmente a que las magnificaciones que se efectúan en un laboratorio con un sistema y deben de ser hechas con absoluta limpieza, es necesario un equipo de instalación e iluminación lo más eficiente posible. En concreto, los lugares que necesitan una iluminación completa son : aquellos sitios donde se efectúa la rotación de la muestra, la medición, la pesada de la muestra, abaje de la misma, disolución, filtración, titulación, etc..

La iluminación de la oficina, almacenes equipo y demás, debe ser de acuerdo a las normas establecidas para estos sitios.

3) . - Es de gran utilidad la instalación de un equipo de vacío y además en cada mesa de trabajo y en cada campana debe haber salida de aire.

a) . - Respecto a contactos :

1 . - Cada mesa de trabajo y cada campana tendrán contactos para 220 y 120 volts respectivamente.

2 . - Cada mesa de balances necesita tener contactos para 120 volts.

3 . - La mesa donde se tendrán las mufas, necesitan contactos para 220 y 120 volts.

4 . - La zona donde se instalarán los aparatos determinadores de :  
C , E , A<sub>0</sub> , etc..., deben de tener contactos para 220 y 120 volts respec-  
tivamente.

5 . - También los contactos indispensables en : oficinas , almacenes ,  
etc..., para 120 volts.

6 ) . - La instalación de cristales en las ventanas debe ser :

1 . - En el lado surcote, ambas plantas, es necesario instalar cris-  
tal translúcido y no transparente en todas las ventanas.

2 . - En el lado norcote, es necesario instalar cristal trasparen-  
te en todas las ventanas.

3 ) . - Instalación de equipo para gas butano con sus respectivos  
salidas.

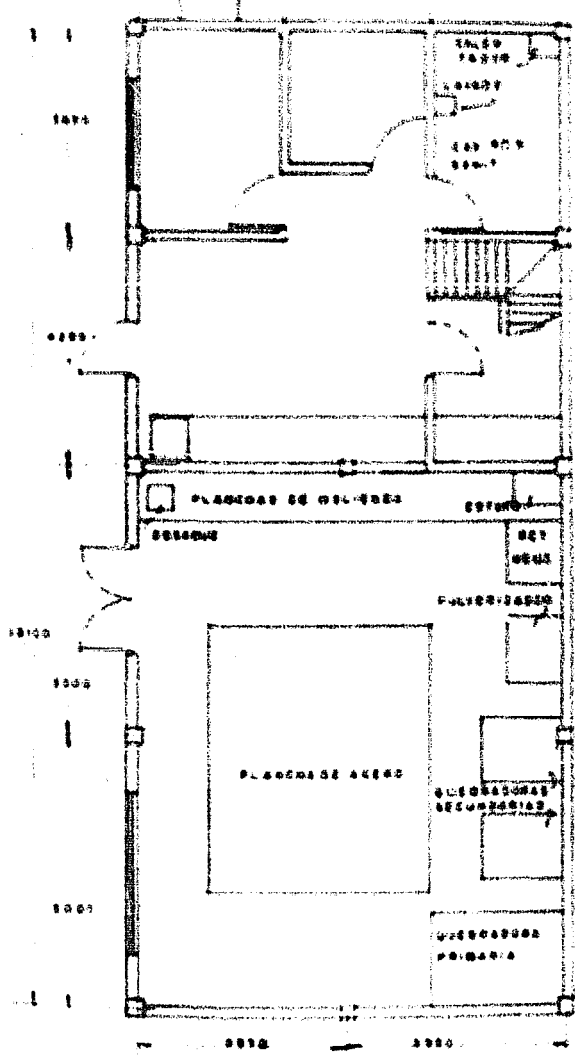
Más aún, no se debe olvidar : las bases de quebradoras perfectamen-  
te aisladas con material aislante adecuado, estufa secadora de muestras,  
bases aisladas perfectamente de las planchas de acero, instalación de un  
compresor, pulverizador de muestras, escala de medición, teléfono y timbre o-  
ficial, muebles, estantes, closets, etc...

## 2 ) . - D I S T R I B U C I O N   E Q U I P O   Y   A P A - R A T O S . -

Los planos de distribución, especifican más claramente lo que es de  
mayor importancia y que debe de tenerse muy en cuenta, en el diseño de  
un laboratorio.



CABOTA 007 73  
045 01200

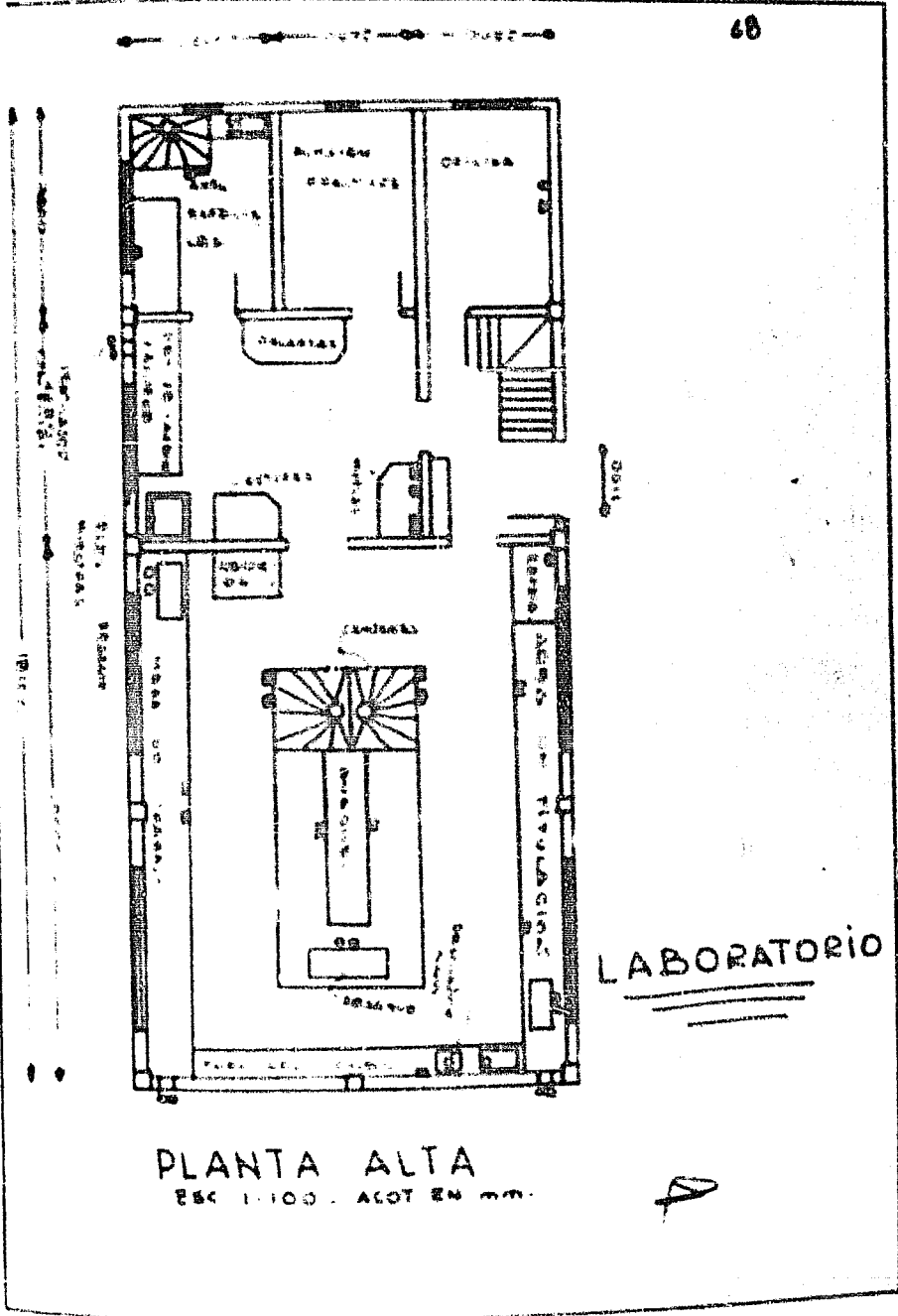


- AGUA CALIENTE ☉
- AGUA FRIA ☉
- AGUA CALIENTE ☉
- AGUA ☉
- CORRIENTE 120 VOLTS ☉
- CORRIENTE 220 VOLTS ☐

PLANTA BAJA  
ESC 1/100  
 ACCIONES EN MM

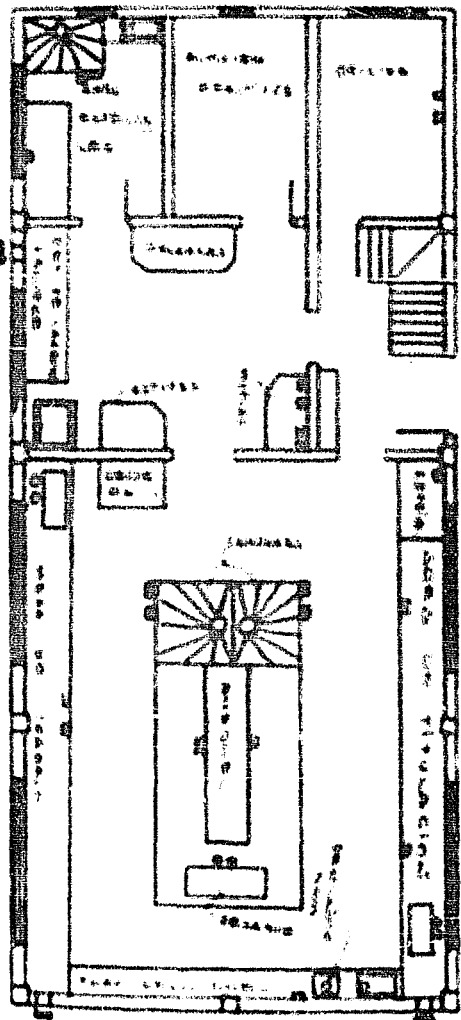
MUESTREO





PLANTA ALTA  
 ESC 1:100 - ACOT EN CM.

D



LABORATORIO

PLANTA ALTA  
EBC 1 100 ACOT EN MM.

A

## CAPITULO 12. -

### EQUIPO Y CONSIDERACIONES ECONOMICAS . -

La calidad de los aparatos y reactivos se ha ido perfeccionando gracia dentro en los últimos años y la desorientación del analista, actualmente se hace menor cuenta de numerosas quejas que en tiempos pasados.

Debe tomarse cuidadosa atención, en la elección de los aparatos para una operación dada y los reactivos deben de ser probados respecto a su permanencia, para tales o cuales impurezas que puedan poner en peligro el análisis.

#### 1. - EQUIPO. -

##### a) . - Aparatos de vidrio Pyrex y porcelana . -

Fase a que los aparatos de Teflon han sido implantados en casi todos los métodos y partes de análisis, los de vidrio todavía no se pueden descartar completamente y por tanto se recomienda que toda la cristalería que entre en contacto con las soluciones que se emplean en los análisis, debe de ser de una variedad resistente.

##### b) . - Crisoles de Pt y substitutos . -

Aunque se ha alcanzado el empleo de dichos crisoles en alto grado, es necesario tenerlos en caso de emergencia y como substitutos se recomiendan los de Fe y Ni.

##### c) . - Otros aparatos y su aplicación . -

1 . - Formas para crisoles . - En fusiones son indispensables.

2 . - El Mortero y Pistilo . - Es sumamente necesario e indispensable.

Se prefiere que sea de 8,9 cms de diámetro (  $3 \frac{1}{2}$  " ).

También se recomienda el mortero denominado de " diamante ", hecho de acero de alta velocidad para quebrar muestras por sacudida y golpes.

d) . - Colorímetros y Fotómetros . -

Un laboratorio bien equipado debe tener un colorímetro visual del tipo Duboseq. Un fotómetro es casi indispensable.

e) . - Aparato Potenciostático . -

En todo laboratorio es indispensable un potenciómetro, debido principalmente a que la influencia del pH es básica y fundamental en multitud de determinaciones.

f) . - Vidrio de ensayo . -

Pequeñas ligas de 10 l., constituyen uso muy frecuente en la investigación de minerales y precipitados.

g) . - Aparato Centrífugo . -

El empleo de la máquina centrífuga es a veces determinante de  $\bar{m}$  tan como la determinación del P en materias primas y metales elaborados, es muy bien conocida por todos. En ésta aplicación el estado físico del precipitado es de una importancia capital.

h) . - Aparatos eléctricos . -

1 . - Estufas secadoras que puedan ser calentadas hasta  $250^{\circ}\text{C}$  y con además de temperatura constante.

2 . - El horno eléctrico de sufla, que puede ser calentado hasta  $1200^{\circ}\text{C}$ . Con un termopar y pirómetro indicador el la temperatura debe ser cuidadosamente controlada. Por ejemplo, en fusiones con  $\text{BaCO}_3$ , blancos de 0,6 mg de  $\text{BaSO}_4$  fueron determinados cuando las fusiones fueron hechas en un horno eléctrico que fué especialmente protegido de la contaminación por el S, mientras que blancos de 3,5 mg y 3,0 mg fueron determinados cuando las fusiones se hicieron en un horno que se empleaba en el laboratorio para todos los tipos de trabajo.

3 . - Un horno de combustión tubular, que sea de 25 cms de longitud y que pueda calentarse a  $1300^{\circ}\text{C}$ .

4 . - De horas de combustión de dos tubos, que se pueda calentar a  $1200^{\circ} \text{C}$ .

5 . - De pocas horas de mafia para determinar la composición de los refuertes.

1 ) . - Baño de agua caliente, para emplearlo en evaporaciones.

2 ) . - El destilador de agua . - Debe preferirse a aquel que empale el amonio y otros gases y generalmente debe limpiarse cada 3 meses.

3 ) . - Bombas de vacío. - Si el equipo de vacío no funciona estas bombas deben tenerse listas para filtrar soluciones y lavar precipitados.

4 ) . - Botellas lavadoras y garrafones para almacenar soluciones de : 1, 2, 5, 10 y 20 lts.

Otros aparatos frecuentemente empleados son ; buretas con llave de frasco ; pipetas ; alambre de Pt ; electrodos para determinaciones electroquímicas ( Cu ) ; vasos, probetas y agitadores de bakelita, etc....

Los materiales plásticos encuentran cada día mayor aplicación en análisis para bajar gradualmente los costos de la cristalería y eliminar la contaminación debida a la cristalería en la muestra cuantitativa.

## 2 . - CONSIDERACIONES ECONOMICAS :

Sin considerar reactivos químicos necesarios :

Obra civil :	\$ 85,000.00
Instalación eléctrica :	\$ 35,000.00
Instalación tuberías :	\$ 45,000.00
Equipo ( análisis y muestreo ) :	\$ 300,000.00
Carros, estantes, mesas, muebles, etc.. :	\$ 100,000.00
Imprevistos 15 % :	\$ 64,750.00
TOTAL :	\$ 629,750.00

Desde luego, un laboratorio no es una obra civil común y corriente.

C A P I T U L O 13 . -

MÉTODOS IMPLANTADOS :

A) . - DETERMINACIONES DE HIERRO METÁLICO EN MINERAS  
Y FERROALERACIONES . -

PROCEDIMIENTO . -

- a) . - 5 g de muestra se llevan a un vaso de 150 ml.
- b) . - Agregar 25 ml de  $HNO_3$  ( 1 : 3 ), cubrir, hervir por 5 min .  
filtrar y la solución llevarla a un vaso de 250 ml lavándolo con agua ca-  
liente.
- c) . - Agregar  $H_2O_2$  hasta pH 10, calentar a ebullición, filtrar y  
lavar con agua caliente.
- d) . - Disolver el precipitado en el papel mismo con la cantidad  
mínima de  $HCl$  ( 1 : 2 ), lavar el filtro con agua caliente y eliminar el  $HCl$   
agregando 7 ml de  $H_2SO_4$  llevando la solución a punto blanco.
- e) . - Agregar gotas de  $HNO_3$  hasta total oxidación del Fe.
- f) . - Adicionar 10 ml de  $H_2SO_4$  al 10 % y titular con solución 0.2  
decimolar de sulfato titanoso.
- g) . - Multiplicar el valor resultante del factor directo de la so-  
lución por mililitros consumidos por 100 y dividir entre 5 para encontrar el  
porcentaje de Hierro metálico en muestra.

B) . - DETERMINACION VOLUMETRICA DEL ALUMINIO EN MINERAS  
Y FERROALERACIONES . -

1 . - ALCANCE . -

Este método es aconsejable para determinaciones de raras desde  
porcentajes de 0.05 % a 6.5 % con una exactitud de más o menos 0.01 % en  
los porcentajes bajos y de más o menos 0.2 % en los niveles altos.

II . - DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO . -

La muestra se disuelve en un vaso de Teflon ( o disgregada por medio de una fusión con  $\text{Ba}_2\text{O}_2$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , en ortoclases de Fe y Al ) con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HF}$ . Se recupera con  $\text{HClO}_4$  y la muestra es llevada a sequedad para eliminar el  $\text{HF}$  y  $\text{HNO}_3$ . El residuo se disuelve en  $\text{HCl}$  y es vertido en una solución fuertemente cáustica para separar las tierras raras y el Fe del Aluminio, el cual es retenido en solución. Las tierras raras, el Fe, etc..., son separados del Al por medio de un filtrado. El Al es titulado por retroceso con solución de  $\text{FeCl}_3$  de la misma molaridad y con una disolución de NETA de la misma molaridad al  $\text{FeCl}_3$ , complementando dicho cáustico, como indicador.

III.- APARATOS . -

- a ) . - Vaso de Teflon de 500 ml de capacidad.
- b ) . - Tubos de plástico de 3 cm de diámetro.
- c ) . - Agitadores de plástico.
- d ) . - Bureta automática de 50 ml.

IV . - REACTIVOS . -

- a ) . -  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$  ( sales cáusticas ),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  ( cíclico ), solución normal de la sal dicádica del ácido etilglicolaminotetracético, solución normal de la misma molaridad que la anterior de sal de cloruro férrico y Aluminio puro, todos del grado analítico.

V . - PROCEDIMIENTO . -

A . - Transferir 1,0 g de muestra o de aleación sólida a - 100 milas a un vaso de Teflon de 500 ml, en caso de no ser necesaria la fusión. En caso afirmativo agregar a 5 g de  $\text{Ba}_2\text{O}_2$  y 3 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1 g de muestra, fundir, disolver lo fundido con  $\text{HCl}$  1:1 y llevar a sequedad. Recuperar con 5 ml de  $\text{HCl}$  disolver. A continuación previamente agregar  $\text{HNO}_3$  gota a gota hasta que la reacción cese. Con cuidado agregar  $\text{HF}$  gota a gota hasta que



la reacción cesa. Lávese las paredes del vaso con chorros de agua. Agregar 20 ml de  $\text{HNO}_3$  y evaporar a baño blanco déjase en una pastilla. Evaporar hasta un volumen de 10 ml. Transferir la solución a un vaso de 400 ml. Agregar 10 ml de  $\text{HNO}_3$  y evaporar a sequedad con un mechero agitado.

B . - Agregar 20 ml de  $\text{HCl}$  1 : 1 y calentar hasta que los residuos se hayan disueltos. Agregar 2 ml de agua fría. Transferir a un vaso limpio de Teflon para 500 ml que contenga 100 ml de  $\text{HCl}$ . Agitar bastante durante la medida de la solución muestra y la solución estándar. Lavar cuidadosamente el vaso que contenía la muestra con agua y trasladar los lavados a la solución estándar. Diluir a 500 ml usando un agitador de plástico. Agite bastante la solución estándar y deje reposar.

C . - Cuando el precipitado se haya asentado, filtrar en un papel filtro # 54 Whatman seco en un embudo de plástico. Recibir en un vaso de plástico de 250 ml. Transferir a un vaso de 600 ml e inmediatamente agregar  $\text{HCl}$  hasta reacción ligeramente ácida. Aforar y tomar una alícuota. Agregar gramo de glicina ( estabilizador del pH ) .

D . - Con soluciones diluidas de  $\text{HCl}$  y  $\text{HNO}_3$  establecer el pH entre 2 y 3 .

E . - Agregar 20 mg de indicador ácido calcifílico y un exceso de solución EDTA. Agitar 2 minutos.

F . - Anotar la lectura X .

G . - Titular a continuación lentamente con solución de  $\text{FeCl}_3$  de igual molaridad que el EDTA, hasta que aparezca el color vino y se pierda ésta coloración.

H . - Anotar la lectura Y .

I . - La diferencia de :  $Y - X$  nos dará los ml que corresponden al Aluminio.

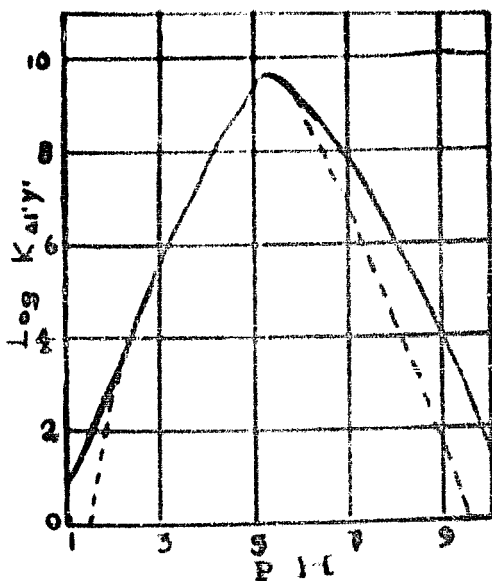
$\% \text{ Al} = \frac{Y - X \times N \text{ EDTA} \times \text{ml} \text{ Al} \times \text{eforo}}{g \text{ muestra} \times \text{alícuota}}$



VI . - ~~INTRODUCCIONES~~ .-

Los elementos normalmente presentes en los minerales y aleaciones relacionados con el Si no ofrecen dificultad.

El empleo de algunos extractantes ( EDT, trietanolamina, etc..) es aconsejable.



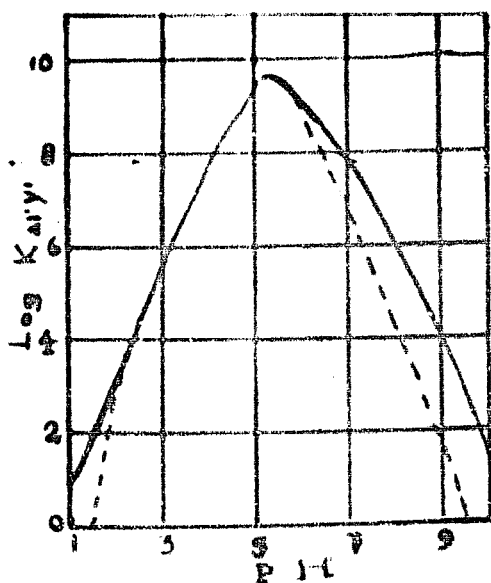
Constante condicional del complejo Al : EDTA, como era función del pH. La línea punteada es la gráfica de la constante, cuando no se producen complejos ácidos o básicos del EDTA.

$$\$ Al_2O_3 = \$ Al \times 1,69$$

VI . - INTERFERENCIAS .-

Los elementos normalmente presentes en los minerales y aleaciones relacionados con el Si no ofrecen dificultad.

El empleo de algunos complejantes ( EDE, trietanolamina, etc..) es aconsejable.



Constante condicional del complejo Al : EDTA, como una función del pH. La línea punteada es la gráfica de la constante, cuando se se producen complejos ácidos o básicos del EDTA.

VII.- COMPROBACION DEL METODO PARA DETERMINAR AL :

a ) .- Para determinar los valores nombrados de 1 a 5 :

g empiezos :	g encontrados :
1 . - 0,002	0,0025
2 . - 0,0025	0,0024
3 . - 0,0030	0,0027
4 . - 0,0040	0,0030
5 . - 0,0045	0,0043

b ) .- Para determinar porcentajes de : 1 a 5 % :

1 . - 0,005	0,0052
2 . - 0,010	0,0090
3 . - 0,015	0,015
4 . - 0,017	0,0166
5 . - 0,020	0,0192
6 . - 0,025	0,0247

c ) .- Para determinar porcentajes de : 5 a 25 %.

1.- 0,027	0,025
2 . - 0,030	0,028
3 . - 0,035	0,033
4 . - 0,040	0,037
5 . - 0,045	0,043
6 . - 0,070	0,065
7 . - 0,075	0,071

VIII . - CONSIDERACION ECONOMICA . -

Considerando : tiempo, supervisión, mano de obra, consumos reactivos, cristalería, depreciación equipo y también tomando en cuenta la veracidad del método el costo de cada análisis es el siguiente :

- 1 .- METODO FOSFATO ( porcentajes bajos ) : \$ 500.00
- 2 .- METODO IMPLANTADO : \$ 250.00

c) . - DETERMINACION VOLUMETRICA DEL HIERRO POR EL METODO DEL SULFATO DE TITANIO . -

I . - ALCANCE . -

La enorme ventaja de este método, es de que una vez disuelta la muestra, sirve para determinar hierro en cualquier materia prima o metal elaborado.

II . - TEORIA DEL METODO . -

1 . - Propiedades electroquímicas . -

El potencial de oxidación del complejo ; titanoso / titanio es el siguiente :

$$Ti^{+3} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{+2} + 2H^{+} + e^{-}$$

$E^{\circ} = ca. 1$  volts. 1) . -



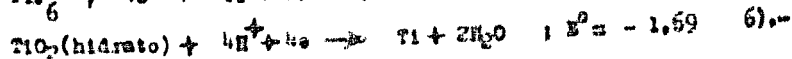
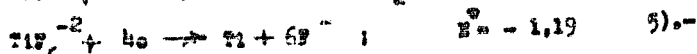
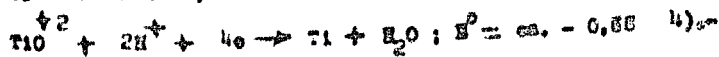
$E^{\circ} = ca. - 0,37$  volts 2) . -

Los iones Hidrógeno son primordiales en la oxidación .

Estos potenciales de oxidación-reducción son válidos para soluciones ácidas y básicas.

El valor  $ca. - 0,37$  volts fué medido a  $0^{\circ}C$  debido más que nada a la dificultad de mantener una gran concentración de  $Ti^{+2}$ , especialmente cuando la concentración del ion hidrógeno es mayor que 0,1 N.

Los siguientes valores fueron encontrados por Latimer y tomada del libro " potenciales de oxidación " , Prentice Hall, N.Y. 1952, pag 256. :



Este último valor para solución básica.

2. - Oxidación - Reducción del Titanio . -

El titanio puede existir como el metal ; titanio (II) , titanio (III) , y titanio (IV). Teniendo todas importancia analítica.

La reacción Ti (III) y titanio (IV) se emplea comunmente en métodos volumétricos.

El titanio (IV) puede ser reducido cuantitativamente en solución ácida a titanio (III) con ; Zn, Sn, Mg, Al, Fe, Cd o amalgamas de estos metales.

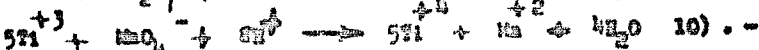
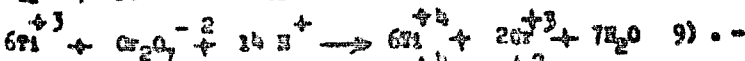
Para determinaciones analíticas el Ti (IV) se reduce primero y luego el Ti (III) se oxida cuantitativamente con Fe (III) , Ce (IV) ,  $\text{KMnO}_4$  ó  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Ejemplos típicos con los siguientes :

a) . - Reducción :



b) . - Oxidación :

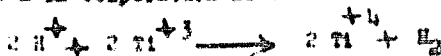


3. - Aplicación de las propiedades del Titanio . -

$$E_{\text{H}} = +0.03 + 0.059 \log \frac{[\overset{+4}{\text{Ti}}]}{[\overset{+3}{\text{Ti}}]} \left( \frac{[\overset{+}{\text{H}}]}{1} \right) = 18^\circ\text{C} .$$

El poder reductor del titanio se debe fundamentalmente a la presencia de los iones hidrógeno.

En soluciones debilmente ácidas y especialmente en soluciones al calizas, el hidrógeno a si mismo se reduce a hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2$ ), especialmente a la temperatura de ebullición:



Esto se desventaja desde luego en determinaciones que emplean ...



un exceso de reactivo en soluciones calientes.

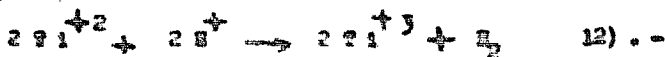
**QUIMIO:**

Por lo tanto es aconsejable hacer determinaciones en blanco.

Los aniones citrato ó tartrato favorecen la reducción del Ti (IV) a Ti (III).

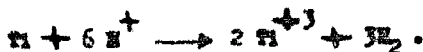
El Ti (III) es fácilmente oxidado por el aire, lo que hace que se limite su empleo como reactivo analítico.

La siguiente reacción del Ti (II) con el agua ó con un ácido diluido, se emplea para medir otros estados de valencia del ion titanio :



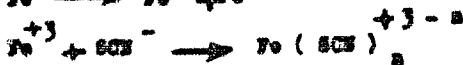
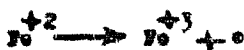
El oxido titanio reacciona con un ácido, en la ausencia de aire para formar Ti (III). Indudablemente el Ti (II) es el que se forma primero.

Observando la reacción (12) . - se puede ver que normalmente no puede existir el Ti (II) en solución acuosa, por lo tanto la reacción del punto final práctico es :



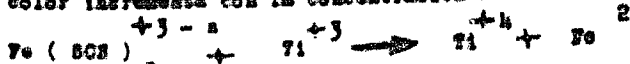
El titanio reacciona con : O, H, S y C para formar sus compuestos.

4 . - Reacciones del Método . -



$$n = 1, \dots, 6$$

empleando una solución al 10 % de  $Fe(SCN)_2$  ya que la intensidad del color incrementa con la concentración del tiocianato.



rojo sangre

insolero ó verdá-claro.

III . - RESUMEN DEL METODO . -

La muestra se disuelve completamente en un vaso de Teflon, con ácidos ó por medio de una fusión con  $Na_2O_2$  y  $H_2O_2$  como oxidantes. Se recupera con  $HCl$  ó  $H_2SO_4$  1 : 1 (  $HCl$  para compuestos de Na y  $H_2SO_4$  para compuestos que no contengan Cr ), según el compuesto de que se trata. Se disuelve totalmente la

uestra, se oxida totalmente al ion ferroso a férrico. Se forma a continuación el complejo sulfocianuro férrico (  $Fe (SCN)_3$  ) rojo, muy soluble en agua y se titula con solución normal de sulfato titanoso, hasta pérdida completa del color.

IV . - REACTIVOS . -

a ) . -  $HNO_3$ ,  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $K_2CO_3$  y  $MnCO_3$ , todos del grado analítico.

b ) . - Solución al 10 % de  $HSCN$ .

c ) . - Solución normal de sulfato titanoso.

d ) . -  $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6 H_2O$  en 192,15.

V . - PROCEDIMIENTO . -

A . - Disolver la muestra por fusión o sea ácida.

A' . - Fusión . - Con  $MnCO_3$ ,  $MnO_2$  ó  $K_2CO_3$  en crisoles que no contengan Fe.

A'' . - Disolución con  $HCl$ ,  $HNO_3$  ó  $H_2SO_4$ .

A''' . - Transferir a un vaso de Teflon de 400 ml. 1 g de muestra finamente pulverizada ( de 60 a 100 mallas ), atascar cuidadosamente con gotas de  $HNO_3$  1 : 1 y gotas de  $H_2O$  hasta total disolución de la muestra.

B . - Evaporar a sequedad la solución resultante de la fusión ó disolución. Enfriar a  $20^\circ C$ .

C . - Recuperar con soluciones 1:1 de  $H_2SO_4$  ( compuestos que no contengan Mn ) ó  $HCl$  ( compuestos que contengan Mn ). Cuando se adiciona  $HCl$  después de obtener disolución completa, se debe eliminar totalmente el  $Cl^-$ .

D . - Calentar en la parrilla para asegurar disolución completa. Enfriar a  $20^\circ C$ .

E . - Agregar solución de  $H_2SO_4$  0,1 N, gota a gota hasta que aparezca el primer tinte rosa, que indica así la total oxidación del ion ferroso.

F . - Agregar 10 ml de solución al 10 % de  $HSCN$ . Agitar por un minuto.



3 . - Titular lentamente con solución normalizada de sulfato de titanio, hasta que se refusen totalmente el los férricos indicándose la completa desaparición del color rojo. Anotar la lectura.

4 . -  $\% \text{ Fe}$  = en solución sulfato titanoso a factor directo.

VI . - INTERFERENCIAS . -

Todos los oxidantes deben de eliminarse completamente.

También la presencia de reductores es nociva ya que así nunca se logra la total oxidación del los ferrosos antes de titular.

VII.- CONSIDERACION DEL METODO DEL SULFATO TITANOSO PARA

ANÁLISIS DE  $\text{Fe}$  . -

Muestras de la Oficina de Normas de los Estados Unidos de América.

a ) . - Muestra No. 1a de Caliza :  $\% \text{ reportado}$  : 1,14  $\% \text{ Fe}$ .

$\% \text{ encontrado promedio de 5 análisis}$  : 1,15  $\% \text{ Fe}$ .

b ) . - Muestra No. 103 de Cronita ( refractario ) :

$\% \text{ reportado en certificado de análisis}$  : 11,20  $\% \text{ Fe}$ .

$\% \text{ encontrado promedio de 5 análisis}$  : 11,22  $\% \text{ Fe}$ .

c ) . - Muestra No. 26 de masa de hierro :

$\% \text{ reportado en certificado de análisis}$  : 53,62  $\% \text{ Fe}$  .

$\% \text{ encontrado promedio de 5 análisis}$  : 53,66  $\% \text{ Fe}$  .

d ) . - Muestra No. 25 b de masa de manganeso :

$\% \text{ reportado en certificado de análisis}$  : 1,26  $\% \text{ Fe}$  .

$\% \text{ encontrado promedio de 5 análisis}$  : 1,25  $\% \text{ Fe}$  .

e ) . - Muestra No. 66 de Hierro especular :

$\% \text{ reportado en certificado de análisis}$  : 73,45  $\% \text{ Fe}$

$\% \text{ encontrado promedio de 5 análisis}$  : 73,45  $\% \text{ Fe}$  .

VII. - CONSIDERACION ECONOMICA . -

Considerando todos los factores que intervienen en un análisis adecuado de la exactitud, el costo de cada análisis es el siguiente :

1 . - METODO DEL CLOFURO ESTANCO . -  $\$ 20.00$

2. - METODO CON LA NITRATO . - \$ 18,00
3. - METODO DEL DICROMATO . - \$ 25,00
4. - METODO INFLAMADO . - \$ 7,50 .
5. - METODO VOLUMETRICO PARA DETERMINAR CALCIO CON LA  
DEL DIFENILO DEL EDTA . -
6. - ALICATES . -

Se emplea para determinar porcentajes menores de 1 % hasta 35 % de  
Calcio.

II. - FOTOMETRICO . -

Está basado en la formación de un complejo insoluble, de la sal férrica del EDTA, a un pH determinado, por lo que se hace necesario emplear un indicador colorido que forme con el metal, complejos, los cuales con estas condiciones que los complejos con EDTA. Se requiere un pH 12 y se emplea naranja de  
no indicador.

III. - REACTIVOS . -

- a) . -  $H_2O_2$  ,  $H_2CO_3$  ,  $H_2CO_3$  ,  $HNO_3$  ,  $HCl$  ,  $H_2SO_4$  ,  $HF$  ,  $H_2O$  ,  
 $K_2CrO_4$  , todos grado analítico .
- b) . - Solución normal de la sal férrica del EDTA.
- c) . - Solución de  $HNE$  al 20 % grado analítico.
- d) . - Mezclado con  $HCl$ , en proporción de 1 mg de indicador por  
100 g de  $HCl$ .

IV. - PROCEDIMIENTO . - Para ferroaleaciones :

A. - Transferir a un vaso de Euflex de 400 ml , 1 g de muestra  $H_2O$   
samente pulverizada ( 50 - 100 mallas ). Abonar cuidadosamente con gotas de  
 $HNO_3$  1 : 1 y gotas de  $HF$  hasta total disolución de la muestra. Enfriar a 20°C.

B. - Recuperar cuidadosamente con 10 ml de  $HCl$ , 5 ml de  $H_2O$  y 5 ml  
de  $HClO_4$ . Calentar suavemente en una plancha caliente hasta que la solución  
esté totalmente disuelta y evaporar hasta 5 ml. Enfriar a temperatura ambiente

10.

C. - Agregar al residuo 5 ml de HCl 1N y transferir la solución a un vaso de 250 ml Pyrex. Calentar agregando 2 ml de agua lavando las paredes del vaso.

D. - Agregar 1 g de  $H_2C_2O_4$ , calentar convenientemente y precipitar el Fe, Al, etc..., con  $H_2C_2O_4$  hasta un pH 7. Reposar agitando un poco en un baño de arena.

E. - Filtrar y lavar el precipitado con solución ligeramente alcalina.

F. - Rápidamente al filtrado aforarlo y tomar una alícuota.

G. - A la alícuota agregar 10 ml de HCl al 20 % , gramos de indicador naranja y agitar por un minuto.

H. - Titular lentamente gota a gota, con solución de EDTA, hasta que se produzca el color violeta puro, que nos indica el final de la titulación.

I. - Anote la lectura.

$$\% Ca = \frac{\text{ug de Ca/ml de sol.} \times \text{ml EDTA} \times 100 \times \text{aforo}}{\text{ug muestra} \times \text{parte alícuota}}$$

V. - PROCEDIMIENTO PARA MUESTRAS Y ESCORIAS . -

A. - A un crisol de Si agregar 8 g de  $CaO$ , 3 g de  $K_2CO_3$  y 1 g de muestra. Mezclar perfectamente. Fundir hasta disolución total. Disolver lo fundido con HCl 1 : 1 y llevar a ebullición.

A continuación seguir exactamente las manipulaciones indicadas en los ítems : B, C, D, E, F, G, H, I.

VI. - INTERFERENCIAS . -

El Al, Mn, Fe se enmascaran con trietanolamina.

El Ni y metales pesados con solución al 10 % de HCl amoniacal.

VII.- COMPROBACION DEL METODO PARA DETERMINAR CALCIO

CON EDTA . -

solución empleada para dicha comprobación : Disolver 1,00 g de  $\text{CaCO}_3$  en la cantidad mínima de HCl, hervir para eliminar el  $\text{CO}_2$  y diluir a 100 ml a  $20^\circ \text{C}$ .

a) . - Para determinaciones menores de 1 % :

g empleados :	g encontrados :
1 . - 0,0002	0,00022
2 . - 0,001	0,0011
3 . - 0,002	0,0019
4 . - 0,003	0,0030
5 . - 0,0045	0,0041

b) . - Para determinar porcentajes de : 1 % a 10 % :

1 . - 0,005	0,0031
2 . - 0,010	0,0100
3 . - 0,020	0,0150
4 . - 0,030	0,0310
5 . - 0,040	0,0400
6 . - 0,050	0,0530

c) . - Para determinar porcentajes de : 10 % a 35 % .

1 . - 0,050	0,0590
2 . - 0,070	0,0730
3 . - 0,100	0,1010
4 . - 0,190	0,2030

#### VIII . - CONSIDERACION ECONOMICA . -

Independientemente que otros métodos no son los adecuados para determinaciones menores de 1 % . Considerando todos los factores se interviene en un análisis además de la exactitud, el costo de cada análisis es el siguiente :

1 . - METODO OXALATO . - \$ 45,00

2 . - METODO CON EDTA . - \$ 15.00

3 . - METODO FOTOMETRICO PARA DETERMINAR Hg CON LA SAL DICROMICA DEL EDTA :

I . - Alance . - Se aplica en determinaciones menores de 1  $\mu$  y en determinaciones de altas porcentajes de Hg 22  $\mu$  .

II . - Fundamento . - Tambien está basado en la formación de un complejo insoluble de la sal dicromica del EDTA, a un pH determinado, por que se hace necesario emplear un indicador metálico colorido que forme con el metal, quantos, los cuales son menos estables que los complejos con EDTA. Se requiere un pH 10 y se usa Eriocromo negro T como indicador.

III . - REACTIVOS . -

a ) . -  $H_2O_2$  ,  $H_2CO_3$  ,  $H_2CO_3$  ,  $HNO_3$  ,  $HCl$  ,  $H_2SO_4$  ,  $HF$  ,  $HNO_3$  ,  $HgCl_2$ , todos grado analítico.

b ) . - Solución reguladora pH 10 : Disolver 60 g de  $HgCl_2$  en 200 ml de  $H_2O$ , agregar 570 ml de  $HNO_3$  concentrado y diluir a 1 litro.

c ) . - Solución normal de la sal dicromica de EDTA.

d ) . - 100 mg de Eriocromo negro T mezclados con 10 g de NaCl.

IV . - PROCEDIMIENTO . -

Se siguen los mismos pasos que en la determinación de Calcio para disolver la muestra. Estos abarcan de la letra A hasta la F .

Por lo tanto , una vez efectuada la disolución total y las separaciones adecuadas :

G . - A la alícuota agregar 30 ml de solución reguladora pH 10. Comprobar el pH. A un pH 10 adicionar granos de indicador y agitar por un minuto.

H . - Agregar 5 ml de cristanolamida para emascarar el Al, Fe, Mn y Co. Agitar por dos minutos.

I . - Teniendo un color vino para intenso, titular lentamente con ..

solución de sul dióxido de EDTA, gota a gota, hasta que cambie el color a azul pardo, pasando antes por violeta.

J. - Anotar la lectura . -

$$\% \text{ Mg} = \frac{\text{mg Mg} / \text{al EDTA} \times \text{al EDTA} \times 100}{\text{mg muestra} \times \text{al EDTA}}$$

V. - INTERFERENCIAS . -

Se es, lee solución al 10 % amoniacal de ICH para enmascarar el Fe y metales pesados. Además es recomendable usar trietanolamina para enmascarar el Cu, Pb, Mn y Al.

#### VI.- COMPROBACION DEL METODO PARA DETERMINAR Mg CON EDTA . -

Solución empleada para dicha comprobación :  $\text{MgSO}_4$  grado analítico.

a) . - Para determinar porcentajes menores de 1 % :

g empleados :	g encontrados :
1 . - 0,001	0,0011
2 . - 0,002	0,0023
3 . - 0,003	0,0030
4 . - 0,004	0,0038
5 . - 0,005	0,0051

b) . - Para determinar porcentajes de: 1 % a 10 % :

1 . - 0,0055	0,0054
2 . - 0,0100	0,0105
3 . - 0,015	0,0153
4 . - 0,020	0,0198
5 . - 0,025	0,0250
6 . - 0,030	0,0310
7 . - 0,035	0,0345

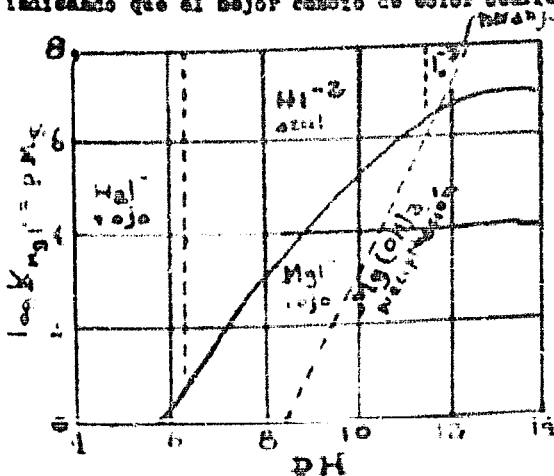
8 . - 0,040	0,0401
9 . - 0,050	0,0509
e) . - Para determinar porcentajes de : 10 % a 22 %	
1.- 0,050	0,0505
2 . - 0,060	0,0598
3 . - 0,070	0,0700
4 . - 0,080	0,0797
5 . - 0,090	0,0891
6 . - 0,100	0,100
7 . - 0,110	0,1104

VII . - CONSIDERACIONES ECONOMICAS :

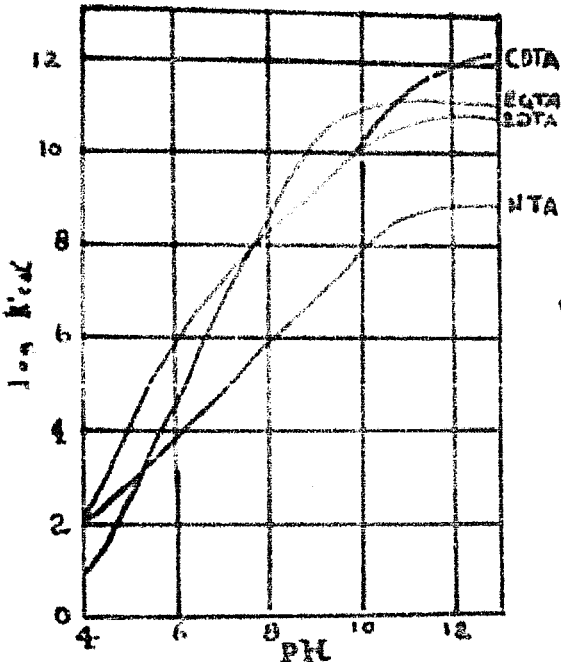
Considerando todos los factores que intervienen en una determinación analítica, el costo de cada análisis es el siguiente :

- 1 . - METODO FOSFORATO . - \$ 125,00
- 2 . - METODO DEL CASUDO DE MERCURIO . - \$ 125,00
- 3 . - METODO DEL 8-HIDROXIQUINOLINA . - \$ 100,00
- 4 . - METODO DEL EDTA . - \$ 25,00

Figura indicando que el mejor cambio de color ocurre entre pH 10 - 11 .

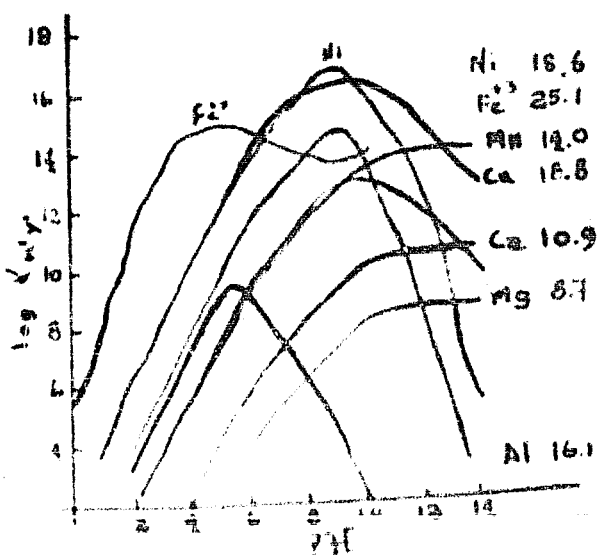


Reacción entre : Mg  
y Eriocromo negro T.



NTA.-ácido N-  
trietilamínico.  
DDTA.-ácido etil-  
eno glicol bis (   
asimétrico ) ta  
triacético.

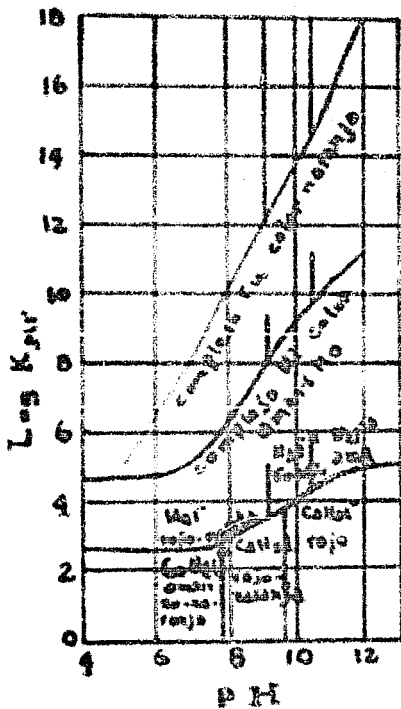
Origen de las constantes condicionales de las series de complejos del Ca cómo función del pH .



Constantes de estabilidad condicionales,  $K'_{(MX)}$  del <sup>1954</sup> ~~1953~~ (NY) NYI

con varios complejos metálicos.





En esta figura se muestra la habilidad de un indicador para formar complejos ácidos y donde las constantes condicionales,  $K'$  de los complejos del Calcio con el nitrato, del Niquel y del Cobre con funciones del pH.

**F. - DETERMINACION DE AZUFRE EN FERROALICACIONES . -**

**I. - FUNDAMENTO DEL METODO . -**

La mayor parte del azufre presente en la muestra se convierte a  $SO_2$  ( óxido de azufre ) por combustión en una corriente de oxígeno. El  $SO_2$  producido es absorbido en una solución ácida de almidón y iodo. Determinada al final, durante la combustión por titulación con una solución de  $KIO_3$ .

Este  $KIO_3$  es normalizado empleando un material similar al analizado ya que el azufre convertido a  $SO_2$  varía de un material a otro.

**II. - APARATO . -**

Se emplea el más recomendable y barato para la determinación de azufre por combustión directa.

**III. - REACTIVOS . -**

a ) . - Solución de almidón . - Transferir 9 g de almidón soluble a un pequeño vaso, agregar 5 - 10 ml de agua, y agitar hasta obtener una pasta suave. Vaciar la mezcla lentamente en 500 ml de agua hirviendo. Enfriar, agregar 15 g de KI y agitar hasta que el KI se disuelva. Diluir a un litro.

b ) . - Solución normal de  $KIO_3$  ( 1 ml igual a 0,0001 g de S ). Dissolver 0,2069 g de  $KIO_3$  en 500 ml de agua y diluir a 1 litro en un matraz aferado.

**IV. - ALCANCES . -**

Este método es el más recomendable. Se recomienda una temperatura mínima de  $1350^{\circ} C$ , para asegurar la descomposición total de la muestra. Se ha encontrado que a ésta temperatura el 93 % del azufre original presente en la muestra se convierte a  $SO_2$ . Por lo tanto se emplea un factor empírico para la solución de  $KIO_3$ , en lugar de una serie de factores que varían con la temperatura de combustión y el tipo de componente que es analizado.

sin embargo éste procedimiento pese a todo, produce resultados de reproducibilidad adecuada y de buena exactitud.

Esta equivalencia de 1 ml igual a 0,0001 g de azufre de solución de  $\text{HIO}_3$ , se toma en lo siguiente :



Por lo tanto, basándose en el 93 % del azufre total convertido a  $\text{SO}_2$  :  $0,0001 \times 0,93$  igual a 0,000093 g de  $\text{HIO}_3/\text{ml}$ .

El empleo del tanque comercial de  $\text{O}_2$  es adecuado para este método.

V. - PROCEDIMIENTO . -

a ) . - Para analizar regularmente la ferroalcalosis se ajusta la temperatura del horno de 1350 a 1450 ° C.

b ) . - Se agraga 5-10 ml de  $\text{HCl}$  ( 3 : 197 ) y 2 ml de solución de almidón a la vasija de absorción, donde se va a efectuar la titulación. Se pasa corriente de  $\text{O}_2$  a través del sistema y se agrega una pequeña cantidad de  $\text{HIO}_3$ , hasta que la intensidad del color azul sea tal que se considere como el punto final de la titulación. Tomar la lectura como inicial.

c ) . - Transferir 1 g de la muestra a una navajilla de combustión previamente calcinada, rociar la muestra cuidadosamente en la parte media de la navajilla. Cubrir la muestra con aproximadamente 0,2 g de tornaduras de cobre ó una laminita de cobre. Poner una cubierta precalcinada en la navajilla y colocarlo en el centro de la zona de combustión del tubo de combustión. Tapar el tubo y dejar calentando la muestra por 1,5 minutos pasar corriente de  $\text{O}_2$  a una velocidad de aproximadamente 1500 ml / min.

d ) . - Como la corriente de gas comienza a burbujear a través de la solución de absorción, el color azul se destallará. Titular inintermitentemente con  $\text{HIO}_3$  a una velocidad tal que se pueda mantener el color azul con la intensidad inicial. Cerca del fin del período de combustión ( 10' ), agregar precavidamente  $\text{HIO}_3$ , hasta que la intensidad del color azul sea el tomarse inicialmente. Tomar la lectura final. Restar la lectura inicial. La diferencia

cia resultante con los ml de solución de  $KIO_3$  requeridos para titular la muestra.

e) . - Hacer un blanco, siguiendo el mismo procedimiento y empleando las mismas cantidades de todos los reactivos.

f) . - Cálculos: - Calcular el porcentaje de azufre como sigue:

$$\% S = \frac{(A - B) \times 0,0081}{C} \times 100$$

Ande: A ml de  $KIO_3$  requeridos para titular la muestra.

B ml de  $KIO_3$  " " " el blanco.

C g de muestra empleada.

g) . - DETERMINACION DE ARSENICO EN FERROALIAJONES:

h) . - APARATOS . -

1) . - Aparato para determinar la por destilación: No. 6 del libro "Sociedad americana de materiales metálicos" (ASM).

2) . - Crisoles de Hierro con tapa de Hignal.

ii) . - REACTIVOS . -

1. - Acido brómico (48 %).

2. - Solución de almidón . - (10 g / l.)

3. - Solución 0,03 N normalizada de iodo.-

Dissolver 3,81 g de iodo y 6 g de KI en 25 ml de agua. Diluir a 1 lit.

Almacene en botella ámbar y herméticamente cerrada en un lugar frío.

a) . - Solución 0,1 N de ácido arsenioso: disolver 4,9455 g de  $As_2O_3$

$O_3$  ( muestra normal de la oficina de normas de los E.E.U.U. ) en 40 ml de  $HNO_3$  caliente (100 g / l.). Cuando la disolución sea total, ajustar hasta reacción ácida con  $H_2SO_4$  (1 : 1), enfriar a la temperatura ambiente y diluir a 1 lit en un matras aforado.

Normalización . - Transferir una alícuota de 25 ml de ácido arsenioso

0,1 N dentro de un vaso de 250 ml que contenga 50 ml de  $H_2O$ , 0,5 g de KI y 1 g

de  $\text{BaSO}_4$ . Agregar 2 ml de solución de almidón ( 10 g/10 ) y titular con la solución de  $\text{I}_2$  hasta que aparezca un color azul permanente.

b . - Solución normal de  $\text{HIO}_3$  ( 0,03 N ) . -

Recristalizar dos veces el  $\text{HIO}_3$  para eliminar el agua, y secar a  $150^\circ\text{C}$  para obtener peso constante. Disolver 1,07 g de  $\text{HIO}_3$  en 200 ml de agua que contenga 0,3 g de  $\text{HNO}_3$  y agregar 3 g de KI. Cuando todo se haya disuelto diluir a 1 lit en un matras aferado.

III . - PRECIPITACIONTO . -

a ) . - Transferir 5 g de la muestra a un crisol de hierro para 50 ml. Agregar 10 g de  $\text{Ba}_2\text{O}_2$  perfectamente seco y 5 g de  $\text{Ba}_2\text{CO}_3$ . Calentar en la parrilla  $10'$ . Pasar al rojo oscuro. Siga fundiendo de  $4'$  a  $6'$  e incremente la temperatura por  $1'$  al color rojo brillante.

b ) . - Enfriar y separar la masa del crisol. Transferir lo fundido a una cápsula de porcelana seca para 500 ml y agregar 100 ml de agua. Lave el crisol con 25 ml de agua y agregúelos a la cápsula. Acidificar la solución con HCl y hervir por  $3'$ , para expulsar  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$  libre.

c ) . - Enfriar y transferir a un matras de destilación ( Aparato No. 6A libre ASTM ) para 500 ml. Agregar 200 ml de HCl, 20 g de  $\text{PbH}_2$ , 10 ml de HBr ( 48 g ) y varios trocitos de coque. Tapar herméticamente. El tubo de liberación se sumerge 1 pulgada dentro de un volumen de 200 ml de agua fría presente en un vaso para 500 ml. Calentar la solución a ebullición, hervir de hasta que hayan sido destilados 200 ml.

d ) . - Por el procedimiento descrito en los párrafos a, b, c el As queda separado de cualquier elemento que pueda interferir en el método. La solución destilada contiene el As en la forma de  $\text{AsCl}_3$ , agregar un pequeño exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y mantener la solución fría. Adicionar suficiente HCl 1N para acidificar la solución. En medio ácido agregar 15 g de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar el As a  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Titular con solución 0,03 N de Iodo, hasta la aparición de un color azul.

e) . - Hacer una determinación en blanco, siguiendo el mismo procedimiento y empleando las mismas cantidades de todos los reactivos.

f) . - Cálculos . -

$$\% \text{As} = \frac{(A - B) \cdot C \cdot 0,075}{D} = 100$$

Donde: A . - ml de solución de todo requerido para titular la muestra.

B . - ml de solución de todo requerido para titular el blanco.

C . - Normalidad de la solución de todo.

D . - g de muestra empleada.

E) . - ~~NUMERACIONES EN GRAMOS EN FORMALIDADES~~ . -

I) . - REACTIVOS . -

a) . - solución lavadora de ácido tartárico. - Disolver 10 g de ácido tartárico en 1 lit de  $H_2SO_4$  ( 1 : 99 ) y saturar con  $H_2S$  .

b) . - solución de  $HNO_3 - H_2S$  . - Saturar 350 ml de  $HNO_3$  ( 100 g/lit ) con  $H_2S$  y agregar 750 ml de  $HNO_3$  ( 100 g/lit ) .

c) . - solución lavadora de  $HNO_3 - H_2S$  . - Diluir 100 ml de solución  $HNO_3 - H_2S$  a 1 lit.

d) . -  $CH_3COOH$  99,5 % .

e) . - solución de KI ( 300 g / lit ) .

f) . - solución normal de  $H_2S_2O_8$  ( 1 ml equivalente a 0,0005 g Cu aproximadamente 0,008 g ) . - Deje reposar ésta solución varios días antes de normalizar. Para esto disolver 0,5 g de Cu en 10 ml de  $HNO_3$  y diluir a 500 ml. Tomar 25 ml de ésta solución y titular cómo se describe en el párrafo h .

g) . - Solución indicadora de almidón recién preparada.

II . - PROCEDIMIENTO . -

a) . - Transferir 5 g de muestra a una cápsula de Pt para 300 ml vista de una tapa de Pt, agregar 50 ml de  $HNO_3$ . Agregar  $HF$ , poco a poco, con calentamiento ocasional hasta que la aluminación se haya disuelto totalmente. Deje la  $CH_3$

bierta con agua y evapore aproximadamente a 25 ml. Agregar 35 ml de  $H_2SO_4$  y evaporar a baño de agua. Enfriar y transferir a un vaso de 600 ml de solución, lavar la cápsula con  $HNO_3$  1 : 1, 5 ml de agua, 5 ml de  $H_2SO_4$  1 : 1, calientes y finalmente con 10 ml de agua caliente. Diluir con agua a 400 ml, agregar 20 g de ácido tartárico y 10 ml de  $HNO_3$  en exceso y calentar por varios minutos hirviendo. Agregar un exceso de 2 ml de  $H_2SO_4$  1 : 1 por cada 100 ml de solución y pasar corriente de  $H_2S$  por la solución lo menos 30 minutos. Filtrar en un papel que contenga pulpa y lavar con solución de ácido tartárico.

b) . - Poner el papel y los sulfuros al vaso en el cual se hizo la precipitación y agregar 50 ml de solución  $HNO_3-H_2S$ . Agregar 1 g de  $H_2O_2$  y calentar gradualmente a ebullición por 5 minutos, agitando. Diluir con un volumen igual de  $H_2O$ , filtra y lavar con solución de  $HNO_3-H_2S$ .

Reservar el filtrado para la determinación de  $As$  y  $Sb$ .

c) . - Lavar el precipitado de  $CaS$  de 12 a 15 veces con solución lavadora de  $H_2S$  y calcinase el precipitado a  $520^\circ C$ , hasta que el  $S$  se haya eliminado enfriar y transferir los contenidos del crisol a un matras, de 300 ml. Agregar 5 ml de  $HNO_3$  1 : 1 al crisol, caliente y adicione el residuo en el matras. Lave el crisol con poca agua y caliente el matras hasta que los contenidos se hayan disueltos. Cuidadosamente evaporar la solución a un volumen de 2 a 3 ml para eliminar el ácido libre. Agregar  $HNO_3$  hasta reacción alcalina.

d) . - Diluir la solución a 40 ml agregando  $HNO_3$  en exceso, y hervir hasta que el olor del amoníaco sea muy débil. Agregar 1 ml de  $CH_3COOH$  y continuar hirviendo por 1 minuto. Enfriar a  $20^\circ C$ , y agregar 5 ml de  $HCl$  y 2 ml de solución indicadora. Titular el todo liberado con  $H_2S_2O_8$ , hasta la desaparición del color azul.

e) . - Hacer un blanco.

f) . - Cálculos : 
$$4 \text{ Oa} = \frac{A \cdot B}{C} \times 100$$

donde : A . - ml de tiosulfato requeridos para la titulación.

B . - On equivalente de la solución de tiosulfato en g / ml.

C . - g de muestra empleada.

Si se hace determinación en blanco, restarlo de A .

### I ) . - DETERMINACIONES EN ESTADO DE FERROALICACIONES . -

I . - Aparatos . - aparato para reducción de estaño.

II . - REACTIVOS . -

a ) . - Solución lavadora de  $H_2S$  . - saturar HCl ( 1 : 99 ) con  $H_2S$

b ) . - Solución lavadora de  $H_2S - H_2CO_3$  . - saturar  $H_2SO_4$  ( 1 : 99 ) con  $H_2S$  y disolver en la solución varios cristales de  $H_2O_2$  por cada 200 ml.

c ) . - Solución de sulfato férrico . - 10 g / lit .

d ) . - Solución indicadora de almidón . ( 10 g / lit ) .

e ) . -  $Fe$  para reducir .

f ) . - Solución normal de todo ( 1 ml equivalente a 0,002 g de  $Sn$ , aproximadamente 0,01 g ) . - Para normalizar, disolver 0,02 g de  $Sn$  C.F. en HCl y entonces reducir el  $Sn$  con  $Fe$  y titular con la solución de todo como lo describe la sección f). Para pequeñas cantidades de  $Sn$ , el  $Sn$  equivalente teórico se basa en la normalización con  $As_2O_3$ .

### III . - PROCEDIMIENTO . -

A . - Al filtrado reservado de la determinación de  $Cu$ , agregar HCl hasta reacción ácida y 1 ml de HCl en exceso por cada 100 ml de solución. Filtrar y lavar con  $H_2S$ .

B . - Transferir el papel y sulfuros a un vaso de 400 ml, tratar con 10 ml de HCl y agregar varios cristales de  $KIO_3$  calentando a  $40^\circ C$ . Diluir a 200 ml y hervir para eliminar el cloruro. Agregar 5 g de ácido oxálico, calentar a  $50^\circ C$  y pasar corriente de  $H_2S$  por 30 minutos. Filtrar y lavar con solución de  $H_2S - H_2CO_3$ . Reservar el filtrado para la determinación de Antimonio.

C . - Al filtrado agregar 5 ml de  $H_2SO_4$  y evaporar a menor densidad.



Barriar y diluir con 100 ml de agua. Agregar 50 ml de sol. de sulfato férrico y calentar a ebullición. Agitar vigorosamente y agregar  $H_2O_2$  1 : 1 hasta reacción alcalina y entonces adicionar 3 ml en exceso. Espesar y filtrar lavando con agua caliente.

D . - Disolver el precipitado con  $HCl$  1 : 1 caliente y lavar el filtrado con agua caliente. Recibir la solución ( no más de 150 ml ) en un matraz Brlenmayer de 500 ml.

E . - Agregar de 1 a 2 g de  $Pb$  y tapar el frasco con un tapón que tiene un tubo de vidrio, para recibir los gases producidos en solución de  $K_2HCO_3$ . Hervir 30'. Sumergir el tubo de vidrio en la solución de  $K_2HCO_3$  ( 50 ml ).

F . - Quitar el matraz de la parrilla, quitar también el tubo de vidrio sumergido en la solución de  $K_2HCO_3$  y enfriar en un baño de agua fría. Ya en frío, quitar el tapón y agregar 5 ml de solución indicadora de almidón y titular con solución 0,01 N de todo hasta color azul permanente.

G ) . - Hacer un blanco.

H . - Cálculos . -

$$\% \text{ Fe} = \frac{(A - B) D}{V} \times 100$$

donde: A . - ml de solución de todo requeridos para titular la muestra.

B . - ml de solución para titular el blanco.

C . - El  $N$  equivalente de la solución de todo, en g / ml.

D . - g de muestra empleada.

J ) . - **DETERMINACION DE HIERRO METALICO EN MATERIALES**

**QUE CONTIENEN Fe COMO BASE . -**

I . - Fundamento . -

Consiste en convertir el material a óxido magnético más impurezas. La ventaja más importante de éste método es que quedan atrapadas al final todas las impurezas en forma de óxidos sin pérdida, independientemente que emplea una muestra representativa .

## II . - PROCEDIMIENTO . -

A . - Se toma muestra representativa del lote a determinar. Esta muestra debe de ser aproximadamente de 50 kgs. Estos se reducen a 3 kg por cuartos. El tamaño de la muestra debe de ser  $\frac{1}{2}$  tamaño mínimo.

Debido por experiencia, que para desarrollar un procedimiento que dé una muestra representativa, el primer problema es el de reducir al tamaño de la partícula en la muestra original lo suficiente para que pase a través de aver taras de  $\frac{1}{2}$  .

Con algunas de las virutas esto se puede hacer, pero la mayor parte del material está formado de toranánvas largas y muy curvadas  $\frac{1}{2}$  recortes de operaciones de estampado. Para tener en cuenta todas estas variaciones, se utiliza un decomponedor de laboratorio de 10 HP del tipo de molino de martillo. La cantidad de muestra decomponida, lo limita solo la cantidad que dicte un tres muestras, puesto que el decomponedor tiene la suficiente potencia para decomponer de 2,5 kgs., a 250 kgs de material en cuestión de minutos reducidos de la muestra a trozos de  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{1}{4}$ , dependiendo del tamaño de la muestra original. El material decomponida se muele y se corta a través de partidor Jones hasta un peso de 750 grs ( para facilitar cálculos ) .

B . - La porción pesada se envuelve en una toalla de papel perfitico y se coloca en un oriel de grafito de seis pulgadas de diámetro y siete de hondo, con paredes inclinadas y fondo redondo.

Las paredes laterales deben tener 2 pulgadas de grueso y taparse con una cubierta removible de grafito, de 2 ° de grueso y 6" de diámetro, con un rificio de 3,5 " en el centro y uno de  $\frac{3}{8}$ " a un lado de igual, para insertar una lanza hueca de acero.

La lanza es un tubo de acero de  $\frac{1}{4}$ " de diámetro y 90 cm de largo; ésta conectada a un tanque de oxígeno con valvería de mlle.

Se le solda con soldadura eléctrica una rondana de 1" de diámetro externo, a unos 2" del extremo de la lanza, para prevenir que la lanza se introduzca bajo el nivel de la tapa y se quemé durante el período de oxidación inicial.

C. - Después de insertar la lanza bajo la cubierta a través del agujero más pequeño, se le sujeta oxígeno a una presión de 2 Kg / cm<sup>2</sup> para purgar el aire del orificio. Se arroja un cerillo encendido a través de la abertura mayor, empezando a arder el papel de la envoltura.

Generalmente la grana y aceite entre la rebaba arden con facilidad, y a su vez, inician la oxidación o amonido de las virutas. Aunque no es necesario el uso de papel para iniciar la combustión es el mejor procedimiento para uso rutinario.

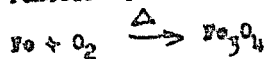
Después que la rebaba se ha oxidado casi completamente la lanza se retira del agujero pequeño y se inserta a través del agujero grande central, manteniéndola como una palanca arriba del nivel de óxido fundido. El operador debe tener mucho cuidado al girar la lanza.

Cuando la reacción termina, se retira la lanza y se dejan reposar los óxidos, para que solidifiquen como una masa homogénea. Cuando ya están fríos se pesa el óxido.

Mediándose en la muestra original de 70% que el peso del óxido formado, dividido entre 10, nos da el % de Hierro metálico en el material.

### III. - CORRECCIONES. -

Teóricamente la reacción que se verifica es la siguiente :



En la práctica debemos hacer varias correcciones ya que lo pesado no sólo es Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sino también FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Por tanto, los óxidos de Hierro obtenidos deben analizarse respecto al Fe como FeO y al Fe como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El método aplicado es el siguiente: Pesarse

0,5 g de muestra de óxidos y transferirlos a un matras Erlenmeyer de 500 ml. Agregue por medio de un cubete, 30 ml de HCl ( γ, c. 1,15 ) y 50 ml de  $H_2O_2$  1 : 1 .

Deje a calentar lentamente hasta que los óxidos se hayan disueltos. Procure eliminar todo el Cloro. Agregue 100 ml de agua, enfriar perfectamente y titule con  $KMnO_4$  normalizado hasta obtener el primer tinte rosa. Si hay exproporción excesiva durante la disolución de muestra los resultados son bajos;

Cálculo . -  $FeO = ml \times F.D. \times \frac{FeO}{1000}$

\$ FeO en óxidos =  $\frac{FeO}{FeO}$  igual al Fe como FeO .

\$ Fe total = Fe como FeO igual a \$ Fe como  $Fe_2O_3$  .

\$ Fe como Fe =  $\frac{FeO}{1000}$  igual al \$ de  $Fe_2O_3$  .

\$ FeO más \$  $Fe_2O_3$  igual a \$  $Fe_2O_3$  lo restante para 100 \$ con impu

resas presentes en muestra diferentes de Fe .

Ahora respecto al peso obtenido de óxidos se hace lo siguiente :

Si el peso fué de 675 gra.

Si el peso de metales no fundidos ó oxidados fué de : 50 gra.

Por lo tanto :  $725 - 50$  igual a 675 gra.

y  $675 - 50$  " " 625 " .

$0,605 \times 725$  igual a 583 gra.

583 gra más 50 igual a 633 gra.

$\frac{633 \text{ gra}}{725 \text{ gra}} = 0,874 \times 100$  igual a 87,4 \$ Fe metálico.

IV.- EMPLEO . -

Este es un método único para obtener una muestra representativa de virutas de acero, torneaduras, y chatarra en general, ha sido desarrollado ; es to es sujeto a los errores inherentes normalmente presentes en el muestreo.

El método ha sido comprobado para ser digno de confianza y elimina el equipo costoso y consumo de tiempo a métodos anteriores. El costo de mon-

tera para la prueba de chatarra por éste procedimiento es normalmente menor de \$ 1,50.00 excluyendo la desmenuadora de laboratorio. Los técnicos de la laboratorie pueden fácilmente ser adiestrados para aplicar el procedimiento. El método para obtener la muestra anterior a la molienda puede ser designado p' una planta grande de triturados, eliminando así el costo de un aparato de laboratorio.

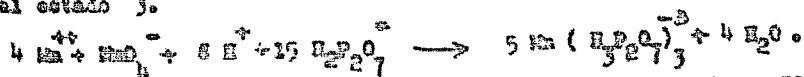
Este procedimiento puede ser aplicado a otros tipos de materiales que tengan como base el Fe como la muestra representativa es un problema.

## K) . - DETERMINACION DE Mn EMPLEANDO PIRROFOSFATO EN

SOLUCION . -

I . - ALICATORIO . - La gran ventaja de éste método es que se puede aplicar para determinaciones desde 0,45  $\mu$  hasta 50  $\mu$  de Mn. No necesitan de ninguna separación previa de los productos metalúrgicos manganesíferos.

II . - FUNDAMENTO . - Se basa en la titulación potenciométrica del ion manganeso con el ion  $MnO_4^-$  en solución neutra de pirofosfato. El Mn+2 es oxidado y el ion  $MnO_4^-$  reducido formando un complejo con el pirofosfato al estado 3.



Debido a que el color producido es rojo-violeta intenso, por la formación del complejo Mn+3 - pirofosfato, impide el empleo de un indicador colorido, la titulación se efectúa potenciométricamente.

El pH de la titulación es entre 6 y 7. Aquí la magnitud del cambio de potencial en el punto de equivalencia, se encuentra entre 100 y 200 mv por 0,1 cc de solución de  $MnO_4^-$ , es virtualmente independiente de la cantidad de Mn titulado, la concentración y el volumen de la solución. La titulación se aplica a cantidades muy variables de Mn, desde varios mg hasta 200 mg en un volumen de 150 cc hasta 500 cc.

III . - PROCEDIMIENTO . -

A . - Emvasar 0,2197 g (  $\frac{1}{2}$  factor de  $M_n$  ) a un vaso de 300 ml. Agregar 30 ml de  $HNO_3$  1 : 1 y 10 ml de  $HClO_4$ . Poner en una parrilla. Agregar de 7 a 9 gotas de HF y cubrir inmediatamente. Digerir hasta que se hayan eliminado los gases nitrosos. Agregar 1 g de ácido fólico. Evaporar a humo denso de  $HClO_4$ . Enfriar, agregar 10 ml de  $HCl$  1:1. Lavar con el mismo de agua. Hervir 2 minutos, enfriar en baño de agua a la temperatura ambiente.

B . - Agregar 50 ml de  $H_2O$  destilada ( use ésta agua para lavar las paredes del vaso ). Agregar 35 g de pirrofosfato de sodio y agitar por 2 minutos. Ajustar el pH a 4,5, empleando solución fresca de  $HAcH$  al 10 %, si la solución no es fácilmente alcalinizada. Agregar  $HCl$  si es necesario para tener un pH de 4,5 .

C . - Títalar potenciométricamente con solución 0,05 N de  $HNO_3$ . Agregando  $HNO_3$  rápidamente gota a gota hasta llegar al punto de equivalencia. La primera gota que produzca un cambio de potencial de 50 mv o más, indica el punto final.

IV . - CALIBRACION . -

$\frac{1}{2} M_n = ml$  de  $HNO_3$  .

Para determinar porcentajes bajos de  $M_n$  usar solución 0,01 N de  $HNO_3$ .

V . - INTERFERENCIA DEL  $M_n$  EN MUESTRAS NORMALES DE LA OFICINA

EN NORMAS DE LOS E.E.U.U. :

a ) . - NENA DE  $M_n$  25 b CON 58,35  $\frac{1}{2} M_n$  :

Porcentaje promedio 5 determinaciones : 58,35 ; variación 0,02

b ) . - Yeta 58 a CON 80,07  $\frac{1}{2} M_n$  ; 6,85  $\frac{1}{2} O$  ; 81 ; 0,81 ; P ; 0,29 :

Porcentaje promedio 4 determinaciones : 80,12 ; variación 0,06

c ) . - HIERRO ESPECULAR CON 19,93  $\frac{1}{2} M_n$  ; 73,45  $\frac{1}{2} Fe$  ; 4,05  $\frac{1}{2} O$  ; 2,22  $\frac{1}{2} Si$  ; 0,37  $\frac{1}{2} P$  ; 0,316  $\frac{1}{2} S$  ; 0,015  $\frac{1}{2} E1$  ; V 0,012  $\frac{1}{2}$  ; 0,20  $\frac{1}{2} E1$  ; 0,019  $\frac{1}{2} Ca$  ; 0,009  $\frac{1}{2} Cr$  ; 0,01  $\frac{1}{2} Co$  y 0,005  $\frac{1}{2} Mn$  .

Porcentaje promedio 4 determinaciones ; 20,00 ; variación 0,01

CAPITULO No. 14:

CONCLUSIONES.-

La razón por la cual el presente trabajo se divide en varios capítulos, es al darle una mayor importancia, realzar por así decirlo, la importancia de cada operación sucesiva en un control de calidad.

La existencia de errores graves en cualquier operación, hacen casi totalmente inútil el control de calidad de materia prima y metales elaborados, el falta de información clara por cierto verídica, la cual es su primordial función.

Es de vital urgencia para todas las industrias adaptar métodos modernos y eficientes para mejorar la calidad y precio de nuestros productos manufacturados.

En esta difícil etapa de transición industrial, todo técnico debe ya que el país se cuenta con técnicos considerados del nivel medio ni de obreros verdaderamente especializados; enseñar, capacitar y preparar a su personal para resolver en menor escala, pero resolver al fin, nuestro principal problema; el humano.

BIBLIOGRAFIA. -

- 1 .- Apuntes de Siderurgia del Ing. Fernando Gonzalez V.
- 2 .- Apuntes de Análisis del Sr. Andrew B. Wallace.
- 3 . - Experimentia Chym. Schwanenbach, No. 5, 162 ( 1956 ) .
- 4 . - Applied Inorganic Analysis.- Elmhurst y Lindell, Wiley, 1955.
- 5 . - Treatise on Analytical Chemistry .- Kolthoff.- Interscience . - 1963.