

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE LA
DETERMINACION DE COBRE, ESTAÑO
Y PLOMO EN LECHE ENLATADAS**

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

SERGIO ALBERTO GARRIDO ROMERO

MEXICO, D. F.

1980



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

FACULTAD DE QUIMICA.

ESTUDIO MONOGRAFICO SOBRE LA DETERMINACION
DE PLOMO, ESTAÑO Y COBRE EN LECHE ENLATA-
DAS.

SERGIO ALBERTO GARRIDO ROMERO.

INGENIERIA QUIMICA.

1980

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE.	PROFR. CARLOS ROMO MEDRANO.
VOCAL.	PROFR. JORGE ARTURO CAMPOS ROBLES.
SECRETARIO.	PROFR. PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ.
1er. SUPLENTE.	PROFR. FRANCISCO SERRANO MENESES.
2do. SUPLENTE.	PROFR. BENJAMIN ORTIZ MENDOZA.

SITIO DONDE SE DESARROLLA EL TEMA:

FACULTAD DE QUIMICA.

U.N.A.M.

SUSTENTANTE: SERGIO ALBERTO GARRIDO ROMERO.

ASESOR: Q. CARLOS ROMO MEDRANO.

PARA TODOS QUIENES HICIERON
POSIBLE, LA REALIZACION DE
ESTA ETAPA EN MI VIDA.

JAMÁS MIRE A LO LEJOS
OLVIDANDO LO QUE HAY -
CERCA.

CONTENIDO

	Págs.
CAPITULO I	
INTRODUCCION	2
CAPITULO II	
GENERALIDADES	5
Elementos inorgánicos en la leche	5
Contaminantes	6
Proceso de enlatado:	
a) Antes del enlatado	7
b) Durante el enlatado	8
c) Después del enlatado	8
Algunos aspectos sobre las técnicas de ataque de muestras (leche)	9
Colorimetría	12
Ley de Lambert-Beer	13
CAPITULO III	
TECNICAS DE ANALISIS	17
A) Determinación de cobre:	
a) Dietil-ditiocarbamato de sodio	17
B) Determinación de estaño:	
a) Carcetina	21
C) Determinación de plomo:	
a) Dietil-ditiocarbamato de sodio	25
b) Procedimiento espectrofotométrico (método con ditizona)	29
Consideraciones generales	35
Digestión y ajuste del pH	36
Curva estandar, límites de confianza y detección.	48
Iones interferentes	50
Determinación de plomo, estaño y bismuto extraíble de muestras comerciales de leche enlatada.	57

	Págs.
CAPITULO IV RESULTADOS	60
CAPITULO V CONCLUSIONES	71
CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA	73

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

CAPITULO I

INTRODUCCION

El objetivo particular del presente trabajo, es poner de manifiesto, la importancia de la contaminación, tanto como su control, en leches enlatadas.

Dentro de los aspectos más importantes en el control de calidad de la leche para consumo humano, principalmente infantil, está la determinación y cuantificación de diversos metales probablemente presentes en ella. Tal vez provenientes del alimento con que se alimenta al animal o contaminada ésta, durante su procedimiento. Y es importante, ya que la presencia de dichos metales puede determinar, un deterioro de las propiedades que la hacen necesaria como dieta del lactante.

Cuando el nivel de contaminación por metales es muy alto, puede haber un riesgo de toxicidad. Esto es poco común.

La consecuencia más común de la presencia de metales en la leche, es la rancidez u oxidación de las grasas naturales de ella, lo cual afectará directamente al sabor y al aspecto.

En cuanto al sabor, puede presentarse una amplia gama de sabores oxidados (metálicos, a cartón, aceitosos, a pescado, etc.), causados a menudo por el contacto de la leche con rasgos de cobre o hierro en válvulas, tuberías u otro equipo usado en su manejo.

Por ésta razón, hay que impedir que el hierro y el cobre se pongan en contacto directo con el producto o con el agua de limpieza, que podría contaminar las superficies del equipo - que estará en contacto con el producto, de ahí que el metal preferido para las operaciones de manejo de la leche sea el acero-inoxidable.

En el presente trabajo, no se pretende establecer una comparación entre el método colorimétrico y otros métodos, en - la determinación de metales en la leche enlatada. Únicamente - se pretende exponer lo práctico del método colorimétrico, así - como la secuencia de pasos que en el se siguen, por considerar- lo como un método muy interesante en uno de los aspectos que la generalidad de los consumidores de leche enlatada, desconocen.

C A P I T U L O I I

G E N E R A L I D A D E S

CAPITULO II

GENERALIDADES

ELEMENTOS INORGANICOS EN LA LECHE.A) Contenido de elementos inorgánicos en la leche.

El contenido mineral de la leche es el menos variable de todos sus constituyentes. Los minerales de la leche están - compuestos de sales ácidas y alcalinas de potasio calcio, so- - dio, etc., parcialmente en solución y parcialmente en suspen- - sión. A causa del hecho de que los elementos metálicos se en- - cuentren en mayor cantidad que los no metálicos, el contenido - mineral es siempre de caracter alcalino. Los minerales de la - leche son sumamente esenciales como alimento para los jóvenes, ya que ayudan a construir los huesos y ayudan a promover el de- - sarrollo adecuado de los dientes. Los principales constituyen- - tes en un cuarto (0.946 c.c.) de leche de vaca son como sigue:- - calcio, 1.170 g.; magnesio, 0.117 g.; potasio, 1.394 g.; sodio, 0.497 g.; fósforo, 0.907 g.; cloro, 1.034 g.; azufre, 0.332 g.; yodo, vestigios. Aún cuando el contenido mineral medio de la - es de solamente 0.7 %, la presencia de éste constituyente pro- - porciona una de las principales razones por las cuales la leche es un alimento tan importante, especialmente para los niños.

B) Contaminantes.

Actualmente en las latas se ha solucionado en parte - el problema del plomo como contaminante, que generalmente se en encuentra en la soldadura de las latas y que con el estaño de la lata, tiene el poder de formar un potencial positivo en rela- - ción con el estaño y el fierro, no cediendo fácilmente el plomo al alimento enlatado.

La ingestión tolerable provisional es de 0.05 mg/kg/- semana, de peso corporal.

Cuando existe una deficiencia de fierro se incrementa la absorción de plomo; es muy común en los niños por lo que su absorbanza de plomo es mayor, lo mismo en la mujer embarazada.

Se ha observado que el plomo aumenta la sensibilidad a las infecciones. < Los efectos del plomo en el hombre repercuten en la formación del grupo hemo, en la reducción de la velocidad de la conducción del nervio, inflamación gastrointestinal y daños renales.

Un ejemplo clásico es la contaminación de fierro y es taño en los alimentos. < Aún cuando las capas de recubrimiento - son usadas para aumentar el tiempo de vida de la lata, se pre-- senta un proceso de ligera corrosión, resultando un incremento - en el contenido de fierro y estaño en el alimento <

Las sales de fierro y estaño no son tóxicas virtual-- mente, puesto que el fierro es un constituyente esencial de la-

dieta.

Elementos en el
organismo.

Indispensables:

Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, Sr

Benéficos pero no vitales:

Br, F, As, B, Sr, Si.

Tóxicos:

As, Pb, Cd y Hg.

C) Proceso de enlatado.

i) Antes del enlatado.

La leche, al llegar a la planta de condensación, es bombeada a grandes tanques de almacenamiento para su normalización. De ahí, se vierte a grandes tanques o marmitas de acero inoxidable o a pozos de calor en donde se precalienta, en caso de leche endulzada de 82.2 a 93.3 °C, si se trata de leche evaporada de 54.4 a 65.6 °C.

Se le agrega aproximadamente un 17 % de azúcar en el pozo de calor a la leche que va a ser condensada y endulzada y se calienta a una temperatura más elevada para disolver ésta - azúcar. Para evitar la evaporación de la leche a los 100 ó 101 °C, ésta se vierte en un tanque de vacío en donde es mantenido un vacío de 25 a 26 plg (63.5 a 66.04 cm). Este tanque es una gran marmita con una camisa de vapor en el fondo y con serpenti

nes de vapor en el interior. En la parte superior se encuentra el condensador, en donde se condensa el vapor que se desprende de la leche mediante una aspersión de agua fría. A la marmite entra un flujo continuo de leche, hasta que las pruebas de la gravedad específica indican que la leche ya está a punto de retirarse y entonces la marmite se carga a toda su capacidad con el producto condensado. En las grandes operaciones, la marmite se opera en forma continua, entrando y saliendo un flujo continuo de materia prima y del producto terminado respectivamente, bombeado desde la marmite.

ii) Durante el enlatado.

El equipo es una fuente de contaminación constante de los productos alimenticios en las enlatadoras.

Los principales contaminantes metálicos, durante el enlatado, son la soldadura puesto que contiene plomo y el estaño, pues entre el plomo y el estaño se forma un potencial positivo, el que no cede fácilmente al alimento enlatado, contaminando así con plomo al alimento.*

iii) Después del enlatado.

La leche enlatada se coloca en agitadores para romper la caseína coagulada. Posteriormente se conserva por cierto tiempo en la planta, para permitir que se desarrolle cualquier defecto, debido a la fermentación bacteriana, o de falla en los

métodos del manejo del producto, asegurándose así, que el producto, esté completamente libre de bacterias al salir al mercado.

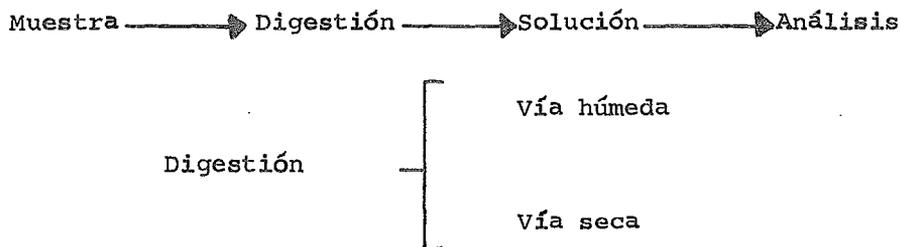
D) Algunos aspectos sobre las técnicas de ataque de muestras. - (leche).

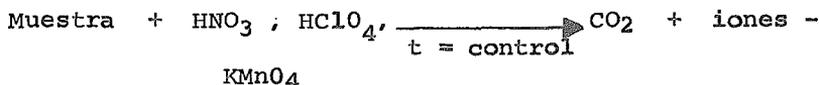
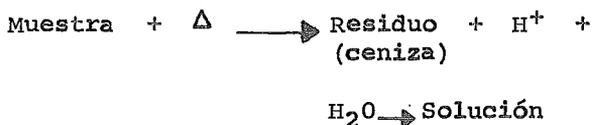
Normalmente, si el análisis ha de tener utilidad, la muestra que se analiza debe ser no sólo homogénea, sino verdaderamente representativa del material que se analiza.

Con el objeto de que la muestra sea representativa de la totalidad del material que representa, deberá ser tomada por un procedimiento sistemático.

A continuación, se enuncia un procedimiento para el ataque de muestras.

Esquema del análisis de muestras:



Digestión por vía húmeda:Digestión por vía seca:

En la digestión por vía húmeda, se utilizan reactivos tales como el ácido nítrico, ácido perclórico o permanganato de potasio, etc..

El método clásico de incineración húmeda en el matraz de Kieldalh por las soluciones concentradas de ácidos nítrico y sulfúrico, es lento. Las recomendaciones de agregar diferentes oxidantes se dan con el propósito de acelerar la incineración.

Tomando en consideración una gran volatilidad de los compuestos de estaño, la incineración al húmedo particularmente se recomienda para la preparación de las muestras.

En la digestión por vía seca, se mezcla la muestra en crisol adecuado con 10 a 20 veces su peso de fundente y se calienta por encima del punto de fusión hasta que la fusión sea tranquila y el fundido aparezca transparente y homogéneo. Después de enfriar se extrae la masa sólida con agua y se filtra.

Si hay que analizar la porción insoluble en agua, se puede disolver en ácido.

Si el material a analizar es básico se utiliza un fundente ácido y si es ácido se utiliza un fundente alcalino.

Para la determinación de la influencia del método de incineración sobre las pérdidas de microelementos, la muestra pasada de la misma cantidad del producto se incineraba de acuerdo con los siguientes métodos:

i) Incineración en seco en el horno (mufla) con temperatura de 500 - 550°C en las condiciones indicadas más adelante.

ii) Incineración en seco en los vapores de ácido nítrico por el método de Rinkis.*

Este procesamiento térmico satisface completamente las exigencias prestadas al análisis de muestras industriales de leche enlatada. La deficiencia del método es su larga duración (la incineración y la calcificación de la muestra duran cerca de dos días). La incineración con los vapores de ácido nítrico por el método de Rinkis, no da muestras de una mayor precisión de la determinación. Sin embargo, este método permite realizar rápidamente la incineración (durante 0.5 a 1 hora). No obstante el trabajo con ácido nítrico hirviendo exige una buena ventilación y unas medidas especiales de seguridad.

Una incineración cuidadosa en seco en la mufla con temperatura no superior a los 500-550°C hasta obtener la ceniza de color blanco o grisáceo, garantiza una precisión necesaria de determinación de cobre, estaño, plomo y algunos microelementos para las determinaciones estándar.

COLORIMETRIA

Los métodos colorimétricos clásicos, se distinguen por su dependencia en la percepción subjetiva del color que se origina en el cerebro humano. Por definición, el color está restringido a las frecuencias visibles. Siempre se relaciona con alguna fuente de energía radiante o quizá a una lámpara fluorescente; a la constitución química del material a la que el color está adscrito y al ojo del individuo que observa el color. Por ésto la calidad del color variará a medida que varíen éstos elementos.

Por lo general los métodos clásicos demuestran ser menos seguros que los métodos instrumentales a causa de la fatiga, la poca habilidad para establecer intensidades y otras características del ojo común.

El término colorimetría, que en ocasiones se generaliza para incluir todas las determinaciones fotométricas de filtro, se restringe aquí a aquéllos métodos en los que el ojo se usa como detector, ya que puede decirse que el ojo y el cerebro pueden detectar el color.

Sin embargo, es indudable que siempre se emplearán - las corroboraciones aproximadas de color sobre concentraciones, usando los métodos visuales.

Dentro de los métodos instrumentales se trabaja con una gran variedad de fotómetros visuales; a continuación se describen dos de los más conocidos:

Comparador fabricado por Helige, Inc.; utiliza varios conjuntos de modelos de filtros de vidrio. Cada conjunto está designado a un análisis en particular y tiene varios filtros - con el mismo patrón de absorción; pero con una absorbancia variable. Para determinar la concentración de una sustancia des conocida, se insertan el disco apropiado y sus filtros, se compara visualmente con la muestra; ambas deben estar iluminadas por la misma fuente. Los filtros se calibran en términos de - concentración para la longitud de trayectoria de la celda de - muestra con que está provisto el instrumento y cuando se encuentra la mejor igualación con la desconocida, se conoce inmediatamente la concentración aproximada.

LEY DE LAMBERT BEER

Esta ley expresa la dependencia de la absorción con respecto a la naturaleza del medio, es decir, de su composición y de la longitud de trayectoria óptica en el medio.

Para la obtención de ésta ley, se toman en cuenta su

posiciones tales como que la radiación incidente es monocromática, que los centros absorbentes actúan independientemente unos de otros, sin tomar en cuenta su número o su tipo y también que la absorción está limitada a un volumen de corte seccional uniforme.

La ley de Lambert-Beer se expresa como sigue:

"La absorción de un medio es directamente proporcional al número de centros de absorción."

Su expresión matemática es:

$$\log \frac{P_0}{P} = A = \xi bc$$

En donde: P_0 es el poder incidente sobre la muestra.

P es el poder que sale de la muestra.

\log indica logaritmo base diez.

ξ es el coeficiente de extinción molecular.

A es la absorbancia.

b es el espesor del recipiente medido en cm.

c es la concentración en moles por ml. de sustancia absorbente.

La ley de Lambert-Beer se ve limitada por la restricción de que los centros absorbentes no interactúan entre sí o con otras especies, por lo que se aplica principalmente a soluciones diluídas (concentraciones menores de 10^{-2} M). Esta ley puede aplicarse a mezclas de diferentes tipos de absorbentes.-

En tanto que éstos actúen independientemente será válido utilizarla.

Un segundo límite sobre la validez de la ley se fija por el hecho de que el índice de refracción de la solución se altera conforme cambia la concentración.

El uso experimental de la ley de Lambert-Beer, re- - quiere que se encuentren algunas formas de minimizar las pérdidas de radiación debidas a la reflexión y dispersión. Ya en - la práctica, una limpieza razonable permite reducir la disper- sión a valores muy ínfimos, la reflexión en cambio, no puede - manejarse fácilmente, ya que se registra en cierta medida en - cualquier sistema óptico. Por medio de un testigo, que es un - método relativo, se puede eliminar el error, originado por re- flexión.

C A P I T U L O I I I

TECNICAS
DE
ANALISIS

CAPITULO III

TECNICAS DE ANALISISA) DETERMINACION DE COBRE.

a) Generalidades.- Este método se basa en la interacción entre el dietil-ditiocarbamato de sodio (D.DTC.Na) y las soluciones de cobre a un pH determinado.

El dietil-ditiocarbamato de cobre de color amarillo, se extrae con tetracloruro de carbono y se determina entonces la intensidad del color de la solución por medio de un aparato a una longitud de onda determinada.

b) Reactivos.- Se emplean:

D.D.TC.Na al 1.0 % en CCl_4 .

Acido nítrico (1:1)

Acido nítrico (10%)

Solución de citrato de amonio al 20%

Hidróxido de amonio.

Solución reguladora (pH de 9 a 9.2).

Azul de timol.

Tetracloruro de carbono.

c) Aparato.-

Espectrofotocolorímetro Perkin Elmer (Modelo 135).

d) Método.-

En un recipiente de cuarzo, se coloca una cantidad pesada de la muestra, de tal manera que la concentración de cobre en ésta muestra no sobrepase los 100 mg. Incinérencia hasta obtener ceniza de color blanco o grisoso. Las cenizas se tratan con 2 ó 3 ml. de ácido nítrico diluído (1:1) llevándose a sequedad a baño María. El residuo se disuelve en 5 ó 10 ml. de ácido nítrico al 10% y se pasa al matraz aforado de 50 ó 100 ml. de capacidad. Al contenido del matraz se le agrega agua hasta la marca. Se toma una alícuota de 10 ó 20 ml., se pasa al embudo de separación, se agregan 5 ml. de la solución de citrato de amonio al 20% e hidróxido de amonio hasta un pH de 9.0 ó 9.2. A la solución se le agregan 2 ó 3 gotas del indicador azul de timol.

Para la comparación del teñido se utiliza la solución reguladora con pH de 9.0 ó 9.2 en la que se había puesto el azul de timol. Para la determinación del pH necesario, en el embudo de separación se agregan 1 ml. de la solución acuosa de D.DTC.Na al 1%, se mezcla y se deja reposar unos 15 minutos, después de lo cual, se agregan 10 ml. de tetracloruro de carbono y se sacude el embudo durante 1 minuto. Se deja sedimentar la capa de tetracloruro de carbono y la solución se vacía a la probeta graduada seca con el tapón ajustado.

Al embudo de separación se agregan 5 ml. más de CCl_4 , se sacude durante 1 minuto, se deja sedimentar y se vacía a la

probeta graduada. El volumen de CCl_4 en la probeta graduada se lleva en cada determinación hasta un mismo nivel, por ejemplo 15 ml.

La solución teñida se coloca en una cubeta (en 10 mm- del largo de escala de trabajo) del espectrofotómetro o electrofotocolorímetro y se mide la intensidad de la absorción de luz de la solución amarilla obtenida, a la longitud de onda de 440-nm.

La intensidad del color se compara con la solución de CCl_4 obtenida en el experimento de control (en lugar de 10 ó 20 ml. de solución nítrica de ceniza, se toma un volumen igual de agua).

La composición de cobre en la muestra pesada del producto se busca en el gráfico de calibración.

El gráfico de calibración se construye para las soluciones que contienen una cantidad determinada de cobre (0, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 ml. de la solución estándar, 10 mg./ml.), y que haya pasado todas las operaciones de la solución de prueba.

Para la operación se utiliza agua bidestilada y reactivos químicamente puros.

Los resultados de la determinación de cobre por el método colorimétrico, aparecen en la tabla 2; con el contenido promedio de cobre de 0.44 mg/kg, el error cuadrático promedio fué de 0.006 mg. La diferencia de la cantidad de cobre - - -

(0.33 mg/kg) fué en promedio de 7%.

En una muestra pesada de ceniza (20g) no fué descubierto cobre por los métodos químicos estándares. Fué determinado como indicio al componerse una muestra de soluciones de cobre y estaño.

Con ésto, la muestra artificial contenía las cantidades máximamente permisibles de cobre en el producto, o sea de menos de 5 mg/kg. Por consiguiente, para la determinación de cobre en la leche enlatada, el método químico estándar es insensible. (Ver tabla 1).

B) DETERMINACION DE ESTAÑO.

a) Generalidades.- Para la determinación del contenido de estaño en los productos de procedencia animal, los métodos colorimétricos son básicos. El reactivo pirocatequina violeta, produce con estaño un compuesto complejo estable, la reacción es específica y de alta sensibilidad. También la carcetina puede servir para determinar estaño como reactivo específico.

b) Reactivos.- Se emplean:

Carcetina al 2% en $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$

Alcohol etílico al 96%

Tiourea

Acido clorhídrico (1:1)

Acido clorhídrico al 8%

Hidróxido de sodio

Agua oxigenada

c) Aparato.-

En ésta determinación se empleó el espectrofotómetro SF-4.

d) Método.-

El método se basa en la interacción de la carcetina con el estaño en solución etanólica y en presencia de tiourea con la formación de un compuesto de color amarillo.

La muestra pesada del producto (20g) se incinera cuidadosamente en un recipiente de cuarzo hasta obtener ceniza de color blanco o grisoso, a la ceniza se le agregan unos 5 ml. de ácido clorhídrico (1:1), una gota de agua oxigenada y se pone a evaporar a baño María.

Al residuo seco se agregan 2 ml. de ácido clorhídrico al 8% se agregan 3 ml. de agua y se filtra a través del filtro a un matraz cónico con capacidad de 50 ml. lavando el recipiente donde se había realizado la incineración y el filtro, con el agua que se pone al mismo matraz. Se introduce al matraz un pedazo de papel tornasol y se neutraliza cuidadosamente con la solución de hidróxido de sodio, con ayuda de una bureta, marcándose el volumen de líquido gastado.

Después se agrega agua necesaria para que el volumen total constituya 10 ml. Posteriormente se agregan 5 ml. de ácido clorhídrico al 8%, 10 ml. de tiourea (al 10%), 5 ml. de la solución de carcetina al 2% y casi hasta la marca se agrega el alcohol etílico, después de lo cual, la mezcla se calienta durante 20 minutos a baño María a una temperatura de 20°C. Por último, se agrega alcohol etílico hasta la marca (50 ml.), se mezcla y se determina la extinción de la solución comparando con el experimento de control (agua en lugar de la solución de cenizas a la longitud de onda de 436 nm y con la cubeta a la longitud de escala de operación de 10 nm.). El contenido de estaño en la muestra

se busca en el gráfico de calibración.

El gráfico de calibración se construye para las soluciones que contienen una cantidad determinada de estaño (100 mg/ml), y que haya pasado todas las operaciones de la muestra analizada.

La incineración de la leche condensada con azúcar se realiza en recipientes de cuarzo. La leche con azúcar previamente condensada se diluye con agua 2.5 veces, se coloca en los recipientes, se evapora en un horno secador, se carboniza cuidadosamente y se incinera en la mufla. La temperatura de incineración no debe sobrepasar de 550°C para la determinación de cobre, ni de 500°C para las determinaciones de estaño y plomo.

La ceniza de color blanco o grisoso se procesa de acuerdo con el método de determinación del elemento dado.

Para determinar la precisión de los métodos, se incinera una gran cantidad de producto de un tipo, se mezcla con cuidado la ceniza homogénea, ya que se utiliza para las determinaciones comparativas.

Generalmente, para el análisis, se toma una muestra de ceniza (15 ó 20g) de leche condensada con azúcar. Paralelamente se realiza la determinación del elemento en la ceniza, como también en una muestra semejante de ceniza con una cantidad determinada de solución estándar del mismo elemento.

Según la diferencia del contenido del elemento en las

dos muestras de ceniza, se puede hablar de la precisión de éstos métodos. Las mediciones colorimétricas se realizan en un espectrofotómetro SF-4.

C) DETERMINACION DE PLOMO.

a) Generalidades.- Para la determinación de microcantidades de plomo en los objetos biológicos, el método más difundido es el método colorimétrico basado en la reacción específica de plomo con ditizona. Algunos metales pesados obstaculizan la reacción de plomo con ditizona, sin embargo, la introducción de cantidades abundantes de cianuro de potasio y de sal de Rochela (de Siengnette), o ácido cítrico hacen específica la reacción con plomo. Este método es estándar en la determinación de plomo en los productos lácteos.

En el presente trabajo se describen dos métodos muy importantes: uno por medio de Dietil-ditiocarbamato de sodio (D.DTC.Na) y posteriormente, el ya mencionado de la ditizona.

b) Reactivos.-

Método con D.DTC.Na.:

Cianuro de potasio al 10%

Cloroformo

Sulfuro cuproso

Acido nítrico (conc.)

Solución doble de sodio y potasio al 10%

Fenolftaleína

Solución de potasa cáustica

Solución estándar de plomo-nítrico

b) Método con ditizona:

Acido sulfúrico ρ 20°C = .1.84 BDH Aristar

Acido nítrico ρ 20°C = 1.42 BDH Analar

Acido clorhídrico ρ 20°C = 1.18 BDH Aristar

Hidróxido de amonio ρ 20°C = 0.91 BDH Analar

Tetracloruro de carbono

Alcohol etílico al 90%

Solución de citrato de amonio al 10%

Solución de ditizona. (1,5 difenil tiocarbazona)

Solución de cloruro de hidroxil amonio

Solución de cianuro de potasio

Solución de tartrato de sodio y potasio

Solución reguladora

Solución estándar de plomo

Eter dietílico

Fenolftaleína

Agua bidestilada

Agua oxigenada al 30% BDH Airstar

c) Aparato.-

Espectrofotocolorímetro. Perkin-Elmer (Modelo 135)

d) Método.-

a) Dietil-ditiocarbamato de sodio.- Este método se -

basa en la interacción del D.DTC.Na con los iones de plomo en -
presencia de cianuro de potasio o de sodio.

Al agregar a la solución incolora de cloroformo con -- dietil-ditiocarbamato de plomo, el sulfuro cuproso, tiene lugar la reacción de intercambio que se debe a una menor solubilidad - del dietil-ditiocarbamato de cobre. La intensidad del tinte amarillo, se debe a la presencia del D.DTC. Cu y se mide fotométricamente.

Con un gotero se mide una cantidad de muestra que no - sobrepase los 1500 mg de plomo.

Esta muestra se incinera hasta la obtención de ceniza - de color grisoso. La ceniza se disuelve por calentamiento en 2 - ml. de ácido nítrico concentrado y se pasa cuantitativamente con ayuda de una pequeña cantidad de agua, a un embudo de separación. Se agregan unos 10 ml. de la solución doble de sodio y potasio - al 10%, dos gotas de fenolftaleína y la solución se neutraliza - con solución de potasa cáustica. Después se agregan 2 ml. de so - lución de potasa cáustica, 10 ml. de solución de cianuro de pota - sio al 10% y 1 ml. de la solución de D.DTC.Na, se mezcla todo y - la solución se afora a 50 ml.

Posteriormente en el embudo se agregan unos 20 ml. de - cloroformo, la mezcla se agita durante 2 minutos y una vez sepa - radas las capas, el cloroformo se pone en un embudo de separa - ción. Ahí mismo, se agregan unos 10 ml. de solución de sulfato - cúprico y se agita 1 minuto. La capa teñida de cloroformo, se se - para y se filtra a través de un papel filtro de 20 mm de espesor.

La extinción de las soluciones clorofórmicas se mide a una longitud de onda de 440 nm.

La composición de plomo en la muestra pesada se busca en el gráfico de calibración. El gráfico de calibración se construye para las soluciones que contienen una cantidad determinada de plomo (10 mg/ml) y que haya pasado las mismas operaciones que la solución analizada. Para el trabajo se necesita agua destilada.

Los resultados de la determinación de plomo por el método colorimétrico aparecen en la tabla 3.

En una muestra del producto se determinaron sólo vestigios de plomo. A una muestra le fueron agregados 0.55 y 1.0 mg/kg de plomo y fué determinado un promedio de 0.55 y 1.1 mg/kg. Esta elevación en el resultado puede explicarse por la presencia de pequeñas cantidades de plomo en la muestra que se descubrieron como vestigios y dieron elevados resultados debido a la dosis agregada. Estos vestigios constitufan aproximadamente un 0.05 mg/kg determinando ésta magnitud el límite de sensibilidad del método.

Al analizar los métodos existentes de determinación de microcantidades de cobre, estaño y plomo, se hace hincapié en los métodos colorimétricos por tener una sensibilidad bastante alta y por ser ampliamente utilizados en los análisis de productos lácteos, ya que exigen aparatos fabricados en serie (es-

pectrofotómetros, electrofotocolorímetros). Es importante la unificación de los métodos de análisis, ya que existe la tendencia de utilizarlos en el control de los productos que se exportan o importan entre los países.

b) Método con ditizona.- A continuación se describe un procedimiento para la determinación espectrofotométrica de plomo en leche enlatada evaporada esterilizada.

Una gran cantidad de métodos son disponibles para determinación de plomo en alimentos. Un estudio que trata todo lo relacionado con muestras de leche (digestión, concentración, separación y medición) ha sido presentado por Schuller.

Para la determinación de plomo a niveles bajos, los que se encuentran con más frecuencia en materiales biológicos, se han utilizado métodos sofisticados como la espectrofotometría de absorción atómica o el pulso anódico diferencial, desenmascador en el voltámetro. También pueden considerarse los procedimientos espectrofotométricos para la determinación de plomo a niveles altos.

Métodos conocidos para determinación de plomo en leche enlatada, detectan de 0.1 a 0.5 mg Pb/Kg y son basados en espectrofotometría de absorción atómica o en técnicas polarográficas.

Para el presente método se utilizan frascos de vidrio de borosilicato (para digestión) con volumen aproximado de 70 ml.

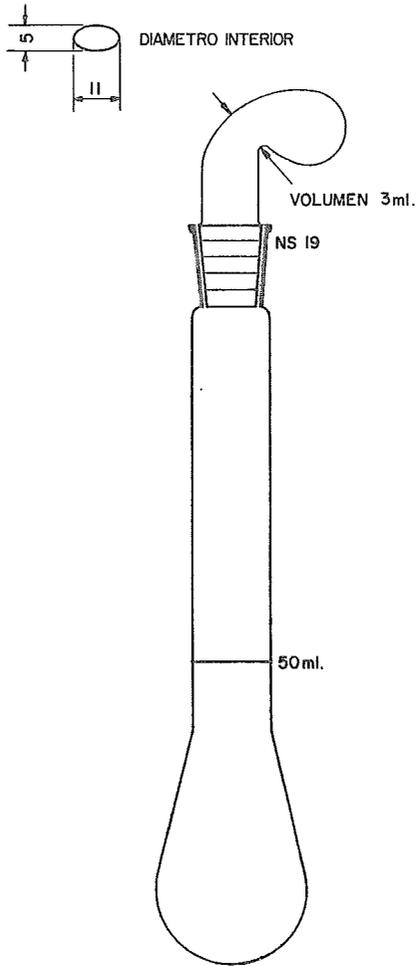


Fig.1 ACCESORIO DEL FRASCO DE DIGESTION

y juntas en la base del frasco. Una adición de un volumen de 3 ml. es la más adecuada para los frascos de digestión. En la figura 1 se muestra la adición colocada a la boca del frasco.

La solución de citrato de amonio al 10% se prepara disolviendo 100 grs. de citrato de amonio en 900 ml. de agua bidestilada, se agregan después 5 ml. de solución de fenolftaleína -- (1% en etanol al 90%), 7 ml. de hidróxido de amonio y se diluye hasta alcanzar el volumen de 1 lt. con agua bidestilada.

Extraer en porciones de 10 en 10 ml. de la solución de ditizona previamente preparada, hasta que la solución de citrato quede libre de plomo (repetir esto 2 ó 3 veces).

Agregar ácido clorhídrico a un pH de 6.8 y tratar la solución de citrato con porciones de 25 ml. de tetracloruro de carbono, para extraer la ditizona disuelta (repetir esto 4 ó 5 veces).

Solución de ditizona.- Disolver 60 mg de ditizona -- (1,5 difenil tiocarbazona) en tetracloruro de carbono y aforar con el mismo solvente a un volumen de 50 ml. Se toman 5 ml. de la solución y se afora nuevamente con tetracloruro hasta alcanzar los 100 ml.

La concentración de ditizona purificada en tetracloruro de carbono, se determina por espectrofotometría, basándose en la absorbancia molar (22.2×10^3 a 620 nm, con celda de 1 cm). -- Para preservar la solución de ditizona, debe almacenarse en una

botella de color café, agregándole 10 ml. de agua bidestilada y 1 ml. 1N de ácido sulfúrico.

Solución de cloruro de hidroxil amonio.- Disolver 10 - grs. de cloruro de hidroxil amonio en agua bidestilada y aforar a 100 ml.

Solución de tartrato de potasio sódico.- Disolver 20 - grs. de tartrato de potasio en agua bidestilada y aforar a 100 - ml.

Solución de cianuro de potasio.- Disolver 20 grs. de - cianuro de potasio en agua bidestilada y aforar a 100 ml.

Solución reguladora.- Agregar a 900 ml. de agua bides- tilada, 10 ml. de ácido clorhídrico y 10 ml. de hidróxido de amo nio a un pH de 10.0, y aforar con agua bidestilada a 1000 ml. -- Checar el pH regularmente.

Solución estándar de plomo.- Trabajar una solución de- 1g Pb/ml (pH \leq 2).

Después de haber preparado las soluciones anteriores,- se sigue el procedimiento que se describe a continuación.

Se toman muestras representativas de leche enlatada -- por arriba de los 5 grs. pesados en frascos de digestión, des- -- pués se agrega a cada frasco 2.5 ml. de ácido nítrico y algunas- gotas de plomo libre. Los blancos son preparados en la misma for- ma, sustituyendo 5 ml. de muestra por agua bidestilada. Calentar los contenidos de los frascos, cuidando que la mezcla hierva sua

vemente, evitar el sobrecalentamiento local. Se permite algo de espuma en el cuello de los frascos, pero la flama debe regularse para que la espuma esté bajo control. Agregar con cuidado de 3 a 5 porciones de ácido nítrico hasta que la mezcla tome un color - café.

Calentar vigorosamente tan pronto como sea posible. -- Continuar calentando y agregar ácido nítrico (de 5 a 20 pequeñas porciones a un tiempo) hasta que el café aparezca. Darle vueltas a los frascos ocasionalmente para remover algún material adherido a las paredes.

Continuar la digestión hasta que la mezcla en cada - - frasco quede de un color amarillo claro. Enfriar a temperatura ambiente, agregar 2 ml. de agua bidestilada y 1 ml. de solución de peróxido de hidrógeno a cada frasco. Girar y calentar de nuevo hasta que los humos blancos sean emitidos. Continuar el calentamiento durante 30 minutos después del comienzo de la emisión - de los humos. Enfriar a temperatura ambiente. Agregar a cada - - frasco 10 ml. de la solución de citrato de amonio, mezclar y neutralizar cuidadosamente usando 10 ml. de hidróxido de amonio. -- Mezclar la solución rosada y enfriar a temperatura ambiente.

Agregar subsecuentemente a cada frasco 2 ml. de cloruro de hidroxil amonio, 2 ml. de tartrato de potasio sódico y 2 ml. de cianuro de potasio. Mezclar después de cada adición y después agregar 3 ml. de solución de ditizona diluida.

Cerrar los frascos con tapones de vidrio y agitar vigorosamente durante 3 minutos.

Remover la fase acuosa en cada frasco tan lejanamente como sea posible por succión dejando aproximadamente 1 ml. de ésta fase y agregar 25 ml. de la solución reguladora. Agitar vigorosamente durante 2 minutos. Después de la separación de las capas en cada frasco se manejarán como sigue: remover el tapón y conectar la junta al frasco volteándolo de arriba a abajo. -- Después de la inversión del frasco, la ditizona en CCl_4 (en fase) llenará las adhesiones.

Separar la solución reguladora de la capa orgánica, - volteando el frasco cuidadosamente en posición vertical, hasta que la fase acuosa precipite abajo.

Después desconectar la junta (adhesión) y se vacían - los contenidos en una celda de 1 cm.

Medir la absorbancia de la capa orgánica clara (complejo de ditizona plomo en CCl_4) dentro de 30 minutos a una longitud de onda de 518 nm, comenzando después de la adición del agua bidestilada.

Preparación de la curva estándar.- Pipetear dentro de una serie de frascos de digestión: 0 (vacío), 1, 2, 3, y 5 ml. de solución de plomo diluida, agregar a cada frasco 2.5 ml. de ácido sulfúrico, 2.5 ml. de ácido nítrico y algunas gotas de plomo libre cuantificado.

Tratar las muestras como se describe anteriormente.

Graficar la absorbancia (lecturas), contra las concentraciones y calcular la línea del mínimo cuadrado. Checar la curva estándar regularmente.

Consideraciones generales.- Un método propuesto para remover la matriz orgánica de muestras de alimentos es mojar y después secar hasta ceniza, colocar la ceniza en recipientes de alta presión sellados con teflón, para su digestión.

Para aplicar un método simple, humedecer las cenizas con ácido sulfúrico y nítrico. Si es aplicado a un alimento rico en calcio, la coprecipitación del sulfato de plomo con sulfato de calcio, no es adecuada. Además durante la digestión, las muestras pueden ser fácilmente contaminadas con plomo, derivado de las grandes cantidades de reactivo usadas, por ésto la precipitación del sulfato de plomo debe ser evitada, así como el manejo y la transferencia durante el análisis minimizados.

Las condiciones para la extracción con ditizona deben ser escogidas para que una extracción selectiva del metal concerniente se lleve a cabo, por una elección apropiada de pH y de agentes enmascarantes.

La determinación de plomo se puede lograr por medio del método de "un color" o bien, por el de el "color mezclado".

Los pros y los contras de los dos procedimientos han-

sido ampliamente discutidos. En el presente trabajo se escogió el de "un color".

Digestión y ajuste del pH.- La muestra puede ser tomada para análisis, por la fácil solubilidad del sulfato de calcio durante la digestión, después de la dilución con agua.

Una muestra de 5 grs. contiene de 0.2 a 0.5 mg. de plomo, basándose en que un contenido de 0.1 a 0.5 mg/kg de leche enlatada, lo que es suficiente para un análisis preciso.

El contenido de calcio de la leche desnatada es de 120 mg/100g (8.9 grs. de sólidos sin grasa), lo que significa que la cantidad de calcio en el digestor por cada 5 grs. de leche es de 12.1 a 15.5 mg., cumpliendo con los estándares normales para leche enlatada, o sea, de 8/18, 9/22 y 10/23 (G/SSG).

Si la digestión es diluida con 10 ml. de agua y neutralizada con 1.0 ml. de hidróxido de amonio, la solubilidad del sulfato de calcio es alcanzada o excedida.

Para verificar éste cálculo, 5 μ g de plomo, fueron agregados a muestras de leche embotellada desde 0.5 hasta 5 grs. La última es usada para simular la matriz inorgánica (leche enlatada), mientras se introducen cantidades ultra micro de plomo, desde que el contenido de éste en la leche embotellada es de 0.015 mg/kg.

Los datos dados en la tabla la muestran que la absor-

bancia del complejo $Pb(HDz)_2$ decrece súbitamente si son digeridos más de 3 grs. de leche embotellada.

Si el volumen de agua que se agrega es reemplazado -- por 10 ml. de solución de citrato de amonio, el peso de la muestra para estándares normales puede incrementarse arriba del mínimo, 5 grs. sin ningún riesgo de coprecipitación del sulfato de calcio. Se encontró que la absorbancia decrece gradualmente si más de 10 ml. de citrato son adicionados para la digestión.

Para extraer el plomo de la solución diluida, el pH -- tiene que ser incrementado a valores entre 5 y 10; Mayer y -- Schweda encontraron que en el área de pH entre 7 y 10 una extracción es suficiente para lograr la máxima absorbancia. Puede agregarse cianuro de potasio, como agente enmascarante para -- otros iones metálicos.

El pK_A del ácido débil HCN es aproximadamente de 9.1- y bajo éste pH cantidades sustanciales del ácido volátil venoso se liberan. Si la digestión diluida se trata con 9 ó 10 ml. de hidróxido de amonio (a un rosa claro; fenolftaleína), valores -- de pH aproximados de 9.6 se obtienen. (Ver la tabla 2a).

Tabla 1a. Efecto de la cantidad de leche evaporada tomadas para análisis de la absorbancia del complejo $Pb(HDz)_2$; si la adición del citrato de amonio es omitida. Muestras de: 0.5 -- a 5.0 grs. de leche embotellada con 5 μ g de plomo agregados. -- Solución reguladora: pH = 9.5

Leche embotellada (grs.)	Absorbancia ($\lambda = 518 \text{ nm}$)
0.5 (en blanco)	0.022
0.5	0.553
1.0	0.565
2.0	0.560
3.0	0.568
4.0	0.142 (2)
5.0	0.040 (3)

- (2) turbidez después de neutralizar con hidróxido de amonio.
- (3) valor del plomo agregado cuantitativamente, retenido en la fase turbia en el agua como determinación por el método de adiciones estándar. El valor en blanco para 5 grs. de leche embotellada es de aproximadamente 0.030.

Tabla 2a. Valores para el pH de digestiones (5 grs. - de leche embotellada) tratadas con citrato de amonio (10 ml) e hidróxido de amonio (a rosa ligero) (I); así sucesivamente con cloruro de hidroxil amonio, tratado de potasio y cianuro de potasio (II).

Muestra	NH ₄ OH (ml)	pH I	II
1	9	9.60	9.43
2	10	9.67	9.49
3	9	9.56	9.38
4	10	9.67	9.50
5	10	9.61	9.43

La fuerte capacidad reguladora en ésta área de pH proviene cualquier incremento en el pH por la adición lejana de agente neutralizante. El pH final a las condiciones de extracción después de la adición de los reactivos antes mencionados es de aproximadamente 9.5 (tabla 2a). El cloruro de hidroxil amonio es adicionado para prevenir cualquier oxidación de la ditizona por Fe^{3+} y el tartrato de potasio sódico como agente enmascarante adicional (particularmente para Sn^{4+}).

Las cantidades óptimas de reactivo que deben ser adicionadas se han examinado ampliamente.

El cloruro de hidroxil amonio es adicionado para prevenir la oxidación de ditizona por Fe^{3+} , y el tartrato de potasio sódico como agente enmascarante adicional (particularmente para Sn^{4+}).

Procedimiento de extracción de la ditizona.

La figura 2 nos dá el efecto de la concentración de ditizona sobre la absorbancia de un complejo $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ (3 μ g de Pb).

Los valores constantes de absorbancia fueron observados a concentraciones de ditizona de 60 mg/lit de CCl_4 , la cantidad de ditizona usada en los experimentos presentes fué de 180 μ g basada en un contenido de 60 mg/lit de CCl_4 .

El tiempo de agitación con ditizona/ CCl_4 y subsecuentemente con la reguladora fué seleccionado por los resultados dados

ABSORBANCIA 518nm CELDA DE 1cm.

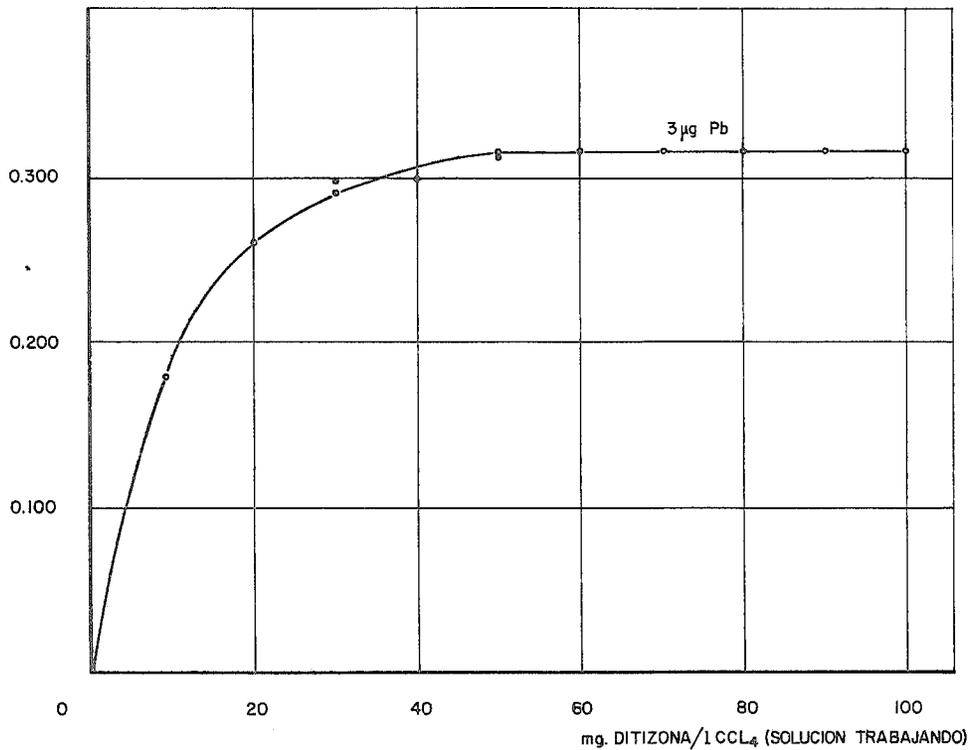


Fig. 2 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE DITIZONA EN LA ABSORBANCIA FINAL DE UN COMPLEJO DE Pb-D₂₃ A 518 nm (solucion reguladora pH 10.0)

en la tabla 3.

A un tiempo de agitación de 3 minutos con la primera solución y 2 minutos con la segunda. El pH de la reguladora afecta fuertemente la absorbancia final del complejo $Pb(DHz)_2$. A valores de pH mayores de 9.5, muy pequeñas cantidades de plomo son separadas de éste complejo. Ver figura 3.

Un lavado con la solución reguladora es suficiente para remover los excesos de ditizona. Subsecuentes lavados remueven el plomo de la fase orgánica, por lo tanto, son omitidos. Para mantener las condiciones idénticas en la extracción día a día, los volúmenes de la adición reguladora deben ser cuidados y los pH chequeados regularmente, aunque valores bajos de pH garantizan una extracción cuantitativa de plomo.

Otros metales presentes en la solución reguladora, como el cobre, el fierro y el zinc se enmascaran por la cantidad residual de cianuro de potasio y son sacados después removiendo la fase acuosa por succión.

ABSORBANCIA 518 nm CELDA DE 1 cm.

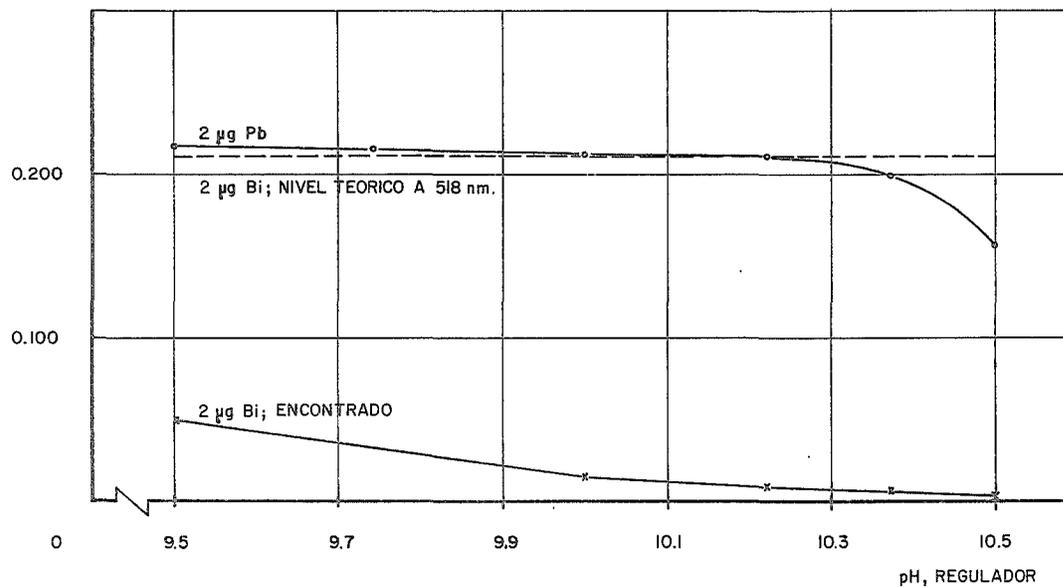


Fig. 3 EFECTO DEL pH DE LA SOLUCION REGULADORA SOBRE LA ABSORBANCIA FINAL DE UN COMPLEJO DE $Pb(HD_2)_3$ Y UNO DE $Bi(HD_2)_3$ A 518 nm.

Tabla 3. Efecto del tiempo de agitación con la solución de ditizona (60 mg/lt) y con la reguladora (pH 10.0), sobre la absorbancia de $Pb(HDz)_2$ (2μ g Pb) a una longitud de onda de 518 nm.

Tiempo de agitación con:		Absorbancia (1)	T. de agitación (min.)	Absorbancia	
Ditizona	Reguladora		Dit.	Reg.	
1	2	0.212	3	0.5	0.211
2	2	0.218	3	1.0	0.212
3	2	0.218	3	2.0	0.216

(1) Promedio de los duplicados corregidos para valores en blanco, los cuales fueron determinados en la misma forma.

Un removimiento del KCN contenidos en la fase acuosa,-- conduce a los valores del blanco (Tabla 4). En éste caso una pequeña cantidad de KCN debe ser adicionada a la solución reguladora.

Tabla 4. Efecto del KCN en un lavado al complejo $Pb(HDz)_2$ con la solución reguladora a un pH de 10.0

Exp. No.	Muestra	Método	Método	Método	
		I	II	III	
1	L. embot.	0.032	0.153	0.029	(a)
	5 gr's.		0.155	0.029	(b)
	L. embot.	- - -	- - -	0.031	(c)
	5 grs.			0.032	(d)
2	L. embot.	0.106	0.260	0.104	(e)
	5g. + 1 g Pb			0.106	(f)
				0.103	(g)

(I) Procedimiento normal, sacando 1 ml. de fase acuosa después de la succión.

(II) $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ en CCl_4 removido cuantitativamente por medio de la adhesión lavando con agua destilada y transferida al frasco de digestión lavando con la solución reguladora.

(III) Como en (II), pero 10 (a), 20 (b), 30 (c), 50 (d), 10 (e), - 30 (f) y 50 (g) mg. de KCN son agregados a la reguladora.

La estabilidad del color rojo en el complejo $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ durante el día, o durante la noche es dada en la tabla 5. Desde que los pequeños cambios en absorbancia son observados después de un largo almacenamiento, todas las muestras fueron medidas dentro de 30 minutos.

La figura 4a. presenta una gráfica de longitud de onda contra absorbancia de 3 μ g de $\text{Pb}(\text{HDz})_2$, la absorbancia máxima es tá situada a una longitud de onda de 518 nm con una absorbancia molar de 68,800.

Tabla 5. Estabilidad del color del complejo $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ a 518 nm, solución reguladora a pH = 10

Tiempo (hrs)	Absorbancia					
	Luz (μ gPb)			Oscuridad		
	0	2	5	0	1	3
0	0.032	0.201	0.512	0.034	0.103	0.315
0.5	0.032	0.201	0.515	0.034	0.103	0.316
2	3.034	0.201	0.512	0.035	0.103	0.320
4	0.034	0.198	0.504	0.035	0.102	0.322
5	0.033	0.193	0.500	0.040	0.096	0.322

En la figura 4a se gráfica longitud de onda contra absorbancia de $3 \text{ } \mu\text{g Pb(HDz)}_2 / 3 \text{ ml. de CCl}_4$. Reguladora a un pH = , 9.5

La figura 4 b muestra la curva de absorbancia del complejo Pb(HDz)_2 , junto con la del blanco, y se extiende a altas longitudes de onda.

La ditizona en CCl_4 tiene su máxima absorbancia a una longitud de onda de 620 nm (Ditizona en CHCl_3 a 606 nm, absorbancia molar de 42.6×10^3). Es claro de ésta figura que un lavado es suficiente para remover la ditizona que no reaccionó.

El valor del blanco es prácticamente constante entre 500 y 600 nm.

ABSORBANCIA, CELDA DE 1 cm.

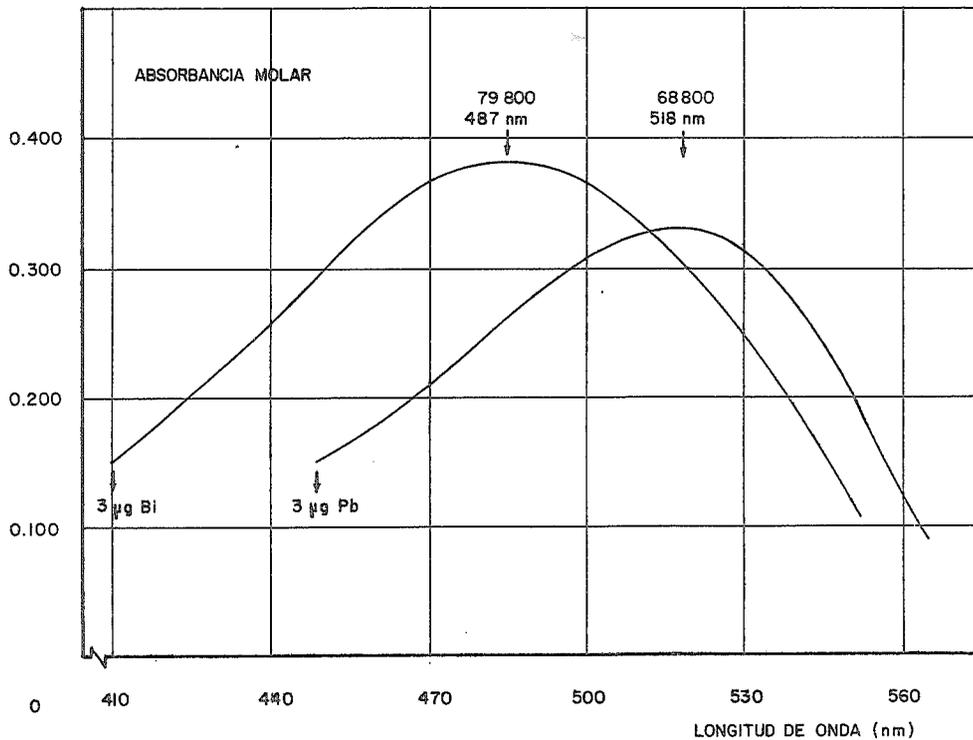


Fig. 4a LONGITUD DE ONDA CONTRA ABSORBANCIA, DE 3 µg DE $\text{Pb}(\text{HD}_2)_3$ /3 ml DE CCl_4 Y 3 µg DE $\text{Bi}(\text{HD}_2)_3$ /3 ml DE CCl_4 . REGULADORA pH 9.5

ABSORBANCIA, CELDA DE 1 cm.

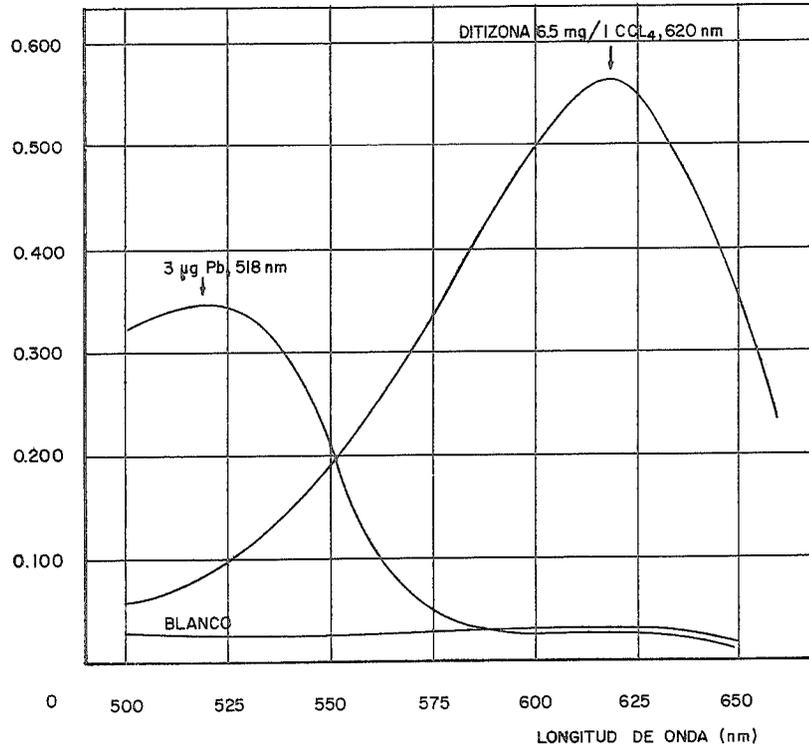


Fig. 4b GRAFICA DE LONGITUD DE ONDA CONTRA ABSORBANCIA DE 3 µg DE $Pb(HD_2)_3$ / 3 ml DE CCl_4 , EL BLANCO Y UNA SOLUCION DILUIDA DE DITIZONA .

Curva estándar, límites de confianza y detección.

La relación entre los valores de absorbancia a 518 nm - y concentración en mg. de plomo en ditizonato/ CCl_4 usando una celda de 1 cm, está dada en la figura número 5, para simplificar el procedimiento la adición de la matriz inorgánica de leche enlatada a cantidades estándares de plomo, fué omitida, así la presencia de 5 grs, de leche embotellada no afectó los valores encontrados, muy pequeñas pérdidas se observaron al lavar el $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ con la solución reguladora de pH 10.0, así las muestras de leche enlatada y las cantidades estándares de plomo son tratadas idénticamente.

Datos estadísticos, líneas de regresión y límites de confianza sobre contenidos de plomo predichos en los duplicados - son presentados en la tabla 6. El límite de detección depende de la desviación estándar del valor del blanco, como la absorbancia de la cantidad de plomo para ser determinada debe ser tan grande como el valor total del blanco y su variación, se ha surgido que un signo (X) puede ser considerado con confianza razonable para ser diferente al valor del blanco, el cual conduce al significado de $X_b(N)$, más tres veces la desviación estándar de éste valor:

$$\frac{S}{\bar{X}}_{b(N)} : x = \bar{x}_{b(N)} + 3 \frac{S}{\bar{X}}_{b(N)}$$

en donde: N= número de determinaciones del valor del blanco \bar{x}_b

ABSORBANCIA 518 nm, CELDA 1 cm.

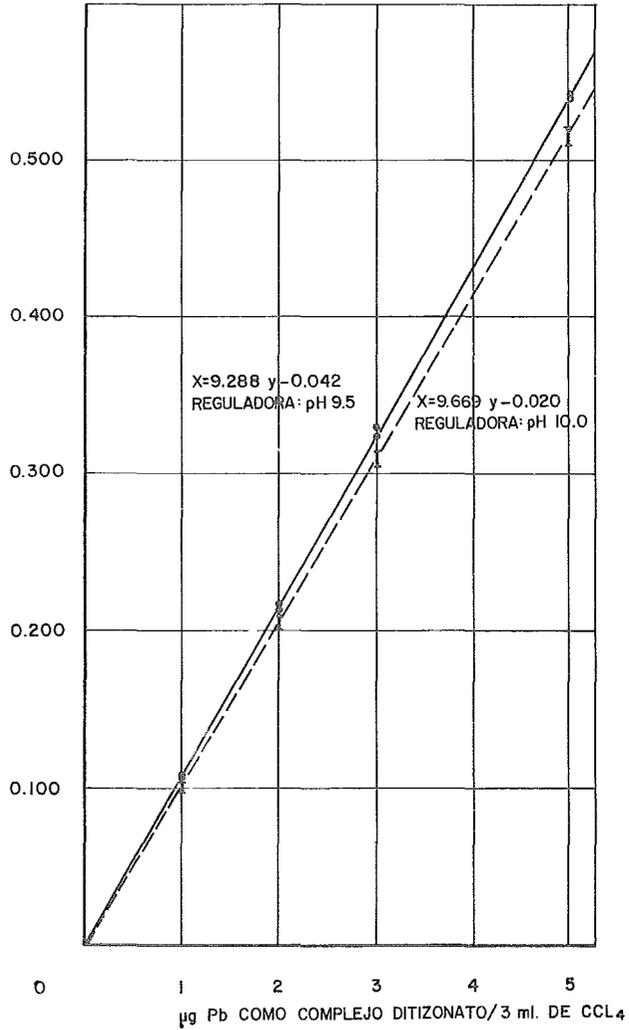


Fig. 5 CURVAS ESTANDAR PARA Pb

en vez de $3S_{\frac{x}{b(N)}}$, Feigel prefirió usar: $6S_{\frac{x}{b(N)}}$

El valor del blanco es determinado en doce muestras por duplicado, dando $\bar{x}_b = 0.022$ y $S_{\frac{x}{b(N)}} = 0.0007$, indicando que cada - valor de plomo abajo de 0.05 mg/kg puede ser determinado con seguridad. Basado en una diferencia consistente de absorbancia de - - 0.008 entre la leche embotellada y el valor del blanco, la leche embotellada contiene $15 \mu\text{g}$ de Pb/kg conduciendo a un contenido de plomo de $6 \mu\text{g/kg}$ de leche.

Un intento fué hecho para ver si el nivel de plomo en - leche podía ser determinado con éste método.

La absorbancia promedio del complejo $\text{Pb}(\text{HDz})_2$ derivada de 4 muestras (12 grs. c/u) de leche fué de 0.029 . El valor del - blanco fue de 0.023 , ésto indica un contenido de plomo de $5 \mu\text{g/kg}$ de leche. Este valor coincide con los encontrados en espectrofotometría de absorción atómica.

Iones interferentes.- Cuando se usa CN^- como un agente-enmascarante a un pH mayor de 7, las interferencias en la determinación de plomo usando ditizona, son de Bi, In, Sn y Tl, El indio y el talio no están presentes en leches enlatadas; algo de Sn^{4+} - en la digestión debe ser bloqueado con el uso de un tartrato.

Sin embargo, el efecto del estaño y del bismuto, se examinó cuidadosamente, en vista de los altos contenidos de estaño -

que aparecen en ocasiones en leches enlatadas.

Para obtener más información acerca de los contenidos de estaño en leche enlatada, muestras de leche evaporada (8% de grasas y 18% de sólidos sin grasas) fueron esterilizadas en latas barnizadas y sin barnizar, posteriormente fueron almacenadas durante diferentes períodos a 20° y 28°C respectivamente. El contenido de estaño en éstas muestras fué determinado usando el método descrito por el AMC (Analytical Methods Comitee).

Los resultados son expuestos en la figura 6, mostrando contenidos de estaño por arriba de los 250 mg/kg de leche enlatada, para muestras almacenadas en latas sin barnizar durante 21 meses a 28°C.

El estaño usado para la lámina contiene arriba de 0.01% de Bi, mientras que en la soldadura (30/70, 40/60 Sn/Pb) éste metal es difícil de extraer. La disolución de altos contenidos de estaño conduce a un incremento en el contenido de bismuto. Con 250 mg. de estaño por kilogramo de leche enlatada y un contenido de plomo de 0.2 mg/kg.

El efecto de cantidades de estaño en la medida de la absorbancia del complejo $Pb(HDz)_2$ (5 μ g Pb) es dado en la tabla 7.

La interferencia del bismuto en la determinación de plomo con ditizona ha sido tratada en varias formas: pre-extracción de bismuto a un bajo pH (de 2 a 4.5) directamente de una u otra forma; con ácido sulfúrico diluido, o bien, acondicionándolo para

Sn (mg/Kg)

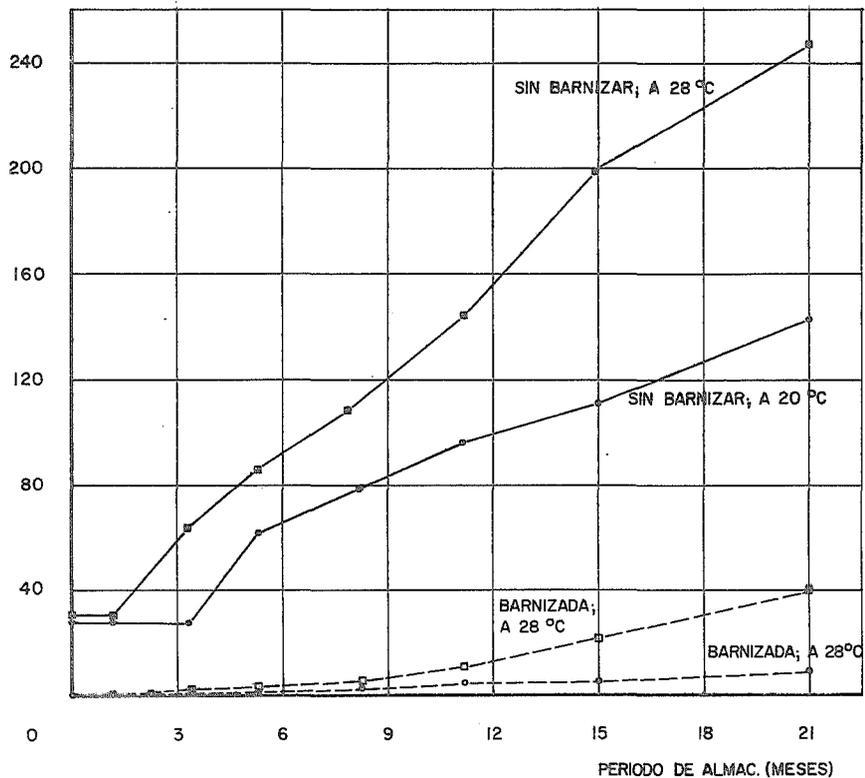


Fig. 6 CONTENIDO DE Sn EN LECHE EVAPORADA ESTERILIZADA, ENVASADA EN LATA DE TAPA ABIERTA, BARNIZADA Y SIN BARNIZAR; 8 % DE GRASAS, 18% DE SOLIDOS SIN GRASAS; ALMACENADA A 20°C Y 28°C.

la adición de HCl con ditizona.

Otros métodos son basados en el stripping del plomo en extractos orgánicos, saliendo el bismuto en la capa orgánica.

Ninguna pre-extracción ni métodos de stripping trabajan adecuadamente, se observan con frecuencia pérdidas de pequeñas -- cantidades de plomo, o bien, una extracción incompleta de bismuto.

Se han reportado métodos de extracción altamente selectivos para bismuto de soluciones que contienen otros metales pesados, pero éstas técnicas son demasiado engorrosas.

La gráfica de longitud de onda contra absorbancia de -- $3 \text{ } \mu\text{g Bi(HDz)}_3$ en 3 ml. de CCl_4 aparece en la figura 4a. La absor**ban**cia máxima está situada a una longitud de onda de 487 nm (ab-- sorbancia molar de 79,800).

Un análisis de dos componentes basado en sus absorban-- cias molares, para la medición de la absorbancia a dos longitudes de onda diferentes, es teóricamente posible.

Como la cantidad de bismuto presente en la leche enlatada es pequeña, la validez del método descrito es dudosa.

Tabla 6. Líneas de regresión y límites de confianza de-- contenidos de plomo (95%).

A: lavado con reguladora a un pH = 9.5

B: lavado con reguladora a un pH = 10.0

Líneas de regresión:

$$y = 0.108x + 0.004$$

$$n = 8$$

Pb de duplicados

(M g)

1.5

3.0

B

$$y = 0.103x + 0.002$$

$$n = 9$$

Lím. de confianza (95%)

A

0.07

0.06

B

0.05

0.05

Tabla 7. Efecto de la adición del estaño en la absorban-
cia de un complejo de plomo $Pb(HDz)_2$. Varias cantidades de estaño
juntas con 5 M g de Pb adicionadas en porciones de 5 grs. (leche-
embotellada) con una reguladora a un pH de 9.5

Sn adicionado (M g/5g)	Sn adiconado (mg/kg)	Absorbancia 518 nm encontrada	corregida (1)
---	---	0.562	0.562
210	42	0.566	0.560
420	84	0.575	0.563
630	126	0.582	0.564
1050	210	0.593	0.563
1260	252	0.597	0.561

(1) corrección basada en el contenido de plomo de la solución es-
tándar de estaño (lámina) determinado por absorción atómica. Las-
absorbancias no están corregidas para el valor del blanco.

Tabla 8. Efecto de la adición del bismuto en la absor-
bancia de un complejo de Pb $(HDz)_2$ a 518 nm. Pb y Bi son adicio-

nados en porciones de 5 grs. de leche embotellada.

Reg. (pH)	Mg Pb	Mg Bi	Absorbancia	Extracción de Bi (%)
9.5	---	1	0.022, 0.028	21, 27
	3	1	0.341, 0.342	12, 13
	---	2	0.051	24
10.0	3	2	0.387	28
10.0	2	---	0.210, 0.211	--
	2	---	0.207, 0.212	--
	2	0.5	0.214, 0.212, 0.214	8, 4, 8
	2	1.0	0.223	12

Tabla 9. Efecto calculado de la disolución del Bi del contenido de plomo o estaño de leche enlatada conteniendo 0.2 mg-Pb/kg.

Sn (mg/kg)	Bi calculado (mg/kg)	Bi extraído (mg/kg)	Bi o Pb (%)
30	0.003	0.0003	0.15
60	0.006	0.0006	0.30
90	0.009	0.0009	0.45
150	0.015	0.0015	0.75
250	0.025	0.0025	1.25

El procedimiento puede simplificarse desenmascarando el bismuto en lugar del plomo antes de la medida, los resultados de la pre-extracción y de los experimentos de stripping reportaron que el complejo $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ es menos estable a valores de pH altos. Para verificar ésta suposición, el complejo de $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ en CCl_4 fué tratado con solución reguladora de diferentes pH. Los resultados dados en la figura 3 indican que a un pH de 10.0, más del 90% del Bi se separa del complejo.

Un incremento adicional en el pH conduce a pérdidas inadmisibles de plomo.

La tabla 8 compila los datos del efecto del bismuto adicionado a muestras de leche embotellada sobre la absorbancia del complejo $Pb(HDz)_2$ usando una solución reguladora de pH 9.5, aproximadamente 25% del bismuto en la fase orgánica, pero a pH 10.0, esta cantidad es reducida considerablemente. Basado sobre un 0.01% de Bi en Sn usado para lámina y 10% de extracción con plomo con pH 10.0, el efecto de la disolución del bismuto que contiene estaño en leche enlatada sobre el contenido actual de plomo, permanece -- muy pequeño (tabla 9) y puede ser descuido.

Determinación de plomo en leche en polvo, preparada de leche con adición de plomo.

Para simular leche enlatada en polvo y para propósitos de reconstitución fué preparada en el nizosecador, leche con adición de plomo.

Los contenidos de plomo variaron entre 0.6 y 2.0 mg/kg de polvo, dando un contenido calculado de 0.2 a 0.6 mg/kg de leche enlatada en polvo, cuando los polvos fueron reconstituidos a 31% (sólidos totales). Los datos dados en la tabla 10 demuestran que los contenidos promedio encontrados están cercanos a los contenidos predichos. El error relativo fué de 1.0 a 2.6%, siendo bajo para polvos Dy E (1.3%), éstos dos polvos fueron analizados, cuando el método fué escrutinizado y mejorado en sus pormenores.

En manos hábiles, los análisis dan un error relativo de $\leq 2\%$ para aproximadamente 3mg Pb/kg de leche enlatada, un valor que está de acuerdo con los resultados de la tabla 6 - - - - ($t = 2.055 \longrightarrow 0.05/2.055 \times 100 / 1.5 = 1.6\%$).

Determinación de plomo, estaño y bismuto extraíble de muestras comerciales de leche enlatada.

Los datos calculados en la tabla 9 muestran que el efecto del bismuto en la determinación de plomo en leche enlatada es pequeño. Más muestras son analizadas después de pocos meses de -- que fueron producidas, el contenido de bismuto que contiene estaño disuelto en las muestras es relativamente bajo.

Para ganar la impresión del efecto real del bismuto, -- cinco muestras comerciales de diferentes remesas fueron analizadas para determinar plomo, estaño y bismuto extraíble.

Se prepararon alícuotas de $Pb (HDz)_2 / CCl_4$, incluyendo una del valor del blanco y fueron secadas en tubos de cuarzo. Los residuos fueron disueltos en 1 ml. 5N de HNO_3 diluido con agua bi destilada a hervor y los contenidos fingieron a 5 ml. con agua bi destilada. Fueron hechos análisis para bismuto en éstas muestras por espectrofotometría de absorción atómica, usando el método de adiciones estándar. Los resultados son dados en la tabla 11.

Las señales del punto máximo del bismuto de las muestras 1 a 4 no pudieron ser distinguidas del nivel del ruido.

La muestra 5 con alto contenido de estaño probablemente contenía una pequeña cantidad de bismuto extraíble ($\leq 0.5\%$ calculado para Pb).

Por lo tanto, la interferencia del bismuto en la determinación de plomo puede desatenderse.

Tabla 10. Contenido de plomo en leche enlatada (en polvo) preparada de muestras de leche que contienen plomo adicionado.

Polvo	A	B	C	D	E
Calculado (mg/kg)	0.63 - 0.68	1.30-1.35	1.94-1.99	0.67-0.71	1.10-1.14
Encontrado (mg/kg)	0.654	1.339	1.999	0.692	1.088
	0.653	1.260	1.909	0.703	1.123
	0.622	1.345	1.962	0.706	1.112
	0.637	1.330	2.008	0.709	1.115
	0.621	1.317	1.973	-----	1.135
Promedio	0.637	1.318	1.970	0.703	1.115
Desviación estándar	0.016	0.034	0.039	0.007	0.017
Error relativo (%)	2.5	2.6	2.0	1.0	1.5

Tabla 11. Pb, Sn y Bi extraíble en muestras comerciales de leche enlatada almacenadas en diferentes periodos a 28°C.

Muestra	Pb (mg/kg)	Sn (mg/kg)	Bi ó Pb (%) esperado (1)	encontrado (2)
1	0.16	59	0.4	no detectable
2	0.09	71	0.8	no detectable
3	0.08	94	1.2	no detectable
4	0.14	110	0.8	no detectable
5	0.15	187	1.3	0.5

(1) basado en las tablas 8 y 9

(2) Bi en ditizona/ CCl_4 extraído por el método de adiciones estándar.

C A P I T U L O I V

RESULTADOS

CAPITULO IV

RESULTADOS.

Tabla 1.

Elemento a determinar	Muestra analizada.	Se ha descubierto. (mg)	Sensibilidad y precisión de la determinación.
Cobre	Solución estándar, que contiene 5 - mg/kg	Indicios (El tinte azul - de la solución se está desapareciendo).	
"	Lo mismo	Lo mismo	Este método
"	"	"	
Plomo	La solución-patrón que contiene 1 - mg/kg de plomo.	Varios copos de color amarillo pálido.	no es sensible para
"	Lo mismo	Lo mismo	
"	"	"	productos
Cobre y Plomo (simultáneamente)	0.2856 de ceniza corresponden a 20g de leche condensada con azúcar (producto)	No se ha descubierto.	lácteos
Lo mismo	Lo mismo	Lo mismo	
"	"	"	

Tabla 1 (Continuación).

Elemento a determinar	Muestra analizada.	Se ha descubierto, (mg).	Sensibilidad y precisión de la determinación.
Estaño	Solución patrón que contiene 5 mg/kg de estaño.	4.9	
"	Lo mismo	4.95	
"	"	5.05	
Estaño	0.2856 g de ceniza corresponden a 20g de producto.	0.08	$x = 0.07 \text{ mg}$
"	Lo mismo	0.07	
"	"	0.07	$\delta 3.5 \text{ mg/kg}$
"	"	0.08	
"	"	0.07	$= 0.01 \text{ mg}$
"	A una muestra pesada de ceniza se agregó la solución patrón de estaño de 0.1 mg.	0.18	
"	Lo mismo	0.17	
"	"	0.17	
"	"	0.16	
"	"	0.16	

Tabla 2.

Muestra analizada	A la muestra pesada fué agregada la solución estándar de Cu, - mg.	Se determinó Cu, mg.	Sensibilidad y precisión de la determinación.
Una muestra pesada de ceniza correspondiente a 15 g de leche condensada con azúcar.	---	0.75	
Lo mismo	---	0.58	
"	---	0.75	
"	---	0.80	
"	---	0.50	
"	---	0.61	
"	---	0.68	$x = 0.66 \text{ mkg}$
"	---	0.68	$\delta 0.44 \text{ kg/kg}$
"	---	0.60	$= 0.96 \text{ mkg}$
"	5	5.00	
"	5	5.15	
"	5	5.65	
"	5	5.30	
"	5	5.15	
"	5	4.96	$x_1 = 5.32 \text{ mkg}$

Tabla 2 (continuación)

Muestra analizada	A la muestra pesada fué agregada la solución - estándar de Cu, - mg.	Se determinó Cu, mg.	Sensibilidad y precisión de la determinación.
Lo mismo	5	5.45	precisión de
"	5	5.80	la determina-
"	5	5.45	ción 7%.

Tabla 3.

Muestra analizada	A la muestra pesada fue agregada la solución estándar de Pb, -mkg.	Se determinó Pb, mg	Sensibilidad y precisión de la determinación
Una muestra pesada de ceniza correspondiente a 20 g de leche condensada con azúcar.	---	Vestigios	
Lo mismo	---	"	
"	---	"	
"	10	13	
"	10	8	$x = 11 \mu\text{kg}$
"	10	11	
"	20	22	
"	20	18	$x = 22 \mu\text{kg}$
"	20	22	

Tabla 4.

Muestra analizada.	A la muestra pesada fué agregada la solución estándar de Sn, -mkg.	Se determinó Sn, mg.	Sensibilidad Y precisión de la determinación.
Una muestra pesada de ceniza corres-	---	25.0	

Tabla 4. (continuación)

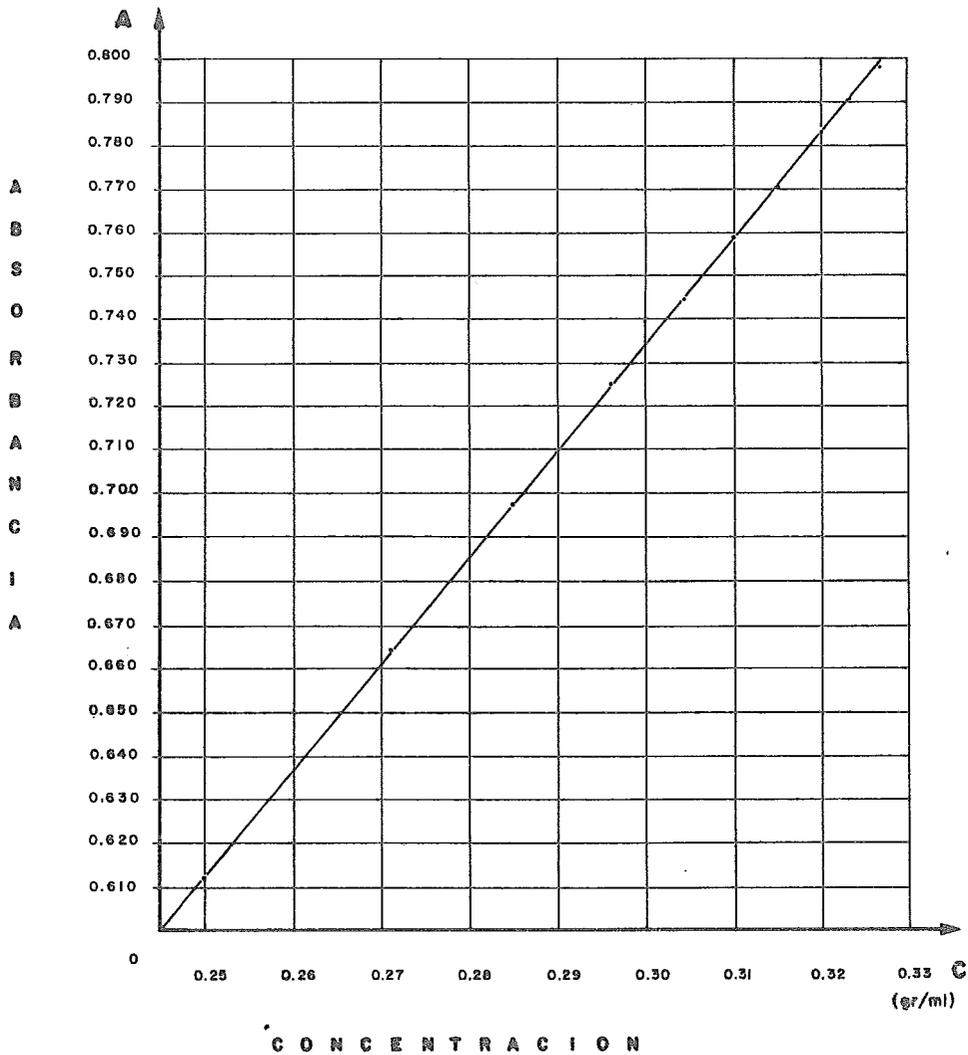
pondiente a
20g de leche
condensada
con azúcar.

Lo mismo	---	26.0	$x = 24.8 \text{ mkg.}$
"	---	25.0	$\delta 1.24 \text{ mg/kg}$
"	---	23.0	$= 0.91 \text{ mkg}$
"	---	26.0	$x_1 = 29.3 \text{ mkg}$
"	5	29.5	
"	5	28.5	precisión de
"	5	29.5	la determina-
"	5	29.0	ción 10%.
"	5	30.0	

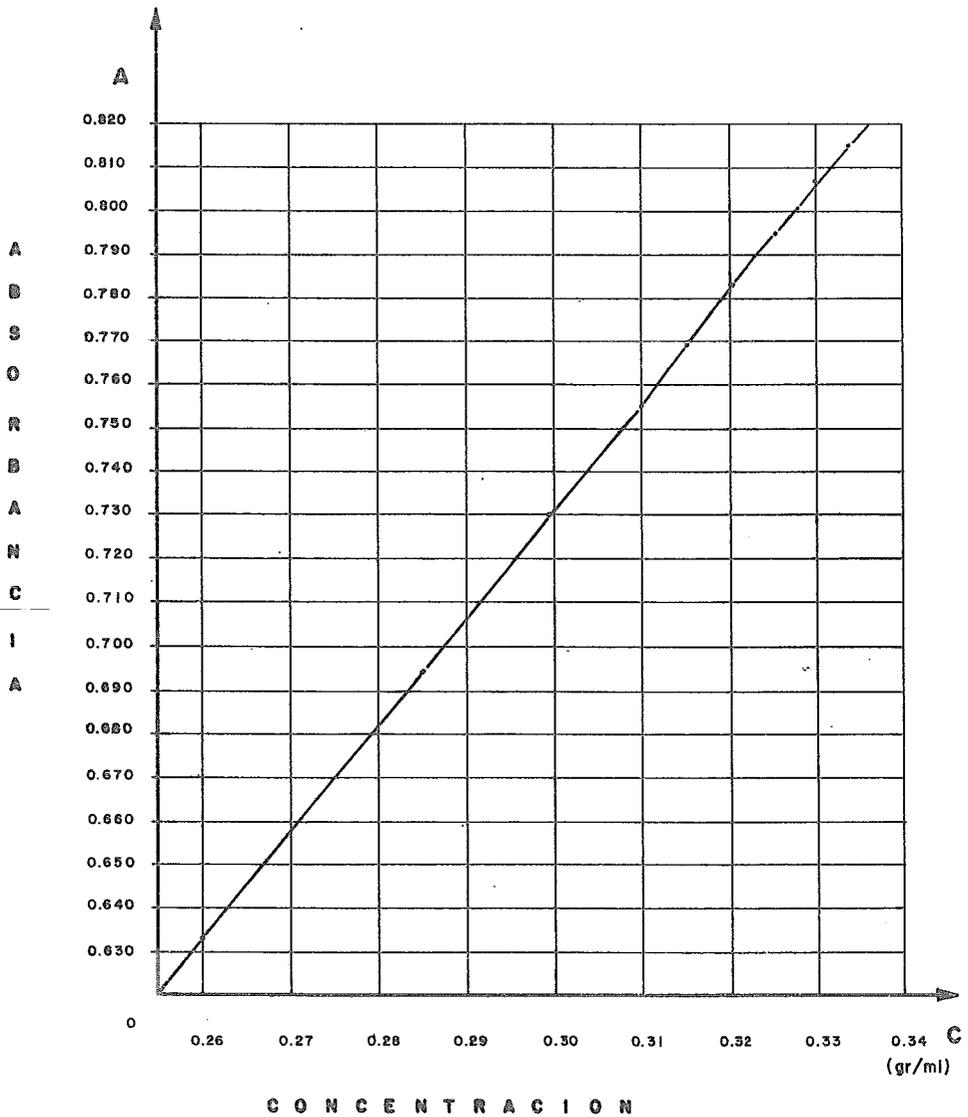
Tabla 5.

Datos de absorbancia- concentración para cobre, estaño y plomo.

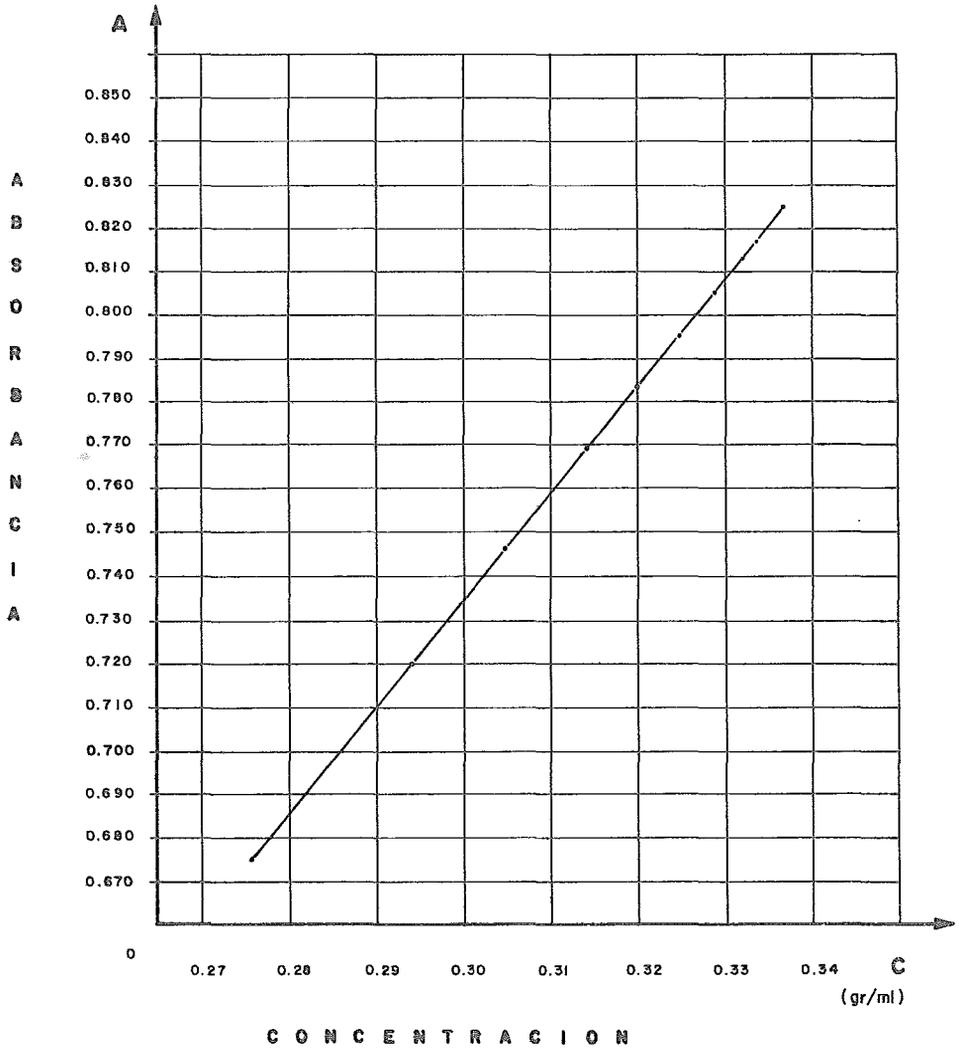
<u>Cobre:</u>	C (gr/ml)	A
	0.250	0.612
	0.271	0.663
	0.285	0.698
	0.296	0.725
	0.304	0.744
	0.310	0.759
	0.315	0.771
	0.320	0.784
	0.323	0.791
	0.326	0.798
<u>Estaño:</u>	C (gr/ml)	A
	0.260	0.633
	0.285	0.695
	0.299	0.730
	0.310	0.752
	0.314	0.769
	0.320	0.784
	0.324	0.793
	0.327	0.801
	0.330	0.808
	0.333	0.815
<u>Plomo:</u>	C (gr/ml)	A
	0.276	0.676
	0.294	0.720
	0.305	0.747
	0.314	0.769
	0.320	0.784
	0.325	0.796
	0.329	0.806
	0.332	0.813
	0.334	0.818
	0.337	0.825



GRAFICA DE ABSORBANCIA VS. CONCENTRACION PARA COBRE



GRAFICA DE ABSORBANCIA VS. CONCENTRACION PARA ESTAÑO



GRAFICA DE ABSORBANCIA VS CONCENTRACION PARA PLOMO

C A P I T U L O V

CONCLUSIONES

CAPITULO V

CONCLUSIONES.

1. De las gráficas (tablas) o datos, se observa que existe - contaminación de la leche por metales como cobre, estaño- y plomo. De los cuales, el más peligroso por su alta toxi cidad es el plomo, por lo que su contenido deberá ser no- detectable.
2. Puesto que la contaminación por metales pesados de la le- che, se presenta generalmente en el manejo de ésta, se re comienda que se efectúe un control químico en la produc - ción de las latas.
3. Cuando el elemento que contamina, es permitido en dosis-- altas, detectándose éste por el sabor del producto, lo re comendable es cambiar de tipo de leche.

C A P I T U L O VI

BIBLIOGRAFIA

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFIA

1. Alfaro Garcés Juan
Determinación comparativa por colorimetría
y absorción atómica de estaño, plomo, cobre
y arsénico como elementos contaminantes en
algunos alimentos enlatados.
Tesis
1978
México, D.F.
2. Badillo Chávez Fernando E.
Estudio monográfico de la determinación de
inorgánicos en algunos alimentos por métodos
colorimétricos.
Tesis
1977
México, D.F.
3. Belcher and Nutten
Quantitative Inorganic Analysis
Edit. Butterworths
Scientific Publications
1960
London, U.K.
4. Davydova, I.R.; Stepanova, N.S.
Determination of copper, lead and tin contents
in canned milk products.
Trudy, Usesoyuznyi Nauchno-Issledovatel'Skii
Institut Molochnoi.
Promyshlennosti, 1976, No. 42, 34-42
Moscow, USSR.
5. Desrosier, Norman W.
Conservación de Alimentos
8a. impresión- Noviembre 1977
Edit. C.E.C.S.A.
México, D.F.
6. Jacobs, Morris B.
Chemical Analysis of Foods and Food
Products.
Edit. Krieger

7. Judkins, H.F.; Keener, H.A.
La leche. Su producción y procesos industriales.
7a. impresión- junio 1978.
Edit. C.E.C.S.A.
8. Koops, J.; Klomp, H.; Jans, J.A.
Spectrophotometric determination of lead in sterilized canned evaporated milk.
Journal: Netherland Milk and Dairy Journal. 31(4) 277-295 (33 Ref.)
Netherlands Inst. for Dairy Res. (NIZO), Ede, Netherlands. 1977.
9. Mendoza Rendón Pilar
Alimentos enlatados - Investigación de plomo y arsénico.
Tesis
1956
México, D.F.
10. Pecsok, R.L.; Shields, Donald L.
Métodos Modernos de Análisis Químico.
Edit. Limusa.
1973.
11. Potter, N.
Ciencia de los Alimentos.
Edit. Edutex
1973.
México, D.F.
12. Skoog, A.D. and West, M.D.
Análisis Instrumental
Edit. Interamericana.
1975
México, D.F.
13. Strobel, H.A.
Instrumentación Química
1a. reimpression. 1974
Edit. Limusa
México, D.F.

14. Willard, H. Hobart.
Métodos Instrumentales de Análisis.
Edit. C.E.C.S.A.
1977.
México, D.F.

15. Woolfe, M.C.; Manu-Tawiah, W.
Tin Content of canned evaporated milk
manufactured in West Africa.
Journal: Ecology of Food and Nutrition
6 (3) 133-135 (11 Ref.)
1977.
Dep. of Food Sci. Nutr.
Univ. of Strathclyde.
Glasgow, U.K.