



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUÍMICA



**DEPTO. DE PASANTES Y
EXÁMENES PROFESIONALES**

**"REACTIVOS ORGÁNICOS" QUE PERMITEN HACER LAS
TÉCNICAS DE GRAVIMETRÍA, COLORIMETRÍA
Y FLUORIMETRÍA".**

M O N O G R A F I A

Que para obtener el título de:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P r e s e n t a :

I S A A C G U Z M A N L O P E Z

México, D. F.

1981



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

INDICE

CAPITULO

I	Generalidades	2
	a) Método Gravimétrico.	
	b) Método Colorimétrico.	
	c) Método Fluorométrico.	
II	El Ditiocarbamato de Sodio Como Reactivo Gravimétrico Colorimétrico y Fluorométrico.	43
	Métodos y Técnicas.	
	Datos y Gráficas.	
III	El 2,3-Naftotriazol Como Reactivo Gravimétrico, Colorimétrico y Fluorométrico.	82
IV	La Dipicrilamina Como Reactivo Gravimétrico, Colorimétrico y de Titulación.	100
	Métodos y Técnicas.	
	Datos y Gráficas.	
V	Conclusiones.	115
VI	Bibliografía.	117

INTRODUCCION

El desarrollo que han tenido los reactivos orgánicos formadores de compuestos organometálicos, ha dado lugar a un cambio en química analítica en los últimos años, ha dado lugar a un amplio campo de aplicación de estos reactivos, conociéndose una cantidad considerable que pueden servir para estos fines.

Con ventajas apreciables, sobre los reactivos comunes empleados en el análisis, como son su insolubilidad en agua, su especificidad, la gran selectividad que pueden presentar en algunos casos, etc. Debido a estas ventajas, los reactivos orgánicos pueden ser utilizados tanto en el análisis Gravimétrico, Colorimétrico, como en el análisis Fluorométrico.

El presente trabajo está enfocado a recopilar información sobre el uso de los reactivos orgánicos para la determinación Gravimétrica, Colorimétrica y Fluorométrica de algunos metales que son: plata, cobalto, cobre, manganeso níquel.

Se trató de obtener una bibliografía bastante amplia sobre el tema y lo mas actualizada posible.

CAPITULO I
GENERALIDADES

ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

El análisis gravimétrico como su nombre lo indica, está basado en mediciones de peso o masa, utilizado para determinaciones de cantidad de sustancia que se analiza. El análisis gravimétrico se divide en tres tipos de determinaciones que son:

- a) Métodos de precipitación.
- b) Métodos electrogravimétricos, y
- c) Métodos de desprendimiento.

I. Métodos de Precipitación

Estos métodos son los de mayor uso y aplicación analítica y se dividen en los siguientes pasos:

1. Pesar el material para analizar.
2. Diluir la muestra pesada.
3. Adicionar un reactivo apropiado que nos forme un compuesto poco soluble con la sustancia que se analiza.
4. Separar el precipitado formado.
5. Purificar el precipitado.
6. Pesar el precipitado después de secarlo o de cualquier compuesto que se forme por el precipitado después de una transformación apropiada.
7. La cantidad de sustancia analizada se determina con el peso final obtenido o de otra manera se introduce el peso de la muestra y se puede calcular el contenido de la sustancia analizada en la muestra original.

Precipitación

La precipitación sirve para separar una substancia de otras, ésta es la base fundamental en las titulaciones por precipitación y es una de las operaciones fundamentales en las determinaciones gravimétricas. En el caso de una determinación, no es necesario que la composición del precipitado formado sea igual a la del compuesto que se pesa al final del análisis. Por esa razón, es recomendable establecer las diferencias entre la forma del compuesto que precipita y la forma del compuesto que se pesa.

Forma del compuesto precipitado:

El precipitado que se forma debe tener baja solubilidad en el medio empleado, debe ser puro o contener un mínimo de impurezas que puedan ser eliminadas antes de pesarlo, debe de tratarse que sea de carácter cristalino formado por partículas gruesas. Debe de poderse secar, calcinar o transformar fácilmente en el compuesto más apropiado para pesarse.

Forma del compuesto pesado:

Es muy deseable que el compuesto que va a ser pesado sea de composición estrictamente estequiométrica, pues ella permite obtener fácilmente el factor gravimétrico en base a consideraciones estequiométricas. Si la composición no es estequiométrica, se puede aplicar un factor empírico.

Otro requerimiento práctico consiste en que la forma que va a ser pesada no sea fácilmente atacada por la humedad, dióxido de carbono u oxígeno del aire.

Factores Involueltos en la Formación y Determinación de un Precipitado.

Hay factores que afectan de diferentes formas la formación de precipitados, y se clasifican en:

- a) Factores que afectan la solubilidad del precipitado.
- b) Factores que afectan las características físicas y pureza del precipitado filtrado.
- c) Factores que afectan la estabilidad y composición del precipitado pesado.

a) **Factores que Afectan la Solubilidad del Precipitado.**

I. Efecto del ión comun.- En un sistema en que un sólido está en equilibrio con su solución, el producto de las concentraciones iónicas está determinado por el producto de solubilidad:

$$[B^+] [A^-] = K \text{ constante} = S_{BA} \quad (1)$$

Si un exceso de los iones se añade a una solución saturada de la sal en agua, el producto de solubilidad es excedido y por lo tanto algo de sal se precipitará; el equilibrio será alcanzado cuando el producto de las concentraciones de los iones sea igual al producto de solubilidad. En otras palabras, un compuesto, que tiene un ión comun con una sal ligeramente soluble, disminuye la solubilidad de ésta.

De la ecuación (1), se observa que para cualquier solución que está en equilibrio con el sólido BA,

la siguiente relación se lleva a cabo:

$$[B^+] = s_{BA} / [A^-] \quad [A^-] = s_{BA} / [B^+] \quad (2)$$

donde s_{BA} es igual al producto de solubilidad de la sal. De estas ecuaciones, se observa que un exceso de B^+ disminuye la solubilidad de la sal BA, lo cual sucede igual para un exceso de A^- , por lo que la solubilidad de un precipitado es disminuida a un valor tan bajo que las pérdidas por solubilidad pueden ser despreciables.

II. Efecto Salino.- La masa activa de una substancia en solución esta dada por su actividad y la concentración: $a = cf$ (2), donde f es igual al coeficiente de actividad del componente. En soluciones muy diluidas f se acerca a la unidad, por lo tanto, $a = c$.

Con un incremento de la concentración iónica, f decrece hasta llegar a un valor mínimo. Con una sal ligeramente soluble BA, la expresión del producto de solubilidad usando las actividades en lugar de las concentraciones quedaría:

$$aB^+ \cdot aA^- = s_{BA} \quad (3)$$

en la cual aB^+ significa la actividad de los iones B^+ y aA^- la de los iones A^- . Combinando las ecuaciones (2) y (3), el producto de la solubilidad sería igual a:

$$[B^+] [A^-] f_B f_A = s_{BA} \quad (4)$$

donde f_B y f_A representan los coeficientes de actividad de los iones B^+ y A^- respectivamente. Los coeficientes de actividad de los iones son afectados por la presencia de otros iones de la solución. Así, en una solución saturada de BA en agua, las concentraciones iónicas son tan pequeñas que f_B y f_A son virtualmente iguales a uno. Cuando

se añade un electrolito que no tiene iones comunes con BA, f_B y f_A disminuyen. despejando $[B^+][A^-]$ de la ecuación (4), quedaría:

$$[B^+][A^-] = S_{BA} / f_B f_A$$

Ya que S_{BA} es una constante, una disminución en el valor del producto $f_B f_A$ da como resultado un aumento del producto $[B^+][A^-]$; esto significa que la solubilidad de una sal ligeramente soluble, generalmente se incrementa en una solución de un electrolito, el cual no tiene ión común con el precipitado. A este efecto se le conoce como:

"Efecto Salino".

III. Formación de iones complejo.- El incremento de solubilidad de un precipitado por medio de la adición de un gran exceso del reactivo precipitante es frecuentemente debido a la formación de iones complejo (un ión complejo se forma por la unión de un ión con cualquier otro ión de carga opuesta o con moléculas neutras). La estabilidad de los iones complejo varía dentro de límites muy amplios, esto es cuantitativamente expresado por el significado de la disociación o constante de inestabilidad. Mientras más estable es el ión complejo, más pequeña es la constante de inestabilidad y más pequeña será la tendencia del ión complejo a disociarse en sus iones constituyentes. Con la mayoría de los precipitados ordinarios, los complejos formados con un exceso del ión común son muy inestables, pero existen algunos que tienen alta estabilidad. Como una regla, se ha encontrado que la solubilidad de un precipitado primero decrece con un exceso del ión precipitante como se espera en el efecto del ión común, pero esta represión de solubilidad puede ser contrarrestada por la tendencia a formar los iones complejo al agregar un exceso del reactivo precipitante. De aquí la importancia de añadir grandes excesos del reactivo precipitante.

IV. Efecto del pH.- Es bien conocido que los electrolitos incrementan la solubilidad de las sales. Los ácidos fuertes tendrán este efecto en la solubilidad de las sales de ácidos fuertes, pero el efecto es pequeño comparado con el que presentan las sales débiles en presencia de iones H^+ . La solubilidad de las sales de ácidos débiles es afectada importantemente por la concentración de iones hidrógeno. Considerando a una sal como completamente disociada en su solución saturada y despreciando la hidrólisis, se puede escribir:



donde A^- es el anión del ácido débil BA. Estos iones pueden combinarse con iones hidrógeno formando el ácido ligeramente disociado:



Por lo tanto, si un poco de ácido es añadido a una suspensión de BA, los iones A^- son eliminados y una mayor cantidad de sal BA se disolverá hasta que el producto de la solubilidad de la sal sea alcanzado:

$$[B^+][A^-] = S_{BA} \quad (5)$$

Si los valores para la concentración del ión hidrógeno, S_{HA} y la constante de ionización del ácido débil K_{HA} son conocidos, uno puede calcular $[B^+]$ y la cantidad de BA que es disuelta. La última es igual a $[B^+]$ asumiendo una ionización completa del electrolito fuerte.

Para que cualquier ión A^- que está asociado a un ión hidrógeno o que queda sin asociar en solución, estará un ión B^+ , tal que:

$$[B^+] = [HA] + [A^-] \quad (6)$$

Substituyendo en la ecuación (6) el valor de B^+ de la ecuación (5), se encuentra que:

$$[HA] = S_{BA} / [A^-] - [A^-]$$

De la constante de ionización de un ácido se despeja HA :

$$[HA] = [H^+][A^-] / K_{HA}$$

quedando entonces:

$$[H^+] / K_{HA} = S_{BA} / [A^-]^2 - 1,$$

$$[A^-] = \sqrt{S_{BA} / H^+ / K_{HA} + 1}$$

$$[B^+] = S_{BA} / [A^-] = S_{BA} \left(\frac{[H^+]}{K_{HA}} + 1 \right)$$

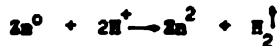
En el caso de que $\frac{[H^+]}{K_{HA}} = 1$:

$$[B^+] = \sqrt{2S_{BA}} = 1.41 \sqrt{S_{BA}}$$

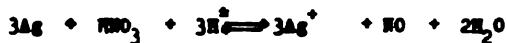
La adición de un ácido para incrementar la solubilidad de un compuesto tiene importancia en química analítica. Por ejemplo, los cloruros y los fosfatos dan precipitados con iones plata en solución neutra. En soluciones ácidas solo ocurre que el cloruro de plata precipita, de esta manera, se pueden separar los cloruros de los fosfatos.

V. Reacciones de óxido-reducción.- Estas reacciones pueden influir aumentando la solubilidad de precipitados poco solubles, o por el contrario, disminuyendo la solubilidad de un compuesto muy soluble.

Los metales en su estado normal son muy poco solubles, sin embargo se pueden disolver cambiando su estado de oxidación a un valor positivo. En el caso del Zinc, que es un metal muy reductor dado que su potencial normal se encuentra abajo de cero volts, la oxidación se logra por medio de los iones hidrógeno de un ácido:



Para otros metales con potenciales normales mayores, la disolución se efectúa con oxidantes fuertes. Por ejemplo, la plata cuya disolución se logra con ácido nítrico:



En el otro caso, la formación de un precipitado se puede favorecer por medio de una oxidación o reducción, como por ejemplo, cuando se precipitan los metales a su estado elemental a partir de sus iones con un agente reductor:



VI. Efecto del disolvente.- En muchos casos la solubilidad de un compuesto puede ser reducida al alterar las propiedades del disolvente o cambiando a un medio diferente. En general, son menos solubles en disolventes orgánicos tales como el alcohol etílico o el éter, que en el agua. En otros casos, como ocurre cuando un metal se une a un reactivo orgánico para formar un compuesto organometálico, se usan para hacer extracciones de este compuesto, disolventes orgánicos tales como

el cloroformo, éter, hexano, o sea se modifica la solubilidad de una sal metálica por medio de la introducción de un compuesto orgánico con el cual forma un quelato insoluble en agua.

VII. Efecto de la Temperatura.- Cuando el precipitado es suficientemente insoluble y estable, y donde otros efectos indeseables (tales como: la hidrólisis de ciertas sales o la oxidación de algunos de los constituyentes presentes) no se presentan, hay algunas ventajas en llevar a cabo la precipitación filtrado y lavado de precipitados a temperatura elevada, ya que en general son mas fácilmente coagulados y llevados a una forma filtrable adecuada.

Las soluciones son filtradas rápidamente cuando estan calientes, principalmente porque su viscosidad es mucho menor. Experimentalmente, se ha encontrado que las soluciones calientes pasan a través de un papel filtro de cinco a diez veces mas rápido que aquellas que estan a temperatura ambiente. Otra ventaja proviene a partir de que las sustancias contaminantes del precipitado son usualmente más solubles en soluciones calientes y por lo tanto es más fácil separalas.

II. Factores que Afectan las Características Físicas y Pureza del Precipitado

1. Características Físicas.- Considerando el mecanismo de precipitación parece razonable esperar que si un precipitado se forma en una solución en la cual su solubilidad normal esta, ligeramente excedida, inicialmente pocos núcleos cristalinos se formarán, y después de que estos estan presentes, la precipitación consistirá principalmente en un alargamiento o "crecimiento" de estos cristales.

Este crecimiento posterior de los cristales está de acuerdo con los hechos experimentales de que la solubilidad de partículas extremadamente pequeñas es apreciablemente mas grande que de las partículas grandes.

Esta conducta es precedida de consideraciones teóricas y ha sido estudiada por varios investigadores, quienes han encontrado incrementos de la solubilidad del orden de 15 a 30 % cuando estudiaron partículas pequeñas (del rango de 0.0001 a 0.0002 mm de diámetro) de sulfato de bario y sulfato de calcio monohidratado. Debido a esto, una solución que está saturada con respecto a partículas mas pequeñas, es obviamente sobresaturado con respecto a las mas grandes y las partículas mas pequeñas tienden a pasar en la solución.

Como precipitados poco solubles, los métodos ordinarios de mezclado de soluciones llevaran siempre a un grado relativamente alto de sobresaturación, y por lo tanto, el precipitado aparecerá como un número grande de partículas muy pequeñas; en realidad estas partículas pueden ser tan pequeñas que quedarán dispersas coloidalmente. Además si un precipitado es extremadamente insoluble, la concentración de la solución saturada será tan pequeña que el crecimiento de cristales grandes a expensas de los mas pequeños y mas solubles será lento. De acuerdo con Von Weiman, este grado de sobresaturación, el cual puede ser expresado como la relación de sobresaturación inicial de la substancia (antes de que la precipitación empiece) a la solubilidad de la substancia en el equilibrio o, $\frac{[Q - S]}{[S]}$, donde Q representa la concentración inicial de la substancia de que la precipitación comience y S la solubilidad del equilibrio, cada una expresada en

equivalentes por litro. Este es el factor más importante y determinante de las características físicas de un precipitado.

De este principio se generaliza que las características físicas de dos precipitados serán las mismas, independientemente de su naturaleza química, si ellos son precipitados bajo las mismas condiciones, y el factor determinante de estas condiciones es el valor de la relación $[Q - S] / [S]$

De lo anterior se deduce que si una sustancia es precipitada bajo condiciones donde $[Q - S] / [S]$ tenga valores diversos sus características físicas serán totalmente diferentes.

De este modo, se ve que, partículas grandes y más fácilmente filtrables pueden ser obtenidas: 1) si la sobresaturación inicial de la solución durante el proceso de precipitación es mantenida alta, y, 2) si se les da tiempo a las partículas pequeñas para que incrementen su tamaño. Además de este crecimiento, si un precipitado cristalino se forma muy rápido a partir de soluciones relativamente concentradas, es probable que muchas imperfecciones resulten en el proceso, por lo tanto, un precipitado que se deja envejecer debe sufrir una recrystalización.

Es deseable en el análisis cuantitativo el obtener el precipitado en una de gránulo grueso o de precipitado cristalino. Para este efecto es conveniente:

- a) mezclar los reactivos lentamente y con agitación;
- b) usar soluciones diluídas;
- c) en muchos casos, incrementar la solubilidad del precipitado usualmente por la adición de un ácido o trabajando con soluciones calientes;

d) dejar el precipitado crecer hasta que el tamaño de la partícula sea tal que pueda ser detenida por el filtro.

2. Pureza del precipitado.- Los precipitados al formarse rar vez son puros. Para el análisis gravimétrico debe de ser posible eliminar las impurezas o cuando menos reducirlos a un grado tal que no afecten la exactitud del resultado. Esta eliminación de impurezas debe efectuarse durante el lavado del precipitado o durante su transformación al compuesto que va a ser pesado.

Las condiciones de velocidad de precipitación, de temperatura y de presencia de sustancias extrañas, influyen en forma notable en la contaminación de un precipitado, la cual puede presentarse por diversas causas como son: coprecipitación, adsorción, oclusión y postprecipitación.

Coprecipitación.- Es cuando un precipitado que se separa de la solución puede quedar contaminado, con otra sustancia que precipita simultáneamente. En general, la coprecipitación, es el resultado de varios efectos como son:

Adsorción.- Puede ser definida como el peso que causa un incremento en la concentración de un gas o sustancia disuelta en una interfase.

La superficie de las partículas del precipitado tiene centros activos o fuerzas de atracción residuales que pueden atraer especies que de otra manera quedarían en la solución. Mientras mas aumenta el área superficial del precipitado, este efecto se hace mas pronunciado. Es por esto que se prefiere obtener un precipitado cristalino grueso con un área superficial relativamente pequeña. Este fenómeno se presenta

principalmente en precipitados amorfos. La adsorción se presenta con mayor intensidad cuanto menor sea la temperatura a la cual se lleva a cabo la precipitación. Aunque un buen lavado del precipitado contaminado por adsorción puede eliminar el problema, se prefiere eliminarlo por digestión del precipitado durante varias horas.

El fenómeno de adsorción es probablemente el menos parcialmente responsable de la coprecipitación.

Oclusión.- Las impurezas contaminantes en el interior de las partículas primarias se forman por el proceso de oclusión. Aunque este proceso podría incluir en su aspecto más simple la formación de soluciones sólidas, generalmente se refiere a una oclusión mecánica, incluyendo la inclusión de líquido madre y del atrapado de iones, esto es, el crecimiento de un precipitado alrededor de un ión absorbido. La retención del líquido madre resulta especialmente pronunciada en los precipitados gelatinosos. El grado de oclusión hasta cierto punto de la velocidad de precipitación. El lavado del precipitado no eliminará en forma apreciable las impurezas ocluidas.

Postprecipitación.- En la postprecipitación, un precipitado inicialmente puro se contamina por una subsecuente precipitación de otra u otras fases sólidas formadas por otra sustancia que es ligeramente soluble en la solución. A menudo esta precipitación secundaria es originada por una sobresaturación del contaminante. La precipitación puede evitarse o por lo menos reducirse, separando con rapidez el precipitado de su líquido madre.

III. Factores que Afectan la composición y Estabilidad del

Precipitado Pesado.

El precipitado después de haber sido filtrado y lavado, debe ser también: a) completamente seco, b) composición definida, c) suficientemente estable para ser pesado con precisión.

Asumiendo que contaminantes volátiles no se encuentran presentes (usualmente como material coprecipitado), los precipitados pueden dividirse en dos tipos:

1. Aquellos que son pesados en la misma forma en que fueron filtrados.
2. Los que son convertidos en un compuesto más estable y uniforme que el original.

Con los precipitados del primer tipo, es necesario solo quitar el agua superficial o algún otro medio usado. Con estos precipitados

el secado puede ser hecho a temperaturas bajas relativamente, en algunos, tan bajas como 110 C. En otros casos, donde el agua está firmemente adherida, o donde una alta exactitud es deseada, como en determinaciones de pesos atómicos, se pueden usar temperaturas altas.

Los precipitados del segundo tipo pueden ser divididos dentro de tres diferentes subgrupos:

- a) Aquellos que para secarlos es necesario temperaturas relativamente altas para la eliminación completa de lo que se llama "agua de constitución". Es necesaria esta eliminación porque de otro modo el compuesto pesado sería de composición no bien definida; generalmente en este grupo se encuentran algunos hidratos que es

necesario pasarlos a óxidos para que sean pesados.

- b) El segundo subgrupo se compone de precipitados que pueden ser parcialmente descompuestos en el secado por calentamiento, y por lo tanto es necesario convertir éstos en un compuesto de composición mas uniforme y estable antes de que ello sean pesados.
- c) Cuando no se conoce la composición estequiométrica de un precipitado filtrado y es necesario pasarlo a un compuesto que sí posea una composición definida.

Reactivos orgánicos como precipitantes.

Los compuestos orgánicos que son de importancia en el análisis cuantitativo inorgánico en la separación y en la determinación final de los elementos . Los reactivos orgánicos que reaccionan con metales pueden ser divididos dentro de dos clases:

- a) Aquélos que forman sales heteropolares y electrovalentes y
- b) Aquéllas que forman complejos internos (quelatos).

Los reactivos de la primera clase contienen grupos con átomos de hidrógeno reemplazables, pero no otros grupos funcionales. Un ejemplo de este tipo de reactivos es el ácido óxalico, el cual ha sido usado desde los primeros días del análisis.

Los reactivos orgánicos de la segunda clase contienen además del hidrógeno reemplazable, un grupo funcional de carácter básico tal como $-\text{NH}_2$, $-\text{N}$, $=\text{O}$; con el cual el metal se coordina para formar un anillo de cinco o seis miembros (de ahí el nombre de quelato).

En tales compuestos el metal está unido por fuerzas covalentes en estado no iónico. Los compuestos organometálicos formados son frecuentemente muy poco solubles en agua, de composición definida, estables y usualmente fáciles de filtrar. Debido a estas propiedades estos compuestos sirven muy bien como una forma de determinación en análisis gravimétrico y también se han extendido al análisis volumétrico.

Por otra parte, el peso molecular de los compuestos formados es frecuentemente alto y de este modo se obtiene una gran cantidad al pesar el compuesto como tal y no tener que pasarlo al óxido.

Algunos precipitados son contaminados con un exceso del reactivo el cual no puede ser fácilmente eliminado por lavado.

Con el objeto de obtener buenos resultados por el método gravimétrico, el precipitado puede ser transformado al óxido por ignición.

Lo mismo debe hacerse cuando un precipitado no tiene una composición estequiométrica simple o si éste se descompone en los lavados y el secado. Algunas veces los complejos metálicos internos son fuertemente coloridos (y diferentes en matiz que el del reactivo), entonces éstos pueden tener buenos usos en análisis colorimétrico.

Muchos de los complejos quelato son solubles en disolventes orgánicos no miscibles con el agua tales como el cloroformo y el éter. Este comportamiento es de valor en separaciones de bajas concentraciones de metales.

La solubilidad en agua de los complejos metálicos internos puede ser incrementada por la introducción de grupos polares tales como $-OH$ y $-SO_3H$, en el reactivo.

Por ejemplo , alfa-beta-naftol forma compuestos con el cobalto, fierro y cobre, los cuales son fácilmente solubles en cloroformo. Con la introducción de uno o mas grupos ácidos sulfónicos en el reactivo se origina un compuesto, fuertemente colorido con cobalto el cual es soluble en agua y no es extraído por el cloroformo.

Algunos reactivos de la clase de quelatos reaccionan con un número limitado de metales y entonces son llamados selectivos o específicos.

De este modo, los reactivos conteniendo el grupo 1,2-dioxima dan precipitados poco solubles con paladio y níquel. Algunos complejos son también formados con otros ciertos metales , divalentes, como el cobalto y el cobre, pero estos complejos son solubles en agua.

Es mas correcto el hablar de la especificidad o selectividad de una reacción que de un reactivo. En el caso de la dimetilglioxima de una reacción que puede ser llamada específica con el paladio, tal que solo este metal es precipitado en un medio ácido; el níquel que también reacciona con la dimetilglioxima no es un precipitado a menos que la solución esté cercana , neutra o ligeramente alcalina. Ambos metales pueden ser determinados con el mismo reactivo. Este ejemplo enfatiza la gran importancia que tiene el control del pH en el uso de reactivos orgánicos.

Por otra parte, la selectividad puede ser manejada en muchos casos haciendo uso del estado de oxidación de los elementos que van a ser determinados. Por ejemplo, el uranio (IV) precipita cuantitativamente con cupferrón en una solución al 5 ó 10 % de ácido sulfúrico o clorhídrico donde el uranio (VI) no reacciona.

El dar una clasificación rígida de los numerosos reactivos orgánicos que pueden ser útiles para las determinaciones analíticas resulta difícil. Los más importantes son aquellos que forman los complejos quelato, debido a las propiedades químicas y físicas que presentan.

ANALISIS COLORIMETRICO

Los métodos colorimétricos se basan en las medidas de las propiedades físicas de las soluciones, tales como la absorción y dispersión de la energía radiante que determina la naturaleza o concentración de un elemento o compuesto en una solución.

Probablemente el primero que usó estos métodos en análisis fue Plyni , 60 años después de Cristo, para identificar fierro en vinagre, usando una solución de extractos de nueces. Herapath en 1852, usó ticionato de potasio como un reactivo para identificar fierro y Nessler en 1865 determinó colorimétricamente el amoniaco.

El color de una sustancia se debe a que absorbe luz de cierta longitud de onda. Si la solución no absorbe luz, se verá transparente; en cambio, si absorbe toda la luz que incide sobre ella, la sustancia se verá completamente negra. Pero si la solución absorbe únicamente una cantidad parcial de la energía radiante que incide sobre ella (una longitud de onda determinada), entonces la sustancia presentará un color determinado dependiendo de la intensidad de radiación que se ha absorbido y de la que sea transmitida.

La cantidad de luz absorbida por una solución está en relación directa con la energía radiante que se necesita para la excitación de los electrones. Entre más fácil se excitan los electrones de una molécula, menor será la intensidad de energía necesaria para la excitación y mayores serán las longitudes de onda que absorba esa molécula. Entre las sustancias inorgánicas, las principales sustancias coloridas

son las que tienen elementos de los subgrupos secundarios con orbitales electrónicos incompletos capaces de absorber energía radiante. Entre las sustancias orgánicas coloridas están aquellas en las cuales los compuestos orgánicos contienen dobles uniones conjugadas, tales como el grupo quinona, o grupos donadores de electrones, o grupos aceptores de electrones y otros.

Los compuestos coloridos cambian su color con el tiempo, unos en mayor grado que otros. Al principio, la intensidad del color aumenta con el tiempo hasta que llega un momento en que la intensidad permanece constante. A este período se le llama con el nombre de "tiempo de maduración del color" y está relacionado con la reacción de formación del compuesto colorido. Esta etapa es la indicada para hacer las determinaciones colorimétricas, y entre mayor es la etapa de maduración, más apropiada es la reacción. Después de la etapa de maduración del color, éste empieza a disminuir en intensidad, por lo que su absorción también disminuye. Esta etapa también toma un tiempo determinado y es debida a la descomposición del compuesto colorido por la acción de la luz, del oxígeno atmosférico y de otros factores.

Debido a que en algunas reacciones se necesita un tiempo determinado para que se produzca la máxima intensidad del color, es conveniente que en cualquier determinación colorimétrica se establezca el tiempo en que se alcanza la intensidad máxima y el tiempo que dura el período de máxima intensidad.

La absorción y emisión de la energía en el espectro electromagnético ocurre en forma de paquetes discontinuos también llamados fotones:

$$E = h\nu; \quad \nu = c/\lambda$$

donde E es igual a energía; h es igual a la constante de Planck; ν es igual a la frecuencia; λ es igual a la longitud de onda y c es igual a la velocidad de la luz. La intensidad de la luz es proporcional al número de fotones por segundo que son propagados por el haz.

Cuando un haz de energía radiante incide en una sustancia, le pueden suceder varias cosas: 1) puede pasar a través de la materia habiendo solo una pequeña absorción, por lo que habrá una pequeña pérdida en la intensidad; 2) la dirección de propagación del haz se puede alterar por reflexión, refracción y difracción; 3) la energía radiante puede ser total o parcialmente absorbida. La absorción involucra una transferencia de energía al medio. El proceso de absorción es un fenómeno específico relacionado con las características de las estructuras moleculares.

En el análisis colorimétrico se determinan pequeñas cantidades de sustancia; la determinación se hace rápida y no es necesario purificar completamente, en algunos casos, la sustancia que se va a determinar. Las observaciones de color o su intensidad se pueden hacer con celdas fotoeléctricas o con el ojo humano, y además se debe usar luz blanca, para la determinación.

Cuando un rayo luminoso de intensidad I_0 incide sobre una celda que contiene una solución colorida, una parte de la intensidad incidente se refleja por la superficie de la celda (I_r), otra es absorbida por la solución (I_a) y el resto logra atravesar la celda (I_t), por lo que deduce que cualquier clase de intensidad de luz se puede obtener con la siguiente relación:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Debido a que generalmente se usa la misma celda para hacer las determinaciones colorimétricas, la intensidad reflejada permanece constante en todas las lecturas y debido a que es muy pequeña se desprecia, simplificándose la relación anterior:

$$I_0 = I_a + I_t$$

De estas tres cantidades, la intensidad absorbida no se puede leer directamente, por lo que su valor se obtiene por diferencia entre los valores I_0 e I_t .

Después de varios experimentos llevados a cabo por P. Bouguer y J. Lambert se pudo establecer, que las soluciones coloridas siguen la Ley: "Las capas de una substancia del mismo espesor, siempre absorben la misma fracción de luz que incide sobre dicha solución".

Esta Ley se obedece manteniendo constante la temperatura, el espesor de la celda y otros factores. La representación matemática de esta ley está dada por la siguiente relación:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kb}$$

donde I_t es la intensidad transmitida por la solución,

I_0 es la intensidad incidente,

e es la base de los logaritmos naturales,

b es el espesor de la capa

k es una constante de proporcionalidad.

Si cambiamos la ecuación a logaritmos comunes, quedará:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kb}$$

donde k es el coeficiente de absortividad.

Analizando la ley anterior, se deduce que conforme se aumenta el espesor de la capa de solución en forma aritmética, la intensidad de la radiación transmitida disminuye geométricamente. En otras palabras, si cierto espesor absorbe la mitad de luz, entonces el espesor que sigue al primero y es igual al anterior, no absorbe totalmente la otra mitad sino, la mitad de esa mitad, por lo que la reducirá a un cuarto. La representación matemática de lo anteriormente expuesto, será:

$$dI/I = -k' db$$

donde k' es una constante de proporcionalidad, y el signo negativo indica que el poder de radiación disminuye a medida que el paso óptico aumenta.

Integrando entre los límites I_0 e I quedaría:

$$\ln I/I_0 = k' b$$

Al transformar a logaritmo base 10, solamente cambia la constante de proporcionalidad, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$\log I/I_0 = -kb$$

La relación anterior nos dice que el poder radiante de una luz no absorbida disminuye exponencialmente conforme al espesor del medio absorbente aumenta exponencialmente, es decir:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k' b} = I_0 \cdot 10^{-kb}$$

De una cantidad considerable de pruebas de laboratorio se han encontrado que el poder absorbente de cualquier solución está determinado por completo por su coeficiente de absortividad (k). El coeficiente de absortividad depende de la naturaleza del soluto y de la longitud de onda de la luz incidente. Por lo que la ley de Bouguer-Lambert es válida únicamente para luz monocromática.

Beer al estudiar la absorción de la luz por soluciones describe la relación entre el poder de radiación de la luz incidente y de la transmitida, en función de la concentración de la especie absorbente para un espesor óptico de longitud constante.

El enunciado de la Ley es el siguiente : " El poder de radiación de un haz disminuye en progresión geométrica a medida que la concentración aumenta en progresión aritmética". La expresión matemática de esta ley es la siguiente:

$$I/I_0 = -k' c$$

donde: k' es una constante de proporcionalidad.

c es la concentración.

La derivación matemática de esta Ley es análoga a la Ley de Lambert, partiendo de la expresión:

$$dI/I = k' dc$$

Tanto la Ley de Beer como la de Bouguer-Lambert se pueden combinar y representar por una sola ecuación, la cual considera la relación

entre el poder de la radiación de la luz incidente y el de la transmitida, en función de la longitud de paso óptico como de la concentración de la especie absorbente. Su representación matemática es:

$$\log I/I_0 = k \cdot b \cdot c$$

en donde k es una constante de proporcionalidad que depende de la longitud de onda de la radiación, así como de la naturaleza del material absorbente; b es igual a la longitud de onda del paso óptico y c la concentración. De las unidades en que se expresa b y c dependerá el valor y las unidades de la constante de proporcionalidad. La longitud del paso óptico generalmente se expresa en centímetros y la concentración se puede expresar en dos formas: gramos por litro o en moles por litro.

Cuando la concentración se expresa en la primera forma, la constante de proporcionalidad k se llama absorptividad "a", y cuando la concentración se expresa de la segunda forma, la constante de proporcionalidad recibe el nombre de absorptividad molar "é".

Las diferentes en que se puede expresar la Ley de Lambert y Beer son las siguientes:

$$\log I/I_0 = -abc \qquad \log T = -abc \qquad A = abc$$

$$\log I/I_0 = -\epsilon bc \qquad \log T = -\epsilon bc \qquad A = \epsilon bc$$

en donde: A es igual a la absorbancia y se define como el logaritmo de base 10 negativo de la transmitancia; T es igual a la transmitancia

y se define como la relación entre el poder de radiación I_t transmitido por una solución, y el poder de radiación I_0 que incide sobre la misma. La forma en que se puede comprobar que una solución sigue la Ley de Lambert y Beer es graficando la concentración contra la intensidad de luz transmitida, poniendo en el eje de las abscisas los valores de la concentración o los valores del espesor de la capa, y en el eje de las ordenadas se colocan los valores de la intensidad transmitida.

Esta gráfica debe ser una línea recta para que siga la Ley de Lambert y Beer. (Fig A).

Entre mayor es el valor del coeficiente de absortividad solar, mayor es la sensibilidad del método colorimétrico.

$$A = \log I_0/I_t = \epsilon bc$$

En esta ecuación se puede ver que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, tal como se muestra en la Figura B.

La Ley de Lambert y Beer se obedece solamente a determinadas concentraciones, lo cual se nota por medio de la gráfica anterior.

Cuando se aumenta la concentración, la curva comienza a desviarse de la línea recta. La pendiente de cada recta depende del coeficiente de extinción solar y del espesor de la capa absorbente de la luz.

De acuerdo al equipo usado en la determinación colorimétrica, los métodos se dividen en:

- a) Visuales.- Son aquellos en los que se usan tubos Nessler y colorimétricos.
- b) Fotoeléctricos.- EN los cuales se emplean

FIGURA: A
INTENSIDAD DE LUZ TRANSMITIDA
CONCENTRACION DE LA
SUSTANCIA ABSORBENTE.

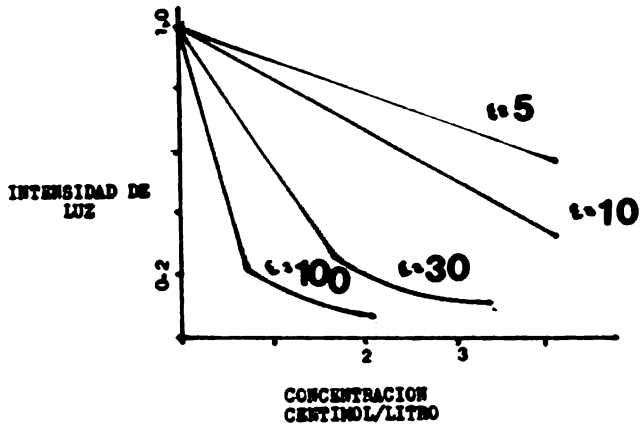
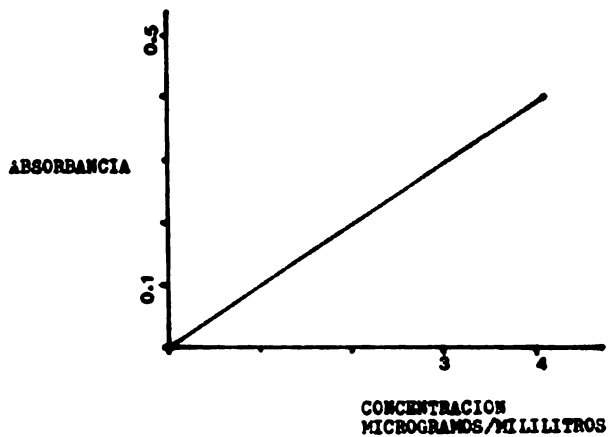


FIGURA: B
ABSORBANCIA CONTRA
CONCENTRACION



instrumentos contruidos sobre el fundamento de una celda foto - eléctrica.

Ultimamente los instrumentos fotoeléctricos estan desplazando a los colorímetros debido a lo obsoleto que estos y a la baja precisión del ojo humano y su rápida fatiga.

Lo único que se necesita con los métodos fotoeléctricos es que el analista use muestras de concentración conocida, les toma su lectura de absorbancia a cada una, construye una curva de calibración graficando absorbancia contra concentración, en seguida debe leer las absorbancias de las muestras problema y las lecturas obtenidas se compararán en la curva patrón, y se determina la concentración del problema.

Debido a que los métodos fotoeléctricos se debn evitar fluctuaciones en la intensidad de corriente, se debe usar un transformador de voltaje constante o una batería de alta capacidad, o también se puede evitar las fluctuaciones usando aparatos de doble celda.

Causas de Error en el Análisis Colorimétrico.

Las fuentes de error en el análisis colorimétrico se pueden deber a desviaciones de la ley fundamental de la colorimetría y a otros motivos conectadas con las particularidades que dan lugar al color.

Una de las causas mas importantes en la desviación de la ley de la colorimetría es la presencia en solución de electrolitos extraños.

Otra causa es la disociación de las sustancias de interés, lo que generalmente induce un cambio de color, puesto que las moléculas en solución tienen por lo general un color diferente al que producen sus iones, debido a que la intensidad del color depende de la relación de

substancias coloridas e incoloras o de otro color. La intensidad del color también depende de la concentración, y la concentración tiene efecto sobre la disociación como se puede ver en la relación que determina la constante de equilibrio de la disociación:

$$K = \frac{[A^-] [B^+]}{[AB]}$$

Como consecuencia, en soluciones muy diluidas o muy concentradas existen desviaciones de la ley fundamental de la colorimetría. Otra causa de error es la de que muchos compuestos coloridos son sensibles a la concentración de iones hidrógeno, es decir, al pH, por lo que en las determinaciones colorimétricas de muchas sustancias es necesario el control estricto del pH.

La forma en que afecta el cambio de concentración de iones hidrógeno sobre las determinaciones colorimétricas es de dos maneras:

a) cambios en la estabilidad del complejo colorido y b) cambios del color y por consiguiente de la absorción.

De mayor importancia en las desviaciones de la ley básica de la colorimetría es el proceso de formación de complejos y en particular la formación de complejos mutuales, tal como sucede en el caso del CoCl_2 :



en la que CoCl_2 es de un color y el complejo mutal es de otro, por lo que se obtienen diferentes absorciones para ambos casos debido a que tienen diferentes coeficientes de absorción.

La intensidad del color y por consiguiente la absorción, se ha visto que dependen de la temperatura, por lo que siempre se debe mantener

constante o por lo menos en un ámbito de variación en el que la absorbancia varíe muy poco y evitar así errores apreciables. Las preparaciones de los compuestos coloridos se deben hacer siempre bajo las mismas condiciones en todas las determinaciones.

Además de los errores objetivos, existen los errores por apreciación o visuales, que se deben a que el ojo humano es más sensible a algunos colores que a otros y a que una observación y comparación prolongadas disminuyen la sensibilidad del ojo y da lugar a errores.

Para evitar la fatiga del ojo en las determinaciones visuales, se dan las siguientes reglas:

1. Lavar los ojos con agua fría si las lecturas van a ser prolongadas.
2. Hacer las lecturas en un lugar obscuro;
3. Hacer los períodos de observación lo más cortos y alternarlos con descansos.

ANÁLISIS FLUORIMÉTRICO

Todos los cuerpos al someterse a la acción de la radiación electromagnética absorben energía en diferentes regiones del espectro.

El exceso de energía que adquieren los cuerpos los mantiene en un estado excitado poco estable, por lo que tienden a regresar a su estado normal o basal; esto lo logran mediante la emisión de energía absorbida.

La emisión puede seguir diferentes caminos o mecanismos, pero la que nos interesa es la emisión luminiscente, que es una luz fría, que emiten algunas especies cuando pierden su exceso de energía.

La emisión luminiscente, se puede obtener por varias formas entre las que destacan las siguientes:

- 1) Quimiluminiscencia; que se produce durante una reacción química
- 2) Triboluminiscencia; producida durante la destrucción mecánica de cristales de algunas especies.
- 3) Luminiscencia catódica; que se produce por el bombardeo electrónico de algunas especies.
- 4) Fotoluminiscencia; que se produce cuando algunas especies emiten la energía absorbida anteriormente.

De los tipos de luminiscencia anteriormente mencionados, el único que se usa en análisis fluorométrico cualitativo y cuantitativo es el obtenido por la energía radiante.

Si la luminiscencia tiene un tiempo de vida media de 10^{-8} a 10^{-4} segundos, se le da el nombre particular de fluorescencia, en cambio,

si la vida promedio de la luminiscencia es de 10^{-4} a 10 segundos, se le llama fosforescencia.

Otra forma de diferenciar estas dos clases de emisión es observando el espectro de emisión que producen.

La fluorescencia se puede dividir en dos clases:

- 1a. Luminiscencia de centros dicontinuos.
- 2a. Luminiscencia por recombinación.

La primera es la producida por soluciones líquidas y vapores, tiene lugar cuando la absorción y emisión de la energía radiante se efectúa por las mismas moléculas.

La segunda es cuando toda la energía transformada es resultado de la participación de toda la materia; este tipo de fluorescencia solo ocurre en cristales, y solamente la fluorescencia de centros discontinuos tiene aplicación en el análisis.

La fluorescencia consiste principalmente de dos etapas que son:

- a) Excitación de la molécula o absorción de la energía, proceso en el cual se determina el espectro de excitación que puede variar de acuerdo al equipo usado; y
- b) Emisión fluorescente de las moléculas excitadas, que es característico para cada molécula.

La distribución de la radiación a través del espectro se usa en determinaciones cualitativas. Para determinaciones cuantitativas se determinan las intensidades de la fluorescencia en longitudes de onda adecuadas, bajo una estandarización correcta de instrumentos, soluciones

y muestras. Para que la absorción tenga lugar, se debe recordar que lo primero que se necesita es contar con moléculas que absorben suficiente energía, la cual posteriormente emitirán. A estas moléculas se les llama Fluoróforos. Además la radiación a la que están expuestas las moléculas, debe estar en la región del espectro en la que la puedan absorber.

El mecanismo de absorción de energía que produce el estado excitado en las moléculas del fluoróforo es el siguiente: las moléculas del fluoróforo expuestas a la radiación están absorbiendo fotones, en el momento en que la molécula alcanza un nivel de energía particular ocurre una transición hacia un estado electrónico excitado superior, esta transición tiene lugar en el nivel vibracional más bajo del estado electrónico normal.

La transición se debe a lo siguiente:

se sabe que las moléculas tienen orbitales en los que hay un par de electrones, cada uno con spin opuesto uno con respecto del otro, por lo que se anulan. A este estado se le llama singulete (S). Cuando la molécula absorbe energía en una banda de absorción normal de la molécula, uno de los electrones acoplados se eleva a un nivel superior excitado (σ), produciendo el espectro de excitación. Este estado de excitación, por lógica tiene mayor energía e incluso éste es mayor que la necesaria el estado de singulete excitado; el exceso de energía disipada como energía vibracional, rotacional e intermolecular con otras moléculas durante el tiempo en que permanece excitada la molécula, que en el caso de fluorescencia es del orden de 10^{-8} a 10^{-4} segundos.

Cuando se alcanza el estado vibracional más bajo del singlete excitado (S_0), la probabilidad de regresar al estado electrónico normal alcanza su máximo valor si no ha sido una disipación total del exceso de energía vibracional. Una vez que ha transcurrido la vida media de excitación, los electrones excitados regresan al estado electrónico normal emitiendo luz fluorescente de longitud de onda particular que depende de varios factores.

El espectro de absorción es una gráfica de la intensidad de la fluorescencia a una longitud de onda fija, contra la longitud de onda de la luz excitante, y es útil porque al estudiarlo se pueden predecir los lugares en que tendrá lugar la emisión fluorescente.

Generalmente la energía de emisión es de menor intensidad, es decir, de longitud de onda mayor que la energía de excitación; por lo que para producir fluorescencia de intensidad que se pueda observar bien en el espectro, es necesario usar radiación de longitud de onda corta, por ejemplo luz ultravioleta.

Las determinaciones cualitativas por métodos fluorimétricos se basan en que cada sustancia emite fluorescencia de color característico; por ejemplo, la cocaína da una luz fluorescente de color azul. Sin embargo en determinaciones cualitativas más exactas y en las que dos o más sustancias diferentes produzcan luz fluorescente del mismo color, cada sustancia se determina por medio de las características de sus espectros fluorescentes. En cambio, en el análisis cuantitativo por métodos fluorescentes, la base para hacer las determinaciones es medir la fluorescencia producida (eficiencia de la

fluorescencia) o la intensidad de la emisión fluorescente.

Para la determinación cuantitativa específica se deben preparar una o varias soluciones tipo de la sustancia fluorescente o concentraciones conocidas, se mide en un fluorímetro su intensidad de emisión y se construye una gráfica (curva) con los valores de intensidad de la fluorescencia o de la eficiencia de la fluorescencia contra la concentración .

Las soluciones tipo y las muestras se deben de preparar, conservar y medir bajo las mismas condiciones. Después se mide la intensidad de la fluorescencia de la muestra y con la ayuda de la curva de patrón se determina la concentración de la muestra.

Las determinaciones cuantitativas por métodos fluorométricos solamente se aplican cuando las concentraciones de las soluciones sobre las que se hacen las lecturas son muy bajas (menos de una parte por millón), debido a que solamente a concentraciones bajas se obedece la Ley de Beer (la relación lineal entre concentración e intensidad de emisión o eficiencia de fluorescencia) que establece que en una solución de una sustancia absorbente, la absorbancia es directamente proporcional a la cantidad de moléculas absorbentes.

La luz transmitida en este caso como luz fluorescente se obtiene de las siguientes ecuaciones:

$$I/I_0 = e^{-kbc}$$

La parte absorbida esta dada por la siguiente fórmula:

$$1 - I/I_0 = (1 - e^{-kbc}) ; I_0 - I = I_0 (1 - e^{-kbc})$$

por lo tanto

$$F = (I_0 - I) \phi$$

donde ϕ es el cuántico de la eficiencia de la fluorescencia:

$$F = \phi I_0 (1 - e^{-bc}) ; \quad F = k \phi I_0 2.303 \epsilon bc$$

en donde k es una constante de corrección cuyo valor depende del instrumento y del error debido a que solo se mide la fluorescencia que sale por una rejilla y no la que se emite en las demás direcciones.

De la fórmula anterior se puede ver que la intensidad de la fluorescencia mantendrá una relación lineal con la concentración solamente a bajas concentraciones.

Después de un límite particular para cada especie, la eficiencia de la fluorescencia con respecto al aumento de la concentración, permanece constante y después baja debido a una disipación de la fluorescencia por reflexión, dispersión, interacción, etc.

Para que una molécula sea capaz de emitir radiación fluorescente después de ser excitada, debe tener una estructura molecular (generalmente planar) capaz de absorber la cantidad suficiente de energía que produzca emisiones fluorescentes, cuyo espectro se observe claramente para poder estudiarlo.

Las moléculas que emiten fluorescencia aceptable debido a la cantidad de energía que absorben, son aquellas que tienen doble ligadura conjugadas una gran estabilidad, impartida por resonancia y si además contienen grupos donadores de electrones (hidróxido, amígeno, etc) forman anillos y tienen metales unidos por coordinación; esas moléculas serán más absorbentes y en consecuencia darán una emisión

fluorescente mas intensa.

La forma en que se mejoran la absorción y la emisión de las moléculas por medio de los factores mencionados anteriormente es aumentando la rigidez molecular y disminuyendo la disipación vibracional de la energía electrónica.

Aunque hay pocos compuestos inorgánicos que producen fluorescencia, y los metales con los que trabajamos (cobre, níquel, plata) no la producen, todos éstos se pueden hacer reaccionar con moléculas fluorescentes (generalmente orgánicos) para poder obtener compuestos que sí producen fluorescencia y con los que sí se pueden hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas por métodos fluorométricos.

Como ya se dijo con anterioridad, las determinaciones cualitativas se hacen en algunos casos observando el color de la fluorescencia que emiten los distintos quelatos. Sin embargo, en ocasiones dos o mas metales diferentes al reaccionar con el mismo fluoróforo para formar dos quelatos diferentes, producen una luz fluorescente del mismo color. Para darle especificidad a la prueba, se cambian algunas variables, por ejemplo, de tal manera que haya fluorescencia de diferente color para cada quelato, cambiando el pH, o que solo uno de los dos la produzca.

En el análisis fluorométrico se ha desarrollado otro aspecto que sirve para determinar especies que no emiten fluorescencia por los métodos normales, cuyo fundamento consiste en anular la fluorescencia producida por los fluoróforos. El mecanismo del proceso de extinción de la fluorescencia consiste simplemente en la destrucción del quelato fluorescente por modificación de su estructura, quedando el

agente destructor de la fluorescencia unido al agente que antes fue fluorescente. La determinación de la fluorescencia se hace en función de la extinción de la misma, así mientras mayor sea la destrucción de la fluorescencia mayor es la concentración del agente de ésta. Debido a que las determinaciones fluorométricas son de alta sensibilidad, se debe trabajar bajo condiciones lo más semejante posibles, de tal manera que los tipos, blancos y muestras sean de lo más parecidos.

Las principales causas que alteran la intensidad o eficiencia de la fluorescencia son las siguientes:

temperatura, pH, naturaleza de la sustancia fluorescente, disolventes usados, presencia de materias extrañas, solvatación, asociación, disociación condensación, cruzamiento entre sistemas, disipación de energía por mecanismos diferentes al de emisión, conversión interna, desactivación colisional, factores que aumentan la estabilidad de la resonancia, etc.

Casi todos los fenómenos que alteran la fluorescencia de las moléculas las causan modificaciones en su estructura. Por ejemplo, el amortiguamiento que consiste en un conjunto de efectos entre los que destacan:

- a) Transferencia intermolecular de energía entre el fluoróforo y otras moléculas, lo cual se evita trabajando con soluciones diluidas.
- b) Desexcitación de algunas moléculas por mecanismos diferentes a los que producen fluorescencia.
- c) Desactivación que puede producir fosforescencia o degra-

dación térmica.

- d) Absorción de energía en exceso que ocasiona que los enlaces entre moléculas se rompan y de esa manera se pierde energía que pudo haber sido útil para producir fluorescencia.

El cruzamiento entre sistemas afecta la fluorescencia en la siguiente forma: los electrones de las moléculas excitadas regresan al estado basal a partir de un estado excitado (triplete) por desactivación colisional. Si se tiene una molécula excitada y ésta tiene un átomo paramagnético, este átomo aumenta el cruzamiento entre sistemas que causan la desactivación colisional con lo que la molécula ya no emitirá fluorescencia.

También se puede inducir el cruzamiento entre sistemas, introduciendo en la molécula fluorófora, átomos de mayor número atómico, debido a que esto aumenta el acoplamiento entre el spin y el orbital.

La variación de la fluorescencia obtenida con respecto al pH, no sigue una regla definida, sino que algunas veces algunas substancias emiten menos fluorescencia con el pH y en otras sucede lo contrario.

La eficiencia de la fluorescencia, que se define como el cociente de intensidad de la fluorescencia entre la intensidad de la radiación incidente, por lo general es menor que uno, debido a que la intensidad de la emisión es menor que la intensidad de absorción.

La eficiencia al igual que la intensidad de la fluorescencia, dependen de muchos factores entre los que se encuentran:

- a) Naturaleza de la substancia fluorescente, por

ejemplo la rodamina, tiene una eficiencia de 0.97, en cambio, la clorofila tiene un valor de 0.95;

- b) Longitud de onda de la radiación de excitación, y;
- c) Concentración del fluoróforo.

Titulación

El análisis volumétrico se basa en la adición de una solución de composición conocida a la solución constituyente cuya cantidad se desea determinar. A la solución de concentración conocida se le llama solución valorada. La titulación o valoración es el proceso de adición de volúmenes medidos de una solución a otra; el instrumento utilizado para la medición es una bureta, que es un tubo largo con graduaciones de volumen y una llave de paso en la parte inferior.

El objetivo de una titulación es la adición de una cantidad de solución valorada químicamente equivalente a la cantidad de sustancia por determinar.

Esto significa que la relación molar de la especie conocida a la desconocida, debe ser igual a la relación que establece la ecuación química tal como está escrita. La adición de un exceso o una cantidad insuficiente hará fracasar la determinación. La reacción puede ser ácido-base, oxidación-reducción, precipitación de una sal poco soluble, o cualquier otra que sea prácticamente completa y que no produzca reacciones secundarias.

Indicadores

Un indicador es un ácido o una base que tiene un color diferente al de su base (o ácido) conjugada, depende pues del pH.

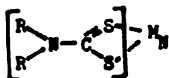
C A P I T U L O IIEL DITIOCARBAMATO DE SODIO COMO REACTIVO GRAVIMETRICO,COLORIMETRICO Y FLUOROMETRICO

GENERALIDADES SOBRE LOS DITIOCARBAMATOS.

El disulfuro de carbono, al reaccionar con aminas primarias en la presencia de hidróxido de sodio, forma el ditiocarbamato, de acuerdo con la siguiente ecuación:

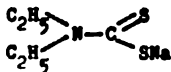


Los ditiocarbamatos reaccionan con elementos que tienden a la formación de:



que son solubles y extraíbles en disolventes orgánicos.

El reactivo más importante de este grupo es el dietilditiocarbamato de sodio.



Dietilditiocarbamato de sodio (cupral).

El dietilditiocarbamato de sodio (NaDDTC), con peso molecular de 171.25, es un compuesto cristalino cuya solubilidad en el agua es 35 g/100 ml., en disolventes orgánicos es menos soluble. En la forma de ácido dietilditiocarbámico es realmente soluble y extraíble con disolventes orgánicos, tales como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, etc.

La constante de disociación del ácido dietilditiocarbámico es de:

$K_a = 4.5 \times 10^{-6}$ O C ($PK_{HA} = 3.35$) en solución acuosa.

El coeficiente de partición entre las fases orgánica y la fase acuosa es de 343 para el tetracloruro de carbono y es de 2360 para el cloroformo. Con ($\log P_{HA} = 2.39$ para el tetracloruro de carbono y ($\log P_{HA} = 3.37$) para el cloroformo.

Dados estos valores, es evidente que abajo de un pH de 4, el reactivo en forma ácida será mas soluble en compuestos orgánicos, que en agua. A un pH superior a 4, la forma disociada, será mas soluble en agua que en disolventes orgánicos.

El ácido dietilditiocarbámico es muy inestable y es por eso de valor limitado en soluciones ácidas. El tiempo de descomposición es directamente proporcional a la concentración del ión hidrógeno.

La vida media del ácido antes mencionado, a temperatura ambiente es constante, por lo que se pueden producir las condiciones de experimentación (Tabla I). El dietilcarbamat de sodio reacciona con un gran número de elementos en un rango limitado de pH para la existencia del complejo. También es usado como agente enmascarante para la determinación por separación de algunos metales.

Sin embargo, por el uso del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y otros agentes enmascarantes, también se pueden usar para una separación selectiva.

Algunos de los dietilditiocarbamatos metálicos son coloridos y la determinación por métodos de absorción en la mayoría de las veces es más directa.

Otros métodos tales como la espectrografía, la fotometría de flama etc., pueden ser usados para la determinación de varios elementos,

antes de la extracción selectiva con ditiocarbamatos.

Cabe hacer la aclaración de que en este estudio de extracciones, el espectro de absorbancia de NaDDTC no afecta en las mediciones de los DDTC de los elementos en cuestión, tal como se aprecia en la Gráfica 1.

TABLA I

VIDA MEDIA DEL ACIDO DISTILDTIICARBAMICO.

pH	4.0	5.0	6.0	7.0	9.0
vida media en minutos	0.5	4.9	51	498	5040

FUNDAMENTO DE LA EXTRACCION

Es un proceso de separación, en el cual el soluto se distribuye entre dos disolventes no miscibles y se define mediante la siguiente ecuación:

$$K = c_1/c_2$$

donde: K = coeficiente de distribución.

c_1 y c_2 = concentraciones del soluto en los dos disolventes.

El coeficiente de distribución es un tipo especial de constante de equilibrio que es prácticamente igual a las solubilidades relativas del soluto en ambos disolventes, en este caso uno de los disolventes es agua y el otro es un disolvente orgánico (CCl_4), esto tiene como objeto que las sustancias inorgánicas iónicas, así como los compuestos orgánicos polares se queden en su mayor parte en la fase acuosa y los compuestos orgánicos no polares pasen, en mayor parte a la fase orgánica.

Influencia de la concentración del reactivo orgánico.

La extractibilidad del metal con el reactivo y un disolvente orgánico depende de la concentración del reactivo orgánico, ya que a una mayor concentración de (HA) org, la relación de distribución aumenta y la curva de extractibilidad es desviada al lado ácido, permite más así la extracción en soluciones ácidas; el uso de una mayor concentración en el reactivo nos ayuda especialmente para la extracción de metales fácilmente solvables.

Las consideraciones prácticas, a menudo limitan las variaciones permisibles por la magnitud de los parámetros usados, en el caso donde

el quelato es determinado espectrofotométricamente, un exceso de reactivo, nos daría un error, debido al coeficiente de extinción, que apreciable en la longitud de onda que sea usada para la medición.

Sin embargo es conveniente en todos los procedimientos de separación el uso, de un exceso de reactivo orgánico, para asegurar la reacción cuantitativa.

Influencia del Disolvente Orgánico.

La naturaleza del disolvente orgánico también influye en la relación de distribución de ambos, reactivos y quelatos, a mayor solubilidad del reactivo en el disolvente orgánico mayor será el, coeficiente de partición p_{HA} . Por ejemplo, la solubilidad de algunas β -dicetonas se incrementa en el siguiente orden: tetracloruro de carbono, benceno, cloroformo, el valor correspondiente de p_{HA} aumenta en el mismo orden. Una relación similar ha sido notada entre la solubilidad y el coeficiente de partición del quelato.

Los disolventes que tienen oxígeno son capaces de desplazar instantáneamente las moléculas de agua y, por lo tanto, la extracción del quelato es mayor.

Influencia de la Estabilidad del Quelato

De acuerdo a la ecuación:

$$K_e \cdot p = \frac{[MA_n]_{org}}{[M][A_n]} = S_{org} / K_{ps}$$

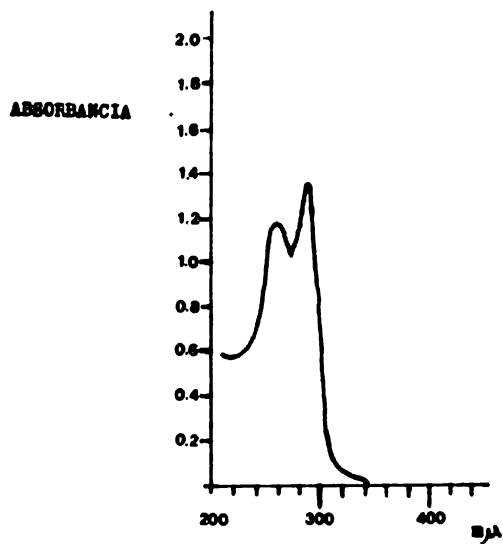
puede verse que al aumentar la constante de estabilidad K_e del quela -

to MA_n aumenta el valor de la constante de extracción K y la extracción puede llevarse a cabo en soluciones alcalinas o poco ácidas. Los valores de pH (promedio) decrecen en el siguiente orden: fierro, cobalto, cobre, níquel, etc. Es por lo tanto posible la predicción del comportamiento de la extracción. Muchas constantes de estabilidad de quelatos, formadas entre iones metálicos y varios reactivos orgánicos, han sido medidas; en base a estas investigaciones hay numerosas relaciones cuantitativas, entre la estabilidad del quelato, las propiedades del ión metálico y el reactivo orgánico, en algunos casos la constante de estabilidad de muchos quelatos todavía no han sido estudiadas experimentalmente, por lo cual pueden ser predichas en base a las relaciones discutidas anteriormente.

Estas relaciones son válidas universalmente, pero son aplicables normalmente sólo a series limitadas de compuestos semejante (β -dicetonas, δ -hidroxiquinoleinatos, etc.) en algunos casos, la estabilidad del quelato se encuentra que es mas bajo que la esperada, en relación con la constante de disociación del reactivo correspondiente.

Estas desviaciones han sido explicadas en términos de efectos estéricos, por el número de anillos, etc.

GRAFICA: 1
ESPECTRO DE ABSORCION DE
M₂DDTC EN CCl₄



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Co^{3+} CON DDTG POREXTRACCION CON SOLVENTES.Fórmula del quelato: $Co(DDTC)_3$ Espectro de Absorción

La absorción que presenta el $Co(DDTC)_3$ se encuentra entre los 300 y 700 m μ , presentando un máximo de absorbancia en los 410 m μ , un mínimo en los 590 m μ , subiendo nuevamente a 650 m μ , y disminuyendo hasta llegar a cero (Gráfica 2) (4, 24).

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC, (Gráfica 3), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (3, 4, 22). Para valores de pH en el ámbito de 8 a 11 con el uso de KCN no es posible la extracción y con el EDTA en el ámbito de pH de 5 a 7 la extracción se lleva en forma incompleta (4, 21).

Algunos iones, como los citratos, tartratos, etc., no interfieren en lo absoluto.

El quelato de cobalto en presencia de hidrógeno es muy estable y esta determinación es usada para detectar el cobalto en níquel, acero, etc., de la sangre humana (16, 23, 22).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 380 m y con una celda de longitud de 1 cm. (Gráfica 4), (22).

Reactivos

Solución de Co 50 ppm.

Acido clorhídrico diluido.

solución de acetona (50 % de acetilcetona y 50 % de cloro -
formo).

Solución de peróxido de hidrógeno al 3 %.

Solución de NaDDTC al 2 %,

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la extracción

A una muestra en solución que contenga 10 µg de Co como mínimo en 25 ml de agua, con HCl se ajusta el pH alrededor de 4 (en caso de que se tenga que eliminar otros metales, agregamos 10 ml de acetilce -
tona), agregamos varios ml de NaDDTC (de 6 a 9) y separamos la fase acuosa de la fase orgánica por medio de un embudo de separación, a la fase orgánica se le agragan 5 ml de peróxido de hidrógeno, para poder formar un complejoextraíble de cobalto, se ajusta el pH a un valor de 6 a 9 y se calienta a ebullición durante 10 minutos, se agregan 5 ml de NaDDTC y 5 ml de CCl₄, se deja enfriar la solución y se procede a realizar la medición a 340 m μ (22).

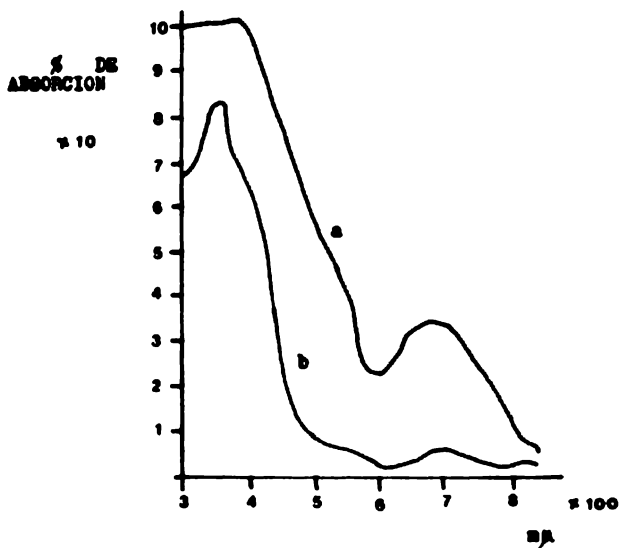
TABLA II.--, (Datos de Gráficas 4).

Longitud de celda: 380 m μ .

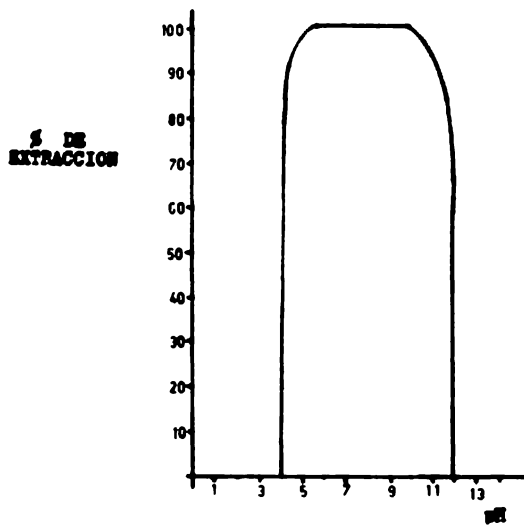
Absorbancia vs Concentración (ppm).

0.2	2
0.3	4
0.5	6
0.7	8
0.8	10
1.1	12
1.2	14
1.4	16
1.6	18
1.7	20

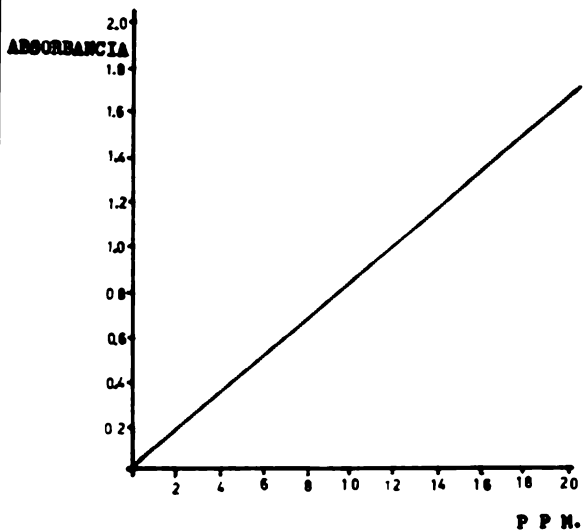
GRAFICA: 2
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBALTO
% DE LONGITUD DE ONDA
a) 100 g de Co en 25 ml de CCl_4
b) 10 g de Co en 25 ml de CCl_4



GRAFICA: 3
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBALTO
% DE EXTRACCION CONTRA pH



GRAFICA: 4
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBALTO
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 380 m
LONGITUD DE CELDA 1 CM.



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Cu^{2+} CON DDTG POREXTRACCION CON SOLVENTESFórmula del quelato : $Cu (DDTC)_2$ Espectro de Absorción.

La absorción que presenta el $Cu(DDTC)_2$ se encuentra entre los 300 y 800 m μ , y decrece hasta llegar a cero, presentando como valor máximo los 450 m μ y como mínimo los 365 m μ . (Gráfica 5), (4, 5, 21, 15).

Extractibilidad.

En soluciones con un pH considerado en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (Gráfica 6) (9, 17) en la presencia de KCN y EDTA como agente enmascarante (3, 4, 5). Cuando hay presente KCN la extracción de Cu no se lleva a cabo en el ámbito de pH de 8 a 11, sin embargo si el quelato de Cu ya formado con NaDDTC se le agrega KCN a un pH menor de 6, se presentará una decoloración. Siendo posible una extracción de una cantidad muy pequeña de Cu, cuando es mayor la concentración de KCN y más alto el pH, se reduce la cantidad extraíble, los valores son del orden de décimas por ciento, por lo que son casi imperceptibles. El EDTA en el ámbito de pH de 5 a 11, no presenta ningún problema, ninguna influencia. Si se va a trabajar en el lado ácido, se puede arregar un poco de cloruro de amonio, con el objeto de precipitar el hidróxido de Cu y facilitar la reacción con el NaDDTC, ya que esta reacción es muy lenta.

Para la obtención de valores cuantitativos de Cu en un ámbito de

pH de 4 a 11 es muy importante la adición del EDTA y para trabajar a un pH mayor de 10 se tiene que eliminar todos los elementos que interfieren, tales como el bismuto y el oro. Si se trabaja rápido, no presentarían interferencia pequeñas cantidades de Rh, Ru e Ir, porque estos elementos reaccionan muy lento con el NaDDTC (9). Con Fe presente se puede usar ácido tartárico como agente enmascarante (7). En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 436 m μ y una longitud de celda de 1 cm (Gráfica 7) (25,11).

Reactivos

- Solución de Cu, 50 ppm.
- Solución de ácido tartárico al 20 %.
- Solución de ácido bórico al 4 %.
- Hidruro de sodio.
- Solución de NaDDTC al 1 %.
- Acido fluorhídrico y HNO₃ (50-50 %).
- Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la extracción.

Colocar en un crisol de platino 50 ml de la solución maestra, que contenga 10 μ g de Cu como mínimo en 25 ml de agua y se le agregan 5 ml de ácido fluorhídrico con nítrico, destilando en baño de vapor hasta que sea una mezcla uniforme (justo antes de que se formen cristales, si se llegan a formar en las orillas se obtendrán impurezas). Cuando aparecen los primeros cristales, se agregan 25 ml de ácido tartárico y se calienta durante 5 minutos, se añaden 25 ml de ácido bórico y se calienta en baño de vapor durante 15 minutos.

Se coloca en un vaso de precipitados, usando un mínimo de agua para enjuagar el crisol. Se agregan 12 ml de Na(OH), para alcanzar un pH de 9.

Si no se ha formado el precipitado hasta este punto, lavar la solución con ácido tartárico y bórico, reajustando el pH a 9.

Enfriar la mezcla y pasarla a un embudo de separación y agregar 10 ml de tetracloruro de carbono y efectuar la extracción. El extracto se afora a 100 ml y se procede a realizar la medición de la absorción a 435 m , (9, 25, 11, 14, 20, 22).

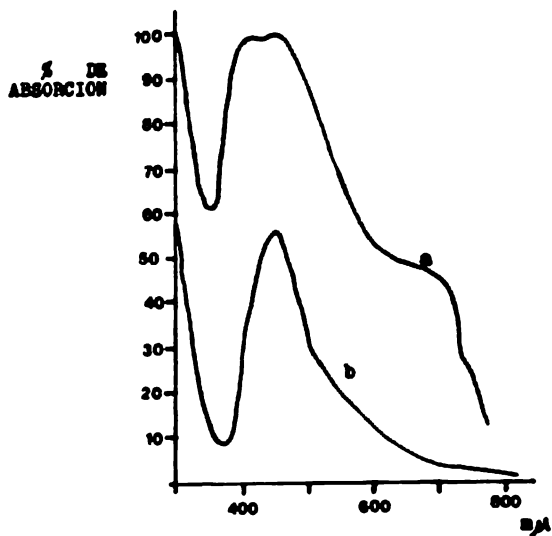
TABLA II.- (Datos de Gráfica 7).

Longitud de onda: 436 m μ .

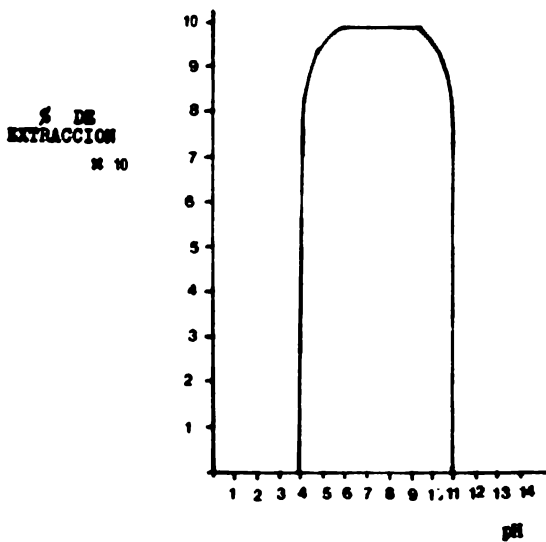
Absorbancia	vs	Concentración (ppm).
0.1		4
0.2		6
0.2		8
0.32		10
0.3		12
0.32		14
0.4		16
0.52		18
0.6		20

GRAFICA: 5
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBRE
% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD
DE ONDA

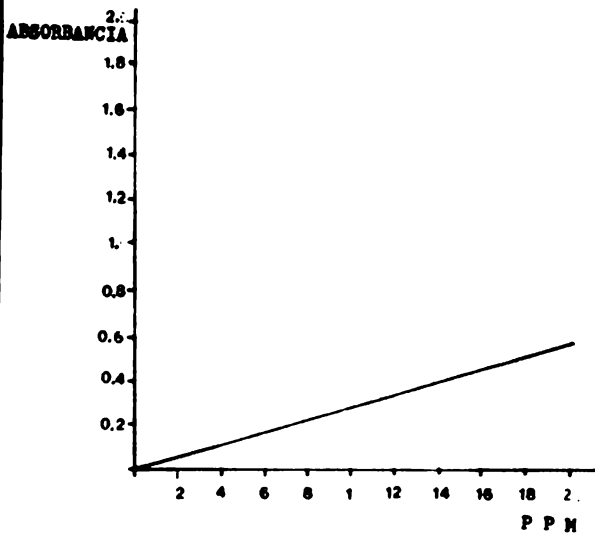
a) 100 g de Cu en 25 ml de CCl_4
b) 10 g de Cu en 25 ml de CCl_4
LONGITUD DE CELDA 1 CM.



GRAFICA: 6
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBRE
% DE EXTRACCION CONTRA pH



GRAFICA: 7
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBRE
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 436 m
LONGITUD DE CELDA 1 CM.



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Mn^{3+} CON DDTC POR**EXTRACCION CON SOLVENTES****Fórmula del quelato: $Mn (DDTC)_3$** **Espectro de Absorción**

La absorción que presenta el $Mn (DDTC)_3$ empieza a los 300 m μ y termina en los 800 m presentando un valor máximo a los 355 m μ y dos mínimos a los 450 y 520 m μ . (Gráfica 8) (4).

Extractibilidad

En soluciones con un pH en el ámbito de 6 a 9, es extraíble por el uso del $MnDDTC$ (Gráfica 9), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (3). Para valores de pH en el ámbito de 8 a 9 no presenta ninguna influencia el KCN sobre el quelato.

El EDTA sí presenta interferencias a un pH superior a 8 (3, 4). Existen algunos iones, como los citratos, fosfatos y tartratos que presentan una interferencia muy marcada, pero puede ser eliminada por el uso de hidroxilamina en forma de tiocianato (26).

Los metales que presentan interferencias pueden ser enmascarados con KCN, o bien, eliminados de la fase orgánica con un lavado previo con EDTA. Este método es muy usado en la determinación de manganeso en acero (18).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 505 m μ y con una celda de 1 cm de longitud (Gráfica 10).

Aunque el EDTA evita la extracción del Mn, una vez formado el complejo, no es afectado al agitarse, se determina a 635 m μ (si hay fierro presente, se determina a 500 m μ , para efectos de corrección) (4).

Reactivos

- Solución de Mn, 50 ppm.
- Solución de citrato de amonio al 30 %.
- Solución de NaDDTC al 2 %.
- Solución de NaOH diluido.
- Solución de KCN al 5 % .
- Solución de EDTA al 1 %.
- Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento de la Extracción

A 50 ml de la solución muestra que contenga por lo menos 10 μ g como mínimo en 25 ml de agua, se ajusta a un pH de 6 a 9, se le agregan 5 ml de citrato de amonio y 3 ml de NaDDTC y se reajusta el pH a 8 usando hidróxido de sodio, se le añade 1 ml de KCN y se afora a 100 ml, pasando la solución a un embudo de separación, se le agregan 10 ml de tetracloruro de carbono, se agita fuertemente durante un minuto, separándose las fases, a la fase orgánica se lava con 10 ml de solución de EDTA, se procede a realizar la lectura de la absorción a 505 m μ (26).

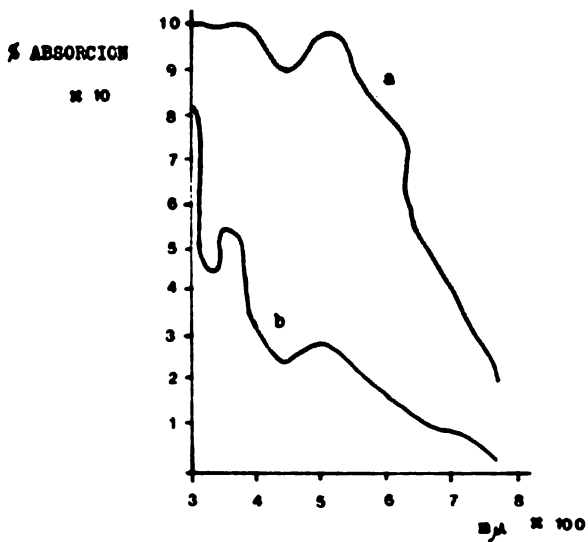
TABLA IV.- (Datos de la Gráfica 10).

Longitud de onda: 505 m

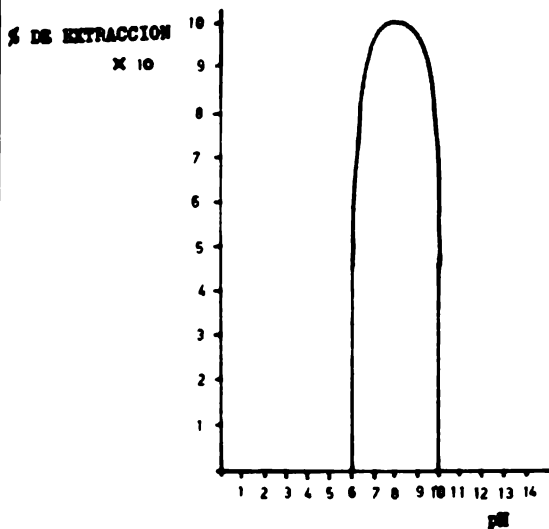
Absorbancia vs Concentración, (ppm).

0.3	2
0.6	4
0.8	6
1.2	8
1.4	10
1.6	12
2.0	14.

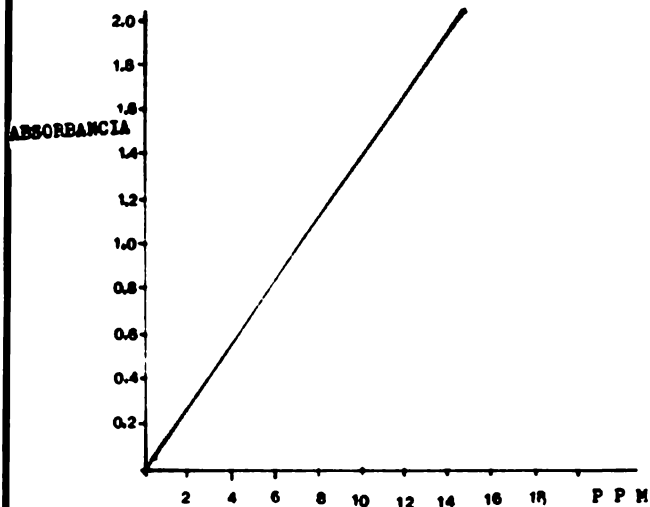
GRAFICA: 8
NOMBRE DEL ELEMENTO: MANGANESO
a) 100 g de Mn EN 25 ML DE CCl_4
b) 10 g DE Mn EN 25 ML DE CCl_4
L NGITUD DE CELDA 1 CM



GRAFICA: 9
NOMBRE DEL ELEMENTO: MANGANESO
% DE EXTRACCION CONTRA pH



GRAFICA: 10
NOMBRE DEL ELEMENTO: MANGANESO
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 505 m μ
LONGITUD DE CELDA 1 CM



DETERMINACION COLORIMETRICA DEL Ni^{2+} CON DDTc POR

EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato: $Ni(DDTC)_2$

Espectro de Absorción.

La absorción que presenta el $Ni(DDTC)_2$ es muy peculiar, arriba de los 470 $m\mu$ dará una absorción muy pequeña, al disminuir la longitud de onda la absorción aumenta en una forma pronunciada, el valor máximo está dado a los 393 $m\mu$ y el mínimo está dado a los 470 $m\mu$ habiendo un rango constante entre los 300 y los 435 m (Gráfica 11) (4,24).

Extractibilidad

En soluciones con un pH en el ámbito de 5 a 11, es extraíble por el uso de $NaDDTC$ (Gráfica 12), en la presencia de KCN y $EDTA$ como agentes enmascarantes. El $EDTA$ en soluciones con un pH mayor a 5 no interfiere en la extracción, en un pH menor a 5 la extracción se lleva a cabo en forma incompleta (4, 6).

Algunos iones como fosfatos, citratos, etc. no intervienen en lo absoluto (5, 6).

Este método se usa para la determinación por extracción de Ni en elementos, usando una extracción preliminar con dimetilglioxima.

En extracciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 400 $m\mu$ y con una celda de 1 cm de longitud (Gráfica 13) (6).

Reactivos

- Solución de Ni, 50 ppm.
 Solución de citrato de amonio al 10 %.
 Solución de hidróxido de amonio.
 Solución de NaDDTC al 1 %.
 Acido clorhídrico 0.5 N.
 Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento

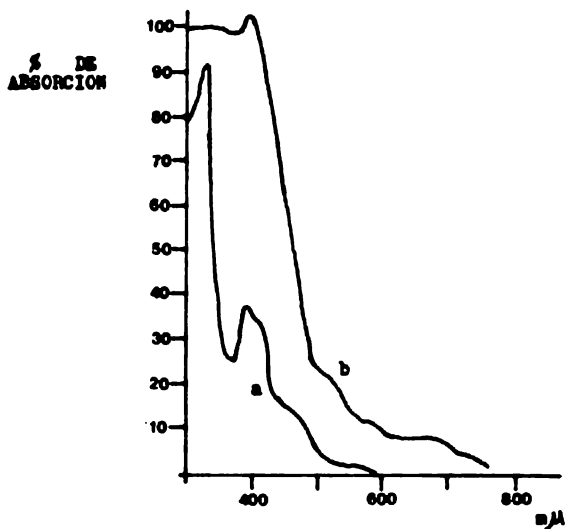
A una solución muestra de 20 ml agregarle 5 ml de citrato de amonio, neutralizando con hidróxido de amonio, para obtener un pH de 7.5 , agregar 2 ml de NaDDTC (mayor cantidad si hay Cu ó Co presentes). Agregar 5 ml de tetracloruro de carbono, agitando durante medio minuto separar usando un embudo de separación, agregar 5 ml de hidróxido de amonio para lavar, en caso de que se tenga mucho cobre presente, repítase el lavado con hidróxido de amonio, el níquel que dará en la fase orgánica, se procede a la lectura de la absorción a 326 m μ (1,6).

TABLA V.- (Datos de la Gráfica 13).

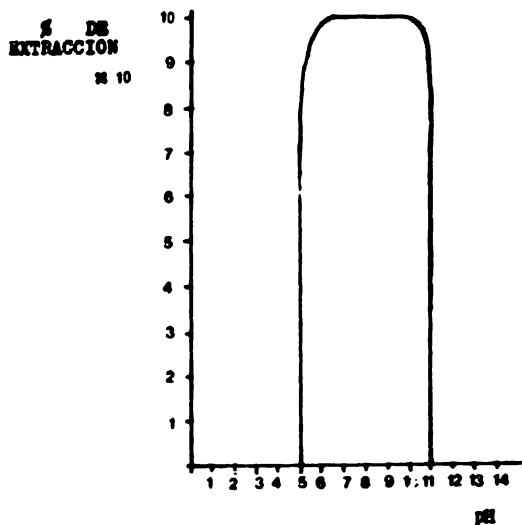
Longitud de onda: 400 m μ

Absorbancia	vs	Concentración (ppm)
0.2		2
0.52		4
0.8		6
1.0		8
1.1		10
1.4		12
1.7		14
1.9		16

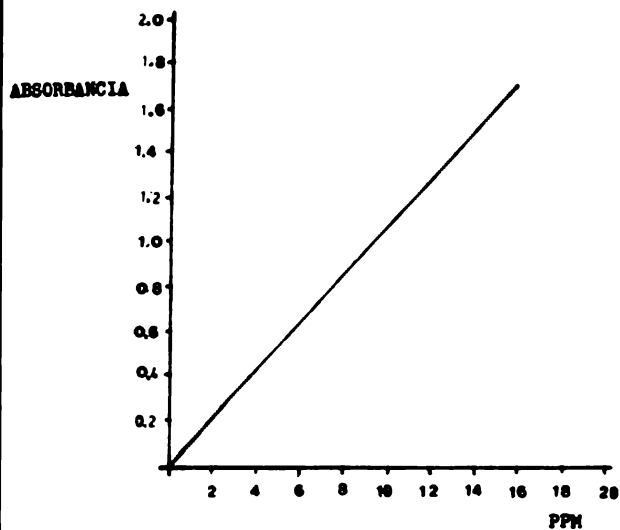
GRAFICA: 11
NOMBRE DEL ELEMENTO: NIQUEL
% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD
DE ONDA
a) 100 g de Ni en 25 ml de CCl_4
b) 10 g de Ni en 25 ml de CCl_4
LONGITUD DE CELDA .1 CM



GRAFICA: 12
NOMBRE DEL ELEMENTO: NIQUEL
% DE EXTRACCION CONTRA pH



GRAFICA: 13
NOMBRE DEL ELEMENTO: NIQUEL
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 400 m
LONGITUD DE CELDA 1 CM



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Ag CON DDTc POR
EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato : Ag (DDTC)

Espectro de Absorción

La absorbancia que presenta el AgDDTC es muy pequeña, pues da una curva precipitada, además no presenta valores máximos ni mínimos. La obtención de lecturas del AgDDTC son difíciles de efectuar (Gráfica 14) (4).

Extractibilidad

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (Gráfica 15), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (3,4).

Para valores de pH superiores a 8 la precipitación de AgDDTC es difícil de lograr, sin embargo, al agregar el KCN se logra fácilmente, en pH inferior de 7 precipita aún en la presencia de KCN. En el ámbito de pH de 4 a 11 el EDTA no presenta ninguna influencia (3,4).

Existen algunos iones, como los citratos, tartratos, etc., que no interfieren en lo absoluto mientras no se trate de obtener plata metálica de la solución (5).

Para la extracción cuantitativa es conveniente hacer lo siguiente: se puede usar el principio de la medición del NaDDTC agregando, hasta que empiece a haber un opacamiento de la solución, este sistema no presenta muchas ventajas en comparación con otros métodos ya conocidos que son más sensibles y más sencillos, (19).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert Beer a una longitud de onda de 400 m μ y con una celda de 1 cm de longitud (Gráfica 16) (27).

Reactivos .

Solución de Ag. 50 ppm.

Solución de EDTA al 2%.

Acido acético diluido.

Solución de NaEDTC al 2 %.

Solución de NaCl al 20 %.

Acido sulfúrico 0.03 N.

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la extracción.

A una solución muestra que contenga 10ag de Ag como mínimo en 25 ml de agua se le agregan 2 ml de EDTA; mediante el uso del ácido acético se ajusta el pH a un valor entre 4 y 5, se agrega NaEDTC hasta que el color no cambie, se agregan 10 ml de tetracloruro de carbono y se dejan separar las dos fases.

La plata es transferida cualitativamente dentro de la fase orgánica y, si hay Hg presente, éste permanecerá en el extracto, se procede a efectuar la medición de absorción a 300 m μ (26).

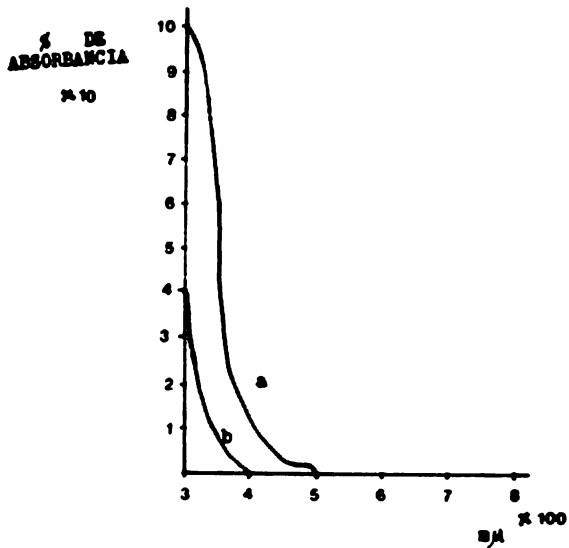
TABLA VI.- (Datos de la Gráfica 16)

Longitud de onda: 400 m μ

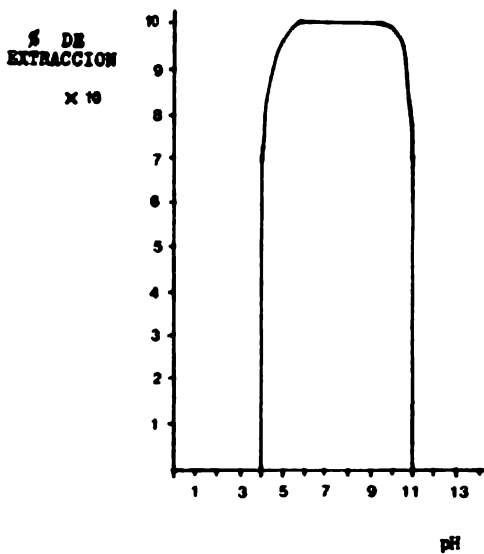
Absorbancia vs Concentración (ppm).

0.2	2
0.4	4
0.6	6
1.0	10
1.32	12
1.5	14
1.72	16
1.8	18

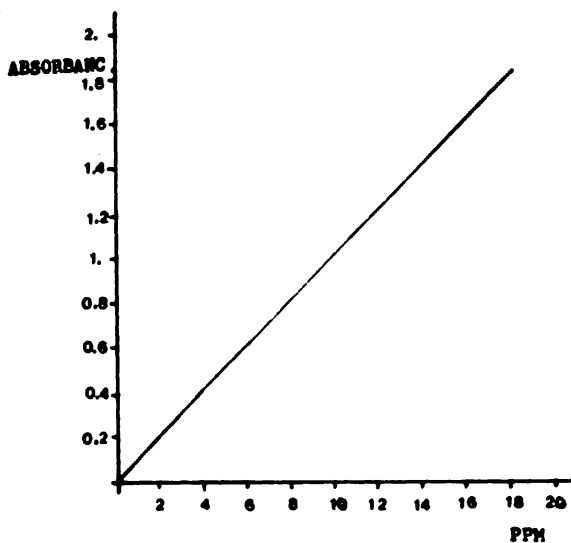
GRAFICA: 14
NOMBRE DEL ELEMENTO: PLATA
% DE ABSORBANCIA CONTRA LONGITUD
DE ONDA
a) 100 g DE Ag EN 25 ML DE CCl_4
b) 10 g DE Ag EN 25 ML DE CCl_4
LONGITUD DE CELDA 1 CM



GRAFICA: 15
NOMBRE DEL ELEMENTO: PLATA
% DE EXTRACCION CONTRA pH



GRAFICA: 16
NOMBRE DEL ELEMENTO: PLATA
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 400 m μ
LONGITUD DE CELDA 1 CM



C A P I T U L O I I I

EL 2.3-NAFTOTRIAZOL COMO REACTIVO

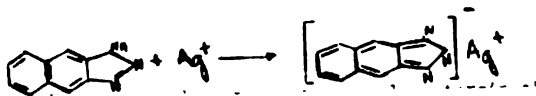
GRAVIMETRICO, COLORIMETRICO Y

FLUOROMETRICO.

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE PLATA CON 2,3-NAFTOTRIAZOLCOMO REACTIVO.

Los métodos gravimétricos y volumétricos para la determinación de plata con benzotriazol fueron revisados por Kodama (2a).

La adición de una solución amoniacal de 2,3-naftotriazol a una solución conteniendo iones de Ag y EDTA resultó en un precipitado correspondiente a la fórmula: $AgC_{10}H_8N_3$,



Este reactivo fue encontrado apropiado para la determinación directa de cantidades en miligramos de plata por medio gravimétrico.

Reactivos.

El 2,3-naftotriazol fue preparado disolviendo 5.0 gramos de 2,3-diaminonafthaleno en 200 ml de ácido acético glacial, diluyendo a 800 ml con agua y a 1000 ml con hielo. Cuando el hielo estuvo completamente derretido se adicionaron 25 ml de nitrito de sodio acuoso 1.2M, mientras se agitaba vigorosamente.

El precipitado de 2,3-naftotriazol fue recrystalizado 2 veces a partir de agua hirviendo conteniendo carbón descolorizado, el promedio sedido fue de 60% de lo que se debería ceder teóricamente y el producto tuvo un rango de fundición de 194-197 C. El material resulta definitivamente muy insoluble en agua fría y soluciones ácidas (excepto HCl concentrado).

Es muy soluble en soluciones básicas y es soluble hasta la cantidad de 0.15 gramos en 100 ml de agua hirviendo.

Para este método fue preparada una solución de 2,3-naftotriazol disol-

viendo 2.5 gramos de este reactivo en 30 ml de amoníaco acuoso concentrado diluyéndolo con 100 ml de agua y filtrándolo a través de un filtro de fibra de vidrio tipo Reeve-Angel (grado 934AH) hasta que ningún residuo quede en el filtro.

La solución standard de plata (5 mg/ml) se preparó disolviendo 0.7875 gramos de AgNO_3 de calidad reactivo en un recipiente volumétrico de 10 ml conteniendo 1 ml de HNO_3 y diluyendo hasta alcanzar el volumen con agua. Diariamente se prepararon soluciones frescas de nitrato de plata. Una solución conteniendo 5-100 mg de plata, se adicionaron 25 ml de la solución problema, se ajusta a un pH de 11 con amoníaco acuoso y se añaden 2-20 ml de solución de 2,3-naftotriazol dependiendo de la cantidad de plata de la muestra. Un exceso del 50 % de reactivo es suficiente para precipitar la plata completamente. Se mantienen las muestras a 60-70 C por 15 minutos y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Se filtra a través de un embudo Coors-Gooch y un filtro de fibra de vidrio Reeve-Angel (grado 934 AH), se lava dos veces con 20 a 30 ml de agua caliente (tan cerca de 100 como sea posible) y se seca a 110 C de 1 a 2 horas a peso constante. El factor de conversión es de 0.03908.

Resultados

En la tabla VII se muestran los resultados de algunas determinaciones de plata con el reactivo en ausencia y presencia de algunos metales extraños. La Figura C muestra pruebas de interferencia cualitativas llevadas a cabo añadiendo 10 ml de solución de prueba, 2 ml de solución concentrada de amoníaco y 5 ml de solución de 2,3-naftotriazol 0.05 M en 10 ml de una solución de un ión de metal extraño 0.01M.

De los iones que se probaron, y se muestran en la Figura C solamente antimonio y yodo interfirieron. Los hidróxidos de aluminio, titanio, berilio y manganeso, son siempre insolubles en presencia de EDTA, por lo que debe ser usado tartrato para formar compuestos solubles. El tartrato además enmascara el paladio. Amoníaco acuoso tiende a coagular el precipitado. En la Figura 17 se muestra el efecto del pH sobre la precipitación del naftotriazolato de plata.

Tabla VII

Determinación Gravimétrica de Plata en presencia y
ausencia de algunos metales extraños.

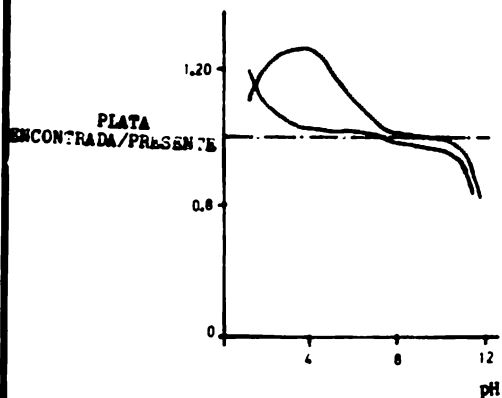
Metal añadido (a)	Plata tomada (mg)	Plata encontrada (mg).
—	5.00	5.18, 5.29
—	10.00	10.20 10.32
—	15.00	15.02 15.28
—	20.0	19.82, 19,81
Al(III)	15.00	15.06, 15.02
Cd(II)	15.00	14.93, 14.94
Co(II)	10.00	10.08, 10.27
Cr(III)	15.00	15.28, 15.28
Cu(II)	10.00	10.37, 10.28
Fe(III)	20.00	19.98, 19.94
Hg(II)	20.00	19.94, 20.07
Mn(II)	20.00	19.99, 20.02
Ni(II)	10.00	10.16, 10.36
Pb(II)	15.00	14.94, 14.94
Zn(II)	10.00	10.28, 10.16

Mezcla consistente de:

Al(III), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Pd(II), Zn(II).	19.50	19.19, 19.4 ,19.50.
--------------------------------------------------------------------------------------	-------	---------------------

(a) 0.1 gramo de cada metal añadido.

GRAFICA: 17
EFECTO DEL pH Y LAVADO DE AGUA
CALIENTE EN LA RECUPERACION
DE PLATA
A) PRECIPITADO NO LAVADO
CON AGUA CALIENTE
B) PRECIPITADO LAVADO CON
AGUA CALIENTE.



DETERMINACION COLORIMETRICA DE FIATA CON 2,3-NAFTOTRIAZOLCOMO REACTIVO.Experimentación.Aparatos.

Los espectros de absorción fueron obtenidos con un espectrofotómetro Bausch & Lomb 505, (2b).

Las mediciones de absorbancia fueron hechas con un espectrofotómetro Beckman DU modelo B usando celdas de cuarzo de 1 cm.

Reactivos

El 2,3Naftotriazol fue preparado disolviendo 5.0 gramos de 2,3diamino-naftaleno en 200 ml de ácido acético glacial, diluyendo a 800 ml con agua y a 1000 ml con hielo. Cuando el hielo estuvo completamente disuelto se adicionaron 25 ml de nitrito de sodio acuoso 1.2 M, mientras se agitaba vigorosamente.

El precipitado de 2,3-naftotriazol se recrystalizó dos veces a partir de agua hirviendo conteniendo carbón descolorizado, el promedio cedido fue de 60 % de lo que se debería ceder teóricamente, el producto tuvo un rango de fundición de 194-197 C. El material es definitivamente muy insoluble en agua fría y soluciones ácidas (excepto HCl conc.). Es muy soluble en soluciones básicas y es soluble hasta la cantidad de 0.15 gramos en 100 ml de agua hirviendo.

Para el método colorimétrico se disolvieron 100 mg de reactivo en 100 ml de agua caliente ó 100 ml de NaOH 0.025 M. Las soluciones de reactivo con una concentración de 10.0 mg/ml o mayor, se prepararon diariamente, debido a que en el lapso de una semana ocurre una descomposición

considerable; soluciones menos concentradas permanecieron estables durante un mes cuando se almacenaron en la obscuridad.

La solución standard de Ag (5mg/ml) fue preparada disolviendo 0.7875 gramos de NaNO_3 de calidad reactivo en un recipiente volumétrico de 10 ml conteniendo 1 ml de HNO_3 y diluyendo hasta alcanzar el volumen con agua. Se prepararon diariamente soluciones frescas de nitrato de plata.

Una solución de prueba en EDTA 0.05 M y de tartrato de sodio 0.05M, fue preparada disolviendo 18.6 gramos de la sal disódica EDTA y 11.5 g del tartrato de sodio en un litro de agua.

Procedimiento

La plata en el rango de 1-30 g/ml se determinó por mediciones de la absorbancia del complejo triazol de plata en solución básica. Se prepararon muestras añadiendo a una serie de matraces de 100 ml de volumen 0-3 mg de plata, 5 ml de una solución de 2,3-naftotriazol diluido en solución (10 mg/ml) de sosa 0.025 M, 10 ml de la solución del agente enmascarante y 10 ml de solución amortiguadora de pH 10.5.

Como el hidróxido de amonio debe ser excluido para prevenir la precipitación del complejo de plata, una solución amortiguadora (hidróxido de sodio-metanoamina) fue preparada adicionando 6 gramos de metanoamina a un litro de agua destilada y suficiente cantidad de hidróxido de sodio para ajustar el pH de la solución a 10.5; el pH es crítico (ver Tabla VIII). Permitir que el color amarillo del complejo plata-naftotriazol se desarrolle por un período de 3-5 minutos, y posteriormente se mide la absorbancia a 436, 416 ó 390 nm. Contra una referencia standard que contenga todos los reactivos excepto plata.

Se prefirieron las mediciones a 436 nm debido a que la mayoría de los complejos metal-EDTA no absorben luz de esta longitud de onda.

Resultados.

En la gráfica 18 se aprecia el espectro visible ultravioleta de la absorbancia del reactivo y el complejo.

Los resultados para la plata en presencia de metales extraños con una concentración a 50 g/ml de reactivo se muestran en la Tabla VIII.

La plata (1 g/ml) se pudo determinar en presencia de una mezcla de Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), y Fe (III), conteniendo 5000 g/ml de cada uno; estos cinco iones son los complejos de EDTA más coloridos.

En la gráfica 19 se observa el efecto del pH en la absorbancia.

Un estudio de laboratorio (Gráfica 20) mostró que la relación de plata a 2,3-naftotriazol en el complejo fue de 1:1. La absorptividad molar del complejo es 1000.

Tabla VIII

Determinación Colorimétrica de Plata en presencia
de otros iones.

	Ag presente (ppm)	Ag encontrado (ppm)
A(a)	0.5	0.5
	1.0	1.0
	3.0	3.3
	5.0	5.2
	10.0	10.0
B(b)	1.0	0.9
	5.0	5.0
	10.0	10.0
	20.0	20.0
C(c)	1.0	1.0
	2.5	2.4
	5.0	5.0
	10.0	10.0

- (a) 50 p p m por cada uno de los nitratos presentes: Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III).
- (b) 100 p p m por cada uno de los nitratos presentes: Cu(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II).
- (c) 5000 p p m por cada uno de los nitratos presentes: Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III).

GRAFICA: 18

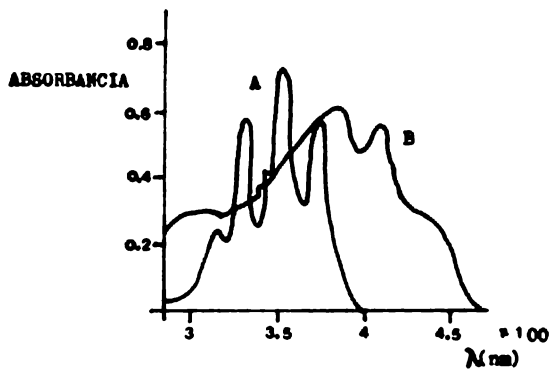
ESPECTRO

A) 2,3-NAFTOTRIAZOL 10 g/ml

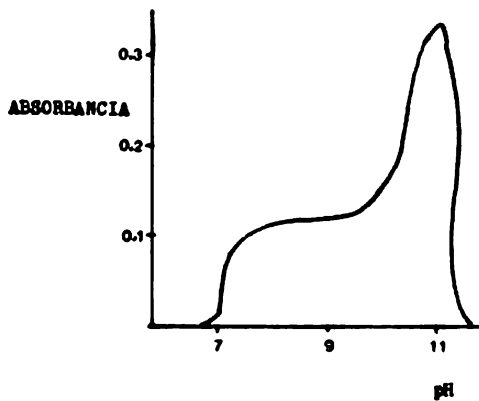
pH=10

B) COMPLEJO DE PLATA DE
NAFTOTRIAZOL 10 g/ml

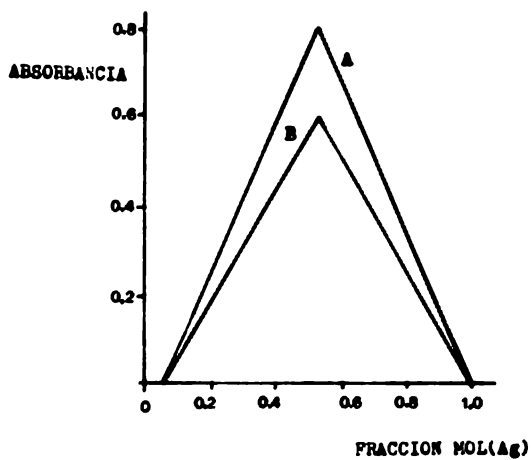
pH = 10



GRAFICA: 19
EFECTO DEL pH EN LA
ABSORBANCIA
(50 g Ag/ml LONGITUD
DE ONDA 456 nm)



GRAFICA: 20
ESTUDIO DE LA RELACION
MOLAR
A) REACTIVOS 0.14 MOL
B) REACTIVOS 0.11 MOL.



DETERMINACION FLUOROMETRICA DE PLATA CON

2,3-NAFTOTRIAZOL COMO REACTIVO .

En una investigación de las propiedades de los benzotriazoles y naftotriazoles, se encontró que el benzotriazol no fluoresce bajo la luz ultravioleta, que el 1,2-naftotriazol fluoresció lentamente cuando fue expuesto a una luz ultravioleta de corta longitud de onda, y que el 2,3-naftotriazol mostró una fluorescencia muy fuerte que podría ser absorbida por iones de plata, de esta manera se decidió investigar el uso del 2,3-naftotriazol como reactivo para la plata.

Experimentación

Aparatos

Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos con un espectrofotómetro registrador Bausch & Lomb 505 y un accesorio fluorescente (2c). Las intensidades de fluorescencia relativa fueron determinadas con un fluorímetro Farrand Modelo A-2 y las titulaciones fluorométricas fueron logradas de acuerdo al procedimiento de Wiersa Y Lott (2d).

Reactivos

El 2,3-naftotriazol fue preparado disolviendo 5.0 gramos de 2,3-diaminonaftaleno en 200 ml de ácido acético glacial, diluyendo posteriormente a 800 ml con hielo. Cuando el hielo estuvo completamente disuelto se adicionaron 25 ml de nitrito de sodio acuoso 1.0 M mientras se agitaba vigorosamente.

El precipitado de 2,3-naftotriazol fue recrystalizado dos veces a partir de agua hirviendo conteniendo carbón descolorizador, el promedio cedido fue de 60 % de lo que se debería ceder teóricamente y el producto tuvo un rango de fundición de 174-197 C . El material es defi-

nitivamente muy insoluble en agua fría y soluciones ácidas (excepto HCl conc.).

Es muy soluble en soluciones básicas y es soluble hasta la cantidad de 0.15 gramos en 100 ml de agua hirviendo.

Para este procedimiento se disolvieron 100 mg de reactivo en 100 ml de agua caliente ó 100 ml de NaOH 0.025 M. Las soluciones de reactivo con una concentración de 10.0 mg/ml o mayores fueron preparadas diariamente porque en el lapso de una semana ocurre una descomposición considerable; soluciones menos concentradas permanecieron estables por un mes cuando fueron almacenadas en la obscuridad.

La solución estándar de plata (5 mg/ml) fue preparada disolviendo 0.7875 gramos de AgNO_3 de calidad reactivo en un recipiente volumétrico de 10 ml conteniendo 1 ml de HNO_3 y diluyéndolo hasta alcanzar el volumen con agua. Se prepararon diariamente soluciones frescas de nitrato de plata.

Una solución de prueba en EDTA 0.05 M y de tartrato de sodio 0.05M se preparó disolviendo 18.6 gramos de la sal disódica de EDTA y 11.5 gramos del tartrato de sodio en un litro de agua.

Procedimiento Fluorométrico Directo.

La plata puede ser determinada en el rango de 0.025-0.100 g/ml por mediciones de la intensidad de fluorescencia de las muestras relativa a un blanco de referencia conteniendo todos los reactivos excepto la plata. El procedimiento fluorométrico directo usa los mismos reactivos que el procedimiento espectrofotométrico, pero no usa agentes de prueba.

Dado que la plata opaca la fluorescencia del 2,3-naftotriazol, la intensidad de fluorescencia decrece con el aumento de la concentración

de plata; las mediciones fueron realizadas después de un tiempo estándar de 5 minutos.

Resultados

En la tabla LX se muestran los resultados obtenidos en la determinación directa de plata en la ausencia de nitratos de metales extraños, pero en presencia de cloruros, se usó una solución de reactivo conteniendo 0.05 g/ml.

Del espectro registrado en el Mausch & Lomb 505 se escogieron filtros para la máxima excitación y fluorescencia del reactivo. Filtros Corning número CS_{75} y CS_{3-73} se usaron como filtros de excitación y transmisión respectivamente. Las mismas titulaciones fueron realizadas en el fluorímetro Farrand (mismos filtros) y un registrador de la señal de salida para la determinación de 0.1 - 2.0 g de plata por ml, (amortiguador metanamina, pH = 10.5) con 0.1 mg/ml de solución de 2,3-naftotriazol como titulante. El punto final fue indicado por el incremento en la intensidad de fluorescencia cuando un exceso de reactivo fue agregado.

Durante el presente trabajo se intentó incrementar la sensibilidad del método fluorométrico por medio de extracción, realizados sin éxito, ya que no se encontró ningún solvente orgánico.

Tabla IX
Determinación Fluorométrica Directa de Plata.

	Ag presente (p.p.b.)	Ag encontrado (p.p.b.)
A(a)	25	25.24
	50	49.50
	75	75.75
	100	103
	125	125
B(b)	25	25
	50	50
	75	76
C(c)	25	24
	50	52
	75	74

(a) iones no interferentes.

(b) Cl^- presente, 60 p.p.b.

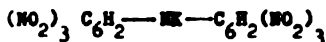
(c) Cl^- presente, 600 p.p.b.

C A P I T U L O IVLA DIFICILIANA COMO REACTIVO GRAVIMETRICOCOLORIMETRICO Y DE TITULACION

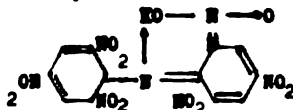
DETERMINACION GRAVIMETRICA DE POTASIO CON DIPCICRILAMINA
COMO REACTIVO

La dipcicrilamina disuelta en solución diluida de hidróxido de sodio o hidróxido de amonio forma una solución de color amarillo-naranja. Si una sal de potasio es añadida a esta solución, un precipitado cristalino de color amarillo-rojizo aparece, el dipcicrilaminato de potasio es formado.

La formación es explicada por el reemplazamiento de un hidrógeno, átomo del grupo imino en la molécula de dipcicrilamina



pero es probable que la formación de la sal de dipcicrilamina sea por el reemplazamiento del átomo de hidrógeno del grupo hidroxilo en la forma enol, da un compuesto teniendo la siguiente composición:



El precipitado formado cuando la dipcicrilamina es añadida a una solución de potasio, es insoluble en agua fría, por lo que es susceptible de ser usada para la separación de potasio, de sodio, y de los alcalinotérreos.

A 0°C la solubilidad del dipcicrilaminato de potasio es de 0.073 g por litro, mientras que a 25°C es aumentada la solubilidad a 0.88 gramos por litro.

Para la determinación gravimétrica de potasio existen dos procedimientos el procedimiento 1 es útil para muestras con cantidades de potasio en un rango, que va de 0.2 a 0.005 gramos.

Kolthoff y Bendix autores del procedimiento 2 que después se expone, este procedimiento fue elaborado estando en todos los casos cantidades constantes de potasio y variando la cantidad añadida de diferentes cationes (litio, magnesio, calcio y bario).

De la tabla de resultados se aprecia que tanto el magnesio en cantidad añadida de 200 mg y calcio en cantidades añadidas de 32, 84, y 170 mg la cantidad de potasio, obtenida con respecto de la presente es correcta, siendo este valor preciso cuando son añadidos 32 mg de calcio.

Los métodos se exponen enseguida.

Reactivos

La preparación de la dipicrilamina fue hecha disolviendo difenilamina en ácido sulfúrico concentrado, cuidadosamente poniendo esta solución en ácido nítrico fumante, se mezcla para lograr una completa nitración. Se coloca la mezcla en agua helada después, se filtran los cristales amarillos, lavando hasta que esté libre de ácido nítrico y se recristaliza en ácido acético glacial (7).

Preparación de la sal de magnesio.

Mezcle 12 gramos de dipicrilamina con 5 gramos de óxido de magnesio, y pase la mezcla a un matraz de 500 ml con 400 ml de agua destilada. Agite bien y espere de 14-15 horas y después filtre. El filtrado es una solución que contiene una sal de magnesio al 3 %.

Procedimiento 1.

A la solución que va a ser analizada se añade rápidamente un 25-30 % en exceso de la solución de dipicrilaminato de magnesio al 3 %, con agitación constante. La determinación se efectúa después de transcurrir 30 minutos si la cantidad no es menor de 10 mg, pero si la cantidad presente está en menor cantidad, la mezcla se dejará reposar 2 horas para realizar la determinación. Filtre, lave con éter frío anhidro a 10 C seque el precipitado a 80-90 C y pese. El factor de potasio es de 0.08194. Los resultados obtenidos por este método son satisfactorios para el potasio en cantidades dentro de un rango de 0.2-0.005 gramos.

Procedimiento 2.

El siguiente procedimiento está descrito por Kolthoff y Bendix, (8). Pese la muestra que va a ser analizada en un crisol de porcelana, y disuelva en un volumen suficiente de agua la muestra, conteniendo 2 mg por ml.

Si la solución es ácida se neutraliza con NaOH hasta que vire el azul de timol; si es alcalina se neutraliza con HCl usando el mismo indicador. Añada poco a poco con agitación constante un 50-100 % de exceso del reactivo al 3 % de dipicrilaminato de magnesio (7 ml para 10 mg de potasio).

Tome el crisol nueva con un agitador, y filtre al vacío con agua fría por espacio de 15 minutos.

Lave el precipitado una vez con un ml de agua fría y después con 3 ó 4 porciones, en porciones de 1 ml de solución saturada de dipicrilamina de potasio, y finalmente con 0.5 ml de agua fría. Seque la muestra filtrada y lavada a 110 C por espacio de una hora.

enfríe en el desecador y pese, el peso del potasio en el precipitado es calculado por el factor de 0.0819%.

Resultados obtenidos usando dipicrilamina para la determinación de potasio con la presencia de otros metales estan dados en la Tabla X.

TABLE X.--DETERMINACION GRAVIMETRICA DE POTASIO
CON DIPCICILAMINA.

K añadido mg	Catión presente	Cantidad de catión añadido mg	Peso de Dipicri- lamina- to de potasio mg	K encontra- do mg.	Error por ciento
10	0.1215	9.95	-0.5
10	0.1217	9.97	-0.3
10	0.1220	9.99	-0.1
10	Litio	12	0.1213	9.98	-0.2
10	Litio	50	0.1235	10.12	+1.2
10	Litio	109	0.1216	10.33	+3.3
10	Magnesio	10	0.1219	9.99	-0.1
10	Magnesio	50	0.1219	9.99	-0.1
10	Magnesio	100	0.1217	9.97	-0.3
10	Magnesio	200	0.1230	10.08	+0.8
10	Calcio	32	0.1221	10.00	0.0
10	Calcio	34	0.1226	10.04	+0.4
10	Calcio	170	0.1230	10.08	+0.8
10	Calcio	320	0.1284	10.52	+5.2
10	Bario	6	0.1293	10.60	+6.0
10	Bario	27	0.1606	13.20	+32.0
10	Bario	53	0.1961	16.10	+61.0

DETERMINACION COLORIMETRICA DE POTASIO CON DIPICRILAMINA

COMO REACTIVO

Kolthoff y Bendix (8) ~~recomendaron~~ el uso de la determinación colorimétrica para microcantidades de potasio.

Soluciones acuosas de dipicrilaminato de potasio varía en el color de amarillo-rojizo, para soluciones saturadas, a amarillo ligero con bajas concentraciones. La Ley de Beer no es aplicable a esas soluciones, y consecuentemente un colorímetro no puede ser usado.

La determinación puede ser hecha por medio de un colorímetro foto - eléctrico y una curva de calibración por comparación por estándares o, por medio de la titulación colorimétrica.

Puesto que una solución acuosa de dipicrilaminato de potasio bajo hidrólisis, 1 ml de NaOH 0.1 N es añadida a cada 100 ml de la solución a analizar.

El siguiente método es usado.

Reactivos.

Mezcle 12 gramos de dipicrilamina con 5 gramos de Oxido de Magnesio y transfiera la mezcla a un matraz de 500 ml con 400 ml de agua.

Agite bien y después de 12 horas fíltrelo. La sal de sodio de dipicrilamina puede ser usada para la determinación colorimétrica, y esta solución está preparada por la mezcla resultante con agua para dar una solución que teniendo además de agua, dipicrilamina con un ligero exceso de Na_2CO_3 y diluyendo la mezcla resultante con agua para dar una solución que contenga 3 % de dipicrilaminato.

Procedimiento

Evapore la solución a sequedad en un crisol de porcelana de 20 ml, y añada 3 ml del reactivo de sodio o de magnesio. Ponra el crisol en agua fría por espacio de 15 minutos, despues filtre al vacío, colecte el filtrado en un filtro shot que ha sido puesto en agua fría. Lave el precipitado con 2 ml de agua fría, y después con 2-3 ml de solu - ción saturada de dipicrilamirato de potasio en agua fría, y final - mente con un ml de agua fría.

Remueva el filtro que es semejante a un filtro shot del tubo de succión y llene la sección grande del tubo que sirve de filtro con acetona (la parte que sirve de filtro esta con asbesto ligero), con una pi - peta pequeña.

La acetona va ir disolviendo el precipitado detenido en el asbesto , pasando a través de la tela de asbesto, y, la solución se recibe en un crisol, este procedimiento se repite hasta que todo el precipitado esté disuelto y la acetona viene sin color.

Diluya la acetona en solución a 1000 ml con agua conteniendo 1 ml de NaOH 0.1 N por 100 ml.

Compare el color en un tubo de Nessler, o mida con colorímetro foto - eléctrico, con una curva de calibración preparada se puede comparar.

Los resultados obtenidos usando el método colorimétrico para la determinación de potasio en presencia de otros iones está dado en la Tabla XI.

TABLA XI.-DETERMINACION COLORIMETRICA DE POTASIO CON
LA PRESENCIA DE IONES EXTRAÑOS.

Ión Extraño	Cantidad de Ión Extraño	Potasio Tomado	Potasio Encontrado	Error.
.....	...	50	42	-3
.....	50	48	-2
Sodio	0.5	50	48	-2
Sodio	1.0	50	45	-5
Sodio	3.0	50	48	-2
Magnesio	0.5	50	48	-2
Magnesio	1.0	50	50	0
Magnesio	3.0	50	54	+4
Litio	1.0	50	50	0
Calcio	1.0	50	54	+4
Calcio	...	25	27	+2
Sodio	3.0	25	36	+11
Magnesio	1.0	25	29	+4
Litio	1.0	25	29	+4
Calcio	1.0	25	29	+4

Amdur (13) ha aplicado la colorimetría para la determinación de pequeñas cantidades de potasio en tejidos sanguíneos. Un método empírico indirecto ha sido desarrollado por el que los autores tienen ciertas ventajas sobre el procedimiento de Kolthoff y Bendix. Es más rápido, requiere menos manipulación y aparatos, usa menos reactivo para la determinación, y es capaz de resultados más precisos.

Reactivo

Reactivo de dipicrilaminato de litio: Prepare una solución al 0.6 % de dipicrilaminato de litio como sigue: añada 3 gramos de dipicrilamina a una solución de 0.55 gramos de carbonato de litio en 100 ml de agua. Caliente a 50 C déjela reposar por 2⁴ horas, y entonces filtre en un matraz de 500 ml y diluya sobre 500 ml. Otra vez caliente a 50 ml y añada dipicrilaminato de potasio hasta que el sólido no se disuelva. La solución saturada se lleva a temperatura ambiente, y no se filtra. La sal de potasio usada en la preparación de este reactivo está formada por la adición de pocos ml. de la solución al 3 % de dipicrilaminato de litio a determinada cantidad de solución de cloruro de potasio, seguido por el lavado del precipitado con agua destilada.

Solución estandar de potasio: Prepare una solución de sulfato de potasio o cloruro que contenga 0.1 mg de potasio por ml.

Procedimiento

Tome nueve tubos de centrífuga de 15 ml., y al primero añada 1 ml. de solución estandar de potasio, al segundo añada 2 ml. de la solución estandar de potasio, al tercero 3 ml., etc. Ponga los nueve tubos a un secador y evapore a sequedad. Enfríelos a temperatura ambiente y añada 1 ml de reactivo fresco filtrado, a cada uno, usando la misma

pipeta. Mezcla los contenidos de los tubos por rotación en las palmas de las manos y espere 2 horas. Extraiga 0.4 ml de cada una de las muestras, usando una pipeta para sangre, la punta es cubierta por una pequeña pía de papel filtro sujetada en el lugar por una banda de hule. Remueva el papel filtro y diluya a la marca, y entonces vacíe el contenido en un matraz de 100 ml. volumétrico y diluya a la marca con agua destilada. El porcentaje de luz transmitida es entonces determinada y los valores obtenidos para las nueve muestras estandares y para 0.4 ml de reactivo diluido a 100 ml son graficados para dar una curva estandard, tal como se muestra en la Figura D.

El valor desconocido es entonces determinado exactamente por el mismo tratamiento, usando la misma pipeta que fue usada en la preparación de la curva estandard, y comparando la transmisión observada en porcentaje con ésta.

Las determinaciones más exactas fueron hechas con muestras conteniendo de 0.3-0.8 mg de potasio.

La reproductibilidad de resultados usando este método depende de casi enteramente de la reproductibilidad con que el procedimiento químico es realizado. Es por lo tanto importante para la mayor precisión que las mismas pipetas deben de ser usadas para ambos estandares y desconocidos.

Muestras conteniendo menor de 0.15 mg de potasio pueden ser determinadas graficando la curva con reactivo más diluido, o por la adición de 0.15 mg de potasio a cada muestra. El último procedimiento aparece como el más satisfactorio, puesto que el uso de soluciones más diluidas prolonga el tiempo de precipitación completa, y también vuelve la determinación más sensible al cambio de temperatura.

La sal de dipicrilaminato de litio es usada en este procedimiento por que las grandes cantidades de magnesio o sodio puede estar presente en la muestra, y el uso de magnesio o sodio como reactivo puede incrementar la concentración de uno u otro ión en el punto donde la coprecipitación toma lugar de un modo apreciable.

Kohn ha determinado pequeñas cantidades de potasio colorimétricamente (13) por la medida de la desaparición del color de una solución de dipicrilaminato de magnesio cuando la solución es usada para precipitar potasio. La pérdida de color es proporcional a la cantidad de potasio precipitado.

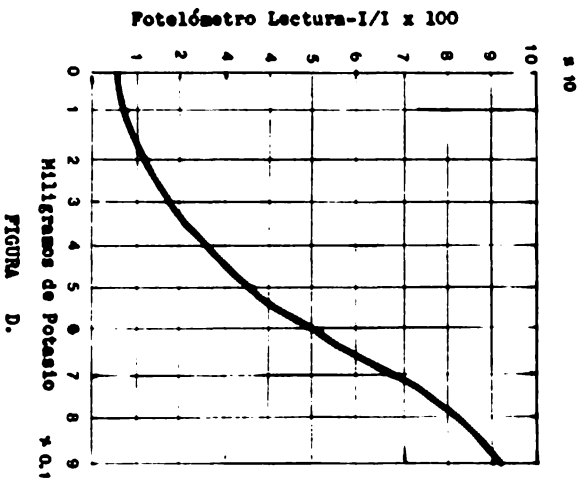


FIGURA D.

DETERMINACION DE POTASIO POR TITULACION CON
DIPICRILAMINA

Winkel y Maas (10) han reportado un método rápido de titulación para la determinación de potasio, después de precipitado con dipicrilamina. El precipitado es disuelto en acetona, la solución se diluye en agua a una concentración de acetona de 20-30 %, y la mezcla resultante titulada conductimétricamente con HCl 0.1 N. Este método permite la determinación de 1.7 mg de K_2O en 5 ml (27).

Otro método diferente está basado sobre el tratamiento de la acetona en solución de dipicrilaminato de potasio con un volumen medido de HCl: hirviendo la solución se remueve el CO_2 y la acetona, filtrando y titulando el exceso de ácido con una solución estándar de Hidróxido de Sodio en presencia de azul de bromotimol.

Portnov y Afanasev (28) han reportado un método de titulación que depende del tratamiento a una solución de una sal de potasio, con una solución estándar de dipicrilaminato de magnesio en exceso, filtrando para separar la sal de potasio, y titulando el exceso del reactivo en el filtrado con HCl 0.1 N.

Reactivos

HCl 0.1 N

Sal de Potasio

Solución estándar de dipicrilaminato de magnesio.

Equipo

Un potenciómetro.

Procedimiento

Trate 0.2-0.8 gramos de la muestra con 20-50 ml de una solución estandar de sal de dipicrilamina de magnesio. Diluya a un volumen de (50-100 ml), filtre, y titule una alícuota del filtrado con HCl 0.1 N potenciométricamente. Un ml de ácido 0.1N corresponde a 3.91 mg de potasio.

La cantidad de ácido usada en la titulación de la sal de magnesio de dipicrilamina es equivalente a la cantidad de potasio en el precipitado.

Cuando el ácido es añadido a una solución de acetona de dipicrilamina de potasio, la amina precipita y la solución cambia de color, de rojo a amarillo. De acuerdo a Sueda y Kaueko (12), es necesario solamente la medida del volumen de ácido requerido que causa la desaparición del color.

Además por este método no es necesario filtrar la solución, pero el método no es satisfactorio en la presencia de mucha acetona. Los cambios de color de amarillo a rojo, y consecuentemente mejores resultados obtenidos por los precisos cambios de color, por la adición en exceso del ácido y la retrotitulación con una base estandar.

C A P I T U L O VC O N C L U S I O N E S

De lo expuesto con anterioridad, concluyo lo siguiente:

Tratándose de metales valiosos las determinaciones involucradas, metales como son níquel, cobalto, plata, manganeso, mismos que por su costo justifica la aplicación del método. Considerando ese punto de vista inicialmente son métodos recomendables.

Con el reactivo 2,3-Naftotriazol se determinan cantidades que son del orden de miligramos a gramos. Usando la dipicrilamina las cantidades determinadas estan en un rango que va de 0.2 gramos a miligramos. Si se emplea Ditiocarbamato de Sodio la cantidad determinada oscila en un caso de μg y las mas de las veces de 10 a 50 gramos.

No podemos omitir el aspecto económico por demás importante.

En este renglón se afirma que tanto el Ditiocarbamato de Sodio como la Dipicrilamina, son técnicas en las que los reactivos necesarios para poder llevarlas a cabo son accesibles, en cuanto, su costo, su disponibilidad, existen en el mercado nacional.

Para el desarrollo del método con el reactivo 2,3-Naftotriazol se presenta una situación crítica, toda vez que el costo del reactivo, y la disponibilidad del mismo lo hacen incoesteable.

Para la adquisición de este reactivo se tendría que recurrir a la importación situación que acarrea, pérdida de tiempo, aumentando todavía así su costo.

C A P I T U L O V I

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

Bibliografía

- 1.- ALEXANDER O. R., GODAR E. M., LINDE N. J. Industrial and Engineering Chemistry Ed. 18, 206 (1964).
- 2.- Analytica Chimica Acta, 46, 239-245 (1969).
 - a) K. KODAMA, Methods of Quantitative Inorganic Analysis, Interscience, New York, 1963.
 - b) M. T. EL-CHARMY and R. W. REI, Anal.Chem., 40, 1986 (1963).
 - c) J. H. WIERSMA and P. F. LOTT, Chemist-Analyst, 55, 20 (1966).
 - d) J. H. WIERSMA and P. F. LOTT, Analytical Letters, 1, 603 (1968).
- 3.- BODE H. Z. Analytical Chemistry 143, 36 (1964).
- 4.- BODE H. Z. Analytical Chemistry 37, 182 (1965).
- 5.- CLASSEN A. BASTINGS L. Z. Analytical Chemistry, 150, 28 (1956).
- 6.- CLUETT M. L., JOR J. M. Analytical Chemistry 29, 1265 (1957).
- 7.- E. J. HOFFMANN and P. A. DANE, J. Am. Chem. Soc. 41, 1013 (1919).
- 8.- I. M. KOLTHOFF and G. H. BENDIX, Ind. Eng. Chem, Anal.Ed. 11, 94-8 (1939); C. A. 33, 2842 (1939).
- 9.- CHENG K. L., BRAY R. H., MELSTED S. W. Analytical Chemistry 25, 655 (1953).
- 10.- C. A. 31, 627 (1937).
- 11.- HASTINGS J. M., CLARYTI T. A. and BRODERICH E. J. Analytical Chemistry, 26, 379 (1954).
- 12.- H. SUEDA and M. KANEKO, Bull. Chem. Soc. Japan 16, 137- 9 (1941).
C. A. 35, 6210 (1941).
- 13.- E. Amdur, ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 12, 731-4 (1940); C. A. 35, 706 (1941).

- 14.- H. IRVING , The Solvent Extracción of Metal Chelates (1964).
- 15.- JEAN M., Analytica Chimica Acta, .11, 79 (1954).
- 16.- J. STARY., Analytica Chimica Acta, 28, 134 (1963).
- 17.- J. A. DUFFY., General Inorganic Chemistry (1966).
- 18.- SPRCKER H., KUCHTNER M. H., analytical Chemistry 142, 166 (1974).
- 19.- KREJMER S. E., LONKCHAN A. S., STOGOVE A. V., Anal.Chem., 17, 674 (1962).
- 20.-WELCHER F. J. Organic Analytical Reagents, D. Van Nostrand New York, 1947.
- 21.- K. N. LOHRY., Potassium Dicarbamate Reagents as a Substitute for Hydrogen Sulfide, Inorganic Qualitative Analysis (1958).
- 22.- LACOSTE R. J., BARING M. H., WIBERLEY S. E , Analytical Chemistry, 23, 871 (1951).
- 23.- MALISSA H., Analytical Chimica Acta, 27, 402 (1962).
- 24.- POHL E. A. , DEMMEL H., Analytica Chimica Acta, 12, 548 (1955).
- 25.- FORSTER W. A. Analyst, 614 (1953). C. A. 32, 2865 (1938).
- 26.- C. A. 39, 4301 (1945).
- 27.-WOOD D. F., CLERK R. T., Analyst, 83, 509 (1958).
- 28.- C. A. 32, 2456 (1938).