

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN DEL PROCESO DE DETERMINACIÓN DEL ZINC POR VÍA CLÁSICA, MÉTODO EMPLEADO EN LOS LABORATORIOS DEL PERU

Víctor Hugo Peragallo Barrios^a

RESUMEN

Trabajo del estudio del ensayo de determinación de zinc en minerales, en especial en concentrados de cobre, plomo, zinc y hierro, el cual se realizó hace varios años tenía por fin encontrar las condiciones de trabajo experimental para obtener mayor exactitud en los resultados de ensaye.

Se realizan ensayos para interferentes: plomo, cobre, hierro, manganeso, arsénico y antimonio

Palabras clave: Zinc determinación vía clásica –Volumetría

WORK OF INVESTIGATION OF THE PROCESS OF DETERMINATION OF THE ZINC BY CLASSICAL WAYMETHOD USED IN PERU'S LABORATORIES

ABSTRACT

This work deals on of the determination of zinc in minerals, especially in copper, lead, zinc and iron, concentrates which was made several years ago, was finally make to find the conditions of experimental work to obtain greater accuracy in the test results. Interferent assays are performed only to lead, copper, iron, manganese, arsenic and antimony.

Keywords: Zinc determination classical way-Volumetry

^a Licenciado en Química Universidad Nacional Ingeniería Lima, Perú, Labperu EIRL Av. Paredones 801 Nasca Ica C.P. 11401.birnehahn@gmail.com

INTRODUCCIÓN

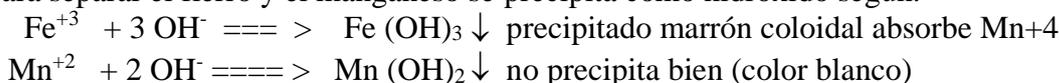
Se trata la muestra en medio ácido nítrico-clorhídrico-sulfúrico, separación de plomo, y se extrae el Zn usando un tampón de cloruro de amonio-hidróxido de amonio de pH 9,53 precipitando algunos hidróxidos, quedando en solución los anfóteros como el Zn^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} , Al^{+3} , Pb^{+2} , en forma de complejos, los cuales al acidificar la solución a pH 5.3-5,6 quedarán libres como cationes, al añadir el indicador Xilenol Orange (XO) formarán un complejo menos estable que los complejos EDTA-metal (M) siendo desplazados según: ⁽¹⁾



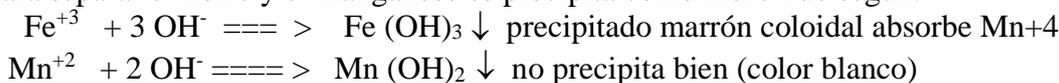
El XO solo, a pH <5 y a pH >6 toma tonalidad roja-rosada, por ello para alta precisión se hace la titulación en presencia de solución Buffer de pH 5.2-5.6

A pH 5-6. se tiene que el XO forma complejos color violeta azul con Pb^{+2} , Cu^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} (en exceso), S^{-2} , Mn^{+2} , As , Sb ⁽¹⁾. Se deben tomar ciertas precauciones: En el ataque oxidar el Mn^{+2} a Mn^{+4} para precipitar bien el manganeso, usando inicialmente clorato de potasio y posteriormente agua de bromo o persulfato de amonio. Añadir ciertos reactivos para acomplejar los cationes interferentes: Se separa primero el plomo como sulfato por filtración, luego el hierro por precipitación a pH 9-10. A la solución los interferentes remanentes se tratan: tiosulfato de amonio al 10% para acomplejar cobre para en presencia de fluoruro de amonio (acomplejan el Cu^{+2} y Fe^{+3} , Al^{+3}) No usar bifluoruro de amonio que hace precipitar azufre del tiosulfato de sodio. Yoduro de potasio para acomplejar el Cd^{+2} . El Aluminio demora en reaccionar, se acompleja con NaF o NH_4F , Acido ascórbico para reducir las trazas de Fe^{+3} o usar NaF o $NH_4F - HBF_4$ (ácido fluoro bórico). Manganeso y hierro se separaron por filtración, lo cual conlleva a pérdida de zinc por adsorción (se lee por absorción atómica). El plomo se separó como sulfato de plomo: $Pb^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow PbSO_4 \downarrow$

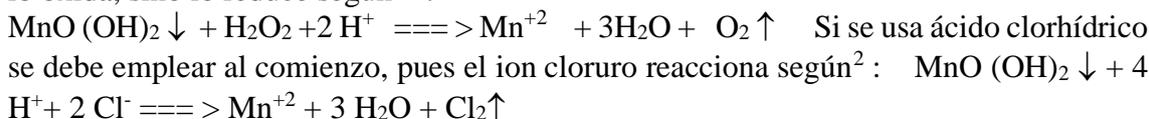
Para separar el fierro y el manganeso se precipita como hidróxido según:



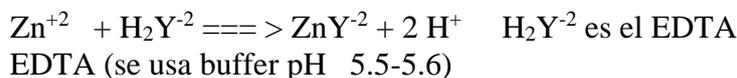
Para separar el fierro y el manganeso se precipita como hidróxido según:



Por ello se recomienda oxidarlo ⁽²⁾ a Mn^{+4} luego se oxida a $MnO(OH)_2$ de color pardo, pero para oxidarlo con seguridad en el ataque se lo oxida con Br_2 o con clorato de potasio o ion persulfato. Se debe anotar que el peróxido de hidrógeno en medio ácido no lo oxida, sino lo reduce según ⁽²⁾:



El zinc retenido que pueda ser absorbida por la celulosa del papel de filtro y se lee por absorción atómica AAS según anexo 4. Al Final se debe ajustar el pH a titular con buffer pues:



Este método se usa para muestras de 5% - 60 % de Zinc

La muestra es atacada con ácidos nítrico y clorhídrico en presencia de clorato de potasio, evaporar a sequedad o tostación. Separación de plomo como sulfato por uso del ácido sulfúrico, separación de hierro como hidróxido por filtración y finalmente titular el filtrado con EDTA a pH 5.5 usando una solución buffer (recomendado)

Para eliminar interferencia de As (III-V) y Sb (III-V) se usa HBr-H₂SO₄ o con KBr-HCl para volatilizarlos como bromuros.

Método a seguir tiene lineamientos conocidos en los libros de Texto y revistas³

PARTE EXPERIMENTAL, RESULTADOS y DISCUSION

Efecto del pH

Como se usa indicador xilenol orange 0.5 % (X.O.) que a pH<6 es de color amarillo y el complejo de zinc-EDTA (violeta) forma complejo de forma estequiométrica 1:1 a pH 5.0-5.5; a pH > 6 la solución del X.O. va oscureciendo. Se lleva a pH 5.5 por triplicado volumen final 200 ml indicador

Tabla 1: Efecto del pH

mg Zn	ml. tit.	buffer
100	27	0 ml.
100	31	20 ml pH 5.5

Al titular sin buffer con EDTA 0.05M se reduce el pH a menor de 5 con menor volumen de titulante (X.O. la solución es amarilla y no se forma complejo X.O.-EDTA). Buffer ácido acético-acetato de sodio

Efecto concentración del indicador

Hay dos formas de preparar el indicador

i) 1- 0.2% Agua fría y agua caliente

Se recomienda usar con agua fría 0.3 ml y con agua caliente 0.15 ml

ii) Disolver 0.1 g X.O en 100 ml de NaOH 0.1 M, añadir 0.8 ml HCl 12 M

Tabla 2: Efecto concentración del indicador

mg.Zn	ml. tit	color
50	15,031	Amarillo claro- X.O 0,2% ; 0,3 ml.Frío
50	15,063	Amarillo claro- X.O 0,2% ; 0,3 ml. Frío
50	15,071	Amarillo oscuro- X.O 0,2% ; 0,3 ml..Caliente

Se observa una imprecisión de 1-2 gotas. Para mayor precisión prepara un blanco a pH 5.5 en 400 ml con el mismo volumen de X.O. o titular por retro con Zn 0.1 M a pH 5.6 hasta primer oscurecimiento (Zn-X.O.) del color amarillo del blanco y preparar solución del indicador a 0.1 % según el fabricante.

Para analizar los interferentes se deben preparar los interferentes según el anexo 1

Se realizar la determinación del zinc según la norma ISO 13658⁽³⁾ ver Anexo 2

Interferencia del Manganeso

Tabla 3 : Zn vs Mn (solo Zn y Mn) 72 mg Zn 25 mg Mn

operador	Promedio mg	S (Desv.st.)	Sesgo mg	Intervalo c.mg	Intervalo confianza %
David (D)	67,500	0,6614	-3,875	±0,9144	±0,3657
Carlos (C)	67,330	0,76326	-3,67	±1,0616	±0,4246
Hugo (H)	67,583	0,8030	-3,542	±1,116	±0,4464
D/C/H _{prom.}	67,471	0,6548	-3,695	±0,428	±0,1712

Se concluye que con manganeso está solo (10 %) hay un sesgo de -3,7 mg, La muestra pesada fue de 250 mg de masa

Tabla 4 : Zn vs Mn-Fe solos, base de cálculo 250 mg., Zn separado en filtración leído por AAS

mg Zn / %	mg Mn / %	mg Fe /%	mg Zn Tit,	mg Zn Recp, AAS	Sesgo mg
75 / 30%	30 / 12%	15 / 6%	70,9166	0,93	-4,08
75 / 30%	30 / 12%	10 / 4 %	70,833	0,916	-4,16
75 / 30%	30 / 12%	5 / 2 %	71,083	0,863	-3,92
75 / 30 %	10 / 4 %	15 / 6 %	73,5	0,868	-0,632
75 / 30 %	10 / 4 %	10 / 4 %	73,5005	0,833	-0,666
75 / 30 %	10 / 4 %	5 / 2 %	72,916	0,833	-1,250

Se observa la misma tendencia que cuando el %Mn es > % Fe hay alto sesgo, y cuando %Fe >>%Mn disminuye a menos de 1 mg sesgo de titulación, Recuperación de zinc ≈ 1 mg (lectura por absorción atómica AAS) ver Anexo 3

Tabla 5 : *Efecto adición de hierro a muestras

Muestra **	mg titulados	mg Fe adic,	mg de Recp, AAS
2327 0,25 g	121,65	0	0,788
2328 0,25 g	120,00	0	0,758
2329 0,25g	111,65	0	0,680
2327 0,25g	125,68	50 ***	0,788
2328 0,25g	123,58	50 ***	0,772
2329 0,25g	115,40**	50 ***	0,680

*Ensayos por triplicado **Calidad Uchucchahua %Fe < 5-10% Mn>15%

*** Se adicionó 50 mg de hierro, que minimiza la interferencia del manganeso,

Nota 1: La interferencia del hierro no se ensaya, en el proceso se separa hierro

Nota 2: Hierro interfiere en titulación si su contenido es mayor a 2 mg en la titulación (estudio realizado en determinación de plomo por EDTA),

Hierro forma complejo azul-violeta a pH5,5

Interferencia del plomo

La interferencia dependerá de la separación del plomo en el filtro (lectura por absorción atómica AAS) y de la cantidad de ácido sulfúrico⁴ (A,Sulf.) ;0,25 g de muestra

Tabla 6 : Efecto tiempo calentamiento y cantidad de ácido sulfúrico usado ⁽⁴⁾

Muestra	Lectura AAS	%Pb	Tiempo calor/ ml. ácido	Observación
1	35,02	3,052	2 horas 5ml A,Sulf,	Una filtración
2	25,02	2,502	2 horas 5ml A,Sulf,	Una filtración
3	18,02	1,802	2 horas 5ml A,Sulf,	Una filtración
4	11,18	1,118	2 horas 5ml A,Sulf,	Una filtración
5	0,579	0,0579	Evap,a 10 ml,fumar 5 min	Una filtración 3ml A,Súlf.
6	0,357	0,0357	Evap,a 10 ml,fumar 5 min	Una filtración 3ml A,Súlf.
7	0,774	0,0774	Evap,a 10 ml,fumar 5 min	Una filtración 3ml A,Sulf.
8	0,035	0,003	Evap,a 10 ml,fumar 5 min	Doble filtración 3ml,A,Súlf
9	0,077	0,007	Evap,a 10 ml,fumar 5 min	Doble filtración 3ml,A,Súlf
10	0,089	0,009	Evap,a 10 ml,fumar 5 min	Doble filtración 3ml,A,Súlf

Filtro se ataca y leer Pb al 10% HCl (ver anexo 3) en fiola de 250 ml, Se fuma la muestra (180°C)

Se filtra 1-3 veces (Whatman N° 42) hasta que no se observe casi precipitados, Para separar plomo luego de ataque inicial llevar la solución a 10 ml, enfriar 5 minutos y añadir 3 ml de ácido sulfúrico y fumar 5 minutos, Enfriar y añadir 100 ml, de agua, hervir unos 2-5 minutos, enfriar, añadir 15 ml de alcohol dejar decantar el vaso de 400 ml de costado en baño de agua 1-3 horas, hacer las filtraciones necesarias.

Interferencia del Cobre

Tabla 7 : Uso de tíoúrea para acomplejar cobre

mg de Cobre	mg de Zinc	ml titulación
0(duplicado)	75	13,20
2,5	75	13,25
12,5	75	13,30
25	75	13,35 ligero precipitado
60	75	13,40 precipitado

Color cobre interfiere la titulación, el exceso de la tíoúrea precipita con el cobre

Tabla 8 : Acomplejamiento con tiosulfato de sodio

mg de Zinc	Tiosulfato 10%	mg de Cobre	Color solución
100	10 ml	50	Transparente
100	10 ml	50	Transparente
100	10 ml	50	Transparente

Tabla 9 : Comportamiento zinc usando tiosulfato y 3 ml ácido sulfúrico

mg,Fe	mg,Zn	mg,Cu	mg,Pb	ml,Zn tit,
25	75	50	60	23,08
25	75	50	60	23,12
50	75	50	60	23,15
50	75	50	60	23,20
0	75	0	0	23,68
0	75	0	0	23,62

Acomplejamiento con tío sulfato de sodio 10% y fluoruro de amonio al 5%, añadiendo hierro, siguiendo todo el proceso (una filtración para separar el sulfato de plomo y otra para el hierro precipitado como hidróxido)

Se observa la eficacia del tiosulfato de sodio pues el cobre no se separa, se acompleja, Factor aproximado de tabla 9 es 3,17 mg Zn/ml

Se tienen un defecto de zinc máximo de 0,6 ml x factor 3,17mg/ml = -1,902 mg De las tablas 4 y 5 se tienen en la recuperación aprox, +1 mg (pues se añade)

De la tabla 6 una filtración en separar plomo aprox, 0,774x (250/1000) =,+ 0,2 mg

Una buena titulación de Zn tiene como máximo 2 gotas de identificación el cambio de color de violeta a amarillo, 2 gotas x 0,05 ml x3,17 mg/ml = +0,317 mg en la titulación del zinc. Se toma como peso 250 mg con 75 mg de zinc.

Sesgo normal se hace sumando la recuperación -1,902+1 = -0,902 (-0,36%); debe anotarse que si no se lee la recuperación el sesgo sería el doble -0,72 %

Sesgo del plomo sería con una filtración 0,2 mg (+0,08%) pero normalmente no se lee el Pb por AAS, el cobre no aporta al sesgo pues se acompleja y el hierro que causa problemas en el cambio de color en la titulación a valores de más de 2 mg según ensayos en la titulación de plomo con EDTA es menor a 0,4 mg (ver tablas 10-13 adelante) que se reduce con ácido ascórbico o se acompleja con sales de flúor,

Tabla 10 : Contenido de los interferentes; en la solución luego de titulación de Zn
Zn 100 mg-Pb 50 mg-As 50 mg-Sb-50 mg-Fe 50 mg-Cu 50 mg fiola 250 ml

Interferentes	Tit,1	ppm	mg	Tit,2	ppm	mg	Tit,3	ppm	mg
As	0,241	0,060		0,422	0,011		2,600	0,650	
Sb	2,549	0,637		2,837	0,710		2,644	0,661	
Pb	1,918	0,479		1,613*	0,403		0,702	0,175	
Fe	1,505	0,376		0,453	0,113		0,657	0,164	
Cu	39,110	9,777		39,773	9,943		7,360	9,000	

Soluciones de arsénico +3 y Sb+3 a pH 5,5 añadiendo el indicador X,O, al 0,2%, se observa coloración amarilla, El cobre se acompleja muy bien con tiosulfato; Hierro filtrado tiene menos de 1 mg, se reduce con 0,2 g de ácido ascórbico o se acompleja con fluoruro de amonio antes de la titulación, luego de titular tomamos la alícuota para la lectura por AAS (absorción atómica) de los interferentes en fiola de 250 ml al 10% HCl, Se repite el ensayo añadiendo 25 mg manganeso según tabla 11 y 12

Tabla 11 : Contenido de los interferentes; en la solución luego de titulación de Zn

AAS	Tit,1	ppm	mg	Tit,2	ppm	mg	Tit,3	ppm	mg
As	25,521	6,380		12,222	3,055		14,381	3,595	
Sb	3,687	1,151		3,916	1,223		3,417	1,067	
Pb	0,169	0,042		0,270	0,068		0,610	0,153	
Fe 50 mg	1,250	0,312		1,800	0,450		2,050	0,513	
Cu	112,013	28,000		190,520	47,63		132,012	33,030	
Mn 25 mg	6,308	1,577		4,218	3,500		7,308	1,827	

Se observa nuevamente que el cobre es el que más queda en la titulación, pero se acompleja bien con tiosulfato de sodio.

El Mn es el que más interfiere debido a que el contenido de hierro es igual que el de manganeso, que en base 250 mg de muestra serían 1,4 %

Tabla 12 : Contenido de los interferentes; en la solución luego de titulación de Zn

AAS	Tit1 ppm	mg	Tit,2 ppm	mg	Tit,3 ppm	mg
As	31,581	7,890	26,760	6,690	24,159	6,039
Sb	2,145	0,670	2,584	0,807	1,975	0,617
Pb	0,590	0,147	0,177	0,044	0,094	0,023
Fe 50 mg	0,015	0,004	0,033	0,008	0,032	0,008
Cu	175,591	43,890	177,620	44,400	27,716	6,920
Mn 25 mg	0,547	0,137	0,231	0,578	4,192	1,048

Nota: Los resultados de la tabla 10, 11 y 12 se realizaron en la solución de 200 ml que luego de la titulación, se acondicionan en una fiola de 250 ml, para su lectura por AAS, observándose precipitado, al separar dicho precipitado (tabla 12) se acondicionan en una de 250ml realizando las lecturas con dilución HCl 10% con los resultados promedios según tabla 13, Para Sb dilución 20/25 ml con 2,5 ml de ácido tartárico y 2,5 ml de HCl, *Nota 3:* Se realizan ensayos de 20 mg arsénico (III) y antimonio (III) a pH=5,5 en 200 ml de agua con 0,3 ml de X,O, al 0,2 % no observándose coloración violeta.

Se realiza un nuevo ensayo con As, Sb y Fe para ver comportamiento de éstos interferentes según titulación de ellos a pH 5-5 según tabla 13.

Tabla 13 : Color complejos As-Sb-EDTA X,O 0,5 ml al 0,1% volumen, final 400 ml

mg As	mg Sb	mg Fe	Método	Titulación	Color inicial	Color final
0	0	0	directo	No	Amarillo claro	Amarillo claro
20	20	0	Titulación*	5 ml	Amarillo naranja	Amarillo claro
20	0	0	Titulación*	7 ml	Amarillo oscuro	Amarillo claro
0	20	0	Titulación*	6 ml	Amarillo naranja	Amarillo claro
20	0	50	Proceso**	0,15 ml	Amarillo oscuro	Amarillo claro
0	20	50	Proceso**	0,20 ml	Amarillo naranja	Amarillo claro

*Directa sin proceso

**El efecto del hierro en el contenido As⁺⁵ y Sb⁺⁵, por la filtración del hierro baja de 5-7 ml a valores de 0,2 ml (con microbureta Brand son casi 6 gotas de 0,03ml)

Nota 1: De esta tabla se observa que los interferentes As y Sb dan coloración igual que si se usara exceso de xilenol que da amarillo oscuro por eso se recomienda añadir lo menos posible de colorante (0,5 ml de 0,1 %:0,1g en 100 ml, 0,1N NaOH-0,8 ml HCl concentrado) así se evita que quede colorante sin disolver.

Ensayaremos eliminación del As y Sb (Tablas 14 y 15)

Tabla 14 : Eliminación de As⁺⁵ y Sb⁺⁵. (Primer ataque)

Muestra Oreas 351 :46,88-47,06 % Zinc, se le añade cantidades de As y Sb						
Muestra	g,	mg As	mg Sb	mg As AAS*	mg Sb AAS*	
O 351	0,2501	20	20	19,957	14,167	
O 351	0,2502	20	20	18,956	18,102	
O 351	0,2501	20	20	18,900	18,583	

* mg de As y Sb remanentes luego del primer ataque

Primer ataque

Se toman 0,25 g Oreas 351 se ataca con 10 ml HNO₃ hasta no desprendimiento de gases nitrosos, enfriar añadir 5 ml de H₂SO₄ y 10 ml de HCl fumar 5 minutos, Enfriar, añadir 5 ml más de HCl y volver a fumar 20 minutos, enfriar y añadir 95 ml de agua hervir la solución y pasar fiolas de 100 ml, enfriar y enrasar,

En sendas fiolas de 10 ml colocar 5 ml de agua, 1 ml de HCl, 1 ml de solución de ácido tartárico al 10% y 1 ml de cada muestra, enrasar leer As y Sb por AAS

Segundo ataque

Se realiza como el primer ataque, pero en lugar de añadir los 5 ml de HCl se añaden 2-5 ml de agua y 1,25 gr de KBr y fumar 20 minutos, continuar como en el primer ataque Usamos KBr por no disponer del ácido bromohídrico⁽⁵⁾ (HBr)

Luego de enrasar las 6 fiolas se regresan las soluciones a los vasos originales de 500 ml, se lavan las fiolas con agua caliente y los lavados se pasan a los vasos, se añaden 35 mg de hierro y se procede como el método habitual (precipitación del plomo y hierro, separación del zinc por filtración, acondicionamiento de la muestra a pH 5,5) y titulación según resultados tabla 16

Tabla 15 : Eliminación de As+5 y Sb+5 Segundo ataque

Muestra	g,	mg As	mg Sb	mg As AAS*	mg Sb AAS**
O 351	0,2501	20	20	0	0,756
O 351	0,2502	20	20	0	0,905
O 351	0,2501	20	20	0	1,002

** mg de As y Sb remanentes luego del segundo ataque

Tabla 16 : Titulación muestras ataque 1 y 2 f=3,25 mg Zn/ml EDTA

ml. Tit. ataque 1	36,31	36,42	36,45
ml. Tit., ataque 2	36,08	36,10	36,09

Ataque 1 Zn entre 47,20-47,8 % falta añadir 1mg recuperación filtro (0,4%)

Ataque 2 Zn entre 46,85-46,93 % falta añadir 1mg recuperación filtro (0,4%)

Tit.=Titulación

Ensayos de titulación fotométrica del zinc,

El fabricante recomienda preparar el xilenol en soda 0,1 M en nuestro caso disolvimos 0,1 g del colorante en 100 ml de solución 0,1 M de NaOH y añadimos 0,83 ml de HCl para neutralizar la solución,

Titulación del zinc con EDTA con determinación fotométrica del punto final

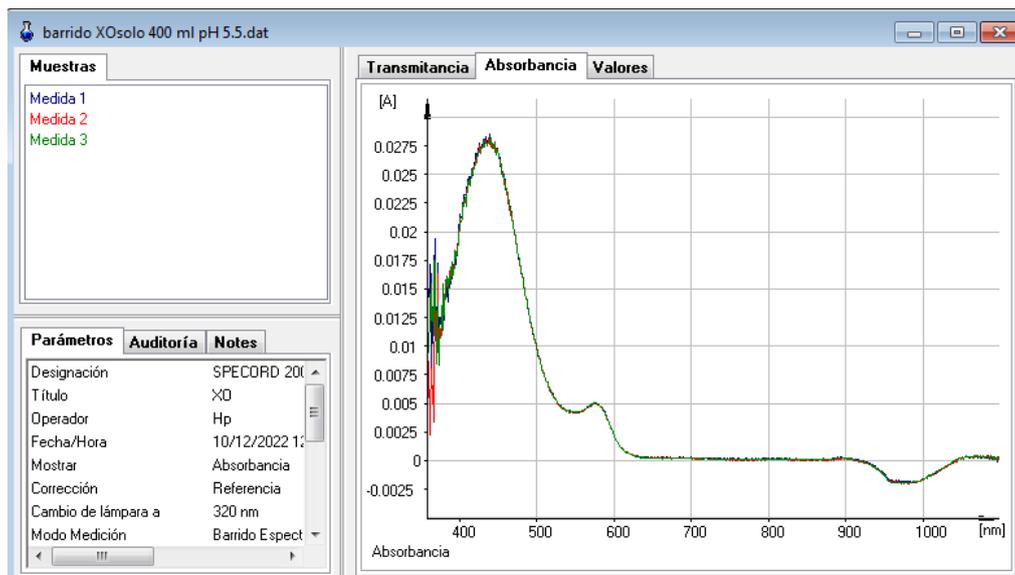


Figura 1. Barrido espectral del xylene orange 0,5 ml al 0,1%, 400 ml pH=5,5
Se observa la menor absorbancia a 571 nm (0,005)

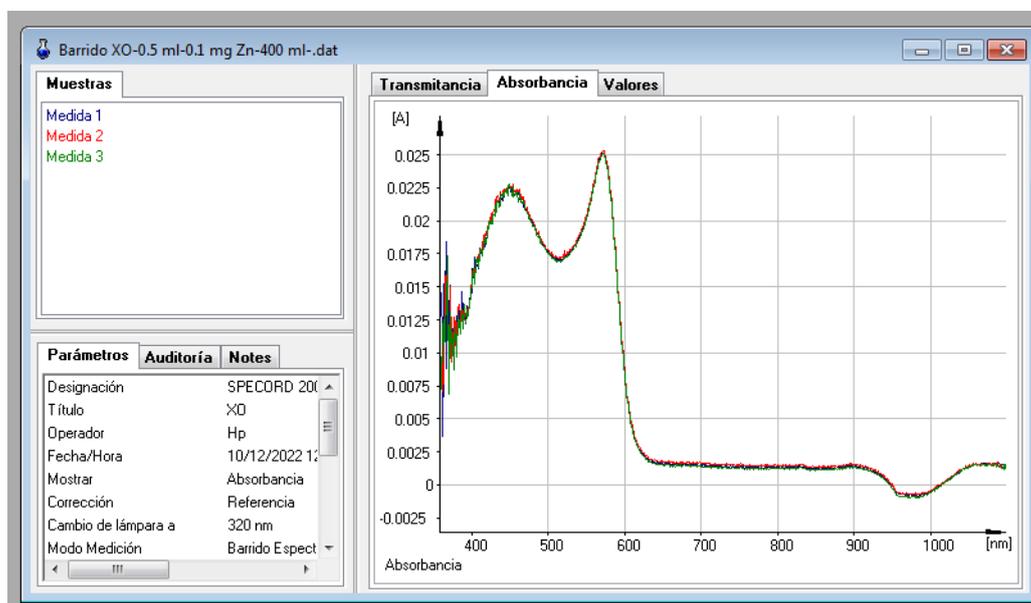


Figura 2. Barrido espectral xylene orange 0,5 ml al 0,1% 0.1 mg de zinc (400ml) pH=5,5 .Se observa absorbancia de 0,025 a 571 nm

Tabla 17. Absorbancias vs longitud de onda con contenido de zinc pH=5,5 400 ml

X,O, 0,1%	Zn	Abs, 415 nm	Abs, 445 nm	Abs, 571 nm
0,5 ml	0 mg	0,0218	0,0266	0,0070
0,5 ml	0.1 mg	0,016	0,0135	0,025

Abs, = absorbancia Barrido en equipo Specord 200 plus Analytikal Jena

Para facilitar la lecturas de las absorbancias en la titulación se uso un espectrofotómetro de campo HACH DR 1300

Tabla 18. Variación de la absorbancia con el aumento de mg de Zn y de X.O.

ml,X,O,0,1%	0,5	0,5	1,0	1,0	1,5	1,5
mg, Zn	0	0,1	0,1	0,2	0,2	0,3
Abs, 571 nm	0,005	0,025	0,045	0,089	0,0912	0,1049

Observar que la absorbancia mínima es ya con 0,1-0,2 mg de Zn es mayor que XO solo que para 250 mg que generalmente se toma de muestra es error de máximo de 0,08%

Tabla 19. Titulación fotométrica oreas 351 a 571 nm

ml, EDTA	Tit,1Abs-	ml,1 EDTA	Tit,2 Abs,	ml, EDTA	Tit,3 Abs,
0	0,047	0	0,048	0	0,050
10	0,052	10	0,045	10	0,052
20	0,046	20	0,050	20	0,045
30	0,048	30	0,042	30	0,043
36,13	0,031	36,26	0,023	36,14	0,025
36,19	0,012	36,30	0,012	36,20	0,010
36,43	0,010	36,33	0,010	36,23	0,012
36,46	0,011	36,36	0,012	36,26	0,013
36,50	0,012	36,39	0,010	36,29	0,011

400 ml pH 5,5 0,5 ml X,O, 0,1 % Titulante EDTA 0,05M

Tit.1 36,26 ml,=47,14% Tit.1 36,28 ml =47,16% Tit.3 36,17 ml =47,16%

Factor = 0,003250 g, Zn/ml EDTA peso 0,2500 g

La titulación se realizó con una micro bureta Brand

Las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro de campo HACH DR 1300 (precisión \pm 0,005 unidades de absorbancia)

Oreas 351 tiene valor certificado entre 46,88-47,06 % Zinc,

CONCLUSIONES

- Para oxidar bien² el Mn⁺² a +4 se debe usar el persulfato de amonio u otro oxidante después de usar el HCl, pues el ion Cl⁻ reduce al ion Mn⁺⁴ a Mn⁺² en medio ácido.
- Para separar bien el Mn, debe haber 50 mg, Fe / peso Mn < peso Fe.
- Para eliminar la interferencia de cobre usar solución tiosulfato de sodio al 10% en medio ligeramente ácido pH > 5 para evitar la formación de azufre y al añadir la sal de flúor usar el fluoruro de amonio y no el bi fluoruro de amonio que contiene HF. Cuando el contenido de cobre es bajo se puede usar la tíoourea.
- As y Sb forman complejos con EDTA de color amarillo-naranja claro los cuales interfieren el punto final de la titulación que es amarillo, para que la titulación sea más precisa, separar As/Sb la muestra debe tener 50 mg de hierro el cual reduce su contenido luego de la filtración y usando previamente KBr/HCl en el ataque inicial.
- Para mejor separación del plomo⁴ usar 3 ml H₂SO₄, fumar solo 5 minutos y llevar a 100ml, adicionando 10-15 ml de alcohol, filtrar papel Whatman 42.
- La interferencia del hierro se separa por filtración como Fe(OH)₃
- Para evitar problemas con la cantidad de xilenol Orange se recomienda usarlo al 0,1 % disolviéndolo en 100 ml soda NaOH 0,1 N con adición de 0,83 ml de HCl 12 M.
- Para mayor precisión de la titulación el zinc se titula a 571 nm fotométricamente, usar un segundo buffer a pH 5,5, para un volumen de 400 ml. usar 0.4-0.5 ml. de X.O al 0.1%.

- Para mayor exactitud del contenido de zinc leer la recuperación el zinc por absorción atómica.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Ing. Isidro Quicaño, Jefe del Laboratorio J.Ramón-minerales en el año 2000 cuando inicié los ensayos, al Ing. Nabor Mucha, Gerente y dueño del Laboratorio LabPERÚ IRL., donde laboro actualmente, quién me brindó las facilidades del laboratorio para finalizar los ensayos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ayres GH. Análisis químico cuantitativo. México: Ed. Harla; 1970. p. 366.
2. The EDTA Titration Nature and Methods of end point. Radnor, Pennsylvania, U.S.: J.T.Baker Chemical Co, USA; 1957.
3. Alexeiev VN. Semimicroanálisis Químico cualitativo. Moscú: Ed. MIR; 1975. p. 367.
4. ISO 13658. Concentrados de sulfuro de zinc, determinación del contenido de zinc-precipitación como hidróxido-titulación con EDTA. 1ra.Ed. 15/03/2000.
5. Putzmann CS. Determinación gravimétrica de plomo como sulfato doble de plomo y Potasio. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires; 1949. p. 4.
6. Donaldson EM. Methods for the analysis of ores, rocks and related material. 2nd. Ed. Ottawa: CANMET(Canada centre for Mineral and energy technologie.); 1982. p. 492.

Anexo 1 : Preparación de Interferentes

1. **Cobre y plomo 10 mg/l:** En dos vasos de 400 ml añadir 1 g de Pb y en el otro 1 g de cobre metálico, a cada vaso añadir 25 ml de HNO₃ (1:1) y calentar a 80°C hasta disolución, calentar a 100°C a casi pastoso. Al vaso con cobre añadir 2 ml de ácido sulfúrico y llevar a fuma (180°C) unos tres minutos, enfriar diluir a 50 ml con agua, calentar para disolver la sal y enrasar a 100ml.
Al vaso con plomo añadir 2 ml de ácido nítrico o acético y 20 ml de agua, calentar para disolver la sal y enrasar a 100 ml.
2. **Manganeso 10 mg/ml** Disolver 2,877 g de permanganato de potasio en 25.0 ml de agua caliente, añadir con agitación pequeñas cantidades de hidroxilamina hasta que la solución sea clara, llevar a hervor la solución hasta unos 10 ml, añadir 2 ml de HCl y enrasar a 100 ml.
3. **Arsénico 10 mg/ml** Añadir a un vaso de 250 ml 1.3204 g de As₂O₃ añadir 25 ml de agua y añadir 1-4 g De NaOH poco a poco hasta disolución. De la sal Enrasar a 100 ml.
4. **Antimonio 10 mg/ml** Añadir a un vaso de 250 ml, 2.7430 g de tartrato de antimonio y potasio trihidratado, añadir 25 ml de agitar para disolver ,1 ml de amoniaco y enrasar a 100 ml.

Anexo 2 : Determinación de Zinc

Reactivos: EDTA solución : 29.225 gr en 1 lt

- Buffer extractivo (pH 9,53): 160 gr de cloruro de amonio en 700 ml de amoniaco llevar a 1 lt ; Persulfato amonio al 10 % ; Clorato de potasio.
- Clorato de potasio, ácidos nítrico, clorhídrico, sulfúrico y acético. Solución Tiosulfato de sodio 10% y 5% Fluoruro de amonio.

Procedimiento

1. Pesar 0.25 g de muestra seca y pulverizada (-100) en un vaso de 400 ml y tapar con luna de reloj.
2. Agregar 10 ml de HNO₃ atacar hasta desprendimiento de humos rojos. Bajar.
3. Agregar 10 ml de HCl en caliente, reducir a 5ml., agregar 0.1 gr de clorato de potasio y 2 ml de ácido nítrico, calentar a 80°C unos 3 minutos, añadir 5 ml de agua y 3 ml de ácido sulfúrico, fumar 5 minutos. Enfriar.
 - a) Si la muestra tiene plomo añadir 100 ml de agua y hervir unos 2 minutos enfriar, añadir 10-15 ml de alcohol, dejar decantar de costado unas 2 horas, Filtrar por decantación (Whatman 42) sobre un vaso de 400 ml. Guardar el filtro Nro.1
Hervir la solución hasta cerca de 75 ml ir a paso 5
 - b) La muestra no tiene plomo diluir a 75 ml con agua ir a paso 5
4. Agregar 10 ml de persulfato de amonio, dejar hervir 5-10 minutos.
5. Añadir amoniaco concentrado hasta precipitación del hidróxido de hierro y 10ml en exceso y agregar 25 ml de solución extractiva, hervir 10 minutos.
6. Filtrar en caliente (Whatman 40 filtro Nro.2) recibir el filtrado en un vaso de 600 ml., lavar el precipitado del vaso de 400 ml con agua caliente y seguir filtrando hasta trasvasar todo el precipitado, lavar éste vaso con agua caliente y agregar los lavados sobre el filtro con el precipitado, y cinco veces más removiendo el precipitado hasta 200 ml.
7. Calentar 50 ml de extractiva en 200 ml de agua mezclando, añadir 100 ml de esta solución sobre el filtro, filtrar el volumen de la solución sobre el vaso de 600 ml aproximadamente hasta 300 ml (filtrado)
8. Del filtro Nro2 trasvasar con la mínima cantidad de agua el sólido al vaso original de 400 ml. Disolver el sólido con la mínima cantidad de HCl (1:1) caliente
Guardar la solución para la recuperación del zinc según Anexo 4
Guardar el filtro Nro2 para recuperación de zinc en el filtro según Anexo 3
9. Acificar el filtrado con ácido acético hasta pH =5,25 (Usar un pH meter)
10. Agregar 10 ml de tiosulfato de sodio al 10% para acomplejar el cobre remanente y 20 ml de solución 5% NH₄F y 10% tiosulfato de sodio.
11. Añadir 0.5 ml de Xilenol Orange (0.1 %), titular con EDTA a color amarillo con agitación magnética.

Nota: Se debe valorar el EDTA como sigue: Pesar por triplicado 0.25 g de zinc en un vaso de 400 ml, añadir 10 ml de HCl(1;1) calentar a 50-80 °C hasta disolver el zinc, añadir 50 ml de agua y 10-20 g de NH₄CL , diluir a 200 ml., añadir 25 ml de buffer acetato (27 g de acetato de sodio con 5-20 ml de ácido acético hasta pH 5,5 diluir a 100 ml) verificar el pH 5,5 con un pH meter, usar ácido acético o amoniaco para el pH.
Añadir 0.25 ml de X.O. al 0.1% y titular en la forma anterior.

Anexo 3 : Determinación del Zinc Remanente en los Filtros por AAS

1. En un matraz de 300-500 ml colocar el filtro Nro.1 de la separación del plomo e insoluble, añadir 10 ml de HNO₃ concentrado y 4 ml de HClO₄ concentrado.
2. Atacar a 130°C hasta descomponer el papel filtro y que no haya vapores nitrosos, subir la temperatura a 180-200°C y dejar fumar a vapores perclóricos unos 5 minutos. Enfriar 10 minutos.
3. Añadir el filtro Nro. 2 de la separación del hierro al matraz y añadir 7 ml de HNO₃ concentrado y repetir el ataque como en paso 2.
4. Añadir al matraz 10 ml de agua y 10 ml de HCl concentrado y calentar ligeramente para disolver las sales y aforar en fiole de 100 ml.
5. Leer por AAS como en el anexo 4.

Anexo 4 : Determinación de Zinc en el Hierro (recuperación) por AAS

1. Partiendo de una solución de 1000 ppm de zinc tomar 10 ml y llevarla a 100 ml al 10% de HCl 1ml = 100 ppm.
2. Tomar 0; 0.5; 2 y 5 ml de la solución de 100 ppm en fioles de 250 ml añadir 50 ml de agua y 20 ml de HCl concentrado enrasar. Curva de Se obtiene curva de 0; 0.2; 0.8 y 2 ppm.
3. Diluir la solución del vaso del vaso de 400 ml del paso 9 del anexo 2 hasta 200 ml añadir 20 ml de HCl concentrado y enrasar a 250 ml en fioles.
4. Leer los estándares por absorción atómica a 213,8 nm. Ancho de slit 0.5 nm a 7mA; luego leer las muestras.