



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

La Difeniltiocarbazona como Reactivo
en Análisis de Inorgánicos

TRABAJO MONOGRAFICO
que para obtener el título de

Ingeniero Químico

PRESENTA
LUIS GONZALEZ ALARCON



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

I N D I C E

	<u>PAG.</u>
I. INTRODUCCION	1
II. GENERALIDADES	4
A. GENERALIDADES SOBRE EXTRACCION	5
B. GENERALIDADES SOBRE LA DITIZONA	13
C. GENERALIDADES SOBRE LA DETERMINACION	19
D. GENERALIDADES SOBRE LA TECNICA	30
III. TECNICAS	53
IV. TABLAS Y GRAFICAS	127
V. RESULTADOS Y COMENTARIOS	162
VI. CONCLUSIONES	188
VII. BIBLIOGRAFIA	191

I

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto poner de manifiesto - la gran utilidad de la ditizona en la determinación, tanto cualitativa como cuantitativa, de cantidades muy pequeñas, micro - gramos, de algunos elementos.

Algunas de las características que hacen a la ditizona ser un reactivo tan utilizado en el análisis químico son las siguientes: los métodos de análisis son específicos y selectivos; la reacción entre la ditizona y los metales produce complejos altamente coloridos, lo cual es utilizado para la determinación colorimétrica de dichos metales; además, los complejos producidos son muy estables.

La ditizona es un reactivo orgánico que extrae los metales de la fase acuosa, a la fase no acuosa, haciéndose la medición colorimétrica del complejo metal-ditizona en la fase no acuosa. Por ésto, se puede decir que la ditizona es un reactivo que se utiliza tanto para la separación como para la concentración y - la medición directa.

En el trabajo se presenta el análisis de diferentes metales presentándose en algunos casos diferentes métodos de análisis para el mismo metal. En general, se puede decir que la variación existente entre los métodos se encuentra en el ataque - de la muestra y en la separación de los metales.

Para el presente trabajo se trató de obtener una bibliografía

ffia bastante amplia sobre el tema; así, la información presenta
da es una recopilación de datos obtenidos en reportes, artícu -
los, revistas, libros, etc.

II

GENERALIDADES

II.A

GENERALIDADES SOBRE EXTRACCION

GENERALIDADES SOBREEXTRACCION

Aún cuando la extracción, con solventes, de quelato metálicos ha sido reconocida como un método de separación excelente por mucho tiempo, ha tenido mucho mayor éxito durante las últimas décadas. Este tipo de extracción tiene mayor uso que otras técnicas de separación debido a su simplicidad y rapidez. Debido a que en la extracción con solventes no ocurre coprecipitación, frecuentemente aparece como método ideal para la separación de trazas de elementos que se encuentran en grandes cantidades de otras sustancias. Generalmente el proceso es muy selectivo y la separación total del metal en interés se puede lograr repitiendo varias veces el proceso de extracción. Cuando el quelato metálico es coloreado, que generalmente lo es, es conveniente concentrarlo en pequeños volúmenes de fase orgánica para así aumentar la sensibilidad en la determinación por absorción.

En tecnología química, la extracción líquido-líquido de quelatos metálicos tiene un papel muy importante en la purificación de reactivos y materiales semiconductores. Este método también es usado frecuentemente en química nuclear y en tecnología para la separación de varios radioisótopos y el reprocesamiento de combustibles nucleares.

LEY DE DISTRIBUCION

La extracción con solventes está basada en la distribución de un soluto entre dos fases inmiscibles. En este caso se puede aplicar la Regla de las Fases de Gibbs:

$$P + F = C + 2 \quad (1)$$

en donde P es el número de fases, F el número de grados de libertad y C el número de componentes. De acuerdo a la ecuación (1), un sistema con dos solventes inmiscibles y un soluto distribuido entre ambos, a presión y temperatura constante, tiene un grado de libertad. Por tanto, si la concentración del soluto en una fase es constante, la concentración del soluto en la otra fase también será constante. Esta relación entre la concentración del soluto en cada fase dió a Nernst las bases para la formulación de la ley de distribución.

La constante que da la relación de la concentración del soluto entre ambas fases en el equilibrio se llama coeficiente de reparto p , el cual se puede expresar:

$$p = C_{org}/C \quad (2)$$

donde C_{org} y C representan la concentración del compuesto distribuido en las fases orgánica y acuosa respectivamente.

De la ecuación (2) se observa que el coeficiente de reparto p no depende de la concentración total del soluto o de los volúmenes de las fases.

La ley de distribución solamente es válida si el soluto tiene la misma forma química en ambas fases.

La solubilidad en solventes orgánicos no es una característica usual de las sales metálicas simples. Como puede ser esperado debido a su naturaleza iónica, la mayoría de las sales metálicas son electrolitos muy fuertes, con una gran solubilidad en medio acuoso, en el cual los iones son solvatados por moléculas de agua.

Prácticamente en todas las extracciones de metales se deben eliminar las moléculas de agua que los solvatan para obtener especies extraíbles con solventes orgánicos. Estas especies no deben tener carga debido a las bajas constantes dieléctricas de los solventes orgánicos que generalmente son usados en los procesos de extracción.

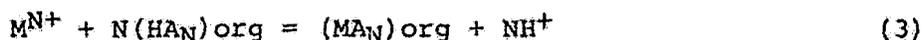
Los reactivos orgánicos que tienen un grupo aniónico (ej: $-OH$, $-SH$, etc.) y grupos básicos sin carga (ej: $=N$, $=O$, etc.) pueden reemplazar fácilmente moléculas de agua coordinadas con iones metálicos, formando quelatos covalentes neutrales. Los quelatos, en los cuales el metal forma parte de la estructura orgánica, son poco solubles en agua y bastante solubles en sol

ventes orgánicos.

Uno de los factores que tiene mayor influencia en la extracción, con solventes orgánicos, de quelatos metálicos es la acidez.

INFLUENCIA DE LA ACIDEZ EN LA EXTRACCION DE QUELATOS
METALICOS

La extracción de quelatos metálicos se puede describir como sigue: el ión metálico M^{N+} reacciona con el reactivo orgánico HA, dando un quelato sin carga MA_N , el cual está distribuido entre dos fases de acuerdo a la ecuación:



la constante de equilibrio, llamada constante de extracción K se define:

$$K = \frac{[MA_N]_{org} [H]^N}{[M] [HA]_{org}^N} \quad (4)$$

la constante de extracción de un sistema dado, a una temperatura especificada, depende de la fuerza iónica de la fase acuosa.

Bajo ciertas condiciones, la ecuación (4) expresa directamente la relación de distribución del metal, lo cual es el principal interés en estos procesos de separación. Asumiendo

que la concentración del quelato metálico MA_N y la de los hidroxicomplejos $M(OH)_p$ pueden ser despreciadas en comparación con la concentración de los iones metálicos libres, tenemos:

$$K = q \left([H] \right)^N / [HA]_{org}^N \quad (5)$$

en donde q es la proporción de distribución del metal entre las fases orgánica y acuosa respectivamente. De la ecuación (5) se puede observar que, manteniendo la concentración del reactivo constante, la distribución del metal será una función solamente del pH. A partir del valor conocido de la constante de extracción K es posible calcular el valor de q para cada valor de $[HA]_{org}$ y pH. La ecuación (5) fue originalmente publicada por Kalthoff y Sandell (25).

Desde el punto de vista analítico, el porcentaje de metal extraído E , es más importante que el valor de q ; estos dos valores se relacionan de la siguiente manera:

$$E = \frac{100 q}{q + (V/V_{org})} \quad (6)$$

donde V y V_{org} representan los volúmenes de las fases acuosas y orgánica respectivamente.

Expresando las ecuaciones (5) y (6) en forma logarítmica, tenemos:

$$\log q = \log K + NpH + N \log [HA]_{org} = \log EV/V_{org} - \log (100 - E) \quad (7)$$

6

$$-(\log K)/N = \text{pH} - (\log q)/N + \log [\text{HA}]_{\text{org}} = (\text{pH}_{1/2})_{1.0} \quad (8)$$

estas ecuaciones representan una serie de curvas sigmoideas si métricas, su posición a lo largo del eje de pH dependerá solamente del valor de K y la pendiente de cada una depende de N - (21).

En la ecuación (8) es evidente que el valor de $-(\log K)/N$ es igual al valor del pH en el cual el 50% del metal es extraído ($q=1$) a una concentración de equilibrio 1M del reactivo en la fase orgánica, tomando en cuenta que los volúmenes de las - fases orgánica y acuosa deben ser iguales. Este valor de pH - se denomina $(\text{pH}_{1/2})_{1.0}$

En la tabla I se dan los valores de % de metal extraído, E (para $V=V_{\text{org}}$) y los valores correspondientes de q, calculados con las ecuaciones (5) y (6) para iones metálicos monovalentes ($N=1$), divalentes ($N=2$), trivalentes ($N=3$) y tetravalentes ($N=4$). Como se observa en la Tabla I, un incremento de -- una unidad en el pH aumentará el valor de q diez veces para -- $N=1$, cien veces para $N=2$, mil veces para $N=3$ y diez mil veces para $N=4$. Por esta razón es evidente que las curvas de extracción (E vs pH) son de gran importancia analítica.

La distribución de los metales dada en la Tabla I se puede obtener en un sistema de extracción si se cumplen las con -

diciones siguientes:

- 1) El quelato metálico debe ser muy soluble en agua, de tal forma que el coeficiente de reparto p tenga un valor alto.
- 2) La formación de hidroxio complejos $M(OH)_p$ puede ser despreciable en el pH de la investigación.

	N=1		N=2		N=3		N=4	
	E	q	E	q	E	q	E	q
pH1/2 - 1.0	9.1	0.1	1.0	0.01	0.1	0.001	0.01	0.0001
pH1/2 - 0.5	24.1	0.32	9.1	0.1	3.1	0.032	1.0	0.01
pH1/2	50.0	1.0	50.0	1.0	50.0	1.0	50	1.0
pH1/2 + 0.5	75.9	3.2	90.9	10.0	96.9	32	99.0	100
pH1/2 + 1.0	90.9	10.0	99.0	100.0	99.9	10^3	99.99	10^4

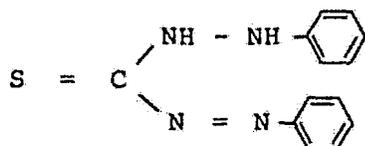
TABLA I

II.B

GENERALIDADES SOBRE LA DITIZONA

GENERALIDADES SOBRE DITIZONA

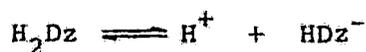
La ditizona o difeniltiocarbazona (P.M. 256.3), cuya fórmula es:



y se representa como H_2Dz , forma un polvo cristalino violeta-negro prácticamente insoluble en agua y en ácidos minerales.

La ditizona es poco soluble en hidrocarburos, pero sí es soluble en cloroformo y en tetracloruro de carbono, siendo éstos dos últimos solventes los más usados para la preparación de soluciones de ditizona para propósitos analíticos. Las soluciones diluidas de ditizona en cloroformo o en tetracloruro de carbono dan un color verde, en solventes polares, como el nitrobeneno, la ditizona es amarilla.

En soluciones acuosas la ditizona se comporta como ácido monobásico:

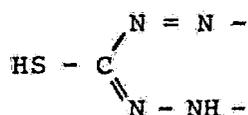


con una constante de disociación K_{HA} de 2.8×10^{-5} (14).

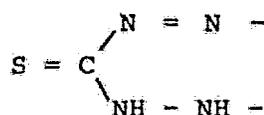
El coeficiente de reparto de la ditizona entre solventes -

orgánicos y fase acuosa es muy alto (1.1×10^4 para tetracloruro de carbono (40) y 2×10^5 para cloroformo), por tanto, los coeficientes de reparto de ditizona metálica sin carga serán -- también muy altos.

El grupo reactivo de la ditizona puede representarse en -- dos formas: enol y ceto



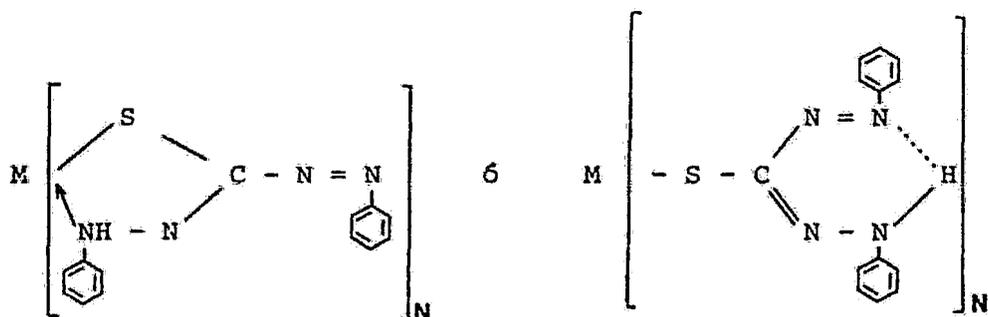
enol



ceto

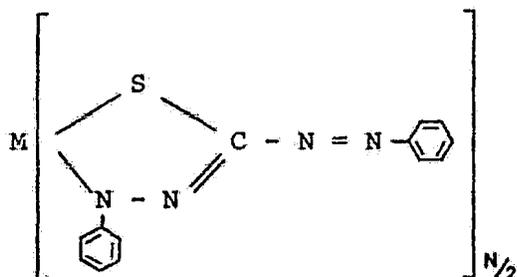
Muchos metales pesados pueden reemplazar ya sea uno o am -- bos átomos de hidrógeno de la ditizona, formando dos complejos diferentes: primario (monobásico o ceto) y secundario (dibási -- co o enol)

La estructura del ditizonato primario podría ser la si --- guiente (41):



La estructura del ditizonato secundario puede ser expresa --

da:



Los ditizonatos primarios tienen mucho mayor importancia que los secundarios. Solamente algunos metales forman ditizonatos secundarios, los cuales son menos estables y menos solubles en solventes orgánicos que los ditizonatos primarios. Los ditizonatos primarios son formados preferencialmente en soluciones ácidas y los secundarios en medio alcalino. Los ditizonatos secundarios pueden ser transformados a primarios por tratamiento con ácidos o con ditizona.

La ditizona reacciona con 20 metales: manganeso (II), hierro (II), cobalto (II), níquel (II), cobre (I), cobre (II), plata (I), oro (III), paladio (II), platino (II), zinc (II), cadmio (II), mercurio (I), mercurio (II), galio (III), indio (III), talio (I), estaño (II), bismuto (III), telurio (IV), polonio (IV) y plomo (II).

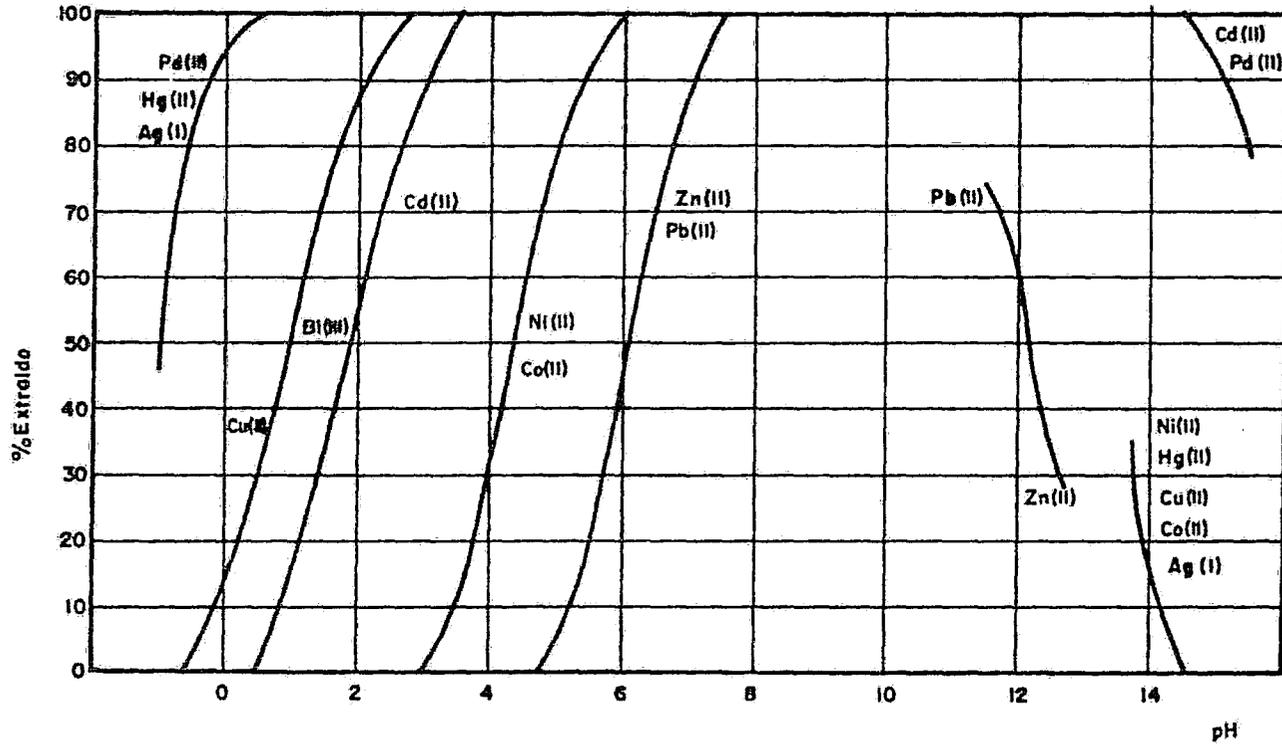
La ditizona y todos los ditizonatos absorben fuertemente en la región visible, de tal forma que se pueden hacer determinaciones por absorción. En general, las determinaciones con ditizona se pueden realizar por el procedimiento monocolor o por colores mezclados (41). Algunas veces se puede llevar a cabo

una titulación extractiva.

En el método monocolor la fase acuosa, después de ser ajustada a las condiciones apropiadas, es agitada con porciones sucesivas de una solución de ditizona en un solvente orgánico inmiscible hasta que el color verde de la solución de reactivo -- permanece sin cambio. Los extractos son agitados con una solución diluida de hidróxido de amonio para eliminar el exceso de ditizona. Este paso involucra una fuente de error ya que si la solución de lavado es lo suficientemente alcalina, en la fase orgánica quedará una cantidad considerable de ditizona; por el contrario, si la alcalinidad es muy alta, se descompondrá el ditizonato metálico. En el método de colores mezclados (41), -- el exceso de ditizona permanece en la fase orgánica con el ditizonato metálico. La cantidad de metal presente es determinada con la ayuda de una curva de calibración de absorción de la luz por el ditizonato y de la absorción del exceso de ditizona después de que la reacción ha sido completada. Las soluciones de ditizona en tetracloruro de carbono o en cloroformo tienen un -- máximo de absorción a 620 nm y un mínimo a 510 nm.

Como se dijo anteriormente, la extracción de quelato, o en este caso, los ditizonatos, estará en función del pH. En la Figura I se muestra la extracción de diferentes ditizonatos en -- función del pH.

FIGURA I



Extracción de algunos ditionatos en función del pH.

II.C

GENERALIDADES SOBRE LA DETERMINACION

GENERALIDADES SOBRECOLORIMETRIAMEDICIONES DE ABSORCION

La absorción de radiación electromagnética por algunas especies "M" se puede considerar como un proceso irreversible de dos pasos, el primer paso se puede representar por:



donde M* representa la partícula atómica o molecular en estado excitado debido a la absorción del fotón $h\nu$. El tiempo de vida del estado excitado es muy corto (10^{-8} a 10^{-9} segundos), regresando a su estado basal por diferentes procesos. El proceso -- más común para el regreso al estado basal es por la conversión de energía a calor:



Otro proceso puede ser la descomposición de M para formar nuevos compuestos. Además, puede ocurrir una reemisión de radiación fluorescente o fosforescente.

Es importante hacer notar que el tiempo de vida de M* es -- tan corto que su concentración en un instante es despreciable,

además, el aumento de la energía térmica creada es prácticamente indetectable. Por ésto, las mediciones de absorción tienen la ventaja de que prácticamente no afectan al sistema en estudio.

LEY DE BEER

En sus primeros estudios sobre absorción de radiación, Beer postuló que el decremento en la energía de radiación de un haz monocromático era proporcional a la intensidad o potencia del haz y a la cantidad de substancia absorbente en su trayectoria.

Para llegar a la formulación de la Ley de Beer, se pueden hacer las siguientes consideraciones:

Se tiene un bloque de materia absorbente, Figura II; se tiene un haz de radiación paralela, de potencia P_0 , que incide en el blo

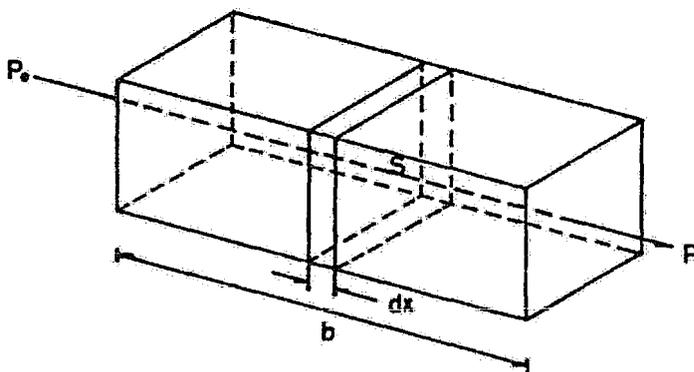


FIGURA II

que en forma perpendicular a una superficie. Después de atravesar un pedazo b del material, su potencia se reduce a P por la absorción. Consideremos una sección transversal del bloque, de área S y espesor dx . Dentro de esta sección hay dn partículas absorbentes, ya sean moléculas o iones; asociada con cada partícula podemos imaginar una superficie en la que puede producirse captura de fotones. Esto es, si un fotón llega por casualidad a una de estas áreas, se producirá absorción inmediatamente. El área total proyectada de estas superficies de captura en la sección se designa como dS y la probabilidad de captura de un sólo fotón que pasa por la sección es la razón del área de captura - al área total, dS/S .

La potencia del haz que penetra en la sección P_x es proporcional al número de fotones por cm^2 por segundo, y dP_x representa la cantidad eliminada de la sección; la fracción capturada - es entonces $-dP_x/P_x$ y esta razón es un promedio igual a la probabilidad de captura. El signo negativo se dá para indicar que P experimenta reducción. Así,

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (9)$$

Si dS es la suma de las áreas de captura para cada partícula de la sección, debe ser proporcional al número de partículas, ó

$$dS = n dn \quad (10)$$

donde dn es el número de partículas y α es una constante de proporcionalidad que puede denominarse sección transversal de captura. Combinando las ecuaciones 9 y 10 e integrando de 0 a n , obtenemos:

$$- \int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{\alpha dn}{S}$$

quedando

$$- \ln P/P_0 = \alpha n/S$$

6

$$\log P_0/p = \frac{\alpha n}{2.303 S} \quad (11)$$

donde n es el número total de partículas existentes en el bloque. El área de la sección transversal S puede expresarse en términos del volumen V y su longitud b . Así,

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2$$

Substituyendo en 11 tenemos:

$$\log P_0/p = \frac{\alpha nb}{2.303 V} \quad (12)$$

Podemos convertir n/V en concentración en moles por litro; es -

decir,

$$c = \frac{1000 n}{6.02 \times 10^{23} V} \text{ mol/litro}$$

Substituyendo en la ecuación (12) tenemos

$$\log P_0/P = \frac{6.02 \times 10^{23} abc}{2.303 \times 1000}$$

Finalmente, combinando las constantes de esta ecuación con un término ϵ , obtenemos

$$\log P_0/P = \epsilon bc = A \quad (13)$$

La ecuación (13) es conocida como la Ley de Beer. El término logarítmico situado al lado izquierdo de la ecuación se le llama absorbancia, A. La constante ϵ se llama absorptividad molar cuando la concentración c se expresa en moles de absorbentes por litro, y la longitud de trayectoria b se da en centímetros.

La ecuación (13) indica que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de especies absorbentes cuando la longitud de la trayectoria luminosa es fija, y directamente proporcional a la trayectoria luminosa cuando la concentración es fija.

COLORIMETROS

Los colorímetros son los instrumentos más sencillos para análisis de absorción. En estos instrumentos se utiliza el ojo humano como detector y el cerebro como amplificador e indicador de la señal.

El ojo es sensible a una limitada escala espectral, sufre fatiga y lenta respuesta y es impreciso para juzgar intensidades absolutas. Debido a esto, los métodos colorimétricos visuales consisten siempre en comparar la muestra con un conjunto de estándares hasta que se encuentra una igualación. Generalmente se emplean tubos de fondo plano, los cuales están calibrados de modo que se alcanza una trayectoria uniforme de luz.

Un procedimiento un poco más refinado consiste en comparar la solución desconocida con una solución estándar en un instrumento de haz dividido. En este procedimiento las dos soluciones están contenidas en tubos de fondo plano; las longitudes de trayectoria se modifican por medio de émbolos transparentes ajustables que pueden elevarse y bajarse en las soluciones. Cuando se ha logrado equilibrio visualmente, se miden las longitudes de la trayectoria; la concentración de la solución desconocida se puede calcular así:

$$A_x = A_s$$

$$\epsilon b_x c_x = \epsilon b_s c_s$$

$$c_x = c_s \frac{b_s}{b_x}$$

donde x es la solución desconocida y s la solución estándar.

Estos métodos de comparación visual son muy utilizados, especialmente cuando no se necesitan resultados muy precisos.

FOTOMETROS

El fotómetro es un instrumento sencillo y relativamente económico para realizar análisis de absorción. Entre las propiedades de un fotómetro de filtro se encuentran, su comodidad, facilidad de mantenimiento y resistencia. Además, donde no es importante la pureza espectral, los análisis pueden efectuarse con tanta precisión con este instrumento como con otros más complejos.

Existen esencialmente dos tipos de fotómetro, fotómetro de un haz y fotómetro de doble haz.

El fotómetro de un haz, de lectura directa, consiste de una lámpara con filamento de tungsteno, un lente que provee un haz paralelo de luz, un filtro y una celda fotovoltáica. La corriente producida es indicada por un micrómetro, el cual tiene una escala de 0 a 100. Después de ajustar el instrumento con una muestra blanco, se pone la muestra prueba. Generalmente la

escala de lectura se encuentra en porcentaje de transmitancia.

En la Figura III se muestra un fotómetro de un haz.

En un fotómetro de doble haz, después de que el haz pasa - por un lente, es dividido por un espejo, una parte del haz pasa a través de la muestra o el solvente, y después a una celda fotovoltaica. La otra parte del haz pasa a un detector similar - que mide la salida de la celda de trabajo es comparada con la - señal de la celda de referencia, obteniéndose una lectura de -- transmitancia en un galvanómetro.

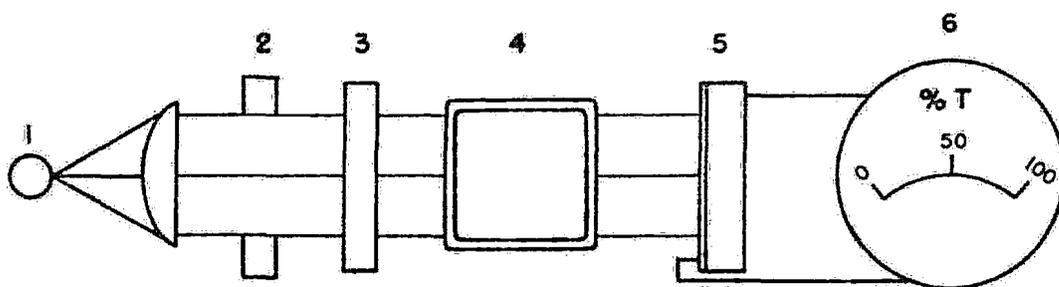


FIGURA III: FOTOMETRO DE UN HAZ

1. Lámpara.
2. Diafragma variable para ajustar T al 100%.
3. Filtro.
4. Celda rectangular.
5. Celda fotovoltaica.
6. Microamperímetro.

La selección de un filtro apropiado es muy importante. El color de la luz absorbida es el complemento del color de la misma solución. Generalmente, el filtro apropiado para el análisis colorimétrico es aquel que es el complemento del color de la solución analizada.

ESPECTROFOTOMETROS

Si a un fotómetro se le incluye un monocromador, como instrumento de separación o selección de frecuencia o longitudes de onda, se produce un espectrofotómetro. En contraste con los filtros, un monocromador permite una variación continua de la selección de la longitud de onda sobre una porción del espectro y el espesor del haz es ajustable.

Existen espectrofotómetros de un haz y de doble haz; los más simples y más económicos son los de un haz y de lectura directa.

Su funcionamiento es, como ya se dijo, prácticamente igual que el de un fotómetro, excepto por el monocromador; los diferentes tipos de espectrofotómetros que se encuentran en el mercado varían básicamente en el monocromador que usan.

En la Figura IV se muestra el diagrama esquemático de un espectrofotómetro.

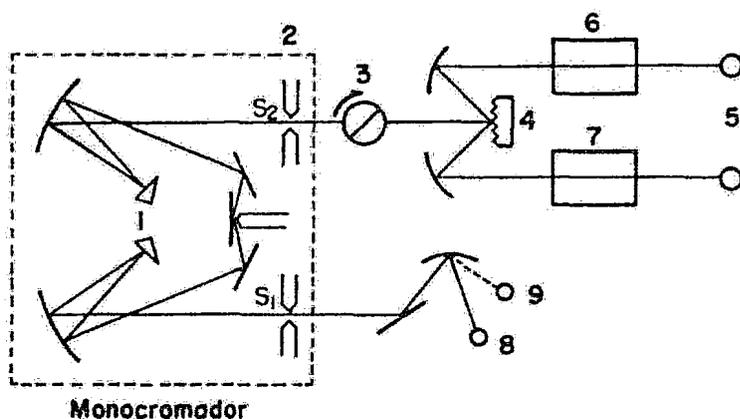


FIGURA IV : DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN ESPECTROFOTOMETRO
MARCA PERKIN - ELMER MODELO 4000.

1. Prismas Litrow.
2. Rejillas.
3. Divididor del haz.
4. Separador del haz.
5. Tubos fotomultiplicadores.
6. Celda de referencia.
7. Celda con muestra.
8. Lámpara de tungsteno.
9. Lámpara de hidrógeno.

II.D

GENERALIDADES SOBRE LA TECNICA

DETERMINACION DE PLOMO

Investigaciones anteriores en la determinación de plomo -- mostraron que el fosfato de torio, y en general los fosfatos de las tierras raras eran una fuente de interferencia en esta de -- terminación. Sandell (41) reportó que la extracción con ditizona falla en presencia de grandes cantidades de calcio (o magnesio) y fósforo, esto se debe a que los fosfatos de dichos metales son muy poco solubles en la disolución de citrato amoniacal y arrastran fuertemente al plomo. Un comportamiento similar se encuentra con los fosfatos de torio y de las tierras raras.

El método que se presenta está basado en algunos métodos -- espectrofotométricos (4, 5, 10, 19, 41) para la determinación de plomo, los cuales fueron alterados en algunos puntos que son críticos cuando se trabaja con fosfatos de torio y tierras ra -- ras.

El trabajo experimental de este método consiste en la di -- solución de la muestra, adición de citrato para prevenir la pre cipitación de hidróxidos de metales, cianuro para formar complejos con otros metales, ácido sulfuroso para reducir el hierro e hidróxido de amonio para ajustar el pH a 9.2; la extracción de plomo se hace con una disolución de ditizona en cloroformo y se separa con una disolución de ácido nítrico diluido, se vuelve a extraer con una disolución estándar de ditizona y se mide --

la absorbancia del extracto a 520 nm contra agua como referencia.

El mejor método para atacar a la muestra fué utilizando -- ácido sulfúrico (17), la descomposición de la muestra se logró en menos de una hora. Después del tratamiento inicial con ácido sulfúrico y la adición posterior de ácido nítrico, generalmente aparecía un pequeño residuo que podía ser ignorado por -- ser una cantidad insignificante.

En algunos casos, después de ajustar el pH a 9.2 se encontró en la muestra una turbiosidad o una precipitación, las cuales fueron atribuidas a los fosfatos de torio y de las tierras raras. En algunos casos este fenómeno aparecía inmediatamente, y en otros casos aparecía después de que la extracción de plomo había sido completada.

Aparentemente este fenómeno está relacionado con la cantidad de muestra utilizada y con el tiempo que la solución se deja reposar después del ajuste del pH.

Estudios posteriores demostraron que si la solución no se deja reposar se obtiene una recuperación total de plomo con soluciones que contienen de 5 a 25 mg de muestra; pero si la solución se deja reposar por una hora, sólo se obtiene una recuperación total de plomo cuando las soluciones contienen de 5 a 10 -- mg de muestra.

Pruebas adicionales mostraron que se puede obtener una recuperación completa de plomo con muestras hasta de 50 mg si los reactivos son incrementados proporcionalmente y la extracción es hecha inmediatamente.

DETERMINACION DE ESTAÑO Y PLOMO ORGANICOS

Algunos compuestos orgánicos de estaño y plomo son biológicamente activos a bajas concentraciones. Muchos son usados comercialmente como pesticidas, fungicidas, estabilizadores de plásticos, etc., y también son utilizados para el estudio de algunos sistemas biológicos como son la conservación de la energía por las mitocondrias y funciones celulares en el cerebro. Recientemente se observó que el trimetil estaño es tóxico para el hombre, y que tanto el trimetil estaño como el trietil plomo producen ciertos males en determinadas áreas del cerebro de las ratas; debido a esto, se ha incrementado el estudio de los métodos para la determinación de estaño y plomo en materiales biológicos.

Uno de los compuestos más utilizados para la determinación directa de estaño y plomo orgánico es la ditizona.

En este método la separación se lleva a cabo con ditizona en cloroformo y se mide la absorbancia de la fase de cloroformo y se compara con la absorbancia de cloroformo sin metal.

DETERMINACION DE PLATA

La plata es extraída de una disolución diluída de ácido -- perclórico con una disolución de ditizona en cloroformo para -- producir un color mixto.

Una misma cantidad de disolución de ditizona es titulada - con una solución estándar de plata hasta que el color de la capa orgánica es el mismo que el de la prueba. Para destruir --- cualquier traza de materia oxidante que pueda estar presente en la solución prueba, se añaden unas gotas de ácido ascórbico.

Para evitar cualquier interferencia de plomo y cobre se in tentó trabajar a pH muy ácido, pero ésto no fue posible con el ácido nítrico, ya que oxidaba a la ditizona; sin embargo, la -- plata puede ser recuperada cuantitativamente de disoluciones -- hasta 4 N de ácido perclórico con disoluciones de ditizona en - cloroformo.

DETERMINACION DE MERCURIO

Todo el conocimiento bioquímico del mercurio, ya sea orgánico o inorgánico, está basado en su análisis inorgánico, sin embargo, en medicina y agricultura, los compuestos orgánicos -- del mercurio son más usados que los inorgánicos.

La ditizona es uno de los reactivos más utilizados en la extracción del mercurio, ya que es un método específico y se forma rápidamente un complejo altamente coloreado. Sin embargo, la eficiencia de la extracción a muy bajas concentraciones de mercurio y la estabilidad del complejo formado no han sido altamente estudiadas.

Debido a que la ditizona es un reactivo cromogénico, ha sido muy utilizada tanto para el análisis colorimétrico como para la preconcentración de muestras. Estudios previos (31) indican que el complejo formado tiene dos moles de ditizona por cada -- mol de mercurio iónico.

Uno de los procedimientos más usados para la determinación de mercurio es: absorber el mercurio en cobre, precipitándolo como sulfuro de mercurio, utilizando otro sulfuro como acarreador o extrayéndolo directamente, después de una oxidación con -- una disolución de ditizona en cloroformo (41).

Un método de los procedimientos más usados para la deter -

minación de mercurio en alimentos es el método de Klein (24). En su aplicación se observó que ocurrían pérdidas durante la combustión, se pensó que ésto se debía a la volatilización del mercurio en el gran volumen de dióxido de carbono envuelto en este paso. Esto se comprobó pasando una corriente de dióxido de carbono a través de una solución de cloruro mercúrico al 50% en ácido nítrico, conteniendo 5 μ g de mercurio, el contenido de mercurio de la solución se redujo a menos de 1 μ g en cada media hora. Se utilizó el método de Laug y Nelson (28), en el cual la combustión no es completa, modificado por Kunze (26) agregando selenio; la determinación de mercurio en la solución final fue llevada a cabo por el método de Klein.

DETERMINACION DE COBRE Y COBALTO

En la literatura se encuentran reportadas algunas aplicaciones de agentes quelantes en separaciones cromatográficas, - sin embargo, éstas han sido de naturaleza cualitativa.

Algunos estudios (11, 12, 49) indican que la separación cromatográfica de algunos quelatos metálicos pueden ser hechas cuantitativamente.

CROMATOGRAFIA:

El ácido silícico parece ser el adsorbente más apto para éstos análisis, sobre todo desde el punto de vista de la detección de zonas. Se observó que la extractibilidad, estabilidad y la sensibilidad de color de los quelatos formados, tanto como los reactivos no específicos, eran propiedades importantes de un agente quelante.

Bode (6) estudió la extractibilidad de ditiocarbamatos en función de la acidez. Los iones metálicos extraídos cuantitativamente de soluciones acuosas, con dietilditiocarbamato de sodio en tetracloruro de carbono, en un intervalo de pH de 5 a 11 son: plata (I), bismuto (III), cadmio (II), cobalto (III), cobre (II), hierro (III) (es incompleto a un pH mayor de 10), - mercurio (II), níquel (II), plomo (II), paladio (II), telurio - (I), talio (III) y zinc (II).

Trabajos preliminares muestran que mientras todos los quelatos de dietilditiocarbamato estudiados (Tabla 8) eran fuertemente adsorbidos de solución de tetracloruro de carbono por sílica activada, los compuestos de cobre y cobalto eran separados por migración con reveladores de cloroformo - tetracloruro de carbono. De los metales que comunmente interfieren en la determinación de cobre y cobalto sólo se notó una pequeña interferencia de níquel y bismuto.

La concentración de cloroformo en tetracloruro de carbono que dió la separación más efectiva de los dietilditiocarbamatos de cobre y cobalto en ácido silícico activado se determinó midiendo los valores de R a diferentes concentraciones.

$$R = \frac{\text{movimiento de la zona (en mililitros)}}{\text{volumen del solvente (en mililitros)}}$$

R_f se refiere al borde de entrada de la zona y R_t se refiere al borde de salida de la zona.

FOTOMETRIA:

El procedimiento adoptado para hacer las mediciones fotométricas fue el de destruir los dietilditiocarbamatos, convertirlos a los compuestos de difeniltiocarbazona correspondientes y hacerles, a éstos últimos, las mediciones fotométricas. Se seleccionó la ditizona debido a la alta sensibilidad fotométrica de sus quelatos y porque el cobre puede ser extraído con disol-

ventes orgánicos con ditizona, de soluciones diluídas de ácidos minimizando interferencias de otros metales.

En la determinación de cobalto, la ditizona no es un reactivo específico, especialmente en soluciones básicas, sin embargo, esto no tiene mucha significancia debido a que previamente se realiza la separación cromatográfica.

DETERMINACION DE CADMIO

Generalmente el cadmio, cuando se encuentra en aleaciones con plomo, es determinado gravimétrica o volumétricamente después de separarlo de algunos metales que pueden interferir, como son estaño, antimonio, cobre, plomo, bismuto y zinc (42), y posteriormente, la determinación de cadmio se puede hacer en forma de sulfato, sulfuro, fosfato, oxalato o por deposición electrolítica. Estos procedimientos no son difíciles si el cadmio se encuentra en proporciones grandes, pero si se encuentra en proporciones pequeñas, estos procedimientos se vuelven muy laboriosos.

Wichmann (52) reportó información sobre separación de iones metálicos y muestra, en particular, que a altos valores de pH el cadmio puede ser separado del plomo.

En este tipo de muestras, para lograr la separación del cadmio se debe hacer a un pH de 13, utilizando tetracloruro de carbono como disolvente orgánico. La máxima concentración permisible de plomo es 0.05 g, de otra forma se necesitaría un número excesivo de lavados con ditizona.

El color del complejo cadmio - ditizona formado es estable en cloroformo, de tal forma que las lecturas deben hacerse en cloroformo y las separaciones en tetracloruro de carbono.

En el caso de determinación de cadmio a muy bajas concentraciones, que pueden tener importancia toxicológica, se requiere un método altamente sensitivo. Debido a la gran variedad de muestras tales como polvo, gases, spray y muestras biológicas, se requiere que el método sea específico. El método de ditizona (41, 51) tiene la sensitividad necesaria, sin embargo, un gran número de metales reacciona con la ditizona, -- produciendo colores intensos, algunos de los cuales son muy pa recidos al color del cadmio.

Este procedimiento se puede aplicar a muestras que contengan hasta 5 y 10 mg de metales que pueden interferir. En la separación se usa cianuro como agente supresivo en dos extracciones altamente alcalinas y utilizando ácido tartático como medio separador.

DETERMINACION DE BISMUTO

El uso de la ditizona para la determinación de bismuto ha tenido algunos problemas, el principal de estos problemas es la presencia de algunos aniones, los cuales forman complejos con bismuto. Hubbard (18) presentó un método simplificado, en el cual, la extracción directa con ditizona se lleva a cabo con la presencia de citrato de amonio en disoluciones alcalinas diluidas.

El hecho de que el bismuto puede ser extraído con ditizona, de una solución acuosa a pH 2, es la base para separar el plomo del bismuto. Sin embargo, esta base no sirve cuando se encuentran presentes haluros y fosfatos. En presencia de 20% de ácido acético y cambiando el tetracloruro de carbono por cloroformo como disolvente de la ditizona, se puede hacer una extracción cuantitativa del bismuto aún en presencia de haluros y fosfatos a un pH de 2.5 simultáneamente se efectúa la separación de plomo.

En otros trabajos (34) se ha mostrado que el bismuto puede ser cuantitativamente extraído como BiI_3 con acetato o alcohol isoamílico a partir de disoluciones con baja concentración de yoduro. En este método se trata la determinación fotométrica de bismuto con ditizona, después de la extracción con acetato de isoamilo, en una solución de ácido perclórico. Después de la separación de la fase acuosa, el acetato de isoamilo extra

ido es agitado con una disolución acuosa de ditizona en una solución buffer de pH 10.4 - 10.5 que contenga cianuro, sulfito y citrato. Así se obtiene una disolución de ditizonato de bismuto en acetato de isoamilo, cuya transmitancia se mide a ~ 480 nm. De esta forma se pueden determinar cantidades de microgramos de bismuto en muestras que contengan altas cantidades de -- hierro, calcio, magnesio, fosfato, etc. Este método no es efectivo para muestras que contengan elementos que dan yoduros solubles, como son: plata, cobre, plomo, talio y mercurio, aunque pequeñas cantidades de esta sí pueden ser toleradas.

Este método fue desarrollado para aplicarse en materiales naturales. Debido a que el fosfato, aún en grandes cantidades, no impide la extracción del yoduro de bismuto, este método puede ser aplicado para roca fosfórica y para huesos. Fluoruro en cantidades considerables, 25 mg o más, no causa dificultades. - Cloruro, excepto cuando se encuentra en bajas concentraciones, impide la extracción del bismuto, pero tanto en este caso como en el caso del fluoruro se pueden evaporar con ácido perclórico.

DETERMINACION DE ZINC

La reacción colorida que produce la ditizona con varios metales pesados ha sido muy utilizada para la determinación colorimétrica de micro cantidades de dichos elementos. El procedimiento usual está basado en la extracción de los complejos metal - ditizona, de una fase acuosa a una fase no acuosa, seguida de la medición colorimétrica del complejo en el medio no acuoso. Vallee (50) eliminó el proceso de extracción utilizando una mezcla monofásica de agua - glicol para la determinación de zinc. Este tipo de procedimiento es muy utilizado en el análisis de productos derivados del petróleo, los cuales son inmiscibles en agua, y deben ser calcinados o extraídos para la determinación de metales.

Las titulaciones ácido - base, en medios no acuosos, han sido utilizadas por mucho tiempo (38). El medio no acuoso ha hecho posible la titulación no sólo de materiales inmiscibles en agua, sino también de ácidos y bases muy débiles como para titularlos en disoluciones acuosas.

Debido a la titulación ácido - base utilizada en el procedimiento, no fue posible utilizar disoluciones buffer, las cuales se usan para que un reactivo orgánico sea selectivo para determinados metales.

Gerhardt y Hartmann (15) reportaron un método para la de -

terminación de metales en aceites lubricantes utilizando EDTA.- Este método no es selectivo debido a la gran estabilidad que -- tienen los complejos metal - EDTA y prácticamente todos los metales, excepto los alcalinos, son determinados juntos.

Las estabilidades relativas de algunos complejos formados por metales de transición y reactivos orgánicos han sido estudiados por Irving y Williams (22). Encontraron que la estabilidad del ditizonato de zinc se encuentra entre las estabilidades de los ditizonatos de cobalto y de cobre.

Para la determinación del punto final de la titulación se utilizará un método fotométrico, ya que tanto la ditizona como el ditizonato de zinc son coloreados.

DETERMINACION DE TALIO

En el análisis de materiales biológicos es necesario contar con un método de alta confiabilidad para la determinación de talio, ya que éste es un material que puede y ha causado muchas veces envenenamiento.

La baja afinidad de la ditizona hacia el talio puede causar dificultades en el desarrollo de un método para el talio -- utilizando este agente complejante. Frecuentemente se ha utilizado a la ditizona como separador de talio, pero siempre se ha utilizado otro método en su cuantificación final. Sin embargo, ha sido utilizada por Bambach (5) como prueba límite en la determinación conjunta de plomo y talio en productos químico-farmacéuticos por la comparación colorimétrica de disoluciones de ditizona.

El método colorimétrico más utilizado para la determinación de pequeñas cantidades de talio en soluciones relativamente puras está basado en los reportes de Haddock (16) y de Sill y Peterson (43). Se hace reaccionar al talio III con yoduro y se hace la medición del color final del sistema almidón-yodo. Este procedimiento tiene dos desventajas inherentes de una medición indirecta de la concentración de talio y la inestabilidad del sistema almidón-yodo.

Sandell (46) sugirió que la ditizona puede ser usada como

reactivo para la determinación de talio. Se llevó a cabo la investigación de este sistema debido a que la ditizona ofrece la ventaja de que solamente se usa un reactivo para la separación, concentración y medición directa del talio. Un procedimiento - basado en lo anterior tendría una sensibilidad comparable con otros sistemas metal-ditizona.

La existencia de un ditizonato de talio terivalente es in - cierta, pero el talio monovalente es extraído con ditizona en - tetracloruro de carbono a un pH óptimo de 11. A valores alre - dedor de este pH la ditizona reacciona con muchos otros metales, los cuales deber ser eliminados o enmascarados para que no -- reaccione con la ditizona. El citrato y el cianuro son común - mente usados como agentes enmascarantes, sin embargo, no todos - son enmascarados, como es el caso del plomo, bismuto y estaño - (II), y algunos otros metales que son parcialmente enmascarados, como el mercurio, por lo que deben ser separados antes de la extracción final.

La separación se lleva a cabo por la extracción de cloruro tálico con éter y reextracción de cloruro taloso en agua. Las condiciones apropiadas para la extracción de cloruro tálico con éter, de ácido clorhídrico, se seleccionaron utilizando la in - formación de Irving y Rossotti (20).

En la extracción final la ditizona es agregada en solución amoniacal para reducir las interferencias de las impurezas solu

bles en cloroformo, presentes en la ditizona. El ditizonato de talio y algún exceso de ditizona son extraídos en cloroformo. La mayor parte de la ditizona en exceso es eliminada lavando -- con disolución de amoniaco diluída, la cantidad restante en la fase de cloroformo no afecta la determinación de talio. El contenido de talio se calcula por la absorbancia a 510 nm.

En este método se proponen dos procedimientos para la de - terminación de talio. El procedimiento "A" es suficientemente específico para la mayoría de los casos y es recomendado como - método estándar. Sin embargo, algunos metales, especialmente - cuando están presentes en cantidades relativamente grandes, pue - den interferir. En este caso se puede aplicar el procedimiento "B", en donde el talio es separado de esos metales por descompo - sición del ditizonato de talio a pH 4.6. Posteriormente se ha - ce una extracción con ditizona de la solución purificada de ta - lio.

DETERMINACION DE SELENIO

La ditizona ha sido usada como reactivo analítico para la determinación de un gran número de metales. Mabuchi y Nakahara (29) describieron dos variaciones de un método espectrofotométrico para la determinación de selenio, hicieron reaccionar selenio (IV) en ácido clorhídrico 6 M con pequeñas porciones sucesivas de ditizona en tetracloruro de carbono y determinaron la absorción del extracto de tetracloruro de carbono directamente a 410 nm, ó a 420 nm después de tratar el extracto con amoniaco diluído para eliminar la ditizona que no reaccionó. Reportaron interferencias de algunos metales, como son cobre y mercurio, - pero éstos pueden ser eliminados con un tratamiento apropiado.

La naturaleza del producto formado cuando se hace reaccionar selenio (IV) con ditizona ha sido sujeto a discusiones. - Starý y Ruzicka (48) sugirieron la fórmula $\text{Se}(\text{HDz})_4$ para el -- complejo de ditizonato de selenio, basada en la descomposición del complejo con ácido dietilditiocarbámico para liberar la ditizona, la cual fue determinada espectrofotométricamente. La - composición del complejo quedó bien establecida como $\text{Se}(\text{HDz})_4$ por - Starý et al (47) en estudios posteriores, utilizando ^{75}Se (IV); ellos separaron e identificaron la ditizona libre, su producto de oxidación, selenio elemental y su complejo utilizando cromatografía de capa fina. En contraste, Irving y Ramakishna (37) man - tienen que el color amarillo formado no es ditizonato de sele - nio, sino un producto de oxidación de la ditizona.

En vista de la controversia con respecto al producto formado cuando se hace reaccionar el selenio (IV) con ditizona, - la extracción del selenio (IV) en tetracloruro de carbono fue seguida utilizando espectrometría por absorción atómica. Se aspiraron soluciones acuosas en una flama de aire - acetileno y se midieron las absorbancias a 196 nm. En ausencia de ditizona, el tetracloruro de carbono no elimina el selenio (IV) de soluciones acuosas conteniendo ácido clorhídrico 6 M.

La gráfica de calibración en un intervalo de 0 a 10 μg de selenio se prepararon utilizando el procedimiento de Mabuchi y Nakahara (29). El método monocolor, en el cual el exceso de ditizona fue eliminado con amoniaco acuoso dió una relación -- rectilínea para las mediciones a 420 nm. La sensibilidad del método es obviamente satisfactoria para propósitos analíticos. En contraste, el método de colores mezclados dió una considerable absorbancia cuando la concentración de selenio era cero, - curvatura en la gráfica de calibración y menor sensibilidad.

Los excesos de ditizona generalmente son removidos lavando el extracto de tetracloruro de carbono con amoniaco; se encontró que aún cuando la absorbancia a 420 nm decrece rápidamente al principio, continúa decreciendo con tratamientos prolongados con amoniaco, por lo que es necesario un procedimiento de lavado cuidadosamente controlado. Durante estos experimentos se observó que el ditizonato de selenio no es muy estable en tetracloruro de carbono, particularmente cuando es ex -

puesto a la luz artificial. La absorbancia no disminuyó cuando se le dió al extracto una última lavada con ácido clorhídrico diluído. La inestabilidad del ditizonato de selenio en tetracloruro de carbono puede, en parte, ser debida al efecto del amoniaco residual disuelto en tetracloruro de carbono.

Un procedimiento alternativo es medir la disminución en la absorbancia de la ditizona en tetracloruro de carbono a 620 nm en lugar del incremento de la absorbancia a 420 nm causada por el ditizonato de selenio. La ditizona muestra una gran absorbancia a 620 nm, región en la cual el complejo de selenio es mínima. A 420 nm, región en donde normalmente se hacen las medidas de determinación de concentración, tanto la ditizona como el ditizonato de selenio tienen una absorbancia considerable.

III

TECNICAS

DETERMINACION DE PLOMOAPARATOS:

El equipo a usarse deberá ser de silicato de boro. Se debe lavar regularmente con ácido nítrico, de grado analítico, diluido 1 a 1 y enjuagado con agua destilada.

Es necesario un espectrofotómetro con longitudes de onda - ajustables y con celdas de silicio, con una trayectoria de luz de 1 cm.

REACTIVOS:

CITRATO DE SODIO.

SOLUCIONES DE CIANURO DE POTASIO.

m-CRESOL PURPURA.

DITIZONA.

SOLUCIONES DE PLOMO.

CITRATO DE SODIO: Se disuelven 500 gr de citrato de sodio en agua destilada y se agrega hidróxido de amonio hasta un pH - de 9.2. Se diluye la solución hasta 1 litro con agua destilada y se agita agregando pequeñas porciones de solución de ditizona (50 mg de ditizona purificada por litro de cloroformo) hasta -- que el color verde no desaparezca. Se agita con pequeñas por - ciones de cloroformo para eliminar la ditizona retenida por la

solución.

SOLUCIONES DE CIANURO DE POTASIO: Las soluciones se preparan disolviendo 100 g de sal en agua redestilada y diluyendo a 1 litro con agua redestilada. También se prepara una solución amoniacal agregando 75 ml de hidróxido de amonio destilado 15 N y 325 ml de agua redestilada a 100 ml de solución de cianuro de potasio.

m-CRESOL PURPURA: Se disuelven 100 mg de m-cresol púrpura en 5.2 ml de solución de hidróxido de sodio 0.05 N, se diluye a 100 ml con agua redestilada y se filtra a través de un papel -- filtro de porosidad media.

DITIZONA: Las soluciones de ditizona se descomponen rápidamente cuando son expuestas a calor o a luz directa del sol -- (41). Es recomendable que cuando la ditizona no se esté utilizando se guarde en un lugar frío, oscuro y en botella color ambar; de esta forma, la ditizona purificada puede ser utilizada por lo menos 1 mes sin que se deteriore.

Para purificar la ditizona, se disuelven 0.5g en 50ml de cloroformo y se filtra a través de un crisol de vidrio. La ditizona se extrae agitando la solución con cuatro porciones sucesivas, de 50 a 75 ml, de hidróxido de amonio destilado. Se desecha la fase de cloroformo. El extracto acuoso se pasa a través de un pequeño tapón de algodón y se junta en un embudo de separación.

Se acidifica un poco la solución agregando ácido clorhídrico -- destilado, diluido 1 a 1, el cual precipita a la ditizona y se extrae con dos o tres porciones de 15 a 20 ml de cloroformo. - Los extractos de cloroformo se agitan dos veces con un volumen igual de agua redestilada. La solución de cloroformo se vacía en un pequeño plato de vidrio, preferiblemente de sílice, y se evapora el cloroformo a 50°C. Finalmente se seca en un desecador.

Se prepara una solución concentrada de ditizona disolviendo 18 mg de ditizona purificada en 1 litro de cloroformo. Se prepara una solución estándar que contenga 8 mg de material purificado en 1 litro de cloroformo.

SOLUCIONES DE PLOMO: Se prepara una solución estándar disolviendo 160 mg de nitrato de plomo, previamente secado de 100 a 110°C, en 300 ml de ácido nítrico destilado, diluido 1 a 2, - en un matraz aforado de 1 litro. Se afora a 1 litro con agua - redestilada y se mezcla bien. Esta solución contiene 100 μg de plomo por ml. Para preparar una solución de trabajo estándar, se transfieren 5 ml de la solución anterior a un matraz aforado de 500 ml, se afora con agua destilada y se mezcla bien. Esta solución contiene 1 μg de plomo por ml; esta solución no debe - ser guardada por más de uno o dos días.

PROCEDIMIENTO:

DISOLUCION DE LA MUESTRA: Se pesan alrededor de 50 mg de la muestra que contenga aproximadamente 150 μg de plomo, se -- transfiere a un matraz de bola de 100 ml, se le añaden 30 ml de ácido sulfúrico y se calienta por una hora a 150 - 200 °C. Es conveniente poner un embudo de varilla corta sobre el matraz - para reducir la pérdida de ácido durante el calentamiento. Una vez que la solución se ha enfriado, se le añaden 30 ml de áci- do nítrico diluído 1 a 2 y se hierve la solución para eliminar óxidos de nitrógeno. Se añaden 20 ml de agua caliente y se po ne en baño maría durante 15 minutos. Si no se aprecia ningún residuo, se pasa la solución a un matraz aforado de 100 ml, se - diluye hasta casi 100 ml con agua destilada caliente, se enfría a temperatura ambiente y se afora a 100 ml.

Si una cantidad apreciable de residuo se encuentra presen- te después del tratamiento con ácido sulfúrico y ácido nítrico y la adición de agua, la solución, aún caliente, se filtra en - un papel de porosidad media, el filtrado se recibe en un matraz aforado de 100 ml y el papel se lava con ácido nítrico caliente, diluído 1 a 99. El papel se pone en un pequeño crisol de plati no, el cual ha sido limpiado con ácido nítrico caliente, diluí- do 1 a 1. Se saturan el papel y el residuo con ácido sulfúrico y se calienta a 500°C hasta que el papel ha sido convertido com pletamente en cenizas. Una vez frío, el residuo se trata con - ácido fluorhídrico y ácido nítrico y se evapora hasta que se se que. El proceso de añadir ácido nítrico se repite varias veces hasta eliminar el ácido fluorhídrico. El residuo se disuelve -

en una pequeña cantidad de ácido nítrico caliente, diluido 1 a 9, y esta solución es agregada a la solución muestra en el matraz aforado.

SEPARACION DE PLOMO: Una alícuota de 10 ml de la muestra se pasa a un embudo de separación de 125 ml y se agregan 5 ml de ácido sulfuroso al 6%, 5 ml de solución de citrato de sodio y algunas gotas de la solución de indicador m-cresol púrpura. Se agrega poco a poco hidróxido de amonio hasta que la solución se torne color púrpura y después se agregan otros 4.5 ml de hidróxido de amonio y 2.5 ml de solución de cianuro de potasio.

Se agregan 10 ml de solución concentrada de ditizona a la muestra, que se encuentra aproximadamente a un pH de 9.2 y se agita por 1 minuto. Se vacía el extracto de ditizona en un embudo de separación de 60 ml. Se agregan 10 ml más de solución concentrada de ditizona a la fase acuosa y se agita por 30 segundos. Este extracto de ditizona se añade al anterior. Se agregan 10 ml de cloroformo a la fase acuosa y se agita la solución por 5 segundos. Se vacía la fase de cloroformo al embudo que contiene los dos extractos de ditizona y se desecha la fase acuosa.

Se agregan 25 ml de ácido nítrico diluido 1 a 99 a los extractos de ditizona y se agita durante 30 segundos para sacar el plomo de la fase de ditizona. Se desecha la fase de ditizona. Se agregan 25 ml de cloroformo a la fase acuosa y se agita

por 5 segundos. Se desecha la fase de cloroformo y se agregan 5 ml de solución amoniacal de cianuro de potasio a la fase acuosa para volver a tener un pH de aproximadamente 9.2. Se agregan exactamente 15 ml de solución estándar de ditizona y se agita durante 2 minutos para la extracción final de plomo. Se deja reposar la muestra durante 2 minutos para que las fases se separen completamente, Se coloca un papel filtro en el tubo del embudo. Al separar las fases, los 2 ó 3 primeros mililitros del extracto de ditizona se desechan, y lo restante se vacía en un tubo de prueba con tapón de vidrio. El papel filtro absorbe las gotas de agua que pudieron haber quedado suspendidas en el extracto de ditizona.

MEDICION DE LA ABSORBANCIA: El extracto de ditizona se pasa a una celda de 1 cm y se mide la absorbancia contra una solución de referencia, la cual puede ser agua destilada. La longitud de onda óptima para esta medición es 520 nm.

La curva estándar se realiza haciendo mediciones de soluciones estándares que contengan de 5 a 20 μg de plomo, haciendo exactamente el mismo procedimiento, excepto por el tratamiento preliminar con calor. La curva sigue la ley de Beer.

CALCULOS:

La pendiente promedio de las curvas estándares fue de 0.0160 unidades de absorbancia por mg de plomo. Las concentra-

ciones de plomo se encontraron directamente en la curva estándar.

DETERMINACION DE ESTAÑO Y PLOMO ORGANICOSMATERIALES Y REACTIVOS:

DICLORURO DE DIMETIL ESTAÑO.

CLORURO DE TRIMETIL ESTAÑO.

HIDROXIDO DE TRIETIL ESTAÑO.

TRJETIL ESTAÑO.

SOLUCION BUFFER.

3-HIDROXIFLAVONA.

DITIZONA.

DICLORURO DE DIMETIL ESTAÑO Y CLORURO DE TRIMETIL ESTAÑO: -
Fueron recristalizados de petróleo ligero (rango de ebullición -
40 - 60°C).

HIDROXIDO DE TRIETIL ESTAÑO: Se purifica como sigue: Se -
disuelven 10 g de hidróxido en 60 ml de cloroformo y se filtra -
para eliminar el material insoluble. La fase de cloroformo se -
lava dos veces con 25 ml de solución de hidróxido de sodio 0.1 M
eliminándose las fases acuosas. Se agrega acetona hasta 200 ml
y el hidróxido se convierte en sulfato.

TRJETIL ESTAÑO: Los compuestos de trietil estaño pueden --
ser purificados de la siguiente manera: Una cantidad apropiada
de solución etanólica de cloruro de trietil estaño [^{113}Sn] se
agrega a 5 ml de ácido nítrico 0.02 M y el tetraetil estaño se

extrae con 5 ml de benceno. Esto se lleva a cabo en un embudo de separación redondo, utilizando un agitador magnético. La fase inferior, acuosa, se pasa a otro embudo de separación conteniendo 5 ml de solución de hidróxido de sodio 0.04 M y después es extraída de la misma manera con 10 ml de cloroformo. Por este procedimiento, el hidróxido de trietil estaño es extraído hacia la fase de cloroformo, dejando el dietil estaño en la fase acuosa. La fase inferior, de cloroformo, se pasa a otro embudo de separación conteniendo 5 ml de ácido nítrico 0.02 M para transferir el trietil estaño extraído a la fase acuosa. Después de agitar, la fase de cloroformo se elimina. El embudo se lava con 5 ml de cloroformo, la fase acuosa se pasa a un tubo de vidrio y el cloroformo aún presente se elimina burbujeando aire a través de la solución. El trietil estaño ^{113}Sn purificado puede ser guardado en solución de ácido nítrico diluido.

BUFFER: Se disuelven en agua 52.5 g de dietanol amina, 310 g de perclorato de sodio monohidratado, 1 g de sal disódica de EDTA y se agregan 37.5 ml de ácido perclórico al 60% m/m. La solución se diluye con agua hasta 500 ml. El pH debe ser de 9.0.

3-HIDROXIFLAVONA: Solución al 0.01% (420 μM) en tolueno.

DITIZONA: Una solución de ditizona al 0.03% en cloroformo se guarda en la oscuridad y a 5°C y se diluye 10 veces con cloroformo, hasta 117 μM , inmediatamente antes de usarse. La absorbancia molar de la ditizona en cloroformo se midió y se encontró

que era de 4.02×10^4 mol/l cm a 610 nm.

PROCEDIMIENTOS:

REACCION DE LOS ORGANOMETALES CON DITIZONA: A 8 ml de solución buffer se agregaron varias cantidades (0 - 100 μ l) de organometal en agua o dimetilformamida. Se agregaron 5 ml de cloroformo y 1 ml de ditizona en cloroformo y se agitaron durante 10 segundos los tubos con tapón de vidrio. Después de centrifugar se midió la absorbancia de la fase de cloroformo a 610 nm - en celdas de 2 cm y se comparó con la obtenida en la ausencia - del organometal.

REACCION DEL ORGANOMETAL CON 3-HIDROXIFLAVONA: A 7 ml de buffer se agregaron varias cantidades (0 - 100 μ l) de organometal en agua o en dimetilformamida. Se agregaron 7 ml de 3-hidroxiflavona en tolueno y las capas se mezclaron vigorosamente. Después de una pequeña centrifugación se midió la fluorescencia de la fase de tolueno utilizando el procedimiento "A" (ver Tabla 2). Para alta sensibilidad, se utilizó el procedimiento -- "B" (Tabla 2)

Para los dos procedimientos anteriores se obtuvieron resultados idénticos, sin importar que el metal se agregara en agua o en dimetil formamida. La máxima cantidad agregada de dimetil formamida fueron 100 μ l, de tal manera que la concentración máxima posible en el cloroformo o el tolueno fue de aproximadamen

te 1.58.

DETERMINACION DE PLATAREACTIVOS:

SOLUCION ESTANDAR DE PLATA.

SOLUCION DE DITIZONA.

ACIDO PERCLORICO.

SOLUCION ACUOSA DE ACIDO ASCORBICO AL 1%.

SOLUCION ESTANDAR DE PLATA: Se diluyen 9.3 ml de nitrato de plata 0.1 N hasta 1 litro con agua, y 10 ml de esta solución hasta 100 ml con agua. La solución final contiene 10 μ g de plata por ml. Esta solución debe ser utilizada poco tiempo después de preparada.

SOLUCION DE DITIZONA en cloroformo al 0.001%: Se prepara diluyendo una solución al 0.1% de ditizona en cloroformo, con cloroformo, inmediatamente antes de usarse. Para cantidades de plata mayores a 10 μ g, es mejor utilizar soluciones de ditizona de mayor concentración para disminuir el volumen de la fase orgánica, y por lo tanto, facilitar al final el igualamiento del color.

ACIDO PERCLORICO al 60% (s.g. 1.54): Aproximadamente 10 N.

SOLUCION ACUOSA DE ACIDO ASCORBICO al 1%: Esta solución debe ser fresca en el momento de usarse.

PREPARACION DE LA MUESTRA:

Se disuelve una pequeña cantidad de muestra en ácido perclórico al 60%, dando un exceso de 7 ml. El monóxido de plomo se disuelve fácilmente, pero la solución de plomo puede requerir un poco de ácido nítrico. La solución se calienta hasta que esté incolora. Para disolver el plomo rojo se deben agregar unas gotas de peróxido de hidrógeno (20 volúmenes) al ácido perclórico y cuando la muestra se haya disuelto completamente, el exceso de peróxido se destruye agregando unas gotas de una solución diluida de permanganato de potasio hasta que la solución tenga un color rosado.

PROCEDIMIENTO:

La solución muestra se transfiere a un embudo de separación de 100 ml, se diluye con agua a 20 ml y se le agregan 5 ml de solución de ácido ascórbico. Se le agregan pequeñas porciones de solución de ditizona de una bureta, agitando bien después de cada adición. La fase de ditizona toma un color amarillo si se encuentra plata presente. Se continúa agregando solución de ditizona hasta que la fase orgánica tenga un color amarillo verdoso. Se prepara una solución de referencia y se le agrega la misma cantidad de solución de ditizona.

La solución muestra se titula con una solución estándar de plata, agitando el embudo de separación después de cada adición,

hasta que la fase orgánica de la muestra tenga el mismo color - que el de la prueba.

La cantidad de plata presente en la muestra (en microgramos) se calcula multiplicando el volumen utilizado de la solución estándar de plata (en mililitros) por 10.

DETERMINACION DE MERCURIO

En esta sección se presentan diferentes métodos para la de terminación de mercurio, estos métodos difieren en el tratamiento de las muestras pero la separación final del mercurio es por el mismo procedimiento.

MERCURIO EN ORINA

REACTIVOS:

PEROXIDO DE HIDROGENO.

CATALIZADOR.

REACTIVO DE PRUEBA PARA PEROXIDO.

ACIDO ACETICO GLACIAL.

HIDROXIDO DE AMONIO.

CLOROFORMO.

DITOLYL MERCURIO.

SOLUCION DE DITIZONA.

SOLUCION ESTANDAR DE MERCURIO.

PEROXIDO DE HIDROGENO al 50%, de grado técnico.

MEZCLA DEL CATALIZADOR: Acido clorhídrico 6 N, conteniendo un gramo de cloruro férrico hexahidratado y 2 g de sulfato - de cromo y potasio por 100 ml de solución.

REACTIVO DE PRUEBA PARA PEROXIDO: 10 g de sulfato de titanio se agitan durante varias horas con 50 ml de agua y 20 g de ácido sulfúrico y se centrifugan hasta obtener una solución clara.

ACIDO ACETICO GLACIAL 0.3 N.

HIDROXIDO DE AMONIO: Diluido con dos volúmenes de agua redestilada.

CLOROFORMO redestilado.

DITOLYL MERCURIO: Se disuelven 20 mg de ditolyl mercurio por reflujo en 200 ml de alcohol etílico neutral redestilado. - Esta solución es estable durante seis semanas si es guardada en botella oscura y sin refrigerar.

SOLUCION DE DITIZONA: Se disuelven 100 mg de ditizona en 100 ml de cloroformo y son guardados en refrigeración. Diluyendo 3 ml en 90 ml de cloroformo da un rango de trabajo de 0 a 8 μ g de mercurio.

SOLUCION ESTANDAR DE MERCURIO: Se disuelve cloruro de mercurio en agua, en una pequeña porción de 0.1345 g por 100 ml de ácido sulfúrico 1 N. Para uso diario la solución se diluye a 1 ml por 100 ml.

PREPARACION DE LA MUESTRA:

Una muestra de orina que no exceda los 100 ml se coloca en un matraz de 300 ml que tenga unión de vidrio. La mezcla de catalizador es agregada en una porción de 10 ml y el peróxido de hidrógeno en una proporción de 11 a 12 ml por 100 ml de muestra. - El cuello del matraz se lava y se conecta a un condensador. Se pone el matraz en baño maría. Durante el calentamiento se lleva a cabo la oxidación y la solución toma un color verde pálido. - Cuando todo el peróxido de hidrógeno ha reaccionado (ya no aparecen más burbujas en el líquido), se continúa calentando por 30 minutos. Se debe evitar un sobrecalentamiento.

DETERMINACION:

Una vez que la muestra se ha enfriado, se le hace una prueba poniendo en un vidrio de reloj unas gotas de reactivo de prueba para peróxido y se le agrega una gota de muestra con una varilla de vidrio limpia. Cualquier coloración amarilla o naranja indicaría presencia de peróxido. La muestra se filtra a través de un papel filtro de fibra de vidrio; esta operación se puede omitir si no hay presencia de bismuto o plata. Una vez filtrada la muestra, se pasa a un embudo de separación de 250 ml y se agrega 1 ml de ácido acético glacial. El pH se ajusta con un poco de amoniaco a un valor de 3 a 3.5. Se agrega 1 ml de di-tolyl mercurio y se agita vigorosamente el embudo. Después de 1 minuto se agregan 10 ml de cloroformo y se agita el embudo vigo

rosamente durante 1 minuto. Si en la muestra se forman emulsiones debido a la separación de compuestos parcialmente solubles de hierro, se debe agregar 1 g de ácido cítrico antes del ajuste del pH.

Se permite que se separen las fases acuosa y clorofórmica, esta última se pasa a un embudo de separación que contenga 25 - ml de ácido acético 0.3 N. Se agrega 1 ml de ditizona diluida y se agita el embudo por 30 segundos. La fase clorofórmica se pasa a un matraz aforado de 10 ml y se afora con cloroformo. El porcentaje de transmitancia de la ditizona que no reaccionó es - medido con un espectrofotómetro o un colorímetro a 620 nm. La cantidad de mercurio en la muestra es determinada a partir de - una curva calculada con cantidades conocidas de mercurio, efectuándoles el análisis con todos los reactivos.

MERCURIO EN MATERIAL BIOLÓGICO

REACTIVOS:

CLOROFORMO.

SULFATO DE HIDROXILAMINA.

SULFAMATO DE AMONIO.

SOLUCION DE DITIZONA.

Aunque generalmente microcantidades de mercurio inorgánico son suficientes para contaminar, el fenilmercurio no lo es; por

por ésto no es necesaria una rígurosa purificación de los reactivos, excepto el cloroformo.

CLOROFORMO: Se le debe hacer una primera extracción con 2% de su volumen de ácido sulfúrico, posteriormente se le hacen 3 extracciones con 30% de cloruro de sodio. Se agita el cloroformo con óxido de calcio y cloruro de calcio anhidro, se filtra y se destila. Se agrega 1% de alcohol etílico como conservador. Cloroformo usado puede ser recuperado primero destilando con óxido de calcio y posteriormente siguiendo el procedimiento citado anteriormente.

SULFATO DE HIDROXILAMINA: Se disuelve 30% m/v en agua y se filtra.

SULFATO DE AMONIO: Se disuelve 30% m/v en agua y se filtra.

DITIZONA: Se disuelve ditizona en cloroformo purificado, en una concentración de 1 mg por ml. Para uso diario se diluye en una proporción de 1 a 30 ml con cloroformo. Esta concentración dá unos límites de trabajo de 0 a 30 μ g de acetato de fenil mercurio.

COLUMNAS DE ABSORCION:

Estas columnas se utilizan para el análisis de muestras sólidas, y se preparan uniendo un tubo capilar de vidrio de 75 mm

de largo y 0.5 mm de diámetro interno a un tubo de vidrio de 85 mm de largo y 10 mm de diámetro interno y éste a su vez con un depósito de 75 mm de largo y 18 mm de diámetro interior, el cual se encuentra en la parte alta. En la parte inferior de la columna se pone un pedazo de papel filtro de fibra de vidrio y se añade celita a una profundidad de 55 mm. Se empaacan 5 mm de -- carbonato de calcio en la parte superior.

PROCEDIMIENTO:

MUESTRAS LIQUIDAS: Se ponen de 5 a 10 ml de muestra en un matraz de 250 ml con 20 ml de hidróxido de sodio 1 N. Se conecta el matraz a un condensador de reflujo y se pone en baño maría durante 20 ó 30 minutos. Una vez frío, se agregan 12.5 ml de solución de permanganato de potasio por cada 5 ml de muestra y se agita. Se mezcla un volumen igual a la mitad del volumen de permanganato usado, con la mitad de su volumen de amoniaco.- Esta mezcla se agrega a la muestra con el permanganato agitando. Finalmente se agregan 5 ml de solución de sulfato de amonio. La mezcla reaccionante se enfría al chorro de agua. Se agrega ácido clorhídrico 12 N, bajo la superficie del líquido, para disminuir el pH a 1 o menos. Si es necesario, se enfría la muestra, pero no por más de 5 minutos.

Se pasa la solución a un embudo de separación que contenga 11 ml de cloroformo y la mezcla se agita vigorosamente por 1 minuto. La fase de cloroformo se pasa a otro embudo de separa --

ción que contenga 20 ml de ácido clorhídrico 1 N y se agita por 45 segundos. La fase inferior se pasa a un embudo de separación que contenga 25 ml de ácido acético 0.3 N, se agrega 1 ml de ditizona diluída y se agita por 30 segundos. La fase de cloroformo se pasa a un tubo de prueba volumétrico y se lleva a 11 ml. Se le determina la transmitancia a 620 nm en un colorímetro fotoeléctrico. Se determina el porcentaje de transmitancia del color verde de la ditizona que no reaccionó y no el del color amarillo del ditizonato del fenilmercurio. El porcentaje de transmitancia se compara con una curva estándar preparada de la misma manera.

MUESTRAS SOLIDAS: Se pesa 1 g del tejido y se pone en un matraz de 250 ml con 20 ml de hidróxido de sodio 1 N y se calienta en baño maría hasta 10 minutos después de que se haya disuelto la muestra.

El procedimiento es el mismo que el de líquidos, sin embargo, después de la extracción con ácido clorhídrico 1 N, la fase de cloroformo se nota un poco borrosa. Para clarificarla se pasa a través de una pequeña columna de celita utilizando una presión de 8 Psig para forzar al cloroformo a que pase, la columna se lava con un poco de cloroformo. Se recibe el cloroformo (no más de 10 ml) en un embudo de separación que contenga 25 ml de ácido acético 0.3 N y se sigue el mismo procedimiento que para la muestra líquida.

MERCURIO EN FRUTASEQUIPO:

Un matraz de bola de 500 ml de dos bocas, sosteniendo en una boca un embudo de separación y en la otra boca un condensador de aire de 10 pulgadas de largo y 1 pulgada de diámetro; en la parte superior del condensador se instala un condensador de agua de doble superficie.

REACTIVOS:

ACIDO SULFURICO CONCENTRADO.

ACIDO NITRICO CONCENTRADO.

PEROXIDO DE HIDROGENO, 30% m/v.

SOLUCION DE AMONIACO, sg 0.88.

ACIDO ACETICO, 30% v/v.

ACIDO CLORHIDRICO, 0.1 N.

SOLUCION DE HIPOCLORITO DE SODIO.

SOLUCION DE CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA.

SOLUCION DE TIOSULFATO DE SODIO.

CLOROFORMO.

SOLUCIONES DE DITIZONA.

SOLUCION DE CLORURO MERCURICO.

POLVO DE SELENIO.

SOLUCION DE HIPOCLORITO DE SODIO: Solución conteniendo 5%

m/v de cloro disponible. Debe estar libre de mercurio. Se debe guardar en refrigeración.

SOLUCION DE CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA: Solución acuosa 20% m/v. Se extrae la solución con ditizona diluída hasta que la fase cloroformo quede verde, el exceso de ditizona se elimina con cloroformo y se filtra.

SOLUCION DE TIOSULFATO DE SODIO: Solución acuosa al 1.5% m/v. Se prepara diariamente cuando sea requerida.

CLOROFORMO: Se purifica por el método de Lead Panel Report (3) y se destila en equipo de vidrio.

SOLUCION DE DITIZONA en almacén: Se disuelven 100 mg de ditizona por litro en cloroformo purificado.

SOLUCION DE DITIZONA: Esta solución contiene 4 mg por litro y se prepara a partir de la solución de ditizona almacenada.

SOLUCION DE CLORURO MERCURICO: Debe contener 1 mg de mercurio por litro. Se diluye para las cantidades estándares de mercurio.

PROCEDIMIENTO:

Se pone una muestra de aproximadamente 50 g en el matraz.-

Se agrega 0.1 g de polvo de selenio y se mezcla bien. Se agregan algunas trazas de vidrio, se ensambla el aparato, manteniendo un flujo de agua rápido a través del condensador y se agrega, por medio del embudo y durante 10 minutos, 20 ml de una mezcla 3 a 1 de ácido sulfúrico y ácido nítrico. Se calienta suavemente hasta que la espuma se haya terminado, añadiendo pequeñas cantidades de ácido nítrico para prevenir carbonización y posteriormente se calienta a reflujo y a todo calor por 3 horas. Se enfría y se agregan 10 ml de peróxido de hidrógeno y se calienta a reflujo por media hora. Se lavan los condensadores con 50 ml de agua, se enfría y se filtra o se centrifuga (media hora a 2000 rpm y 30 cm de radio) y se decanta. Se diluye a 250 ml y se titula 1 ml con hidróxido de sodio 0.1 N y lo restante se ajusta a una acidez de 1 N con solución de amoníaco.

Se transfiere a un embudo de separación de 500 ml y se agregan 5 ml de clorhidrato de hidroxilamina y 10 ml de solución de ditizona. Se agita por un minuto, se permite que se separen las fases y se transfiere la fase de cloroformo a un embudo de separación pequeño que contenga 25 ml de ácido clorhídrico 0.1 N y 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina. Se extrae dos veces con 5 ml de ditizona y se transfieren los extractos al segundo embudo. El segundo embudo se agita bien, se permite la separación de las fases y la fase de cloroformo se transfiere a un tercer embudo de separación que contenga 50 ml de ácido clorhídrico 0.1 N, lavando la fase acuosa con 2 ó 3 ml

de cloroformo, agregándolos al extracto anterior. Al tercer embudo se agregan 2 ml de solución de tiosulfato de sodio, se agita por 1 minuto y se elimina el cloroformo. Se lava con 2 a 3 ml de cloroformo y se elimina la fase de cloroformo, se agregan de 3 a 5 ml de solución de hipoclorito de sodio y se agita por 1 minuto. Se agregan 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina y se agita por 1 minuto. Se deja escapar al cloro, se agita nuevamente y se extrae dos veces con 2 a 3 ml de cloroformo, eliminando el extracto. Se agregan 3 ml de ácido acético y 10 ml de solución de ditizona, se agita bien y se permite la separación. Se seca el tubo del embudo y se inserta un tapón de algodón. Se elimina un poco de la solución y se mide la densidad óptica de lo restante en una celda de 4 cm, utilizando como referencia al cloroformo, a 490 nm.

Se prepara una curva estándar agregando diluciones de la solución de cloruro mercuríco (0 a 5 μg de mercurio) a 50 ml de ácido clorhídrico 0.1 N, 5 ml de solución de clorhidrato de hidroxilamina y 3 ml de ácido acético. Se satura con cloroformo y se extrae el mercurio con 10 ml de solución de ditizona como se describió anteriormente. Se miden las densidades ópticas a 490 nm. Se lleva a cabo una determinación de referencia en los reactivos.

DETERMINACION DE COBRE Y COBALTOAPARATOS:

COLUMNAS: Las columnas cromatográficas se construyen con vidrio de borosilicato de 10 mm de diámetro y 30 cm de longitud con una llave de dos salidas en la parte inferior. Una salida se usa para recibir el efluente, y la otra está conectada, por medio de una tubería de polietileno, a un embudo de separación de 125 ml. Se usa un tapón de lana de vidrio, de 2.5 cm de --- grueso, para soportar el adsorbente. Se conecta un embudo de - goteo de 100 ml a la parte superior de la columna. A 2.5 cm de la parte superior se abre una toma de aire, la cual permite man tener el nivel del líquido constante.

MEDIDOR DE pH: Se utiliza un medidor de pH con electrodos de vidrio y de calomel.

ESPECTROFOTOMETRO: Un espectrofotómetro con celdas de 1 cm.

TUBO DE SECADO: Se prepara un tubo de 8 cm de largo y 10 mm de diámetro soldándole un disco de vidrio en un extremo. Es te tubo se llena parcialmente con 1 a 2 g de sulfato de sodio - anhidro para secar los extractos de tetracloruro de carbono.

MATERIAL DE VIDRIO: Los embudos de separación que se usan son de 125 ml y de varilla corta. Todo el material de vidrio se

debe enjuagar con ditizona y agua triplemente destilada.

REACTIVOS:

ACIDO SILICICO.

TETRACLORURO DE CARBONO.

CLOROFORMO.

SOLUCIONES BUFFER.

CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA.

SOLUCIONES DE SALES DE METAL.

SOLUCIONES DE DITIZONA.

SOLUCION DE PIROFOSFATO DE SODIO.

SOLUCION DE DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO.

SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO.

ACIDO SILICICO: Se utiliza en el estudio cuantitativo. Se le hicieron las siguientes pruebas: malla 100, 1% retenido; malla 150, pasó el 74%; malla 200, pasó el 30%. Fue activado a 500°C por 24 horas cuando fue utilizado para la separación de los dietilditiocarbamatos de cobre y cobalto.

TETRACLORURO DE CARBONO: Se destila en equipo de vidrio y se seca con sulfato de sodio anhidro.

CLOROFORMO: Se seca con cloruro de calcio anhidro y se filtra. Antes de usarse como agente revelador se pasa a través de una columna empacada con 20% de ácido silícico y se filtra.

SOLUCIONES BUFFER: Todas las soluciones buffer se preparan con agua destilada 3 veces. Estas soluciones son de cloruro de amonio y de hidróxido de amonio. Se guardan en frascos de polietileno y se les checa el pH a intervalos regulares.

CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA: 10 μg en 100 ml de agua tridestilada.

SOLUCIONES DE LAS SALES DE METAL: Se preparan soluciones de cobre (II), níquel (II) y cobalto (II), a partir de los nitratos respectivos, en agua tridestilada. Las soluciones se diluyen volumétricamente para dar concentraciones de aproximadamente 10 μg de metal iónico por mililitro.

SOLUCIONES DE DITIZONA: La difeniltiocarbazona Q.P. se disuelve en tetracloruro de carbono para preparar una solución de 0.01% m/v. Después de filtrada se guarda a 0°C.

Todas las soluciones se preparan diluyéndola con tetracloruro de carbono.

SOLUCION DE PIROFOSFATO DE SODIO: Se prepara una solución casi saturada agregando 10 μg de pirofosfato de sodio en 100 ml de agua. Esta solución se purifica añadiéndole 1 ml de solución de dietilditioicarbamato de sodio al 0.1% y extrayendo los quelatos de metales pesados con dos o tres porciones de tetracloruro de carbono. La solución se filtra con papel previamente-

te humedecido, eliminando de esta manera las gotas dispersas de tetracloruro de carbono, y se guarda en un frasco de polietileno. Estas soluciones se deben de preparar periódicamente debido a la lenta hidrólisis del pirofosfato.

SOLUCION DE DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO: Se prepara una solución al 0.1% disolviendo $1 \mu\text{g}$ del reactivo en agua tridestilada y diluyendo a 100 ml. Este reactivo fue preparado cada semana y guardado en lugar obscuro.

SOLUCION DE HIDROXIDO DE SODIO: Se preparan soluciones de 50% en peso y 1 F disolviendo la cantidad requerida de reactivo en agua tridestilada. Las soluciones se guardaron en frascos de polietileno bien tapados.

PROCEDIMIENTO:

En un embudo de separación de 125 ml se pusieron 25 ml de solución buffer, que contenía hidróxido de amonio y cloruro de amonio con un pH de 9.6 a 9.8 y 15 ml de solución de pirofosfato de sodio al 10%. Cantidades conocidas de soluciones estándar de cobalto y cobre fueron agregadas junto con soluciones de elementos interferentes. Después de agregar 2 ml de solución de dietilditiocarbamato de sodio al 0.1%, la mezcla se dejó reposar por 1 minuto. Posteriormente se agregaron de 2 a 3 ml de tetracloruro de carbono y se agitaron los embudos durante 3 minutos. Después de la separación de las fases, el extracto se -

pasó por el tubo de secado. Esta agitación se repitió dos veces con tetracloruro de carbono, y el sulfato de sodio en el tubo de secado fue enjuagado con 1 ml de tetracloruro de carbono. El volumen total del extracto se llevó a aproximadamente 10 ml.

Con 3 μ g de ácido silícico activado, humedecido con tetracloruro de carbono, se produjo una cama de adsorción de aproximadamente 7.5 cm de espesor. El mínimo espesor permitido fue de 6.5 cm, ya que un espesor menor no permite una buena separación. El máximo espesor usado fue de 10 cm, ya que un espesor mayor requiere mayor tiempo para la elución y tiende a dar bandas difusas. El extracto de tetracloruro de carbono que se sacó del dietilditiocarbamato fue transferido a la columna. Para la adsorción de la mezcla de quelatos en la columna se dió un flujo constante de aproximadamente 0.5 ml por minuto. La adsorción fue completada con 2 a 3 enjuagues con tetracloruro de carbono.

El revelador, 50% cloroformo - 50% tetracloruro de carbono, se pasó a través de la columna a un flujo de 0.3 a 0.4 ml por minuto. El tiempo total de la elución para ambas zonas varió entre 1 y 2 horas, dependiendo de la longitud de la columna y del flujo del revelador.

Las dos zonas de los quelatos en la elución fueron pasadas a matraces Erlenmeyer de 25 ml. Los solventes orgánicos fueron evaporados y a los residuos se les agregaron 0.75 ml de ácido -

sulfúrico concentrado y ácido perclórico al 60%. Estas soluciones se calentaron a una temperatura de 200 a 250°C hasta que se tornaron incoloras. Después de frías las soluciones, se diluyeron con un volumen igual de agua tridestilada y el ácido se neutralizó con unas gotas de hidróxido de sodio al 50% utilizando rojo de metilo como indicador. La solución fue acidificada nuevamente agregándole una gota de ácido sulfúrico concentrado. Se agregó solución de hidróxido de sodio 1 F hasta que el indicador volvió a cambiar a amarillo. La muestra de cobalto se diluyó con agua tridestilada para análisis colorimétricos subsiguientes. A la muestra de cobre se le agregó una gota de ácido clorhídrico concentrado y se diluyó. Si se estima que la muestra tuviera alrededor de 7 μg de cobalto o de cobre, las soluciones se pasan a matraces aforados de 25 ml y se aforan. El análisis fotométrico de cada muestra se llevó a cabo de acuerdo -- con los siguientes procedimientos.

COBRE: En dos embudos de separación de 125 ml se pusieron 20 ml de ácido clorhídrico 0.03 F. A cada embudo se agregaron dos gotas de solución de clorhidrato de hidroxilamina para minimizar la oxidación del reactivo. A un embudo se agregó 1 ml de solución estándar de cobre (10.3 μg de cobre por ml) y al otro embudo una alícuota apropiada. Se agregaron exactamente 10 ml del reactivo de ditizona y se agitaron por 10 minutos. Una vez que las fases se habían separado, se sacó una pequeña cantidad de la fase orgánica de cada embudo y se les midió la absorbancia a 510 nm, usando tetracloruro de carbono como referencia. --

La curva de calibración original se reajustó utilizando la absorbancia de la solución estándar, y la concentración de la muestra se encontró con esta curva.

COBALTO: En dos embudos de separación de 125 ml se pusieron 25 ml de solución buffer de hidróxido de amonio y cloruro de amonio (pH 9.6 a 9.8). Para medir la cantidad de solución estándar de cobalto que se agregó (8.95 μg por ml) a uno de los embudos, se utilizó una pipeta calibrada; al otro embudo se agregó una alícuota de la muestra. Un volumen equivalente de agua tridestilada se agregó a la solución estándar para mantener una igualdad en los volúmenes acuosos. A cada embudo se agregaron 10 ml de ditizona (0.0021 a 0.0027% m/v). Después de agitar por 5 minutos, se permitió la separación de las fases y se sacó una porción de la fase orgánica de cada embudo. Se les determinó su absorbancia a 545 nm utilizando como referencia tetracloruro de carbono. La curva de calibración original se reajustó utilizando la absorbancia de la solución estándar y la concentración de la muestra se encontró con esta curva.

INTERFERENCIAS: Se prepararon muestras sintéticas que contenían cantidades estándares de cobre y cobalto junto con cantidades variables de metales interferentes. Los resultados de los análisis de dichas muestras se pueden resumir como sigue.

NIQUEL: Se observó que hasta 50 μg de níquel no causan

dificultad. La elución de la banda de dietilditiocarbamato de cobalto es muy clara y se encuentran sólo muy pequeñas cantidades de níquel. En el rango de pH utilizado, la interferencia fotométrica de trazas de níquel es muy pequeña. A estos valores de pH se encontró, en la curva de pH vs absorbancia del quelato de níquel, que la absorbancia del quelato de níquel es insignificante.

HIERRO Y MANGANESO: Para prevenir la interferencia de 10 mg de hierro y 5 mg de manganeso se agregó pirofosfato a la solución buffer de hidróxido de amonio y cloruro de amonio antes de la extracción de los dietilditiocarbamatos. Es muy probable que cantidades mayores de estos metales puedan estar presentes sin causar errores en las determinaciones. Al hacer la extracción de cobre y cobalto en estas condiciones, solamente se observó el dietilditiocarbamato de hierro (III) en la parte superior de la columna.

ZINC Y CADMIO: Zinc y cadmio forman compuestos blancos - insolubles con dietilditiocarbamato de sodio en solución básica. Estos compuestos son muy levemente extraídos con tetracloruro de carbono. No se notó ninguna interferencia con la presencia de 10 mg de zinc y 0.1 mg de cadmio.

BISMUTO: El bismuto forma un dietilditiocarbamato amarillo muy soluble en tetracloruro de carbono, y cuando se encuentra en cantidades mayores a unos cuantos microgramos causa ---

grandes interferencias en la determinación fotométrica de cobre con dietilditiocarbamato. Así mismo, el bismuto también es extraído con ditizona en solución amoniacal causando interferencia en la determinación colorimétrica del cobalto.

En la Tabla 10 se resumen algunos análisis representativos de cobre y cobalto en presencia de algunos interferentes comunes.

DETERMINACION DE CADMIOM E T O D O IAPARATOS:

Embudos de separación de 125 ml. Las llaves de los embudos deben de ser engrasadas después de cada uso debido al efecto corrosivo del álcali. El embudo se debe limpiar con ácido y enjuagarse con agua destilada.

Espectrómetro con un juego de tubos de prueba de 22 x 175 - mm, dando una trayectoria de luz de 2 cm, se utilizó en un sostén especial puesto en el espectrómetro.

REACTIVOS:

TARTRATO DE SODIO Y POTASIO.

HIDROXIDO DE SODIO.

HIDROXIDO DE SODIO 40% - CIANURO DE POTASIO 1%.

HIDROXIDO DE SODIO 40% - CIANURO DE POTASIO 0.05%.

CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA.

CLOROFORMO.

SOLUCION DE DITIZONA PARA EXTRACCION.

SOLUCION ESTANDAR DE DITIZONA.

SOLUCION DE COBALTO.

SOLUCION ESTANDAR DE CADMIO

ACIDO DE LAVADO.

TARTRATO DE SODIO Y POTASIO: Se disuelven 25 g en agua destilada y se lleva a 100 ml.

HIDROXIDO DE SODIO: Se disuelven 400 g y se lleva a 1 li - tro en agua destilada. Se debe guardar en una botella revestida en su interior con parafina y con tapón de hule.

HIDROXIDO DE SODIO 40% - CIANURO DE POTASIO 1%: Se disuelven 400 g de hidróxido de sodio y 10 g de cianuro de potasio y - se lleva a 1 litro con agua destilada. El cianuro se deteriora lentamente, pero la solución puede ser usada de 1 a 2 meses si - es guardada en un frasco revestido en su interior con parafina y con tapón de hule.

HIDROXIDO DE SODIO 40% - CIANURO DE POTASIO 0.05%: Se di - suelven 400 g de hidróxido de sodio y 0.5 g de cianuro de pota - sio y se lleva a 1 litro. El cianuro se deteriora lentamente, - pero la solución puede ser utilizada por 1 ó 2 meses si es guar - dada en botellas revestidas interiormente con parafina y con ta - pón de hule.

CLORHIDRATO DE HIDROXILAMINA: Se disuelven 20 g y se lleva a 1 litro con agua destilada.

CLOROFORMO: Para probar el cloroformo a usar en este procedimiento, se agrega una pequeña cantidad de ditizona a una porción de cloroformo en un tubo de prueba con tapón, de tal manera que dé un tinte verde. Si el cloroformo es apropiado, el color verde deberá ser estable por un día.

SOLUCION DE DITIZONA para extracción: Se disuelven 80 mg de ditizona en 1 litro de cloroformo. Se debe guardar en botella ámbar y en el refrigerador, y utilizarse aún fría.

SOLUCION ESTANDAR DE DITIZONA: Se disuelven 8 mg de ditizona en 1 litro de cloroformo. Se debe guardar en una botella ámbar en el refrigerador, y se debe utilizar a temperatura ambiente. La solución fresca debe tener uno o dos días, y posteriormente se debe estandarizar como lo indica el procedimiento.

SOLUCION DE COBALTO (para separación de talio): Se disuelven 0.1 g de sulfato de cobalto heptahidratado y 5 g de tartrato de sodio y potasio en agua destilada, se agrega una solución de 40 g de bicarbonato de sodio en agua destilada y se lleva a 1 litro. Se debe desechar después de algunas semanas, una vez que empiece a precipitarse.

SOLUCION ESTANDAR DE CADMIO: Se prepara una solución que contenga 10 μ g de cadmio por mililitro en ácido nítrico 1 a 99 disolviendo la cantidad pesada de cadmio metálico en ácido nítrico y diluyendo. Esta solución es diluída con ácido nítrico

CLOROFORMO: Para probar el cloroformo a usar en este procedimiento, se agrega una pequeña cantidad de ditizona a una porción de cloroformo en un tubo de prueba con tapón, de tal manera que dé un tinte verde. Si el cloroformo es apropiado, el color verde deberá ser estable por un día.

SOLUCION DE DITIZONA para extracción: Se disuelven 80 mg de ditizona en 1 litro de cloroformo. Se debe guardar en botella ámbar y en el refrigerador, y utilizarse aún fría.

SOLUCION ESTANDAR DE DITIZONA: Se disuelven 8 mg de ditizona en 1 litro de cloroformo. Se debe guardar en una botella ámbar en el refrigerador, y se debe utilizar a temperatura ambiente. La solución fresca debe tener uno o dos días, y posteriormente se debe estandarizar como lo indica el procedimiento.

SOLUCION DE COBALTO (para separación de talio): Se disuelven 0.1 g de sulfato de cobalto heptahidratado y 5 g de tartrato de sodio y potasio en agua destilada, se agrega una solución de 40 g de bicarbonato de sodio en agua destilada y se lleva a 1 litro. Se debe desechar después de algunas semanas, una vez que empieza a precipitarse.

SOLUCION ESTANDAR DE CADMIO: Se prepara una solución que contenga 10 μ g de cadmio por mililitro en ácido nítrico 1 a 99 disolviendo la cantidad pesada de cadmio metálico en ácido nítrico y diluyendo. Esta solución es diluida con ácido nítrico

1 a 99 para preparar una solución de trabajo que contenga 1 μg de cadmio por mililitro.

ACIDO DE LAVADO, ácido clorhídrico 1:1, solución que se va a utilizar para enjuagar.

PROCEDIMIENTO:

Se pone en un embudo de separación una porción de muestra - calcinada. Ordinariamente no es necesario neutralizar, pero si se encuentran presentes en el embudo más de 0.5 ml de ácido nítrico o su equivalente, se agrega una porción de indicador azul de timol y se titula con hidróxido de sodio hasta un color amarillo. Se lleva el volumen a 25 ml y se agregan los reactivos en el siguiente orden: 1 ml de tartrato de sodio y potasio, 5 ml - de hidróxido de sodio 40%-cianuro de potasio 1%, 1 ml de clorhidrato de hidroxilamina. Se agregan 15 ml de ditizona de extracción, se agita por 1 minuto y se pasa la fase de cloroformo a un segundo embudo conteniendo 25 ml de ácido tartárico frío. Se -- agregan 10 ml de cloroformo al primer embudo, se agita por un minuto, se pasa la fase de cloroformo al segundo embudo. No se debe permitir que la fase acuosa entre al segundo embudo. El tiempo de contacto del cloroformo con el álcali debe ser el mínimo - tiempo necesario para realizar las dos extracciones después de la adición de ditizona. En este paso son extraídos plomo y zinc. - Si la fase acuosa no tiene color naranja debido a un exceso de - ditizona, indica que la cantidad de muestra a analizar es muy grande.

Se agita el embudo durante 2 minutos. Se desecha la fase de cloroformo. Si se piensa que la cantidad de cadmio es mayor a $10 \mu\text{g}$, se debe tomar una alícuota de la fase acuosa y llevarla a 25 ml con ácido tartárico. Se agregan 5 ml de cloroformo, se agita por 1 minuto y se desecha nuevamente la fase de cloroformo, haciendo la separación lo mejor posible y evaporando la última gota de cloroformo por medio de una corriente de aire. Se agregan -- 0.25 ml de clorhidrato de hidroxilamina y 15 ml de solución estándar de ditizona. Se agregan 5 ml de hidróxido de sodio 40%-cianuro de potasio 0.05% y se agita inmediatamente por 1 minuto. El tiempo de contacto con el álcali debe ser nuevamente mínimo. Se inserta un tapón de algodón en el tubo del embudo y se filtra la fase de cloroformo poniéndola en un tubo del fotómetro. Se determina la densidad óptica del color rosa a 518 nm, utilizando como referencia agua destilada. Los tubos deben ser tapados para evitar evaporación y no les debe dar la luz directa del sol.

Una muestra de referencia que contenga todos los reactivos debe ser pasada por todo el procedimiento.

ESTANDARIZACION: Se prepara una serie de embudos de separación que contengan cantidades graduales de cadmio hasta $10 \mu\text{g}$ y se añade ácido tartárico hasta un volumen de 25 ml en cada embudo. Posteriormente se sigue el procedimiento regular, empezando en el lavado con 5 ml de cloroformo.

PREPARACION DE MUESTRAS: El tratamiento preliminar y el

calcinamiento de las muestras dependerá de la naturaleza de -- las sustancias a investigar. Los métodos comunmente usados -- para varios materiales son satisfactorios. Los métodos de cal -- cinado en húmedo son preferibles a los métodos de calcinado en seco debido a la volatilidad del cadmio a altas temperaturas. -- Debido a que la muestra debe ser neutralizada en el procedi -- miento, es preferible preparar un calcinado libre de grandes -- cantidades de ácido.

El ácido nítrico es usado para calcinar muestras tales co -- mo agua, aire y muestras de humos u orina. Si es necesario, -- se pueden añadir pequeñas cantidades de ácido perclórico casi al final del proceso de calcinación. Si la muestra tiene poca ceniza, se puede añadir 0.1 g de sulfato o disulfato de sodio, lo cual previene la pérdida de cadmio.

RECUPERACION DE CADMIO Y ESTABILIDAD DEL COLOR: Inicial -- mente en el trabajo se obtuvieron bajos resultados, ésto se de -- bió a que los reactivos para la extracción final eran añadidos en el orden acostumbrado, siendo primero el álcali fuerte, sin tomar en cuenta el tiempo de contacto antes de la adición de -- la ditizona estándar y la extracción final. Investigaciones -- demostraron que la interacción del álcali con el cloroformo di -- suelto en la fase acuosa formaban un producto soluble en agua que no permitía la extracción del cadmio.

El procedimiento inicial se modificó agregando clorhidra --

to de hidroxilamina a la fase acuosa antes de efectuar las dos extracciones alcalinas y utilizando soluciones frías donde fuera conveniente. En el primer embudo, el que la muestra esté con el álcali no produce ningún daño, ya que no hay cloroformo presente. En el segundo embudo, como la fase acuosa está saturada de cloroformo, el orden de los reactivos se cambió de tal forma que el álcali se agregara al final. Por este simple hecho y minimizando el tiempo de contacto entre el álcali y el cloroformo, se pudieron obtener recuperaciones completas.

Utilizando este último procedimiento, no se encontró ninguna dificultad con la estabilidad del color. Se hicieron -- pruebas exponiendo los colores, en tubos del fotómetro tapados, a una luz de 200 watts a una distancia de 12 pulgadas durante 3 horas, y algunas muestras permanecieron en el laboratorio durante varios días y no se encontró ningún cambio perceptible.

SEPARACION DE METALES INTERFERENTES: Generalmente el cadmio es difícil de extraer en presencia de cianuro. El trabajo experimental mostró que pequeñas cantidades de cianuro no causan problema para una completa extracción de cadmio si se utiliza un exceso de ditizona. Las cantidades de cianuro y ditizona utilizadas en la primera extracción fueron establecidas -- para dar una completa supresión de grandes cantidades de la mayoría de los metales interferentes y al mismo tiempo una completa recuperación de cadmio.

En la primera extracción todos los metales interferentes son eliminados, excepto talio y mercurio. Plomo y zinc son extraídos casi en su totalidad. En la eliminación de interferencias se separan totalmente el zinc y el mercurio. En la última extracción se separan totalmente el plomo y algunos otros metales presentes, excepto el talio.

PROCEDIMIENTO PARA SEPARACION DE TALIO: El hecho de que el talio no se separa por el procedimiento regular no es muy importante, ya que es rara la presencia de este metal. Sin embargo, una buena separación se puede obtener introduciendo el siguiente paso entre la primera y segunda extracción.

Las fases de cloroformo de la primera extracción son combinadas en un embudo conteniendo 25 ml de solución de cobalto para lavado y son agitados durante 2 minutos. Posteriormente se pasan a un embudo conteniendo 25 ml de ácido tartárico. Se agregan 5 ml de ditizona (8 mg por litro) a la solución de cobalto para lavado, se agita durante 2 minutos, y la fase de cloroformo se pasa al embudo que contiene el extracto y el ácido tartárico; el análisis se continúa como lo indica el procedimiento.

En este paso el ditizonato de talio es pasado a ditizonato de cobalto sin afectar al ditizonato de cadmio. Regulando el pH con bicarbonato de sodio y lavando con una solución suave de ditizona se evitan pérdidas de cadmio. En el embudo fi-

nal cualquier traza de cobalto puede ser eliminada con ácido - tartárico y la adición de cianuro.

M E T O D O I I

REACTIVOS:

SOLUCION DE CADMIO.

SOLUCION ESTANDAR DE CADMIO.

REACTIVO DE DITIZONA - TETRACLORURO DE CARBONO.

REACTIVO DE DITIZONA.

HIDROXIDO DE SODIO.

SAL ROCHELLE.

ACIDO CLORHIDRICO DILUIDO.

ACIDO SULFAMICO.

SOLUCION DE CADMIO: Se disuelven 0.1 g de cadmio metálico en 50 ml de ácido nítrico diluido (1+3). Se hierve suavemente para eliminar los óxidos de nitrógeno. Se diluye con agua hasta 1 litro en un matraz aforado.

SOLUCION ESTANDAR DE CADMIO: Con una pipeta se pasan 100 ml de solución de cadmio a un matraz aforado de 1 litro y se afora con agua.

REACTIVO DE DITIZONA - TETRACLORURO DE CARBONO: Se disuelven 25 mg de ditizona en 250 ml de tetracloruro de carbono. El reactivo se guarda en el refrigerador. Se debe desechar cuando aparezca un tinte rojo en la solución verde. Dura aproximadamente 1 semana; 10 ml extraen alrededor de 60 μ g de cadmio.

REACTIVO DE DITIZONA: Se disuelven 25 mg de ditizona en 250 ml de cloroformo. Se guarda en el refrigerador. Se debe desechar cuando aparezca un tinte rojo en la solución verde. Dura aproximadamente 3 semanas; 10 ml extraen aproximadamente 60 μ g de cadmio.

HIDROXIDO DE SODIO: Soluciones acuosas al 10% y al 2%.

SAL ROCHELLE: Solución acuosa al 20%.

ACIDO CLORHIDRICO DILUIDO: 2 ml de ácido clorhídrico concentrado (sg 1.19) se llevan a 400 ml con agua.

PROCEDIMIENTO:

En este método se presentan tres procedimientos, el directo, por electrodeposición y con ácido sulfúrico; los tres fueron comparados entre sí analizando muestras que contenían la misma cantidad de cadmio.

PROCEDIMIENTO DIRECTO:

Se pone una muestra de 1.0 g de aleación de plomo en un recipiente, se agregan 50 ml de ácido nítrico diluido (1+3) y si el contenido de estaño es alto, se debe agregar 1 g de solución de ácido tartárico. Se calienta hasta que la aleación se haya desintegrado y los vapores café hayan desaparecido. Se enfría y se agrega 0.1 g de ácido sulfámico. No importa que haya precipitados.

TAMAÑO DE LA ALICUOTA: Si el contenido de cadmio se encuentra entre 0.01 y 0.4%, se diluye la solución a 500 ml en un matraz aforado y se toma una alícuota de 25 ml. Si el porcentaje de cadmio es mayor, se toman alícuotas menores; la alícuota no debe exceder a 25 ml.

EXTRACCIONES CON TETRACLORURO DE CARBONO: Se pasa la alícuota a un embudo de separación "A", de 125 ml. Se agrega 1 ml de solución de sal Rochelle y un volumen igual al de la alícuota de solución de hidróxido de sodio al 10% y se mezcla.

(a) Se agregan 25 ml de solución de ditizona - tetracloruro de carbono. Se agita durante 30 segundos y se permite la separación por 2 minutos. La fase inferior no acuosa se pasa a un segundo embudo de separación "B", de 125 ml. Si esta fase es roja, se procede al paso (b); si es amarilla o verde, se procede al paso (c).

(b) La solución acuosa del embudo "A" se extrae con 15 ml

de solución de ditizona - tetracloruro de carbono y 10 ml de tetracloruro de carbono incoloro, se agita durante 30 segundos y se permite la separación por 2 minutos. Si la fase inferior no acuosa es amarilla o verde, se procede al paso (c). Si el color es rojo o rosa, esta fase se agrega al embudo "B". Se repite la extracción hasta que el extracto sea amarillo o verde y cada extracto se pone en el embudo "B" y se prosigue con el siguiente paso (c).

(c) El embudo "A" se extrae con 15 ml de tetracloruro de carbono incoloro y se pasa al embudo "B". Se elimina la fase superior acuosa del embudo "A".

EXTRACCIONES ACIDAS: Se agregan 5 ml de solución de ácido clorhídrico y 10 ml de agua a los extractos en el embudo "B". Se agita por 30 segundos y se permite la separación durante 2 minutos. La fase no acuosa del embudo "B" se pasa al embudo "A". En el embudo "B" se retiene la solución acuosa. Nuevamente se agregan 2 ml de solución de ácido clorhídrico y 10 ml de agua al embudo "A" se agita durante 30 segundos y se permite la separación durante 2 minutos. Se desecha la fase verde inferior no acuosa. Se juntan las soluciones ácidas acuosas de los dos embudos en el embudo "B".

EXTRACCIONES CON CLOROFORMO: Se agregan 1 ml de solución de Sal Rochelle y 30 ml de solución de hidróxido de sodio al 10% a las soluciones acuosas en el embudo "B".

(d) Se agregan 25 ml de solución de ditizona - cloroformo. Se agita por 30 segundos y se permite la separación durante dos minutos. La parte inferior no acuosa del embudo "B" se pasa a otro embudo, "C". Si la fase orgánica es amarilla o verde, se procede a (f); si es rosa se procede a (e).

(e) Se agregan 15 ml de solución de ditizona - cloroformo y 5 ml de cloroformo. Se agita por 30 segundos y se permite la separación por 2 minutos. La fase inferior no acuosa se pasa al embudo "C". Si el extracto inferior no acuoso es verde o amarillo, se procede a (f); si es roja, se repite esta extracción hasta que sea verde o amarilla y se desecha la fase acuosa del embudo "B".

(f) Se agregan 15 ml de solución de hidróxido de sodio - al 2% a los extractos en el embudo "C" (pH alrededor de 13.5). Se agita por 30 segundos y se separa por 2 minutos. La fase no acuosa se pasa a otro embudo, "D". La extracción se repite y se pasa la fase roja a un matraz aforado de 100 ml y se afora con cloroformo incoloro. Se mezcla y se permite que se asiente durante 10 minutos. Se mide el color con un fotómetro, utilizando una longitud de onda de 520 nm. Las cantidades de cadmio se leen a partir de la curva estándar. Los porcentajes de cadmio se calculan tomando en cuenta el tamaño de la alícuota y la dilución de la muestra original.

MODIFICACION POR ELECTRODEPOSICION

Se pone 1.0 g de aleación en un recipiente de 250 ml y se agregan 50 ml de ácido nítrico diluido (1 + 3) y se calienta hasta que la aleación se haya desintegrado y los vapores café hayan desaparecido. Se enfría y se agrega 0.1 g de ácido sulfámico. No importa que haya precipitados.

Se efectúa la electrodeposición a 6 volts y 2 amperes, -- con electrodos de platino. El nivel del líquido se debe mantener constante agregando agua cada 10 minutos, hasta que no aparezca más depósito negro. El electrolito se filtra con papel hacia un matraz aforado de 100, 250 ó 500 ml, dependiendo de la cantidad de cadmio presente. La mayor parte de cobre, -- plomo, bismuto, antimonio y estaño se han eliminado.

Se procede con las extracciones con tetracloruro de carbono.

MODIFICACION CON ACIDO SULFURICO

Se pone 1.0 g de muestra de aleación en un recipiente de 250 ml y se agregan 50 ml de ácido nítrico diluido (1 + 3) y se calienta hasta que la muestra se ha disuelto y los vapores ca-

fés han desaparecido. Se agrega 0.1 g de ácido sulfámico. No importa que haya precipitados. Se agregan poco a poco y agitando 10 ml de solución de ácido sulfúrico al 10%. Se enfría a temperatura menor a la ambiente, se filtra y se recibe en un matraz aforado de tamaño apropiado. El papel filtro se lava 2 veces con ácido sulfúrico al 10% y se tira. La solución se diluye con agua en el matraz aforado y se agita.

Se procede con las extracciones con tetracloruro de carbono.

PREPARACION DE LA CURVA ESTANDAR

La curva estándar se prepara utilizando una serie de alícuotas de solución estándar de cadmio, cada una de las cuales es diluída a 25 ml con agua, posteriormente se sigue el procedimiento a partir de las extracciones con tetracloruro de carbono. Las lecturas se efectúan a 520 nm.

DETERMINACION DE BISMUTOM E T O D O IREACTIVOS:

DITIZONA.

CLOROFORMO.

TETRACLORURO DE CARBONO.

SOLUCIONES DE DITIZONA.

ACIDO NITRICO.

ACIDO ACETICO GLACIAL.

HIDROXIDO DE AMONIO.

CIANURO DE POTASIO.

SOLUCION AMONIACO - CIANURO.

BROMURO DE POTASIO.

HIDROXIDO DE SODIO.

INDICADOR AZUL DE TIMOL.

DITIZONA: Se utilizó el reactivo comercial sin más purificaciones.

CLOROFORMO Y TETRACLORURO DE CARBONO: Se recomienda usar reactivos de grado analítico entregados en recipientes de vidrio.

SOLUCIONES DE DITIZONA: Se preparan disolviendo 7 mg por

litro de cloroformo y 100 mg por litro de tetracloruro de carbono.

ACIDO NITRICO: Solución de ácido nítrico al 0.2%. Se prepara para la solución diluyendo el reactivo con agua destilada y guardándolo en un frasco.

ACIDO ACETICO GLACIAL, de grado analítico.

HIDROXIDO DE AMONIO, de grado analítico, redistilado y guardado en frascos recubiertos interiormente con parafina. Con un título aproximado de 14 N.

CIANURO DE POTASIO, de grado analítico. Debe ser analizado su contenido de sulfuros antes de utilizarlo.

SOLUCION AMONIACO - CIANURO: Se prepara disolviendo 2 g de cianuro de potasio y 40 ml de hidróxido de amonio 14 N en 1 litro de agua destilada. Se debe guardar en frascos recubiertos interiormente con parafina.

BROMURO DE POTASIO, de grado analítico: Se le deben hacer pruebas para medir el contenido de sulfuros. Como es utilizada a una concentración de 40% m/v, la solución se debe mantener ligeramente alcalina agregando unas gotas de hidróxido de sodio 2 N.

HIDROXIDO DE SODIO, grado analítico, 2 N.

INDICADOR AZUL DE TIMOL, solución al 0.04%.

M E T O D O :

Las muestras conteniendo bismuto son calcinadas en seco en mufla a 500°C y disueltas en ácido nítrico concentrado. Se -- agrega ácido acético glacial a toda la muestra, o a una alícuota, disuelta con agua y se ajusta el pH a 2.5. El bismuto es -- extraído con porciones sucesivas de ditizona en tetracloruro de carbono. Bajo estas condiciones, también un poco de zinc y cobre son extraídos. Los ditizonatos metálicos son lavados con -- ácido nítrico diluído y posteriormente con ácido nítrico diluído conteniendo bromuro de potasio. De esta forma, el ditizonato de bismuto es descompuesto y regresa a la fase acuosa como -- un complejo de bromo. Cuando el pH de la fase acuosa se ajusta a 9.5, este complejo se descompone y es extraído con ditizona -- en cloroformo, midiéndose la densidad de la solución colorida -- en un espectrofotómetro a 490 nm.

PROCEDIMIENTO:

Se pone la solución calcinada y diluída, estimando que no contenga más de 10 mg de bismuto, en un embudo de separación. -- Se agregan 10 ml de ácido acético glacial y se lleva el volumen a aproximadamente 50 ml con agua. Se agregan 5 gotas de azul --

dé timol al 0.04% y se ajusta el pH a 2.5 (amarillo) con hidróxido de sodio 2 N. La solución debe estar fría todo el tiempo. El bismuto se extrae con porciones sucesivas de 10 ml de ditizona en tetracloruro de carbono (100 mg por litro). El último extracto debe ser color verde. Se juntan todos los extractos de tetracloruro de carbono en un segundo embudo y se agitan vigorosamente con 50 ml de ácido nítrico al 0.2%.

La solución de tetracloruro de carbono lavada se pasa a un tercer embudo y se agregan 50 ml de ácido nítrico al 0.2% y 5 ml de bromuro de potasio al 40% m/v, se agita vigorosamente. Se desecha la solución de ditizona y la fase acuosa se lava con 5 ml de tetracloruro de carbono. Se desecha la solución de lavado y se eliminan cuidadosamente todas las gotas de tetracloruro de carbono que pueda tener la fase acuosa. Se agregan 5 ml de solución de amoníaco - cianuro, la cual ajusta el pH a 9.5.- Se agregan 10 ml de solución de ditizona en cloroformo (7 mg -- por litro) y se agita vigorosamente. La solución de cloroformo con ditizonato de bismuto se filtra poniendo un algodón en el tubo del embudo; se desecha el primer mililitro que sale. Se mide la densidad de la solución en un espectrofotómetro a 490 nm.

M E T O D O I I

REACTIVOS:

ACETATO DE ISOAMILO.

YODURO DE SODIO.

SOLUCION BUFFER - CIANURO.

SOLUCION DE DITIZONA.

SOLUCION ESTANDAR DE DITIZONA.

SOLUCION ESTANDAR DE BISMUTO.

ACETATO DE ISOAMILO: El reactivo se lava con 3 porciones de una solución acuosa con 1% de hidróxido de sodio y 1% de sulfito de sodio, utilizando una quinta parte de la solución acuosa como ester. Se lava una o dos veces con agua. Para eliminar el agua, el acetato de isoamilo se destila en presencia de benceno; se recolecta la fracción que hierva entre 137 y 142°.

YODURO DE SODIO: Se disuelven 2.1 g en 100 ml de agua --- (0.14 M).

SOLUCION BUFFER - CIANURO: Se disuelven 20 g de citrato de diamonio, 10 g de sulfito de sodio y 30 g de cianuro de potasio en 800 ml de agua. Se agrega amoníaco para dar un pH de -- aproximadamente 9 y se agita con pequeñas porciones de ditizona en tetracloruro de carbono al 0.02% para eliminar el plomo. La ditizona se elimina agitando con tetracloruro de carbono. El pH se ajusta a 10.5 agregando hidróxido de amonio; se disuelve con agua hasta 1 litro y se guarda en un recipiente de polietileno.

SOLUCION DE DITIZONA al 0.01% (m/v): Se disuelven 10 mg de ditizona en 100 ml de solución buffer - cianuro. La solución se guarda en el refrigerador, empezando a perder su fuerza en aproximadamente dos semanas.

SOLUCION ESTANDAR DE DITIZONA, 0.0005% (m/v): Se prepara poco tiempo antes de usarse diluyendo 5 ml de la solución de ditizona hasta 100 ml con solución buffer - cianuro.

SOLUCION ESTANDAR DE BISMUTO: Se prepara disolviendo bismuto metálico en ácido nítrico y diluyendo hasta obtener una concentración de 0.1% de bismuto en ácido nítrico 1 N. Inmediatamente antes de usarse, esta solución se diluye con agua hasta 0.001% de bismuto.

PROCEDIMIENTO:

La solución muestra puede contener hasta 5 µg de bismuto; los elementos interferentes deberán estar dentro de los límites. Se diluye hasta 20 ml y se agrega suficiente ácido perclórico para hacer su concentración 2 N. Se diluye hasta 1 ó 2 ml menos de 20 ml y se agregan 0.8 g de sulfito de sodio - - - (Na_2SO_3), 0.4 g de ácido ascórbico y 1 ml de solución de yoduro de sodio. Se permite que todo el yodo se reduzca.

Se hacen dos extracciones con 5 ml de acetato de isoamilo, agitando por 3 minutos. Se combinan los dos extractos y se agi

tan con 10 ml de una solución acuosa conteniendo 0.4 g de sulfito de sodio, 0.2 g de ácido ascórbico y 0.5 ml de solución de yoduro de sodio 0.14 M, la cual se encuentra en ácido perclórico 2 N.

Se eliminan las fases acuosas y la fase de acetato de isoamilo se agita por 1 minuto con 15 ml de solución estándar de ditizona. Se desecha la fase acuosa y la fase de acetato de isoamilo se pasa a una celda de absorción de 1 cm a través de un tapón de fibra de vidrio. En menos de 10 minutos se debe hacer la medición de la absorbancia, utilizando acetato de isoamilo como referencia.

La curva estándar se establece tomando 0, 1, 2, 3 y 4 μg de bismuto, agregando 15 ml de solución estándar de ditizona, agitando durante 1 minuto con 10 ml de acetato de isoamilo y midiendo la absorbancia del extracto.

DETERMINACION DE ZINCAPARATOS:

Para las titulaciones fotométricas se utilizó un espectrofotómetro. Debido a la volatilidad de la solución titulante se utilizó una ultramicrobureta Greiner de 1 ml para poner el titulante.

REACTIVOS:

DITIZONA.

SOLUCIONES DE METALES PESADOS.

DITIZONA: A la ditizona utilizada no se le hicieron mayores purificaciones. Todos los reactivos eran del mejor grado comercial que se pudo obtener.

SOLUCIONES DE METALES PESADOS: Las soluciones que contienen aproximadamente 200 μg de metales pesados por mililitro se prepararon disolviendo la cantidad requerida de los siguientes compuestos en metanol: acetato de zinc, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; cloruro cobaltoso, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; cloruro férrico, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; cloruro de cromo, $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; sulfato níqueloso, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; cloruro mercuríco, HgCl_2 ; y subacetato de plomo. Diluciones posteriores fueron hechas con alcohol hasta obtener una concentración de aproximadamente 10 μg por ml. En las titulaciones se utili-

zaron alícuotas de estas soluciones.

PROCEDIMIENTO:

El fotómetro se ajustó a 640 nm, se añadieron 50 ml de solvente a la celda de titulación, una alícuota de 2 ml de aceite y 2 ml de alcohol. La bureta, conteniendo ditizona en benceno al 0.05% m/v, se insertó a través de un pequeño hoyo. El titulante se añadió en incrementos de 0.1 ml y se midió la absorbancia en cada incremento. La Figura 8 muestra una curva típica de titulación. El punto final se encuentra en la intersección de la extrapolación de las dos líneas rectas.

DETERMINACION DE TALIOM E T O D O IREACTIVOS:

SOLUCION ESTANDAR DE TALIO.,
SOLUCION ESTANDAR DE TALIO DILUIDA.
SOLUCION DE HIPOCLORITO.
SOLUCION DE CLORO.
ACIDO SULFURICO.
VERDE DE BROMOCRESOL.
HIDROXIDO DE AMONIO.
SOLUCION ACIDA DE SULFITO.
SOLUCION DE DITIZONA.
SULFATO DE HIDROXILAMINA.
SOLUCION DE CIANURO.
MEZCLA DE DITIZONA.
SOLUCION DE LAVADO.
ACIDO ACETICO.
BUFFER DE ACETATO.

SOLUCION ESTANDAR DE TALIO, 1 mg de talio por mililitro: -
Se disuelven 651.7 mg de nitrato de talio en agua y se lleva a
500 ml.

SOLUCION ESTANDAR DE TALIO DILUIDA, 100 μ g de talio por ml

lilitro: La solución estándar de talio se diluye con agua --
10:100.

SOLUCION DE HIPOCLORITO: Conteniendo aproximadamente 12% de cloro activo, se guarda en frío.

SOLUCION DE CLORO: Inmediatamente antes de usarse se mezclan 100 ml de agua, 3 ml de solución de hipoclorito y 10 ml de ácido clorhídrico 3 N.

ACIDO SULFUROSO, conteniendo de 5 a 6% de SO_2 .

VERDE DE BROMOCRESOL, 0.5% en alcohol.

HIDROXIDO DE AMONIO, $d = 0.91$ (de concentración).

SOLUCION ACIDA DE SULFITO: Cuidadosamente se vierten 400 ml de agua en 25 g de sulfito de sodio anhidro. Después de enfriada se agregan 50 ml de ácido sulfúrico 5 N y se mezcla. La solución se guarda en frío.

SOLUCION DE DITIZONA, al 0.5% en cloroformo: Se guarda en el refrigerador.

SULFATO DE HIDROXILAMINA, 1 M: Se disuelven 16.4 g de sulfato de hidroxilamina en agua y se lleva a 100 ml.

SOLUCION DE CIANURO: Se disuelven 10 g de cianuro de potasio en 100 ml de agua.

MEZCLA DE DITIZONA, se debe preparar inmediatamente antes de usarse: En un embudo de separación se mezclan agua ($x \cdot 10$ ml), hidróxido de amonio ($x \cdot 5$ ml) y solución de ditizona ($x \cdot 2$ ml) y se agitan por 5 segundos, dejándose reposar de 5 a 10 minutos. La fase de cloroformo, que debe ser verde, se desecha. Al embudo de separación se agregan sulfato de hidroxilamina -- ($x \cdot 2$ ml), hidróxido de amonio ($x \cdot 15$ ml) y solución de cianuro ($x \cdot 5$ ml) y se agitan. La cantidad x es escogida para que dé una suficiente cantidad de mezcla para la extracción de referencia y las muestras.

SOLUCION DE LAVADO: 50 ml de hidróxido de amonio y 10 ml de solución de cianuro se diluyen en agua y se llevan a 1 litro. Es estable por 1 ó 2 semanas.

ACIDO ACETICO (1:5): 20 ml de ácido acético glacial se diluye en agua hasta 100 ml (procedimiento "B").

BUFFER DE ACETATO: 27.2 g de acetato de sodio trihidratado y 12 g de ácido acético glacial se disuelven en agua y se diluyen a 100 ml (pH 4.6, procedimiento "B")

PROCEDIMIENTO "A":

COMBUSTION: La combustión del material orgánico se lleva a cabo de acuerdo con Klein (24). Se pesan 25 g de órganos o 10 g de cereales. Se agrega agua, ácido nítrico y piedras de ebullición. En el caso de la orina, se toma una muestra de 100 a 500 ml, se agrega ácido nítrico y la solución se evapora hasta 50 ml. El tamaño de la muestra depende de su contenido de material orgánico seco. Durante la combustión se agregan ácido sulfúrico y ácido nítrico y se llevan a cabo dos destilaciones a reflujo, calentando con flama pequeña.

Después de la segunda destilación, el destilado se desecha. Se quitan el condensador y el colector. Se agregan 5 g de sulfato de amonio al matraz de digestión. Se renueva el calentamiento, lentamente al principio, dejando el matraz destapado. Cada vez que el contenido empieza a obscurecerse, se quita la flama y se agregan de 0.5 a 1 ml de ácido nítrico, a gotas, evitando que salpique. El calentamiento se aumenta lentamente. -- Cuando el ácido sulfúrico se empieza a reflujar en las paredes del matraz y el contenido ya no se obscurece, se continúa el calentamiento durante 5 minutos más. Después de la combustión, el líquido debe ser prácticamente incoloro. El matraz se enfría y se tapa.

SEPARACION: Para cada muestra se usan 2 embudos de separación de 500 ml (I y II). La solución en el matraz de digestión se diluye con 50 ml de agua y se filtra al embudo I. Tanto el matraz como el filtro son lavados con 50 ml de agua cada uno y

se agregan 6.5 g de cloruro de sodio. Se agregan, en porciones, 3 ml de solución de hipoclorito, agitando, seguidos por 125 ml de eter. Cuando hay eter presente, se debe dejar escapar la presión antes de agitar. Se agita vigorosamente el embudo durante 2 minutos. Un papel humedecido con almidón - yoduro de potasio muestra cuando la fase vapor tiene un exceso de cloro. Después de 1 minuto, la fase acuosa se pasa al embudo II. Se agregan 20 ml de solución de cloro a la fase eterea en I y se agita durante 15 segundos. La fase acuosa se combina con la primer fase acuosa en II. El embudo I, conteniendo solución eterea, con la mayoría del talio, es tapado.

Se agregan 2 ml de solución de hipoclorito y 65 ml de eter a II y se agita por 1 minuto. La fase acuosa se desecha. Se agregan 20 ml de solución de cloro a II y se agita por 15 segundos. La fase acuosa se desecha y la fase eterea se añade a la solución eterea en I. Los extractos de eterson agitados vigorosamente durante 1 minuto con 15 ml de ácido sulfuroso. El papel humedecido con almidón - yoduro de potasio, utilizado anteriormente, es sostenido en la fase vapor de I. El dióxido de sulfuro debe estar presente en exceso y debe decolorar el papel inmediatamente. La fase acuosa, que contiene el talio, se pasa a una cápsula de porcelana (aproximadamente de 7 x 3 cm). Se agregan 10 ml de ácido sulfuroso a I, el cual es agitado vigorosamente por 30 segundos. La fase acuosa es combinada con la solución en la cápsula de porcelana. Se agita I con 5 ml de agua durante 15 segundos y la fase acuosa se pasa a la cápsula. La

solución acuosa se evapora en baño maría hasta aproximadamente 1 ml.

Se agregan 5 ml de agua y 1 gota de bromocresol verde, seguido por la adición, por gotas, de hidróxido de amonio, agitando, hasta que el color cambie; generalmente se consumen alrededor de 0.7 ml. Se agrega, también a gotas, ácido sulfúrico hasta que el indicador muestre una reacción neutral o ácida. En soluciones alcalinas los iones de talio son oxidados a hidróxido de talio. La muestra está lista para extracción.

EXTRACCION: Se prepara una solución de referencia al principio de la extracción. Para esta solución y para cada muestra se requieren un embudo de separación (I) de 250 ml y un embudo de separación (II) de 125 ml. A I se agregan 50 ml de cloroformo. Para la referencia se agregan 20 ml de agua y para las muestras se agregan los contenidos de las cápsulas. La cápsula se lava con tres porciones de agua (13 ml en total). El volumen de la solución acuosa en I es de aproximadamente 20 ml. Se agregan 40 ml de mezcla de ditizona a I y se agita vigorosamente -- por 1 minuto.

Las fases de cloroformo se pasan a II, las fases acuosas se desechan y se enjuagan los embudos. A cada solución de cloroformo se agregan 25 ml de solución de lavado y se agitan durante 15 segundos. Las fases de cloroformo se pasan a I. (Cuando se está efectuando el procedimiento "B", en este punto se continúa con el

título "Procedimiento "B"). Las soluciones de cloroformo son - agitadas una vez más con 25 ml de solución de lavado por 15 segundos.

Se eliminan un par de mililitros de las fases de cloroformo para quitar el agua de las llaves de los embudos. Unos pedazos de algodón mojado con solución diluida de ditizona en cloroformo se insertan en los tubos de los embudos I para utilizarlos como filtros. Se eliminan algunos mililitros de la fase de cloroformo y lo restante se pasa a celdas de 1 cm. El extracto de cloroformo de las muestras se mide contra el extracto de la solución de referencia en un espectrofotómetro. La absorbancia se mide a 510 nm.

CALCULOS: La cantidad de talio en toda la muestra o en una alícuota en microgramos es $\mu g = k_A A_{510}$, k_A se obtiene de la curva estándar.

CURVA ESTANDAR: La curva estándar se prepara por extracción de soluciones estándar de talio sin combustión previa y separación. Se requieren 4 embudos de separación (I) de 250 ml y 4 -- (II) de 125 ml. A I se agregan 50 ml de cloroformo, agua (20, 19, 18 y 17 ml respectivamente), talio estándar diluido (0, 1, 2 y 3 ml respectivamente) y 40 ml de mezcla de ditizona. Todas son agitadas vigorosamente durante 1 minuto. El procedimiento se continúa a partir de la extracción. Los tres extractos conteniendo talio -- son medidos contra el extracto de referencia a 510 nm.

Los valores de A_{510} son graficados contra la cantidad de talio en μg , obteniéndose una línea recta (Figura 11). La cantidad de talio correspondiente a $A_{510} = 1.0$ se denomina k_A . Se obtuvo un valor promedio para $k_A = 328$.

SOLUCIONES DE REFERENCIA: Las determinaciones de referencia son hechas en muestras de tejidos que no contienen talio. Los valores de estas muestras pueden deberse a metales interferentes, sustancias químicas o a los recipientes de vidrio. En la Tabla 20 se dan algunos valores obtenidos con muestras de hígado humano.

PROCEDIMIENTO "B":

Se sigue el procedimiento "A" hasta el punto indicado, después de el primer lavado de los extractos de cloroformo y se continúa como sigue:

Las fases acuosas se desechan y los embudos II se enjuagan con agua destilada. A cada solución de cloroformo se agregan 20 ml de agua, 1 gota de bromocresol verde y 1.6 ml de ácido acético (1:5). Se agitan los embudos I y se observan los colores de las fases acuosas. La cantidad de ácido acético agregada es para dar una reacción neutral del indicador, con un pH de 4.6 aproximadamente. Se agita vigorosamente a I por 30 segundos. Las fases de cloroformo se pasan a II. Se agregan 25 ml de cloroformo a I y 15 ml de agua y 1 ml de buffer de acetato a

II, el cual es agitado por 30 segundos. Las fases de cloroformo se desechan y las fases acuosas se pasan a I. Los embudos - II se enjuagan con agua destilada.

Los embudos I se agitan por 15 segundos y la fase de cloroformo se desecha. Las soluciones acuosas se lavan una vez más con 25 ml de cloroformo y se agitan por 15 minutos y las fases de cloroformo se desechan. A cada una de las soluciones acuosas se agregan 50 ml de cloroformo y 50 ml de mezcla de ditizona. Se agitan vigorosamente por 1 minuto. La determinación se termina lavando los extractos de cloroformo con solución de lavado, como fue descrito en el procedimiento "A". Se determina la absorción de la solución contra la referencia.

CALCULOS: La cantidad de talio en toda la muestra o en la alícuota es $\mu g = k_B A_{510}$, donde k_B se obtiene de la curva estándar. La curva estándar se prepara como en el procedimiento "A", purificando los extractos en la forma descrita anteriormente. - Se grafica la curva (Figura 11) y se lee el valor de k_B de la misma manera que k_A . Se encontró un valor de $k_B = 334$.

M E T O D O I I

APARATOS:

ESPECTROFOTOMETRO: Las mediciones de absorbancia se hicieron en un espectrofotómetro con celdas de 1 cm.

MEDIDOR DE pH: Se utilizó un electrodo de vidrio y un -- electrodo de Calomel.

REACTIVOS:

SOLUCION DE NITRATO DE TALIO.

CITRATO DE SODIO.

SULFITO DE SODIO.

CIANURO DE POTASIO.

CLOROFORMO.

DITIZONA.

SOLUCIONES DE DITIZONA.

ACIDO NITRICO.

HIDROXIDO DE SODIO.

SOLUCION DE NITRATO DE TALIO (1 mg Tl/ml). Se disuelven - 1.303 g de nitrato de talio en agua redestilada y se diluye a 1 litro. Para otras concentraciones esta solución se diluye an - tes de usarse.

CITRATO DE SODIO, 25% (m/m): Se disuelven 250 g de citra- to de sodio en 750 g de agua destilada.

SULFITO DE SODIO, 5% (m/m): Se disuelven 25 g de sulfito de sodio en 475 g de agua destilada y se guarda en envase de po lietileno.

CIANURO DE POTASIO, 5% (m/m): De acuerdo al procedimiento de Sandell (41). Esta solución debe ser guardada en envase de polietileno.

CLOROFORMO, redestilado en equipo de vidrio.

DITIZONA: Se purifica por el procedimiento de Sandell -- (41). Se guarda en botellas de vidrio color ambar en refrigeración.

SOLUCION DE DITIZONA N° 1 (1.2 mg de ditizona/15 ml). Se disuelven 80 mg de ditizona purificada en 1 litro de cloroformo redestilado.

SOLUCION DE DITIZONA N° 2 (0.4 mg de ditizona/15 ml). Se disuelven 27 ml de ditizona purificada en 1 litro de cloroformo redestilado.

ACIDO NITRICO, 0.08 N: Se disuelven 5 ml de ácido nítrico redestilado en 1 litro con agua redestilada.

HIDROXIDO DE SODIO, 0.08 N: Se disuelven 3.2 g de hidróxi do de sodio en 1 litro de agua redestilada. Se guarda en botella de polietileno bien tapada.

PROCEDIMIENTO RECOMENDADO:

El procedimiento que se encontró que da mejor resultado es el de doble extracción.

Se transfiere una alícuota de solución neutra de talio a un embudo de separación de 60 ml con llave de teflón. Se agregan 5 ml de citrato de sodio al 25%, 1 ml de sulfito de sodio al 5%, 2 ml de cianuro de potasio al 5% y agua para llevar a un volumen de 20 ml. Se agregan 15 ml de solución de ditizona N° 1 y se agita por 10 minutos.

Se permite la separación de las dos capas y se pasa la fase de cloroformo a un embudo de separación de 60 ml. Se lava el tubo del primer embudo haciéndole pasar 2 ml de cloroformo. La fase acuosa se lava 2 veces con porciones de 3 ml de cloroformo y agitando durante 10 segundos. Los lavados se juntan en el segundo embudo.

El talio se separa de la solución de cloroformo, en el segundo embudo, agitándolo con ácido nítrico 0.08 N. Para hacer esto se agregan 15 ml de ácido nítrico 0.08 N al embudo que contiene la solución de cloroformo y se agita por 5 minutos. Se permite la separación de las dos capas y se desecha la fase de cloroformo. La fase acuosa se lava nuevamente con 2 ml de cloroformo y con dos porciones de 3 ml de cloroformo, teniendo cuidado de no perder nada de la fase acuosa.

La solución de ácido nítrico en el embudo se neutraliza ti

tulando con hidróxido de sodio 0.08 N, agregando 0.05 ml de rojo de metilo al 0.1%. El hidróxido de sodio se añade hasta -- que se obtiene un color amarillo. Se agregan 2 ml de cianuro de potasio al 5%, seguido de 15 ml de solución de ditizona N°-2, a temperatura ambiente. Se agita por 10 minutos. En el tubo del embudo se inserta un tapón de papel filtro, se desechan los primeros 2 ml de solución de cloroformo y lo restante se pone en un matraz con tapón de vidrio. Se mide la absorbancia contra cloroformo como solución de referencia a 505 nm utilizando celdas de 1 cm:

DETERMINACION DE SELENIOREACTIVOS:

SOLUCION DE DITIZONA.

SOLUCION DE SELENIO.

SOLUCION DE DITIZONA, (0.03 mmol/l). Se disuelven 0.769 mg de ditizona en aproximadamente 50 ml de tetracloruro de carbono y se extrae la ditizona con solución de amoníaco 2 M. La fase acuosa se acidifica con ácido clorhídrico, se reextrae la ditizona en 50 ml de tetracloruro de carbono y se lleva el volumen a 100 ml. Esta solución debe ser usada antes de 24 horas.

SOLUCION DE SELENIO (IV) (2 g/l): Se disuelve 1 g de selenio metálico, de grado microanalítico, en la mínima cantidad posible de ácido nítrico concentrado caliente y se diluye a 500 ml con agua destilada. Otras concentraciones se preparan por dilución de esta solución.

PROCEDIMIENTO:

Se pone una alícuota de 5 ml de solución de selenio (IV) - en un embudo de separación de 100 ml. Se agregan 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y 10 ml de solución de ditizona. La mezcla se agita durante 3 minutos en un agitador mecánico y se

separa la fase de tetracloruro de carbono. El extracto se seca permitiéndolo pasar sobre un pedazo de papel filtro puesto en el tubo del embudo. Se mide la absorbancia del extracto a 620 nm en un espectrofotómetro.

IV

TABLAS Y GRAFICAS

T A B L A 1COMPARACION DE METODOS PARA LADETERMINACION DE PLOMO

<u>MUESTRA</u>	<u>% DE PLOMO</u>	
	<u>D I T I Z O N A</u>	<u>ESPECTROGRAFIA DE MASAS</u>
1	0.358, 0.353	0.372
2	0.183, 0.183	0.193
3	0.178, 0.174	0.173
4	0.124, 0.125	
5	0.040, 0.040	
6	0.084, 0.086	
7	0.109, 0.107	0.107
8	0.617, 0.621	0.687
9	0.524, 0.514	0.540

T A B L A 2RELACION ENTRE LA FLUORESCENCIA Y LA CANTIDAD DE
TRIMETILESTAÑO, UTILIZANDO 3 - HIDROXIFLAVONA

Extracción a 400 nm y emisión a 514 nm para ambos procedimientos.

PROCEDIMIENTO A:

Trimetilestaño/nmol	30.5	61.0	91.6	122.2
Fluorescencia (Unidades)	27.7	53.7	80.2	96.5

PROCEDIMIENTO B:

Trimetilestaño/nmol	0.61	1.22	1.83	2.44	3.05
Fluorescencia (Unidades)	13.0	25.5	39.5	52.0	63.0

T A B L A 3PLATA ENCONTRADA EN PLOMO YSUS OXIDOS

<u>Muestra</u>	<u>µg de Plata</u>	
	<u>Agregada</u>	<u>Encontrada</u>
Plomo		
1	—	8.4
2	10	18.8
3	50	57.0
Litargio amarillo		
4	—	5.0
5	10	16.0
Litargio naranja		
6	—	—
7	10	9.5
8	50	48.0
Plomo rojo		
9	—	35.0
10	10	45.0
11	30	66.0

T A B L A 4

RECUPERACION PROMEDIO DE ACETATO DE FENILMERCURIO
AGREGADO A DIFERENTES MUESTRAS.

μg agregados	μg encontrados		
	Orina	Hígado	Riñón
0	0.6	1.5	0.9
2	1.9	—	2.6
5	4.6	6.0	5.1
10	—	—	9.7
20	19.7	19.6	19.9
Desviación es- tandar en 20	0.85	0.89	0.82

T A B L A 5EFFECTO DE LA ACIDEZ EN LA RECUPERACION DE
MERCURIO EN ORINA

HCl 12N agregado ml/100 ml de muestra	% de Hg recuperado
0.5	< 20
1.0	Variable
2.0	Variable
3.0	89
4.0	98
5.0	99
7.0	101
10.0	97
13.0	103

T A B L A 6RECUPERACION DE MERCURIOAGREGADO A ORINA

Hg agregado en forma de	Hg agregado μg	Recuperación promedio de Hg μg	Máxima Desviación μg
C ₂ H ₅ HgCl	4.24	4.21	± 0.32
	3.03	2.80	± 0.43
C ₆ H ₅ HgOAc	4.77	4.52	± 0.77
	3.34	3.23	± 0.36
	1.91	2.08	± 0.54
HgCl ₂	0	0.28	± 0.60
	1	1.35	± 0.80
	2	1.91	± 0.20
	3	3.04	± 0.38
	5	4.95	± 0.30

T A B L A 7DETERMINACION DE CANTIDADES CONOCIDASDE MERCURIO EN FRUTAS

<u>MUESTRA</u>	<u>METODO</u>	<u>Hg AGREGADO</u> <u>µg</u>	<u>Hg RECUPERADO</u> <u>µg</u>	<u>RECUPERACION</u> <u>%</u>
Tomates	Klein	5	4.5	90
Manzanas	Klein	5	0.5	10
Manzanas	Klein	5	1.0	20
Manzanas	Propuesto	5	4.5	90
Manzanas	Propuesto	5	4.7	94

T A B L A 8

COMPORTAMIENTO DE LA COLUMNA, DE
SiO₂ ACTIVADA, CON DIETILDITIOCARBAMATOS

<u>DIETILDITIOCARBAMATO</u>	<u>COLOR</u>	<u>DESARROLLO CON 50% DE CHCl₃ en CCl₄</u>
Cu (II)	Café	Rf 0.16
Co (III)	Verde	Rf 0.057
Ni (II)	Café claro	Se descompone, hay migración entre las bandas del Cu y el Co
Fe (III)	Verde oscuro	No hay migración
Zn (II)	Azul - Verde	No hay migración
Cd (II)	Azul	No hay migración
Bi (III)	Amarillo	Rf 0.06

T A B L A 9ELUCION DE DIETILDITIOCARBAMATOS CON CLOROFORMO ENTETRACLORURO DE CARBONO

% VOLUMEN DE CHCl ₃ EN CCl ₄	QUELATO DE COBRE		QUELATO DE COBALTO	
	Rf	Rt	Rf	Rt
0	0.004	0.004	0.002	0.000
10	0.015	0.011	0.015	0.008
20	0.029	0.020	0.026	0.020
30	0.042	0.032	0.034	0.034
40	0.12	0.055	0.045	0.037
50	0.16	0.10	0.057	0.047
60	*	*	0.084	0.072

* La banda se vuelve muy difusa arriba del 60% de CHCl₃ en CCl₄.

T A B L A 10ANÁLISIS DE MUESTRAS SINTÉTICAS CONTENIENDOALGUNOS METALES INTERFERENTES

Metal Interferente	μg de cobre		μg de cobalto	
	Agregados	Recuperados	Agregados	Recuperados
Ninguno	10	10	9	7
1.5g $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$	10	10	18	17
1.5g $\text{Na}_4 \text{P}_2 \text{O}_7$	10	11	5	4
10 μg Ni	10	12	9	10
10 μg Ni	11	11	10	11
20 μg Ni	5	6	18	18
20 μg Ni	21	22	5	7
20 μg Ni	10	12	4	4
51 μg Ni	10	11	9	7 ^a
5 mg Mn	21	20	9	9
10 mg Fe	10	11	9	9
10 mg Zn	5	7	9	9
0.1 mg Cd	10	9	9	10
1.0 mg Bi	10	14 ^b	18	36 ^c
1.0 mb Bi	10	11	18	36 ^c

^a Este resultado se obtiene cuando la oxidación, anterior a la determinación fotométrica, no es suficiente.

^b Este resultado se obtiene cuando se usa una cantidad excesiva de NaOH en la neutralización.

^c Interferencia del bismuto.

T A B L A 11ANALISIS DE MUESTRAS DE TREBOL

<u>Muestra</u> <u>No.</u>	<u>Gramos de</u> <u>muestra</u>	<u>PPM DE COBRE</u>		<u>PPM DE COBALTO</u>	
		<u>Presente</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Presente</u>	<u>Encontrado</u>
1	1.04	17.0	15.7	8.8	7.5
	1.13	17.0	15.2	8.2	6.8
	1.34	17.0	16.6	-	-
2	1.55	11.5	11.6	5.9	5.9
	1.64	11.5	11.5	5.9	6.2
	1.52	11.5	12.4	-	-
	1.05	11.5	11.5	-	-

ERROR PROMEDIO. $\pm 0.3 \mu\text{g}$ DE COBRE, $\pm 0.3 \mu\text{g}$ DE COBALTO

T A B L A 12

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE
CADMIO EN PRESENCIA DE METALES INTERFERENTES

Metales Interferentes	μg de Cd Encontrado	
	Sin Agregar Cd	Agregando 5 μg de Cd
10 mg Ag+	0.1	4.8
10 mg Bi ++	0.0	4.9
5 mg Cu ++	0.0	4.9
5 mg Co ++	0.0	5.0
5 mg Fe +++	0.1	4.9
5 mg Fe ++	0.0	4.8
0.1 mg Hg ++	0.0	5.0
5 mg Mn ++	0.1	5.1
5 mg Ni ++	0.0	4.9
10 mg Pb ++	0.2	5.0
10 mg Sn ++	0.0	5.1
0.01 mg Tl +	1.2	-
0.03 mg Tl +	3.6	-
0.10 mg Tl +	0.1 *	4.9 *
5 mg Zn ++	0.2	5.1
5 mg Pb++, 1 mg Zn++, 0.1 mg Tl+	0.3 *	5.1 *

* Utilizando el procedimiento de separación de Talio.

T A B L A 13DETERMINACION DE GRANDES CANTIDADES DE CADMIOEN PRESENCIA DE METALES INTERFERENTES

<u>Metales</u> <u>Interferentes</u>	<u>µg de Cadmio</u>	
	<u>Agregado</u>	<u>Encontrado</u>
Ninguno	100	100
0.1 mg Hg ⁺⁺	100	98
5mg Zn ⁺⁺ , 5 mg Pb ⁺⁺	100	95
0.1 mg Tl ⁺	100	97 *
5mg Pb ⁺⁺ , 1mg Zn ⁺⁺ , 0.1mg Tl ⁺	50	49 *

* Utilizando el procedimiento de separación de Talio.

T A B L A 14RECUPERACION DE CADMIOEN ORINA Y AGUA

<u>MUESTRA</u>	<u>µg de Cadmio</u>	
	<u>Agregado</u>	<u>Encontrado</u>
50 ml de Orina	0.0	0.2
	2.0	2.0
	4.0	4.1
	8.0	7.7
100 ml de agua de tubería de Cincinnati	0.0	0.0
	1.0	0.9
	4.0	3.9
	9.0	8.9

T A B L A 15DETERMINACION COLORIMETRICA DE CADMIO ENALICUOTAS DE 50 mg DE ALEACION DE PLOMO

Cadmio encontrado			Cadmio presente según	
Método directo	Electrode-	Acido	Análisis del fabricante	
%	posición	Sulfúrico	%	Método
	%	%		
0.17	0.16	-	0.172	Electrodeposición
0.16	-	0.16	0.172	"
0.16	0.16	-	0.172	"
0.06, 0.06	-	-	0.050	—
0.06, 0.06	-	-	0.050	—
0.14, 0.15	-	-	0.160	Mercaptobenzotiazole
0.14, 0.15	-	-	-	—

T A B L A 16CURVA DE CALIBRACIONPARA CADMIO

<u>mg de Cd por 100 ml de Cloroformo</u>	<u>Lectura del Colorímetro</u>	<u>mg de Cd por 100 ml de Cloroformo</u>	<u>Lectura del Colorímetro</u>
Agua destilada	0	0.10	343
0.005	84	0.16	475
0.01	109	0.17	510
0.02	136	0.18	530
0.04	193	0.19	560
0.06	244	0.20	580
0.08	293	0.21	600

T A B L A 17ANALISIS DE BISMUTO AGREGADOA MUESTRAS DE TEJIDO ANIMAL

<u>TEJIDO</u>	<u>PESO HUMEDO</u> <u>g</u>	<u>Bi AGREGADO</u> <u>µg</u>	<u>Bi RECUPERADO</u> <u>µg</u>
Hígado	12.4	25.0	24.50
	11.2	25.0	26.40
	7.9	10.0	10.40
	10.5	9.0	8.70
Riñón	1.6	10.0	9.62
	3.0	9.0	8.92
	2.2	3.0	3.21
Bazo	0.42	5.0	5.00
Corazón	0.89	5.0	5.48
Pulmón	2.1	7.5	7.60
Piel	2.6	5.0	4.96
Músculo	4.0	10.0	10.30
	3.1	9.0	9.00
	3.4	10.0	10.10
Hueso	1.2	50.0	50.00
	2.4	50.0	48.90
	0.63	9.0	9.00
	1.0	10.0	9.40
Cerebro	2.0	7.5	7.54
	1.6	9.0	9.00
	1.8	10.0	10.10
Sangre	8.7	9.0	8.00
	4.4	10.0	9.77
	7.5	3.0	3.14

T A B L A 18DETERMINACION DE BISMUTOCOMO DITIZONATO

<u>Interferencias</u>	<u>µg de Bi Agregado</u>	<u>µg de Bi Encontrado</u>
	1.0	0.8, 0.9
	2.0	1.9, 2.0
	4.0	3.8, 3.8
	5.0	5.0, 4.9
Pb, 0.1 mg ^a	1.0	1.0, 0.9
Pb, 0.4 mg ^a	0	0.0, 0.0
Pb, 0.4 mg	1.0	1.0, 0.9
Pb, 0.4 mg	4.0	3.9, 4.0
Tl (I), 0.05 mg	2.0	2.0, 2.0
Tl (I), 0.10 mg	2.0	2.1, 2.1
In (III), 0.10 mg	4.0	4.0, 4.0
Cd, 0.1 mg	2.0	2.0, 2.0
Cu (II), 0.5 mg	4.0	4.0, 3.9
Sn (II), 0.5 mg	5.0	4.9, 5.0
As (V), 0.5 mg	5.0	4.9, 5.0
Sb (III), 0.5 mg	1.0	0.9, 0.9
Sb (III), 0.5 mg	2.0	1.9, 2.0
Hg (II), 0.01 mg	2.0	2.1, 1.9
Hg (II), 0.01 mg	4.0	3.8, 4.0
Hg (II), 0.10 mg	1.0	0.7, 0.8
Hg (II), 0.10 mg	2.0	1.8, 1.9
Ag, 0.1 mg	4.0	4.1, 4.0
Ti (IV), 20 mg	2.0	1.9, 1.8
V (V), 10 mg	5.0	4.9, 4.9
Cl ⁻ , 10 mg	3.0	2.9, 2.9
F ⁻ , 25 mg	4.0	3.9, 4.0
CNS ⁻ , 12 mg	2.0	2.0, 1.9
Fe (III), 100 mg	3.0	3.0, 2.9
Ca ₃ (PO ₄) ₂ , 1000 mg	5.0	4.9, 5.0
Ca ₃ (PO ₄) ₂ , 500 mg; Mg ₃ (PO ₄) ₂ , 500 mg; Pb, 0.4 mg	4.0	4.0, 4.1
Fe (III), 100 mg; PO ₄ , 600 mg	2.0	2.1, 2.0
Fe (III), 50 mg; Al, 50 mg ^b ; PO ₄ , 600 mg	2.0	2.0, 1.9

a Este es el límite permisible de Pb. Con 0.5 mg de Pb aparece un precipitado de PbI₂.

b Se añade como nitrato de Al; los resultados muestran que hasta 350 mg de NO₃⁻ no interfieren con la extracción de yoduro de bismuto

T A B L A 19TITULACION FOTOMETRICA DE ZINCEN ACEITE

MUESTRA	% DE ZINC		
	TITULACION FOTOMETRICA	METODO POLAROGRAFICO	CALCULADO
1 A	0.0717 0.0733	0.0733	—
2 A	0.0867 0.0864	0.0905	0.087 ^a
3 A	0.0651 0.0657	0.0660	0.065 ^a
1 B	0.0895 0.0901	0.0897	—
2 B	0.1054 0.1075	0.1090	0.108 ^b
3 B	0.0823 0.0811	0.0820	0.081 ^b

a Calculado con el valor de 1 A como estandar.

b Calculado con el valor de 1 B como estandar.

T A B L A 20DETERMINACION DE TALIO POR ELPROCEDIMIENTO A

Para cada análisis se usaron 25 g de hígado humano

Muestra	Agregado			μg de Tl			Recuperación %
	μg de Tl	ion	mg	Encontrado	Blanco	Diferencia	
B	50	-	-	57	10	47	94
A	100	-	-	113	11	102	102
B	100	-	-	114	10	104	104
A	200	-	-	218	11	207	103.5
B	250	-	-	275	10	265	106
B	300	-	-	319	10	309	103
C	200	Fe (II)	100	221	20	201	100.5
D	200	Co (II)	50	215	10	205	102.5
		Ni (II)	50				
E	200	Mn (II)	100	226	18	208	104
D	200	Pd (II)	50	223	10	213	106.5
		Pt (IV)	50				
C	200	Cu (II)	100	227	20	207	103.5
D	200	Ag (I) ^a	100	203	10	193	96.5
D	200	Au (III)	48	213	10	203	101.5
C	200	Zn (II)	100	221	20	201	100.5
C	200	Cd (II)	100	630	20	610	305
D	200	Cd (II)	5	213	10	203	101.5
B	200	Hg (II)	100	815	10	805	403
C	200	Hg (II)	10	348	20	328	164
C	200	Hg (II)	1	237	20	217	108.5
E	200	In (III)	100	346	18	328	164
D	200	In (III)	10	236	10	226	113
D	200	Sn (II)	100	215	10	205	102.5
B	200	Pb (II)	100	239	10	229	114.5
D	200	Bi (III)	100	417	10	407	204
D	200	Bi (III)	10	234	10	224	112
		Cl ⁻	1000				
D	200	Br ⁻	500	210	10	200	100
		I ⁻	500				
D	200	S ₂ O ₃ ⁻²	500	212	10	202	101
		SCN ⁻	500				

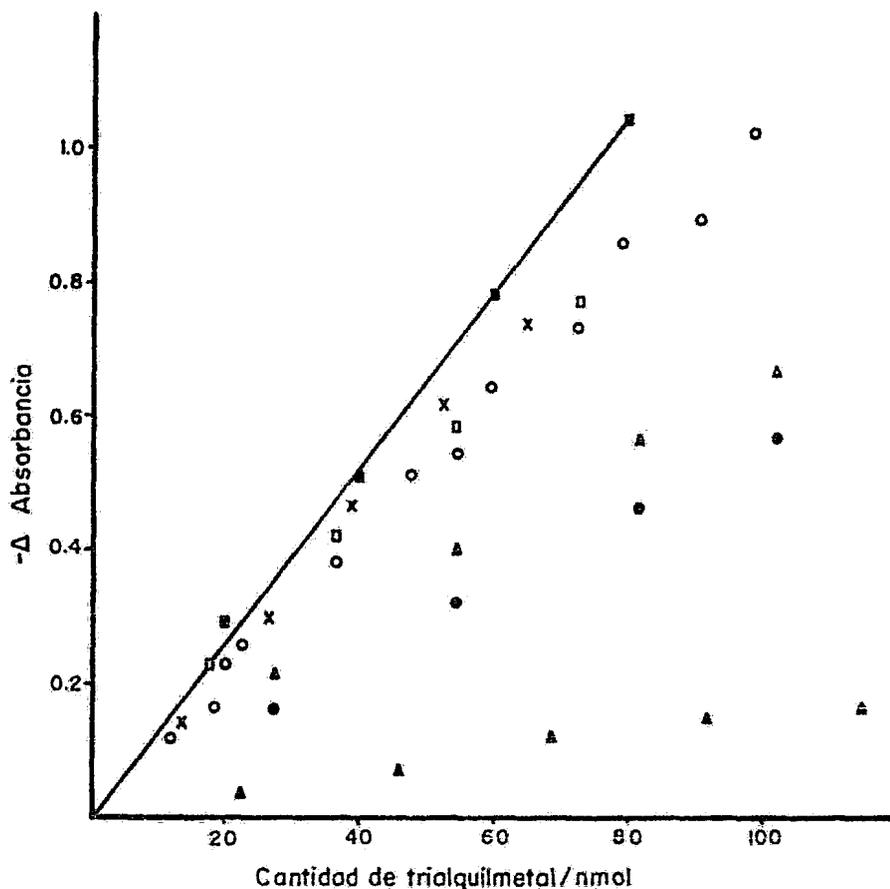
a No se filtró el precipitado de Ag Cl.

T A B L A 21DETERMINACION DE TALIO POR ELPROCEDIMIENTO B

Para cada análisis se usaron 25 g de hígado humano

<u>Muestra</u>	<u>Agregado</u>			<u>µg de Tl</u>		<u>Recuperación</u> <u>%</u>
	<u>µg de Tl</u>	<u>ión</u>	<u>mg</u>	<u>Encontrado</u>	<u>Blanco</u>	
G	10			8	0	80
G	40			35	0	87.5
F	100			99	0	99
F	200			191	0	95.5
F	0	Hg (II)	100	-2	0	
G	20	Hg (II)	100	18	0	90
F	100	Hg (II)	100	100	0	100
G	200	Hg (II)	100	196	0	98
F	300	Hg (II)	100	303	0	101
F	200	Cd (II)	100	237	0	118.5
F	200	Cd (II)	50	218	0	109
F	200	Bi (III)	100	219	0	109.5
G	200	In (III)	100	203	0	101.5

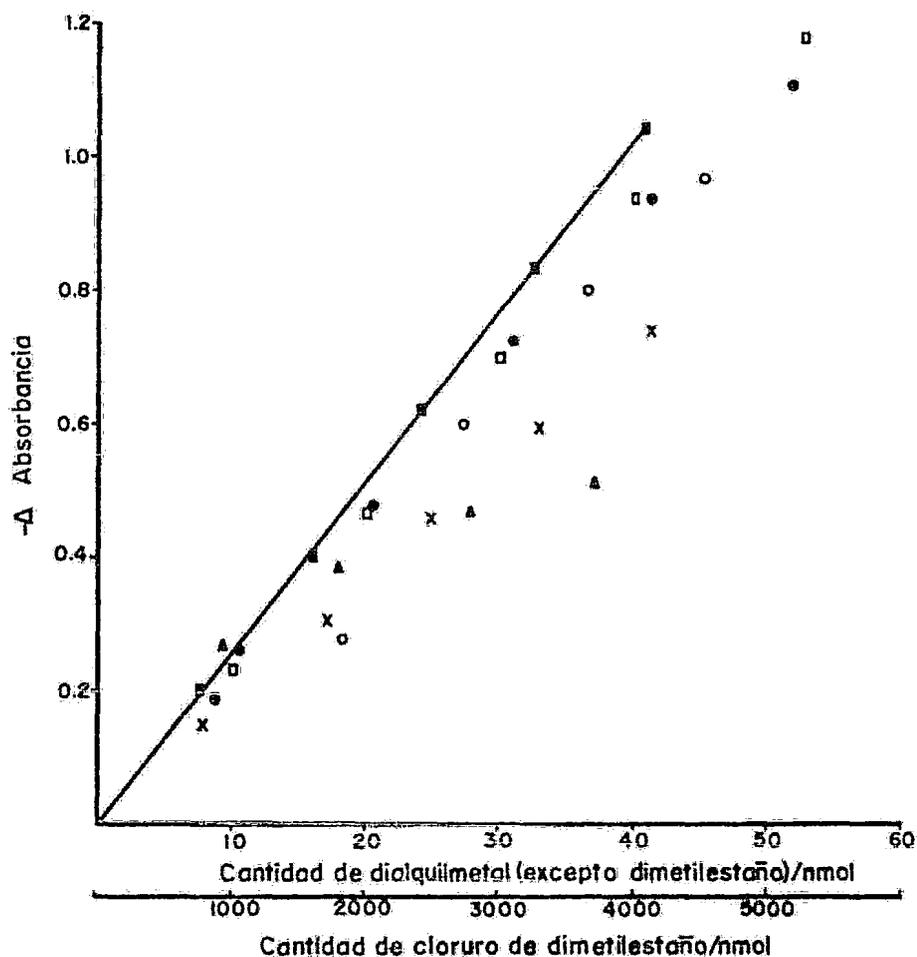
FIGURA 1



Relación entre la absorbancia de ditizona a 600 nm en celdas de 2 cm y la concentración de trialquil-estaño y trietilplomo. La línea muestra una relación molar (trialquilmetal a ditizona) de 1:1.

- Trimetilestaño (8 ml de buffer).
- △ Trimetilestaño (1 ml de buffer).
- ▲ Trimetilestaño (8 ml de buffer sin perclorato de sodio).
- Trietilestaño.
- × Tripopilestaño.
- Tributilestaño.
- Trietilplomo.

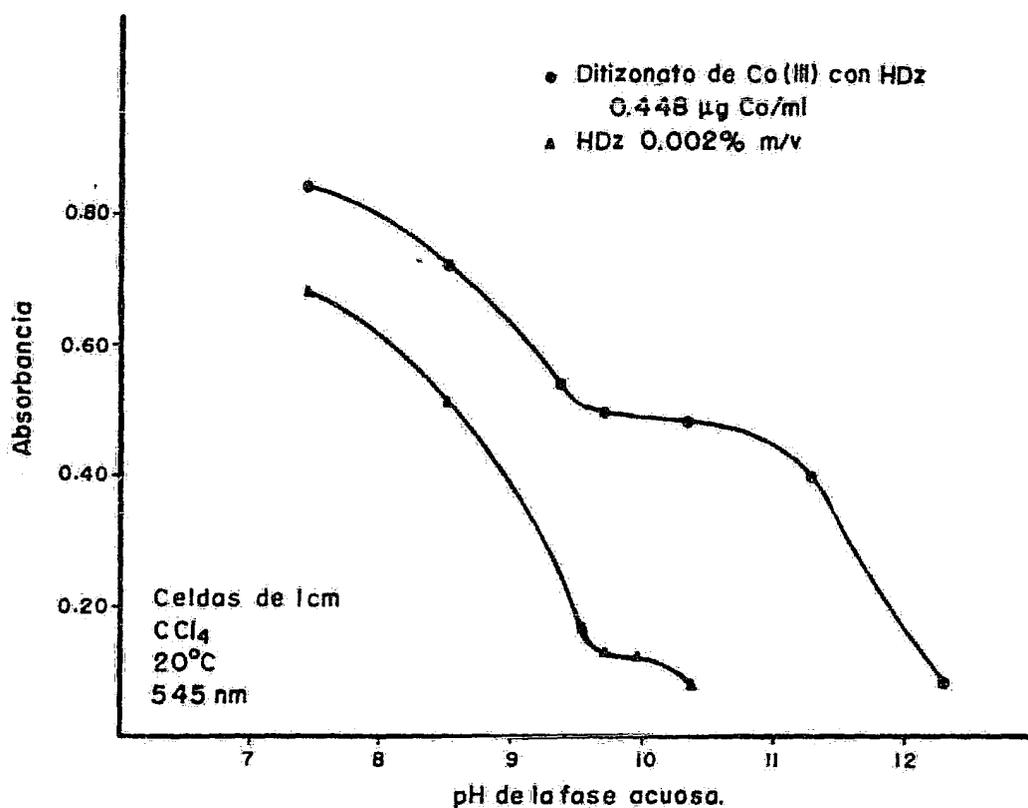
FIGURA 2



Relación entre la absorbancia de ditiona a 600nm en celdas de 2cm y la concentración de dialquilestaño y dialquilplomo. La línea muestra una relación molar (dialquilmetal a ditiona) de 1:2.

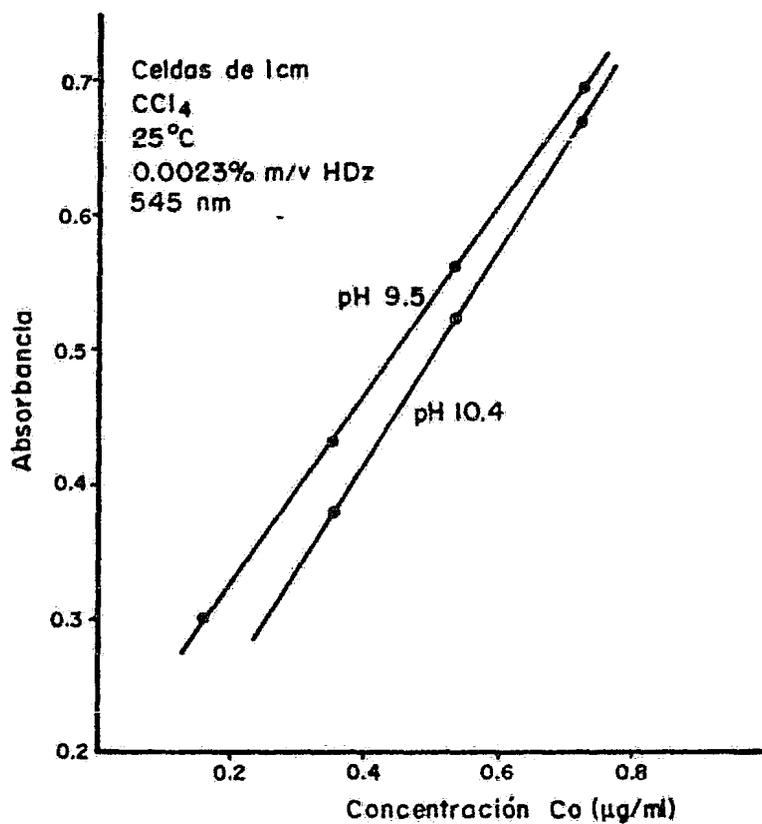
- Δ Dimetilestaño
- X Dietilestaño
- Dipropilestaño
- Dibufilestaño
- Dietilplomo
- Dibutiplomo

FIGURA 3



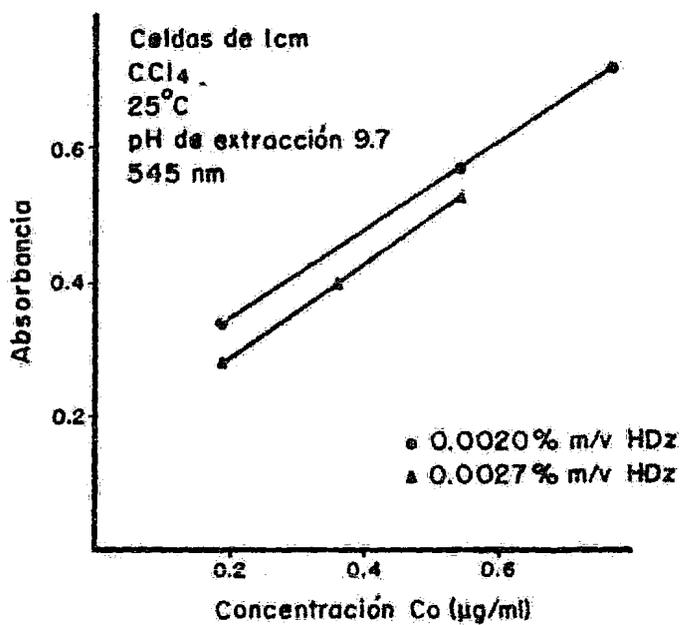
Curva de absorbança contra pH en la extracción, para la extracción de cobalto con ditizona en tetracloreto de carbono.

FIGURA 4



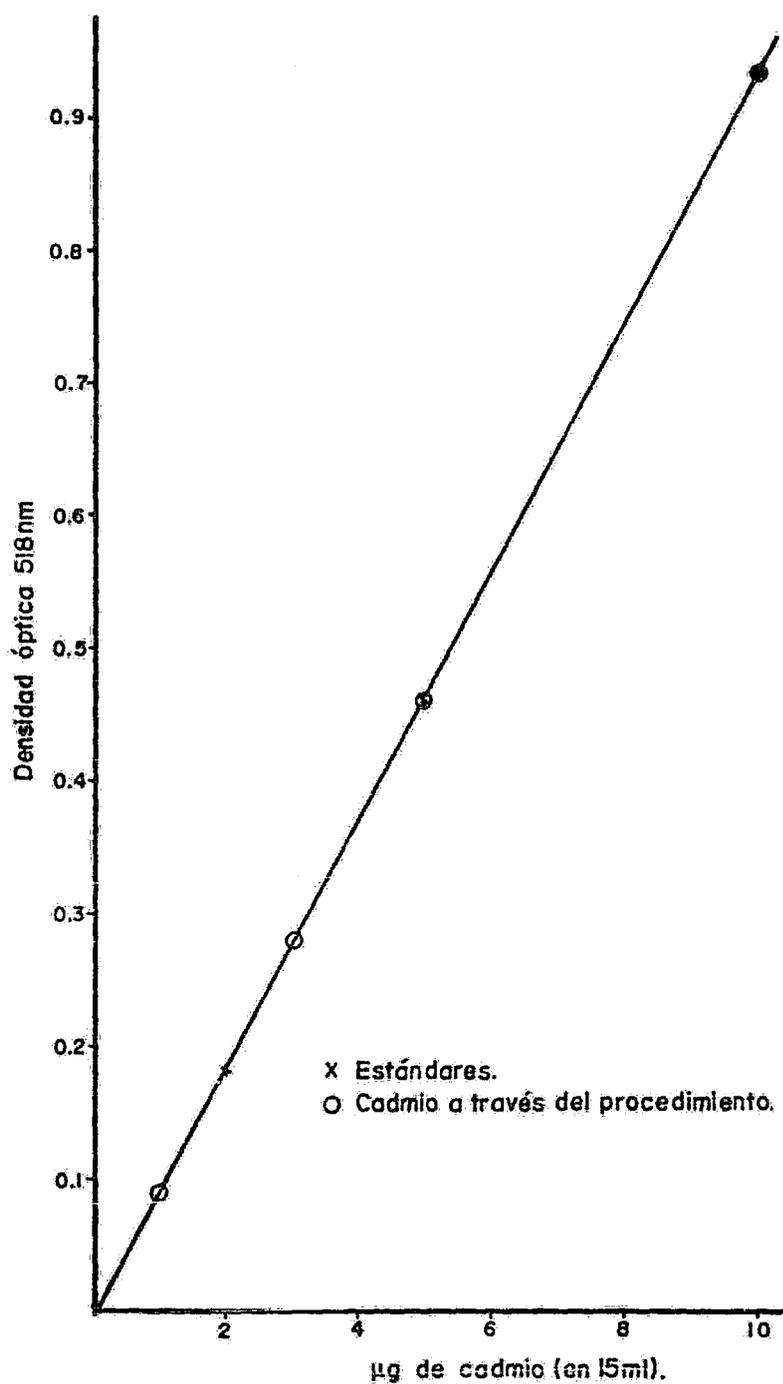
Efecto de la variación del pH.

FIGURA 5



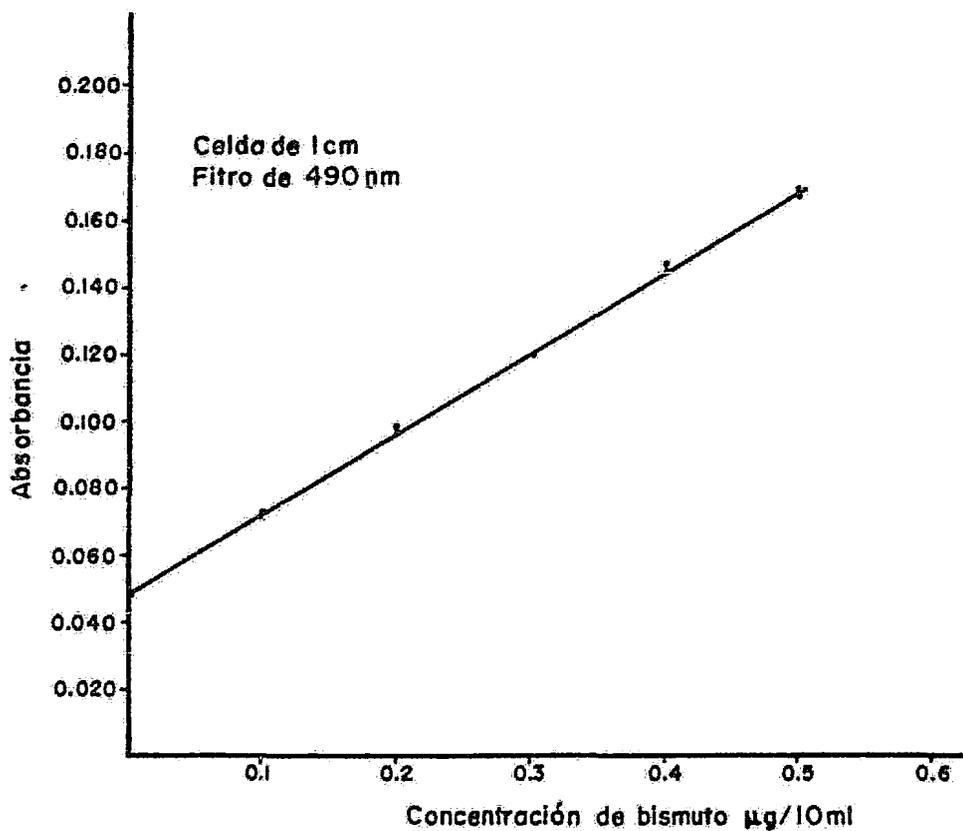
Curvas de calibración determinadas con diferentes concentraciones iniciales de reactivos.

FIGURA 6



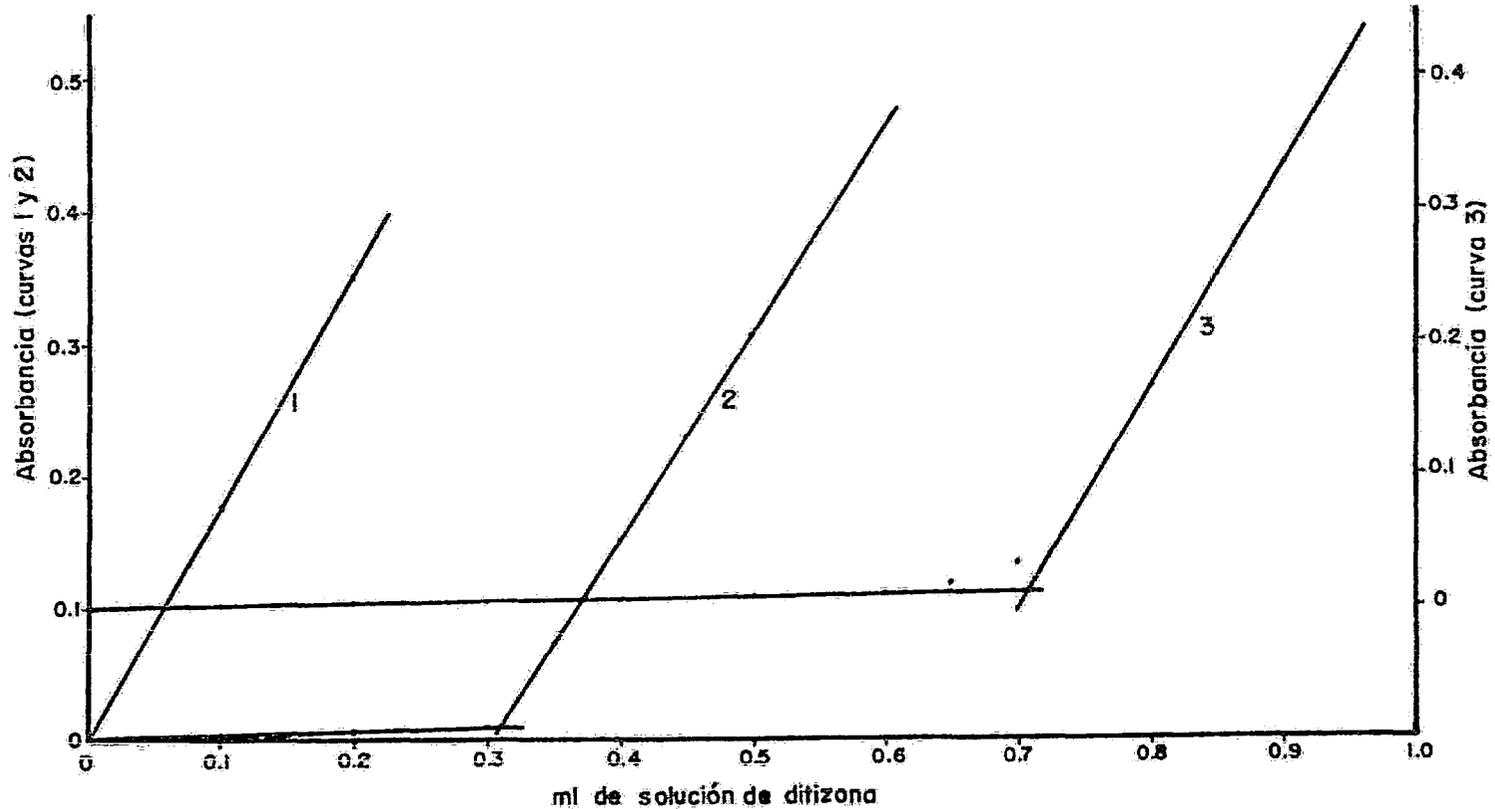
Gráfica de densidad óptica contra concentración

FIGURA 7



Curva estándar para la determinación de bismuto en acetato de isoamillo (15 ml de fase acuosa, 10 ml de acetato de isoamillo).

FIGURA 8



Curvas de titulación para zinc con ditizona.

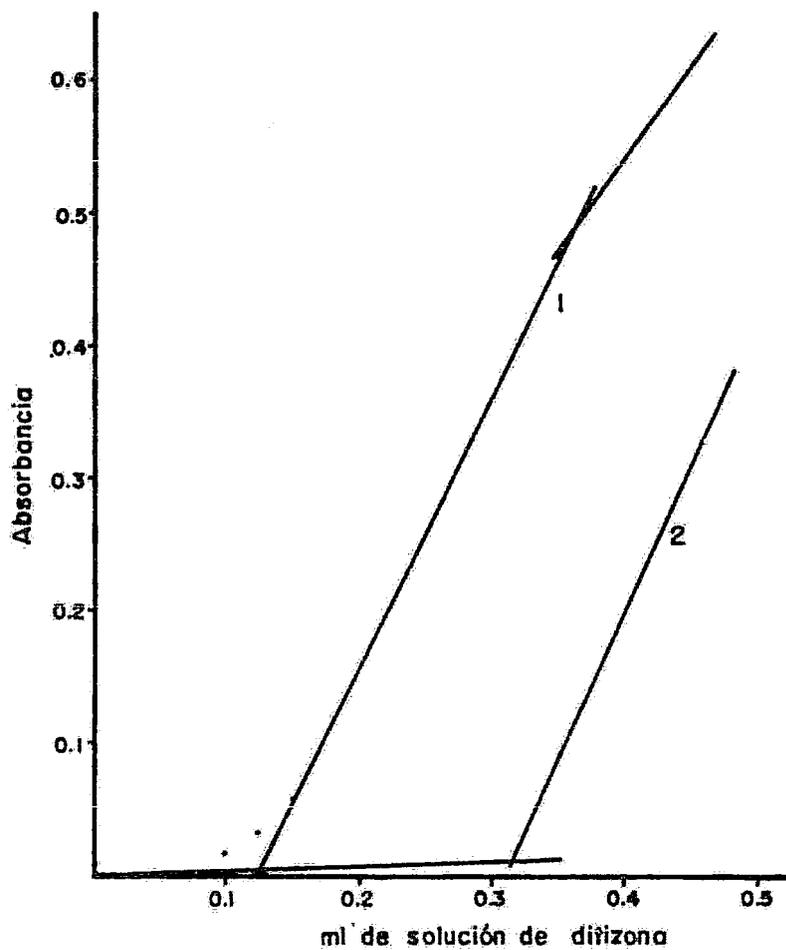
1. Blanco

2. Zinc estándar

3. Zinc en aceite

Longitud de onda, 640 nm.

FIGURA 9

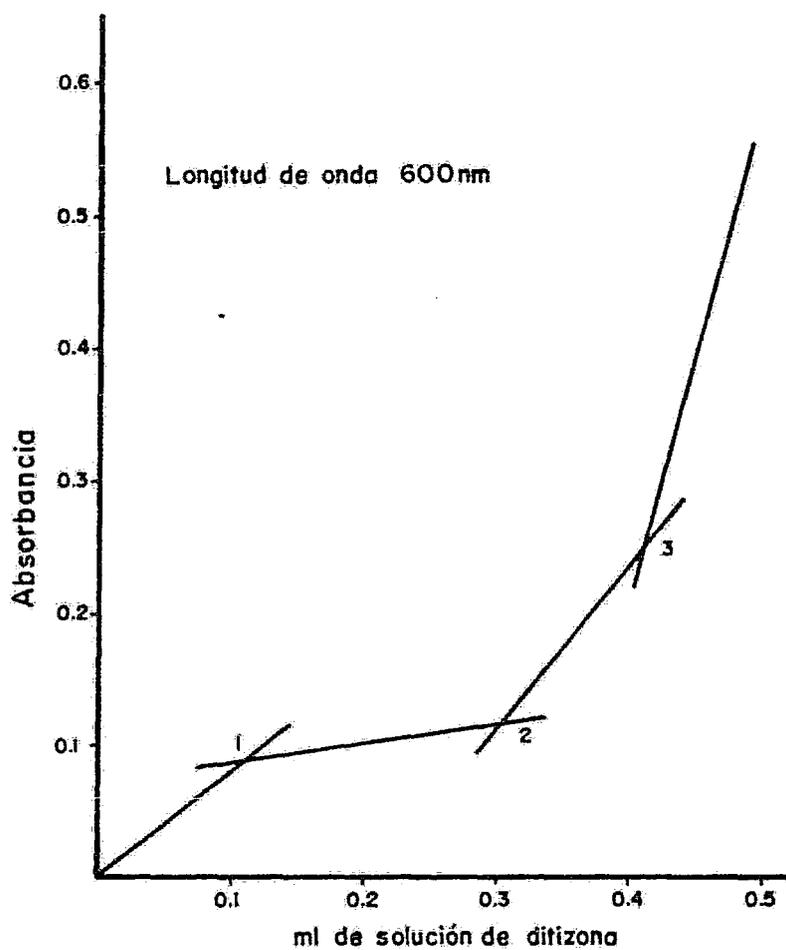


Titulación de mercurio(II) y zinc con ditiizona.

1 Longitud de onda, 550 nm

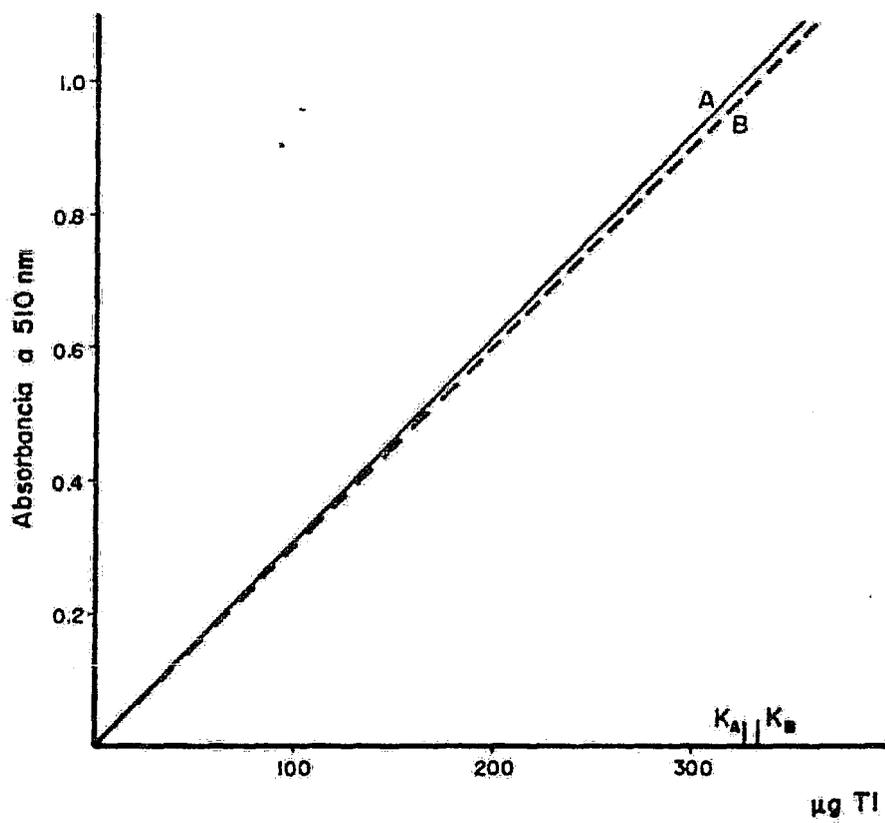
2 Longitud de onda, 600 nm

FIGURA 10



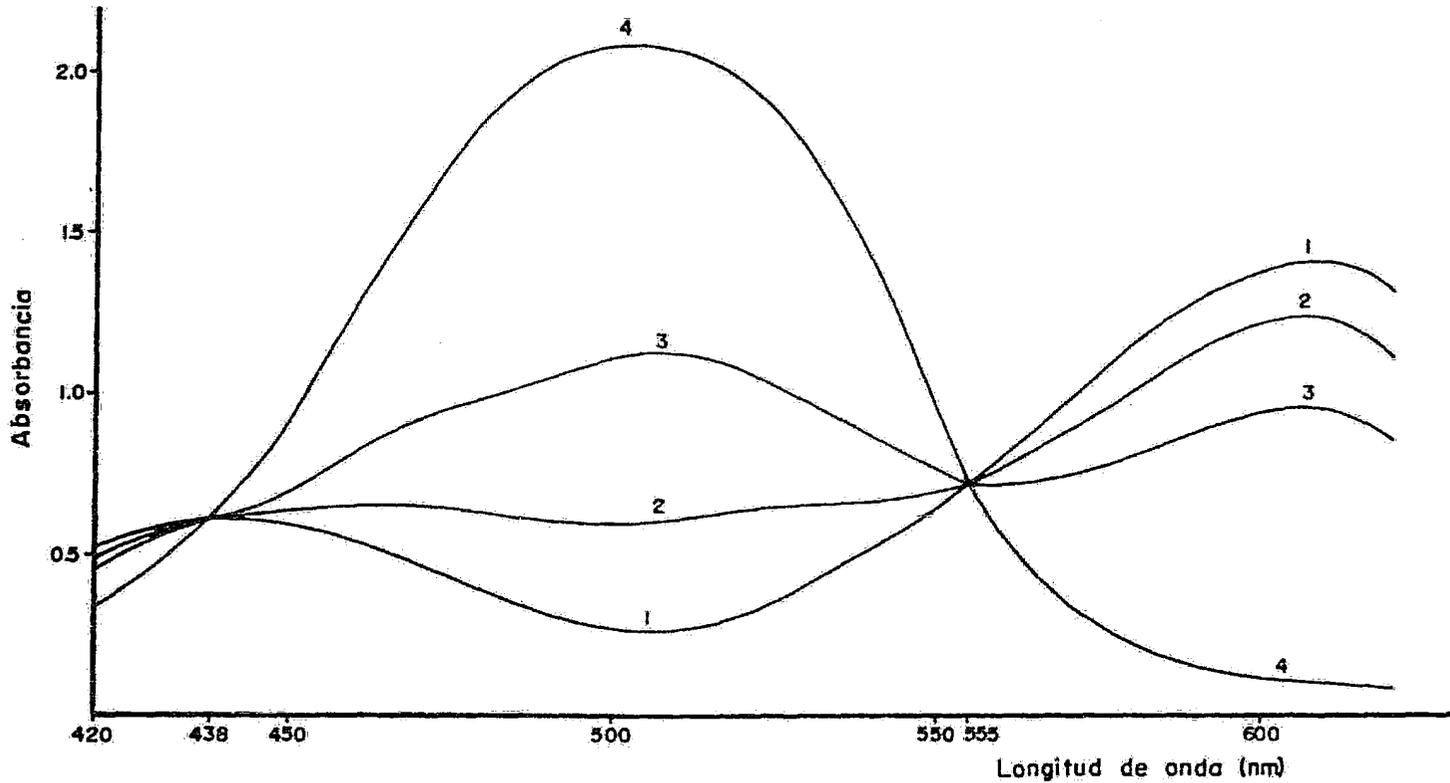
Titulación de cobre (II) y zinc con ditizona.

FIGURA 11



Curvas estándares para los procedimientos
A y B.

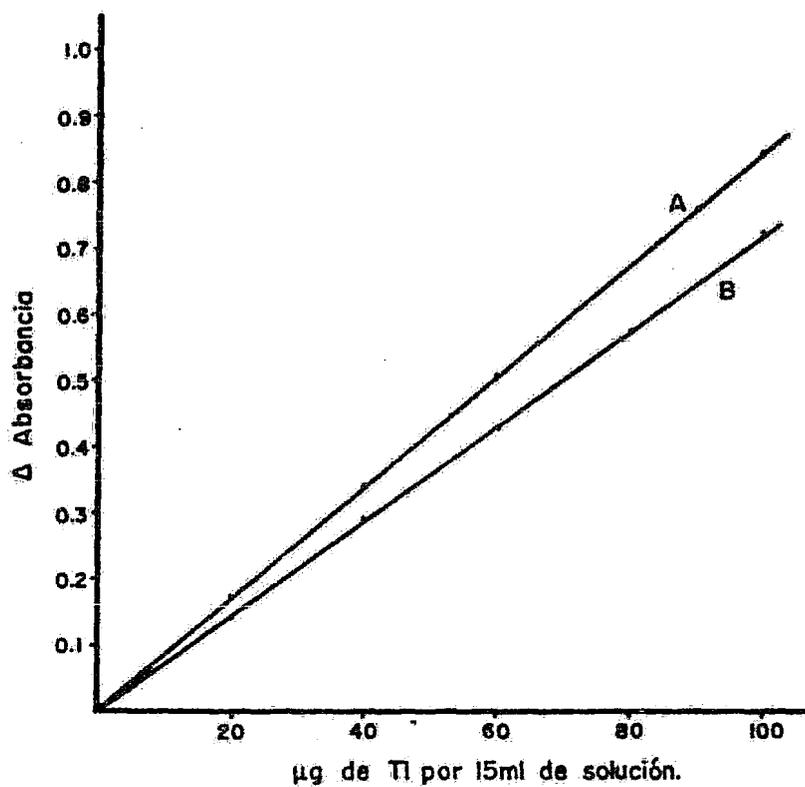
FIGURA 12



Espectro de absorción del sistema TI-Difizona

Curva	$\mu\text{g TI}$
1	0
2	40
3	100
4	1000

FIGURA 13



Curvas de la ley de Beer comparando los procedimientos de extracción: A. Extracción doble, B. Extracción simple.

v

RESULTADOS Y COMENTARIOS

PLOMO

La extracción con ditizona se debe hacer inmediatamente -- después de la adición de los reactivos y el ajuste de pH a 9.2.

Si se modifica el procedimiento aumentando proporcionalmente todos los volúmenes de soluciones y reactivos, se pueden analizar muestras hasta de 50 mg. Se ha obtenido buena reproducibilidad y la exactitud se ha comprobado utilizando métodos de espectrografía de masas.

La Tabla 1 muestra el análisis de plomo, de nueve muestras, hecho por este método. El contenido de plomo de las muestras variaba entre 0.04 y 0.6%. También se incluyen las determinaciones de seis muestras por espectrografía de masas.

ESTAÑO Y PLOMO ORGANICOS

Experimentos preliminares indicaron que el método de ditizona para la determinación de trietilestaño no era apropiado para trimetilestaño. Trabajos posteriores han mostrado que las razones de la insensitividad del método para la determinación de trimetilestaño son probablemente una combinación de su alta partición en el medio acuoso, y debido a la baja afinidad de la ditizona por los trialquilestaños, la inhabilidad del solvente orgánico para extraer el complejo ditizona-trimetilestaño.

Experimentos con [^{113}Sn] trietilestaño y Cl^- mostraron que una solución buffer de dietanolamina 1 M a pH 9 es un sistema apropiado y que altas concentraciones de nitrato de sodio o perclorato de sodio aumentan la partición del trietilestaño en el solvente. Otros experimentos han mostrado que, utilizando este medio acuoso, la gráfica de calibración para el trimetilestaño, el trialquilestaño más soluble, es muy parecido a las de los demás compuestos de triorganoestaño o triorganoplomo; por tanto, el perclorato de sodio también incrementa la partición del trimetilestaño en favor del cloroformo (Figura 1).

El espectro de absorbancia de los complejos de trietilestaño- y dietilestaño-ditizona tienen un máximo a 440 y 485 nm respectivamente, y no tienen absorbancia a 610 nm, el cual es el máximo para la ditizona. Por lo tanto, la reducción de absorbancia a 610 nm es una medida de la reacción del compuesto orgá-

nico de estaño con ditizona, y en las Figuras 1 y 2 se muestra en relación a la cantidad de estaño y plomo orgánicos. Utilizando la absorbancia molar de la ditizona a 610 nm (4.02×10^4 l/mol cm) se puede calcular que 1 mol de ditizona ha reaccionado con 1 mol de trietil plomo (Figura 1) y 2 moles de ditizona han reaccionado con 1 mol de diacetato de dibutilplomo (Figura 2).

PLATA

En este trabajo se decidió trabajar con soluciones de 3 a 5 N de ácido perclórico. Bajo estas condiciones hasta 250 μg de cobre y 5 g de plomo pueden estar presentes sin causar interferencias.

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos cuando se aplicó el procedimiento propuesto a porciones de 1 g de varias muestras.

MERCURIOMERCURIO EN ORINA

Para evitar que se formara espuma al principio de la reacción, se agregaron 0.5 ml de ácido clorhídrico 12 N por 100 ml de muestra. Sin embargo, la solución se volvió alcalina durante la digestión y el mercurio se convirtió a una forma que no reaccionaría con el ditolil mercurio para formar dos moléculas de cloruro de tolil mercurio. Con la mezcla catalítica descrita se obtuvo buena recuperación del mercurio agregado cuando la acidez de la muestra era de 5 a 13 ml de ácido clorhídrico 12 N por 100 ml de muestra. Con menos ácido, la digestión se hace más lenta y ocasionalmente el extracto de cloroformo tenía un color amarillo (Tabla 5).

Se agregaron a la orina, como sales y en forma separada, 1000 μ g de plata, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio, plomo, manganeso y bismuto. Solamente se notó interferencia de la plata y el bismuto. No se intentó determinar la máxima cantidad de iones metálicos tolerados en el procedimiento.

La recuperación de mercurio agregado a la orina (Tabla 6) es satisfactoria, no importa que el mercurio sea agregado como cloruro mercúrico, cloruro de etilmercurio o acetato de fenilmercurio.

MERCURIO EN MATERIAL BIOLÓGICO

La destrucción del exceso de permanganato se debe iniciar bajo condiciones alcalinas para evitar la formación de material oxidante, ya que éste oxidante decoloraría a la ditizona, causando resultados altos. El sulfamato de amonio se agrega para destruir el material oxidante que se forma durante la reducción alcalina del exceso de permanganato con hidroxilamina.

El procedimiento descrito para mercurio orgánico está libre de interferencia. Las muestras de tejido saponificadas con 1000 μg de mercurio como cloruro mostraron la formación de sulfuro mercúrico negro. Sin embargo, esta cantidad de mercurio, muchas veces más de lo que se podría haber encontrado en tejido animal, no interfirió en el análisis.

La separación de etilmercurio de tejido animal por el método descrito, no ha tenido muy buenos resultados. Durante la saponificación y la oxidación ocurren pérdidas, lo cual indica -- que se deben hacer modificaciones a la técnica para analizar el etilmercurio de los tejidos.

En la Tabla 4 se muestran los resultados del análisis de tejidos a los cuales se les agregó finilmercurio. Los resultados indican que la aproximación promedio del valor real es de 1 μg .

MERCURIO EN FRUTAS

Las modificaciones hechas al método original dieron una recuperación del 90 al 95% del mercurio agregado en forma de cloruro de fenilmercurio. Se hicieron algunos estudios de frutas, en los cuales se obtuvieron equivalentes a menos de 1 PPM de mercurio, lo cual es el límite inferior de este método.

En la Tabla 7 se muestran los resultados de los experimentos en tomates y manzanas llevados a cabo por el método de Kleín y los métodos propuestos. El mercurio se agregó como una solución diluída de cloruro de difenilmercurio (5 μ g de mercurio -- por mililitro).

COBALTO Y COBRE

Para probar la aplicabilidad práctica del método, se analizaron algunas muestras de plantas. Se obtuvieron algunas muestras de trébol que habían sido analizadas espectrofotométricamente. En algunos casos el cobalto era demasiado bajo para permitir el análisis químico.

La Figura 3 muestra la curva de absorbancia contra pH en la extracción para la extracción de cobalto con ditizona en tetracloruro de carbono. La región de baja pendiente, en un intervalo de pH de 9.4 a 10.5 permitió el desarrollo del método fotométrico para el cobalto. Se encontró que la forma de la curva no cambia con variaciones en la concentración del cobalto, cuando existe una disminución en la concentración del cobalto la curva se desplaza a valores menores de absorbancia.

Para el análisis de cobre se desarrolló una curva de calibración para el sistema ditizonato de cobre - ditizona, que sigue la Ley de Beer. Una vez establecida la curva se analizaron conjuntamente la disolución estándar y la disolución desconocida. Se encontró que la desviación promedio fue de ± 0.004 unidades de absorbancia, lo cual corresponde a $\pm 0.013 \mu\text{g}$ en la concentración de cobre por mililitro.

Como se muestra en la Tabla 9, la mejor separación se efectuó cuando se utilizó una mezcla de 50% en volumen de cloroformo

mo en tetracloruro de carbono. En la Tabla 8 se resume el comportamiento de algunos dietilditiocarbamatos bajo estas condiciones.

En la Figura 4 se muestra el efecto de la variación del pH, y en la Figura 5 se muestran dos curvas de calibración determinadas con diferentes concentraciones iniciales de reactivos.

En la Tabla 11 se tabulan los resultados obtenidos.

CADMIOM E T O D O I

Cuando no se obtiene el color naranja del exceso de ditizona en la fase acuosa después de la primera extracción, generalmente indica que se ha excedido el límite de los 100 μg de cadmio. En algunos casos puede indicar la presencia de más de 100 μg de mercurio o talio. El mercurio puede ser reconocido por el color naranja del extracto de cloroformo. En estos casos, - el análisis puede ser completado utilizando una cantidad adicional de ditizona y lavando con cloroformo después de que el exceso ha sido agregado. Se puede hacer una extracción preliminar con ditizona a pH 2 para eliminar cantidades excesivas de mercurio, plata y cobre.

En la extracción final, la ausencia del color amarillo del exceso de ditizona en la fase acuosa y la obtención de un extracto más oscuro, indican que en la alícuota se ha tomado una cantidad muy grande de cadmio. Si no se tiene más muestra, todo el cadmio puede ser recuperado agitando con más ditizona y cloroformo. Se combinan los extractos y son lavados con ácido tartárico, se toma una alícuota de este último y se repite la extracción final.

El sistema colorimétrico, como se describió, permite alcanzar una sensibilidad de 0.05 μg de cadmio.

En la Figura 6 se muestra una gráfica de densidad contra concentración tanto para el procedimiento de estandarización como para el procedimiento completo para el cadmio. Las dos líneas coinciden, probando que no hay pérdida de cadmio en la primera extracción. Pruebas mostraron que sólo hay una desviación del 3% de la Ley de Beer para una solución estándar de cadmio con 20 μg , que es el doble de la cantidad indicada en el rango de trabajo.

En la Tabla 12 se dan los efectos causados por metales interferentes en la determinación de cantidades pequeñas de cadmio. Cantidades en un rango de 5 a 10 mg de níquel, cobalto, hierro, cobre, plata, bismuto, estaño, manganeso, plomo y zinc no causan problema. La pequeña interferencia que muestran el plomo y el zinc puede ser debida a impurezas de cadmio en estas sales.

En la Tabla 13 se dan los resultados de otras pruebas, las cuales muestran que cantidades de hasta 100 μg de cadmio son fácilmente recuperadas en presencia de metales interferentes.

La aplicación del procedimiento a porciones de 50 ml de orina a los cuales se agregaron cantidades conocidas de cadmio antes del calcinado, dieron los resultados que se muestran en la Tabla 14. Si no se efectúa un calcinado completo se pueden obtener colores diferentes a los debidos.

Porciones de 100 ml de agua de tubería de Cincinnati, --- igualmente calcinadas, aunque a menor temperatura, dieron buena recuperación de cadmio, como lo indica la Tabla 14.

M E T O D O I I

Suponiendo que la lectura colorimétrica final del complejo de cadmio - ditizona será hecha en 100 ml de solución de cloroformo, la concentración de cadmio puede variar de 0.06 mg a --- 0.12 mg. Si la alícuota contiene más de 0.14 mg de cadmio, se deben efectuar un número excesivo de extracciones. Por otra -- parte, si la solución contiene menos de 0.06 mg de cadmio, el - extracto final puede ser fácilmente contenido en 50 ml o menos de solución de cloroformo.

El procedimiento descrito aquí es para aleaciones ordina - rias de plomo. Para facilitar la operación, no se deben usar - más de 50 mg de plomo. Si se toma una cantidad mayor de plomo, se requerirán una serie extra de extracciones.

Las aleaciones de plomo pueden contener cantidades de esta ño, antimonio, cobre, bismuto, arsénico y níquel. El tamaño de la muestra no deberá depender de la proporción en que se encuen - tren presentes estos elementos. Si es necesario, se pueden se - parar fácilmente.

Si los elementos presentes en la aleación no interfieren en

el método directo, se puede utilizar este procedimiento; si sí interfieren, es preferible utilizar el método de electrodeposición. De esta forma se eliminan la plata, el cobre, el plomo y el bismuto en una sola operación. Es raro encontrar cobalto -- presente. El níquel, encontrado en algunos metales antifric -- ción, puede ser removido como ditizonato cuando la solución de tetracloruro de carbono es lavada con ácido diluído. En este -- paso, el cadmio, el zinc y el plomo regresan a la fase acuosa, mientras que el níquel, el cobre y la plata se mantienen en la fase no acuosa. Si se encuentran presentes cantidades anorma -- les de zinc, puede ser necesaria una separación con sulfuro.

Además del método directo y el de electrodeposición, se pue -- de utilizar un tercer método, de ácido sulfúrico, cuando el con -- tenido de cadmio es tan bajo que se necesita una muestra mayor de 0.05 g.

El trabajo experimental mostró que un volumen conveniente para el análisis final es de 100 ml de cloroformo por cada 0.06 a 0.12 mg de cadmio presente.

La Tabla 15 muestra algunos resultados de las aleaciones -- de plomo. Además, el método fue utilizado para muestras sinté -- ticas comerciales.

Tres muestras sintéticas hechas para contener aproximada -- mente 0.15% de cadmio, 3% de antimonio y el resto de plomo die --

ron los siguientes resultados para el cadmio:

Método propuesto ‰: 0.15, 0.15, 0.16, 0.15, 0.15, 0.15.

Espectrográfico* ‰: 0.15, 0.17, 0.17, 0.17, 0.16, 0.16.

* Los resultados espectrográficos fueron encontrados por -
Morris P. Kirk e hijos.

En la Tabla 16 se muestran datos usados para graficar la -
curva de cadmio.

BISMUTOM E T O D O I

A un pH de 2.5, la presencia de 20% de ácido acético y el uso de una solución fuerte de ditizona en tetracloruro de carbono previenen efectivamente la acción acomplejante de cantidades moderadas de cloruro sobre bismuto. Abajo de un pH de 2 -- los cloruros y los fosfatos interfieren, aún en presencia de -- grandes cantidades de ácido acético. Por ésto es importante -- mantener el pH a 2.5.

A este pH no ocurre precipitación de fosfatos de magnesio y calcio. Cantidades relativamente grandes de fosfato (hasta 1 g) no causan ninguna reacción con el bismuto, permitiendo perfectamente su separación.

A un pH de 2.5, en presencia de ácido acético, las soluciones de ditizona en tetracloruro de carbono también extraen algo de zinc y cantidades considerables de cobre. Es necesario continuar el tratamiento con ditizona hasta que no se extraiga más metal; de otra forma habrá pérdida en la recuperación del bismuto.

Las curvas estándares se preparan llevando a cabo todo el procedimiento (excepto el calcinado) en muestras que contengan 0, 2.5, 5, 7.5 y 10 μ g de bismuto.

En la Tabla 17 se muestran los resultados de los experimentos, en los que se añadió bismuto a tejidos de ratas.

M E T O D O I I

El pH óptimo para la determinación es cercano a 10.5. -- Arriba de este pH la absorbancia de una cantidad fija de bismuto decae rápidamente. La absorbancia es constante en un rango de pH de 10.5 a 9 o menos. Es conveniente trabajar a un pH de 10.4 - 10.5 para minimizar la cantidad de ditizona en el acetato de isoamilo. La absorbancia del bismuto es independiente -- del contenido de sulfito (0.4 a 4% Na_2SO_3) y del contenido de cianuro (0.3 a 2.5% CN^-) del buffer, pero se decrementa con un incremento en la concentración de citrato. El uso de una cantidad de ditizona equivalente a 7.5 PPM (m/v) en solución con acetato de isoamilo permite la determinación de hasta 5 μg de bismuto con una precisión aceptable. En la Figura 7 se reproduce una curva estándar típica obtenida con el uso de un fotómetro con filtro. La desviación estándar de una medición de absorbancia corresponde a 0.01 PPM de bismuto o 0.1 μg de bismuto en 10 ml de acetato de isoamilo.

En la Tabla 18 se muestran los resultados de los experimentos, en algunos de los cuales se añadieron elementos que podían causar interferencias.

ZINC

Al agregar mercurio (II) a la mezcla de titulación, el ditizonato de mercurio se formó antes que el de zinc, produciendo un color muy estable, pudiéndose hacer mediciones de absorban -
cia muy precisas. Debido a la gran estabilidad del ditizonato de mercurio era posible determinar simultáneamente a ambos, el mercurio y el zinc. Los dos metales pueden ser determinados in
dependientemente en presencia de otro metal, utilizando dos lon -
gitudes de onda, ya que la absorción del ditizonato de mercurio es apreciablemente diferente a la del zinc. En la primer longi -
tud de onda, 550 nm, el ditizonato de mercurio no absorbe, pero el de zinc si, de tal forma que el punto final de la titulación de mercurio puede ser encontrado fotométricamente por la absor -
ción del ditizonato de zinc. En la segunda longitud de onda, 600 nm, ambos ditizonatos de zinc y mercurio son transparentes pero la que absorbe es la ditizona libre, de esta forma se puede encontrar el punto final de la titulación total del zinc y el -
mercurio. En la Figura 9 se muestran las curvas de titulación.

La titulación del zinc en presencia del cobre (II) añadido produjo una curva extraña (Figura 10). La curva de titulación produjo tres cambios de pendiente distintos que pueden ser ex -
plicados en base a que la estabilidad del ditizonato de zinc se encuentra entre las estabilidades de las dos formas del ditizo -
nato de cobre (II), CuDz y Cu(Dz)_2 . Así, en el primer punto fi
nal, el cobre forma el complejo molecular 1 a 1, CuDz , con diti

zona; entre los puntos finales 1 y 2, el zinc forma el complejo 1 a 2 con ditizona, $Zn(Dz)_2$; y entre los puntos finales 2 y 3, el $CuDz$ reacciona con otra molécula de ditizona para formar el complejo 1 a 2 $Cu(Dz)_2$. Una prueba con plomo y cobre dieron una curva de titulación similar, indicando que los ditizonatos de plomo y zinc tienen prácticamente la misma estabilidad.

Un concentrado de aditivo que contenía dialquilditiofosfato de zinc se diluyó con aceite neutral para contener aproximadamente 0.1% en peso de zinc. Debido al alto contenido de zinc en los aceites, fue necesario diluir alrededor de 0.1 g a un volumen de 25 ml con benceno conteniendo 8% de metanol. Una alícuota de esta solución (conteniendo de 30 a 50 μg de zinc) se utilizó para la titulación. La solución de ditizona se estandarizó por titulación contra una solución estándar de acetato de zinc en metanol. En la Tabla 19 se muestran los resultados de la determinación de zinc por titulación fotométrica a una longitud de onda de 640 nm y por comparación del método polarográfico.

La curva de titulación fotométrica del zinc en aceite no fue idéntica a la de la solución estándar. Cerca del punto de equivalencia mostró una curvatura considerable (Figura 8). Este efecto indica probablemente que el zinc es retenido más fuertemente por el aditivo que por el acetato, y que hay competencia entre el radical dialquilditiofosfato y la ditizona para formar un complejo con zinc. Para poder usar el método de titula-

ción, se debe disminuir la fuerza de la unión zinc - aditivo, - de tal forma que sea más débil que la unión zinc ditizona como en el caso del dialquilditiofosfato.

TALIOM E T O D O I

PROCEDIMIENTO "A": En la Tabla 20 se muestran los resultados de las determinaciones de talio en muestras de hígado a las cuales se había agregado talio estándar diluido. El talio recuperado se da en porcentaje del talio agregado. El método da recuperaciones un poco altas, de aproximadamente 103%.

En la Tabla 20 también se muestran los efectos de algunos aniones y cationes. Se probaron los efectos de todos los llamados "metales de ditizona", excepto polonio, en cantidades de 50 a 100 mg. En la mayoría de los casos, los metales interfirieron poco o nada, pero se encontraron cuatro metales que interfirieron seriamente con el análisis del talio; éstos fueron mercurio en cantidades mayores a 1 mg y cadmio, indio, y bismuto cuando se encontraban presentes cantidades mayores a 10 mg. En la práctica con muestras biológicas, es raro encontrar cantidades de cadmio, indio o bismuto que excedan a los 10 mg. Cantidades de mercurio que se excedan de 1 mg en 25 g de riñón, ocurren en casos de envenenamiento mortal con mercurio. Iones de halógeno, tiosulfato y tiocianato tienen poco efecto en la determinación.

PROCEDIMIENTO "B": En la Tabla 21 se muestran los resultados de las determinaciones de acuerdo al procedimiento "B". -- Los rendimientos son un poco más bajos que para el procedimien-

to "A", estando alrededor o un poco abajo del 100%. En los -- contenidos más bajos de talio, menos de 50 μ g, los rendimientos bajaron hasta 80 - 90%.

Se estudió la influencia de los 4 metales que interfirieron en el procedimiento "A", especialmente el mercurio (Tabla 21); se encontró que el mercurio (100 mg) y el indio (100 mg) no interfirieron en la determinación, mientras que el bismuto (100 mg) y el cadmio (50 mg) interfirieron ligeramente.

M E T O D O I I

El uso del sistema talio - ditizona de colores mezclados - ha demostrado ser un método reproducible y sensitivo para el talio bajo condiciones controladas.

El espectro de absorción del sistema de colores mezclados talio - ditizona obtenido en experimentos preliminares se dá en la Figura 12; se obtuvieron extrayendo soluciones acuosas de talio con porciones de 15 ml de ditizona en cloroformo, de una -- concentración de 0.3 mg de ditizona por 15 ml. Se utilizó cloroformo como referencia.

En la Figura 12, la curva 1 representa el espectro de absorción de la solución de ditizona en cloroformo, y tiene un mínimo a 502 nm y un máximo a 606 nm. La curva 4 representa el espectro de absorción del complejo puro y tiene un máximo a 512 -

nm y un mínimo a 400 nm, el cual no se enseña en la figura. -- Las curvas intermedias son para varios niveles de talio.

En la figura 12 se encuentran puntos isoabsortivos a 438 y 555 nm; se observó un tercer punto a 390 nm. Este tipo de espectro de absorción es un criterio para la existencia de un --- equilibrio entre dos especies absorbentes. Esto indicaría que existe equilibrio entre un complejo talio - ditizona y ditizona bajo las condiciones de este experimento.

La Figura 12 muestra también que los máximos de absorción para el complejo talio - ditizona y para la ditizona están sepa rados. Una medición del incremento de absorbancia debido a la formación del complejo puede ser hecha a partir de 505 - 515 nm. La medición del decremento de absorbancia debida a la disminu - ción de la ditizona puede ser hecha desde 600 - 610 nm.

Los datos experimentales muestran que el rango óptimo de - pH es de 10.3 a 11.5. Si no se tiene control del pH y se sale -- del rango óptimo, la absorbancia tanto del complejo de talio co mo la de la solución de referencia varían. La absorbancia de - la solución de referencia decrece al aumentar el pH.

La solución del cianuro de potasio como controlador de pH se basó principalmente en su habilidad como buffer en el rango de pH escogido para la extracción de cloroformo. Otra conside - ración fue el tener ión cianuro presente para prevenir la ex --

tracción de otros metales que no fueran talio (I), como, plomo, estaño (II) y bismuto (Sandell 41).

La curva "A" de la Figura 13 es la gráfica de la Ley de Beer utilizando los datos obtenidos por el procedimiento de doble extracción. Los valores de pH de las soluciones en las cuales se hicieron estas extracciones varían entre 10.6 y 10.8.

Se pueden obtener valores satisfactorios de talio con una sola extracción del medio citrato - sulfito - cianuro, que tiene un pH aproximado de 10.6. Un experimento utilizando la solución de ditizona N° 2, donde generalmente se usa la solución -- más concentrada, dió los datos para la gráfica de la Ley de Beer, curva "B" Figura 13. Esta curva representa una pérdida - de sensibilidad del 13% con respecto al procedimiento de doble extracción.

SELENIO

Las gráficas de calibración son rectilíneas. Las gráficas para 0-2 y 0-5 μg de selenio pueden ser representadas por las expresiones $Y = 0.41 - 0.089X$ y $Y = 0.60 - 0.11X$ respectivamente, donde "Y" es la absorbancia y "X" es la masa de selenio (en μg) por muestra.

Los efectos de algunos metales pesados, que pueden formar ditizonatos coloreados, se estudiaron añadiendo 1.0, 10.0 y 100 μg del elemento en forma de sal a una serie de muestras de 1 g de selenio (IV). Se observó que el cadmio (II), cobalto (II), manganeso (II), níquel (II) y zinc (II) no interfirieron, probablemente debido a la inestabilidad de sus ditizonatos en la solución ácida fuerte. El hierro (III) interfirió en un nivel de 100 μg , pero el cobre estando en un nivel de 10 μg disminuyó la absorbancia en un 9% y en un nivel de 100 μg en un 53%. Aún -- cuando la reacción normalmente se lleva a cabo en presencia de 50% de ácido clorhídrico, se observó que tanto el ácido nítrico y el ácido perclórico disminuían la absorbancia de una muestra conteniendo 1.0 μg de selenio.

Una serie de disoluciones conteniendo 3.166 μmol de selenio (IV) en 10 ml de ácido clorhídrico (6 mol/l) fueron extraídas con solución de tetracloruro de carbono, conteniendo 0.6 $\mu\text{mol/ml}$ de ditizona, en el orden siguiente: a) una extracción (9 ml, 5.4 μmol de ditizona); b) dos extracciones (9 ml y 6 ml,

9 μ mol de ditizona); c) tres extracciones (9 ml, 6 ml y 4 ml, - 11.4 μ mol de ditizona). La cantidad de selenio que reaccionó con ditizona (1.24, 2.29 y 2.76 moles respectivamente) fue determinada midiendo el residuo de selenio que quedó en la fase acuosa en cada caso. En los tres casos, la proporción de selenio (IV) extraído y la ditizona utilizada fue de aproximadamente 1:4 (1:4.35, 1:3.93, 1:4.13), lo cual demuestra una consistencia estequiométrica con la fórmula sugerida por Starý y Ruzicka (48) $\text{Se}(\text{HDz})_4$.

VI

CONCLUSIONES

En los métodos explicados anteriormente se observa que los resultados son bastante buenos, ya que las recuperaciones de -- los elementos son casi totales. Además, las determinaciones -- con ditizona son métodos rápidos y reproducibles, y su exactitud se puede comprobar por otros métodos. También, todos los resultados se apegan o tienen una variación mínima con respecto a la Ley de Beer.

El tipo de muestras que se pueden analizar es muy variado, pueden ser muestras de tejido animal, de tejido vegetal, muestras líquidas, aleaciones, roca, etc., y dependiendo del tipo de muestra de que se trate dependerá el tipo de ataque de dicha muestra.

El tamaño de la muestra a estudiar depende de una estimación de la cantidad presente del elemento a determinar, de tal forma que la cantidad presente del elemento se encuentre dentro de los límites que proponen las determinaciones. Si es necesario utilizar una mayor, las determinaciones se pueden efectuar aumentando proporcionalmente la cantidad de los reactivos.

Un paso muy importante en las determinaciones es la eliminación de los elementos que causan interferencias, ya que si ésto no se realiza, se obtienen resultados erróneos.

Para evitar errores se deben mantener las condiciones de trabajo especificadas, como es el caso del pH, ya que si éste -

no se mantiene en el valor especificado durante la eliminación de los elementos que causan interferencia, éstos no serán eliminados.

En algunos casos se hicieron experimentos en los cuales se agregaron a muestras conocidas cantidades determinadas de ciertos elementos interferentes, con la finalidad de poder determinar en cada caso, los límites aceptables de dichos elementos interferentes para que no causen resultados erróneos en las determinaciones.

VII

B I B L I O G R A F I A

B I B L I O G R A F I A

1. Abbott, D. C., Johnson, E. I., *Analyst*, 82, 206 (1957).
2. Aldridge, W. N., Street, B. W., *Analyst*, 106, 1258 (1981).
3. Analytical Methods Committee. "The Determination of Lead in Foodstuffs," *Analyst*, 79, 397 (1954).
4. Bambach, K., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 400 (1939).
5. Bambach, K., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 12, 63 (1940).
6. Bode, Helmut, *Z. Anal. Chem.*, 144, 165 (1955).
7. Campbell, A. D., Yahaya, A. H., *Anal. Chim. Acta.*, 119, 171 (1980).
8. Charlot, G., "Curso de Química Analítica General," Tomo I, Toray-Masson, S. A., Barcelona, 1975.
9. Clarke, R. S., Cuttitta, F., *Anal. Chim. Acta.*, 19, 555 -- (1958).
10. Clifford, P. A., Wichmann, H. J., *J. Assoc. Offic. Agr. -- Chemists*, 19, 130 (1936).
11. Dean, J. A., *Anal. Chem.*, 23, 1096 (1951).
12. Dunabin, J. E., Mason, H., Sayfang, A. P., Woodman, F. J., *Nature*, 164, 916 (1949).
13. Dyfverman, A., *Anal. Chim. Acta.*, 21, 357 (1959).
14. Geiger, R. W., Sandell, E. B., *Anal. Chim. Acta.*, 8, 197 - (1953).
15. Gerhardt, P. B., Hartmann, E. R., *Anal. Chem.*, 29, 1223 -- (1957).
16. Haddock, L. A., *Analyst*, 60, 394 (1935).

17. Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. I., Bright, H. A., ----
Hoffman, J. I., "Applied Inorganic Analysis," Wiley, New --
York, 1953.
18. Hubbard, D. M., *Anal. Chem.*, 20, 363 (1948).
19. Hubbard, D. M., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 493 (1937).
20. Irving, H. M., Rossotti, F. J. C., *Analyst*, 77, 801 (1952).
21. Irving, H. M., Williams, R. J. P., *J. Chem. Soc.*, 1841 --
(1949).
22. Irving, H. M., Williams, R. J. P., *Nature*, 162, 746 (1948);
Analyst, 77, 813 (1952); *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
23. Jones, P. D., Newman, E. J., *Analyst*, 87, 66 (1962).
24. Klein, A. K., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 35, 537 ---
(1952).
25. Kolthoff, I. M., Sandell, E. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, -
1096 (1941).
26. Kunze, F., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 31, 439 (1948).
27. Laug, E. P., *Anal. Chem.*, 21, 188 (1949).
28. Laug, E. P., Nelson, K. W., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*,
25, 400 (1942).
29. Mabuchi, H., Nakahara, N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 36, 151 -
(1963).
30. Marple, T. L., Matsuyama, G., Burdett, L. W., *Anal. Chem.*,
30, 937 (1958).
31. Meriwether, L. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 4441 (1965).
32. Miller, V. L., Lillis, D., Csonka, E., *Anal. Chem.*, 30, --
1705 (1958).
33. Miller, V. L., Swanberg, F., *Anal. Chem.*, 29, 391 (1957).

34. Motola, H. A., Sandell, E. B., *Anal. Chim. Acta.*, 24, 301 - (1961).
35. Motola, H. A., Sandell, E. B., *Anal. Chim. Acta.*, 25, 520 - (1961).
36. Powell, R. A., Kinser, C. A., *Anal. Chem.*, 30, 1139 (1958).
37. Ramakrishna, R. S., Irving, H. M., *Anal. Chim. Acta.*, 49, - 9 (1970).
38. Riddick, J. A., *Anal. Chem.*, 24, 41 (1952); 26, 77 (1954); 28, 679 (1956).
39. Saltzman, B. E., *Anal. Chem.*, 25, 493 (1953).
40. Sandell, E. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 4660 (1950).
41. Sandell, E. B., "Colorimetric Determinations of Traces of - Metals," Interscience, New York, 1950.
42. Scott, W. W., Furman, N. H., "Standard Methods of Chemical Analysis," 5th ed., D. Van Nostrand Co. Inc., New York, 1939.
43. Sill, C. W., Peterson, H. E., *Anal. Chem.*, 21, 1268 (1949).
44. Silverman, L., Trego, K., *Analyst*, 77, 143 (1952).
45. Skoog, D. A., West, D. M., "Principles of Instrumental -- Analysis," Holt, Rinehart and Winston Inc., U. S. A., 1971.
46. Smith, D. M., Hayes, J. R., *Anal. Chem.*, 31, 898 (1959).
47. Starý, J., Marek, J., Kratzer, K., Sebesta, F., *Anal. Chim. Acta.*, 57, 393 (1971).
48. Starý, J., Ruzicka, J., *Talanta*, 15, 505 (1968).
49. Tanaka, Minoru, Shibata, Muraji, *J. Chem. Soc. Japan*, 72, - 221, (1951).
50. Valee, B. L., *Anal. Chem.*, 26, 914 (1954).

51. Welcher, F. J., "Organic Analytical Reagents," Vol. 3, D. -
Van Nostrand Co., New York, 1947.
52. Wichmann, H. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 66 (1939).