



**SECRETARIA DE COMERCIO**

**Y**

**FOMENTO INDUSTRIAL**

**NORMA MEXICANA**

**NMX-K-077-1971**

**METODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE ARSENICO  
EN AZUFRE**

*ARSENIC DETERMINATION IN SULFUR-TEST METHOD*

**DIRECCION GENERAL DE NORMAS**

METODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACION DE ARSENICO EN AZUFRE

*ARSENIC DETERMINATION IN SULFUR-TEST METHOD*

1 ALCANCE

La presente Norma establece el método para la determinación de arsénico en azufre. Este método se aplica cuando el contenido de arsénico varía de 0.015 a 0.000001 % como As.

2 APARATOS Y EQUIPO

Balanza analítica con sensibilidad de 0.0001 g.

Balanza granataria con sensibilidad de 0.1 g.

Baño de agua con regulador de temperatura.

Baño de hielo.

Plancha eléctrica de calentamiento, con regulador.

Aparato (Gutzeit) que comprende: Un tubo de vidrio de 80 a 100 mm de largo y 10 mm de diámetro interno, conectado por la parte inferior a un matraz Erlenmeyer de 125 ml y por la parte superior a un tubo de vidrio de 100 a 120 mm de largo y 3 mm de diámetro interno (ver figura No. 1).

3 MATERIALES Y REACTIVOS

3.1 Las sustancias y soluciones que a continuación se mencionan deben ser grado analítico. Cuando se habla de agua, debe entenderse agua destilada o desmineralizada.

Acido nítrico concentrado.

Mezcla de tetracloruro de carbono-bromo.-

Se mezclan 2 volúmenes de Bromo en 3 volúmenes de tetracloruro de carbono.

Solución de bromuro mercúrico al 5% en alcohol etílico

Tiras de papel impregnado con bromuro mercúrico.- Se preparan tiras de papel filtro Whatman No. 4 ó similar de 2.5 x 120 mm, se introducen en solución alcohólica de bromuro mercúrico al 5% durante una hora, se sacan, se dejan escurrir, se presionan para

eliminar el exceso de solución y se dejan secar en la oscuridad en un desecador o en estufa a 90°C durante 10 minutos.

Se guardan en un tubo de ensaye y éste, a su vez, dentro de un frasco ámbar con sello hermético que contenga cloruro de calcio anhidro.

Solución ácida de cloruro de sodio.- De disuelven 10 g de NaCl en 100 ml de solución de ácido sulfúrico 1:4.

Solución de cloruro estanoso.- Se disuelven 22.6 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 56 ml de la solución ácida de cloruro de sodio y se diluyen a 1000 ml con agua. Esta solución debe guardarse en frascos de color ámbar, añadiéndole unos trozos de estaño metálico.

Solución de sulfato ferroso amónico.- En un matraz aforado de 1000 ml se ponen 84 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , se añaden 10 ml de la solución ácida de cloruro de sodio y se completa con agua hasta la marca. (10 ml de ésta solución contienen aproximadamente 0.1 g de  $\text{Fe}^{++}$ ).

Granalla de zinc con un tamaño de partículas comprendido entre 4 y 5 mm.- Las granallas deben lavarse con una solución ácida y después con agua antes de usarse.

Solución de permanganato de potasio al 3% ( $\text{KMnO}_4$ ).

Acido sulfúrico concentrado.

Solución de acetato de plomo al 1%,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ .

Tiras de papel impregnado con acetato de plomo.- Se preparan tiras de papel filtro Whatman No. 40 ó similar de 50 x 8 mm y se sumergen en la solución de acetato de plomo al 1% se escurren y se prensan ligeramente.

Solución de acetato de plomo al 5%  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ .

Lana de vidrio impregnada con acetato de plomo.- Se sumerge la lana de vidrio en solución de acetato de plomo, al 5%, se escurre y se prensa ligeramente.

Solución patrón de arsénico.- En un matraz aforado de 1000 ml. se ponen 0.132 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , 20 ml de solución de hidróxido de sodio al 35% y 25 ml. de agua fría hervida recientemente hasta la marca (esta solución contiene 0.0001 g de As/ml). Se toma una alícuota de 10 ml de esta solución, se colocan en un matraz aforado de 1000 ml, se completa hasta la marca con agua hervida fría y se homogeneiza (esta solución contiene 0.000001 g de As/ml).

#### 4 PREPARACION DE LA MUESTRA

La muestra representativa obtenida según la norma de muestreo para azufre Norma Mexicana N.M.X.-K-041 en vigor, se muele a que pase en su totalidad por un tamiz de 149 micras de abertura, se homogeneiza y se separa la cantidad necesaria para la determinación.

#### 5 PROCEDIMIENTO

##### 5.1 Principio

La arsina cuando, se pone en contacto con papel impregnado con bromuro mercúrico forma un compuesto colorido que varía desde el amarillo al café, de acuerdo con la cantidad de arsénico presente en el azufre analizado.

La determinación se efectúa por comparación con una serie de tiras obtenidas en la misma forma con cantidades conocidas de arsénico.

##### 5.2 Preparación del aparato (Gutzeit)

5.2.1 En el tubo de vidrio de 80 A 100 mm de largo se coloca un trozo de papel filtro y otro de lana de vidrio impregnado de solución de acetato de plomo, como se indica en la fig. No. 1 (ver 8.1.1).

5.2.2 En el tubo de vidrio de 100 a 120 mm de largo, se coloca una tira de papel impregnada con bromuro mercúrico como se indica en la figura No. 1 (ver 8.1.2).

##### 5.3 Preparación de los patrones de comparación

5.3.1 En el matraz Erlenmeyer (ver figura No. 1) se colocan 1 ml de la solución patrón de arsénico que contiene 0.000001 g por ml, 30 ml de solución ácida de cloruro de sodio, 10 ml de solución de hierro y 20 ml de solución de cloruro estano. Se calienta a ebullición y se enfría inmediatamente, colocando el matraz en un baño de agua fría. Se agregan 10 g de granalla de zinc, se monta el aparato completo y se deja reaccionar durante una hora colocando el matraz dentro de un baño de agua a 20°C.

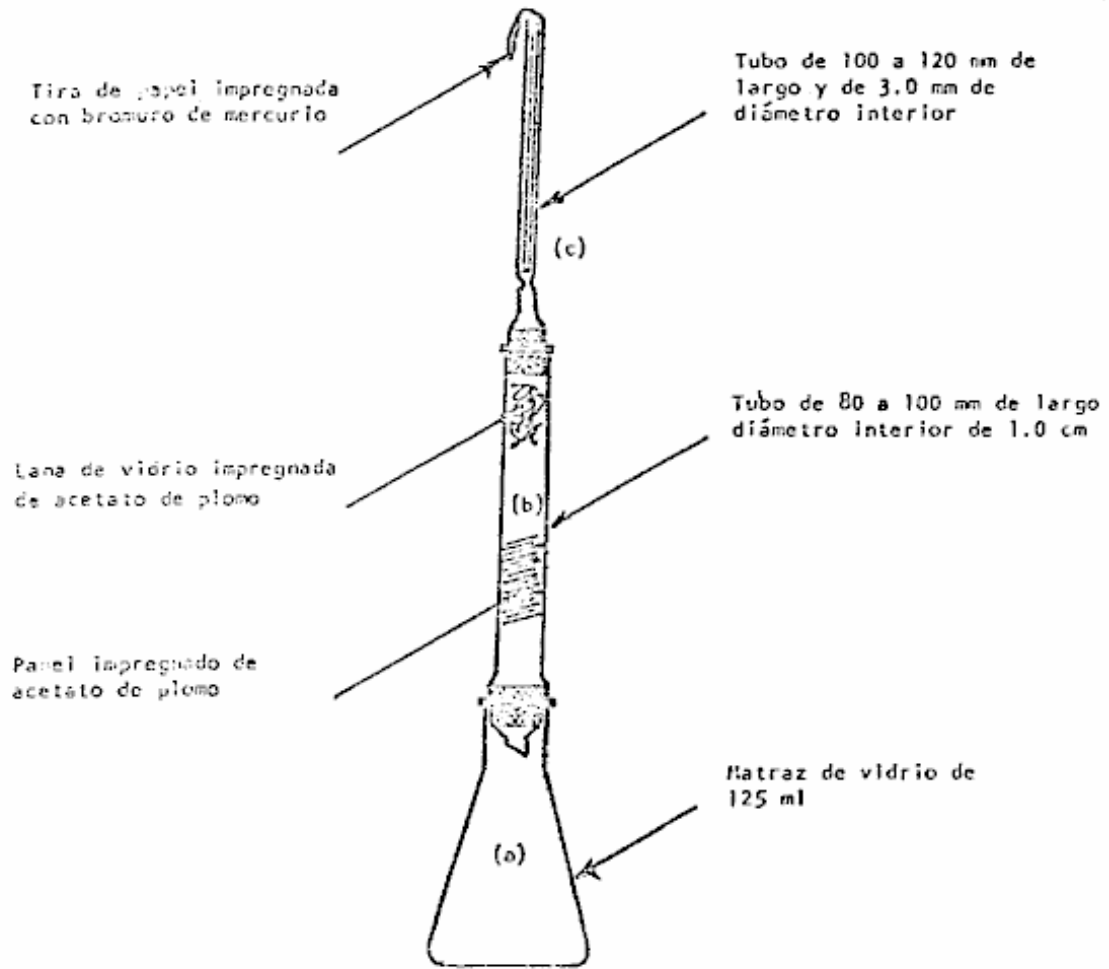


FIGURA 1 Aparato Gutzeit para la determinación de arsénico

5.3.2 Una vez que se ha efectuado la reacción, la tira se sumerge en parafina fundida, se deja enfriar y se coloca dentro de un tubo de ensaye, colocado a su vez en un frasco ámbar que contenga cloruro de calcio anhidro, se tapa y se deja en oscuridad.

5.3.3 Se prepara un testigo con las mismas cantidades de reactivos, pero sin agregar la solución de arsénico.

5.3.4 Se repite la misma operación agregando las mismas cantidades de reactivos, variando los ml de solución patrón de arsénico, que contiene 0.00001 g por ml, en la siguiente forma: 2, 4, 6, 8 y 10 ml.

#### 5.4 Determinación

5.4.1 Se pesan con precisión al miligramo 10 g de muestra y se transfieren a un matraz Erlenmeyer de 500 ml. Se añaden 40 ml. de la solución de bromo-tetracloruro de carbono y se dejan reposar durante 30 minutos agitando ocasionalmente. Se añaden gota a gota, con agitación continua y bajo campana, 50 ml de ácido nítrico concentrado enfriando ocasionalmente en el baño de hielo (ver 8.1.3).

5.4.2 Se coloca el matraz en el baño de agua a 80°C y bajo campana hasta la eliminación de los vapores de bromo-tetracloruro de carbono. A partir de este momento se continúa lentamente la evaporación de los vapores de trióxido de azufre en la plancha de calentamiento (ver 8.1.4). Si la solución resultante no es incolora, se enfría, se añaden 10 ml. de ácido nítrico concentrado y se lleva a ebullición en la plancha de calentamiento hasta la formación de humos blancos. Se enfría la solución y con porciones de 50 ml de agua se continúa evaporando hasta el desprendimiento de humos blancos para eliminar las últimas trazas de ácido nítrico (ver 8.1.5). Se transfiere la solución a un matraz aforado de 50 ml y se completa hasta la marca con agua recientemente hervida.

5.4.3 Se transfiere una alícuota de 25 ml de la solución de ácido sulfúrico obtenida al matraz Erlenmeyer de 125 ml (ver fig. 1), se añade solución de permanganato de potasio al 3% hasta obtener una coloración rosa permanente, se calienta durante 2 minutos y se deja enfriar a la temperatura ambiente.

5.4.4 Se añaden 10 ml de la solución ácida de cloruro de sodio, 10 ml de la solución de sulfato ferroso amónico y 20 ml de solución de cloruro estanoso.

Se lleva a ebullición y se enfría inmediatamente a 20°C sumergiendo el matraz en un baño de agua fría. Se añaden 10 g de granallas de zinc y se conecta inmediatamente al aparato (ver fig. 1) (ver 8.1.6).

5.4.5 El aparato se mantiene reaccionando a 20°C ó menos durante una hora. Al final de este tiempo se saca la tira, se sumerge en parafina fundida, se deja enfriar y se compara la coloración obtenida con la serie de tipos preparada según 5.3. Si el color es más intenso que el de las tiras preparadas, se repite la determinación empleando una alícuota menor.

## 6 CALCULOS Y RESULTADOS

El porcentaje de arsénico en la muestra se calcula de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% \text{ As} = \frac{P \times V}{P_1 \times V_1} \times 100$$

En donde:

P = Gramos de arsénico contenidos en el patrón de comparación.

P<sub>1</sub> = Peso de la muestra en gramos.

V = Volumen a que se aforó el ácido obtenido.

V<sub>1</sub> = Volumen de la alícuota empleada en la determinación, en ml.

## 7 REPRODUCCION DE LA PRUEBA

Los resultados obtenidos para diferentes porciones de la muestra representativa usada no deben diferir en más de 0.000001 unidades de porcentaje de As. En caso contrario, se recomienda repetir la determinación.

## 8 APENDICE

### 8.1 Observaciones

8.1.1 El papel filtro y la lana de vidrio impregnados con solución de acetato de plomo, deben estar perfectamente blancos antes de cada determinación. Es necesario efectuar un control de los reactivos empleados. Los reactivos están libres de arsénico si no se reproduce mancha sobre la tira impregnada de bromuro mercuríco después de una hora.

8.1.2 La parte de la tira de papel impregnada de HgBr<sub>2</sub> que va a ser expuesta a la acción de la arsina, no debe tocarse con los dedos.

8.1.3 Si la cantidad de muestra empleada en la determinación excede 1 ó más gramos de la indicada, deben adicionarse cantidades proporcionales a las indicadas de las soluciones de bromo-tetracloruro de carbono y de ácido nítrico concentrado.

8.1.4 Es conveniente el uso de la plancha para poder controlar fácilmente la reacción. Debe evitarse cualquier proyección o derrame, pues esto alteraría los resultados.

8.1.5 Normalmente es necesario repetir tres veces la evaporación con agua para eliminar las trazas de ácido nítrico en el ácido sulfúrico formado.

8.1.6 Si se agregan las granallas de zinc sin que la solución se encuentre suficientemente fría (20°C), la reacción es violenta.

## 8.2 Bibliografía

8.2.1 Draft I.S.O. Recommendation No. 451 Febrero 1961.

8.2.2 Standard Methods of Chemical Analysis Vol. 1 págs. 118-122, 1965 Furman 6a. Ed.

8.2.3 Applied Inorganic Analysis Hillerbrand págs. 269-272 2a. Ed. 1963

8.2.4 The sulphur Data Book By W.N. Tuller Mc. Graw Hill Book Co. Págs. 107-108 Ed. 1954.

México, D.F., Agosto 9, 1971  
EL C. DIRECTOR GENERAL DE NORMAS



ING. JOSE M. ALCALA A.

Fecha de aprobación y publicación: Agosto 18, 1971  
Esta Norma Cancela a la: NMX-K-077-1969