

20 SET 1968

DIRECCION NACIONAL DE GEOLOGIA Y MINERIA
V. 23006
BIBLIOTECA

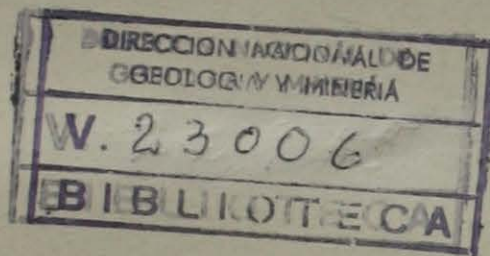
MÉTODOS DE CAMPAÑA PARA LA DETERMINACION

DE TRAZAS DE ELEMENTOS EN SUELOS

20 SET 1968

por

Lilo O. Guerello y Jorge R. Poggi



Nº 2

Buenos Aires

1966



La publicación de este trabajo tiene por objeto ofrecer a los técnicos que realizan geoquímica en los laboratorios de campaña, métodos que han sido extractados de publicaciones conocidas y adaptados para poder ser fácilmente realizados en el lugar de exploración.

El error de los métodos es aproximadamente + 15%, exactitud más que suficiente para los fines que se persigue, y que se consiguió eliminando de los métodos originales, dentro de lo posible, operaciones que resultan dificultosas de realizar en los laboratorios de campaña.

(1-2-4)



## ATAQUE DE LA MUESTRA PARA LA DETERMINACION DE NIQUEL Y COBALTO

Pesar o medir con cuchara de material plástico 0.1 g de muestra secada, molida y tamizada a malla 120. Colocarla en un tubo de ensayo pirex de 18 x 180 mm, agregar 0.5 g de bisulfato de potasio. Mezclar, fundir durante 5 minutos. Evitar proyecciones, para lo cual debe calentarse suavemente al principio. Dejar enfriar el tubo. Agregar 3 ml de ácido clorhídrico 0.3 N, calentar suavemente hasta disolución. Dejar enfriar, completar a 10 ml con agua desmineralizada. Homogenizar, dejar decantar hasta obtener una solución límpida.

### Determinación de níquel

Fundamento: La alfa furildioxima reacciona con el níquel (II) a pH 9.0 - 10.0 para dar un compuesto de color amarillo, soluble en benceno. Las interferencias producidas por el cobalto, hierro y cobre tienen efecto cuando estos elementos se encuentran presentes en una elevada proporción con respecto al níquel.(3)

I Procedimiento: Medir de 0.5 a 2 ml de solución a valorar de acuerdo con la cantidad de níquel presente. Colocarla en un tubo de ensayo de 18 x 180 mm, completar a 2 ml con ácido clorhídrico 0.3 N. Agregar 4 ml de buffer para níquel. Añadir 1 ml de solución de alfa furildioxima en benceno, tapar el tubo con tapa de plástico, agitar durante 3 minutos. Dejar separar las dos capas. Esperar 15 minutos. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.

### II Preparación de la escala patrón:

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm: 0 - 0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 0.6 ml de solución tipo de níquel, completar a 2 ml con ácido clorhídrico 0.3 N. Agregar 4 ml de buffer para níquel. Añadir 1 ml de solución de alfa furildioxima en benceno, tapar los tubos con tapa de plástico, agitar durante 3 minutos. Dejar separar las dos capas. Esperar 15 minutos.

Nota: La escala contiene: 0 - 0.5 - 1 - 1.5 - 2 - 2.5 - 3  $\mu$  de níquel. La estabilidad de la misma es de 4 horas.

### III Reactivos para níquel

#### a) Preparación de la solución buffer:

Disolver 100 g de citrato de amonio  $((NH_4)_2HC_6H_5O_7)$  en aproximadamente 500 ml de agua desmineralizada. Agregar 125 ml de hidróxido de amonio (d= 0.90), completar a 1000 ml con agua desmineralizada. Homogenizar.



b) Solución de cloruro de níquel (1000  $\gamma$  Ni/ml)

Pesar 0.405 g de cloruro de níquel ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) p.a., disolverlo en ácido clorhídrico 0.3 N, completar a 1000 ml. Conservar en frasco de polietileno.

c) Solución de cloruro de níquel (100  $\gamma$  Ni/ml)

Medir 10 ml de la solución anterior, completar a 100 ml con ácido clorhídrico 0.3 N.

d) Solución tipo de cloruro de níquel (5  $\gamma$  Ni/ml)

Medir 5 ml de la solución anterior (100  $\gamma$  Ni/ml), completar a 100 ml con ácido clorhídrico 0.3 N. Esta solución debe ser preparada en el momento de su empleo.

e) Solución de alfa furildioxima al 0.1%

Pesar 0.1 g de alfa furildioxima, disolverla en 10 ml de alcohol etílico absoluto. Completar a 100 ml con benceno.

f) Solución de ácido clorhídrico 0.3 N

Medir 25 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.



### Determinación de cobalto

Fundamento: La tri-n-butilamina en medio ácido reacciona con el cobalto para dar un complejo de color azul, soluble en alcohol isoamílico. (5)

#### I) Procedimiento:

Medir de 1 a 2 ml de solución a valorar de acuerdo con la cantidad de cobalto presente. Colocarla en un tubo de ensayo de 18 x 180 mm, completar a 2 ml con ácido clorhídrico 0.3 N. Agregar 5 ml de buffer para cobalto. Añadir 0.5 ml de una solución al 10% de tri-n-butilamina en alcohol isoamílico, tapar el tubo con tapa de plástico, agitar durante 3 minutos. Dejar separar las dos capas. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.

#### II) Preparación de la escala patrón:

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm: 0 - 0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 0.6 ml de solución tipo de cobalto. Completar a 2 ml con ácido clorhídrico 0.3 N. Agregar 5 ml de buffer para cobalto. Añadir 0.5 ml de una solución al 10% de tri-n-butilamina en alcohol isoamílico, tapar los tubos con tapa de plástico, agitar durante 3 minutos. Dejar separar las dos capas.

Nota: La escala patrón contiene: 0 - 0.5 - 1 - 1.5 - 2 - 2.5 - 3  $\mu$  de cobalto.

#### III) Reactivos para cobalto

##### a) Preparación de la solución buffer

Solución A: disolver 250 g de acetato de sodio ( $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y 62.5 g de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) en aproximadamente 500 ml de agua desmineralizada, agregar 5 ml de ácido acético y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

Solución B: disolver 75 g de sulfocianuro de potasio en aproximadamente 300 ml de agua desmineralizada. Completar a 500 ml.

Solución C: disolver 100 g de fluoruro de amonio en aproximadamente 300 ml de agua desmineralizada. Completar a 500 ml.

Solución buffer: mezclar las 3 soluciones en la siguiente proporción: solución A 60 ml, solución B 20 ml y solución C 20 ml.

Esta solución debe prepararse diariamente.



b) Solución de cloruro de cobalto (100  $\gamma$  Co/ml)

Pesar 40.4 mg de cloruro de cobalto ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) p.a., disolverlo en ácido clorhídrico 0.3 N, completar a 100 ml. Conservar en frasco de polietileno.

c) Solución tipo de cloruro de cobalto (5  $\gamma$  Co/ml)

Medir 5 ml de la solución de cloruro de cobalto (100  $\gamma$  Co/ml), completar a 100 ml con ácido clorhídrico 0.3 N. Esta solución debe ser preparada en el momento de su empleo.

d) Solución de tri-n-butilamina al 10%

Medir 10 ml de tri-n-butilamina, colocarla en un matraz aforado de 100 ml, completar a volumen con alcohol isoamflico.

e) Solución de ácido clorhídrico 0.3 N

Medir 25 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.



Ataque de la muestra para la determinación de mercurio

Pesar o medir con cuchara de material plástico 0.5 g de muestra, secada al aire, molida y tamizada a malla 120. Colocarla en un tubo de ensayo pirex de 18 x 180 mm, agregar 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1 ml de ácido nítrico concentrado. Llevar a baño maría frío, calentar hasta ebullición. Mantener la misma 15 minutos y agitar los tubos a intervalos de 1 minuto. Retirar los tubos y dejar enfriar. Agregar 18 ml de agua desmineralizada. Homogenizar y dejar decantar.

Nota: La muestra no debe calentarse a mayor temperatura de 30°C, durante el secado.

Determinación de mercurio

Fundamento: La ditizona reacciona con el mercurio (II) a pH 4.0 - 5.0 para dar un compuesto amarillo-anaranjado, soluble en tetracloruro de carbono. Las interferencias producidas por el paladio, platino, oro y plata son eliminadas por el agregado de 1 ml de solución de ioduro de potasio. Es necesario proceder de igual manera con la escala patrón. Si la coloración adquiere tinte rojizo es necesario aumentar la cantidad de EDTA. (6)

I) Procedimiento: Medir de 0.5 a 5 ml de solución a valorar de acuerdo con la cantidad de mercurio presente. Colocarla en un tubo de ensayo de 18 x 180 mm, agregar los siguientes reactivos de acuerdo con la alícuota tomada.

Agitar el tubo después del agregado de cada reactivo.

Alicuota	Buffer	EDTA	Clorh. de hidroxilamina	Agua desmineralizada
5 ml	2.5 ml	4.0 ml	0.5 ml	0 ml
2 "	1.0 "	2.0 "	0.2 "	0 "
1 "	0.5 "	1.0 "	0.2 "	1.0 "
0.5 "	0.5 "	0.5 "	0.1 "	1.5 "

Agregar en todos los casos 2 ml de solución de ditizona al 0.001% en tetracloruro de carbono. Tapar el tubo con tapa de plástico. Agitar durante 1 minuto. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.



## II) Preparación de la escala patrón:

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm: 0 - 0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 0.6 - 0.7 ml de solución tipo de mercurio, agregar 5 ml de solución (1+1) de ácido clorhídrico y ácido nítrico N. Agregar sucesivamente y agitando después de cada agregado, 2.5 ml de buffer para mercurio, 4 ml de EDTA, 0.5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina y 2 ml de solución de ditizona al 0.001%. Tapar los tubos con tapa de plástico. Agitar durante 1 minuto.

Nota: La escala contiene: 0 - 1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7  $\gamma$  de mercurio.  
La estabilidad de la misma es de 2 horas, al abrigo de la luz.

## III) Reactivos para mercurio

### a) Preparación de la solución buffer:

Pesar 560 g de acetato de sodio ( $\text{NaCH}_3\text{COO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), disolverlo en 200 ml de agua desmineralizada. Agregar 240 ml de ácido acético glacial ( $d=1.05$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada. Purificar pasando el contenido del matraz a un embudo de separación, agregar 50 ml de solución de ditizona en tetracloruro de carbono al 0.01%, agitar enérgicamente durante 1 minuto. Dejar separar las fases, extraer la fase orgánica. Repetir una o dos veces esta operación, según sea necesario. Continuar purificando con solución de ditizona al 0.001% hasta que la capa inferior clorofórmica adquiera coloración verde. Por último, agregar 50 ml de cloroformo, agitar enérgicamente durante 1 minuto. Dejar separar ambas fases, extraer el cloroformo. Repetir esta operación hasta que el cloroformo se extraiga incoloro.

### b) Solución de cloruro de mercurio (1000 $\gamma$ Hg/ml)

Pesar 0.135 g de cloruro de mercurio p.a., disolverlo en ácido sulfúrico N y completar a 100 ml. Conservar en frasco de polietileno.  
En estas condiciones la solución es estable durante 3 meses.

### c) Solución tipo de cloruro de mercurio (10 $\gamma$ Hg/ml)

Medir 1 ml de la solución anterior, completar a 100 ml con ácido sulfúrico N.



d) Solución de ditizona en tetracloruro de carbono al 0.01%

Pesar 0.05 g de ditizona, disolverla en 500 ml de tetracloruro de carbono, colocarla en frasco color caramelo. Mantener a baja temperatura. En estas condiciones la solución es estable durante 4 días.

e) Solución de ditizona en tetracloruro de carbono al 0.001%

Medir 50 ml de la solución anterior, completar a 500 ml con tetracloruro de carbono.

Esta solución debe prepararse en el momento de su empleo.

f) Solución de EDTA al 5%

Pesar 50 g de EDTA (sal disódica del ácido etilendiaminotetracético) y disolverla en 1000 ml de agua desmineralizada.

g) Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 10%

Pesar 100 g de clorhidrato de hidroxilamina y disolverla en 1000 ml de agua desmineralizada.

h) Solución de ioduro de potasio al 5%

Pesar 5 g de ioduro de potasio y disolverlo en 100 ml de agua desmineralizada.

i) Solución de ácido clorhídrico N

Medir 86 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

j) Solución de ácido nítrico N

Medir 62.5 ml de ácido nítrico concentrado ( $d=1.42$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

k) Solución de ácido sulfúrico N

Medir 28 ml de ácido sulfúrico concentrado ( $d=1.84$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.



Ataque de la muestra para la determinación de cromo

Pesar o medir con cuchara de material plástico 0.1 g de muestra secada, molida y tamizada a malla 120. Colocarla en un crisol de níquel, calentar hasta destrucción de la materia orgánica. Dejar enfriar. Añadir 0.5 g de hidruro de sodio en pastillas y 0.25 g de peróxido de sodio. Tapar el crisol calentar suavemente hasta fusión. Elevar progresivamente la temperatura hasta el rojo sombra; mantener en estas condiciones durante 3 minutos. Dejar enfriar. Añadir 7 ml de agua desmineralizada. Llevar a ebullición sobre tela de amianto hasta disgregación del fundido. Dejar enfriar y trasvasar a un tubo de ensayo de 18 x 180 mm. Lavar el crisol 3 veces, empleando 1 ml de agua desmineralizada cada vez (para facilitar el lavado, úsese una varilla de vidrio). Agregar 4 gotas de alcohol etílico. Agitar el tubo y dejar decantar.

Nota: Es necesario desmenuzar y homogenizar bien la muestra.

Determinación de cromo

Fundamento: La difenilcarbocida reacciona con el cromo (VI) en un medio débilmente ácido, para dar un compuesto de color violáceo soluble en alcohol etílico. (10)

- I) Procedimiento: Medir de 0.5 a 2 ml de solución a valorar de acuerdo con la cantidad de cromo presente. Colocarla en un tubo de ensayo de 18 x 180 mm. Agregar 2 gotas de solución alcohólica de fenolftaleína al 0.1% y luego ácido clorhídrico N hasta que el indicador vire al incoloro. Agregar 2 ml de solución de EDTA al 0.5% en ácido clorhídrico 2 N y 1 ml de solución alcohólica de difenilcarbocida al 0.2%. Completar a 10 ml con agua desmineralizada. Tapar con tapa de plástico y agitar. Dejar reposar 10 minutos. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.

- II) Preparación de la escala patrón:

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm : 0 - 0.5 - 1.0 - 1.5 - 2.0 - 2.5 - 3.0 - 3.5 - 4.0 - 5.0 ml de solución tipo de cromo. Agregar 2 ml de solución de EDTA al 0.5% en ácido clorhídrico 2 N y 1 ml de solución alcohólica de difenilcarbocida al 0.2%. Completar a 10 ml con agua desmineralizada. Tapar con tapa de plástico y agitar. Dejar reposar 10 minutos.

Nota: La escala contiene: 0 - 0.5 - 1 - 1.5 - 2 - 2.5 - 3 - 3.5 - 4 - 5  $\gamma$  cromo. La estabilidad de la misma es de 2 a 3 horas.



III) Reactivos para cromo

a) Solución de EDTA al 0.5% en ácido clorhídrico 2 N

Disolver 5 g de EDTA (sal disódica del ácido etilendiaminotetracético) en 830 ml de agua desmineralizada, completar a 1000 ml con ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ).

b) Solución de bicromato de potasio (1000  $\mu$  Cr/ml)

Pesar 0.283 g de bicromato de potasio p.a., disolverlo en 80 ml de agua desmineralizada, completar a 100 ml.

c) Solución de bicromato de potasio (100  $\mu$  Cr/ml)

Medir 10 ml de la solución anterior, completar a 100 ml con agua desmineralizada.

d) Solución tipo de bicromato de potasio (5  $\mu$  Cr/ml)

Medir 5 ml de la solución anterior (100  $\mu$  Cr/ml), completar a 100 ml con agua desmineralizada.

e) Solución alcohólica de difenilcarbocida al 0.2%

Pesar 0.2 g de difenilcarbocida, disolverlo en 90 ml de alcohol etílico; agregar 1 g de anhídrido ftálico para estabilizar la solución y completar a 100 ml con alcohol etílico absoluto. Esta solución es estable 1 día.

f) Solución alcohólica de fenolftaleína al 0.1%

Disolver 0.1 g de fenolftaleína en 100 ml de alcohol etílico.

g) Solución de ácido clorhídrico N

Medir 86 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.



### Ataque de la muestra para la determinación de vanadio

Pesar o medir con cuchara de material plástico 0.1 g de muestra secada, molida y tamizada a malla 120.

Colocarla en un tubo de ensayo pirex de 18 x 180 mm, agregar 0.5 g de bisulfato de potasio. Mezclar, fundir durante 5 minutos. Evitar proyecciones, para lo cual debe calentarse suavemente al principio. Dejar enfriar el tubo. Agregar 3 ml de ácido nítrico 4 M, calentar suavemente hasta disolución. Dejar enfriar, completar a 10 ml con agua desmineralizada. Homogenizar, dejar decantar hasta obtener una solución límpida.

### Determinación del vanadio

Fundamento: El vanadio reacciona en medio ácido con el ácido fosfórico y el tungstato de sodio para dar ácido fosfotungsticovanádico de color amarillo. El molibdeno forma un compuesto coloreado con el ácido fosfotúngstico que interfiere cuando se encuentra en grandes cantidades. La presencia de cromo en apreciables cantidades produce interferencia. (8)

I) Procedimiento: Medir de 0.5 a 2 ml de solución a valorar de acuerdo con la cantidad de vanadio presente. Colocarla en un tubo de ensayo de 18 x 180 mm, añadir 1 ml de ácido nítrico concentrado ( $d=1.42$ ) y hervir durante 10 segundos. Agregar 0.3 ml de ácido fosfórico concentrado ( $d=1.70$ ) y 2 ml de solución de tungstato de sodio al 5%. Completar a 10 ml con agua desmineralizada, tapar el tubo con tapa de plástico y agitar. Colocar el tubo en baño maría hirviente durante 10 minutos. Retirar el tubo, dejar enfriar. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.

II) Preparación de la escala patrón:

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm: 0 - 0.2 - 0.5 - 1 - 2 - 4 - 6 ml de solución tipo de vanadio, añadir 1 ml de ácido nítrico concentrado ( $d=1.42$ ) y hervir durante 10 segundos. Agregar 0.3 ml de ácido fosfórico concentrado ( $d=1.70$ ) y 2 ml de solución de tungstato de sodio al 5%. Completar a 10 ml con agua desmineralizada, tapar los tubos con tapa de plástico y agitar. Colocar los tubos en baño maría hirviente durante 10 minutos. Retirar los tubos y dejar enfriar.



Nota: La escala contiene: 0 - 2 - 5 - 10 - 20 - 40 - 60  $\gamma$  de vanadio. La estabilidad de la misma es de una semana.

III) Reactivos para vanadio

a) Solución de metavanadato de sodio (1000  $\gamma$  V/ml)

Pesar 0.239 g de metavanadato de sodio p.a., disolverlo en 100 ml de agua desmineralizada.

b) Solución tipo de metavanadato de sodio (10  $\gamma$  V/ml)

Medir 10 ml de la solución anterior (1000  $\gamma$  V/ml) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

c) Solución de ácido nítrico 4 M

Medir 250 ml de ácido nítrico concentrado y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

d) Solución de tungstato de sodio al 5%

Pesar 5 g de tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y disolverlo en 100 ml de agua desmineralizada.

II) Preparación de la escala estándar

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm 0 - 0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 0.6 - 0.8 - 1 ml de solución tipo de vanadio, completar a 5 ml con ácido clorhídrico 6 N. Agregar 0.5 ml de solución de bisulfito de sodio al 10%, dejar reposar 2 minutos y luego agregar 0.5 ml de solución de hidroxilamina al 2.5%, tapar con tapa de plástico y agitar durante 10 segundos. Dejar los tubos en reposo durante 2 minutos. Medir 1.5 ml de solución de rodamina B al 0.05%. Agregar 1 ml de benzona, agitar 30 segundos. Dejar reposar los tubos 10 minutos.

Agitar la escala contiene: 0 - 0.5 - 1 - 1.5 - 2 - 2.5 - 3 - 4 - 5  $\gamma$  de vanadio. La estabilidad de la misma es de 7 horas.

III) Reactivos para vanadio

a) Solución de metavanadato de sodio (1000  $\gamma$  V/ml)



### Ataque de la muestra para la determinación de antimonio

Pesar o medir con cuchara de material plástico 0.5 g de muestra secada, molida y tamizada a malla 120. Colocarla en un tubo de ensayo pirex de 20 x 200 mm, enrasado a 20 ml. Añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y 0.5 ml de ácido nítrico concentrado ( $d=1.42$ ). Colocar el tubo en baño maría hirviente durante 20 minutos, agitar 3 veces a intervalos de 5 minutos. Retirarlo y dejar enfriar. Completar a 20 ml con ácido clorhídrico 6 N, homogenizar y dejar decantar durante 12 horas.

### Determinación de antimonio

Fundamento: La rodamina B reacciona con el antimonio (V) en medio ácido para dar un compuesto rojo violáceo, soluble en benceno. (9)

I) Procedimiento: Medir de 0.5 a 2 ml de solución a valorar de acuerdo con la cantidad de antimonio presente. Colocarla en un tubo de ensayo de 18 x 180 mm, completar a 5 ml con ácido clorhídrico 6 N. Agregar 0.5 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 2.5% y 1.5 g de pirofosfato de sodio, tapar con tapa de plástico y agitar hasta disolución. Dejar el tubo en reposo durante 2 minutos. Añadir 1.5 ml de solución de rodamina B al 0.05%. Agregar 1 ml de benceno, agitar 30 segundos. Dejar separar las dos capas. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.

### II) Preparación de la escala patrón:

Colocar en tubos de ensayo de 18 x 180 mm: 0 - 0.1 - 0.2 - 0.3 - 0.4 - 0.5 - 0.6 - 0.8 - 1 ml de solución tipo de antimonio, completar a 5 ml con ácido clorhídrico 6 N. Añadir 0.2 ml de solución de hipoclorito de sodio al 10%, dejar reposar 2 minutos y luego agregar 0.5 ml de clorhidrato de hidroxilamina al 2.5%, tapar con tapa de plástico y agitar durante 10 segundos. Dejar los tubos en reposo durante 2 minutos. Añadir 1.5 ml de solución de rodamina B al 0.05%. Agregar 1 ml de benceno, agitar 30 segundos. Dejar separar las dos capas.

Nota: La escala contiene: 0 - 0.5 - 1 - 1.5 - 2 - 2.5 - 3 - 4 - 5  $\mu$ g de antimonio.

La estabilidad de la misma es de 2 horas.

### III) Reactivos para antimonio

a) Solución de tartrato doble de antimonio y potasio (1000  $\mu$ g Sb/ml)



Pesar 2.669 g de tartrato doble de antimonio y potasio ( $\text{SbKC}_4\text{O}_7\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) p.a., secado a  $105^\circ\text{C}$ , disolverlo en 800 ml de ácido clorhídrico 3 N, completar a 1000 ml con el mismo ácido.

b) Solución tipo de tartrato doble de antimonio y potasio ( $5 \mu\text{Sb/ml}$ )

Medir 5 ml de la solución anterior ( $1000 \mu\text{Sb/ml}$ ), completar a 100 ml con ácido clorhídrico 6 N. Esta solución debe ser preparada diariamente.

c) Solución de rodamina B al 0.05%

Pesar 0.5 g de rodamina B, disolverla en 900 ml de ácido clorhídrico 2 N. Completar a 1000 ml con el mismo ácido.

Esta solución debe ser conservada en la heladera.

d) Solución de ácido clorhídrico 6 N

Medir 500 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

e) Solución de ácido clorhídrico 3 N

Medir 250 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

f) Solución de ácido clorhídrico 2 N

Medir 170 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

g) Solución de ácido clorhídrico N

Medir 86 ml de ácido clorhídrico concentrado ( $d=1.19$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.

h) Solución de clorhidrato de hidroxilamina al 2.5%

Pesar 2.5 g de clorhidrato de hidroxilamina y disolverla en 100 ml de ácido clorhídrico N.

i) Solución de hipoclorito de sodio al 10%

Medir 10 ml de solución de hipoclorito de sodio concentrado y llevar a 100 ml con agua desmineralizada. Esta solución debe renovarse diariamente.



Ataque de la muestra para la determinación de bismuto

Pesar o medir con cuchara de material plástico 0.5 g de muestra secada, molida y tamizada a malla 120. Colocarla en un tubo de ensayo pirex de 20 x 200 mm, agregar 1.5 g de bisulfato de potasio. Mezclar, fundir. Dejar enfriar y añadir 2 ml de ácido nítrico 8 M, calentar suavemente hasta ebullición. Añadir 8 ml de agua desmineralizada y llevar nuevamente a ebullición. Agregar 1 g de EDTA (sal sódica del ácido etilendiaminotetraacético). Dejar enfriar y agregar solución de hidróxido de amonio hasta obtener pH 5.0 - 6.0. Dejar decantar o filtrar.

Determinación de bismuto

Fundamento: El dietilditiocarbamato de sodio reacciona con el bismuto a pH 10.0 - 11.0, para dar un compuesto amarillo soluble en cloroformo. Las interferencias producidas por el mercurio, paladio, platino, cobre y talio son eliminadas por el agregado de cianuro en ese medio alcalino. (7)

I) Procedimiento: Transferir la solución límpida a una ampolla de decantación, añadir 5 ml de solución de cianuro de sodio al 5% y 1 ml de solución de hidróxido de amonio. Agitar para homogenizar. Agregar 1 ml de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 1% y 5 ml de cloroformo. Agitar 1 minuto y dejar separar las dos capas. Recoger la capa clorofórmica en un tubo de ensayo seco. Comparar con la escala patrón la coloración obtenida.

II) Preparación de la escala patrón:

Colocar en ampollas de decantación: 0 - 1 - 2 - 4 - 6 - 8 ml de solución tipo de bismuto, añadir 8 ml de agua y 1 g de EDTA. Agregar gotas de solución de hidróxido de amonio hasta obtener pH 5.0 - 6.0. Añadir 5 ml de solución de cianuro de sodio al 5% y 1 ml de solución de hidróxido de amonio. Agitar para homogenizar. Agregar 1 ml de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 1% y 5 ml de cloroformo. Agitar 1 minuto y dejar separar las dos capas. Recoger la capa clorofórmica en tubos de ensayo secos.

Nota: La escala contiene: 0 - 10 - 20 - 40 - 60 - 80  $\mu$ g de bismuto.  
La estabilidad de la misma es de 4 horas.

III) Reactivos para bismuto

a) Solución de nitrato de bismuto (1000  $\mu$ Bi/ml)

Pesar 2.321 g de nitrato de bismuto ( $\text{BiNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) p.a., disolverlo en 100 ml de ácido nítrico concentrado ( $d=1.42$ ), completar a 1000 ml con agua desmineralizada.



Aplicaciones Complementarias

b) Solución tipo de nitrato de bismuto (10  $\mu$  Bi/ml)

Medir 1 ml de la solución anterior (1000  $\mu$  Bi/ml), completar a 100 ml con solución de ácido nítrico al 10%.

c) Solución de cianuro de sodio al 5%

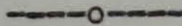
Pesar 5 g de cianuro de sodio, disolverlo en 100 ml de agua desmineralizada.

d) Solución de dietilditiocarbamato de sodio al 1%

Pesar 1 g de dietilditiocarbamato y disolverlo en 100 ml de agua desmineralizada.

e) Solución de ácido nítrico 8 M

Medir 520 ml de ácido nítrico concentrado ( $d=1.42$ ) y completar a 1000 ml con agua desmineralizada.



Por último se enumeran los errores casuales, como la contaminación de la muestra, cansancio y fatiga visual, etc; de manera que pueden considerarse estos dos últimos tipos de errores como normales, cuando obtengamos un error relativo del 10 al 20%.

Como en este tipo de trabajo se trata de determinar pequeñas cantidades de valores, es necesario establecer perfectamente el error relativo para no confundir a éstos con resultados de análisis.

Se denomina error absoluto de una medida, a la diferencia existente entre la cantidad real de un determinado elemento y la que se encuentra en una determinación. En cambio el error relativo tiene un valor comparativo y se le define como la relación existente entre el error absoluto y la medida real. Este error relativo es el que se utiliza para determinar la exactitud de un análisis.

Para efectuar la determinación de un valor absoluto se debe tener en cuenta la siguiente fórmula:  $E = \frac{M}{V} \times 100$  donde E es el error relativo, M es la muestra y V es el volumen de la muestra en todos los casos donde la muestra se mide en ml.

Luego, de acuerdo con los resultados obtenidos se debe calcular el error relativo como se indica en el ejemplo siguiente.



Acotaciones Complementarias

DETERMINACION DEL ERROR ABSOLUTO Y RELATIVO EN LOS METODOS ANALITICOS

EMPLEADOS EN COLORIMETRIA VISUAL

En los métodos analíticos usados para la determinación de trazas de elementos, para estudios de prospección geoquímica, se comenten una serie de errores que deben tenerse en cuenta en la expresión de los resultados.

Estos errores según su origen pueden ser sistemáticos, de apreciación y casuales. Los primeros de ellos o sea los errores sistemáticos, son siempre prácticamente iguales y del mismo signo, son errores provenientes de una imperfección en el método que por lo general están especificados, por lo tanto debemos conocerlos, pero descartarlos de nuestro trabajo.

En cambio debemos tener en cuenta los errores de apreciación y casuales; los primeros se producen en la determinación de colores con respecto a un testigo con el objeto de establecer la diferencia de densidad óptica entre ambos. Cuando esta determinación se efectúa con aparatos como los espectrofotómetros, este error es del orden del 1 a 2%, pero cuando la apreciación es visual el ojo del operador dada su sensibilidad, excepcionalmente puede llegar al 5%. Como este error también se produce en la pesada de la muestra y en la medición de los reactivos, se puede considerar imposible llegar a esta magnitud.

Por último se sumarían los errores casuales, como la contaminación de la muestra, cansancio y fatiga visual, etc; de manera que podemos considerar estos dos últimos tipos de errores como normales, cuando obtengamos un error relativo del 10 al 20%.

Como en este tipo de trabajo se trata de determinar anomalías de valores, es necesario establecer periódicamente el error relativo para no confundir a éstas con resultados no reales.

Se denomina error absoluto de una medida, a la diferencia existente entre la cantidad real de un constituyente y la que se encuentra en una determinación. En cambio el error relativo tiene un valor comparativo y es la relación existente entre el error absoluto y la media aritmética encontrada en una serie de determinaciones; se expresa generalmente por ciento.

Para efectuar la determinación de ambos errores se debe proceder de la siguiente manera: se toma una muestra y se la analiza veintiuna vez, comenzando en todos los casos desde la fusión de las mismas.

Luego, de acuerdo con los resultados obtenidos se procede a efectuar los cálculos como se indica en el ejemplo siguiente:



<u>x</u>	<u>f</u>	<u>x.f</u>	<u>x'</u>	<u>x - x'</u>	<u>(x - x')<sup>2</sup></u>	<u>f (x - x')<sup>2</sup></u>
15	1	15	25	- 10	100	100
20	3	60	25	- 5	25	75
25	14	350	25	0	0	0
30	1	30	25	5	25	25
35	2	70	25	10	100	200
	<u>Σ 21</u>	<u>Σ 525</u>				<u>Σ 400</u>

Error absoluto

$$E_a = \sqrt{\frac{\sum f (x - x')^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{400}{20}} = \sqrt{20} = \pm 4.47$$

Error relativo

$$E_r = \frac{E_a}{x'} = \frac{4.47}{25} = \pm 0.18; \pm 18 \%$$

E<sub>a</sub>: Error absoluto.

E<sub>r</sub>: Error relativo.

x: Resultados de los análisis efectuados sobre la misma muestra expresados en p.p.m. (partes por millón).

f: Frecuencia. Número de veces que se repite un mismo valor.

f.x: Producto de los valores hallados por la frecuencia.

x': Media aritmética. Se obtiene dividiendo la suma del producto de cada valor por su frecuencia y la suma de las frecuencias.

x - x': Desvío. Es la diferencia entre los valores hallados y la media aritmética.

(x - x')<sup>2</sup>: Cuadrado de los desvíos.

f.(x - x')<sup>2</sup>: Producto de la frecuencia por el cuadrado de los desvíos.

n: Número de muestras. Se utiliza n - 1 cuando las determinaciones efectuadas son menos de 100.



Bibliografia

1. CHARLOT, G. - Méthodes de la chimie analitique: analyse quantitative minérale. 4e. ed. Paris (1961).
2. GRILLOT, H. ; BÉGUINOT, J.; BOUCETTA, M.; ROUQUETTE, C., y SIMA, A. - Méthodes d'analyse quantitative appliqués aux roches et aux prélèvements de la prospection géochimique. Mémoires du Bureau de Recherches Géologiques et Minières, n° 30 (1954).
3. MARTINET, B., y AICARD, P. - Prospection géochimique du nickel. Méthode colorimétrique a 1' < furyldioxime. Bur. Rech. Géol. Min., Dakar, note 110, p.4 (1958).
4. SANDELL, E.B. - Colorimetric determination of traces of metales. 3 th. ed. New York, Interscience Publishers (1959).
5. STANTON, R.E. - Cobalt in soils and sediments. Geochem. Prosp. Res. Center, note of the 27-11-58, Imperial College, London, S.W. 7 (1958).
6. WARD, F.W., y BAILLEY, H.E. - Camp and sample site determination of traces of mercury in soils and rocks. Amer. Inst. ming. metallurg. Petroleum Engin. Trans., 217, p. 343-349 (1960).
7. WARD, F.N., y CROWE, H.E. - Colorimetric determinations of traces of bismuth in rocks. U.S. Geol. Survey Bull. 1036 -I, p. 173-179 (1956).
8. WARD, F.N., y MARRANZINO, A.P. - The field determination of small amount of vanadium in rocks. U.S. Geol. Survey (1953).
9. WHITE, C.H. y ROSE, H.J. - Separation of antimony by solvent extraction. Anal. Chem. U.S.A., 25, n° 2, p. 351-353 (1953).
10. WOOD, G.A., y STANTON, R.E. - A rapid method for the determination of chromium in soils use in geochemical prospecting. Geochem. Prosp. Res. Center, Techn. Communic. n° 7, Imperial College London, S.W.7 (1956).