



# Universidad Nacional Autónoma de México

---

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE ELEMENTOS TOXICOS  
EN JUGOS ENLATADOS POR  
COLORIMETRIA Y ABSORCION ATOMICA**

## **Monografía Mancomunada**

**Que para obtener el título de  
QUIMICO FARMACEUTICO BILOGO**

**p r e s e n t a n :**

**MA. DE LOURDES ALCOCER SILVA  
ADRIANA SANCHEZ MUÑOZ**

**México, D. F.**

**1982**



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

Introducción	Pág. 1
Generalidades	3
Enlatado	4
Espectrofotometría de Absorción Atómica	12
Colorimetría	22
Métodos para la Digestión de la Materia Orgánica	31
 Métodos de Determinación	 35
Cadmio	36
Plomo	48
Mercurio	81
Cobre	101
Arsénico	142
Antimonio	157
Estaño	173
 Conclusiones	 205
 Bibliografía	 209

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

La aplicación de los análisis químicos en la industria de alimentos ha alcanzado gran importancia, debido al gran desarrollo que ha tenido ésta industria y a la necesidad de un control tanto sanitario como de calidad, para poder garantizar el buen estado de los alimentos, pues estos pueden estar contaminados desde antes de entrar al proceso de transformación al que serán sometidos. Esta contaminación se produce por la descarga de elementos inorgánicos en el medio ambiente hecha por el hombre.

Entre estos elementos inorgánicos que se consideran -- contaminantes del medio se encuentran principalmente los metales que por sus características individuales o al formar compuestos, pueden tener alguna significación tóxica o nutricional, provocando lesiones en el hombre, animales o vegetales.

De acuerdo al analista de laboratorio, estos metales -- al encontrarse en cantidades menores a 50 ppm., se les considera como elementos traza. Calvery (1), clasificó a estos elementos traza según los efectos que causaban sobre los seres vivos en tres diferentes clases: 1) Elementos nutritivos esenciales como cobalto (Co), cobre (Cu), fierro (Fe), yodo (I), manganeso (Mn) y zinc (Zn).; 2) Elementos no nutritivos y no tóxicos como son: aluminio (Al), cromo (Cr), níquel (Ni), estaño (Sn), que no son conocidos como elementos dañinos cuando se encuen-

tran presentes en cantidades no mayores de 100 ppm.; y 3) Los elementos no nutritivos y tóxicos como : arsénico (As), antimonio (Sb), cadmio (Cd), fluor (F), plomo (Pb) y mercurio (Hg) los cuales producen efectos nocivos hasta cuando se encuentran en menos de 100 ppm. A pesar de que elementos como el cobre y el zinc son esenciales para la vida en proceso cuando se encuentran en trazas, tienen un efecto de purga cuando se ingieren en grandes cantidades.

En este trabajo revisaremos sólo algunos de los elementos de cada grupo, utilizando dos técnicas diferentes, la de Absorción Atómica y la de Colorimetría, fáciles de llevar a cabo en el laboratorio y que en un momento dado pueden servir como manual a las personas interesadas en el tema.

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

## HISTORIA DEL ENLATADO.

La conservación o sea dar estabilidad a los alimentos en su forma primitiva es tan antigua como la preparación de las materias alimenticias por el hombre. La naturaleza misma, da ciertas indicaciones sobre el camino que debe seguirse.

No obstante lo anterior, se considera al francés Nicolas Appert (1750-1841) el padre de la industria de la conservación de alimentos. En el año de 1809 en su obra "L'art de Conserver tantes les substances animales et vegetabilos", dió con una solidez admirable los principios utilizados todavía hoy en la técnica de la fabricación de conservas.

Appert observó que al calentarse el alimento en recipientes sellados, éste se conservaba mientras el recipiente no se abriera o el sello no se rompiera, a este proceso se le llamó "el arte de la Appertización".

Los científicos de la época dieron una explicación -- bastante incorrecta sobre lo que ocurría en este proceso a -- pesar de esto el enlatado fué practicado durante los siguientes 50 años con algún éxito aunque sin conocimiento científico -- del proceso.

Basandose en la experiencia francesa Daniel Heinrich Cartens de Lubuc y los hermanos Bethmann de Frankfurt en --

1845 establecieron las primeras explotaciones de la fabricación de conservas en gran escala.

La fabricación de conservas al principio no era muy sencilla pero con la introducción del autoclave por la firma R. Grahe en 1873, la industria de las conservas inició un desarrollo cada vez mayor hasta llegar R. Karges en 1875 a la introducción de las modernas máquinas auxiliares.

Pero al mismo tiempo que se desarrollaban las máquinas, también lo hacían los recipientes utilizados. En 1810 Peter Durand recibió en Inglaterra patentes para recipientes de vidrio y metal para el empacado de conservas. Los recipientes metálicos de placas de estaño fueron llamados canastillas de donde se cree derivó el nombre de lata "can". Los primeros recipientes fueron imperfectos, pesados y difíciles de sellar.

En 1823 se inventó una lata con un agujero en la parte superior permitiendo que el alimento fuera calentado en baños de agua hirviendo, con el agujero cubierto con una tapa suelta, la tapa era soldada en su lugar después del tratamiento térmico.

De 1850 a 1900.- En 1851 Chevalier y Appert (14) inventaron una autoclave que disminuía el peligro existente en la operación de recipientes con presión de vapor. Se supo que

algunos alimentos podían ser procesados en tiempos cortos si se disponía de altas temperaturas y así se podían atender mayores demandas en la producción de conservas. Aunque las latas comerciales eran incapaces de soportar las presiones internas desarrolladas por el calentamiento a 115°C.

En 1900 se firmó el acta de Alimentos y Drogas y se ha considerado como la marca a satisfacer en la Tecnología de Alimentos.

En 1920 hubo gran cantidad de investigadores evaluando el proceso del enlatado. Se dió una solución matemática al problema de tiempo-temperatura en los lineamientos del proceso para alimentos enlatados desarrollado por C. Olin Ball.

En 1930 se dedicó mucha investigación al estudio de los nutrientes importantes para el hombre, aplicándose estas investigaciones en la industria de la preservación de alimentos, mejorando el valor nutritivo de los alimentos procesados.

La industria enlatadora ha tenido en años recientes un progreso constante en el área de la eficiencia mecánica de las plantas de procesado.

#### RECIPIENTES PARA EL ENLATADO.

Los recipientes para el enlatado son la parte más importante para tener éxito en la conservación de los alimentos

enlatados.

Los recipientes se pueden clasificar en dos tipos:

A) PRIMARIOS.- Que son los que se ponen en contacto directo con los alimentos teniendo como características -- principales las siguientes:

- 1) Ausencia de toxinas y compatibilidad con el alimento.
- 2) Protección sanitaria.
- 3) Protección contra pérdidas o asimilación de hume--dad y grasa.
- 4) Protección contra pérdidas o asimilación de gas y olor.
- 5) Protección contra la luz (si el alimento lo necesita).
- 6) Resistencia al impacto.
- 7) Transparencia (si lo requiere el alimento).
- 8) Inviolabilidad.
- 9) Facilidad de abertura.
- 10) Facilidad de desecho.
- 11) Limitaciones de tamaño, forma y peso.
- 12) Apariencia.
- 13) Bajo costo.
- 14) Características especiales.

B) Secundarios que son las cajas o envolturas exteriores que contienen las latas o frascos.

Dentro de los recipientes primarios encontramos los de vidrio y la lata de acero estañada, teniendo cada uno usos exclusivos, dependiendo la selección de uno u otro recipiente, según el producto y el proceso.

RECIPIENTES DE VIDRIO.- El vidrio se define como una solución neutra de silicatos adecuados formados por calor y fusión con enfriamiento para evitar cristalización. Es un líquido transparente o translúcido superenfriado.

Los recipientes de vidrio para alimentos consisten en silicatos de sodio, magnesio y calcio, siendo su composición adecuada para los tarros de frutas como sigue: 74% de silicato de sodio, 18% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7% de  $\text{CaO}$ , 1% de  $\text{MgO}$  y trazas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ . Los recipientes de vidrio son sellados por capuchones hechos de estaño y aluminio y con forro de corcho o cartón.

RECIPIENTES DE ESTAÑO.- El proceso de cubrimiento con estaño fue inventado en el año 1,200 y celosamente guardado hasta 1,600. En 1830 hubo cubrimientos con estaño en la Gran Bretaña y en 1873 comenzó la producción comercial en los Estados Unidos. En este siglo ha sido grande el avance en la producción de recipientes de estaño.

## PASOS EN LA FABRICACION DE UNA LATA SANITARIA

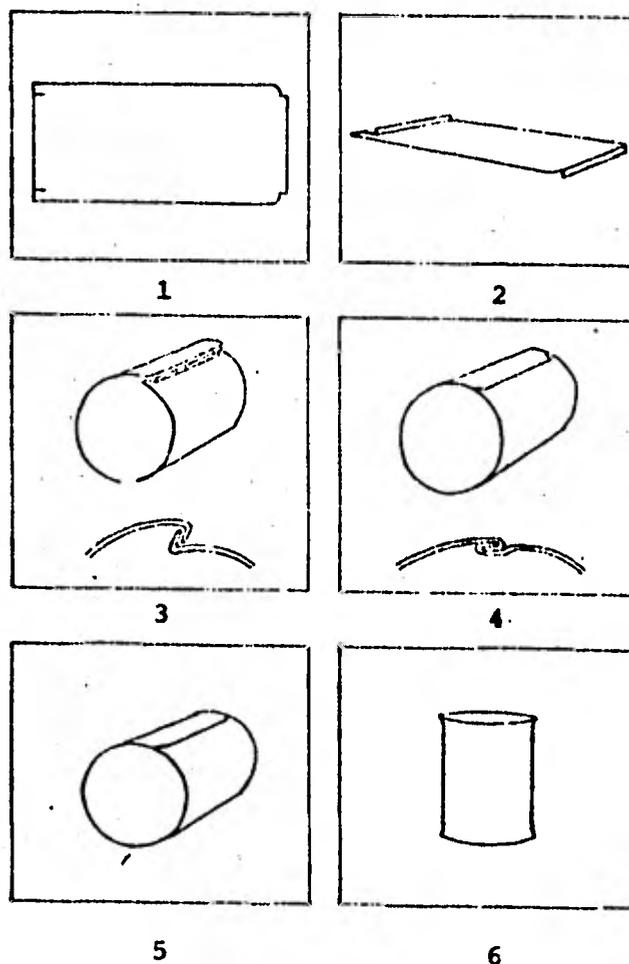


Figura No. 1

- 1) Los extremos muertos son ranurados; 2) encorvados; 3) enganchados y formados alrededor del formador del cuerpo; - 4) el gancho muerto enganchado es aplanado para formar una costura lateral; 5) es aplicada soldadura en la superficie exterior de la costura lateral, y 6) los extremos del cuerpo son torcidos exteriormente en forma especial para hacer el "rebordé".

La invención de la lata sanitaria (Fig. No. 1), llevó a la producción casi automática de las latas.

El cubrimiento de estaño se lleva a cabo por medio - - electrolítico y su grosor puede fluctuar desde 8 a 30 micras, - que es un protector para la corrosión, pero también algunas de estas latas estañadas se les recubre con lacas o barnices para mayor protección de los alimentos.

Las latas de estaño son hechas en gran variedad de formas que se han desarrollado mas por las costumbres en el comercio, que por las necesidades de los consumidores. Recientemente han aparecido recipientes de aluminio y se está experimentando con recipientes flexibles.

Podemos resumir el enlatado como una serie ó conjunto de operaciones unitarias siendo estas:

- 1) Recepción de materias primas.
- 2) Empapado y lavado.
- 3) Clasificación y selección.
- 4) Blanqueado.
- 5) Mondado.
- 6) Llenado.
- 7) Vacío.
- 8) Sellado.
- 9) Procesado.

- 10) Enfriado.
- 11) Etiquetado.
- 12) Almacenamiento y Empaque.

### ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

Los orígenes de la espectrofotometría se remontan hacia los principios de 1802, cuando el físico inglés W.H. Wollaston, al examinar a través de un prisma una hendidura iluminada por el sol en la cámara oscura, vió en el espectro algunas -- rayas oscuras, sin poder encontrar alguna explicación de su -- origen. Doce años después, de una manera independiente, el óptico J. Fraunhofer encontró las mismas rayas negras, observando que aparecen en la misma posición del espectro y el lugar -- en que se encuentra, es el mismo siempre que es producida por la misma substancia. El número de rayas de Fraunhofer es superior a las 500. Estas tienen su explicación en los espectros -- de absorción.

En la absorción atómica, los átomos son excitados y elevados a un nivel de energía mayor. Cuando éstos átomos -- retornan a su estado basal, emiten energía en la forma de luz de una longitud de onda específica del elemento, Por lo que. la intensidad de esta luz es proporcional a la concentración

de los átomos excitados.

Esta energía en forma de luz, la cual puede ser emitida por una lámpara de cátodo hueco al excitar la muestra, pasa a través de la flama y penetra al espectrofotómetro en donde una longitud de onda resonante es aislada por el monocromador, como se muestra en la Fig. No. 2

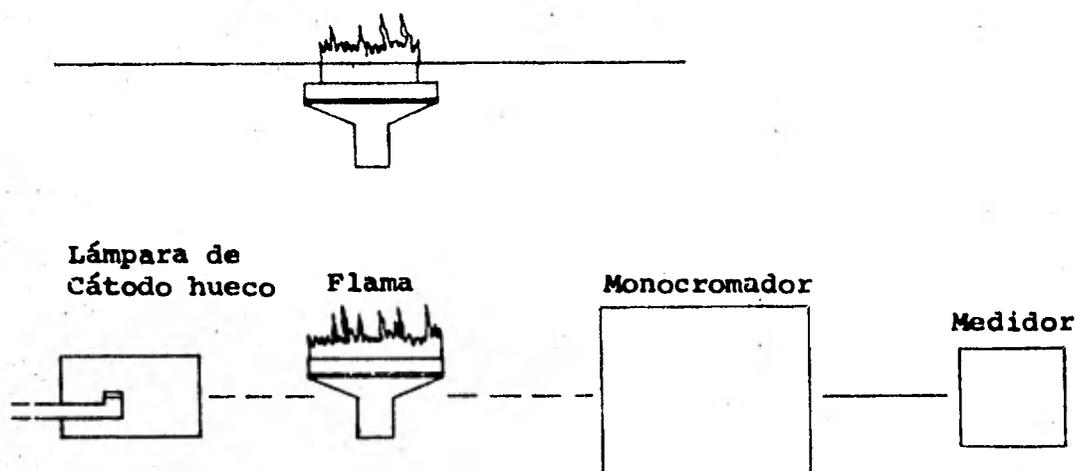


Figura No. 2 -DIAGRAMA SIMPLICADO DE UN INSTRUMENTO DE ABSORCION ATOMICA.

Cuando una muestra es atomizada al interior de la flama casi todos los átomos están en el estado basal y son capaces de absorber la longitud de onda resonante. Esta absorción es directamente proporcional al número de átomos que están siendo atomizados, y pueden relacionarse a su concentración.

El límite de detección depende de la intensidad de la

fuerza de luz primaria, de la señal resonante, del potencial de ionización y de la temperatura de flama.

La sensibilidad varía con los elementos a determinar, por ejemplo, el magnesio produce una mayor intensidad de luz que el fierro y consecuentemente puede ser detectado a concentraciones mucho más bajas.

Casi todos los elementos se pueden determinar por absorción atómica. Si una lámpara de cátodo hueco puede ser fabricada a partir del metal, entonces éste metal puede ser determinado por absorción atómica. Si una lámpara de cátodo hueco no puede ser fabricada a partir de un metal en particular, como el fósforo, entonces se emplean métodos indirectos. Los no metales pueden ser determinados en ciertos casos por precipitación cuantitativa con una solución normal de metal y determinar la concentración del metal que no reacciona, en estas áreas de química analítica las aplicaciones de la absorción atómica son ilimitadas.

Los requerimientos esenciales para la espectrofotometría de absorción atómica son:

- 1) Fuentes de energía radiante.
- 2) Medios para vaporizar muestras.
- 3) Selector de la longitud de onda.

- 4) Equipo registrador y medidor de la intensidad (energía).

#### FUENTES DE ENERGIA RADIANTE.

Las fuentes de energía radiante emiten una radiación resonante del elemento que se está examinando por medio de la excitación de la muestra. Esto es, la fuente de energía radiante está constituida precisamente por el elemento que se quiere determinar.

El elemento que se va a determinar se pasa a través -- de la flama para producir un vapor atómico del elemento particular, en su estado basal no excitado. Entonces, éste es capaz de absorber radiación que generalmente proviene de una lámpara de cátodo hueco. La cantidad de radiación absorbida es proporcional a la concentración de átomos en la flama.

Las lámparas de cátodo hueco tienen un ánodo de tungsteno, y el cátodo propiamente dicho es del metal que se está determinando. Entre ambos se pasa una corriente de alto potencial, pero de baja intensidad; esto es, de 800 a 1,000 volts y de 1 a 30 micro-amperes. El interior de la lámpara está lleno de un gas fácilmente ionizable a una presión baja (aproximadamente a  $2 \text{ Kg/cm}^2$ ). Por ejemplo, para lámpara de plomo, hie-

rro y níquel se usa neón y para lámparas de litio y arsénico - se usa argón.

Estas lámparas de cátodo hueco son usadas para un amplio rango de elementos, están disponibles en el mercado, pero son relativamente fáciles de hacer.

#### MEDIOS PARA VAPORIZAR MUESTRAS.

Convencionalmente, se usan mecheros y atomizadores para producir vapor atómico de la solución de la muestra.

El atomizador más efectivo, producirá el mayor número de pares vaporizados dentro de la flama por unidad de tiempo.

La temperatura de la flama, no influenciará las características de la absorción significativamente, tratando de que una temperatura suficientemente alta, esté disponible para producir un vapor atómico del elemento que está siendo determinado. Hay elementos que no producen cantidades significativas de vapor atómico en la flama, y por ésta razón, las mediciones -- en absorción atómica, no han sido afortunadas en la determinación de elementos tales como: aluminio, titanio y silicón.

En la flama se realiza el proceso de atomización de la siguiente forma: en solución se encuentran los iones disociados, esto es  $M^+ N^-$  (M, metal. N, anión). Al ir subiendo por la flama, absorbe energía en forma de calor, pasando al estado --

sólido la sal del metal, que se determina. Posteriormente al seguir aumentando la temperatura, pasa al estado líquido antes de llegar al gaseoso. Al seguir recibiendo energía, pasan a su estado elemental ( $M^{\circ} + N^{\circ}$ ) atómico, siendo éste el momento indicado para realizar la determinación.

Algunos átomos pueden resultar excitados ó ionizados por la energía térmica de la flama; emitiendo luz al recuperar su estado normal, siendo esto lo que constituye la base de la espectrofotometría de emisión.

Si se usa una mezcla combustible de aire-propano, la temperatura que se alcanza es de  $1,925^{\circ}\text{C}$ , pudiéndose alcanzar una velocidad de  $82\text{ cm/seg.}$ , en la flama. En el caso en que se use aire-acetileno, se alcanzan temperaturas del orden de los  $2,300^{\circ}\text{C}$ , con una velocidad de flama de  $160\text{ cm/seg.}$

Algunos de los límites de detección que se alcanzan con este método son: para aluminio  $0,0.1\text{ ppm}$ ; para arsénico  $0.1\text{ ppm}$ ; si se usa flama producida por la mezcla argón-hidrogeno; para antimonio,  $0.1\text{ ppm}$ ; y para mercurio  $0.5\text{ ppm}$ ; usando mezcla de óxido nitroso-acetileno. Para el mercurio, se usa un método sin flama o de destilación ya que es muy volátil; en este caso se usan lámparas de vapor.

Para los siguientes elementos se alcanza un límite --

de detección por debajo de 0.1 ppm; cobalto (0.01 ppm); cromo (0.01 ppm); cobre (0.005 ppm); hierro (0.01 ppm); magnesio -- (.0003 ppm) y plomo (0.001 ppm).

Un factor que no debe pasarse por alto, es que a temperaturas muy elevadas, la energía promedio de la flama puede ser suficiente para ionizar, o de otro modo, excitar una gran proporción de átomos presentes, y esto puede obviamente agotar el número de átomos en el estado basal ~~in~~excitado; una transacción se pudo pretender entre la mayor concentración de vapor atómico y la proporción reducida de átomos en el estado basal.

Por varias razones la forma o proporción de la flama es importante. La absorción (densidad óptica) se define por -- la relación:

$$\log_{10} (I_0/I) = K_{\max} \times l$$

donde  $K_{\max}$  = coeficiente de absorción en el centro de la línea, y  $l$  = longitud de la trayectoria absorbida.

$K_{\max}$  es proporcional a la concentración o número de -- átomos por  $\text{cm}^3$ . La medición de la densidad óptica por lo tanto, es proporcional a la longitud de la flama y la concentración -- de los átomos presentes. Con condiciones de atomización cons -- tante, la concentración de átomos es inversamente proporcional

al área seccional cruzada horizontalmente de la flama; un incremento en la longitud del mechero puede, por lo tanto, de -- crecer proporcionalmente a la concentración atómica, o sea -- que la medición de la densidad óptica puede permanecer constan -- te.

Un incremento en la densidad óptica puede obtenerse, por lo tanto, reduciendo el ancho de la flama, con o sin un -- instrumento en la longitud de la flama, tal que un incremento en la concentración atómica ó un incremento en la longitud -- de la flama, son obtenidos sin un correspondiente decremento en el otro factor.

Actualmente el sistema atomizador-flama es la única fuente de vapor usada en las aplicaciones prácticas de espec -- trofotometría de absorción atómica.

Seguramente en el futuro podrán ser descubiertas otras fuentes.

#### **SELECTOR DE LA LONGITUD DE ONDA.**

La forma más simple de la longitud de onda es un vidrio o un filtro de gelatina, pero en muchos casos es necesario un -- buen monocromador ultravioleta para poder seleccionar la longi -- tud de onda requerida. Un requerimiento básico para un selec -- tor de longitud de onda es su capacidad para separar una línea (la línea de absorción).

La selección de la línea resonante puede hacerse con

los filtros de vidrio colorido. **La selección de la línea resonante puede hacerse con simples filtros de vidrio colorido.**

En otros casos, en donde la línea resonante esta en el visible, o próxima a la región ultravioleta se pueden usar

filtros de interferencia como selectores sin suministrar líneas.

Los filtros de interferencia no son apropiados si --

la fuente de energía radiante emite señales de fondo, porque éstas pueden ser transmitidas sobre la totalidad de la banda-amplitud del filtro.

La radiación de fondo no es absorbida en la flama y --

puede, por lo tanto, reducir la medición de la absorción y producir gráficas de calibración curvas.

El más común y más versátil sistema para seleccionar --

una longitud de onda, es un monocromador capaz de variar la longitud de onda seleccionada.

**EQUIPO REGISTRADOR Y MEDIDOR DE LA INTENSIDAD.**

Para medir la intensidad de la luz se emplean métodos

estándares, como por ejemplo, al usar filtros de interferencia o filtros coloridos para seleccionar la longitud de onda, es --

posible usar una simple fotocelda y un galvanómetro para medir la intensidad, pero en muchos otros casos, los detectores fotomultiplicadores son más útiles.

Varios métodos son utilizados para medir la producción total de corriente del fotomultiplicador, un simple galvanómetro puede ser usado previendo, que corrientes muy bajas, no sean medidas, y los resultados finales se indican sobre una carta registradora (3,4).

COLORIMETRIA.

Desde que el color se ha reconocido como una característica de ciertos materiales bajo condiciones dadas, se le ha utilizado como medio de identificación en análisis químicos.

El color de una sustancia se debe a que absorbe luz de una cierta longitud de onda. Cuando la solución no absorbe luz se verá transparente, pero si absorbe toda la luz que incide sobre ella, la sustancia se verá negra. Pero si la solución absorbe únicamente una cantidad parcial de la energía radiante que incide sobre ella, o sea de una determinada longitud de onda entonces la sustancia presentará un color determinado, dependiendo de la intensidad que se ha absorbido y la que se ha transmitido.

La absorción depende de: a) la naturaleza del medio, es decir su composición y b) la longitud de la trayectoria óptica en el medio.

Esta dependencia se expresa en la ley de Beer que es una de las dos leyes en las que se basa la práctica de la colorimetría, la otra es la ley de Bouguer (Lambert).

La ley de Bouguer (Lambert) establece que cuando un rayo luminoso penetra en un medio absorbente perpendicular al plano y paralelo a las superficies del medio cada capa infinitesimal del medio disminuye la intensidad del rayo luminoso --

que penetra en la capa en una fracción constante. La expresión usual de esta ley es:

$$\log \frac{I_0}{I} = K_b \quad \text{ó} \quad , \quad \log \frac{I}{I_0} = -K_b \quad (1)$$

donde K es la constante de proporcionalidad, b el grosor de la capa,  $I_0$  intensidad incidente e I intensidad transmitida por la solución.

La ley de Beer dice que la disminución de la energía radiante de un haz de radiación monocromática es proporcional a la intensidad o potencial del haz, y a la cantidad de sustancia situada en su trayectoria. La representación matemática de esta ley es la siguiente:

$$\log \frac{I}{I_0} = K_c \quad (2)$$

donde K, es una constante de proporcionalidad que depende de la longitud de onda, de la naturaleza del medio y del espesor.

Las dos leyes anteriores pueden combinarse y nos dan la formulación de la ley de Lambert-Beer, la que se expresa por la siguiente ecuación:

$$\log \frac{P_0}{P} = \xi bc = A \quad (3)$$

La ecuación anterior es la expresión fundamental de la colorimetría, donde  $P_0$  es el poder de la radiación que incide

sobre la muestra,  $P$  es el poder de la radiación transmitida por la muestra, al término  $bc$  se le llama absorbancia y se le da el símbolo  $A$ . A la constante  $\epsilon$  se le llama absorptividad molar - también llamado coeficiente de extinción molar. Cuando la concentración  $c$  se expresa en moles de absorbente por litro y la longitud de la trayectoria  $b$  se da en cm., se llama simplemente absorptividad y el símbolo  $a$  cuando se usan otras unidades para concentración o longitud de trayectoria.

El término  $P/P_0$  corresponde a la transmitancia  $T$  que es la fracción del poder radiante incidente que trasmite la muestra  $T \times 100$ , es el porcentaje de transmitancia, por lo tanto substituyendo este término en la ecuación (3) tenemos:

$$- \log T = A = \epsilon bc$$

Para comprobar que una solución sigue la ley de Lambert-Beer se grafica la concentración contra la intensidad de la luz transmitida, poniendo en el eje de las abscisas los valores de la concentración y en el eje de las ordenadas los valores de la intensidad transmitida. Esta gráfica debe ser una recta para que siga la ley de Lambert y Beer.

En colorimetría visual comunmente se usa luz blanca natural ó artificial y las determinaciones se efectúan con un aparato simple llamado colorímetro. Pero estos métodos tienen

varios inconvenientes por lo que el ojo se reemplaza con una celda fotoeléctrica con los que se eliminan en gran parte los errores debidos a las características personales de cada observador.

Los instrumentos para llevar a cabo las determinaciones colorimétricas deben tener básicamente los siguientes componentes:

a) Fuente de energía radiante.- Esta provee luz incidente de suficiente intensidad para la medición, pero debe ser continua y estable. La fuente más común en la radiación visible es la lámpara incandescente con filamento de tungsteno.

En la región visible la producción de energía de una lámpara de tungsteno varía como la cuarta potencia del voltaje de operación por lo que se requiere un buen control de voltaje para que sea una fuente de radiación estable.

B) Selector de longitud de onda.- Estos selectores -- reducen la radiación policromática de banda ancha de la fuente de energía a bandas angostas que presentan muchas ventajas. Existen actualmente dos tipos de selectores que son Filtros y Monocromadores.

FILTROS.- Los hechos con material sintético son los -- más sencillos y menos costosos, existen dos tipos de filtros

de absorción que limitan la radiación absorbiendo ciertas porciones de los espectros. El más común consiste en vidrio coloreado.

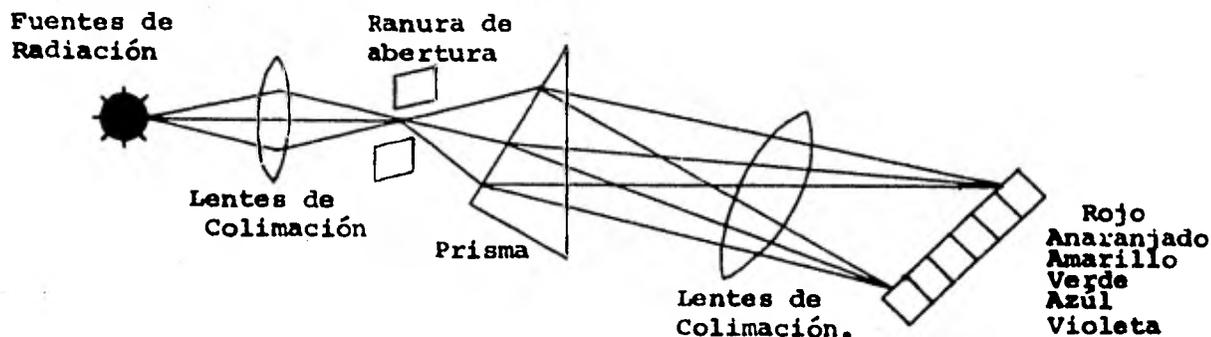
Los filtros de interferencia se basan en la interferencia óptica para producir bandas relativamente estrechas de radiación. Los filtros de interferencia proporcionan anchos de banda considerablemente menores (tan bajos como 10 nm) y mayores trasmisancias de la longitud de onda deseada, que los filtros de absorción.

**MONOCROMADORES.**- Son aparatos que desdóblan la radiación policromática en las longitudes de onda que la forman, y separan estas longitudes de onda en bandas muy angostas.

Un monocromador está constituido por:

- a) Una rendija de entrada por la que penetra la radiación policromática de la fuente.
- b) Un colimador ya sea lente ó espejo.
- c) Un dispersor ya sea prisma ó rejilla.
- d) Una lente de enfoque ó espejo.
- e) Una rendija de salida.

Todas las partes del monocromador deben ser transparentes dentro del margen de longitudes de onda con las que se trabajan y están montadas dentro de una caja hermética a la luz (Fig. No. 3).



### MONOCROMADOR DE PRISMA.

Figura No. 3

c) Recipientes transparentes para la muestra. Las muestras que se estudian en la región del visible son soluciones y se colocan en celdas ó cubetas. En la región del visible se utiliza vidrio común o cuarzo de mayor costo. Las celdas para las soluciones tienen longitudes que van de 1 a 10 cm. Para evitar errores en las determinaciones cuantitativas se deben mantener perfectamente limpias tanto las ventanas como las celdas. Las celdas de cuarzo y de vidrio se pueden limpiar con agua, solo si se requiere mayor limpieza se pueden usar soluciones de detergente ó ácido nítrico caliente.

La celda debe colocarse en posición tal que el haz de la radiación incidente pueda quedar perfectamente normal

a la ventana o cara de la celda porque de otra manera hay -- pérdidas notables por reflexión y refracción. El recipiente debe siempre incertarse a modo de que quede la misma cara -- de la celda frente al haz de radiación, sobre todo cuando se hacen mediciones consecutivas.

Se prefiere usar celdas rectangulares o cilíndricas pero si se usan éstas, se deben marcar en alguna forma para tener la seguridad de que se han colocado en la misma forma al hacer todas las mediciones.

d) Medidor o Registrador.- Cualquier aparato foto - sensible se puede emplear como detector de la energía radiante, siempre y cuando tenga una respuesta lineal en la parte del espectro que se va a usar.

Los fotones del visible tienen suficiente energía - como para proyectar los electrones de las superficies que - inciden cuando estas se han tratado con determinado tipo de compuestos. Su absorción puede hacer también que los elec-- trones enlazados, no conductores se desplacen en bandas de conducción dentro de ciertos semiconductores. Ambos procesos generan una corriente eléctrica, que es directamente proporcional al poder radiante de los fotones absorbidos. Los instrumentos en los que se emplean estos procesos se llaman --

detectores fotoeléctricos y se subdividen en celdas foto--  
voltáicas y fototubos.

La celda fotovoltáica consiste de una capa delgada -  
de un semiconductor como el óxido cuproso o el selenio, cui--  
dadosamente depositada sobre una capa metálica de cobre o --  
hierro, respectivamente. Al ser expuesta a la luz los elec--  
trones fluyen del semiconductor hacia el metal, dando una --  
salida medible, ya sea como corriente o como fuerza elec--  
tromotriz.

Los fototubos son más sensibles debido principalmen--  
te a la posibilidad de lograr un alto grado de amplificación.  
Esta constituido por una cubierta de vidrio evacuada , un --  
cátodo semicilíndrico con una superficie interna recubierta  
por un compuesto que tenga electrones con una fuerza de - -  
unión relativamente pequeña como son los óxidos de los meta--  
les alcalinos o alcalinotérreos, y un ánodo central de alam--  
bre. Todos los electrones son recolectados, manteniendo el --  
ánodo en aproximadamente 90 V en relación con el cátodo y se  
logra así una operación estable.

La señal electrónica generada por cualquier detector  
de radiación se debe transformar para que pueda ser interpre--  
tada por el investigador. La transformación se lleva a cabo  
con amplificadores , amperímetros, potenciómetros y regis --

tradores potenciométricos (5,6).

**APARATOS.**- Los aparatos que se utilizan en el estudio de la absorción de la luz en la región visible son: los colorímetros fotoeléctricos, los espectrofotómetros y los absorciómetros.

Existen dos modelos básicos de colorímetros fotoeléctricos. El de un solo haz o de doble haz (Fig. No. 4).

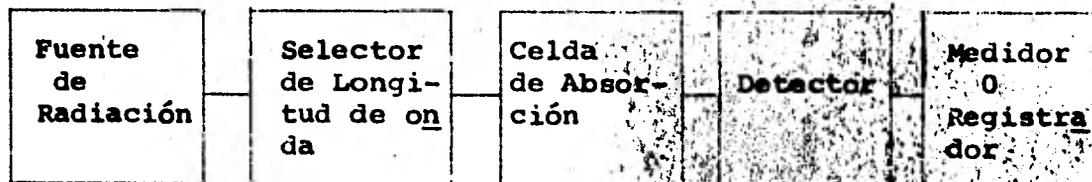


Figura No. 4. Diagrama de bloques de un aparato de absorción.

METODOS PARA LA DIGESTION DE LA MATERIA ORGANICA.

Existen varios métodos para la destrucción de la materia orgánica que son adecuados para los productos alimenticios, el método a seleccionar dependerá de la muestra al ser analizada.

La destrucción con los ácidos nítrico y sulfúrico puede hacerse con ó sin la ayuda del ácido perclórico para apresurar la digestión y de aquí reducir el uso del ácido nítrico y acortar el tiempo tomado para remover toda la materia orgánica.

A continuación describiremos cuatro métodos (7,8).

**METODO A.**

Pesar 5 g. el peso dependerá de la concentración del metal en el material a determinar y de los métodos a usarse para la determinación del metal, de la muestra bien mezclada en un matraz Kjeldalh de 100 ml. y agregar 10 ml. de ácido nítrico diluido (1-2). Tan pronto como la reacción inicial descienda calentar suavemente hasta que la nueva reacción vigorosa cese y entonces enfriar la mezcla. Agregar gradualmente hasta 10 ml. de ácido sulfúrico (densidad relativa de 1.84) a tal velocidad que no cause espuma excesiva o calentamiento (se requieren generalmente de 5 a 10 minutos), y entonces calentar hasta que el líquido se obscurasca apreciablemente.

Continuar como en "La continuación de los Métodos".

**METODO B.**

Aplicable para sustancias menos reactivas.

Pesar 5 g. de la muestra bién mezclada en un matraz Kjeldahl y agregar 5 ml. de ácido nítrico (densidad relativa de 1.42). Tan pronto como la vigorosa reacción inicial disminuya, calentar ligeramente hasta que la nueva reacción vigorosa cese, y entonces enfriar la mezcla. Agregar gradualmente, 8 ml. de ácido sulfúrico, densidad relativa de (1.84) a tal velocidad que no cause excesiva espuma ó calentamiento, se requieran de 5 a 10 minutos, y entonces calentar hasta que el líquido se oscurezca apreciablemente.

Continuar como en la "Continuación de los Métodos".

**METODO C.**

Aplicable para sustancias que se descomponen rápidamente; más rápido que en el método A ó B.

Pesar 5 g. de la muestra bien mezclada (el peso de la muestra dependerá de la concentración del metal en el material a determinar y de los métodos a usarse para la determinación del metal) en un matraz Kjeldahl de 100 ml y agregar una mezcla de 8 ml. de ácido sulfúrico (densidad relativa 1.42). Calentar cuidadosamente hasta que la reacción disminuya y entonces llevar a ebullición rápidamente hasta que la solución empiece a oscurecer debido a la carbonización.

Continuar como en la "Continuación de los Métodos".

METODO D.

Tratar 5 g. del material en un matraz Kjeldahl de 100 ml. con 20 ml. de ácido nítrico diluído (1-2), y calentar hasta que la reacción vigorosa haya disminuído. En ésta etapa se forma una torta esponjosa. Enfriar la mezcla, vaciar el ácido en un vaso de precipitado y lavar el residuo con una pequeña cantidad de agua destilada (tres o cuatro porciones de 1 ml.), agregar los lavados al licor ácido en el vaso de precipitado. Agregar 8 ml. de ácido sulfúrico, densidad relativa de 1.84, al residuo, agitar para dispear la torta, e introducir el ácido nítrico (densidad relativa de 1.42), gota a gota, con calentamiento sí es necesario, hasta que la oxidación vigorosa cese. Regresar el licor ácido original al matraz, y mantener en ebullición hasta que la solución empiece a obscurecerse.

Continuar como en la "Continuación de los Métodos".

CONTINUACION DE LOS METODOS.

Agregar ácido nítrico (densidad relativa de 1.42), lentamente en porciones pequeñas, calentando después de cada adición, hasta que empiece a obscurecer. No calentar tan fuertemente, evitando que la carbonización sea excesiva, pues puede ocurrir pérdida del metal; debe encontrarse una pequeña pero no excesiva cantidad de ácido nítrico sin reaccionar. Continuar este

tratamiento hasta que la solución deje de obscurecerse en -- prolongado calentamiento (5 a 10 minutos), y sea solamente de color amarillo pálido. Poner en un matraz 0.5 ml. de ácido - perclórico al 60% peso/peso y un poco de ácido nítrico, calentar por 15 minutos aproximadamente, entonces agregar 0.5 ml. de ácido perclórico y calentar por unos minutos. Dejar enfriar un poco, y diluir la mezcla con 10 ml. de agua destilada. La solución deberá ser completamente incolora, excepto cuando - hay mucho hierro, puede ser débilmente amarilla. Llevar a ebullición lentamente, teniendo cuidado para evitar reburburaciones hasta que aparezcan vapores blancos; dejar enfriar la solución agregar 5 ml. de agua destilada, y de nuevo llevar a ebullición hasta que aparezcan los vapores.

Finalmente enfriar y diluir la solución con 5 ml. de agua destilada.

**METODOS DE DETERMINACION**

**CADMIO.**

El cadmio se presenta en la naturaleza asociado siempre con minerales de zinc, en la esfalerita  $ZnS$  se encuentra en solución sólida como sulfuro.

Algunos concentrados de blenda de zinc contienen hasta 1% de cadmio. Se ha hablado de yacimientos de minerales ricos en cadmio en diversas partes del mundo. Es notable entre estos el de Montepone, Cerdeña, donde se ha encontrado una lamina con un contenido de cobre de 15%.

Algunos años después de descubrirse el cadmio comenzó a tener importancia económica. En los primeros tiempos su producción estuvo limitada a las fundiciones de zinc en Europa. Al extenderse su uso en la galvanoplastia como metal protector, sobre todo en la industria del automóvil, la producción aumentó

extraordinariamente y hoy los Estados Unidos son el productor - mas importante de este metal.

El cadmio, Cd, número atómico 48, peso atómico 112.41, está en el grupo II del sistema periódico, en el subgrupo que contiene también el zinc y el mercurio. Su número de valencia es 2. Sus isótopos por el orden de abundancia son 114, 112, 110, 111, 113, 116, 106, 108, 115 y 118. Cristaliza en forma hexagonal alterada.

El cadmio es un metal electropositivo, blando, dúctil, de color blanco argentino. El cadmio fundido en coquilla se -- recuece y recristaliza espontáneamente a la temperatura ordinaria, lo mismo que trabajado en frío.

#### CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS.

Constantes Físicas.- Punto de fusión 320.9°C; punto de ebullición 767°C; densidad 8.642; calor específico 0.0547 cal/g; calor de fusión 13.17 cal/g; conductividad eléctrica (cobre -- 100%) 22.7%.

REACCIONES.- El aire húmedo lo oxida superficialmente poco a poco. Su vapor reacciona con el vapor de agua para formar óxido de cadmio e hidrógeno. Reacciona fácilmente con los ácidos minerales y más lentamente con muchos ácidos orgánicos. El cadmio es precipitado de sus soluciones por el zinc metálico, es insoluble en los hidróxidos alcalinos.

Para análisis cualitativo el cadmio se determina por precipitación del sulfuro juntamente con los metales del grupo II. La separación del cadmio de los otros elementos del -- precipitado del sulfuros se basa en la insolubilidad del sulfuro de cadmio en sulfuro amónico y en su solubilidad en ácido muy diluído. Después de la separación suele confirmarse la -- presencia del ión volviendo a precipitar en forma de sulfuro -- de color amarillo vivo.

Cuantitativamente el cadmio puede determinarse por -- electrólisis ó por volumetría. También se pueden investigar -- pequeñas cantidades por medio del espectrógrafo o por polarografía.

#### DETERMINACION DE CADMIO.

El cadmio es uno de los metales más tóxicos. Ocasionalmente se encuentra en los alimentos enlatados, en los recipientes enchapados con cadmio y en los alimentos que están en contacto con los aparatos que continen este metal. Los compuestos de cadmio se usan como pigmentos, fungicidas y vermifugos.

Los métodos apropiados para la determinación de cadmio son los métodos colorimétrico, polarográfico y absorción atómicca.

El método colorimétrico ( ,8) está basado en el método

de la junta del A.B.D.M.- S.A.C. - Committee on Methods for -  
the Analysis of Trade Effluents (-,7), en el cual el cadmio  
se determina como su complejo rojo con ditizona.

El método de Absorción Atómica consiste de una oxida  
ción húmeda seguida por una dilución con agua y atomización -  
de la solución diluida en elequipo de absorción atómica.

El método espectrofotométrico descrito en esta sec- -  
ción fue probado llevando a cabo experimentos colaborativos -  
sobre muestras de jugo de naranja y jugo de lima.

#### METODO.

##### PREPARACION DE LA MUESTRA.

Destruir la materia orgánica con una cantidad apropia  
da de la muestra por la oxidación húmeda con los ácidos sul -  
fúrico y nítrico (usando cualquiera de los métodos para la di  
gestión de la materia orgánica sin la "Continuación de los --  
Métodos"); con los ácidos sulfúrico, perclórico y nítrico usar  
cualquiera de los métodos para la digestión de la materia orgáni  
ca, pero con la "Continuación de los Métodos". O con el ácido  
sulfúrico y el peróxido de hidrógeno al 50%, cuyo procedi -  
miento se describe a continuación.

A un matraz Kjeldahl agregar varias bolitas de vidrio  
y 5 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Agregar la muestra, -

no más de 50 ml. y 20 ml. de peróxido de hidrógeno al 50% y -  
calentar suavemente hasta que la reacción inicial haya termi-  
nado. Entonces calentar hasta que sean emitidos los vapores -  
del ácido sulfúrico. Si ocurre carbonización, agregar porcio -  
nes de 1 ml (no mayores) de peróxido de hidrógeno. La diges -  
tión es completa cuando los vapores del ácido sulfúrico perma -  
necen incoloros. Si en cualquier etapa parece que el ácido --  
sulfúrico se aproxima a la sequedad, enfriar, agregar de 2 a  
3 ml. de ácido sulfúrico y continuar.

Cuando la oxidación sea completa, en cualquiera de los  
tres procedimientos, diluir la solución con 50 ml. de agua y  
calentar hasta que aparezcan los vapores.

#### PRINCIPIO DEL METODO.

Después de la destrucción de la materia orgánica, el  
cadmio se determina colorimétricamente como su complejo con -  
la ditizona. Su determinación tiene un rango para contenidos  
de cadmio de hasta 50  $\text{mg/l}$ .

El método es generalmente aplicable, pero el cobre y  
el níquel interfieren a menos que se forme el complejo con -  
cianuro.

#### REACTIVOS.

- a) Solución de hidróxido de sodio al 40% peso/V.

- b) Solución de tartrato doble de sodio y potasio - -  
 $C_4H_4O_6 \cdot KNa \cdot 4H_2O$  en 100 ml. de agua.
- c) Solución A de hidróxido de sodio-cianuro de potasio. Disolver 40 gramos de hidróxido de sodio y 1g. de cianuro de potasio en 100 ml. de agua.
- d) Solución B de hidróxido de sodio-cianuro de potasio. Disolver 40 gramos de hidróxido de sodio y 0.05 g. de cianuro de potasio en 100 ml. de agua.
- e) Solución de clorhidrato de hidroxilamina. Disolver 20 g. de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml. de agua. Transferir la solución a un embudo de separación y extraer con porciones de 5 ml. de una solución de ditizona al 0.01 % peso /V en tetracloruro de carbono hasta que el último extracto permanezca de color verde, entonces lavar la solución para que quede libre de exceso de ditizona repitiendo la extracción con porciones de 10 ml. de tetracloruro de carbono. Transferir la solución a un vaso de precipitado, calentar para quitar el exceso de tetracloruro de carbono, enfriar y filtrar en un matraz de 100 ml.
- f) Tetracloruro de carbono grado reactivo y analítico.

- g) Solución patrón de ditizona, al 0.1% peso/V en tetracloruro de carbono.
- h) Solución de extracción de ditizona. Extraer 75 ml. de la solución patrón de ditizona con 2 porciones de 50 ml. de la solución amoniacal diluída (que contiene 10 ml. de la solución amoniacal 10 M en 50 ml) y drenar la capa extraída de tetracloruro de carbono. Acidular el extracto con ácido clorhídrico al 5% y extraer la ditizona precipitada con 500 ml. de tetracloruro de carbono. Llevar el extracto con 2 porciones de 50 ml. de agua y filtrar a través de un papel filtro seco. Preparar solución suficiente para el análisis de todas las muestras y de las soluciones estandares.
- i) Solución de ácido tartárico. Disolver 2g. de ácido tartárico en 100 ml. de agua.
- j) Solución estandar de Cadmio. Disolver 2.282 g. de sulfato de cadmio,  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , en agua y diluír a 1 lt. Diluír 10 ml. de esta solución a 1 lt. (1ml. de solución = a 10 g. de Cadmio). Esta solución diluída deberá prepararse recientemente en la cantidad que se requiera.

## PROCEDIMIENTO.

Neutralizar el ácido sulfúrico residual de la oxidación húmeda de la muestra con la solución de hidróxido de sodio, y - ajustar el volumen a 25 ml.

Agregar 1 ml. de la solución doble de tartrato de sodio y potasio, 5 ml. de la solución A de hidróxido de sodio-cianuro de potasio y 1 ml. de la solución de clorhidrato de hidroxilamina, mezclar después de cada adición. Transferir la solución a un embudo de separación y extraer con porciones sucesivas de 10, 10, 5, 5 y 5 ml. de la solución de extracción de ditizona, agitar el embudo por un minuto en cada extracción, y dejar correr las capas inferiores en un segundo embudo de separación que contenga 25 ml. de la solución de ácido tartárico.

Agitar los extractos combinados con la solución de ácido tartárico por 2 minutos. Descargar la capa inferior, agregar 5 ml. de tetracloruro de carbono, agitar la mezcla por un minuto y otra vez descargar la capa inferior. Agregar 0.25 ml. de la solución de clorhidrato de hidroxilamina y 10 ml. de la solución de extracción de ditizona seguidos por 5 ml. de la solución B de hidróxido de sodio-cianuro de potasio y agitar la mezcla por 1 minuto. Filtrar la capa acuosa con porciones sucesivas de 10, 5, 5, y 5 ml. de la solución de extracción de ditizona y - filtrar cada extracto en el matraz de 50 ml. Diluir el extracto

hasta la marca con tetracloruro de carbono y mezclar.

Llevar a cabo un procedimiento en "blanco" con todos los reactivos usados. Medir las densidades ópticas de las pruebas y de las soluciones "blanco" en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 525 *mμ*. o en un absortímetro con un filtro verde adecuado usando una celda de 1 cm. y con tetracloruro -- de carbono en la celda de comparación. Substraer el "blanco" -- de la lectura de la muestra y leer de una gráfica de calibración el número de microgramos de cadmio equivalentes a la densidad óptica neta.

#### GRAFICA DE CALIBRACION.

Medir las cantidades apropiadas de la solución estándar de cadmio diluida que contenga no más de 50 *μg* en embudos -- de separación. Neutralizar si es necesario y ajustar el volumen de a 25 ml. Proceder como se describió anteriormente, empezando en "Agregar 1 ml. de la solución de tartrato doble de sodio y potasio...", con el mismo volumen del baño de la solución de extracción de ditizona que fue usado para la muestra.

Preparar una solución blanco de todos los reactivos -- usados. Medir la densidad óptica de cada solución, substraer el valor "blanco" y construir una gráfica relacionando las -- densidades ópticas netas al número de microgramos de cadmio.

**RESULTADOS.**

Para los experimentos colaborativos en el jugo de naranja se mandaron 2 muestras a cada laboratorio participante. A una muestra se le agregó el equivalente a 2 ppm de cadmio y a la otra muestra no se le agregó cadmio. Cada laboratorio determinó el contenido de cadmio de las dos muestras y de los resultados se calculó la recuperación del cadmio agregado. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla No. 1.

Como los resultados del método de ditizona fueron bajos, el método se modificó para incorporar las observaciones de los laboratorios colaborantes. Se encontró que las recuperaciones eran obtenidas a menos que el mismo volumen del baño de la solución de extracción purificada se usara para las muestras estándar y para las muestras problema.

Se decidió llevar a cabo otro estudio colaborativo de la recuperación del cadmio, esta vez del jugo de lima. Dos - - muestras se mandaron como antes, pero el cadmio agregado a una fué el equivalente a 20 ppm, y cada laboratorio determinó el - contenido de cadmio de la muestra recibida y después de la dilución con más jugo de lima para dar una solución que conte -- nía 2 ppm. de cadmio. Los resultados obtenidos estan en la Tabla No. 2.

T A B L A      No. 1

## RECUPERACION DE CADMIO DE JUGO DE NARANJA.

LABORATORIO	METODO DE DITIZONA ppm	METODO POLAROGRA- FICO ppm	METODO ABSORCION ATOMICA ppm
A	1.6, 1.5	---	1.8, 1.5
B	2.1	2.0, 1.9	---
C	1.5, 1.6, 1.3 1.5	1.9, 1.9	---
D	---	---	2.0, 2.0
E	1.6	---	1.7
F	---	---	1.9, 1.7

T A B L A      N o .   2  
 RECUPERACION DEL CADMIO DEL JUGO DE LIMA.

LABORATORIO	METODO DE DITIZONA ppm.	METODO POLAROGRAFICO ppm	METODO DE ABSORCION ATOMICA ppm.
(a) Cadmio agregado equivalente a 2 ppm.			
A	---	---	2.2, 2.1, 2.2, 2.2
B	1.5, 1.9	2.0, 2.0	---
C	1.6, 1.8, 1.9, 1.7	1.8, 1.8, 1.9	---
D	1.3	---	1.5
E	---	---	1.8, 1.9
(b) Cadmio agregado equivalente a 20 ppm			
A	---	---	19.6, 19.7, 19.5, 20.0 20.1, 19.5, 19.7, 19.0 19.1, 19.5, 19.6, 19.5 19.5, 19.6
B	19.6, 20.2	19.8, 19.8	---
C	19.3, 19.7, 21.0 20.8	20.5, 20.5, 20.5 21.3	---
D	13.5	---	18.2
E	---	---	19.4, 19.4, 19.8, 18.0 19.5, 19.1
F	---	---	19.9, 20.1

1.- PLOMO.- El plomo Pb, número atómico 82, peso atómico 207.21 está en el grupo IV del sistema periódico y es un miembro del subgrupo que contiene el germanio y el estaño. Su número de valencia usual es 2, pero muestra también la valencia 4, especialmente en sus compuestos orgánicos, muchos de los cuales son bastante estables. Los cuatro isótopos naturales son, por orden decreciente de su abundancia, 208, 206, 207 y 204. Cristaliza en el sistema cúbico en formas de cara centrada y la distancia interatómica mínima es de  $3.492 \mu$ . Está presente en la corteza terrestre en la proporción aproximada de  $2 \times 10^{-6}$ .

Uno de los métodos de análisis que citaremos, es un estudio de B.V. Lipis et al (9), usando el método de la espectrofotometría de absorción atómica, se determinó la cantidad de huellas de elementos, entre estos el plomo, en bebidas alcohólicas en general y jugos de fruta.

El plomo se determinó a una longitud de onda de 283.3. El rango de concentración en que se analizó el plomo (en forma de nitrato de plomo), fué de 1 a 4 mg/l, Siendo la sensibilidad del método de 0.2 mg/l.

La tensión eléctrica usada entre los electrodos fue de 400 volts y la corriente de 30 mA.

D. Maneva et al (10), estudiaron en 1969 el contenido de plomo en vino, jugo de uva y vinagre, por medio de la cromatografía en papel .

Se separó con ácido clorhídrico 2N, n-butanol y acetil acetona (4:1). A una temperatura de 40°C, con papel Whatman # 2. El plomo se determinó en forma de nitrato de plomo.

En el cromatograma el  $R_f$  , S llama valor  $R_f$  de la substancia a la relación que existe entre la distancia recorrida por un soluto dado y la distancia recorrida por el frente de la fase móvil desde el punto de aplicación de la substancia, alcanzado - por el plomo fué de 0.20, el hierro y zinc, que se estaban también determinando, tuvieron 0.87 y 0.44 de  $R_f$ , respectivamente. Esta separación no puede hacerse en presencia de licores.

Los metales que interfieren en la determinación para - el Plomo II son el cobre II, bario II y potasio I.

Para la determinación del metal en otras bebidas, Weiner y Taylor (11), utilizaron el método de la espectrofotometría de absorción atómica, ya que éste provee un método rápido y seguro para examinar un gran número de muestras, cosa común en el control de rutina.

#### REACTIVOS.

- a) Solución de ditiocarbamato-pirrolidina amoniacal

(APDC). Se prepara disolviendo 1 g. de APDC en agua a 100 ml. Esta solución debe ser preparada fresca del día.

b) Metil-isobutil cetona, saturada por agitación con agua destilada.

c) Acido acético (grado analítico).

d) Solución estandar de plomo. Disolver 1,600 g. de nitrato de plomo (grado analítico), en agua destilada, añadir 10 ml. de ácido nítrico (densidad 1.42), (grado analítico), diluyendo a un litro.

1 ml. de solución = 1 mg. de plomo.

• METODO:

Preparar soluciones estandar, en agua destilada conteniendo: 0,0.2 y 0.5 ppm de plomo. Se toman 50 ml. de cada solución, se añaden 5 ml. de ácido acético, seguido de 2 ml. de solución de APDC, se mezcla y se agrega con pipeta, 10 ml. de metil isobutil cetona. Se agita vigorosamente por varios minutos y se centrifuga para obtener la separación.

Se toman 50 ml. del problema, descarbonatado, se le añaden 5 ml. de ácido acético. Se hierve durante aproximadamente 2 minutos. Se enfría y se añaden 2 ml. de APDC en solución, se mezcla y se agrega con pipeta 10 ml. de metil isobutil cetona. Se agita vigorosamente por varios minutos y se centrifuga -

para separar. Usando una escala de expansión de dos tiempos, -- se aspira la capa del solvente del blanco y la solución estándar seguido por las soluciones muestra, usando como referencia el -- solvente, metil isobutil cetona, ajustando mientras se aspira, -- para obtener una flama no luminosa, o ligeramente luminosa. Se traza una curva de calibración de concentración de plomo vs. al tura de los picos registrados, leyendo las concentraciones de -- plomo en las muestras de bebidas. En la siguiente tabla No. 3 -- se muestran las condiciones de operación.

T A B L A No. 3

CONDICIONES DE OPERACION PARA LA DETERMINACION DE PLOMO

TRATAMIENTO DE LA MUESTRA	SE TRATA CON APDC Y SE EXTRAE
Combustible	Acetileno-Aire
Longitud de Onda	283.3 $\mu$
Anchura de la abertura	0.2 mm
Altura de la flama	1.0 cm.

RESULTADOS.- Las recuperaciones obtenidas para el plomo añadido a la cerveza se resumen como sigue:

<u>Metal añadido (ppm)</u>	<u>% Detectado</u>
0.2	95
0.4	100
0.6	93
0.8	90
1.0	91

La determinación de plomo en cantidades pequeñas es una operación laboriosa y consume mucho tiempo, usando los métodos colorimétricos usuales, los cuales involucran una combustión o digestión húmeda y una seca, y complicados procedimientos de preparación para aislar el plomo en solución. La técnica de absorción atómica ofrece una alternativa rápida y sensible. Las investigaciones realizadas por Weiner y Taylor, indican que un procedimiento de hervido con ácido acético, es suficiente para romper los posibles complejos de plomo en la cerveza, resultando en la recuperación completa de cantidades muy pequeñas de plomo. El complejo de plomo extraído no es muy estable y por lo tanto, es necesario completar la determinación con la mínima demora, después de la extracción.

Otro método usando ditizona, fué propuesto por Kh.K. Gandelman (12), existiendo una variante, ya que está prácticamente excluida la preparación especial de la muestra (su incineración). El método está basado en la aplicación de cantidades relativamente grandes de citrato de amonio, hidroxilamina, ácido clorhídrico y ferrocianuro de potasio, en presencia de los cuales la reacción de plomo II, con ditizona en el medio alcalino es específica. La selectividad de la separación completa del componente final, está asegurada por el orden de realización, de las operaciones analíticas.

- a) Solución tipo de nitrato de plomo. Para su preparación se pasan a un matraz aforado de 1 litro, 1,5985 g. de nitrato de plomo, se disuelven en agua bidestilada, llevándose a la marca. Un ml. de la solución equivale a 1mg. de plomo. Para preparar la solución estandar se toman 10 ml. de la solución anterior, y se pasan a otro matraz aforado de 1 litro, diluyendo con agua hasta la marca. Un ml. de esta solución --equivale a 10 mcg. de plomo.
- b) Citrato de amonio.- Se obtiene disolviendo 23 g. de ácido cítrico Q.P. en una pequeña cantidad de agua (destilada), añadiendo hidróxido de amonio al 20 % hasta obtener un pH de 9.0. Posteriormente la solución se lleva con agua destilada a 100 ml.
- c) Clorhidrato de hidroxilamina.- Se disuelven 66.7 g. del reactivo Q.P. en 100 ml. de agua.
- d) Solución acuosa de ferrocianuro de potasio Q.P., al 10%.
- e) Solución acuosa de amoníaco a una concentración del 25%, la solución acuosa de amoníaco 5 N.
- f) La solución principal de ditizona. Para su preparación se pasan 25 mg. de ditizona a un matraz aforado

de 100 ml. y se llevan a la marca con tetracloruro de carbono. Almacenándose en un lugar oscuro y fresco. Después se prepara la solución de trabajo (estandar No. 2), disolviendo de la solución principal, -- en 5 veces su concentración, con tetracloruro de carbono, obteniendo una solución equivalente a 50 mg/l.

- g) Tetracloruro de carbono Q.P.
- h) Acido clorhídrico en solución 0.02N.
- i) Agua destilada.

La coloración de la solución de ditizona en tetracloruro de carbono, debe permanecer verde en solución alcalina, -- durante la agitación de 20 ml. de agua destilada. Para esta -- prueba, se asegura la ausencia de plomo en el agua.

Para comprobar la inercia del cristal del matraz que -- se utiliza para la destilación de agua y de vino, se escogieron condiciones de control muy rigurosas. Se destilaban 200 ml. de ácido sulfúrico 0.2N, el residuo se pasaba directamente al matraz aforado de 100 ml., se llevaba a la marca con agua destilada y por la reacción negativa, se comprueba la calidad del equipo.

La solución de ácido sulfúrico se revisa también previamente, para determinar la presencia de plomo, lo que es ne-

cesario para obtener una nota objetiva del cristal sometido a las pruebas.

Para trazar la curva de calibración, a 10 vasos de -- 50 ml., se le agregaban 3 ml. de la solución de citrato de -- amonio, 1 ml. de solución de clorhidrato de hidroxilamina, 5 ml. de solución de ferrocianuro de potasio, y se añaden por -- gotas solución de hidróxido de amonio 5N (1.7-2.0 ml) hasta -- un pH entre 8.8-9.0.

El contenido de los vasos se hace pasar alternativamente a embudos de separación para realizar la purificación, extrayendo las sales de plomo contenidas en los reactivos; con la solución diluída de ditizona, hasta obtener extractos de -- color verde. Habitualmente para lograr este objetivo, la solución de trabajo de ditizona se diluye de 3 a 5 veces con te -- tracloruro de carbono, y para la purificación se utilizaban -- cantidades de 4 a 5 ml. La fase acuosa se lavaba con porcio -- nes pequeñas (3 a 4 ml) de tetracloruro de carbono, eliminando las huellas del ditizonato de plomo, alobtener extractos -- incoloros.

A los primeros 5 embudos, se les añadía posteriormente 20 ml. de agua destilada y 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 y 1.50 -- ml. de la solución de trabajo de nitrato de plomo, respectivamente

mente, que corresponden a 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 y 15.0 microgramos de plomo. La extracción de 5 ml. de la solución de -- trabajo de ditizona se realizaba durante 30 seg. Las fases -- acuosas se encontraban suspendidas. Para eliminar las fases orgánicas, se añadían 20 ml. de ácido clorhídrico 0.02N., se sacudían meticulosamente, procediendo a la eliminación.

A las soluciones clorhídricas de plomo que quedaban en los embudos de separación, se les pasaba junto con los -- reactivos preparados, a los otros 5 embudos, llevándose a -- pH entre 8.8 y 9.0, con solución de hidróxido de amonio 5 N, realizándose la extracción de 5ml. de la solución de trabajo de ditizona durante 30 seg.

El extracto de tetracloruro de carbono de cada embudo, se separa y filtra a través de un algodón hidrófilo, efectuándose el análisis colorimétrico, en el fotocolorimé - - con la aplicación de un filtro de color verde, y a una longitud de onda de 530 ~~nm~~.

Para la determinación se utilizó como blanco todos -- los reactivos, pero a las soluciones preparadas se evitaba el agregar la solución clorhídrica de plomo, en su lugar, se añadía 20 ml. de solución de ácido clorhídrico 0.02N.

En la construcción de la curva de calibración en el -

eje vertical se colocan las diferencias de las absorbancias - (A), de los experimentos (estandar y blanco); y en el eje horizontal, los valores correspondientes de plomo contenido en microgramos. (Gráfica 1.)

La determinación se realizó del siguiente modo: un -- volumen medido con precisión, de vino (200 a 250 ml), se pasa ban al matraz destilador, donde se realizaba la extracción por destilación.

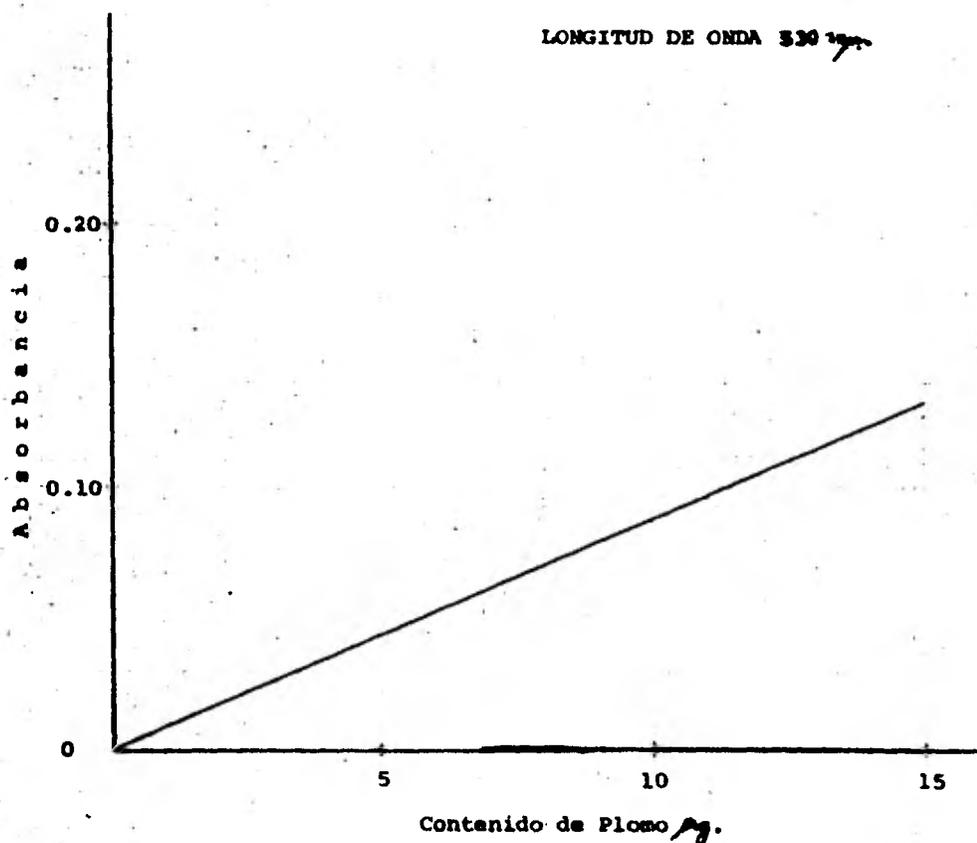
El extracto obtenido se pasaba a un matraz aforado de 100 ml., llevando a la marca con agua destilada; de esta solución se tomaban 20 ml., llevándose a cabo la determinación, -- según el método descrito anteriormente. El contenido de plomo se calculaba según la siguiente fórmula:

$$x = C \cdot d$$

donde x, es el contenido de plomo en mg/l; c, es el contenido de plomo en la muestra, obtenido por la gráfica, según la absorbancia, en microgramos; y, d es la dilución (se escoge de tal manera, que el contenido de plomo no sobrepase los 15 microgramos).

Para escoger el orden de las operaciones analíticas, se tomaba en cuenta que la extracción del plomo se realizaba en - el medio propio del vino, el cual contiene una gran cantidad -

GRAFICA No. 1  
DETERMINACION DE PLOMO CON EL REACTIVO DE DITIZONA



NOTA: Esta gráfica representa agua con 10 mg/l de iones cobre.  
Agua con 5 mg/l de iones cobre mezcla Etanol-agua al 10%  
con 7.0 g/l de Ac. tartárico.  
Agua destilada sin iones Cobre.

de elementos que lo acompañan. De acuerdo a lo anterior, antes de efectuar la determinación, se realizaba una extracción preliminar de los iones de plomo II, con la solución de ditizona en el solvente orgánico.

Del tetracloruro de carbono se extrae exclusivamente el plomo, con ayuda de 20 ml. de ácido clorhídrico 0.02N (en estas condiciones al pH es menor de 3). Durante este proceso como se deduce de los datos obtenidos, los iones de cobre no impiden la determinación, ya que permanecen en la fase orgánica.

La adición del ferrocianuro de potasio asegura la fijación de los iones de zinc, en un compuesto complejo, el cual no interfiere con la ditizona.

Según los trabajos de ciertos investigadores, se demostró que la utilización de cantidades relativamente grandes de citrato de amonio y de clorhidrato de hidroxilamina, era de gran utilidad, porque bajo esta condición, la reacción de ditizona con plomo II, en medio alcalino es rigurosamente específica y la coloración obtenida es estable durante 24 horas.

El error promedio en la determinación y reproductibilidad de resultados, constituyeron  $\pm 4\%$ , y al hacer un balance material de la extracción, la divergencia no sobrepasó el

2.0%. Los resultados fueron positivos. El procedimiento se controlaba con el método de adiciones.

En base a las determinaciones del contenido y adiciones de cantidades conocidas de sales de plomo, en vinos de diferentes tipos, se llegó a la conclusión de que el mínimo de plomo que puede determinarse con seguridad, en la muestra es de 5micro-gramos.

La ley de Lambert-Beer, se cumple hasta un contenido de 15 micro-gramos de plomo en la muestra examinada, escogida para el análisis, equivale a 5-10 micro-gramos.

El aumento de volumen de la fase acuosa en 2.5 veces, con el contenido permanente absoluto de plomo en la fase, no influyó en los resultados de la extracción. Esto es posible suponiendo que el coeficiente de la distribución para ditizonatos de plomo, en los límites explorados de las concentraciones, es permanente y bastante grande.

El valor de pH entre 8.8-9.0, así como el tiempo de la extracción que equivale a 30 seg., fueron escogidos debido a que aseguran la mejor separación de ditizonato de plomo. El aumento en el pH provoca su destrucción partitiva, que nos llevaría a la obtención de resultados reducidos. La extracción duradera favorece la exudación de la ditizona, la formación de emulsiones estables y la contaminación del extracto -

por las sustancias coextraídas.

Durante el análisis de los vinos rojos dulces, es posible la formación de emulsiones difíciles de separar, al filtrarlas a través de algodón hidrófilo. En este caso, las emulsiones se centrifugan durante 5 minutos a 1,500-3,000 rpm.

La exploración de algunas partidas de coñacs y alcoholes de coñac, con adiciones de sales de plomo y sin éstas, permitió pensar que el método descrito es apto para utilizarse en ellos.

El tiempo de una determinación es de 15-20 minutos (-sin tomar en cuenta la duración de la destilación, ya que el destilado se utiliza para la determinación del grado alcohólico del vino). Tabla No. 4.

T A B L A No. 4

ANALISIS DE LAS MUESTRAS CON ADICIONES DE DIFERENTES -  
CANTIDADES DE PLOMO.

TIPO	MUESTRA	CONTENIDO INICIAL DE PLOMO mg/l	CANTIDAD DE PLO- MO ADI- CIONADO mg/l	CANTIDAD TOTAL DE PLOMO mg/l	ERROR RELATIVO %
Aligote#	Vino	0.27	0.25	0.49	-5.8
Feteasca#	Vino	0.11	0.00	0.11	0.0
Feteasca	Resto después de la dest.del alcohol	0.11	0.00	0.11	0.0
Aligote#	Resto	0.26	0.25	0.53	+ 3.9
Oporto rojo#	Resto	0.38	0.35	0.69	- 5.5
Vino de Cahors	Resto	0.00	0.25	0.26	+ 4.0
Gratiesti#	Resto	0.12	0.50	0.65	+ 4.8
Cabernet Alcohol de Cognac (1965)	Resto	0.00	0.40	0.40	0.8
Cognac 5 estrellas	Resto	0.20	0.40	0.56	- 6.7
Mezcla de rojos hí- bridos - (hierro 18mg/l co bre 3mg/l)	Resto	0.00	0.25	0.23	- 8.0
Mezcla de rojos hí- bridos ## (hierro - 18mg/l co bre 10mg/l)	Resto	0.00	0.25	0.25	0.0

TIPO	MUESTRA	CONVENIDO INICIAL DE PLOMO mg/l	CANTIDAD DE PLOMO ADICIONA DO mg/l	CANTIDAD TOTAL DE PLOMO mg/l	ERROR RELATIVO %
Mezcla de rojos híbridos ## (hierro - 18mg/l cobre 10mg/l)	Resto	0.00	1.00	0.95	- 5.0
Mezcla de blancos europeos (hierro 12mg/l cobre 2mg/l)	Resto	0.00	0.50	0.52	+ 4.0
Mezcla de blancos europeos ## (hierro - 12mg/l cobre 15mg/l)	Resto	0.00	0.25	0.24	- 4.0
Mezcla de blancos europeos##; (hierro - 12mg/l cobre 15mg/l)	Resto	0.00	0.50	0.52	+ 4.0

El error promedio fue de  $\pm 4.0$  %

#, las muestras las curaban en los discos de plomo durante 20 días.

##, a las muestras se les añadía una cierta cantidad de -- cobre y se determinaba la cantidad total.

En el Distrito de Wurzburg (Alemania Federal), se analizaron vinos provenientes de viñedos cercanos a carreteras de alto tráfico.

Durante la combustión en los motores de los automóviles el plomo, en forma de tetraetilo de plomo, usado como antidetonante en presencia de los aditivos de dibromo tricloroetano, forma bromuros y cloruros de plomo.

Debido a lo difícil de disolver los halogenuros de plomo, se puede determinar el plomo en las uvas, después de una adición de ácido. En este método se usa ácido nítrico libre de plomo. Además de ditizona, la cual forma con los iones de los metales pesados,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ , y  $Zn^{2+}$ , complejos coloridos, solubles en tetracloruro de carbono o en cloroformo.

Con el uso de un tartrato alcalino de una solución -- conteniendo cianuro, se puede determinar específicamente el plomo, ya que los iones antes mencionados son enmascarados.

#### REACTIVOS.

- a) Solución 1.- 20 g. de cloruro de sodio; 10 ml. de hidrato de hidracina (24.0%); 70 ml. de ácido clorhídrico 1N; se lleva a 100 ml.
- b) Solución 2.- 20 gramos de bicarbonato de potasio; 5 g. de cianuro de potasio; 5 g. de sal de Seignett; 20 ml. de hidróxido de amonio concentrado; se lleva a 100 ml.

c) Solución 3.- Solución saturada de ditizona en tetracloruro de carbono (Ditizona,  $C_{13}H_{12}N_4S$ ).

NOTA: Todos los reactivos deben estar libres de plomo.  
Las soluciones 2 y 3 deben prepararse diariamente.

DETERMINACION EN UVAS.- En un vaso de precipitados de 100 ml., se ponen 25 gramos de uvas, con la mezcla compuesta por 49 ml. de agua y 1.0 ml. de ácido nítrico concentrado, dejándose por espacio de una hora. Posteriormente se filtra y se lleva a un pH de 4-5, con 400 mg. de hidróxido de sodio. En un embudo de separación se extraen 40 ml. de esta solución y se aforan a 50 ml. con agua.

Para la preparación de la solución tipo se ponen 49 ml. de agua y un ml. de ácido nítrico concentrado, tratándose correspondientemente. De acuerdo con el punto de extinción, se determina el valor correspondiente en plomo:

$$X = 50 \cdot E \quad (\text{microgramos de } Pb^{2+} / \text{Kg uvas}).$$

Determinación en Mosots y Vinos.- 50 ml. de la solución de prueba se eliminan por filtración o centrifugación, la parte turbia; se pipetea a un embudo de separación de 250 ml. y se le agregan 5 ml. de la solución 1; 5 ml. de la solución 2; y 25 ml. de la solución 3. Después de 3 minutos, se agitan y -

generalmente se obtiene una emulsión. Una centrifugación rápida (1 minuto a 3,000 rpm) produce una separación de fases. La fase orgánica se pasa a través de un filtro seco. Los primeros 5 ml. de filtrado se tiran, continuándose la filtración.

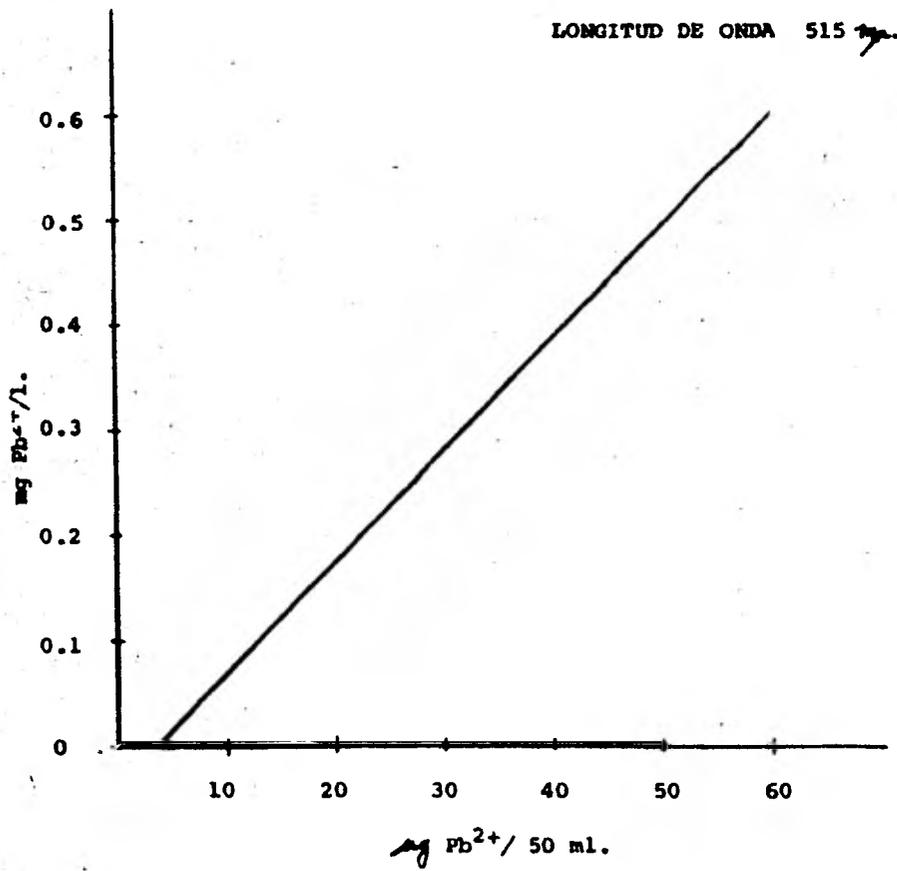
La solución de reacción se compara contra el blanco -- (50ml. de agua), a 515 nm en un espectrofotómetro; las cubetas deben estar bien pulidas, ya que por una evaporación ligera -- del solvente cambia la intensidad de la coloración. La concentración de plomo en el volumen de prueba se determina de la -- curva, de acuerdo con la fórmula:

$$X = 20 \cdot E \text{ (microg Pb}^{2+}/1)$$

De acuerdo con la curva de calibración gráfica # 2, por este proceso, 5 microg/50ml. = 0.1 mg/l  $\text{Pb}^{2+}$ , pueden ser determinados perfectamente.

## G R A F I C A No. 2

DETERMINACION DE PLOMO CON EL REACTIVO DE DITIZONA.



T A B L A      N o .   5

## CONTENIDO DE PLOMO EN LAS UVAS DE MUESTRA.

P R U E B A	CONTENIDO (microg $Pb^{2+}$ /Kg) .
1	650
2	425
3	475
4	425
5	475
6	475
7	575

## CONTENIDO DE PLOMO EN LOS VINOS JOVENES

P R U E B A	(microg $Pb^{2+}$ /l )
1	no fue posible medirlo
2	no fue posible medirlo
3	no fue posible medirlo
4	no fue posible medirlo
5	no fue posible medirlo
6	no fue posible medirlo
7	no fue posible medirlo
8	menor de 100
9	no fue posible medirlo
10	no fue posible medirlo

De acuerdo con la Tabla No. 5, se puede observar que el contenido de plomo en la mayoría de los vinos que se analizaron, no puede determinarse cuantitativamente, o sea que está bajo los límites de 0.1 mg/l. El contenido de plomo de 0.4 a -- 0.6 mg/kg de uvas de viñedos que se encuentran cerca de carreteras altamente transitadas, se disuelve sólo parcialmente, por los ácidos del jugo, o sea, que la concentración de plomo baja conforme avanza la fermentación.

Todos los valores de plomo que se encontraron en las uvas, están sobre el valor límite de 0.4 mg, lo que no resulta extraño, ya que las uvas procedían de vides que se encontraban a pocos metros de la carretera. La determinación de vinos jóvenes procedentes tanto de vides cercanas como un poco más alejadas de la carretera, dió como resultado que la concentración es inocua farmacológicamente. El vino joven No. 1, procedía de -- los mismos viñedos de las pruebas de uvas No. 2 y No. 3, mientras que el vino No. 10, de las No. 4 y No. 5.

Posteriormente se hizo una prueba de laboratorio en la que se experimentaron con uvas crecidas cerca de una carretera. El mosto así obtenido, se fermentó, el vino joven así obtenido, se filtró y se analizó.

Antes de la fermentación, el contenido de plomo era de

0.38 mg/l, en tanto que el vino joven tenía menos de 0.1 mg/l, esto quiere decir que cerca del 75% del plomo se eliminó por la fermentación (absorción por el fermento o la levadura) y - la filtración.

Acerca del contenido de plomo en jugos de frutas, se encuentran sólo datos aislados, los cuales varían considerablemente entre sí. Algunos países han fijado límites de tolerancia. El siguiente trabajo se realizó para preparar las reglamentaciones de la República Federal de Alemania, teniendo como objetivo analizar el contenido de plomo de los jugos de fruta que se encuentran en el mercado alemán.

Se hizo especial énfasis en analizar todas y cada una de las variedades de jugos de fruta, refrescos y aguas minerales. Se analizaron dos botellas de la misma medida y del mismo productor, si ambos valores variaban considerablemente entre sí, se seguían analizando otras botellas, todas las muestras se obtuvieron de tiendas al menudeo de la zona de Karlsruhe, B. Boppel es el autor del estudio.

**METODO EXPERIMENTAL.-** Los jugos de frutas (700 ml. y en algunos casos 1000 ml), se calcinan en un crisol de acero inoxidable, con tres capas de papel, a una temperatura en el horno de 380°C. A esta temperatura de calcinación, el plomo no

se pierde, para la separación química, se empleó la ceniza total de una prueba de jugo de fruta; el contenido del metal se determinó en un espectrómetro de absorción atómica.

RESULTADOS - Se analizaron 119 jugos de frutas, bebidas y aguas minerales de 17 diferentes fabricantes.

TABLA No. 6

CONTENIDO DE PLOMO EN JUGO DE FRUTA, REFRESCOS Y AGUAS MINERALES

( En orden de productor. R= refresco).

PRODUCTOR	TIPO DE BEBIDA	VALORES EN MICROG DE Pb/l	
No. 1	Peras	11	11
	Cieruelas	20	20
	Grosella roja	59	--
	Grosella roja	55	55
	Grosella negra	53	47
	Chabacano	59	53
	Uvas blancas	119	116
	Uvas rojas	109	113
	Cerezas agrias	29	29
No. 2	Toronja	20	23
	Manzana	43	29
	Grosella negra	80	71
	Uva negra o roja	143	148
No. 3	Combinado de frutas (bayas, moras, frambuesas y zarzamoras)	19	22

PRODUCTOR	TIPO DE BEBIDA	VALORES EN MICROG DE Pb/l	
	Sanddorn y Naranja - Combinado de frutas (uvas, manzanas, fram- buesas, guayabas, na- ranjas, otras frutas y miel)	19	17
	Combinado de frutas (uvas, etc.)	140	146
	Grosella negra	141	137
	Cereza	60	60
	Cereza	58	59
	Uva roja	106	107
	Frutas tropicales	50	53
No. 4	Cereza	35	39
	Toronja	11	11
	Naranja	17	17
	Chabacano	47	47
	Durazno	51	45
No. 5	Manzana	37	37
	Uva blanca	224	81
	Uva blanca	218	215
	Uva blanca	158	---
	Grosella (negra y - roja, 1:2)	24	61
	Grosella negra y - roja, 1:2)	65	82
	Grosella negra y - roja, 1:2)	104	104
	Grosella negra	64	33
	Grosella negra	59	65
No. 6	Manzana	40	40
	Uva blanca	96	94

PRODUCTOR	TIPO DE BEBIDA	VALORES EN	
		Microg	Pb/l
No. 7	Uva roja	154	154
	Cereza agria	71	74
	Naranja (R)	21	21
	Limón (R)	38	47
	Limón (R gaseoso)	C	C
	Agua Mineral	C	C
No. 8	Naranja	68	93
	Fruta tropical	50	53
No. 9	Naranja	34	--
	Naranja	30	32
No. 10	Naranja	34	--
	Naranja	27	32
No. 11	Agua mineral con limón (R)	C	--
	Agua mineral con limón (R)	C	C
	Agua mineral	C	C
No. 12	Agua mineral con limón	23	23
	Agua mineral	C	C
No. 13	Sprite (R)	15	20
No. 14	Peras y limones	44	44
No. 15	Agua mineral	C	C
No. 16	Agua mineral	C	C
No. 17	Manzana	47	31
	Manzana	29	39
	Manzana	34	36
	Manzana	27	31

C, el contenido de plomo estaba por debajo del límite de detección (4 microg de Pb/l de bebida).

TABLA No. 7

VALORES PROMEDIO Y LIMITES DEL PLOMO PARA JUGOS  
DE FRUTA (DE LOS DIFERENTES FABRICANTES)

TIPOS DE JUGOS DE FRUTA	Microg de Pb/l PROMEDIO	DE JUGO LIMITES	NUMERO DE PRUEBAS
Grosella negra	50	33-80	10
Chabacano	52	47-59	4
Uva blanca	147	81-224	9
Uva roja	129	100-154	8
Cereza (agria y dulce)	49	29-74	8
Toronja	16	11-23	4
Manzana	36	27-47	14
Naranja	38	17-93	10

De la Tabla No. 6, se puede concluir que los valores -- paralelos corresponden entre sí. Se encontraron diferencias mayores en los jugos de uvas blancas (81-224 microg), y los de -- grosella negra y roja (24-104 microg), del productor No. 5. -- Los valores promedio de los tipos de jugos de frutas de la segunda Tabla (Tabla No. 7), muestran que los jugos de uvas tienen un mayor contenido que las otras variedades. El combinado de frutas del productor No. 3 con una parte de jugo de uva, se

encontró que contenía 140 microg de Pb/l, lo cual está dentro de las proporciones del jugo de uva. En las aguas normales y con sabor, el contenido de plomo fue menor al límite de detección del análisis. Ninguna de las muestras sobrepasó el límite de tolerancia de la Organización Mundial de la Salud, de 300 microg de Pb/l.

El siguiente estudio sobre la determinación de plomo con ayuda del arzacen o arzacetin ( $C_8H_{10}O_4NAS$ ), se desarrolló en el Instituto Científico de Exploraciones de la Industria Alimenticia de la U.R.S.S., por Timofeeva y Kryzhanovskaya (13). En este país el método usado como tipo estandar en el que se utiliza el dicromato de potasio, resultaba ser muy prolongado, laborioso y poco sensible en la determinación de plomo. Por lo que estos investigadores se dedicaron a la tarea de elaborar un método rápido y sensible, para determinar plomo +, resultando apto para el análisis de rutina.

Los colaboradores del Instituto Científico de Exploraciones de los Reactivos Químicos de la U.R.S.S., propusieron nuevos reactivos colorimétricos para la determinación de plomo, el sulfarzacen, y el arzacen. Los métodos de determinación del metal con la aplicación de estos reactivos, son más simples, más elegibles y se usan en gran escala para el análisis

sis de aguas naturales, minerales y productos debidos a su concentración (enriquecimiento).

A distinción del sulfarzacenato de plomo, el complejo del metal con el arzacen se puede extraer con algunos disolventes, lo que ayuda a aumentar la sensibilidad de la determinación.

En este método la extracción se lleva a cabo en un medio amoniacal, con la solución del arzacen en mas butanol, el cual también sirve para extraer. Cuando se aplicó el método - en más bebidas, la solución del arzacen se hacía con etanol y la extracción se llevaba a cabo con alcohol isoamílico, lo -- que permitió aumentar la sensibilidad del método en cuatro veces.

Se intentó realizar la separación del plomo de los metales acompañantes, hierro, cobre, zinc y otros, por medio de cromatografía en columna, tanto con resinas aniónicas como cationicas, pero los resultados se reproducían.

Lo esencial del método consiste en la precipitación -- del plomo, junto con el hidróxido de hierro, y la posterior separación del hierro, por medio de la extracción de éste en forma del complejo con sulfocianuro.

Hay que notar que para la precipitación común bastaba -

la presencia de 100 microg. de hierro en el medio de reacción. Si tal cantidad de hierro no se encuentra en la muestra, entonces se le agrega a la muestra en forma de alumbre de hierro y amonio.

METODO EXPERIMENTAL.- En embudos de separación de 100 ml., se miden 0.25, 0.5, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75 y 2.0 ml. de la solución de plomo, la cual contiene 10 microg/ml; se añaden 10 ml. de solución de hierro, de concentración, 10 microg/ml; 3 ml. de ácido clorhídrico (1:1) 3 ml. de solución de sulfocianuro de potasio (concentración de 40%). Se extraen sucesivamente 30 y 20 ml. de una mezcla de alcohol isoamílico tetracloruro de carbono (1:1), durante 1 minuto. Al separarse los extractos, la capa colorida se quita. A la capa superior acuosa se le añaden 0.2 ml. de solución saturada de oxalato de amonio; 1 ó 2 gotas de rojo de metilo, neutralizándose con hidróxido de amonio al 10%, hasta obtener una coloración amarilla. Después se añaden 5 ml. de la misma solución de hidróxido de amonio al 10%, hasta obtener una coloración amarilla. Después se añaden 5 ml. de la misma solución de hidróxido de amonio, 1 ml. de arzacen al 0.2%, y 5 ml. de alcohol isoamílico, agitando unas 20 veces el embudo. Al lograr la separación de capas, la inferior acuosa se elimina y la superior colorida se seca con

sulfato de sodio anhidro, se mide la absorbancia en el fotoelectrocolorímetro, usando un filtro de color verde, a una longitud de onda de 490 nm, en la cubeta con el grosor del estrato, 10 nm (el patrón para la comparación es agua destilada).

Para el cálculo de la coloración propia del arzacen, se lleva a cabo el experimento en blanco. En el embudo de separación se miden 10 ml. de solución de hierro, con una concentración de 10 microg/ml, se agregan 3 ml. de ácido clorhídrico (1:1), 3 ml. de solución de sulfocianuro de potasio al 40%, y se extraen dos veces con la mezcla de solventes. Procediendo después con la forma descrita anteriormente.

Las magnitudes ópticas obtenidas se restan a las absorbancias del experimento en blanco, procediendo a construir la curva de calibración, trazando en el eje de las abscisas la concentración de plomo en microg., y en las ordenadas, las magnitudes de la absorbancia.

Para el análisis se miden 10 ml. de jugo, en crisol -- de procelana evaporándose con cuidado, se incinera en una mufla a 500°C. La ceniza se disuelve en 3 ml. de ácido clorhídrico (1:1), paásandose a un vaso de precipitados. Para la precipitación de plomo con hierro, y la separación de los metales que

interfieren, la solución de ácido clorhídrico se calienta a ebullición; se agregan 4 ml. de solución de hidróxido de amonio al 10%. La mezcla se deja por espacio de 30 minutos en baño maría. Durante este tiempo se logra la coagulación del hidróxido de hierro y la precipitación completa del plomo.

La precipitación de los hidróxidos, ya lograda, se filtra y se lava 2 ó 3 veces con solución al 1% de hidróxido de amonio, y se disuelve en 3 ml. de ácido clorhídrico (1:1). El filtro se lava con agua; la solución se pasa a un embudo de separación.

Posteriormente se añaden 3 ml. de sulfocianuro de potasio y se extrae el hierro, durante 1 minuto sucesivamente, con 30 y 20 ml. de la mezcla de solventes. Siguiendo con los pasos anteriormente descritos.

El método posee la sensibilidad suficiente (0.2 mg/l) y una buena reproductibilidad. La duración del análisis de plomo, en la muestra previamente incinerada, equivale a 60 min. El control del método por medio de la determinación de las adiciones de plomo en las diferentes muestras de vinos, indicó que el error relativo no sobrepasa el valor de  $\pm 10\%$  como la muestra la siguiente tabla de resultados.

TABLA No. 8  
CONTENIDO DE PLOMO EN VINOS GENEROSOS

MUESTRA DE VINO	PLOMO mg/l		ERROR RELATIVO DEL EXPERIMENTO (%)
	AÑADIDO	ENCONTRADO	
Pino	0.50	0.52	+ 4.0
	1.50	1.45	- 3.3
	2.00	2.02	+ 1.0
Vino blanco de mesa	1.00	1.10	+ 10.0
	1.00	0.95	- 5.0
Vino tinto de mesa	0.50	0.50	0.0
	1.00	1.10	+ 10.0
Purpúreo dulce	1.00	0.95	- 5.0
Aligote	1.00	0.90	- 10.0

Como resultado del trabajo realizado fue propuesto el método anterior, de la determinación de plomo en vinos, aplicando el arzacen para usarse en los análisis de control rutinario.

**MERCURIO.**

**HISTORIA.**- La historia antigua del mercurio es obscura, pero sabemos que el metal fue la última adición a la lista de siete metales que conocían los antiguos al comienzo de la era cristiana. Dioscórides, médico griego del siglo primero, describió algunas de las propiedades medicinales del mercurio; pero hasta el siglo XVI no se hizo un progreso apreciable de su uso como producto medicinal. Adquirió importancia en la farmacopea de la época, especialmente por indicaciones de Paracelso (1493-1541). La primera extracción de cinabrio de las minas de Almadén, en la provincia de Ciudad Real, España, es probable que date del año 400 A. de C., o quizá del año 150 A. de C. Después de 2,100 años de explotación, las minas de Almadén son todavía una importante fuente de abastecimiento para el futuro de este metal.

Las minas de Idria, cerca de Trieste, que pertenecieron a Austria y actualmente pertenecen a Yugoslavia, datan del año de 1460 y siguen a las de Almadén en importancia histórica y durante largo tiempo fueron las segundas de Europa en producción.

En Huancavelica, Perú, se descubrió cinabrio poco des

pués de la conquista de aquel país por los españoles. La producción se inició en la mina de Santa Bárbara en 1566 y aumentó rápidamente. Probablemente la explotación tan intensa se debió al uso predominante del mercurio en el tratamiento de los minerales de oro y plata por el procedimiento de amalgamación.

La absorción de vapores o polvos mercuriales por el cuerpo humano fué reconocida hace bastantes siglos como nociva para la salud pero solo después de producirse numerosos accidentes.

El mercurio en contacto con la piel produce hipersensibilidad, introducido en el estómago saldrá con las heces, sin absorberse prácticamente. De sus compuestos los mercuriales solubles, aplicados sobre la piel o sobre las mucosas, -- ejercen una acción cáustica, dependiendo de la afinidad que tengan por las sustancias albuminoides. En el estómago por acción de los cloruros se convierten en cloruros mercurioso o mercúrico. En la sangre cuando se absorbe, se combina con la albúmina y forma albuminatos, que no son insolubles debido al cloruro de sodio, llegando a todos los tejidos, en donde el metal se deposita y el cloro reacciona con el hidrógeno, dejando oxígeno en estado nascente. La eliminación del mercurio se realiza por la bilis, por la saliva y por la orina en forma --

de albuminatos. Administrado en mayor dosis, el sublimado determina gastroenteritis aguda y trastornos nerviosos que producen la muerte. A dosis moderadas los trastornos nerviosos tienen poca importancia, y los fenómenos tóxicos principales se localizan en el tubo digestivo; inflamación de la boca, salivación intensa, catarro gastrointestinal y diarrea. A este síndrome se le conoce como mercurialismo agudo o hidrargirismo. El envenenamiento crónico domina las alteraciones nerviosas siendo los trastornos digestivos de poca importancia; estas alteraciones consisten en una gran depresión nerviosa, -- que se manifiesta por un aumento de excitabilidad y por temblores intensos. Los dientes se caen, las encías se atrofian, se endurecen las glándulas salivales y los gánglios del cuello, la memoria se debilita, las mucosas palidecen y el adelgazamiento es extremo. La mucosa bucal se llena de ulceraciones profundas debido a la acción directa del mercurio, inflamándose el estómago y los intestinos. En los huesos, el mercurio produce hiperemia (acumulación de sangre), de la médula y dolores intensos. En el cerebro el mercurio determina un estado muy particular de timidez y perplejidad que no puede compararse al de ninguna enfermedad ni intoxicación. Las funciones sexuales experimentan grandes irregularidades.

El mercurio, Hg, número atómico 80, peso atómico -- 200.61, está en el período VI y grupo IIB del sistema periódico. Se han identificado no menos de siete isótopos estables en el metal normal con los siguientes números de masa y porcentajes; 196-0.15%; 198-10.1%; 199-17%; 200-20.3%; 201-13.2%; 204-6.7%. Aunque hay varios elementos raros con una constitución isotópica igualmente compleja, entre los metales comunes sólo el mercurio, el cadmio y el estaño tienen alto grado de complejidad. El átomo de mercurio muestra números de valencia de 1 y 2.

#### CONSTANTES FISICAS Y QUIMICAS.

CONSTANTES FISICAS.- El mercurio es el único metal - líquido a las temperaturas ordinarias; se solidifica a  $-38.87^{\circ}\text{C}$  y hierve a  $356.9^{\circ}\text{C}$ . Tiene color blanco de plata con un ligero matiz azulado. Su densidad a  $0^{\circ}\text{C}$  es de 13.596 y en el estado sólido a  $-38.8^{\circ}\text{C}$  es 14.193. El mercurio tiene un calor latente de fusión de 2.82 cal/g y un calor latente de vaporización de 65 cal/g.

En virtud de su uso en los termómetros, la dilatación cúbica es un caracter físico importante.

Otra propiedad física importante del mercurio que tiene interés práctico al mismo tiempo que científico es la ten--

sión superficial. En virtud de su valor relativamente elevado (480.3 dinas/cm, la del agua es 75.6) el mercurio no moja el vidrio y forma un menisco invertido en un tubo capilar caracteres que deben tenerse en cuenta cuando se usa el mercurio - en barómetros y manómetros.

REACCIONES.- El mercurio puro es muy estable, a las temperaturas ordinarias no es afectado por el aire, el oxígeno, el dióxido de carbono, el óxido nítrico y el amoníaco. -- Cuando se calienta por largo tiempo en contacto con aire u -- oxígeno se forma óxido mercúrico rojo que se descompone en -- mercurio y oxígeno si se eleva la temperatura a 500°C. El azu fre y los halógenos se combinan fácilmente con el metal, pero este es moderadamente inactivo con los ácidos minerales. El mercurio se disuelve tanto en ácido nítrico diluído como concentrado.

Para análisis cualitativo el mercurio mercurioso esta incluído en el grupo I con la plata y el plomo, con separación como cloruros. El cloruro de plomo es soluble en agua caliente, el cloruro de plata es soluble en amoníaco y el mercurio queda en forma de precipitado negro. El mercurio mercúrico está en el grupo II que es precipitado de una solución ácida por el ácido sulfhídrico.

DETERMINACION DE MERCURIO POR EL METODO DE DITIZONA EN  
CLOROFORMO O EN TETRACLORURO DE CARBONO.

Se necesitaba un método adecuado para determinar cantidades de mercurio tan pequeñas como 0.5 microg. Para este objetivo se seleccionó un método con ditizona ya que este -- reactivo es ampliamente usado para el mercurio, la extracción del mercurio con la ditizona de la solución ácida es totalmente selectiva y la reacción del color es particularmente sensible.

La parte más importante de este método es el procedimiento descrito para la preparación de la muestra. La destrucción de la materia orgánica presenta un mayor problema por la volatilidad del mercurio y de sus compuestos covalentes. Los métodos de la incineración en seco no pueden, por lo tanto -- ser usados, y la probabilidad de las pérdidas de volatilización deben también ser consideradas cuando se usan los procedimientos de la digestión húmeda. El método recomendado para la digestión húmeda involucra el uso de un aparato que permita condiciones vigorosas de oxidación sin riesgo de pérdidas de mercurio.

**METODO.**

## PRINCIPIO DEL METODO.

Después de la destrucción de la materia orgánica por la oxidación húmeda con el ácido nítrico y el ácido sulfúrico, se diluye la solución resultante para dar una concentración ácida de 1 N aproximadamente y la reducción con el clorhidrato de hidroxilamina para destruir los óxidos del nitrógeno, el mercurio se separa con una extracción con un exceso de una solución de ditizona en tetracloruro de carbono.

El mercurio se remueve de este extracto y se regresa a la fase acuosa por la oxidación con el nitrito de sodio en la solución de ácido clorhídrico 0.1 N. El exceso de nitrito es destruido con el clorhidrato de hidroxilamina y los óxidos de nitrógeno sobrantes son quitados tratando la solución con urea.

Después de la adición del EDTA<sup>(1)</sup>, que impide la reacción del cobre con la ditizona, el mercurio se extrae titulando -- con una solución de ditizona en tetracloruro de carbono. Los extractos combinados son diluídos a un volumen estandar de 4 ml por la adición de tetracloruro de carbono, y el contenido de mercurio en la muestra es determinado por la medición de la -- densidad óptica de la solución contra el reactivo "blanco" en celdas de 1 cm., a una longitud de onda de 485 *mμ* refiriéndose

(1) Sal disodica del ácido Étilendiamino tetracético.

a una curva de calibración.

En la presencia de más de 60 Mg de cobre, se recomienda que la determinación colorimétrica final deberá hacerse con una solución de ditizona en cloroformo en lugar de tetracloruro de carbono. En este caso el extracto combinado es diluido a 4 ml. con cloroformo y la medición se hace a una longitud de onda de 492 ~~mμ~~. Por lo demás el procedimiento es idéntico como el que se describe a continuación.

#### APLICABILIDAD.

El método es aplicable para los análisis de la mayoría de los diferentes tipos de materia orgánica. El método es específico para el mercurio en todas las circunstancias ordinarias. Por lo menos 60 Mg de cobre pueden estar presentes cuando se usa cloroformo en la determinación colorimétrica final sin interferir.

#### APARATOS.

##### APARATO DE DIGESTION.-

Embudos de separación de 150, 500 y 1,000 ml. de capacidad. Embudos de separación en forma de pera con válvulas y tapones de vidrio bien ajustados.

Todo el material de vidrio deberá ser de vidrio borosilicato y debe ser completamente limpiado con ácido nítrico y -

ácido sulfúrico y entonces lavado con agua destilada inmediatamente antes de usarlo.

#### REACTIVOS.

El agua debe ser destilada o desmineralizada y libre de mercurio u otras impurezas que reaccionan con la ditizona.

Los ácidos deberán ser de grado "bajo en plomo" o "para análisis de los productos alimenticios", son adecuados para la determinación del mercurio sin anterior tratamiento.

Los otros reactivos usados deberán ser de grado reactivo. Las soluciones reactivas usadas pueden ser purificadas en orden a reducir los valores del "blanco", lo cual incrementará la exactitud del método a bajas concentraciones de mercurio.

a) Acido sulfúrico. densidad relativa de 1.84.

b) Acido nítrico. densidad relativa de 1.42

c) Solución de clorhidrato de hidroxilamina. Preparar una solución al 20% peso/V en agua y purificarla como sigue. Transferir la solución a un embudo de separación. Agregar unos mililitros de la solución patrón de ditizona, agitar por 2 minutos y dejar que las capas se separen. Rechazar la capa orgánica. Repetir la extracción con ditizona hasta que la capa orgánica tenga el color de la solución de ditizona pura. Finalmente, extraer la solución con sucesivas cantidades pequeñas de cloroformo hasta que los extractos sean incoloros y descar-

gar los extractos.

d) Solución patrón de ditizona.- Preparar una solución al 0.05% peso/V en cloroformo. Esta solución deberá ser almacenada en una botella de vidrio oscura en un refrigerador.

La ditizona de grado reactivo se puede usar generalmente sin purificación, pero si se considera que la purificación del reactivo es necesaria, la solución reactivo puede prepararse como sigue:

Disolver 0.1 g. de ditizona en 150 ml. de cloroformo - en un embudo de separación y agitar por 10 minutos. Filtrar la solución a través de un papel filtro sin cenizas en un segundo embudo de separación, agregar 100 ml. de solución amoniacal -- 0.1 N aproximadamente y agitar vigorosamente por 1 minuto. Dejar que las capas se separen y regresar la capa orgánica al -- primer embudo de separación y agitarlo por un minuto con una -- porción de 100 ml. de la solución amoniacal 0.1 N aproximada -- mente. Descargar la fase orgánica y combinar las soluciones -- amoniacaes en un embudo de separación grande. Lavar la solu -- ción con tres porciones sucesivas de 5 ml. de cloroformo y des -- cargar los lavados. Agregar 200 ml. de cloroformo, neutralizar con ácido sulfúrico 1 N aproximadamente y agregar 20 ml. del ácido en exceso. Extraer la ditizona en el cloroformo agitan--

do vigorosamente por dos minutos, dejar que las capas se separen, y dejar correr la capa orgánica a través de un papel filtro seco sin cenizas, en una botella de vidrio obscuro. Almacenar la solución en un refrigerador.

e) Solución diluída de ditizona en cloroformo. Diluir 2 ml. de la solución patrón a 100 ml con cloroformo.

f) Solución diluída de ditizona en tetracloruro de carbono. Diluir 2 ml. de la solución patrón a 100 ml. con tetracloruro de carbono. Las soluciones diluídas de ditizona se deberán preparar recientemente.

g) Solución de ácido clorhídrico 0.1N

h) Solución de nitrato de sodio, al 5% peso/V acuosa.

i) Solución de urea al 10% peso/V acuosa.

j) Solución de EDTA. Disolver 2.5 g. de EDTA (sal di-sódica deshidratada) en 100 ml. de agua.

k) Solución de ácido acético. 4 N aproximadamente.

l) Tetracloruro de carbono.

m) Cloroformo.

n) Solución patrón estandar de mercurio. Disolver -- 0.1352 g. de cloruro mercúrico en 1 lt. de ácido clorhídrico 0.1 N. 1 ml. de la solución = 100  $\mu$ g de mercurio (Hg)

o) Solución estandar de mercurio diluída. Diluir 10 - ml. de la solución patrón a 1 lt. con ácido clorhídrico 0.1N.

1 ml. de la solución = 1 Mg de mercurio (Hg). Esta -- solución deberá prepararse recientemente en la cantidad requerida.

#### PROCEDIMIENTO.

DIGESTION DE LA MATERIA ORGANICA.- El aparato de la - digestión, deberá usarse para la descomposición húmeda de - la muestra. El procedimiento es adecuado para la oxidación de la mayoría de los materiales. Los pesos de la muestra hasta - de 10 g. aproximadamente de sólido seco puede oxidarse por este procedimiento con 50 ml. de ácido nítrico.

Deberá tenerse cuidado de aplicar el método de la oxidación húmeda a las muestras que contengan grasas, puesto que aunque el método ha sido aplicado a tales substancias, algunos trabajadores quienes han posiblemente usado otras condiciones han experimentado reacciones explosivas.

Otros procedimientos pueden encontrarse más adecuados para la oxidación húmeda de tipos particulares de la materia orgánica. Por ejemplo la destrucción de los azúcares y otros - carbohidratos es facilitada por el calentamiento de la muestra bajo reflujo con el ácido nítrico y el agua por algún tiempo, la muestra se enfría antes de agregar el ácido sulfúrico y -- completar la digestión. No obstante el aparato descrito a continuación deberá usarse en el procedimiento.

DESCRIPCION DEL APARATO.- El matraz tiene una capacidad de 250 ml. y el depósito B, tiene una capacidad de 150 a 200 ml. El condensador es de un tipo de reflujo estandar de superficie doble o superficie espiral. El termómetro está calibrado para temperaturas hasta de 200°C y todas las conexiones son hechas por uniones de vidrio esmerilado estandar.

#### PROCEDIMIENTO.

Transferir una cantidad pesada de la muestra al matraz de oxidación y agregar una mezcla enfriada de 20 ml. de agua, 5 ml. de ácido sulfúrico y 50 ml. de ácido nítrico (Si la muestra es húmeda, reducir el volumen del agua agregada y si el peso de la muestra excede los 10 g. de sólido seco agregar hasta 5 ml. de ácido nítrico por cada gramo de sólido seco en exceso). Agregar unas bolitas de vidrio y ensamblar el aparato.

Dejar que la reacción inicial disminuya y entonces calentar, cautelosamente al principio; recolectar el destilado en el depósito, B, con la llave cerrada. Cuando la temperatura, indicada por el termómetro, alcance los 116°C (mantener esta temperatura a la temperatura de ebullición del ácido nítrico), sacar el destilado del depósito por el tubo de purga C y recolectarlo en una probeta.

Continuar recolectando el destilado en el depósito y cuando la mezcla de oxidación oscuresca dejar correr un poco

del destilado al matraz. Continuar este procedimiento, mantener un ligero exceso de ácido nítrico en el matraz de oxidación, hasta que la solución cese de oscurecer y los vapores del ácido sulfúrico sean emitidos. Dejar enfriar la mezcla, dejar correr el destilado del depósito en el matraz y agregar el primer destilado en la probeta. El volumen del residuo más el destilado es generalmente de 80 a 90 ml. aproximadamente.

Titular 1 ml. de esta solución con la solución estandar de hidróxido de sodio para determinar la normalidad del ácido presente. Diluir con agua para producir una solución con una acidez total de 1 N aproximadamente, el volumen después de la dilución a 1 N es de 400 ml. aproximadamente, calentar a ebullición, quitar de la fuente de calor, y agregar rápidamente, con mezclado, un volumen de la solución de clorhidrato de hidroxilamina igual a 1/10 del total de la masa; entonces dejarlo reposar por 15 minutos y enfriar a la temperatura ambiente.

#### SEPARACION DEL MERCURIO.

Transferir la solución a un embudo de separación de capacidad adecuada y extraer con el tetracloruro de carbono, si es necesario quitar la grasa. Agregar 10 ml. de la solución diluída de ditizona en tetracloruro de carbono, agitar por un minuto, dejar que las capas se separen, y dejar correr la capa --

inferior en un embudo de separación de 150 ml. Continuar la extracción con sucesivas porciones de 1 ml. de la solución de ditizona hasta que dos extractos seguidos permanezcan de color verde, y combinar los extractos en el segundo embudo de separación.

Agregar 10 ml. de ácido clorhídrico 0.1 N y 1 ml. de la solución de nitrato de sodio, agitar vigorosamente por un minuto, dejar que las capas se separen y cuidadosamente descargar la capa inferior. Agregar 1 ml. de la solución de clorhidrato de hidroxilamina y dejarla reposar por 15 minutos, agitar ocasionalmente. Agregar 1 ml. de la solución de urea y 1 ml. de la solución de EDTA.

#### DETERMINACION DE MERCURIO.

Agregar 0.5 ml. de la solución diluída de ditizona en tetracloruro de carbono (si hay cobre deberá usarse una solución de ditizona en cloroformo y las mediciones finales deberán hacerse a 492 m $\mu$ ) de una bureta de 10 ml. Agitar el embudo vigorosamente por 10 segundos y dejar que las capas se separen. Dejar correr la capa inferior en otro embudo de separación conteniendo 5 ml. de ácido acético 4 N (Las soluciones del ditizonato mercúrico en los solventes orgánicos son sensibles a la luz. La exposición de las soluciones a la luz del día les

causa desvanecimiento, pero el color original es restaurado -- lentamente si las soluciones descoloridas son puestas en la obscuridad, y es restaurada más rápidamente si se agitan con ácidos diluídos. Esto lo ha demostrado Reith y Gerritsma (17), que la sensibilidad a la luz sea eliminada en la presencia del ácido acético, y repetir la operación hasta que la capa separada sea de color naranja verdoso; el tiempo de agitación deberá entonces extenderse a 30 segundos y los incrementos de la solución -- de ditizona reducidos a 0.2 ml. Continuar la titulación y separación, combinando los extractos, hasta que la capa orgánica -- tenga un color grisáceo, demostrando que el mercurio ha sido -- extraído completamente y que el extracto contiene un ligero exceso de ditizona; anotar el volumen requerido de la solución -- de ditizona. De otra bureta de 10 ml. agregar suficiente tetracloruro de carbono (o cloroformo) para ajustar el volumen de extracto a 4 ml. Mezclar, secar el vástago del embudo y dejar correr la capa inferior a través de un pequeño tapón de lana de vidrio, sostenido en un pequeño embudo de vidrio, en una celda -- espectrofotométrica de vidrio de 1 cm. Medir la densidad óptica a una longitud de onda de 485 ~~mμ~~ con la solución "blanco" -- como referencia.

Leer el número de microgramos de mercurio equivalente a la lectura de la densidad óptica de la gráfica de calibración

y calcular el mercurio contenido en la muestra.

Preparación del reactivo "blanco". -Llevar a cabo una determinación del reactivo "blanco" por todo el procedimiento; usar las cantidades precisas de los reactivos empleados en la determinación y omitir solamente la muestra.

#### PREPARACION DE LA GRAFICA DE CALIBRACION.

Transferir alicuotas de la solución estandar de mercurio diluída para cubrir el rango de 0.5 a 10 Mg. de mercurio - a unas series de embudos de separación y diluír cada una a -- 10 ml. si es necesaria agregando ácido clorhídrico 0.1 N a -- otro embudo de separación para usarse como una solución "blanco". Tratar cada solución como se describe a continuación.

Agregar 1 ml. de la solución de nitrato de sodio y 1ml. de la solución de clorhidrato de hidroxilamina, mezclar y dejar reposar por 15 minutos. Agregar 1 ml. de la solución de urea y 1 ml. de la solución de EDTA y completar la extracción y la medición de cada extracto como se describió en la "Determinación del mercurio", usar la misma solución de ditizona que se uso - en las determinaciones.

DATOS DE LA CURVA DE CALIBRACION DEL MERCURIO  
(DITIZONA EN CLOROFORMO)

mg/ml de Hg	%T	A	ml.de Ditizona para extraer.
0.5	66.2	0.1791	2 ml.
1.0	45.5	0.3420	3 ml.
2.0	24.0	0.6198	5 ml.
3.0	15.6	0.8059	7 ml.

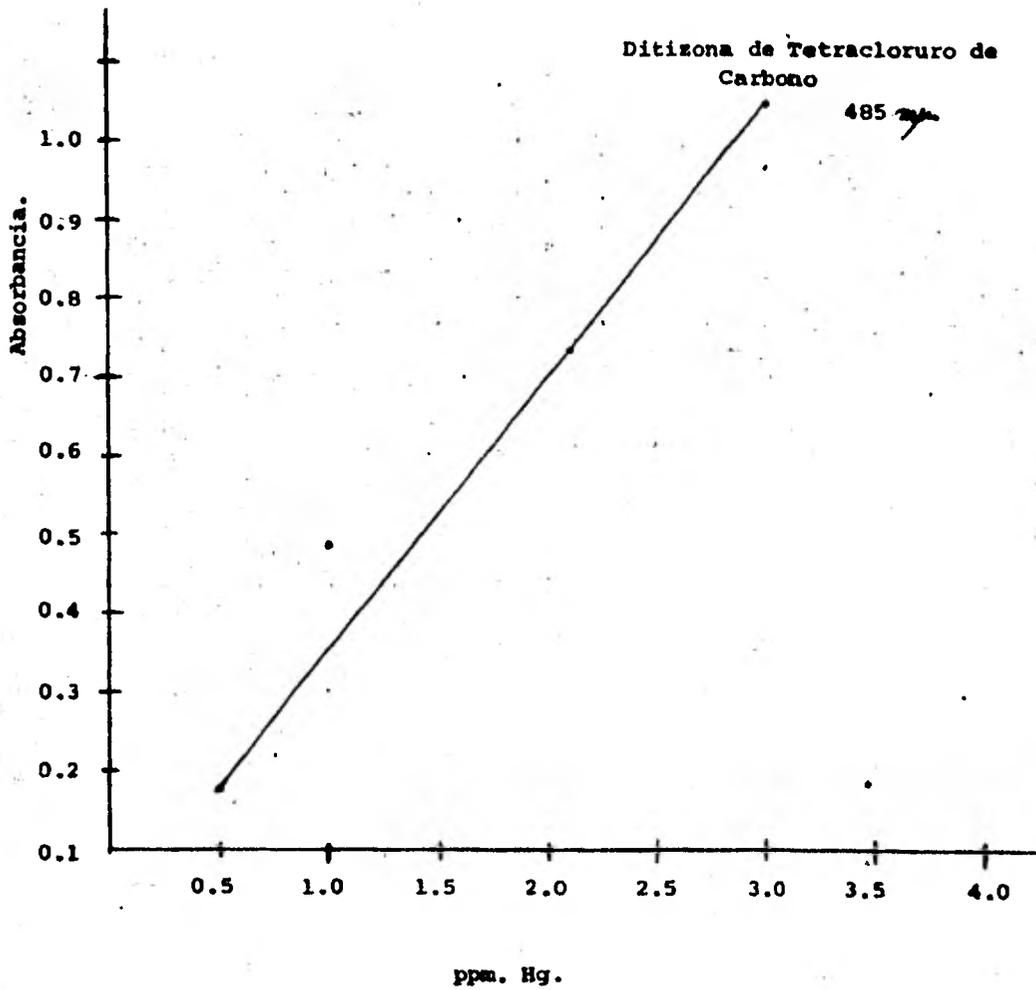
En las dos curvas de calibración se puede observar como para la concentración arriba de 3 ppm el aparato no alcanza a leer la concentración pues resulta elevada.

DATOS DE LA CURVA.

ppm de Hg	% T	A	ml. Ditizona para extraer
0.5	67.5	0.1739	2 ml.
1.0	45.5	0.3487	4 ml.
2.0	22.2	0.6421	6 ml.
3.0	12.0	0.9666	9 ml.

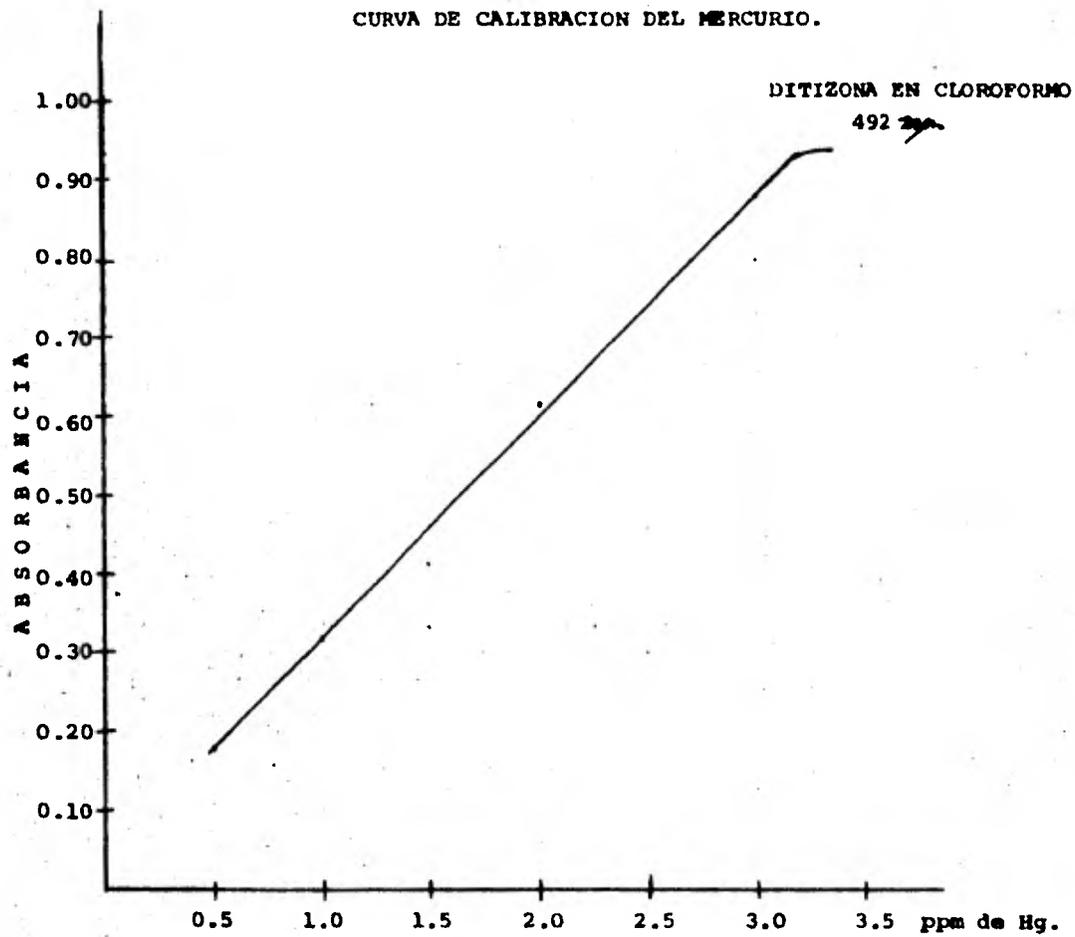
## G R A F I C A No. 3

## CURVA DE CALIBRACION DEL MERCURIO



## G R A F I C A No. 4

CURVA DE CALIBRACION DEL MERCURIO.



## COBRE.

El cobre, Cu, de número atómico 29 y peso atómico - 63.57, pertenece al grupo I de la serie periódica de los elementos. Se encuentra inmediatamente encima de la plata y horizontalmente entre el níquel y el zinc. Forma compuestos de -- números de valencia +1 (cuproso), + 2 (cúprico) y algunos compuuestos inestables de + 3.

Una superficie nueva de cobre tiene color ojo claro, - pero el producido por la reflexión selectiva es rojo-rosa obscuro. La luz transmitida por láminas muy delgadas de cobre tiene color verde, y el cobre fundido emite también luz verde a - temperaturas elevadas.

En el cobre natural hay dos isótopos con pesos atómicos 63 y 65.

El cobre es uno de los primeros metales que conoció -- el hombre, presentándose en los escombros glaciales como pesadas pepitas de color pardo obscuro. Hace 8 mil años los primitivos egipcios hacían cuchillos y armas de cobre, y hacia el -- año 2,750 A. de C., hacían tubos y caños de este metal. Esos - antiguos metalurgistas averiguaron pronto que las aleaciones - de cobre poseían propiedades más atractivas que el metal puro (se ha encontrado un espejo de bronce quees probable se hiciera

hacia el año 1,800 A. de C.). Los romanos obtenían el cobre - de Chipre; primero se conoció con el nombre de aes cyprium, y de aquí se derivó la palabra latina cuprum de donde proceden el inglés copper, el alemán Kupfer, el español cobre, el francés Cuivre y el símbolo químico Cu (2).

Los mostos de uva siempre contienen importantes cantidades de este metal. Durante la fermentación, el cobre se elimina con las levaduras y los residuos, en forma de sulfuro. -- El vino joven contiene 0.2-0.3 mg/l de cobre, pero después de unos meses de conservación, esta concentración puede aumentar como consecuencia de contactos con materiales de cobre, latón o bronce.

En los vinos aerados el cobre disuelto permanece en forma cúprica, incluso en concentraciones elevadas; pero fuera del contacto del aire, cuando el potencial redox alcanza un -- nivel suficientemente bajo, el cobre se reduce en presencia del ácido sulfuroso libre, y si la concentración está próxima a -- 1 mg/l, precipita en forma de sulfuro, lo que enturbia el vino (15).

El Comité de Estándares de Alimentos recomienda un límite máximo de 7.0 p.p.m., de cobre, para la cerveza y para el vino.

El método experimental de Weiner y Taylor (11) para -- la determinación de cobre, se desarrolla de la siguiente manera:

Se preparan soluciones tipo frescas, añadiendo solución estandar de cobre (3.93 g. de sulfato de cobre pentahidratado - Q.P!, se diluyen a 1 L con agua destilada; 1 ml= 1 mg. de cobre), convenientemente diluída a la cerveza descarbonatada, de bajo contenido de cobre, para obtener soluciones tipo de cerveza, con teniendo 0.0, 0.5 y 1.0 p.p.m., de cobre, respectivamente.

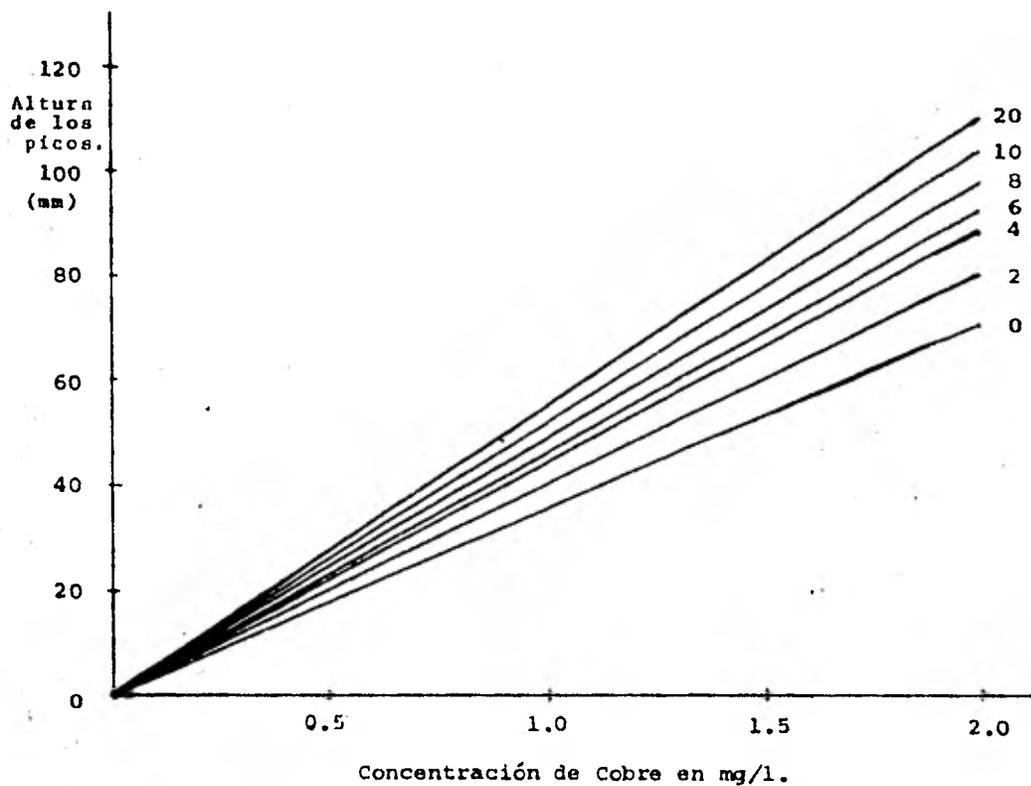
Usando una escala de dos tiempos en el instrumento, se aspira la solución tipo de cerveza, seguidas de las muestras -- de cerveza descarbonatada, bajo prueba. Se traza una curva de ca libración de altura de los picos registrada, contra concentra - ción de cobre. Las condiciones de operación son: combustible. - aire-propanol; longitud de onda, 324.8 mu; anchura de la abertu - ra, 0.08 mm; altura de la flama, 1.5 cm.; y la muestra no nece - sita ningún tratamiento.

RESULTADOS- Se añadieron a las muestras de cerveza 0.5 y 1.0 p.p.m., de cobre, habiéndose detectado el 100 y 95% res-- pectivamente.

La curva de calibración para bajos niveles de cobre es una línea recta.

La sapiración: directa de la cerveza muestra una respues - ta mayor, comparada con la de los estandares acuosos. El aumen - to de respuesta está en relación aproximadamente proporcional - a la fuerza alcohólica de la cerveza (Gráfica No. 5).

## G R A F I C A No. 5

DETERMINACION DE COBRE A 324.8  $\mu$ m

NOTA: El realzamiento de la respuesta del cobre se debe a la fuerza del alcohol de la cerveza; los números a los lados de las -- líneas indican la cantidad de alcohol añadido en %.

Se ha encontrado que este efecto puede rendir resultados de 10-25% más altos, si el instrumento se calibra con soluciones tipo acuosas y por esta razón, los estándares de cobre se preparan mejor por adición a la cerveza. El efecto del azúcar sólido disuelto, es despreciable, al menos hasta una concentración del 2 %.

El uso del propano como combustible da una sensibilidad ligeramente mejor que la que da el acetileno. La sensibilidad (1% de absorción) para la determinación de cobre, es de -- cerca de 0.05 p.p.m. Se observa que los resultados son más -- bajos y más erráticos con cerveza sin filtrar, conteniendo levadura en suspensión.

TABLA No. 8

CONTENIDO DE COBRE EN VINOS

MUESTRAS	COBRE (p.p.m.)	
	RANGO	PROMEDIO
Vinos blancos	0.2-1.7	0.71
Vinos rosados	0.4-1.1	0.73
Vinos tintos	0.25-1.4	0.74

De acuerdo con los resultados anteriores, el contenido de cobre en las muestras examinadas está dentro de los límites --

recomendados por el Comité de Estándares de Alimentos.

Un método rápido para la determinación de cobre, sin el desprendimiento preliminar del metal de la muestra, fué elaborado por Timofeeva et al (16).

Para realizar este análisis se utilizan los siguientes reactivos:

ácido sulfúrico al 10%.

solución de dibencil-ditiocarbomato de zinc en tetracloruro de carbono al 0.05%.

sulfuro de cobre grado reactivo y

alcohol etílico.

Todos los reactivos se preparan con agua destilada, libre de cobre, purificada en la resina KU-2.

La curva de calibración se hace preparando soluciones estándares o soluciones tipo; para esto se miden en un embudo de separación, solución de sulfuro de cobre (concentración del metal, 10 micro-g/ml) en cantidades de 0.2, 0.5, 1.0 ...5.0; se añaden 5 ml. de ácido sulfúrico al 10% y 10 ml. de solución de dibencil-ditiocarbomato de zinc en tetracloruro de carbono, al 0.05%. La solución se agita durante dos minutos, se dejan separar las capas, filtrándose la capa inferior, a través de un embudo, el cual tiene un tapón pequeño de algodón, hacia un vaso seco.

El extracto transparente se mide a una longitud de onda máxima de 443  $m\mu$ ; el contraste de la comparación es agua destilada, la longitud de la celda es de 10 mm.

Para determinar el contenido de cobre en vinos, coñac y jugos se miden con una pipeta 5 ml. de la muestra, y se pasan a un embudo de separación; se agregan de 40 a 50 ml. de agua destilada, continuándose el análisis de la forma descrita con anterioridad para trazar la curva de calibración.

Si la mezcla se divide mal, en las capas después de la extracción, se introducen de 1-3ml. de etanol, metanol o acetona. Por la medida de absorbancia, en la curva de calibración, se encuentra el contenido de cobre en la muestra. La sensibilidad del análisis es de 0.2 mg/l, el error relativo en promedio es  $\pm 5.5\%$ , y la duración de un análisis es de 5-10 minutos.

El método propuesto se aplicó para determinar el contenido de cobre en vinos blancos y tintos, secos y fuertes, en coñac y jugo de uva el contenido de cobre no sobrepasa los 0.5 mg/l.

## METODOS DE DETERMINACION POR COLORIMETRIA.

## DETERMINACION DE COBRE CON CUPRETOL.

## METODO I.

Este método se utiliza para analizar productos alcohólicos destilados claros y agua.

## REACTIVOS.

- a) Agua bidestilada.
- b) Acido Clorhídrico 6 N.
- c) Dietanolamina (2,2'-iminodietanol).
- d) Solución de Pirofosfato de Sodio: Disolver 7.5 g. de  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en agua bidestilada y diluir a 250 ml.
- e) Solución de Acetato de Sodio: Disolver calentando 240 g. de ~~AcetSodio~~ en 760 ml. de agua bidestilada.
- f) Reactivo de Cupretol: Mezclar volúmenes iguales - de las soluciones 1 y 2. Este reactivo se prepara nuevo cada semana y se almacena en un frasco tapado.

SOLUCION No. 1: Disolver 4 g. de dietanolamina en 200 ml. de alcohol metílico.

SOLUCION No. 2: Disolver 3 ml. de sulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) en 200 ml. de alcohol metílico. Estas soluciones son du-

rables.

g) Acido Nítrico concentrado.

**INSTRUMENTOS:**

a) Espectrofotómetro Beckman Modelo DU, a una longitud de onda de 435 nm. y un fotomultiplicador.

b) Colorímetro Klett-Summerson, con un filtro # 42, -- y una celda de 20 X 40 mm.

c) Vasos de precipitados de 250 ml. y 1 litro.

Todo el material deberá ser lavado previamente con -- ácido nítrico y enjuagado con agua destilada.

**PREPARACION DE LA CURVA PATRON.**

a) Solución concentrada de cobre: (0.250 mg/ml de cobre). Disolver 0.491 gramos de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (libre de un depósito blanco, en agua destilada conteniendo 2 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y diluir hasta la marca en un volumétrico de 500 ml.

b) Solución Estandar de Cobre: Prepararla diariamente diluyendo 5 ml. de solución concentrada de cobre a 100 ml.

**PROCEDIMIENTO:** A una serie de matraces volumétricos de 50 ml. agregar 0.1; 1.0; 2.0; 4.0 y 6.0 ml. de la solución estandar (b). Estos matraces contendrán: 0.0; 0.25; 0.50; 1.0 y 1.5 mg/litro (ppm) de cobre respectivamente. Tratar cada matraz como en -- "Determinación". Graficar ppm de cobre como una función de la

intensidad del color. Esta curva puede ser usada para ambos métodos.

#### DETERMINACION.

A un matraz volumétrico de 50 ml. conteniendo un volumen de muestra usualmente de 30 ml. y un matraz para el reactivo blanco conteniendo la misma cantidad de agua, agregar -- 0.5 ml. de HCl 6N, 0.5 ml. de solución de pirofosfato de sodio y suficiente solución de acetato de sodio (generalmente 7 ml) para ajustar el pH entre 5.0 y 6.0. Mezclar y después de 5 -- minutos agregar 0.5 ml. del reactivo de cupretol. Diluir hasta el volumen, mezclar y en 10 minutos determinar la absorbancia a 435 *m $\mu$* , usando agua en la celda de referencia.

#### METODO II.

Para productos alcohólicos claros, destilados y agua: destilada o desmineralizada.

#### REACTIVOS, APARATOS Y CURVA PATRON:

Son los mismos que en el método I, a excepción de las soluciones (d) y (e).

#### DETERMINACION:

A una muestra (generalmente de 30 ml.), en un matraz volumétrico de 50 ml. y un matraz conteniendo la misma cantidad de agua para un blanco, agregar 0.5 ml. del reactivo de cu

111.

pretol, diluir al volumen con agua destilada y mezclar. Determinar la absorbancia a 433 nm., usando agua en la celda de referencia.

#### CALCULOS:

Si se utiliza la curva patrón:

ppm de cobre = ppm de cobre a partir de la curva patrón X factor de dilución. (Usar la absorbancia corregida para determinar la concentración de cobre).

Si se utiliza un factor:

ppm de cobre =  $(A_s/A_o) \times D$ , donde:

$A_s$  = Absorbancia de la muestra.

$A_o$  = Absorbancia de 1 ppm. de cobre.

$D$  = Factor de dilución.

#### RESULTADOS.

El objetivo de este trabajo fué determinar si el método del cupretol puede ser aplicado para productos alcohólicos destilados y si el método II requiere modificaciones o puede ser nuevamente simplificado. Los datos claramente muestran que el método es aplicable a estos productos y que el etanol no interfiere.

El método I se ha usado por varios años para determinar cobre en una gran variedad de materiales.

La comparación del método II, el cual utiliza como reactivo solamente el cupretol, con el método I, no revela ninguna dificultad en el análisis de productos destilados claros (Tabla 8

Dos concentraciones de  $CS_2$  (solución 2), son descritas en la literatura para la preparación del reactivo de cupretol. De acuerdo a las referencias para determinar cobre en cervezas y agua, la solución 2 puede contener 0.5 y 1.5 de  $CS_2$  respectivamente.

Un estudio usando muestras conteniendo 0.25 y 1.5 ppm de cobre muestran que ambas concentraciones de  $CS_2$  pueden ser utilizadas para preparar el reactivo de cupretol. Una concentración de 1.5% de  $CS_2$  fué seleccionada para éste trabajo.

Aunque no se observaron cambios en los resultados por la variación del volumen de reactivo de cupretol desde 0.25 - a 1 ml., la adición de 0.5 ml. del reactivo de cupretol se recomienda para ambos métodos.

Dos longitudes de onda, 430 y 435  $m\mu$  son recomendadas en la literatura para el procedimiento del cupretol. Aunque - ambas longitudes de onda pueden ser usadas con el método I, la absorbancia máxima se obtiene a 433  $m\mu$  con el número o método II. La anterior longitud de onda se recomienda cuando se usa un espectrofotómetro, o un colorímetro Klett-Summerson con un filtro # 42.

Como las muestras a analizar podrían contener diferen

tes concentraciones de alcohol, fué necesario determinar el -- efecto del alcohol sobre las lecturas del color. Concentraciones de cobre preparadas con agua y etanol al 50% desarrollaron intensidades de color similares al método I (Tabla No. 9) A -- partir de los datos, parece, que las concentraciones de alcohol normalmente encontradas no afectan la intensidad del color del complejo cupretol-cúprico. El color desarrollado por los métodos I y II cuando fueron usadas soluciones acuosas concentradas de cobre se muestran en la Tabla No. 10. Valores similares son obtenidos para los dos procedimientos, indicando que ambos pueden ser usados para medir concentraciones de cobre en el intervalo de 0.0 a 1.0 ppm.

La Tabla No.11, muestra los resultados obtenidos utilizando ambos métodos para medir el cobre en muestras de aguardientes, whiskys sin añejar, ginebra clara y vodka. Las muestras -- de ginebra y vodka se tomaron de botellas de diferentes fábricas.

Una comparación de estos resultados muestra aproximaciones aceptables entre los dos procedimientos. Aunque un estudio en colaboración aún no ha sido realizado, 3 muestras alcohólicas fueron sometidas a un análisis de cobre por el método II, por tres investigadores y cuatro plantas con - - -

laboratorio de control. Los datos de la Tabla No. 11, nos --  
muestran aproximaciones entre los analistas (18,19,20,21 y 22).

TABLA No. 9

INTENSIDADES DEL COLOR PRODUCIDO POR CONCENTRACIONES DE  
COBRE EN AGUA Y EN ETANOL AL 50% EN EL  
METODO I<sup>a</sup>

COBRE AGREGADO (ppm)	ESPECTROFOTOMETRO BECKMAN, Modelo DU <sup>b</sup> (absorbancia)	COLORIMETRO KLETT (Unidades Klett) <sup>c</sup>
	AGUA	
0.25	0.048	78
0.50	0.103	153
1.00	0.204	296
1.50	0.305	419
	ETANOL AL 50%	
0.25	0.054	79
0.50	0.104	159
1.00	0.209	301
1.50	0.316	423
0	0.006	7

- a - Se usó como referencia agua. Estos valores fueron -  
corregidos para las lecturas de los blancos.
- b - Beckman DU: 435 *mμ*, 0.02 mm de ancho y rendija. 1  
fotomultiplicador.
- c - Colorímetro Klett con un filtro # 42 y una celda -  
de 20 x 40 mm.

TABLA No. 10  
COMPARACION DE LOS DOS METODOS.

CONCENTRACION DE COBRE (ppm)	ABSORBANCIA <sup>a</sup>	
	METODO I	METODO II
0.25	0.53	0.52
0.50	0.102	0.101
1.00	0.204	0.204
blanco	0.010	0.009

a - Beckman DU: 435 *mμ*, 0.02 nm de ancho de rendija - un fotomultiplicador. Los valores fueron corregidos para las lecturas de los blancos.

TABLA No. 11  
 DETERMINACION DE COBRE EN VARIAS BEBIDAS  
 ALCOHOLICAS.

MUESTRA	COBRE (ppm)	
	METODO I	METODO II
WHISKY		
1	0.96	1.04
2	1.26	1.29
3	1.18	1.22
4	1.08	1.04
5	0.94	0.94
6	0.34	0.34
7	0.47	0.49
GINEBRA		
1	0.16	0.13
2	0.04	0.05
3	0.07	0.05
4	0.01	0.01
VODKA		
1	0.04	0.07
2	0.01	0.04
3	0.10	0.08
4	0.05	0.04
5	0.13	0.15
6	0.65	0.73

TABLA No. 12

RESULTADOS DEL ANALISIS DE COBRE (PPM) OBTENIDOS POR VARIOS  
ANALISTAS USANDO EL METODO II.

MUESTRA	DETERMINACIONES								
	1a. <sup>a</sup>	2a.	3a.	4a. <sup>a</sup>	5a.	6a.	7a.	8a.	prom.
GINEBRA	0.12	0.12	0.10	0.13	0.16	0.25	0.26	0.17	0.16
WHISKY	0.41	0.45	0.42	0.45	0.53	0.74	0.68	0.56	0.53
VODKA	0.66	0.71	0.63	0.67	0.75	0.64	0.80	0.78	0.71

a - Intensidad de color medida con un espectrofotómetro Beckman DU. Los otros  
analistas utilizaron el colorímetro Klett-Summerson.

## DETERMINACION DE COBRE CON DIETILCARBAMATO.

## METODO.

## REACTIVOS:

- a)- Acido Nítrico Concentrado Q.P.
- b)- Acido Clorhídrico Concentrado Q.P.
- c)- Acido sulfúrico diluído (1-6). A 6 partes por volumen de agua, agregar con agitación 1 parte por volumen de ácido sulfúrico concentrado.
- d)- Solución de 2,2'-bipiridina. Agregar 1 ml. de ácido acético glacial a 0.2 g. de 2,2'-bipiridina --- (4,4'-dipiridil), contenido en un matraz, diluir -- con agua destilada y disolver, llevar a un volumen de 100 ml.
- e)- Solución Saturada de p-hidroxifenilglicina. Prepararla antes de usarse agitando 0.5. g. de p-hidroxifenilglicina en 100 ml. de ácido sulfúrico 0.1N. Usar la solución clara superior.
- f)- Solución de Acetato de Sodio. Disolver 14 g. de -- acetato de sodio trihidratado en agua y diluir a - 100 ml.
- g)- Acetato Isoamílico. El grado con un intervalo de ebullición entre 125-140°C es satisfactorio.

- h) Dietilditiocarbamato de Sodio.
- i) Solución Concentrada de Cobre. Pesar 3.93 g. de cristales de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), limpios, disolverlos en agua destilada y diluír a 1 litro (1 ml = 1 mg. de cobre). Para la curva de - calibración, preparar una concentración más diluída pipeteando 5 ml. dentro de un frasco volumétrico de 500 ml. y diluír a la marca con agua destilada (1 ml = 0.01 mg. de cobre). El uso de cristales de sulfato de cobre como un estándar es suficientemente exacto para este propósito y evita el método usual largo el cual involucra la disolución de cobre metálico.

NOTA: El 2,2'-bipiridina, p-hidroxifenilglicina, acetato isoamílico y el dietilditiocarbamato de sodio se pueden obtener de la Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y.

**INSTRUMENTOS:**

- a) Fotómetro de prisma neutro Aminco.
- b) Centrífuga.
- c) Matraz volumétrico de 500 ml.
- d) Tubos de 50 ml.

## PREPARACION DE LAS CURVAS DE CALIBRACION.

Pipetear dentro de tubos cantidades de concentraciones de cobre diluídas para cubrir el intervalo deseado. Este intervalo dependerá del espesor de la celda y de la longitud de onda de la luz que se emplee. La gráfica de calibración No. 7 , para el fotómetro de prisma neutro indicará el intervalo de -- posibles concentraciones sobre este instrumento para este método. Agregar 1 ml. de ácido sulfúrico, diluir a 20 ml. con agua y proceder como se menciona posteriormente, agregando los diferentes reactivos y agitando con acetato de amilo; leer la solución de acetato de amilo (de color claro), en el fotómetro, -- graficar los resultados, y obtener las curvas de calibración.

La cantidad de 2,2'-bipiridina usada es suficiente para obtener cerca de 0.2 mg. de hierro en la muestra. Si el contenido de hierro es alto, la cantidad de 2,2'-bipiridina se aumentará.

## PROCEDIMIENTO.

Medir 100 ml. de cerveza dentro de un crisol limpio, - agregar 5 ml. de ácido sulfúrico diluído. Evaporar y carbonizar en una mufla a 500-550°C para obtener una ceniza blanca libre de carbón, evitando así la fusión de las cenizas. Enfriar, - - agregar 2 ml. de ácido clorhídrico concentrado y 1 ml. de áci-

do nítrico concentrado, y evaporar a sequedad en un baño de -- vapor. Si se nota algo de carbón en las cenizas en éste punto, poner nuevamente a la mufla y quemar las cenizas para dar unas cenizas completamente libres de carbón. Tratar el requemado (los residuos), con ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados - y reevaporar hasta que los residuos esten completamente secos. Humedecer los residuos con 1 ml. de ácido sulfúrico diluído y - transferirlo con agua caliente a un tubo de 50 ml. permanecien- do el volumen total abajo de 20 ml. Agregar 2 ml. de la solución de biperidina, 1 ml. de la solución de p-hidroxifenilglicina y 6 ml. de la solución de acetato de sodio. Llevar el volumen a - 30 ml., mezclar y calentar hasta 50°C durante 15 minutos. En -- friar y pipetear dentro del tubo exactamente 15 ml. de acetato de amilo.

Agregar 0.2 g. de dietilditiocarbamato de sodio, inme- diatamente tapar el tubo y agitar vigorosamente durante 1 minu- to (60 veces). Enfriar el tubo en agua de hielo y reagitar por segunda vez, dando 60 agitaciones cada vez y permitiendo que el acetato de amilo se separe entre cada agitación. Centrifugar el tubo frío y vaciar la parte que se separó del acetato de amilo colorido dentro de un tubo o celda adecuada y leer en el fotóme- tro. Si el acetato de amilo no está perfectamente transparente,

la turbidez se debe a una dispersión del agua en el solvente, la cual se puede aclarar por calentamiento de la celda.

Las determinaciones de blancos adecuados sobre los reactivos se pueden llevar a cabo y corregir los resultados aplicados. Con buenos grados de reactivos, los blancos generalmente correran sobre cervezas y cervezas sin añejar sobre 0.002 mg. de cobre.

#### DETERMINACION DEL COBRE AGREGADO.

La determinación del cobre agregado se hizo checando las adiciones en las diferentes muestras analizadas.

#### RESULTADOS.

En el presente método una digestión seca fué realizada en lugar de una digestión húmeda debido a su simplicidad. El cobre se determina fotométricamente como el complejo dietilditió, después de extraerlo del acetato de amilo.

El hierro es el único metal común que normalmente esta presente en cervezas y cervezas sin añejar en cantidades suficientes para interferir formando un complejo colorido con el reactivo. Esta interferencia es eliminada usando 2,2'-bipiridina.

La 2,2'-bipiridina se combina con el hierro previendo que reaccione con el cobre.

Una de las ventajas de este método es que muchas de las

reacciones se llevan a cabo en un tubo el cual es centrifugado, y en el caso de cervezas y cervezas sin añejar no es necesario filtrarlas.

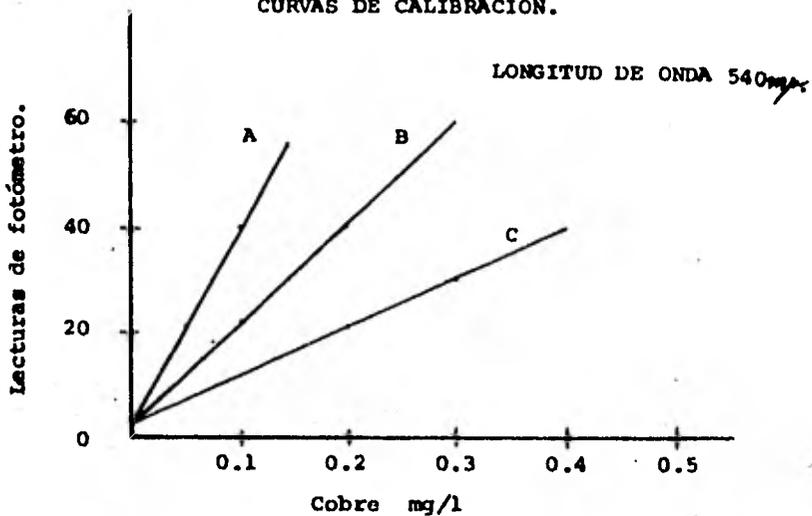
Las curvas de calibración No. 6 y No. 7, se han hecho a dos puntos separados del espectro (440 y 540 nm), con lo --- cual se extiende el intervalo de concentraciones de cobre cu--- bierto sin perder la exactitud. Esto permite la selección de - las lecturas de las concentraciones más adecuadas (longitud de la celda, longitud de onda de la luz y lectura óptima del instrumento), para la cantidad de cobre presente en las muestras usadas.

La Tabla No. 13 muestra la excelente recuperación obtenida en el análisis de cervezas y de cervezas sin añejar conteniendo cobre agregado.

El contenido de hierro en las cervezas mencionadas fué de cerca de 0.2 ppm y en las cervezas sin añejar fue de aproximadamente 0.5 ppm (23,24,25,26,27).

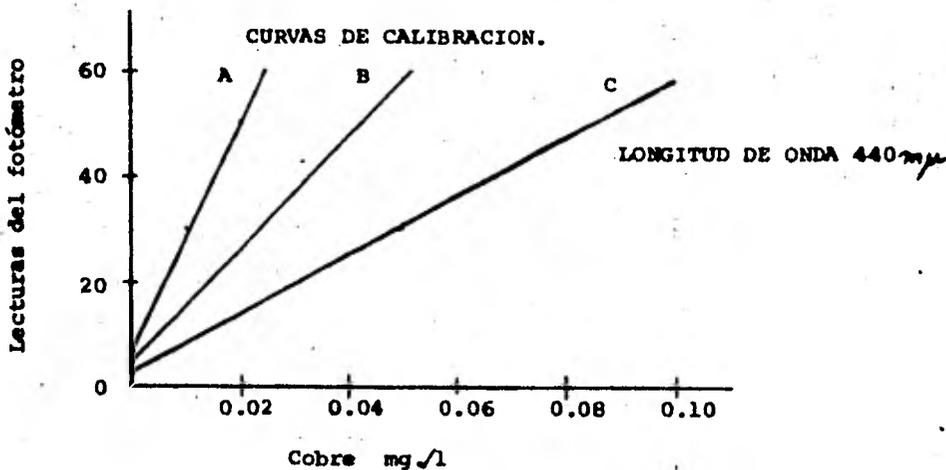
G R A F I C A No. 6

CURVAS DE CALIBRACION.



G R A F I C A No. 7

CURVAS DE CALIBRACION.



- A - Celda de 2 pulgadas.
- B - Celda de una pulgada.
- C - Celda de 0.5 pulgadas.

TABLA No. 13

RESULTADOS DEL ANALISIS DEL CONTENIDO DE COBRE EN CERVEZAS A  
PARTIR DEL COBRE AGREGADO

MUESTRA	COBRE AGREGADO (ppm)	HIERRO AGREGADO (ppm)	COBRE DETERMINADO		RECUPERACION (%)
			(ppm)	prom (ppm)	
Cerveza A	-----	-----	0.13, 0.15	0.14	---
Cerveza A	0.25	-----	0.38, 0.38	0.38	96
Cerveza A	0.25	2.0	0.38	0.38	96
Cerveza B	-----	-----	0.12, 0.13	0.13	---
Cerveza B	0.50		0.61, 0.61	0.61	96
Cerveza B	0.50	2.0	0.61, 0.64	0.63	100
Cerveza sin añejar	-----	-----	0.19, 0.20	0.20	---
Cerveza sin añejar	0.60	-----	0.83, 0.77	0.80	100

NOTA: Con la señal ----- indica que no se encontró cobre.

## DETERMINACION DE COBRE CON DIBENCILDITIOCARBAMATO DE ZINC (ZDBT).

## METODO.

## REACTIVOS:

- a) Agua Destilada.
- b) Etanol.
- c) Solución Concentrada de Cobre.- (1) Solución valorada (0.2 mg/ml. de cobre). Disolver 0.393 g. de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (libre de depósitos blancos) en un matraz de 500 ml., el cuál debe contener un poco de agua destilada y 2 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Diluír hasta la marca con agua y mezclar. (2) Solución estandar de cobre (0.004 mg/ml. de cobre). Prepararla diariamente diluyendo solución valorada a 100 ml.
- d) Solución de dibencilditiocarbamato de zinc (ZDBT)- en Tetracloruro de carbono al 0.2% - Disolver 2 g. de (ZDBT) en 1 litro de la solución de tetracloruro de carbono, calentando en baño maría a no más de 77°C. Filtrar a través de papel Whatman # 41, y ponerlo dentro de un frasco oscuro. Almacenarlo en refrigeración.

## INSTRUMENTOS:

- a) Embudos de separación.- Los embudos serán de 60 ó --

125 ml. en forma de pera con llave o grifo de teflón. Limpiar los embudos con una solución caliente de  $H_2SO_4 \cdot K_2CrO_7$ , y enjuagarlos con agua destilada. Antes de cada análisis, agregar a cada embudo una mezcla de 10 ml. de agua destilada, 0.5 ml. de  $H_2SO_4$  6N, y 10 ml. de solución ZDBT- $CCl_4$ , enjuagar los embudos separadores con agua destilada y dejarlos escurrir

- b) Recipiente para Baño María.
- c) Espectrofotómetro Beckman DU a 438  $m\mu$  o un Klett-Summerson, el cual es un colorímetro equipado con un filtro # 44.

#### PREPARACION DE LAS CURVAS PATRON.

a) Muestras alcohólicas con una graduación de alcohol de 80-135°. Poner en los embudos de separación 5 ml. de alcohol, y agregarles 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 ml. de solución concentrada de estandar de cobre, y 5.0, 4.5, 4.0, 3.0 y 2.0 ml. de agua destilada respectivamente y diluir a 10 ml.

Las soluciones de los embudos contiene 0.0, 0.2, 0.4, 0.8 y 1.2 micro-g/ml de cobre (ppm) respectivamente.

Continuar como se indica en DETERMINACION. Graficar -

(ppm) de cobre contra la absorbancia.

b) Muestras acuosas, vinos y otras muestras con bajo grado de alcohol. Prepararlas como en el inciso(a) excepto - que se usan 5 ml. de agua destilada en lugar de 5ml. de alcohol.

#### DETERMINACION.

En el embudo, el cual contiene 10 ml. de muestra (diluir la muestra si contiene una graduación de alcohol superior a 135° para dejarla en un rango de 80 a 135°), agregarle 0.5 ml. de  $H_2SO_4$  6N y 10 ml. de solución de ZDBT- $CCl_4$ . -- Tapar y agitar brevemente, quitar el tapón para que la presión se iguale. Colocar el tapón nuevamente y agitar 100 veces. Si la base del embudo separador no está seca, se quitan las gotas del líquido con papel filtro, esto se hace para -- prevenir el drenado de las gotas de agua dentro de la celda. Insertar un tapón de lana de vidrio fina ó algodón dentro de cada base para filtrar y quitarle lo más posible los materiales que provocan la turbidez.

Dejar reposar durante 30 minutos y determinar la absorbancia de las capas de  $CCl_4$  a 438  $m\mu$ . Dejar que algunos - ml. de la capa de  $CCl_4$  pasen a través del medio filtrante, - antes de recoger la muestra en la celda.

Usar las capas de  $\text{CCl}_4$  como referencia las cuales son idénticas a una solución de 0.0 ppm de cobre (preparada como para la curva patrón del inciso a ó b). Determinar la concentración de cobre de la curva patrón apropiada. Multiplicarla por el factor de dilución si la muestra fué diluída.

#### RESULTADOS.

En la Tabla No. 14 se sintetizan los resultados de 12 analistas que usaron el método del (ZDBT), para determinar la concentración de cobre en 9 bebidas alcohólicas diferentes. El contenido de cobre de estas muestras está en el intervalo de menos de 0.01 a 0,91 ppm. La concentración de alcohol varió de 40 a 99 en % en volumen a 15°C.

Los espectrofotómetros y colorímetros usados por los analistas en este estudio fueron satisfactorios para medir la intensidad del color del complejo cobre-ZDBT. Este procedimiento refleja un esfuerzo para desarrollar un método bueno para determinar cobre en una variedad de productos alcohólicos.

La intensidad del color del complejo de cobre en  $\text{CCl}_4$  es estable más o menos durante 1 hora y la solución de  $\text{CCl}_4$ -ZDBT es estable aproximadamente durante 1 mes, cuando se tiene la precaución de guardarse en frascos oscuros.

Otras variantes del método están reportadas en la li-

teratura. Las muestras son aciduladas con  $H_2SO_4$  ó con  $HCl$  antes de la extracción. El complejo de cobre colorido es extraído ya sea con  $CCl_4$  ó con  $CHCl_3$  conteniendo ZDBT variando en concentración de 0.01% a 0.5%. Una investigación de ésta variación indica que la recuperación de cobre es satisfactoria cuando se hace para aproximadamente 10 ml. de muestra con  $H_2SO_4$ , 0.3 N y extrayendo con 10 ml. de  $CCl_4$  conteniendo 0.2% de ZDBT.

El extracto de  $CCl_4$  puede ser turbio y debe ser clarificado por centrifugación, ó filtrado a través de un algodón, papel ó fibra de vidrio. La filtración a través de fibra de vidrio ha sido adecuada para todas las muestras.

Usualmente la intensidad del color es medida a una longitud de onda de 435-440  $m\mu$  (28, 29, 30, 31, 32).

TABLA No. 14  
 RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE COBRE (p.p.m) EN  
 BEBIDAS ALCOHOLICAS.

MUESTRA	% ALCOHOL EN VOL. A 15°C	D E T E R M I N A C I O N E S <sup>a</sup>												PROMEDIO
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
AGUARDIENTE WHISKY	93	0.32	0.30	0.36	0.36	0.29	0.34	0.53	0.29	0.30	0.30	0.22	0.42	0.33
AGUARDIENTE (1)	96	0	0.01	0	nada	0.02	0.16	0	0	0.01	0	0	0.01	0
GINEBRA	99	0	0.02	0.02	0.05	0	0	0	trazas	0.02	0	0.02	0.02	0.01
WHISKY AMERICANO	88	0.96	0.99	0.91	0.86	0.89	0.88	0.90	0.91	0.87	0.93	0.90	0.92	0.91
WHISKY ESCOCES	85	0.41	0.40	0.40	0.42	0.43	0.48	0.40	0.43	0.44	0.43	0.43	0.32	0.42
BRANDY	77	0.76	0.77	0.78	0.75	0.76	0.90	0.71	0.74	0.76	1.06	0.75	0.79	0.76
RON	92	0.45	0.52	0.49	0.45	0.45	0.46	0.45	0.39	0.46	0.43	0.45	0.47	0.46
JEREZ	40	0.61	0.64	0.60	0.65	0.59	0.42	0.67	0.70	0.66	0.54	0.71	0.68	0.64
VERMUT	40	0.83	0.85	0.83	0.85	0.93	0.68	0.90	0.91	0.88	0.90	0.92	0.94	0.89

- a) Las columnas 1,2 y 3 utilizaron un espectrofotómetro Coleman Universal; las 4-7 y 9 utilizaron en Beckman DU; las 8 y 11 utilizaron en Coleman junior; la 10 utilizó un Beckman Modelo B; y la 12 utilizó un espectral 20 Baush y Lomb.
- b) aguardiente de caña.

## DETERMINACION DE COBRE POR EL METODO DE DITIZONA MODIFICADO.

## METODO.

## REACTIVOS:

- a) Tetracloruro de Carbono.
- b) Acido Sulfúrico concentrado Q.P.
- c) Acido Clorhídrico 0.06N (en agua destilada).
- d) Metanol bidestilado a partir de vidrio de boro-silicato.
- e) Difeniltiocarbazona (Ditizona).- Una solución 0.0012% en tetracloruro de carbono, filtrada y almacenada en frascos oscuros bajo refrigeración.

## INSTRUMENTOS:

- a) Espectrofotómetro Universal Coleman Modelo # 14, con celdas cilíndricas de 19 x 15 mm.
- b) Una máquina con tamiz, que se mueva a 180 ciclos por minuto, con una caja de metal en la cual la muestra sea agitada.
- c) Cuatro frascos con tapas roscadas con forro de aluminio u otro forro inerte.
- d) Mechero Bunsen.

Se recomienda lavar toda la cristalería con el reactivo de ditizona, etanol bidestilado y finalmente con agua bidestilada

da para evitar que el material contenga cobre.

#### PROCEDIMIENTO GENERAL.

Con digestión preliminar, pesar una muestra de bebida conteniendo 0.0005 mg. de cobre ó más en un disco de sílica. - Evaporar si es necesario a una consistencia de jarabe. Agregar 2 ml. de ácido sulfúrico concentrado y carbonizar totalmente - sobre un mechero Bunsen, hasta que no desprenda vapores. Incinerar en un horno a 500-550°C a peso constante, y la ceniza -- se disuelve y se transfiere a un bote con tapa roscada, con 5 porciones de 5 ml. de ácido clorhídrico 0.06N. Agregar exactamente 10 ml. de reactivo ditizona y agitar durante 30 minutos sobre una máquina agitadora.

Separar las capas de tetracloruro de carbono y de agua y pipetear la capa de tetracloruro de carbono a una celda, excluyendo totalmente la capa de agua. No es necesario tomar más de la capa de tetracloruro de carbono que la suficiente para - llenar la celda arriba del nivel de la marca.

Tratar un blanco conteniendo 25 ml. de ácido clorhídrico 0.06 N y la solución de ditizona de la misma manera. Compare el blanco y la muestra en el espectrofotómetro con el blanco - puesto a una transmitancia del 100% a 525 *mμ*. Leer el % de transmitancia de la muestra y obtener el contenido de cobre por re-

ferencia a la curva patrón para la cantidad de ditizona usada.

El color desarrollado puede estar entre el de la ditizona pura y el del ditizonato de cobre. Si la muestra contiene más cobre reaccionará con la ditizona presente en 10 ml. de -- solución de ditizona, como lo indica un color violeta-rojo, y determinar el cobre en la capa de tetracloruro de carbono agregando antes 10 ml. más de ditizona y reagitando la muestra, -- usando la curva patrón para 20 ml. de ditizona. Grandes cantidades de cobre pueden ser determinadas usando incrementos adicionales de ditizona y comparando los resultados con una curva patrón correspondiente. Generalmente es más satisfactorio usar pequeñas cantidades de muestra en casos en donde el cobre está más que suficiente para reaccionar con 20 ml. de solución de -- ditizona. 10 ml. de solución de ditizona son suficientes si se tienen 0.009-0.018 mg. de cobre en la muestra, y 20 ml. de solución de ditizona son suficientes si hay 0.018 o más mg. de cobre presentes.

4. Sin digestión preliminar, para bebidas que no contengan color, que puede ser extraído por el tetracloruro de carbono. Pesar una muestra de 10 g. ó más dependiendo del contenido de cobre, introducirlo en frascos y diluirlo a 20 ml. con agua bidestilada si es necesario. Llevar a una concentración -

aproximada de 0.06N con 0.1 ml. de ácido clorhídrico concentrado, agregar reactivo ditizona y proceder como anteriormente.

#### CURVAS PATRON.

Diluir la solución concentrada de cobre (100 ppm) a varias concentraciones con agua bidestilada para dar soluciones estandares de 0.002 a 0.008 mg/20 ml. Determinar las lecturas espectrofotométricas por el método anterior, usando 20 ml. de las soluciones de contenido de cobre conocido como -- muestras y 10 ml. de solución de ditizona. Graficar el % de transmitancia contra el contenido de cobre conocido sobre papel semilogarítmico para obtener una línea recta que pase a través del 100% de transmitancia y una cantidad cero de cobre. De una manera similar determinar la curva para varias concentraciones entre 0.008 y 0.018 mg. de cobre/20 ml., usando 20 ml. de solución de ditizona.

Las curvas patrón que se determinaron se muestran en la Gráfica No. 8.

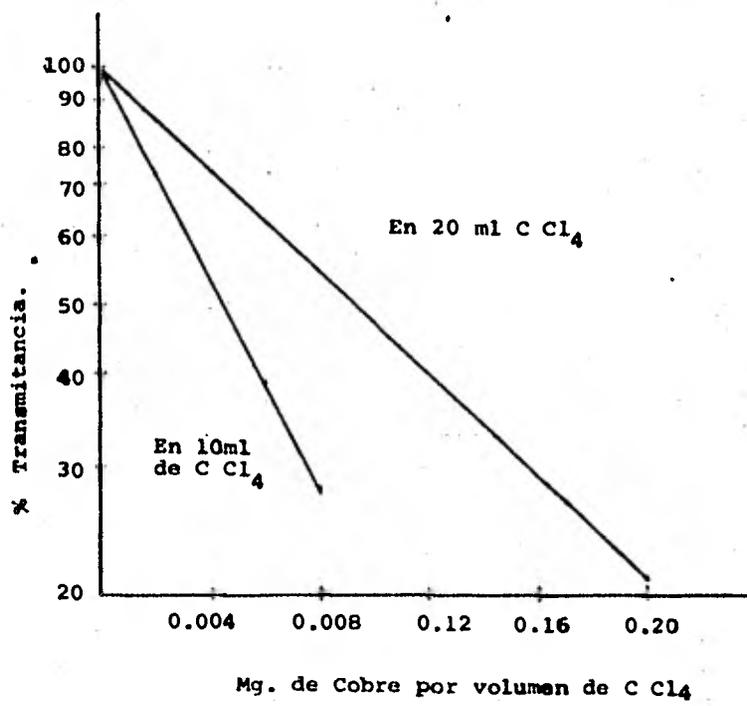
#### RESULTADOS.

El cobre reacciona con ditizona para formar un color violeta. La diferencia de color espectral (entre 400 y 650  $m\mu$ ) entre el color de la ditizona y el del ditizonato de cobre se muestra en la Gráfica No. 9. Un blanco de tetracloruro de --

carbono fué usado y el color desarrollado por varias soluciones de cobre siguieron el procedimiento dado anteriormente. La longitud de onda para la calibración se tomó a partir de estas curvas a 525  $m\mu$ . La Gráfica No. 8 fué preparada usando una solución de sulfato cúprico pentahidratado con el Cu presente como ión cuprico. Sandell establece que el ditizonato cúprico en solución ácida es violeta y el ditizonato cuproso es violeta-rojo. La Tabla No. 15 da los resultados del análisis de concentraciones conocidas de cobre cúprico y cuproso determinados por el método de ditizona usando curvas patrón preparadas con cobre cúprico. No se detectó diferencia alguna y por lo tanto, el método puede ser usado para cobre en ambas formas. La Tabla No. 16 da los resultados de las pruebas con adición de hierro férrico y ferroso en cantidades superiores a 25 veces el cobre presente. El hierro ferroso fué agregado como sulfato ferroso amoniacal. El hierro férrico se formó a partir de sulfato ferroso amoniacal por oxidación con peróxido de hidrógeno, seguido de un calentamiento para destruir el exceso de peróxido. El hierro oxidado no da reacción con 2,2'-bipiridina, lo cual indica completa oxidación del ión ferroso a la forma férrica. Cantidades normales de hierro se encontraron en los materiales probados, por lo tanto, no hubo interferencia de ellos.

En la Tabla 17 se muestran los resultados de la determinación de cobre en tres tipos de bebidas alcohólicas y en cerveza (29, 33, 34, 35, 36, 37 y 38).

## G R A F I C A No. 8

CURVAS PATRON A 525  $m\mu$ .

## G R A F I C A No. 9

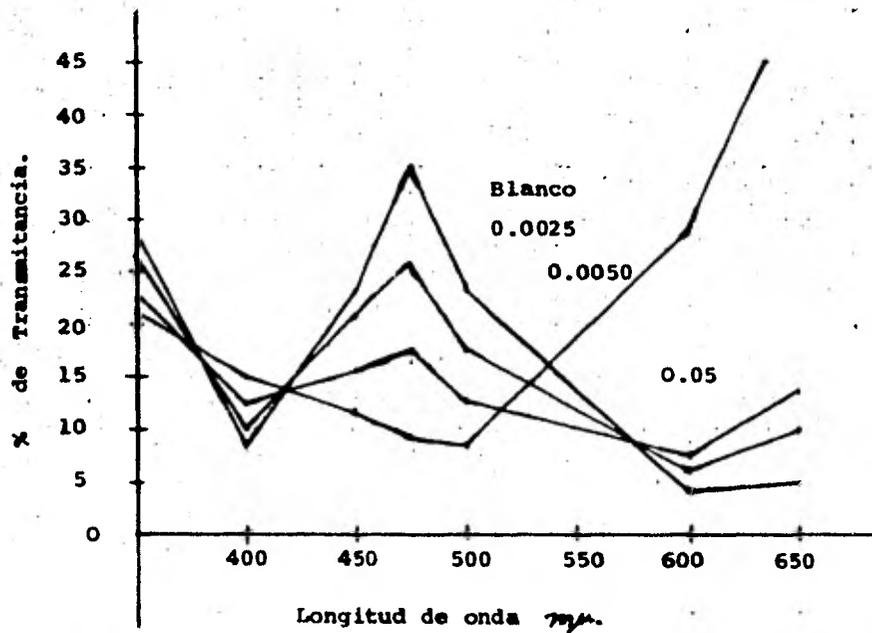
TRANSMITANCIA DE LAS MEZCLAS DE DITIZONA-DITIZOMATO  
DE COBRE VS. TETRACLORURO DE CARBONO 100%  
DE TRANSMITANCIA

TABLA No. 15  
 DETERMINACION DE COBRE POR EL METODO DE DITIZONA  
 EN CONCENTRACIONES DE COBRE CONOCIDAS.

MUESTRA TOMADA (mg)	COBRE ENCONTRADO (mg)
$\text{Cu}^{++}$	
0.0026	0.0027
0.0040	0.0041
0.0052	0.0052
0.0080	0.0083
0.0120	0.0117
$\text{Cu}^+$	
0.0026	0.0026
0.0040	0.0040
0.0052	0.0053
0.0080	0.0082
0.0120	0.0117

TABLA No. 16  
 DETERMINACION DE LOS EFECTOS DEL HIERRO FERRICO  
 Y FERROSO SOBRE EL COBRE.

MUESTRA DE COBRE (mg)	HIERRO AGREGADO (mg)	COBRE ENCONTRADO (mg)
0.0052	0.000	0.0053
	Fe <sup>+++</sup>	
	0.005	0.0052
	0.0125	0.0052
	0.125	0.0053
	Fe <sup>++</sup>	
	0.005	0.0052
	0.0125	0.0052
	0.125	0.0053

TABLA No. 17

DETERMINACION DE COBRE EN MUESTRAS DE BEBIDAS.

MUESTRA	COBRE DETERMINADO (p.p.m.)
Bebida A	0.21
Bebida B	0.14
Bebida C	0.18
cerveza	0.19

## ARSENICO.

HISTORIA.- El rejalgar  $As_4S_4$ , y el oropimente  $As_2S_3$ , eran conocidos antes de la Era Cristiana. En el siglo I, Plinio mencionaba la sandáraca (rejalgar) de las minas de oro y plata. El color del sulfuro amarillo, hizo que se le diera el nombre "auripigmentum", y de aquí su nombre actual de oropimente. El nombre griego, arsénikón (audaz, valiente, masculino), que se aplicó a los sulfuros por su actividad sobre -- otros metales, pasó después al propio metal.

Algunos escritores de la antigüedad describen las propiedades medicinales del arsénico, pero no mencionan su carácter venenoso, que al parecer no se reconoció hasta después.

En el siglo V, la preparación del óxido arsenioso -- (arsénico blanco) y se ha encontrado una referencia fragmentaria al arsénico metálico que data del siglo IV.

Sin embargo hasta el período comprendido entre los siglos XIII y XVII no se establecieron las verdaderas relaciones entre las formas entonces conocidas del arsénico. Se cree que el elemento fué obtenido por Alberto Magno en 1250, y en 1649 describió Schroeder dos métodos para prepararlo. Brandt demostró en 1733 que el arsénico blanco era el óxido del metal. Según noticias históricas, los compuestos de arsénico --

fueron muy empleados durante la Edad Media por los envenenadores profesionales.

El arsénico, símbolo As, número atómico 33, peso atómico 74.91, está colocado en el Grupo V de la Tabla periódica en el subgrupo que contiene el nitrógeno, el fósforo, el antimonio y el bismuto. A pesar del peso atómico fraccionario asignado al arsénico sólo se conoce una forma isotópica estable. Con 5 electrones en la capa exterior del átomo, el arsénico muestra números de valencia de -3, +3, y + 5.

Aunque suele clasificarse como elemento no metálico o metaloide, el arsénico forma normalmente cristales metálicos de color gris de acero y se le llama "arsénico metálico". El trióxido  $As_4O_6$  o  $As_2O_3$  se designa comercialmente con el nombre de "arsénico blanco" o simplemente "arsénico", confusión que tiene importancia por ser el óxido la principal forma en que se produce y usa el elemento.

El arsénico presenta varias formas alotrópicas. Además de la forma normal, Mellor menciona otras tres: una forma cristalina amarilla (cúbica) de densidad 2.06; una forma amorfa de color rojo o pardo oscuro de densidad 3.67-4.13 y una forma criptocristalina de color gris a negro densidad 4.64. Ninguna de éstas conduce la electricidad, pero la forma normal es conductora.

El elemento arsénico en sí mismo no es venenoso; pero los compuestos de arsénico son notables por su actividad como venenos y muchos de sus usos comerciales se basan en esta propiedad.

El arsénico sólo puede fundirse bajo presión p.f.  $814^{\circ}\text{C}$  a 36 atm.  $d_4^{15}$  5.73; calor específico 0.078 a  $18^{\circ}\text{C}$  ó 0.0822 en el intervalo  $0-100^{\circ}\text{C}$ ; dureza mineralógica (escala de Mohs) 3.5; dureza Brinell 147.

#### REACCIONES.

El arsénico tiene mediana actividad química. No se altera en el aire seco, pero se oxida lentamente en el aire húmedo. Cuando se caliente arde con llama blanca azulada despidiendo humos densos de trióxido de arsénico que tienen olor característico a ajos. El ácido nítrico oxida el arsénico transformándolo primero en trióxido y después en pentóxido ( $\text{As}_4\text{O}_{10}$  ( $-\text{As}_2\text{O}_5$ )). El metal es insoluble en el ácido sulfúrico diluído, pero se disuelve en el ácido concentrado y caliente. El ácido clorhídrico ataca débilmente al arsénico. El cloro se combina directamente con él en caliente y forma el tricloruro. Calentado con azufre, forma varios sulfuros, según las proporciones empleadas. El arsénico forma muchas de las propiedades generalmente consideradas como características de los metales y pro--

piedades de los metaloides. Es fuertemente anfótero y forma - arsenitos, arseniatos y otros derivados ácidos más complejos.

El carácter altamente tóxico de los compuestos arsénicales exige precauciones especiales para preservar la salud, de las personas que trabajan en las fábricas que producen o - tratan tales compuestos.

Además el peligro de envenenamiento arseniacal no se limita a las personas que están en contacto diario con él, -- sino que se extiende en mayor o menor grado al público en general. La extremada dispersión de indicios de arsénico en tantos materiales de uso común, exige precauciones especiales a veces en direcciones inesperadas.

Por ejemplo hace algún tiempo se produjo en Inglaterra un envenenamiento con arsénico por la cerveza fabricada - con adición de glucosa, azúcar que se había fabricado empleando ácido sulfúrico que contenía indicios de arsénico.

Probablemente el riesgo más grande se debe al uso -- muy general de insecticidas arsenicales, con el peligro de - comer frutas que no han sido lavadas.

El arsénico y sus compuestos tienen algunos usos basados en sus propiedades químicas y físicas, pero el 80% del consumo en los últimos años consiste principalmente en aplicaciones de su toxicidad (2).

## DETERMINACION DE ARSENICO POR EL METODO AZUL DE MOLIBDENO.

De las diferentes variantes publicadas del método azul de molibdeno, el procedimiento que se recomienda sigue el método de Wyatt (39).

La materia orgánica es destruída por oxidación húmeda, y el arsénico, después de la extracción con solución de dietilditiocarbamato de dietilamonio, es convertido al complejo arsenomolibdato, que es reducido por medio del sulfato de hidracina a un compuesto azul de molibdeno y determinado absorciométricamente (40).

Al final de la investigación se estableció la pequeñísima cantidad de arsénico que puede determinarse con exactitud por la determinación final. Se consideró una cantidad no menor que el "blanco" normalmente encontrado en las regiones industriales, y, por lo tanto, se involucró trabajo complejo para minimizar este "blanco". Fueron evitadas a través del método de las principales fuentes de error en las determinaciones, de las micro cantidades de arsénico.

## METODO.

Si después de la destrucción de la materia orgánica, la solución contiene más de un total de 1000  $\mu\text{g}$  de los metales pesados que forman complejos con el dietilditiocarbamato

de dietilamonio (cobre, bismuto, antimonio, mercurio, estaño y los metales nobles), o contiene mucha materia insoluble, el -- arsénico puede ser destilado como tricloruro antes de que se -- empiece el proceso de extracción.

El rango en el que puede resultar es para contenidos -- de arsénico de 1.5 a 15  $\mu\text{g}$  (como Arsénico) en la muestra toma- da. El rango se puede extender hasta 05  $\mu\text{g}$  de arsénico usando los reactivos para la extracción purificados previamente con -- la solución de dietilditiocarbamato de dietilamonio antes de -- usarse con objeto de eliminar el arsénico existente en ellos.

#### APLICABILIDAD.

El método es adecuado para el análisis de la mayoría -- de los tipos de material orgánico. Es específico para el arséni- co en todas las circunstancias ordinarias, pero la posibilidad de la interferencia por el germanio no se ha investigado.

#### APARATOS.

Todo el material de vidrio deberá ser de vidrio boro- silicato y puede ser limpiado completamente con ácido sulfúri- co y ácido nítrico y entonces lavado con agua destilada inme- diatamente antes de usarse para asegurar que no haya trazas de arsénico.

a) Condensadores simples "cold finger". Estos consis-

ten de pequeños tubos de ensayo con bocas rebordeadas, montados libremente en los matraces Erlenmeyer de 50 ml. Cuando el condensador está colocado, el fondo del condensador deberá estar aproximadamente de 10 a 15 ml. del fondo del matraz.

b) Embudos de separación calibrados de 25, 50 y 100ml. con válvulas y tapones de vidrio bien ajustados; y con los -  
vástagos cortos, aproximado de 1/4 de pulgada.

c) Matraces Kjeldahl. (se requieren si el procedimiento de destilación se emplea). Estos deberán tener una capacidad de 100 a 200 ml. y ser de vidrio borosilicato o sílica, adaptados por medio de una unión Quickfit (B19 o B24) con un condensador de dos o tres bulbos llevando un embudo con llave. Es una ventaja tener el condensador intercambiable con la extensión refrigerante al matraz de descomposición, tal que el arsénico puede ser destilado del mismo matraz en el cual la descomposición húmeda es llevada a cabo.

#### REACTIVOS.

a) El agua debe ser destilada o desionizada y debe --  
estar libre de arsénico.

Los ácidos para el análisis de los productos alimenticios pueden ser usados para la determinación del arsénico sin ulterior tratamiento.

Los reactivos para la destrucción de la materia orgánica

ca están especificados en los métodos generales.

b) Acido clorhídrico, densidad relativa de 1.18. Libre de arsénico.

c) Solución de ácido tioglicólico. Diluir 12 g. de ácido tioglicólico (al 90%V/V) a 100 ml. con agua. Almacenar la en una botella de vidrio de color ámbar, y desecharla después de un mes.

d) Solución de yoduro de potasio y 2.5 g. de ácido ascórbico en agua y diluir a 100 ml. con agua. Este reactivo deberá ser preparado cada 2 o 3 días.

e) Cloroformo. Redestilado.

f) Reactivo ditiocarbamato. Disolver 1 g. de dietil-ditiocarbamato de dietilamonio cristalino puro (grado reactivo). Almacenar en una botella de vidrio color ámbar. Esta solución es estable y deberá ser desechada después de una semana.

g) Acido sulfúrico 1N. Prepararlo de ácido sulfúrico libre de arsénico (densidad relativa de 1.84). Almacenarlo en una botella de polietileno.

h) Solución ácida de molibdeno. Mezclar exactamente 250 ml. de ácido sulfúrico 10N con 250 ml. de una solución de molibdato de amonio al 7% peso /V  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en

agua. Filtrar en un matraz volumétrico de 1 lt., lavando el -- filtro con agua, agregar exactamente 250 ml. de ácido perclórico 4N, y diluir a 1 litro a 20°C con agua. Almacenarla en -- una botella de polietileno.

i) Solución de sulfato de hidracina. Una solución al 0.030% peso/V en agua.

j) Solución estandar de arsénico. (1) Disolver 4.17g de arseniato de sodio,  $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , (grado reactivo) en -- agua y diluir a 1 litro a 20°C conagua.

(2) Diluir 10 ml. de la solución (1) a 1 litro a 20°C con agua. Preparar la solución (2) recientemente en la cantidad que sea requerida. 1 ml = 10 g. de arsénico.

k) Mezcla de cloruro-hidracina-bromuro. Moler simultáneamente una mezcla (partes por peso) de cloruro de sodio, 5, sulfato de hidracina, 0.5, y bromuro de potasio 0.02.

#### PROCEDIMIENTO.

Hacer la digestión de la materia orgánica siguiendo -- cualquiera de los métodos indicados para ello, según el tipo -- de sustancia o alimento de que se trate pero sí la descomposición húmeda no ha sido llevada a cabo en matraz Kjeldahl -- transferir la solución al matraz Kjeldahl, enjuagando el otro con la mínima cantidad de agua, evaporar hasta que aparezcan -- los vapores y dejar enfriar.

Al residuo frío se le agregan 7 ml. de agua. Agregar 5g. de la mezcla de cloruro-hidracina-bromuro, evitando la contaminación de la parte esmerilada de la boca del matraz y montar el condensador, humedecer la unión con agua para prevenir fugas. Sujetar el aparato en tal forma que el condensador este vertical, con su extremo alcanzando el fondo de una probeta de 25 ml. conteniendo 15 ml. de agua, la cual debe estar en un baño de hielo y agua para enfriarla. Agregar 10 ml. de ácido clorhídrico a la solución del matraz a través del embudo con llave y cerrar esta cuidadosamente.

Calentar el matraz con un micromechero a una velocidad que la solución llegue a ebullición, en no menos de 30 minutos. Después que el condensador se ha llenado de vapor, continuar -- calentando el matraz para que la destilación proceda suavemente por 3 o 5 minutos. Durante todo este procedimiento y particularmente en el momento, en que el vapor alcance el agua fría en el depósito, deberá tenerse cuidado para prevenir la succión. La destilación no debe llevarse al exceso, es decir, no deben aparecer los vapores del trióxido de azufre. Cuando la destilación sea completa, abrir la llave, quitar el mechero, y desconectar el condensador. Lavar el condensador una vez con unos mililitros de agua, recolectando los lavados en una probeta.

## SEPARACION DEL ARSENICO.

a) Si el procedimiento de la destilación no se ha llevado a cabo diluir la solución de la destrucción de la materia orgánica con 15 ml. de agua, llevar a ebullición lentamente por unos minutos, enfriar a 70°C aproximadamente, agregar 10 ml. de ácido clorhídrico, y dejar enfriar.

Transferir la solución a un matraz Erlenmeyer de 100 ml. filtrando si la solución no es clara y lavando con la mínima cantidad de agua.

b) Si el procedimiento de destilación ha sido llevado a cabo, transferir el destilado, sin posterior adición de ácido clorhídrico a un matraz Erlenmeyer de 100 ml. lavando con la mínima cantidad de agua.

Calentar la solución de (a) o (b) a 40°C aproximadamente, agregar 2 ml. de la solución de ácido tioglicólico, mezclar bien y dejar enfriar por 15 minutos. Entonces enfriar la solución más rápidamente (en baño de hielo y agua) a la temperatura ambiente, agregar 1 ml. de la solución de yoduro de potasio--ácido ascórbico, lavar los lados del matraz con unos mililitros de agua y mezclar cuidadosamente. Transferir la solución a un embudo de separación calibrado de 100 ml. conteniendo unos mililitros de cloroformo, lavar el matraz con varias porciones pequeñas de agua. El volumen de la solución en esta etapa deberá

ser de 45 a 50 ml. Agregar 5 ml. de reactivo de ditiocarbamato, agitar vigorosamente por 40 segundos, quitar el tapón y lavarlo con unas gotas de cloroformo. Dejar que las capas se separen y entonces dejar correr la capa inferior en un embudo de separación limpio de 25 ml. teniendo cuidado de no dejar entrar nada de la capa acuosa a la llave del primer embudo. <sup>1</sup>Lavar la capa acuosa dos veces con aproximadamente 0.5 ml. de cloroformo, sin mezcla do, y agregar los lavados al extracto principal. Extraer la capa acuosa con una porción posterior de 2 ml. de reactivo de ditiocarbamato, agitando por 30 segundos y dejar que las capas -- se separen. Dejar correr la capa de cloroformo en el segundo -- embudo, lavando dos veces con 0.5 ml. de cloroformo, como antes y agregando los lavados al extracto principal. Rechazar la capa acuosa.

Agregar 10 ml. de ácido sulfúrico 1N a los extractos -- combinados, agitar por 5 segundos y dejar que las capas se separen.

El tratamiento con el ácido sulfúrico 1 N se introduce principalmente para prevenir cualquier interferencia del fosfato, posiblemente presente en el material a ser examinado. No obstante una traza de fosfato arrastrado formaría molibdofosfato que en la reducción daría un color azul y esto daría resultados altos para el arsénico.

Dejar correr la capa de cloroformo en un matraz Erlenmeyer de 50 ml., lavar la capa de ácido sulfúrico con dos porciones pequeñas de cloroformo, sin mezclado, y agregar los lavados a la solución de cloroformo en el matraz. Durante esta operación debe tenerse cuidado para no dejar entrar nada de la capa acuosa a la llave del embudo.

Agregar 2.0 ( $\pm$  0.02ml) de la solución ácida de molibdato, de una pipeta, a la solución de cloroformo, cerrar la boca del matraz con una trampa Kjeldahl y evaporar el cloroformo en un baño de agua caliente, conduciendo la evaporación lenta y cuidadosamente. Cuando el cloroformo ha sido quitado, transferir el matraz a una parrilla de calentamiento y evaporar hasta que los vapores del ácido perclórico aparezcan, acompañados por una brusca reacción. Continuar calentando por 1 minuto aproximadamente, dejar enfriar, y quitar la trampa Kjeldahl, lavándola con unas gotas de agua, evaporar la solución del matraz justo hasta que aparezcan los vapores otra vez, sin la trampa Kjeldahl. Todas las trazas de materia orgánica deberán en esta etapa haber desaparecido.

Insertar en el matraz un condensador "cold finger" - llenado siempre con agua fría; el exterior del condensador debe estar limpio y seco, colocar el matraz en la parrilla de calentamiento (una parrilla de calentamiento con una temperatura

de superficie de 250°C aproximadamente, es adecuada para esta operación), calentar por 10 minutos a una temperatura para que el matraz se llene de vapores hasta la mitad y la temperatura del agua en el condensador se eleve a 90°C ( $\pm 5^\circ$ ) aproximadamente al final del período de calentamiento de 10 minutos. En tonces dejar enfriar la solución.

#### DETERMINACION DE ARSENICO.

Enjuagar el condensador y los lados del matraz con 7ml. de ácido sulfúrico 1N y entonces con 2 ml. de agua (usar una pipeta para ambas adiciones). Cerrar el matraz con una trampa Kjeldahl, y mantener en ebullición para que el volumen total - sea reducido a 6 o 7 ml. y el cloro libre haya sido quitado. En friar la solución que deberá ser clara e incolora en esta etapa, agregar 1 ml. de la solución de sulfato de hidracina, mezclar, y transferir a un matraz volumétrico de 10 ml. con tapón, lavando el matraz Erlenmeyer con uno o dos mililitros de agua, y usando los lavados para diluir la solución a la marca de 10ml.

Mezclar completamente por agitación y regresar la solución al matraz Erlenmeyer de 50 ml. Cerrar la boca del matraz - con una trampa Kjeldahl y calentar el matraz en un baño de agua hirviendo por 15 minutos. Quitar el matraz del baño, y dejarlo - enfriar por 30 minutos. Si se observa algún desvanecimiento de-

bido a la presencia de cloro, la solución deberá ser hervida y repetida la reducción con el sulfato de hidracina.

Medir la densidad óptica de la solución prueba contra la solución "blanco" en celdas de 2 cm. con un espectrofotómetro a 840 m $\mu$ .

Como una comprobación en el procedimiento, la densidad óptica de la solución "blanco" medida contra una solución consistiendo de 2 ml. de la solución ácida de molibdeno y 8 ml. de ácido sulfúrico 1N deberá ser de 0.0 a 0.05 medida en el espectrofotómetro, usando una celda de 2 cm. a una longitud de onda de 840 m $\mu$ . El uso de los reactivos purificados reduce el "blanco" considerablemente.

Leer el número de microgramos de arsénico equivalente a la densidad óptica observada de la gráfica de calibración establecida.

## 6 ANTIMONIO.

HISTORIA.- El sulfuro natural de antimonio se utilizaba ya en los remotos tiempos bíblicos para pintarse las cejas, y en Tello, Caldea, se encontró un jarrón de antimonio fundido; por consiguiente, el antimonio y su sulfuro se conocían -- ya en el año 4,000 A. de C. Los artículos de cobre recubiertos con una delgada capa de antimonio metálico, encontrados en -- Egipto y que se calcula fueron hechos en el período 2,500-2200 A. de C., muestran que los primeros egipcios conocían un método para utilizar el antimonio como revestimiento metálico. -- Plinio (año 50) dió al metal el nombre de stibium, y Geber -- usó el nombre de antimonium. Sin embargo, todavía en la época de Lavoisier se utilizaban ambos términos para indicar el sulfuro. En su Triumph-Wagen des Antimonii, Basilio Valentin -- (1,500) muestra que conocía bien el sulfuro y el metal.

En lo que respecta a la metalurgia del antimonio, tanto Agrícola (1559) como Biringuccio (aproximadamente 1550) mencionan la licuación de los minerales de antimonio. El segundo enumera los siguientes usos del antimonio: su adición al bronce de campanas para aumentar el tono del metal; el peltre; los

espejos de vidrio y metal; medicamentos para las úlceras; un pigmento amarillo para pintar la cerámica, y el teñido de los esmaltes y el vidrio. Nicolás Lemery (1645-1715) escribió un tratado científico sobre este elemento. Durante el siglo XVIII se empleó el procedimiento de tostación y reducción del mineral; el horno de reverbero se empleó hacia 1830, y en 1896 se producía ya antimonio electrolítico, si bien este método sólo ha adquirido importancia industrial después de 1940.

La fusión de los minerales de antimonio en alto horno recibió considerable atención entre 1915 y 1918 y se convirtió en uno de los principales procedimientos para producir antimonio metálico después de 1930.

El antimonio (latín antimonium), Sb (latín stibium) - tiene el número atómico 51, peso atómico 121.76, e isótopos - de masa 121 (56%) y 123 (44%). Está en el grupo V del sistema periódico, en el subgrupo que contiene también el nitrógeno, el fósforo, el arsénico y el bismuto, con 5 electrones en la capa exterior del átomo, que permiten números de valencia de +3, +5, -3.

Como podía esperarse, el antimonio es, en general, -- más metálico en sus propiedades físicas y químicas que ningún otro miembro del subgrupo, salvo el bismuto. En su forma cristalina normal, es de color blanco plateado, muy quebradizo y

bastante blando. A causa del tipo hexagonal rombohédrico de su estructura cristalina, el metal se fractura fácilmente mostrando planos de exfoliación muy brillantes. La escasa ductilidad del antimonio restringe su uso a las aleaciones con plomo y estaño, en las cuales son convenientes la mayor dureza y resistencia que les comunica.

Además del metal cristalino normal, existen las formas de antimonio negro, amarillo y explosivo. El antimonio negro, producido por el enfriamiento súbito del vapor de antimonio, es amorfo y químicamente más activo que el metal cristalino. El antimonio amarillo, que corresponde al fósforo amarillo y al arsénico amarillo, se produce agregando oxígeno al hidruro de antimonio a  $-90^{\circ}\text{C}$ . Es no metálico y muy inestable. Solo ofrece interés teórico, pues se transforma en antimonio negro a temperaturas superiores a  $-90^{\circ}\text{C}$ . El antimonio explosivo se produce por electrólisis de soluciones que contienen tricloruro de antimonio, en condiciones definidas de temperatura, concentración y densidad de corriente.

Las aleaciones de antimonio se emplean en tipos de imprenta, cojinetes, placas para baterías de acumuladores, metal Britania, cubiertas de cables y láminas y piezas fundidas de plomo endurecido. Se consumen cantidades apreciables de antimonio en la fabricación de óxido de antimonio y de otros compues

tos de este metal. Los compuestos de antimonio son tóxicos, -- pero el antimonio metálico suele considerarse no tóxico.

Para el antimonio puro, punto de fusión:  $630.5^{\circ}\text{C}$ ; densidad  $6.62 \left( d_4^{20} \right)$ ; calor específico, 0.049.

#### REACCIONES:

Aunque el antimonio sólo se oxida ligeramente en las condiciones ordinarias, forma un óxido volátil (óxido antimoniado,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , (humo blanco) cuando se funde en el aire y puede oxidarse en presencia de vapor de agua calentado o por cual -- quier sal fuertemente oxidante. El ácido sulfúrico concentrado y caliente reacciona con el antimonio, pero no el ácido sulfúrico diluído. El ácido clorhídrico reacciona con el antimonio pulverizado, pero no con el antimonio macizo, y el ácido fluorhídrico no reacciona en absoluto con el metal. Este se convierte en óxido por el ácido nítrico; el agua regia en frío disuelve el antimonio, formando el anión cloroantimoniato,  $\text{SbCl}_6$ . El cloro y el bromo atacan fácilmente al polvo de antimonio calentado. El metal forma compuestos con el azufre, arsénico, telurio, selenio, fósforo, y otros elementos, pero no con el silicio, el boro y el carbono.

El antimonio se reconoce por precipitación del sulfuro en solución ácida diluída y se determina por oxidación del ión antimonito a antimoniato con yodo en solución alcalina o con -

dicromato potásico en solución ácida y también reduciendo el ácido antimónico por el yoduro en solución ácida. Pequeñas cantidades de antimonio se investigan por los ensayos de Marsh y Gutzeit.

#### DETERMINACIONES.

El antimonio puede estar dentro de alimentos que son cocinados y procesados en utensilios de hierro esmaltados, el esmalte el cual ha hecho que los compuestos de antimonio, puedan contaminar los alimentos, que son recubiertos con una hoja antimonífera de estaño. Los ácidos tales como el ácido cítrico, pueden en algunos casos u ocasiones, extraer suficiente antimonio como para ser vomitivo, o por lo menos tener un efecto nocivo.

En algunos de los trabajos publicados, con respecto a las determinaciones analíticas del antimonio, se menciona su carácter inestable. Ha sido demostrado que el antimonio se pierde como pentacloruro de antimonio,  $SbCl_5$ , cuando en soluciones de ácido clorhídrico se hierve. Los compuestos de cloruro de antimonio se comportan muy diferente a los compuestos de cloruros de arsénico. Por esto las valencias menores de cloruros arseniosos,  $AsCl_3$ , hierven a bajas temperaturas ( $130.2^{\circ}C$ ), más altas las valencias como el pentacloruro de arsénico; mientras que las valencias menores de cloruros de antimonio,  $SbCl_3$ , hierven

a temperaturas más altas (223°C), y para las correspondientes valencias más altas del antimonio, pentacloruro de antimonio,  $SbCl_5$ , hierven a 140°C. Las disociaciones de pentacloruros a sus temperaturas de ebullición, producen cloruros y tricloruros libres. Los tricloruros tienen una apreciable volatilización en presencia de ácido clorhídrico a temperaturas tan bajas como 110°C.

Algunos investigadores usan el método de la digestión ácida para recobrar antimonio de materiales orgánicos, de mezclas con materiales orgánicos y los materiales celulosicos usados para atrapar humo o polvo mientras se muestrea. Goldstone y Jacobs, han demostrado que el antimonio se "pierde" en cualquier digestión ácida que contenga un medio oxidante, tales como: el ácido nítrico, el peróxido de hidrógeno, etc., o cuando las soluciones ácidas de antimonio contienen una substancia oxidante tales como el ácido nítrico, cloro, bromo o peróxido de hidrógeno que son evaporadas o hervidas.

Una investigación del estado de valencia del antimonio seguido de una digestión ácida típica sulfúrico-nítrico demuestran que cerca del 35% esta en estado trivalente, el 15% esta en estado quinquivalente, y el 50% aparentemente se "pierde", esto es, que no es ni trivalente, ni quinquivalente. Esto de--

mostró muchos años después que la oxidación de ácido nítrico con antimonio nunca se completa a un estado quinquivalente y esto evidenciaba un estado cuadrivalente. Esto origina un error que debe de ser tomado en cuenta usando cualquier procedimiento para determinar antimonio.

El antimonio puede ser detectado cualitativamente por el método de Reinsch. Cuantitativamente tenemos varios.

EL METODO DE SULFURO.- En este método el antimonio se lleva a sulfuro de antimonio y se determina colorimétricamente contra un estandar preparado de la misma manera. El sulfuro de antimonio se estabiliza con una solución de goma arábiga ó gati.

Se pesa una porción fina de la muestra y se mezcla en un mortero con suficiente óxido de magnesio para dar una reacción alcalina. Se cubre con una solución saturada de nitrato de magnesio. Se calienta la mezcla en un baño de arena, con frecuente agitación hasta que se seca, se quema y se empieza a blanquear. Mezcle esto perfectamente bien y caliente fuertemente. La ceniza deberá ser blanca. Si no, enfríe, y mezcle con una solución de nitrato de amonio, y vuelva a calentar -- hasta que este libre de nitratos. Cuando este fría la ceniza mojela con agua y suficiente ácido clorhídrico para disolver el óxido de magnesio y dar una reacción definitivamente ácida.

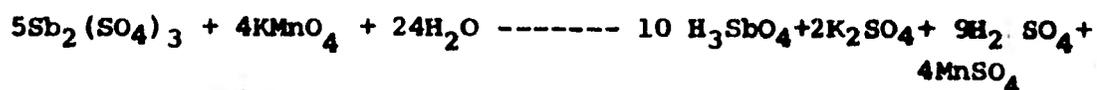
Diluya la solución con agua y tratela con sulfuro de hidrógeno. Filtre el precipitado, lávelo y disuélvalo en la mínima cantidad de ácido clorhídrico caliente. Diluya esta solución con agua, refiltre, añada un mililitro de una solución al 5% de goma gati ó goma arábiga por cada 100 ml. del líquido precipitado del sulfuro de antimonio en suspensión, y lleve la solución a un volumen conocido. Ponga sulfuro de hidrógeno y compare el color producido con un estandar de aproximadamente la misma concentración, con la ayuda de un colorímetro, o transfiera el contenido a tubos de Nessler y compárelos.

**PREPARACION DEL ESTANDAR.**- Prepare el estandar diluyendo 1 ml. de una solución al 5% de tartrato de antimonio y de potasio, ligeramente ácido y mezclado con goma arábiga o con solución de goma gati a un litro. Trate una alícuota con suficiente solución de goma para dar la misma concentración que en la otra y llevarlas a un volumen conocido, entonces añadirle sulfuro de hidrógeno y esta será la solución estandar.

**SEPARACION DE INTERFERENCIAS.**- Cuando en los alimentos hay presencia además del antimonio, de plomo, los metales deben ser separados antes de proceder a la estimación del antimonio. Esto puede hacerse usando el método del polisulfuro. Prepare la muestra como ya se describió, pongale sulfuro de

hidrógeno hasta que la solución este saturada, Añada un volumen igual de agua y nuevamente sature la solución, Filtre los sulfuros preferiblemente a través de caliza. Disolver el antimonio y el estaño si esta presente, con 5 porciones de 5 ml. - cada una de polisulfuro caliente. Lave el filtrado 4 veces con una solución de sulfato de sodio al 3%. Combine todos los filtrados de polisulfuro y lavelos. Al precipitado se le puede de terminar plomo.

Neutralize las combinaciones de filtrado lentamente - con ácido clorhídrico diluído, añadiendo el ácido lentamente - hasta el punto neutral, finalmente añada 2 ml. de exceso. Filtre el precipitado. Redisuelva en una cantidad mínima de ácido clorhídrico caliente (es ácido concentrado). Diluya con agua - y filtre si es necesario. En este punto, si el estaño, no esta presente, proceda con la determinación de sulfuro de antimonio, con el siguiente método. Si el estaño está presente, los sulfuros se disolverán en ácido sulfúrico concentrado, el estaño -- forma compuestos estánicos y el antimonio forma compuestos antimoniosos. Para el uso de la solución estándar de permanganato de potasio, el iónantimonioso puede ser oxidado a ión - antimonico siendo la cantidad de antimonio estimada de la siguiente relación:



El estaño puede ser subsecuentemente estimado por -- reducción de la forma estanosa por calentamiento con el anti monio metal y subsecuentemente titulandolo con solución estandar de yodo, el cual oxida el estaño negro a la forma estánica.



EL METODO DEL BROMATO.- En este método, el antimonio está precipitado como sulfuro. Este es separado de interferencias por el uso de un polisulfuro y entonces es reprecipitado como un sulfuro. Después disolver el sulfuro en ácido clorhídrico concentrado, el antimonio se reduce a estado antimonio-so, esto significa, como sulfito y puede determinarse por oxidación al estado antimónico con la solución estandar de bromato.

PROCEDIMIENTO.- Ponga la muestra en un crisol de porcelana, añada 1 ml. de solución saturada de carbonato de sodio y 0.5 g. de óxido de magnesio. Seque la mezcla primero, - después lentamente quemelo bajo mechero y finalmente metalo a la mufla. Disuelva la ceniza en 25 ml. de ácido clorhídrico diluído. Filtre la solución y lave el crisol y papel filtro, recolectando el filtrado y los lavados en un matraz de boca - ancha. Pase sulfuro de hidrógeno (gas) a través de la solu--

ción durante media hora y permita que el precipitado repose - toda la noche. Entonces filtre a través de papel y lave con - agua de sulfuro de hidrógeno. Regrese el precipitado del papel filtro al matraz y caliente con una solución de polisulfuro - de sodio. Filtre y lave bien con agua caliente, recogiendo el filtrado y los lavados en un matraz de 250 ml. Acidificar el filtrado con ácido clorhídrico y nuevamente permitir que repo - se toda la noche. Filtrar el precipitado a través de un gooch con asbesto y lavar con agua de sulfuro de hidrógeno. Ponga - el gooch en un vaso de precipitados y con un agitador disol - ver el sulfuro en 20 m. de ácido clorhídrico (1:1). Filtre y lave con agua caliente. Evapore el filtrado a un volumen no - menor de 50 ml. Transfiera la solución a un matraz volumétrico de 50 ml. y lleve a la marca.

Transfiera una alícuota de esta solución a un matraz Erlenmeyer. Añada 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado y -- 20 mg. de sulfito de sodio. Hervir la solución para remover - el sulfito. Titular la solución caliente con bromato de potasio 0.005 N (0.1392 g. de  $\text{KBrO}_3$  disolver con agua a 1 litro), con una microbureta, usando 2 ó 3 gotas de una solución al -- 1% de anaranjado de metilo como indicador. Un ml. de la solución de bromato de potasio 0.005 N es equivalente a 0.3044 mg.

de antimonio. Correr un blanco, el cual no deberá exceder de 0.3 ml. de 0.005 N de solución de bromato de potasio.

**METODO COLORIMETRICO.-** Colorimétrico es el término -- usado para la estimación cuantitativa de varias sustancias, usando la solución estandar de hipoclorito, en una manera enteramente análoga al yodométrico o bromométrico. Es el hipoclorito una sustancia altamente reactiva, es también inestable como para usarla como estandar tritrimétrico. Indudablemente una razón para carecer de entusiasmo entre los analistas -- para el uso del hipoclorito de sodio como un reactivo tritrimétrico, es la aparente dificultad de preparar tales soluciones. Puede ser preparado de la siguiente manera:

**PREPARACION DEL ESTANDAR DE HIPOCLORITO DE SODIO.- --** Transfiera 8 ml. de una preparación comercial de hipoclorito de sodio (conteniendo el 5% de cloro disponible) a un matraz ámbar y diluir con agua a 2 litros. Si es necesario añadir -- suficiente hidróxido de sodio (1 g), para llevar el pH a 12.5 el pH óptimo de estabilidad. En los métodos colorimétricos se trabaja con pH que van de un 12 a un 14. Se obtiene el título de la solución por titulación de un estandar primario de ar--senito de sodio, se determina de la siguiente manera:

Pese 0.2473 g. de trióxido de arsénico y disuélvalo -- en 25 ml. de una solución al 10% de hidróxido de sodio. Trans

fiera a un volumétrico de 1 litro, lleve a la marca con ácido sulfúrico (1 a 6), y diluya con agua a 1 litro. Esta solución es 0.005 N.

La solución de hipoclorito de sodio es más fuerte que la 0.005 N. Está exactamente titulada como la solución de estandar de arsenito. Su normalidad puede ser ajustada exactamente a 0.005 N.

PROCEDIMIENTO TRITRIMETRICO.- Transfiera una alícuota conocida de la solución estandar de arsenito a un matraz Erlenmeyer: 4 ml. de alícuota se usan del estandar de hipoclorito, así como también 5 ml. Una solución estandar de un tartrato de potasio-antimónico, la cual contiene 1 mg. de antimonio por 10 ml. de solución. Añadir 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado y ajustar el volumen de la solución a 35 o 40 ml., añadiéndole agua destilada. Llene una bureta con la solución estandar de hipoclorito. Añada una gota de anaranjado de metilo al 0.05% y titule directamente con la solución de hipoclorito de sodio. Añadir otra gota de anaranjado de metilo cerca del punto final y continuar la titulación hasta que el color del anaranjado de metilo desaparezca. Hacer un blanco usando exactamente el mismo volumen de ácido hipoclorito, agua y 2 gotas de anaranjado de metilo, reemplazando el volumen del arsenito

con agua destilada. El blanco deberá gastar aproximadamente - 0.12 a 0.14 ml.

Se deben tomar varias precauciones en cuenta, el hipoclorito de sodio deberá guardarse en botellas de vidrio de color ámbar; pueden ser almacenadas a temperatura ambiente sin deteriorarse en períodos más o menos largos; si se pueden tener en temperaturas más bajas es preferible.

Las condiciones óptimas del volumen de titulación es por lo menos de 35 a 40 ml. con una concentración de ácido - equivalente a 5 ml. de ácido clorhídrico concentrado.

**METODO COLORIMETRICO DE RHODAMINA B.**- En este método los antimonios en los estados intermedios ó inactivos es oxidado al estado quinquevalente, y usando al final de la digestión el ácido perclórico se reduce al estado trivalente del antimonio con dióxido de sulfuro seguido de destrucción de materia orgánica en la digestión ácida y con la subsecuente oxidación del estado quinquevalente con sulfato cérico en presencia de ácido clorhídrico. Una laca es preparada usando rhodamina B; esta laca se extrae con un solvente adecuado y el color se puede determinar colorimétricamente ó potenciométricamente. Sí el ácido perclórico es usado en la digestión, no es necesario usar el dióxido de sulfuro para hacer la reducción ó el sulfato cérico para hacer la oxidación.

PROCEDIMIENTO.- Añada 2 gotas de ácido perclórico al 60% al agua, digiera y caliente hasta que los humos blancos - de la digestión ácida del trióxido de sulfuro salgan. Si llegará a permanecer un color amarillo, será necesario añadir -- una cantidad extra de ácido perclórico, pero no sobre un total de 0.5 ml. Enfriar, añadir 3 ml. de agua, y calentar hasta que los humos salgan. Enfriar y ponerlo en un baño de agua - fría. Añadir 5 ml. de ácido clorhídrico 6 N.

EXTRACCION CON BENCENO.- Añada 8 ml. de ácido fosfórico 3N, 70 ml. de ácido concentrado diluído a 1 litro, y 5 ml. de solución de rhodamina B al 0.02%, 0.20 g. de solución dye disuelta en agua y diluída a 1 litro. Agite el matríz y enfrie si es necesario. Transfieralo a un embudo de separación. Lave el matríz de digestión con 10 ml. de benceno y transfiera el benceno al embudo de separación. Agite 150-200 veces, drene la capa acuosa y transfiera la capa de benceno a un matríz ó un vaso de precipitados. Dejelo reposando, para que se asiente.- el color es estable en este punto. Transfieralo a una celda de espectrofotómetro y lea a 565 *mμ*.

EXTRACCION CON ETER-ISOPROPILICO.- Después de la adición del ácido clorhídrico añada 13 ml. de agua y transfieralos a un embudo de separación. Agite varias veces, descarte - la capa acuosa. Añada 5 ml. de solución de rhodamina al 0.02%

Agite un mínimo de 10 veces, después deje asentar, y descarte la capa acuosa. Transfiera la capa de éter a un matríz o vaso de precipitados pasándolo a través de sulfato de sodio anhidro. Leer inmediatamente a 545 *mμ*.

SOLUCIONES ESTANDARES.- Pese exactamente 0.1000 g. de antimonio químicamente puro y añada 25 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Caliente hasta que el metal se disuelva. Enfríe y diluya a 1 litro. Es estable y contiene 100 microgramos -- de antimonio por ml. Puede ser diluído para dar las soluciones de trabajo estandar.

Para preparar una curva estandar, se añade una cantidad conocida de antimonio, aproximadamente 40 microgramos a 5 ml. de ácido sulfúrico. Hacer una digestión ácida con ácido nítrico. Tratarlo después con ácido perclórico como se detalla anteriormente procediendo de la misma manera. (41).

## ESTAÑO.

HISTORIA.- Existen pruebas de que el estaño se usaba entre los 3,200 y 3,500 años A. de C. Su descubrimiento en las tumbas egípcias muestra que este metal era bastante común en ese tiempo. No se sabe con seguridad si la palabra "bedil" del Pentateuco, traducida por la palabra griega "cassiteros" y por la palabra latina "stannum" significa realmente estaño. La palabra "stannum" parece haber sido usada por los romanos para designar ciertas aleaciones que contenían plomo. La semejanza entre la palabra sanscrita "castira" y la griega "cassiteros" se ha usado como un argumento a favor del origen indio del estaño fenicio. Plinio establece que el "cassiteron" se obtenía de las "Cassiterides" (Islas Británicas en el Océano Atlántico). Esto sin duda se refiere al estaño obtenido de las minas de Cornwall, pues ciertas islas al norte de España eran aludidas a menudo como las "insulas cassiterides" (islas del estaño). Después de la llegada de los romanos a esta región son más claras las citas históricas relativas al comercio del estaño. En el siglo XIII la producción de estaño en esta región llegó a unas 300 toneladas y hacia el XIX se elevó a 9,000. Su producción actual es de menos de 1,000 toneladas anuales.

La extracción de estaño en Malaya y en China data del siglo IX. Indonesia y Tailandia iniciaron su producción a principios del XVIII; la de Bolivia la del Congo y la de Nigeria son relativamente recientes.

El estaño, Sn, número atómico 50, peso atómico 118.70 esta en el grupo IV del sistema periódico. Tiene valencias + 2, + 4. Sus diez isótopos naturales en orden de abundancia son: 120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 112, 114 y 115.

El estaño se presenta en las rocas ígneas de la corteza terrestre en cantidad de 0.001% aproximadamente. Existen dos formas alotrópicas; el estaño blanco ( $\beta$ ) y el gris ( $\alpha$ ).

El estaño es un metal no tóxico, blanco y flexible, que se adapta a todos los tipos de trabajos en frío, como la laminación, extrusión e hilado. Fácilmente se mezcla con soldaduras de bajo punto de fusión. El cobre, el antimonio, el bismuto, y el cadmio en aleación aumentan su dureza. Su aplicación más importante es como revestimiento del acero para formar la hoja lata, la cual en forma de botes o cajas, es el mejor material de envase para conservar los alimentos alterables.

Con el antimonio, cobre y plomo forma el metal Babbitt, el metal para tipos y aleaciones para vaciados. Con el cobre, forma latones y bronces diversos. De menos importancia en su empleo en tubos plegables, aleaciones fusibles, aleaciones de revestimiento ornamentales y resistentes a la corrosión y

compuestos y reactivos químicos.

Para el estaño puro, punto de fusión 231.9°C. Punto - de ebullición 2270°C. Densidad para el estaño gris  $d = 5,77$  , para el estaño blanco  $37.29^{15}$  .

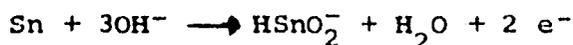
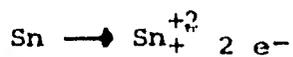
REACCIONES.- El estaño es anfótero; reacciona con las bases fuertes y con los ácidos y es relativamente resistente a las soluciones casi neutras. El metal normalmente está recubierto por una invisible película de óxido estánnico, la cual puede ser completamente eliminada por los ácidos o por los -- álcalis.

Los ácidos halogenhídricos atacan al estaño particularmente cuando están calientes y concentrados. El ácido sulfúrico caliente disuelve el metal, especialmente en presencia de oxidantes. El ácido nítrico diluido y frío ataca el estaño lentamente, con mayor rapidez el ácido concentrado y caliente. El ácido oxálico es quizá para el estaño el más corrosivo de los ácidos orgánicos comunes.

Las soluciones diluidas de álcalis débiles, como el hidróxido de amonio y el carbonato de sodio, producen escaso efecto en el estaño; un álcali fuerte como el hidróxido de - sodio es corrosivo en frío aunque este diluido. Los álcalis de fuertes disuelven el estaño con formación de estannatos, -

Las sales con reacción ácida en solución, como el cloruro -- de aluminio, atacan al estaño en presencia de oxidantes o -- del aire. Las soluciones de cloruro férrico atacan al estaño en presencia del oxígeno o del aire, los medios no acuosos - producen poco efecto en el estaño.

Los potenciales de oxidación-reducción son los si-- guientes:



El estaño en solución se reconoce por la formación de un precipitado blanco con cloruro mercuríco. El estaño esta - noso en solución da un precipitado rojo con tolueno-3,4 di - tiol (Ditiol).

#### DETERMINACION DE ESTAÑO POR EL METODO DE FENIL FLUORONA.

El método de la fenil fluorona de Luke (42) que origi- nalmente se aplicaba en la determinación del estaño en produc- tos de acero dió excelentes resultados en la sensibilidad y exac- titud para la determinación del estaño en productos enlatados. La característica notable de este método es el uso de una do-- ble extracción con carbamato para reducir la interferencia de las grandes cantidades de otros metales. El método original --

fué desarrollado para materiales que contenían interferencias de metales en grandes cantidades. El método se modificó para usarse con los alimentos que contienen cantidades relativamente pequeñas de tales metales (43).

#### METODO.

#### APARATOS Y REACTIVOS.

a) Colorímetro.- Un colorímetro "Spectronic 20" de -- Bausch and Lomb con cubetas de 11.67 mm de diámetro interno.

b) Solución estandar de estaño 20 mg. por ml. Colocar 0.2500 g. de metal de estaño puro en un matraz de 250 ml. -- agregar 10 ml. de  $H_2SO_4$  y disolver por calentamiento. Calen-- tar hasta que aparezcan abundantes vapores. Agregar 30 ml. de ácido sulfúrico, enfriar, agregar cuidadosamente 125 ml. de agua, enfriar, transferir a un matraz volumétrico de 250 ml. - y completar el volumen. Transferir 5 ml. de esta solución patrón estandar a un matraz volumétrico de 250 ml., agregar 75 ml. de ácido sulfúrico diluído (1-2), enfriar y completar el volumen.

c) Solución de Carbamato.- Disolver 4 g. de dietildi tiocarbamato de dietil amonio en 200 ml. de cloroformo. Prepa rarla diariamente.

d) Solución de yoduro de potasio-ácido ascórbico. Di

solver 6 g. de yoduro de potasio más un gramo de ácido ascórbico en 20 ml. de agua y mezclar. Preparar diariamente.

e) Solución reguladora. pH de 5. Disolver 225 g. de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ó 135 g. de  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  anhidro en 175 ml. de agua aproximadamente. Filtrar si es necesario. Transferir a un matraz volumétrico de 500 ml. conteniendo 120 ml. de ácido acético, enfriar y completar el volumen.

f) Peróxido de Hidrógeno (al 3%). Diluír 5 ml. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% a 50 ml. con agua.

g) Solución de goma arábica. Disolver 0.5 g. de goma a rábica en 50 ml. de agua caliente y filtrar, prepararla diaria mente.

h) Mezcla triácida. A 120 ml. de ácido sulfúrico agregar 60 ml. de ácido nítrico y 30 ml. de  $\text{HClO}_4$  al 70-72% y mezclar.

i) Solución de Fenilfluorona. Transferir 0.1000 g. de fenilfluorona (2,6,7-Trihidroxi-9-fenilsojanten-3-ona) a un -- vaso de precipitado de 400 ml., agregar 100 ml. de metanol y 1 ml. de ácido clorhídrico y agitar hasta disolver. Transferir a un matraz volumétrico de 250 ml. seco y completar el volumen con metanol. Almacenar en una botella de vidrio en el refrigerador y desechar después de una semana.

j) Sulfato de hidracina. Grado reactivo, forma cristalina.

#### PREPARACION DE LA CURVA DE CALIBRACION.

Transferir 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 ml. de la solución estándar de estaño diluido (20 g/ml) a embudos de separación de 125 ml., conteniendo respectivamente 50.0, 49.5, 49.0, 48.5, 48.0 ml. de ácido sulfúrico diluido (1-9). Agregar 25 ml. de solución de carbamato, agitar momentáneamente, aliviar la presión en el embudo y entonces agitar vigorosamente por 30 segundos. Dejar que las capas se separen y descargar la capa inferior. Agregar 5 ml. de cloroformo, agitar por 10 segundos y - descargar la capa inferior. Repetir con una segunda porción de 5 ml. de cloroformo.

Drenar la solución acuosa en un matraz Erlenmeyer de 125 ml., calentar a 50°C y regresar la solución al embudo. Agregar 2 ml. de la solución de ácido tioglicólico y 2 ml. de la solución de yoduro de potasio-ácido ascórbico, taponar el embudo y mezclar. Dejar reposar sin el tapón por 20 minutos para reducir el estaño.

Agregar 20 ml. de la solución de carbamato, taponar el embudo, agitar, aliviar la presión del gas, taponar y agitar vigorosamente por 30 segundos. Dejar que las capas se separen y drenar la capa inferior en una cápsula de evaporación

de 200 ml., de Vycor, descargar la solución acuosa del embudo. Evaporar la solución de la cápsula sobre una canasta de calentamiento a baja temperatura a que sólo permanezcan un pequeño residuo de ácido tioglicólico. Agregar 3 ml. de la mezcla triácido y evaporar hasta tener un promontorio seco sobre una flama moderada. Repetir la digestión hasta que no quede carbón en la cápsula. Volatilizar cualquier ácido condensado en el borde superior de la cápsula.

Enjuagar los lados de la cápsula con 2.5 ml. de ácido sulfúrico diluído (1-4). Calentar hasta que aparezcan los vapores de ácido sulfúrico mientras agitar suavemente para evitar salpicaduras. Usar pinzas cubiertas de asbesto para sujetar las cápsulas, no usar forceps de metal. Evitar que grandes cantidades de ácido sean expulsadas. Enfriar, enjuagas la cápsula con 4.5 ml. de agua y enfriar.

Agregar en el siguiente orden; 0.5 ml. de peróxido de hidrógeno al 3%, 5 ml. de la solución reguladora; 0.5 ml. de la solución de goma arábica y 5 ml. de la solución de fenilfluorona, agitar entre cada adición con una varilla de vidrio, dejar reposar 5 minutos.

Agregar 8 ml. de ácido clorhídrico diluído (1-9), agitar hasta que el precipitado blanco se haya disuelto y completar el volumen en un matraz volumétrico de 25 ml., con --

ácido clorhídrico (1-9). Transferir una porción de la solución a las cubetas y leer a 510  $m\mu$  contra el "blanco". Preparar la curva de calibración.

#### DISCUSION.

Por el uso de la reducción del sulfato de hidracina, de la reducción del yoduro de potasio-ácido ascórbico-ácido tioglicólico y la doble extracción del carbamato, es posible la determinación de cantidades microgramicas de estaño en presencia de los siguientes minerales contaminantes: cobre, bismuto, mercurio, arsénico (III), antimonio (III), plata, cadmio, indio, selenio, telurio, paladio, molibdeno, cromo, VI y fierro (III). Aunque el estaño (II) es extraído por el carbamato, el estaño (IV) no se extrae; por lo tanto el método de la doble extracción con carbamato con reducción intermedia del estaño al estado de valencia mas baja es recomendable. - Se ve que la exactitud y la precisión se incrementan cuando el tamaño de la muestra que se va a digerir se ajuste de manera que contenga 100 g. de estaño o más. Una muestra de 10g de la mayoría de los alimentos con frecuencia contiene esta cantidad. La sensibilidad del método es adecuada y se puede incrementar usando cantidades muy grandes o un colorímetro más sensible que el empleado en este procedimiento.

El método como se describió es adecuado para la detección del estaño en los alimentos enlatados. Aunque es aparentemente largo y tedioso, no lo es tanto como lo son otros métodos estandares cuando se encuentran presentes trazas de los contaminantes y el alto nivel de recuperación del estaño garantiza su uso.

#### DETERMINACION DEL ESTAÑO POR EL METODO DE QUERCETINA.

El objeto del siguiente método es el de demostrar el amplio rango de trabajo de la quercetina (3,5,7,3',4'-penta-hidroxiflavona), y el de comparar el método espectrofotométrico de quercetina con la determinación por absorción atómica del estaño.

Se hizo un estudio preliminar para probar que el método espectrofotométrico con quercetina parece ser el más adecuado para las concentraciones más bajas. De acuerdo con la ley de Beer se indica que el complejo de quercetina-estaño con una alta constante de estabilidad se formó al menos en el rango de 1 a 400  $\mu\text{g}$  (en 50 ml. de la solución final), la absorbancia es el factor limitante superior. Cuando las soluciones de quercetina-estaño contienen cantidades superiores de estaño (al menos hasta 2000  $\mu\text{g}$ . de estaño) por 50 ml. son diluidas con la solución de quercetina, de manera que sus concentraciones corresponden al rango medible 1 a 400  $\mu\text{g}$ . por 50ml

y por lo tanto también esta de acuerdo con la ley de Beer.- Este resultado indica que el nuevo factor limitante en el análisis de alimentos no será la formación del complejo de quercetina-estaño, sino más bien la formación de los compuestos insolubles durante la formación húmeda, encontrado por Kirk y Pocklington (44).

La absorbancia, calculada de la pendiente de la curva de calibración obtenida con un espectrofotómetro Beckman DB-G es de  $20\ 600\ \text{l mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ , que es aproximadamente un tercio del valor para los dos reactivos bien conocidos del estaño, violeta de catecol y fenilfluorona y aproximadamente tres veces el valor para el ditiol. Por consiguiente cuando se usan celdas de 1 cm., el rango óptimo de 0.1 a 1.1 unidades de absorbancia el error relativo es mínimo en la medición espectrofotométrica correspondiente a una concentración de estaño de 0.6 a  $6\ \mu\text{g ml}^{-1}$ , o de 30 a  $300\ \mu\text{g}$  en 50 ml. de la solución final. Este rango es conveniente para las muestras de los alimentos enlatados. Para los rangos de concentración baja, que en su mayoría se aplican a los residuos de organo-estaño, el uso de haces intensos de luz o expansión de la escala, o ambos, es justificado por la linealidad de la parte inferior de la gráfica de calibración hasta por lo menos a la concentración de  $0.02\ \text{g ml}^{-1}$  o 1 g. en 50 ml. de solu-

ción final.

Al Analytical Methods Committee (45), recomienda -- como satisfactoria la digestión húmeda con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno para las muestras de alimentos enlatados, jugos de frutas y otras muestras de fácil digestión, pero para las determinaciones de organo-estaño Corbin (46), señala que es importante la presencia del ácido nítrico en una cantidad comparable con la del agua contenida en la muestra, especialmente en las etapas iniciales de la incineración, para prevenir la pérdida del organo-estaño. Según los experimentos preliminares realizados el ácido nítrico deberá ser usado como agente oxidante cuando se encuentren presentes ciertos colores naturales o artificiales, especialmente con los carotenoides o con la tartracina, para asegurar una oxidación más completa.

Además de los carotenoides y de la tartracina, hay también otros iones que pueden interferir en la formación del color o la medición o en ambos, del complejo de quercetina-estaño. Conforme a KOCH-DEDIC (47), las sustancias que interfieren son cromo (VI) y, conforme a la experiencia cromo (III), fierro (III), galio, germanio, hafnio, mercurio (I), molibdeno (VI), niobio, platino, escandio, antimonio (III), tantalio, torio, titanio, vanadio (V), tungsteno (VI)

circonio, fluoruro, ortofosfato y oxalato. De los anteriores -- se pueden encontrar cantidades apreciables de fierro en los -- alimentos enlatados, pero puede enmascararse con la tiourea. -- La presencia de cromo puede también enmascararse por lo tanto de -- be llevarse a la práctica el tratamiento con los alimentos en -- latas que contengan este metal o sus compuestos. La separación del estaño (IV) por su extracción como yoduro de estaño (IV) -- en tolueno, que fué propuesta por Newman y Jones (48), provee una solución efectiva para la mayoría de estos problemas de in-- terferencia.

#### METODO.

PRINCIPIO DEL METODO.- En el siguiente método se adoptó el principio de Karvanek, Curda y Miller (49), la medición en la solución de ácido sulfúrico es combinada con la extrac -- ción del estaño en tolueno como yoduro de estaño (IV) en orden a mejorar la sensibilidad y especificidad del método.

Después de la incineración húmeda de la muestra con -- ácido sulfúrico y la extracción del estaño como yoduro de es -- taño (IV) en tolueno se vuelve a extraer como estanato con hi -- dróxido de sodio acuoso. Si la quercetina es usada para la me -- dición cuantitativa, la solución se reacidifica con ácido sul -- fúrico y el fierro que permanece es enmascarado con la tiourea antes de la formación del complejo.

## REACTIVOS.

- a) Agua redestilada y los reactivos de grado reactivo.
- b) Acido sulfúrico, densidad relativa de 1.84
- c) Acido sulfúrico, 9N Aproximadamente. Mezclar cuidadosamente 250 ml. de ácido sulfúrico, densidad relativa de 1.84 con 500 ml. de agua, enfriar a la temperatura ambiente y diluirl 1 lt. con agua.
- d) Acido nítrico, densidad relativa de 1.43
- e) Oxalato de Amonio, solución acuosa saturada.
- f) Peróxido de hidrógeno, al 30 o 50%, m/v.
- g) Solución de yoduro de potasio 5 M aproximadamente. Disolver 83 g. de yoduro de potasio en agua y diluir a 100 ml. Preparar diariamente.
- h) Tolueno.
- i) Solución de hidróxido de sodio o potasio, 5 y 0.1N
- j) Acido Clorhídrico, 6N.
- k) Solución de ácido ascórbico, al 5% m/v. Prepararla cada semana.
- l) Solución de tiourea, al 10% m/v.
- m) Solución de quercetina, al 0.2% m/v en etanol al 96%.
- n) Etanol al 96% destilado.
- ñ) Solución patrón de estaño (IV). Disolver 0.0951 g. de cloruro de estaño (II) ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en 20 ml. de áci-

do sulfúrico, densidad relativa de 1.84, más 30 ml. de peróxido de hidrógeno al 30%. Evaporar la solución hasta que aparezcan los vapores y dejarla reposar por 10 minutos. Agregar 43 -- ml. de ácido sulfúrico concentrado y entonces con precaución, 50 ml., de agua aproximadamente (usar un matraz de digestión Kjeldahl para este procedimiento). Vaciar la solución en un matraz calibrado de 250 ml., conteniendo 50 ml. de agua aproximadamente. Lavar el matraz Kjeldahl y diluirla solución al volumen -- con agua. Esta solución permanece estable por varios meses cuando es almacenada en una botella de polietileno.

1 ml. de la solución = 200  $\mu\text{g}$  de estaño.

o) Solución estandar de estaño (IV) preparar la solución estandar de trabajo diariamente por la dilución de la solución patrón con ácido sulfúrico 9N aproximadamente para obtener soluciones conteniendo 20 y 2  $\mu\text{g}$   $\text{ml}^{-1}$  de estaño.

Los matraces calibrados, el auto-sacamuestras de vidrio y el resto del material de vidrio, que se usan después de la extracción, deberán estar toda la noche en ácido clorhídrico 6 M antes de ser relavados con agua redestilada, lavar el material de vidrio restante con ácido clorhídrico 6 M y después con agua redestilada.

**INCINERACION DE LA MUESTRA.** - Para la determinación del estaño en los alimentos enlatados y muestras fácilmente digeribles

se usan el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno (45).

Agregar 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado a 2 g. de la materia orgánica en el matraz Kjeldahl de 100 ml., y a la mezcla fría, agregar el peróxido de hidrógeno al 50% gota a gota hasta que la reacción disminuya o hasta que la solución lleque a ser incolora. Entonces calentar la solución hasta que los vapores del ácido sulfúrico sean emitidos, agregar más peróxido de hidrógeno hasta que sea obtenida una solución incolora.

Para las muestras que contienen colores naturales o artificiales tal como los carotenoides y la tartracina, se prefiere usar el ácido nítrico como agente oxidante juntamente con el ácido sulfúrico.

#### PROCEDIMIENTO.

Después de la incineración húmeda, vacias el digerido con ácido sulfúrico en una probeta y agregar ácido sulfúrico concentrado para obtener un volumen correspondiente a un cuarto de un matraz calibrado. El ácido es entonces transferido al matraz calibrado y el matraz de la incineración y la probeta se lavan con agua, la que se agrega al matraz calibrado.

Los procedimientos siguientes se deberán llevar a cabo rápidamente y con tan pocas interrupciones como sea posible. -

Después de enfriar y de completar el volumen del matraz calibrado con agua, transferir una alícuota que contenga de 0-400 g de estaño a un embudo de separación y agregar una solución del yoduro en la mezcla deberá ser de potasio. Si hay antimonio en la solución, la concentración del yoduro en la mezcla deberá ser 1.5 M., para prevenir la coextracción del antimonio. Si no hay antimonio, agregar 2.5 ml. de yoduro de potasio 5 M a los 25ml. de la solución digerida diluída, mezclar la solución y agregar 10 ml. de tolueno. Agitar la mezcla vigorosamente -- por 2 minutos y dejar que las fases se separen, descargar la fase acuosa, lavar la capa de tolueno, sin agitación, con 5ml de una mezcla que contiene las mismas proporciones de la solución de yoduro de potasio y del ácido sulfúrico 9 N como el -- digerido diluído (1 volumen de la solución de yoduro de potasio para 10 volúmenes del ácido) la fase acuosa es de nuevo -- descargada y la capa de tolueno se colorea de rosa por el yodo extraído. El lavado es repetido sin agitación, la superficie interna del embudo de separación es lavada y la solución del lavado se descarga; 5.0 ml. de agua y 0.50 ml. de solución de hidróxido de sodio 5 M son agregados y los embudos agitados -- por 30 segundos. La capa de tolueno deberá ser ahora incolora. Si no agregar solución de sodio 5 M. de una pipeta graduada -- hasta que el color rosa desaparezca, 2 gotas se agregan en --

exceso. El volumen total de la solución de hidróxido de sodio agregado se anota y el embudo se agita por 30 segundos después de la última adición.

La fase de hidróxido de sodio es transferida cuantitativamente a un matraz calibrado de 20 ml., y el tolueno sobrante descargado; 5.0 ml. de ácido sulfúrico 9 N son agregados al matraz y se mezcla la solución. Si se usan más de 0.5 ml., de la solución de hidróxido de sodio para la extracción, agregar un volumen igual de ácido sulfúrico 9 N en adición a los 5.0 ml. La solución reacidificada es coloreada de amarillo por el yodo, que es reducido a yoduro por la adición de 0.5 a 1 ml. de la solución de ácido ascórbico al 5%.

Una pipeta graduada de 10 ml., se llena con solución -- de tiourea y es parcialmente vaciada en el matraz calibrado llenándolo hasta la marca. El resto se divide igualmente entre dos matraces calibrados de 25 ml. Después de mezclar el contenido del matraz de 20 ml., 10 ml., de esta solución son transferidos por medio de una pipeta en uno de los matraces de 25 ml., los 20 ml., restantes son enjuagados cuantitativamente con etanol en el segundo matraz de 25 ml., que se llena con etanol hasta la marca. Esta última solución sirve durante la medición espectofotométrica como un control en el residuo natural o en los -

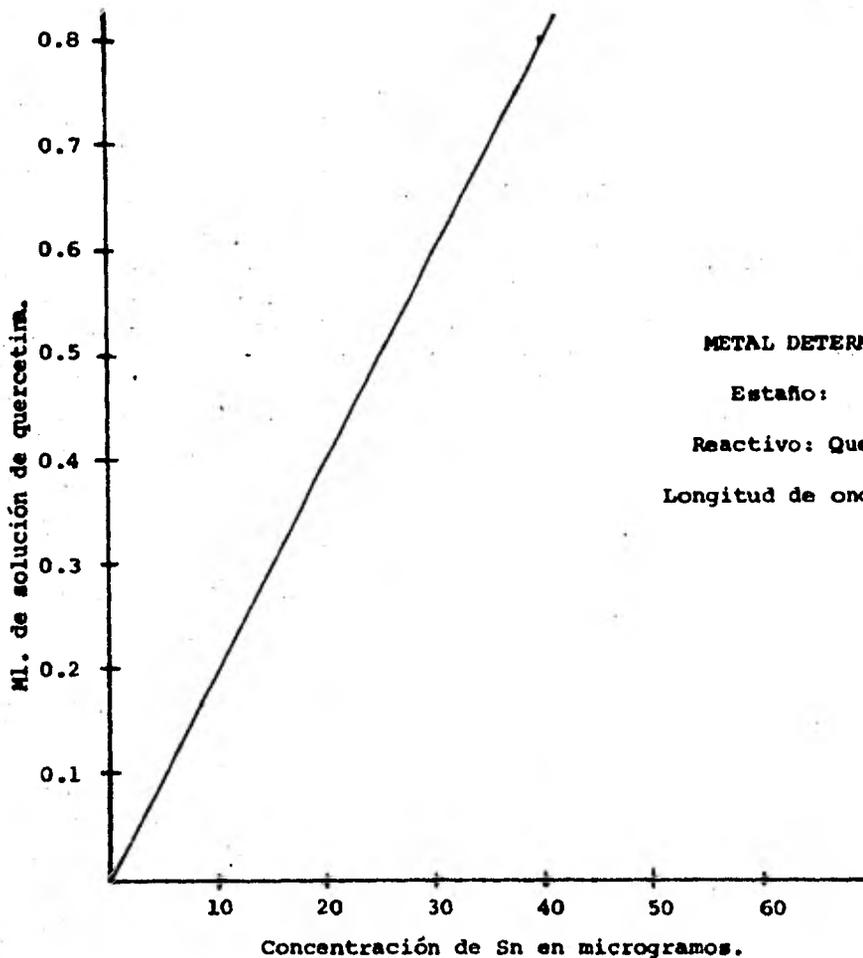
colores adicionados que pueden estar presentes en la muestra. Al primer matraz de 25 ml., agregar 2.50 ml., del reactivo de quercetina y llenar el matraz con etanol hasta la marca. Se deja reposar la solución por media hora su temperatura se controla termostáticamente a 1°C si se requiere un coeficiente de variación menor de 1%.

La absorbanza se mide a 437 mμ usando celdas de 4 cm., si la cantidad de estaño en la muestra esta abajo de 20  $\mu\text{g}$  y celdas de 1 cm., para cantidades entre 20 y 400  $\mu\text{g}$ . Todas las mediciones deberán hacerse contra las referencias de los reactivos "blancos" que son llevados a través del procedimiento, incluyendo los pasos de extracción. Si se usa una solución de referencia fija para todas las mediciones, deberá usarse un "blanco" sin ser extraído como una referencia para los "blancos" extraídos y las muestras. La solución "blanco" sin ser extraída se prepara mezclando 320 ml., de agua con 20 ml. de ácido sulfúrico (densidad relativa de 1.84) enfriar y agregar 200 ml. de la solución de tiourea y 100 ml., de la solución de quercetina. La mezcla se diluye entonces a 1 lt., con etanol al 96%. Se recomienda un control termostático de las cubetas si se desea una precisión mayor de 1%. La absorbanza neta medida de la solución si la quercetina es substraída de la absorbanza neta de la solución del complejo de quercetina para corregir que no se origine color de la quercetina o del complejo.

Gráfica No. 11.

La cantidad de estaño en la masa de la muestra tomada se determina de la gráfica de calibración No. 10, que es lineal al menos dentro del rango considerado es decir hasta 400  $\mu\text{g}$ . - aproximadamente. Como la variación de día a día es considerable comparada con otras contribuciones a la variación total es aconsejable en cada una de las series, comprobar unos pocos puntos de la gráfica de calibración simultáneamente con la muestra medida, usando los mismos volúmenes de los reactivos para las -- muestras y los estándares.

GRAFICA No. 10



METAL DETERMINADO:

Estaño:

Reactivo: Quercetina.

Longitud de onda 443

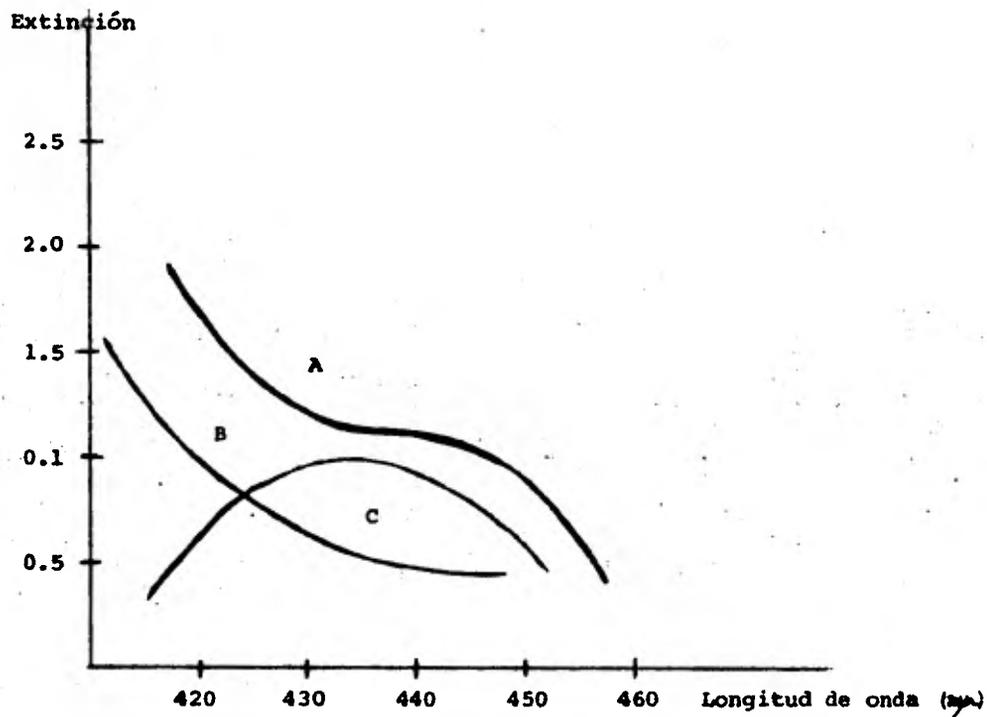
## G R A F I C A No. 11

ESPECTROS DE ABSORCION DEL :

A) COMPLEJO MAS QUERCETINA

B) QUERCETINA

C) COMPLEJO.



## DETERMINACION DE ESTAÑO POR EL METODO DE DITIOIOL DE ZINC.

El método para cantidades de estaño de 30 a 150  $\mu\text{g}$ . - recomendado, está basado en la modificación del método de - - Clark (50,51), propuesta por Ovenston y Kenyon (52,53). El -- lauril sulfato de sodio se usa como agente de dispersión para prevenir la coagulación del complejo rojo de ditiol-estaño.

PRINCIPIO DEL METODO.- La materia orgánica en la mues- tra se destruye por la oxidación húmeda con los ácidos nítrico y sulfúrico (54); o con peróxido de hidrógeno al 50% peso/vo- lumen (libre de estaño) y ácido sulfúrico (55). El residuo se diluye con agua y se extrae con una solución de ditizona en - tetracloruro de carbono para quitar el cobre presente. La so- lución acuosa se deja entonces reaccionar con el ditiol de -- zinc en la presencia del ácido tioglicólico y el lauril sulfa- to de sodio, que actúa como un agente de dispersión para el - complejo de ditiol-estaño. La extinción de la suspensión de - color rojo es medida a 535  $m\mu$ .

La alicuota tomada de la solución de la muestra debe- rá contener entre 30 y 150  $\mu\text{g}$  de estaño.

## REACTIVOS.

Todos los reactivos deberán ser de grado reactivo a - menos que se especifique otra cosa.

a) Solución de ditizona.-Preparar una solución al --

0.02% peso/V en tetracloruro de carbono. Esta solución deberá ser preparada recientemente o almacenada en el refrigerador.

- b) Solución de Lauril sulfato de sodio.-Preparar una solución acuosa al 1% peso/V usando el lauril sulfato de sodio de grado Q.P.
- c) Acido sulfúrico al 20% V/V. A 50 ml., de agua agregar cuidadosamente 20 ml., de ácido sulfúrico concentrado (densidad relativa de 1.84). Enfriar y diluir a 100 ml.
- d) Solución patrón de Estaño.- Disolver 0.100 g. de estaño granulado puro en 20 ml. , de ácido sulfúrico (densidad relativa de 1.84), calentando hasta que --aparezcan los vapores. Enfriar, diluir cuidadosamente con 150 ml., de agua y enfriar otra vez. Agregar 65ml de ácido sulfúrico (densidad relativa de 1.84) en --friar de nuevo y transferir a un matraz calibrado de 500 ml., diluir 10 m., de la marca con agua.
- e) Solución estandar de Estaño.- Diluir 10 ml., de la solución patrón de estaño a 100 m., con agua. Prepararla diariamente ( 1 ml. de la solución igual a 20<sup>4</sup>g de estaño).

f) Ditiol de Zinc.- Disolver 0.2 g. de ditiol de zinc en la solución de hidróxido de sodio al 1% conteniendo unas gotas de etanol. Agregar 1 ml. de ácido tioglicólico y diluir a 100 ml., con la solución de hidróxido de sodio al 1%, prepararla antes de usarla.

#### PROCEDIMIENTO.

● Destruir la materia orgánica en una cantidad apropiada de la muestra por oxidación húmeda con los ácidos sulfúrico y nítrico usando cualquiera de los dos métodos siguientes sin la continuación de los métodos o con ácidos sulfúricos, perclórico y nítrico usando los mismos siguientes métodos pero con la continuación de los métodos o con el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno al 50% peso/vol., usando el procedimiento de "Incineración de la muestra".

Cuando sea terminada la oxidación, diluir la solución con 10 ml., de agua y llevar a ebullición lentamente hasta que aparezcan los vapores. Transferir la solución clara a un matraz calibrado de tal volumen que la solución diluída contenga no más que el equivalente de 4 ml., de ácido sulfúrico concentrado por 100 ml.

Transferir con la pipeta 20 ml., de esta solución conteniendo entre 30 y 150  $\mu$ g de estaño en un embudo de separación, agregar 5 ml. de la solución de ditizona y agitar el em-

udo. Dejar que las capas se separen y descargar la capa inferior de ditizona, continuar la extracción con porciones sucesivas de 5ml., de la solución de ditizona hasta que los extractos permanezcan de color verde. Lavar la solución acuosa con dos -- porciones sucesivas de 5ml, de tetracloruro de carbono y descargar los lavados.

Transferir la fase acuosa a un matraz calibrado de 20ml y agregar ácido sulfúrico al 20%, de tal manera que la solución final tenga el equivalente entre 0.7 y 1 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Agregar 1 ml. de la solución de lauril sulfato de -- sodio, mezclar y entonces agregar 1 ml. del reactivo de ditiol de zinc. Diluír a la marca con agua, mezclar completamente y sumergir a un baño de agua hirviente por un minuto exactamente, -- dejar enfriar la solución a la temperatura ambiente por 20 o 30 minutos y medir entonces la extracción de la solución a una longitud de onda de 535 m $\mu$  usando celdas de 1 cm., con una solución del reactivo "blanco" en la celda de comparación. Leer el número de microgramos de estaño equivalentes a la extinción observada de una gráfica de calibración preparada previamente.

Preparación de la curva de calibración.-- Transferir -- alícuotas de la solución estandar de estaño para cubrir el rango de 30 a 150 mg. de estaño a una serie de matraces calibrados de 20 ml. Agregar 5 ml. de ácido sulfúrico al 20%, mezclar y --

proceder como se describió empezando en "Agregar 1 ml. de la solución de lauril sulfato de sodio...".

Medir las extinciones de las soluciones y contruir una gráfica relacionando las extinciones al número de microgramos de estaño.

La precisión de la medición colorimétrica es ilustrada por los datos para una curva de calibración que se presenta en la siguiente tabla. El estaño presente se calculó de las soluciones estandares y de los valores de calibración del equipo - volumétrico usado. Los valores para el estaño presente y el estaño encontrado son calculados a la segunda determinación para estimar la precisión en el rango de 2 a 40 mg. La desviación - estandar indica que puede detectarse 0.16 mg. de estaño. En el rango de 40 a 180 mg. de la desviación estandar relativa indica una precisión de 0.6%.

Datos para la curva de calibración del estaño medido -- colorimétricamente por el método de Ditiol. Tabla No. 18.

TABLA No. 18

DATOS PAR LA CURVA DE CALIBRACION\* DEL ESTAÑO MEDIDO  
 COLORIMETRICAMENTE POR EL METODO DE DITIOI.

ESTAÑO presente <i>µg</i>	ABSORBANCIA <i>µg</i>	ESTAÑO ENCONTRADO <i>µg</i>
2.02	0.020	1.93
3.99	0.044	4.24
7.99	0.083	7.99
19.93	0.205	19.74
39.93	0.415	39.96
59.92	0.627	60.38
80.03	0.841	80.99
99.83	1.030	99.19
119.78	1.250	120.37
139.64	1.449	139.54
159.73	1.659	159.76
179.74	1.849	178.06

\* Volumen = 50 ml.

Longitud de Onda = 530 nm.

Longitud de la celda = 10 cm.

TABLA No. 19

RECUPERACION DEL ESTAÑO DE PORCIONES DE PULPA  
DE FRUTA DE 10 g.

ESTAÑO AGREGADO ppm	ESTAÑO RECUPERADO ppm
15.0	12.7
15.0	13.5
30.0	28.7
30.0	29.5

TABLA No. 20

DETERMINACION DE ESTAÑO POR TRES METODOS DE ESPECTROMETRIA  
DE LA ABSORCION ATOMICA.

MUESTRA	EXTRACCION DIRECTA	FILTRACION DIRECTA	CENIZAS
Piña	28.5	28.0	26.5
Espárrago	12.5	11.4	11
Melocotón	19.5	19.4	19

TABLA No. 21

CANTIDAD DE METALES TRAZA ENCONTRADOS EN ALIMENTOS -  
ENLATADOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORCION --  
ATOMICA EN ppm.

MUESTRA	Pb	Cu	As	Sn
Jugo de - tomate.	0.05-0.06	3.61-3.38	----	-----
Leche	NND	----	----	----
Manzana	NND	0.35-030	----	94.2-61.6
Malteadas	----	----	11.1-10.2	----

NND= Nivel no detectable.

Un estudio de vinos y jugos para determinar estaño, ha sido desarrollado por Raik y Timofeeva (16) siendo usado el siguiente método:

En un embudo de separación a 2 ml. de muestra se les -- añadió 2 ml., de ácido clorhídrico al 10 % (d 1.045) y de 2 a 3 gotas de permanganato de potasio al 10% y después se agita hasta lograr la decoloración. Se añaden 3 ml., de solución de tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ), 10 ml., de agua y 5 ml., de quercetin ( $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ ) al -- 0.2% en solución de etanol. Después de 3-5 minutos, se agregan - 10 ml., de acetato de etilo, se agitan durante 5 minutos, espe-- rando que se separen las capas. La capa orgánica que contenía -- el complejo de estaño-quercetin, o sea la de acetato de etilo -- se seca y se mide la absorbancia a 443 ~~nm~~.

Se traza una curva estandar (gráfica No. 11). El error - relativo promedio fué de 6-5.8%, la duración del análisis lleva de 15 a 20 minutos y la sensibilidad es de 0.5mg. por litro.

TABLA No. 22  
CONTENIDO DE ESTAÑO EN VINOS Y JUGOS

## JUGOS

MUESTRAS	CONTENIDO DE ESTAÑO EN 2ml (micro-g)	ESTAÑO AGREGADO (microg)	ESTAÑO ENCONTRA- DO (microg)	ERROR RELA- TIVO %
Blanco de uva	9.0	20.0	28.5	-1.7
Rosado de uva	3.0	10.0	12.5	-3.9
Rosado de uva	3.0	20.0	21.0	-8.7
Tinto de uva	16	10	27	
Tinto de uva	12	20	30.5	
Tinto de uva	2	20	24.0	
Tinto de uva	44	10	52.0	
Tinto de uva	11.5	10	21.5	
Tinto de uva	11.5	20	32.0	
"Bukuriya"	7	10	17.5	
"Bukuriya"	7	20	24.5	
Manzana	0.0	10	9.5	
Manzana	0.0	20	20.0	
Manzana	0.0	20	20.5	

TABLA No. 22

## CONTENIDO DE ESTAÑO EN VINOS Y JUGOS.

## V I N O S

MUESTRAS	CONTENIDO DE ESTAÑO EN 2ml (micro-g)	ESTAÑO AGREGADO (micro-g)	ESTAÑO ENCONTRA DO (micro-g)	ERROR RELA TIVO %
Rkatsiteli	1.0	20.0	21.5	+ 2.4
Aligote	0.5	20.0	22.0	+ 7.3
Lidiya	0.0	20.0	20.0	0.0
Mesa tinto	0.0	10.0	8.5	-15.0
Vermout blan- co	0.5	20.0	21.5	+ 4.9
Saperavi	0.5	20.0	20.0	- 2.5
Moscatel	0.5	20.0	21.0	+ 2.4
Tinto seco	0.0	10.0	9.0	-10.0
Cognac 3 estrellas	0.5	20.0	22.0	+ 7.4
				<hr/> + 5.8

CONCLUSIONES .

Después de una exhaustiva revisión bibliográfica sobre la determinación de algunos elementos inorgánicos tóxicos y no tóxicos en enlatados, jugos y bebidas alcohólicas, encontramos que es un campo muy extenso, basado generalmente en métodos específicos clásicos los cuales se han modificado combinando reactivos, instrumentos y técnicas.

En este estudio se trataron dos técnicas; La Espectrofotometría de Absorción Atómica y la de Colorimetría.

Se encontró que ambos métodos son precisos, pero el de Absorción Atómica resulto ser más específico, rápido y sensible. Es superior a las mediciones de emisión para la mayoría de los elementos, ya que depende menos de la temperatura de flama y de la interferencia espectral.

Así también son más sencillas sus técnicas que las de Colorimetría; son de fácil manejo, pero tienen el inconveniente de que sus materiales son más caros.

Encontramos también que los metales pesados tienen gran afinidad por los grupos sulfidrilo y estos son esenciales en muchos sistemas enzimáticos por lo que afectan directamente los riñones, aparato digestivo y cerebro principalmente.

Una de las formas de contaminación más grande es la producida por el uso de insecticidas entre los cuales tenemos -

el anhídrido arsénioso que es de gran toxicidad, siendo mortal en dosis de 2 mg/Kg. de peso corporal. Su uso es frecuente contra la filoxera.

Otro es el arseniato de plomo que es doblemente peligroso y también se usa como insecticida, principalmente contra el clorífero de la papa .

Es conveniente para prevenir esta contaminación tener en observación nuestras tierras de cultivo, haciendo análisis de estas tierras, analizando el agua de riego, evitando y/o escogiendo los insecticidas, lo mismo que aditivos y abonos.

También es importante cuidar el manejo de los frutos durante la recolección y transporte, ya que también son fuentes de contaminación.

Durante el proceso podemos evitar la contaminación muestreando las latas, revisando y previniendo todo tipo de fallas y así al final del proceso, tener un producto ya enlatado excelente y listo para salir al mercado.

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

- 1.- Calvery. Food Research. 7, 313. (1943).
- 2.- Kirk, E. Raymond y Othmer, F.; Donald. Enciclopedia de Tecnología Química. UTHEA (Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana). (1961-1966).
- 3.- Elwell, W.T.; y Gidley, J.A.F.- Atomic Absorption Spectrophotometry, 2nd.Ed., Pergamon Press Ltd. (1966).
- 4.- Carpenter, T.D.; y Bichsel, S.E.- Journal of the A.S.S.B.T. 5, 15, 369-379 (1969).
- 5.- Willard, H. Hobard y Merritt, L.Jr.- Métodos Instrumentales de Análisis. Compañía Editorial Continental, S.A. (1972).
- 6.- Snell, F.D.- Colorimetric Methods of Analysis. Vol. II. D. Van Nostrand Co., N.Y. (1949).
- 7.- Joint ABCM/SAC. Committee on Methods for the Analysis of Trade Effluents Analyst. 82, 764. (1957).
- 8.- Analytical Methods Committee. Ibid. 94, 1153. (1969). 403 (1967).
- 9.- Lipis, B.V.; Pchelintsev, A.M. y Spektor, L.A. Sadovod. Vinograd. Vinodel. Mold. 35-37. (1969).
- 10.- Maneva, D.; Pavlova, Iv. y Stamatova, V. Nauch.Tr., Vissh Inst. Khranit. Vkusova Prom., Plovdiv. 299-305. (1969).
- 11.- Weiner, John P. y Taylor, L. -J. Inst. Brew. 195-199. (1969).
- 12.- Gandel'man, Kh.K. Sadovod. Vinograd. Vinodel. Mold. 29-32 (1971)
- 13.- Timofeeva, O.A. y Kryzhanovskaya, E.Kh. Vinodel. Vinograd. SSSR. 23-24 (1973).
- 14.- Desrosier, W. Norman.- Conservación de Alimentos. Edit. C.E. C.S.A. 468-471. (1977).
- 15.- Ribéreau-Gayon, Jean y Peynaud, E.- Análisis de Vinos. Edit. Aguilar. Madrid. (1962).
- 16.- Timofeeva, O.A., Raik, S.Ya. y Kryzhanovskaya, E. Kh. Tr.- Modavskii Nauch. Issled. Inst. Pishch. Prom. No. XI. 168-171 (1971).

- 17.- Analytical Methods Committe. Ibid. 90,515. (1965).
- 18.- Strunk, D.H. y Andreasen, A.A. Journal of the A.O.A.C. 48,3 478-482. (1965).
- 19.- Brandon, A.L. Journal of the A.O.A.C. 41, 122. (1958).
- 20.- Stammer, W.C.- Journal of the A.O.A.C. 33,607. (1950).
- 21.- Coulson, E.J.- Journal of the A.O.A.C. 19, 219. (1936).
- 22.- Greenleaf, A.C.- Journal of the A.O.A.C. 24, 337. (1941).
- 23.- Stone, Irwin, Ind. Eng. Chem. Anal. 6,14,479-481. (1942).
- 24.- Stone, I. Ettinger, R. y Gantz, C.-Anal. Chem. 25,893. (1953).
- 25.- Gran, G.- Anal. Chim. Acta. 14, 150. (1956).
- 26.- Capelle, R.- Chim. Anal. 3,43, 111. (1961).
- 27.- Ashley, S.E. Q. Ind. Eng. Chem. Anal. 11,72. (1939).
- 28.- Strunk, D.H. y Anreasen, A.A. Journal of the A.O.A.C. 2,50, 334-337. (1967).
- 29.- Kratz, Phillip Dec. Lewis, Jay. I. y Feldman Arthur, 3,24, 524-526. (1952).
- 30.- Marthens, R.I. y Githens, R.E. Anal. Chem. 24,991. (1952).
- 31.- Geiger, E.I. y Muller, H.G. Chim. Acta. 26,996. (1943).
- 32.- Bendix, G.H. y Grabenstetter, Doris. Ind. Eng. Chem. Anal. - 10,15, 649-652. (1943).
- 33.- Conn, L.W. Johnson, A.H. Trebler, H.A. y Karpenko, V. Ind. Eng. Chem. Anal. 7,15. (1935).
- 34.- Gerber, Louis. Classen, Ralph I. y Boruff, C.S. Ind. Eng. Chem. Anal. 4,14,364-366. (1942).
- 35.- Szabolotzky, E. Journal Inst. Brew. 76,245-249. (1970).

- 36.- Brandon, A.L. Journal of the A.O.A.C. 45, 638-644. (1962).
- 37.- Brenner, M.W. Mayer, M.J. y Blick, S.R. Proc. Am. Soc. --  
Brew. Chem. 165-174 (1963).
- 38.- Brandon, A.L.- Proc. Am. Soc. Brew. Chem. 228-236. (1969).
- 39.- Wyatt, P.F. Analyst. 80,368. (1955).
- 40.- Analytical Methods Committe. Ibid.85, 629. (1960).
- 41.- Morris, B. Jacobs. The Chemical Analysis of Food and Food  
Products. D. van Nostrand Company, Inc. New York. 182-200.  
(1951).
- 42.- Luke, C.L. Anal. Chem. 28, 1276. (1956).
- 43.- Thompson, Mary H. y McCellam, George, J. As. off Anal. Chem.  
45,979. (1962).
- 44.- Kirk, R.S. y Pocklington, W.O.- Analyst. 71,94.(1969).
- 45.- Analytical Methods Committe. Ibid. 92,320. (1967).
- 46.- Corbin, Homer B. Journal Ass. off Anal. Chem. 53,140(1970).
- 47.- Engberg, Ase. Analyst. 98, 137. (1973).
- 48.- Newman, E.J. y Jones P.D. Analyst. 91,406. (1966).
- 49.- Karvanek, M., Curda, D. y Miler, V. Anal. Abstr. 13, 6510.  
(1966).
- 50.- Clark, R.E.D. Analyst. 61, 242.(1936).
- 51.- Clark, R.E.D. Ibid. 62,661. (1937).
- 52.- Kenyon, C. y Ovestone, T.C.J. Analyst. 80. (1955).
- 53.- Kenyon, C. y Ovestone, T.C.J. Analyst. 566.(1955).
- 54.- Analytical Methods Committe. Ibid. 643.(1960).
- 55.- Analytical Methods Committe. Ibid. 403. (1967).