

51



**UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**CONTROL ANALITICO DE ELECTROLITOS EN LA  
PRODUCCION DE SOLUCIONES DE  
ALTO VOLUMEN**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA  
ROBERTO JALILI ALVARADO  
FELIPE GARCIA CHAVEZ  
MEXICO, D. F. 1981



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

# C O N T E N I D O

	Página
I. INTRODUCCION	
II. GENERALIDADES	3
2.1 A) Agua	4
B) Electrolitos	
C) Preparación de inyectables	
D) Esterilización	
2.2 Tipos de reacciones en volumetría	25
A) Valoraciones ácido-base en <u>di</u> solventes no acuosos	
B) Titulaciones de oxidoreducción	
C) Titulaciones por formación de complejos	
D) Titulaciones de precipitación	
2.3 Fluorimetría	39
2.4 Espectroscopia de absorción atómi ca	44
2.5 Polarimetría	72
III. TECNICAS ANALITICAS	84
3.1 Ensayos para:	
A) Lactato de sodio	
B) Bisulfito de sodio	
C) Acido ascórbico	
D) Calcio y Magnesio, en la misma muestra	
E) Calcio	
F) Magnesio	
G) Cloruro total	
H) Cloruro de sodio	
I) Cianocobalamina	
J) Riboflavina	
K) Clorhidrato de tiamina	
L) Clorhidrato de piridoxina	
M) Nicotinamida	
N) Sodio	
O) Potasio	
P) Dextrosa	
Q) Metales pesados	
R) Alcohol absoluto	
S) Identificación de electrolitos	

	<b>Página</b>
3.2 Tabla de datos obtenidos mediante las técnicas mencionadas anteriormente	<b>119</b>
<b>IV. CONCLUSIONES</b>	<b>130</b>
<b>V. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>131</b>

I.

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

La finalidad principal de esta tesis, consiste en presentar algunas técnicas analíticas sobre inyectables de alto volumen.

La industria farmacéutica se encuentra en constante evolución, siendo necesario encontrar nuevas y variadas técnicas.

Al desarrollar este trabajo no se trata de comparar cual de las técnicas es la mejor, sino demostrar la importancia que tiene cada una de éstas para evaluar las concentraciones de los electrolitos, que en cantidades no deseadas pueden provocar serias alteraciones en el organismo.

Para demostrar lo anterior, se analizarán algunos de los sueros más importantes para controlar desequilibrios en el cuerpo humano.

Al mismo tiempo se busca proporcionar al lector - una breve información sobre las características más relevantes de los sueros.

El tema no está agotado, pues como se mencionó anteriormente, debido a la evolución constante de este tipo - de industria se podrá seguir encontrando nuevas técnicas - analíticas.

## II.

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

El medio ambiente de todo organismo vivo influye en forma definitiva en su bienestar. Aunque muchos factores externos contribuyen para formar el medio ambiente del organismo humano en su totalidad, el de una unidad básica, la célula, es por completo interno. Todas las células están rodeadas de líquido tisular, cuya composición se mantiene notablemente constante por la integración de muchos procesos fisiológicos. Los principales ingredientes de este líquido son el agua y algunos electrolitos.

Las alteraciones en la cantidad y composición de los líquidos tisulares producen trastornos fisiológicos importantes. Estos desequilibrios pueden ser una característica notable o leve de enfermedades, traumatismos o intervenciones quirúrgicas. En esas circunstancias suele ser necesario prevenir y corregir las deficiencias y desequilibrios administrando los líquidos de restitución adecuados.

## A. DISTRIBUCION DEL AGUA

El agua es el mayor componente individual del organismo. Representa alrededor del 45 al 75 por ciento del peso corporal total en el adulto promedio. Este porcentaje varía con la cantidad de grasa. Como de hecho no contiene agua, mientras más delgado sea el individuo mayor será la proporción de agua de su peso corporal total. El lactante, hasta los 12 meses de edad, tiene la mayor proporción de agua corporal. En adultos jóvenes, el promedio es del 63 por ciento en varones y 52 por ciento en mujeres. En el anciano, disminuye el total de agua corporal.

Se puede considerar que el agua corporal se encuentra en dos grandes compartimientos:

1. El agua en el interior de las células, que suele ser el 30 a 40 por ciento del peso del organismo.
2. Agua en los espacios intercelulares, formada por plasma 4.2 por ciento, líquido intersticial 16 por ciento y linfa 2 por ciento.

## PERDIDAS DE AGUA

El organismo pierde agua por los riñones, los pul-

mones, la piel y el tubo digestivo. En el adulto normal, - estas últimas son muy pequeñas. En promedio, la pérdida - diaria de agua es de unos 1500 ml por los riñones y alrededor de 1000 ml por la piel y pulmones.

La pérdida de agua por la piel y pulmones aumenta cuando hay:

- a. Mayor frecuencia respiratoria
- b. Fiebre
- c. Medio ambiente caliente y seco
- d. Lesión de la piel (quemaduras).

La pérdida de agua por los riñones varía con la - carga de solutos y la concentración de hormona antidiurética. El aumento de la primera obliga a los riñones a excretar suficiente orina para eliminar los solutos hacia la vejiga. La hormona antidiurética controla la resorción de - agua en los tubos contorneados distales. Cuando su concentración aumenta hay mayor resorción de agua, que a su vez - determina aumento de concentración de la orina.

## B. ELECTROLITOS

Naturaleza de los electrolitos. Los compuestos -- químicos en solución pueden comportarse en dos formas. En-

un grupo las moléculas pueden permanecer intactas, es decir, no se disocian; no son electrolitos. Como ejemplo en el agua corporal tenemos la urea, dextrosa y creatinina. El otro grupo de compuestos se disocia cuando están en solución, para formar iones. Este proceso se conoce como ionización y los compuestos que se comportan de esta manera se denominan electrolitos.

Los iones, que son las partículas en que se disocia el electrolito tienen carga eléctrica. Por ejemplo, el cloruro de sodio al disolverse en agua proporciona iones sodio ( $\text{Na}^+$ ) y iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ).

Cationes y aniones. Faraday fue el primero en usar el término "electrolito". Demostró, que si en una solución de electrolitos se colocan electrodos, la corriente eléctrica es llevada a través de la solución por átomos o moléculas con carga eléctrica.

Entre los cationes del agua corporal se encuentran el sodio ( $\text{Na}^+$ ), potasio ( $\text{K}^+$ ), calcio ( $\text{Ca}^{++}$ ) y magnesio ( $\text{Mg}^{++}$ ). Los aniones incluyen cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), fosfato ( $\text{HPO}_4^{--}$ ), sulfato ( $\text{SO}_4^{--}$ ), iones de ácidos inorgánicos como lactato, piruvato, acetoacetato y muchos proteínatos.

## DISTRIBUCION Y DETERMINACION DE LOS ELECTROLITOS

Todos los espacios del organismo que presenten agua, contienen electrolitos, pero la concentración y composición electrolítica es diferente en cada uno de estos espacios.

La actividad fisiológica y química de los electrolitos es proporcional a la cantidad de partículas por unidad de volumen, y más directamente al total de cargas eléctricas por unidad de volumen (mEq/l). El peso de los electrolitos por unidad de volumen (mg/100 ml) no indica directamente la cantidad de iones o cargas eléctricas que llevan.

Vamos a exponer un ejemplo muy sencillo, para ilustrar la importancia de determinar miliequivalentes en lugar de miligramos: si a una fiesta invitamos 1000 Kg de niños y 1000 Kg de niñas, no estamos seguros de invitar una cantidad equivalente de niños y niñas; pero si invitamos 10 niños y 10 niñas, sin tomar en cuenta su peso, tendremos la seguridad de que la cantidad de niños será equivalente a la de las niñas.

Los electrolitos de los líquidos corporales deben expresarse en términos de actividad química, es decir, "equivalentes".

El término adecuado es miliequivalentes por litro- (mEq/l).

La cantidad de mEq/L se deriva de los miligramos - por litro, multiplicados por la valencia y divididos por el peso atómico:

$$\text{mEq/L} = \frac{\text{mg/100 ml} \times 10 \times \text{valencia}}{\text{peso atómico}}$$

La conversión de mg/100 ml a mEq/L es como sigue:

- a) 100 ml de plasma normal contienen 10 mg de Calcio, por lo tanto un litro de plasma tendrá 100 mg de - Calcio, es decir:

$$10 \text{ mg/100 ml} \times 10 = 100 \text{ mg/L}$$

b)  $\text{mEq/L} = \frac{100 \times 2}{40} = 5$

donde:

$$100 = \text{mg/L}$$

$$2 = \text{valencia del Calcio (Ca}^{++}\text{)}$$

$$40 = \text{peso atómico del Calcio.}$$

En otra forma se puede llegar al mismo resultado, - es decir, si nosotros consideramos que una milimol de Calcio

equivalente a 40 mg ; 10 mg de Calcio en 100 ml - de plasma (100 mg/L), hay 2.5 milimoles/L, es decir:  $100/40 = 2.5$ ; sin embargo, como su valencia es 2 ( $\text{Ca}^{++}$ ) y estos - dos equivalentes eléctricos determinan que, cada milimol - del Calcio contenga 2 miliequivalentes, por lo cual: ---  $2.5 \times 2 = 5 \text{ mEq/L}$ . En forma semejante, para calcular los - miliequivalentes de Sodio o cloruro por litro en una solu - ción de NaCl al 0.9 por 100 (0.9 g/100 ml), podemos utili - zar los cálculos siguientes:

$$\text{mEq/L (NaCl)} = \frac{900 \text{ (mg/100 ml)} \times 10 \times 1}{58.5} = \frac{9000}{58.5}$$

por lo tanto:

$$\text{mEq/L (NaCl)} = 154$$

Este resultado corresponde a los iones de Sodio o de cloruro, porque se dividió el peso total de ambos iones - en solución, entre el peso molecular.

Como los miliequivalentes determinan la cantidad - de ligaduras electrovalentes que hay en la solución, 100 - mEq de cationes, siempre están equilibrados por la misma - cantidad de mEq de cloruro, bicarbonato u otro anión, con - el que esté combinado el catión.

**COMPOSICION ELECTROLITICA DE LOS COMPARTIMIENTOS -  
DE LIQUIDOS**

Establecida la unidad de medida, vamos ahora a ver la composición electrolítica normal de los líquidos del organismo en sus tres distintos compartimientos, los cuales son:

- a) **INTRAVASCULAR** (Plasma en el interior de los vasos sanguíneos)
- b) **INTERSTICIAL** (líquido en los espacios intercelulares en los tejidos)
- c) **INTRACELULAR** (agua dentro de las células).

En el individuo sano, la cantidad de mEq/L de los electrolitos del plasma varía dentro de límites muy estrechos; lo cual podemos observar en la siguiente tabla:

Sodio	136.0	145.0 mEq/L
Potasio	3.5	5.0 "
Calcio	4.3	5.3 "
Magnesio	1.5	2.5 "
Cloruro	100.0	106.0 "
Fosfatos	2.6	3.2 "
Bicarbonato	24.0	31.0 "

El plasma intravascular y los líquidos intersticiales suelen agruparse como líquido extracelular. La diferencia principal entre el líquido del plasma y el intersticial, depende de la gran concentración de proteínas del primero; - por lo demás ambos son muy similares.

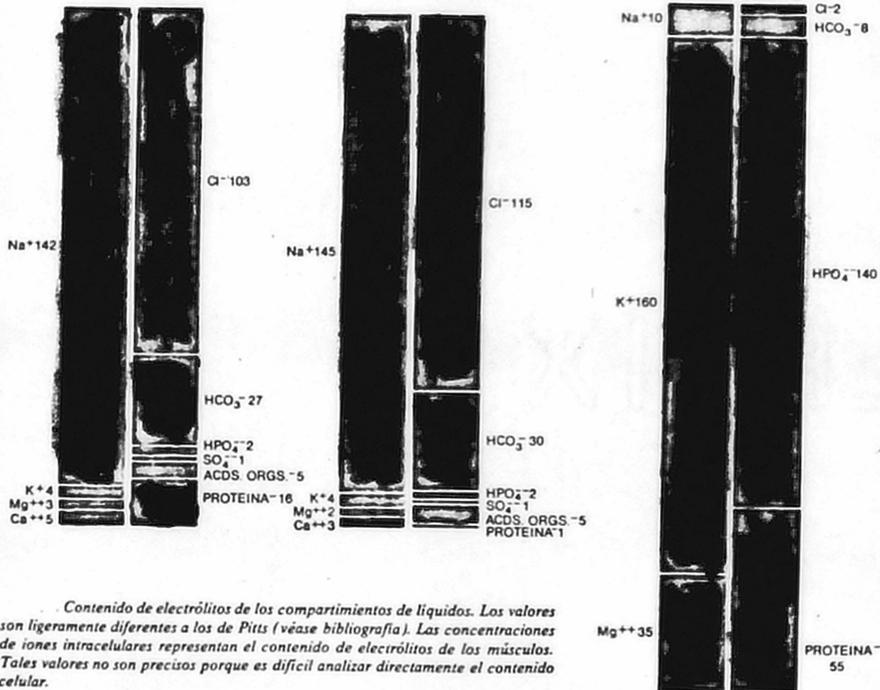
La composición del líquido se dá por cifras aproximasadas, porque su concentración electrolítica, varía un poco según los tejidos.

El líquido celular se caracteriza por una gran concentración de potasio y fosfato y proteínas en abundancia.

En las figuras que aparecen, en la siguiente hoja, se ilustran los valores normales de los líquidos de los compartimientos del cuerpo (Intravascular, Intersticial e Intra-celular):

Agua Extracelular (mEq/L aproximados)			
PLASMA		AGUA INTERSTICIAL	
Cationes	Aniones	Cationes	Aniones
154 mEq	154 mEq	154 mEq	154 mEq

Agua Intracelular (mEq/L aproximados)	
Cationes	Aniones
205 mEq	205 mEq



Contenido de electrolitos de los compartimentos de liquidos. Los valores son ligeramente diferentes a los de Pitts (véase bibliografía). Las concentraciones de iones intracelulares representan el contenido de electrolitos de los músculos. Tales valores no son precisos porque es difícil analizar directamente el contenido celular.

## PRESION OSMOTICA

La mayor parte de las membranas del organismo son semipermeables; es decir, dejan pasar con libertad las moléculas de agua y muchas otras sin carga, pero impiden parcial o totalmente el libre paso de moléculas grandes y iones cargados.

Si se coloca una solución que contenga gran cantidad de partículas no permeables (como dextrosa) de un lado de una membrana semipermeable y en el opuesto otra con un número relativamente menor de partículas no permeables disueltas, el agua pasará a través de la membrana semipermeable de la solución de menor a la de mayor concentración hasta que se iguala en ambos lados.

Si se aplicaran fuerzas en este movimiento de agua se podría medir una presión, que se ha denominado presión osmótica.

Como ya se explicó, el miliequivalente determina la actividad química y fisiológica de un electrolito, y depende de las cargas iónicas que hay en una solución de electrolitos. La unidad de medida de la actividad osmótica de una solución es el miliosmol. El miliosmol mide la cantidad de trabajo que pueden realizar las partículas disuel-

tas al atraer líquido a través de una membrana semipermeable. La actividad osmótica depende de la cantidad de partículas verdaderas en solución, cualquiera que sea su carga. Por lo tanto, los electrolitos ionizados o no, o incluso sustancias no ionizables como glucosa, urea, etc., ejercen efecto osmótico. Sin embargo, el sodio y el cloruro determinan las principales fuerzas osmóticas en el líquido extracelular.

CONTRIBUCION DE LOS DIVERSOS COMPONENTES DEL SUERO HUMANO -  
NORMAL PARA LA PRESION OSMOTICA TOTAL DEL SUERO

COMPONENTE	Concentración media mEq/L	Presión Osmótica de agua Miliosmoles/kg	Porcentaje de- la Presión Os- mótica total
Sodio	142	139.0	48.31
Potasio	5	4.9	1.7
Calcio	2.5	1.2	0.4
Magnesio	2	1.0	0.3
Cloruro	102	99.8	34.7
Bicarbonato	27	26.4	9.2
Proteinato	16	1.0	0.3
Fosfato	2	1.1	0.4
Sulfato	1	0.5	0.2
Aniones Orgánicos	3.5	3.4	1.2
Urea	30(mg/100 ml)	5.3	1.8
Glucosa	70(mg/100 ml)	4.1	1.4
<b>TOTALES</b>		<b>287.7 mOsm/kg</b>	
<b>MEDIA NORMAL OBSERVADA</b>		<b>289.0 mOsm/kg</b>	

## TONICIDAD

La tonicidad de una solución electrolítica para aplicación por vía intravenosa se determina comparándola con la del líquido extracelular como el plasma. Una solución isotónica ejerce la misma presión osmótica que el líquido extracelular; en la hipertónica la presión es mayor y una hipotónica es menor.

El grado de tonicidad permite determinar: si no es peligroso aplicar la solución por hipodermocclisis (bajo la piel, en lugar de la vía intravenosa), o si los glóbulos rojos no aumentarán ni disminuirán de volumen cuando la solución se mezcle con la sangre.

### C. PREPARACIONES INYECTABLES

Hemos hablado acerca de lo que es un suero; ahora mencionaremos su preparación.

En general, las preparaciones inyectables, son las soluciones, suspensiones o emulsiones esterilizadas, envasadas en recipientes adecuados, que se destinan para ser introducidas al organismo parenteralmente por diferentes vías:

#### a) Subcutánea

- b) Intradérmica
- c) Intramuscular
- d) Intravenosa
- e) Intrarraquídea
- f) Epidural
- g) Intra-articular

Son agrupadas de acuerdo a la siguiente clasificación:

1. Medicamentos líquidos: soluciones o suspensiones-previamente preparadas para uso inyectable.
2. Sólidos secos o líquidos concentrados que no contienen amortiguadores, diluyentes ni otras sustancias. Al agregarles solventes apropiados producen soluciones que satisfacen las especificaciones requeridas.
3. Las mismas preparaciones (2), excepto que contienen uno o más amortiguadores, diluyentes u otras sustancias.
4. Sólidos a los que se agregan algún fluido adecuado, para obtener suspensiones que no se destinan para ser inyectables por vía intravenosa o intrarraquídea.

5. Sólidos anhidros, a los que se les agrega algún ve  
hículo adecuado para obtener suspensiones que van-  
a satisfacer las especificaciones requeridas.

Las soluciones acuosas inyectables, preparadas por  
el fabricante o en el momento de emplearse, deben ser:

- a) Límpidas, sin partículas en suspensión, aún des -  
pués de agitarse.
- b) En general, su pH debe ser cercano a la neutrali -  
dad, aunque en ocasiones varía, según la prepara -  
ción de que se trate o para permitir su conserva -  
ción.
- c) Esotónicas, para lo cual se pueden agregar sustan -  
cias salinas u orgánicas, a fin de igualar la pre -  
sión osmótica de los diversos líquidos del orga -  
nismo.
- d) Deben satisfacer las especificaciones de la Prueba  
de pirógenos; los pirógenos son sustancias que -  
producen un aumento brusco de temperatura -Reac -  
ción febril-, probablemente polisacáridos comple -  
jos puestos en libertad como productos metabólicos  
durante el crecimiento bacteriano.

Para la prueba de los mismos, se utilizan conejos, a los cuales se les aplica una inyección intravenosa normal de una muestra tomada de la solución que se esté preparando y se anota la reacción de la temperatura rectal del animal en cuestión.

Las soluciones oleosas deben ser límpidas a 18°C.

Cuando se menciona solución intravenosa de alto volumen, se quiere decir que se trata de una solución inyectable destinada para su uso intravenoso y que está envasada en recipientes que contienen 100 ml o más.

## VEHICULOS

Los principales son: agua inyectable, la cual debe satisfacer las especificaciones correspondientes, incluyendo la prueba de pirógenos.

Algunos aceites vegetales o ésteres de ácidos grasos de peso molecular elevado; mono o diglicéridos sintéticos; y otros compuestos en funciones de alcoholes libres o esterificados, empleados solos o mezclados.

La solución inyectable de NaCl o el suero de Ringier se pueden usar total o parcialmente en lugar del agua -

inyectable, a menos que se especifique otra cosa.

El cloruro de Sodio se puede agregar a las soluciones en suficiente cantidad para hacerlas isotónicas.

#### D). ESTERILIZACION

Las preparaciones inyectables se fabrican por diversos procedimientos, en los cuales se deben observar las precauciones necesarias para evitar la contaminación, y además, someterlas a algún proceso de esterilización seleccionado, según la preparación de que se trate; tomando en cuenta sus características fisicoquímicas.

Los principales métodos que se pueden aplicar son los siguientes:

1. Vapor bajo presión: este proceso se lleva a cabo en autoclaves, empleando vapor saturado bajo presión, o con un tiempo de exposición variable y un rango de temperatura entre 100 y 121°C.
2. Calor seco: se lleva a cabo entre 150 y 170°C, durante 2 a 4 horas, en esterilizadores diseñados específicamente para este fin, que son calentados por medio de electricidad o de gas.

3. **Filtración aséptica:** consiste en la separación física de los microorganismos que contaminan ciertos productos farmacéuticos, por adsorción sobre medios filtrantes de diferente composición y diversas formas.
4. **Proceso de tindalización:** empleando temperaturas entre 56° y 100°C, durante un tiempo de exposición que depende del número de calentamientos, con intervalos variables entre 3 y 24 horas y de presencia de un compuesto bacteriostático.
5. **Medio gaseoso:** algunos productos sensibles al calor se esterilizan, exponiéndolos a los gases de: óxido de etileno, formaldehído, ozono, óxido de propileno, etc., bajo condiciones determinadas de duración, temperatura, humedad y concentración.
6. **Radiación penetrante:** algunos tipos de productos farmacéuticos se esterilizan por medio de rayos gamma o rayos catódicos; esta técnica es conveniente para productos sensibles al calor. La dosis de energía aceptada por medio de esta técnica es de 2.5 megarads.

## VOLUMEN DE LOS ENVASES

Los envases de las preparaciones inyectables se pueden llenar con un ligero exceso respecto al volumen indicado en el marbete, para permitir la extracción total del volumen deseado. El exceso de volumen nominal se indica en la tabla siguiente:

VOLUMEN NOMINAL INDICADO EN EL MARBETE	EXCESO DE VOLUMEN	
	Para líquidos móviles	Para líquidos viscosos
0.5 ml	0.10 ml	0.12 ml
1.0 ml	0.10 ml	0.15 ml
2.0 ml	0.15 ml	0.25 ml
5.0 ml	0.20 ml	0.50 ml
10.0 ml	0.50 ml	0.70 ml
20.0 ml	0.60 ml	0.90 ml
30.0 ml	0.80 ml	1.20 ml
50.0 ml o más	2 por ciento	3 por ciento

## RECIPIENTES

Son envases de vidrio o de plástico, claros, incoloros o de color ámbar, transparentes, para permitir la inspección de su contenido. No deben modificar: la naturaleza física o química de las preparaciones, su potencia, su calidad o pureza. El tipo de vidrio adecuado para cada uno

paración parenteral se indica, generalmente en la monografía respectiva.

### ROTULACION

Abarca todos los marbetes, etiquetas y otras indicaciones escritas, impresas o dibujadas, directamente sobre el envase de una preparación o sobre papel, material plástico o de otra clase, adheridos al mismo, o a la caja-empaque que lo contenga.

El término etiqueta o marbete, debe expresar:

1. Nombre de la preparación.
2. En el caso de una preparación líquida, el tanto por ciento o la cantidad del medicamento o medicamentos contenidos en un volumen determinado, mencionando los ingredientes necesarios para ajustar el pH o para hacer isotónica la preparación, por su nombre o por su efecto.
3. En el caso de una preparación seca, la cantidad del principio activo, el nombre o la composición del o los diluyentes y la cantidad por usarse.

4. El nombre y la proporción del conservador agrega - do.
5. La vía de administración.
6. Las condiciones de conservación.
7. La fecha de expiración, en caso de ser necesario.
8. Nombre del fabricante o del distribuidor.
9. Un número identificador del lote, que se refiere - a la relación completa de fabricación, incluyendo las operaciones de llenado, esterilización y eti - quetado.

#### FUNDAMENTOS DEL ANALISIS VOLUMETRICO

En el análisis volumétrico la cantidad de sustan-  
cia que se busca se determina de forma indirecta midiendo -  
el volumen de una disolución de concentración conocida, que  
se necesita para que reaccione con el constituyente que se  
analiza o con otra sustancia químicamente equivalente. El  
proceso de adición de un volumen medio de la disolución de-  
concentración conocida para que reaccione con el constitu -  
yente buscado, se denomina valoración. La disolución de -

concentración conocida es una disolución patrón, que puede prepararse en forma directa o por normalización mediante reacción con un patrón primario. El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador; este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de sustancia buscada, es decir, en el punto estequiométrico de la reacción.

#### REQUISITOS FUNDAMENTALES

Para que un proceso sea susceptible de ser aplicado en un método volumétrico debe cumplir con un cierto número de exigencias:

1. La reacción entre el constituyente buscado y el reactivo debe ser sencilla; la reacción sirve de base a los cálculos.
2. La reacción debe ser estequiométrica; los cálculos a efectuar con los datos exigen una reacción definida.
3. La reacción debe ser rápida, con objeto de que la valoración pueda realizarse en poco tiempo.

4. La reacción debe ser completa en el momento que se ha añadido cantidades equivalentes (estequiométricas) de las sustancias reaccionantes, lo cual permite que puedan realizarse cálculos.
5. Debe disponerse de una disolución patrón como reactivo valorante.
6. Debe existir un indicador que señale el punto final de la valoración.
7. Deben utilizarse aparatos de medida exactos (buretas, pipetas, balanzas, etc.)

## 2.2 TIPOS DE REACCIONES EN VOLUMETRIA

Basándose en el tipo de reacciones estequiométricas que tienen lugar entre las soluciones valoradas y los elementos o compuestos que se desea cuantiar, podemos dividir la volumetría en cuatro grandes grupos. El primero de ellos comprende los métodos que se basan en la neutralización mutua de soluciones valoradas y la solución que constituye el problema; es decir, este grupo se refiere a reacciones de intercambio de iones ácidos por iones alcalinos o viceversa; es por esto que llamamos a este grupo VOLUMETRIA POR NEUTRALIZACION, el cual se subdivide en dos: Acidime -

tría y alcalimetría.

El segundo grupo se refiere a los métodos que se fundan en reacciones en las que tampoco hay cambio de valencia entre los elementos que intervienen; son reacciones de substitución que se caracterizan por dar lugar a la formación de precipitados; por esta razón, también se designa a este grupo **VOLUMETRIA POR PRECIPITACION**.

El tercer grupo volumétrico es el más reciente y como en los anteriores, tampoco en éste se observa como fundamental el cambio de valencia del elemento a determinar; no se fundan en la neutralización, ni la formación de precipitados en base estequiométrica para los cálculos; en cambio tienen una característica en la que se funda la diferencia de este grupo y es la formación de compuestos complejos o de coordinación, en los que interviene una substancia orgánica de características especiales, por una parte, y iones metálicos por la otra; la solución valorada contiene el compuesto orgánico que formará el complejo; el nombre que recibe este grupo es el de **COMPLEJOMETRIA**.

El cuarto y último grupo de la volumetría lo constituyen métodos basados en el intercambio de electrones entre un reactivo valorado y la substancia por cuantear, o sea que se trata de reacciones de oxidación-reducción (Re -

dox).

Este grupo se conoce con el nombre de OXIDIMETRIA y se subdivide en cuatro subgrupos designados cada uno según el nombre del reactivo oxidante empleado. Los subgrupos son: Permanganimetría, Yodometría (métodos yodimétricos y yodométricos), Dicromatometría y Cerimetría.

#### A). VALORACIONES ACIDO-BASE EN DISOLVENTES NO ACUOSOS

La valoración de los ácidos y bases orgánicas en medio acuoso es de aplicación muy limitada debido a la escasa solubilidad en agua de la mayor parte de estos compuestos, por lo que la fuerza ácida o básica es tan pequeña, -- que no es posible conseguir puntos finales netos.

A partir de 1927 han aparecido métodos para llevar a cabo estas valoraciones en disolventes no acuosos y gracias a esta técnica se pueden valorar actualmente muchos compuestos orgánicos, que, aunque en medio acuoso presentan débil fuerza ácida o básica, se comportan como ácidos o bases fuertes en disolventes como ácido acético glacial, dioxano, acetonitrilo, mezcla (1:1) de etilenglicol e isopropanol, benceno, cloroformo, acetato de etilo y otros compuestos.

como disolventes ácido acético glacial y etilenglicol-iso--propanol (1:1). Se utiliza a veces como reactivo valorante cloruro de hidrógeno gaseoso disuelto en el disolvente orgánico, pero el reactivo más adecuado es la disolución de ácido perclórico en el disolvente. En algunas ocasiones debe trabajarse en ausencia total de agua; en este caso, 28- o 30% de agua que acompaña al ácido perclórico se elimina por adición de anhídrido acético, que reacciona con ella dando ácido acético glacial. Este método se utiliza en la valoración de aminas, aminoácidos y sales alcalinas de ácidos carboxílicos débiles. Una gran cantidad de sales inorgánicas pueden valorarse como bases si se disuelven en ácido acético glacial. Los indicadores normalmente utilizados son rojo de metilo, naranja de metilo modificado, violeta de metilo y violeta cristal.

#### B). TITULACIONES DE OXIDOREDUCCION

Las titulaciones de oxidoreducción, o redox, involucran reacciones en las que se produce una transferencia de electrones entre la sustancia reaccionante y la titulante.

La semireacción:

tiene un potencial normal,  $E^{\circ}$ , de +0.54 V. Este valor es intermedio entre el de los reductores fuertes y el de los oxidantes fuertes. Por una parte, el yodo puede reducirse a ion yoduro con reductores tales como arsénico (III) (esto es, arsenito), estaño (II) y tiosulfato, y por consiguiente, estos agentes se pueden titular directamente con una solución de yodo. Por otra parte, el ion yoduro se oxida a yodo por la acción de oxidantes como el permanganato, cromato o cobre (II), pero el uso de una solución de yoduro como ti tulante es impráctico. Para eliminar estas desventajas se añade un exceso de yoduro de potasio a la solución problema, y el yodo liberado se titula con solución valorada de un agente reductor, generalmente tiosulfato de sodio. A los métodos en los cuales se usa yodo como ti tulante se les llama determinaciones yodimétricas, mientras a los métodos que utilizan tiosulfato se les denomina yodométricos.

#### INDICACION DEL PUNTO FINAL; INDICADOR DE ALMIDON

El color de una solución de yodo es suficientemente intenso para permitir una autoindicación, pero solamente cuando no están presentes otras substancias coloridas. Se prefiere por lo tanto emplear un indicador, siendo el almidón el más común. El almidón "soluble" forma un complejo de intenso color azul con el yodo. Bastan cantidades mínus

innecesarias las pruebas en blanco. El color azul desaparece al calentar pero reaparece al enfriarse. Cuando el yodo se titula con tiosulfato, el almidón sólo se añade cuando - ya ha reaccionado la mayor parte de yodo; de otra forma, - la desaparición del color azul en el punto final resulta -- muy poco definida. Las soluciones de almidón que tengan mucho tiempo de haber sido preparadas, pueden producir un color rojo o violeta con el yodo, pero esto no afecta a la definición del punto final; sin embargo, este color debe tomarse como una indicación de que es conveniente reemplazarla solución indicadora.

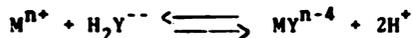
### C). TITULACIONES POR FORMACION DE COMPLEJOS

Las titulaciones por formación de complejos involucran reacciones de formación de un complejo soluble de coordinación. En teoría, toda reacción de formación de complejos podría aplicarse como técnica volumétrica siempre que - (1) la reacción alcance el equilibrio con suma rapidez luego de cada adición de substancia titulante (2) las situaciones de interferencia no intervengan (como la formación sucesiva de varios complejos, ocasionando la existencia, durante la titulación, de concentraciones significativas de más- de un complejo en solución), (3) exista una reacción de indicador capaz de localizar el punto de equivalencia este - quiométrico con exactitud razonable. (4) El pH es determi-

nante para la formación del complejo soluble.

### VALORACIONES CON EDTA

En los años 1940, Schwartzbach introdujo un im -  
portante grupo de reactivos que forman complejos quelatos -  
con los metales. Gran parte de estos compuestos son ácidos -  
aminopolicarboxílicos, siendo el más importante el ácido --  
etilendinitrilotetracético,  $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ,  
llamado normalmente ácido etilendiaminotetracético o EDTA. -  
Este compuesto es un ácido tetraprótico, que se representa -  
abreviadamente por  $\text{H}_4\text{Y}$ . El ácido es insoluble en agua, pe -  
ro su sal disódica, es  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ , es soluble y es éste el com -  
puesto comúnmente utilizado como reactivo. Este reactivo -  
forma complejos solubles, de estabilidades muy diversas con -  
todos los cationes. En todos los casos, el EDTA reacciona -  
con el catión en relación molar 1:1, así



Debido a la relación 1:1, los cálculos de equili -  
brio son más sencillos que para los demás complejos, en que  
pueden formarse distintos complejos en etapas sucesivas. La  
ecuación anterior indica que cuando más pequeña sea la cons -  
tante de formación del complejo metal-EDTA, más alto debe -  
ser el pH de la disolución para que pueda formarse el com -

plejo. En general, los complejos con cationes divalentes - son estables en disolución alcalina o débilmente ácida, los de cationes trivalentes son estables a pH de 2 a 6 y los cationes tetravalentes son estables en disolución fuertemente ácida.

### INDICADORES DE TITULACIONES COMPLEJIMÉTRICAS

Existen varias posibilidades para indicar el punto final de una titulación complejimétrica, incluyendo la formación de un precipitado y el uso de indicadores redox o métodos instrumentales, sin embargo, la técnica más generalizada se basa en la indicación visual con un indicador formador de complejos. Los indicadores metalocrómicos, o simplemente indicadores de metales, forman complejos coloridos - con el ion metálico, y el color del indicador "metalizado", es diferente al de la forma libre o "no metalizada".

El valor de la constante de estabilidad del complejo indicador-metal debe ser lo suficientemente alto para evitar su disociación, pues esto causaría una mala definición del punto final. Por otra parte, debe ser también suficientemente más bajo que el de la constante del complejo-metal titulante, para que permita separar totalmente el metal del complejo del indicador, al llegar el punto final.

El equilibrio del indicador y la expresión de la constante de estabilidad del complejo indicador-metal toman la siguiente forma, en la cual se vuelven a omitir las cargas por no ser necesarias en la discusión:



$$K_{st,MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

$$M = \frac{1}{K_{st,MIn}} \times \frac{[MIn]}{[In]}$$

$$pM = \text{Log } K_{st,MIn} - \text{Log } \frac{[MIn]}{[In]}$$

La situación ideal sería aquella en la que el va-lor de pH en el punto medio del intervalo de transición de color, fuera idéntico al correspondiente al punto de equivalencia de la titulación. Sin embargo, en las determinaciones prácticas es suficiente con el intervalo quede situado en la parte casi vertical de la curva, con lo cual la titulación se lleva hasta la desaparición de uno de los colores límite. También existen indicadores de metales que forman complejos diferentes al tipo 1:1. El tratamiento teórico resulta entonces un poco más complicado pero las consideraciones prácticas son iguales a las ya descritas.

Los indicadores de metales forman complejos no solo con los iones metálicos, sino también con protones, lo cual equivale a un comportamiento ácido-base. Por consiguiente, el pH de la solución es un aspecto de gran importancia y no sólo por la necesidad de considerar la constante condicional de estabilidad del complejo del indicador.

Considérese como ejemplo el eriocromo negro T, típico indicador de metales, de uso muy común en las titulaciones con EDTA. Esta sustancia es un ácido triprótico en el cual uno de los protones corresponde a un ácido relativamente fuerte mientras que los otros dos son de características débilmente ácidas. Por consiguiente, se puede representar como  $H_2D^-$ . El eriocromo negro T tiene efecto ácido-base y los cambios de color con sus respectivos límites de pH son:



rojo  $\leftarrow$  pH 6-7  $\rightarrow$  azul  $\leftarrow$  pH 11-12  $\rightarrow$  anaranjado  
 ( $pK_{a,1}, 6.3$ )      ( $pK_{a,2}, 11.6$ )

Todos los complejos metálicos del eriocromo negro-T son rojos, aunque el tono exacto depende del metal. Para

poder emplear este colorante como indicador de metales con un viraje de color perfectamente apreciable, es necesario - que el pH de la solución sea superior a 7 e inferior a 11 - Entre estos límites se logra un cambio de color de rojo del complejo metálico, al azul de indicador libre.

### ENMASCARAMIENTO

El enmascaramiento es un proceso que impide la acción de las sustancias causantes de interferencias, por medio de la adición de un reactivo apropiado, sin separar del sistema dichas sustancias. El enmascaramiento se puede lograr por precipitación, oxidación, reducción, formación de complejos o por una combinación de estas técnicas. El enmascaramiento es un proceso muy útil en muchas de las ramas de la química analítica. Sin embargo, y debido a que se emplea con mucha frecuencia en las titulaciones con EDTA, y a que la mayoría de las técnicas de enmascaramiento se basan en la formación de un complejo.

El EDTA se utiliza extensamente como agente enmascarante para evitar las reacciones características de los cationes sencillos. Su efecto depende de varios factores, como el pH (pues la última etapa de la ionización del  $H_4Y$  es muy débil), la estabilidad del complejo metal-EDTA y la extensión con que tenga lugar la reacción para la que se -

trata de enmascarar el catión. El color de los cationes sencillos, como el del cobre, cobalto, níquel, cromo, etc., se exalta por formación del complejo metal-EDTA, haciendo la disolución con frecuencia apta para la medida espectrofotométrica.

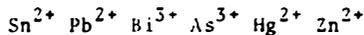
Como agente enmascarante, el EDTA inhibe la precipitación de los hidróxidos de los cationes divalentes y trivalentes con amoníaco; de los sulfuros de zinc, níquel, cobalto y manganeso; de calcio con oxalato; de níquel con dimetilglioxima, etc. En presencia de ETAD el hierro (III) no da color con tiocianato, y sólo el mercurio y la plata dan reacción positiva con ditizona. En disolución amoniacal el EDTA disuelve a todos los hidróxidos y fosfatos metálicos y también al sulfato de bario y a muchos otros compuestos insolubles.

A continuación se dan sólo algunos ejemplos de sustancias enmascarantes y sus aplicaciones, usando como reactivo solución valorada de EDTA.

En solución alcalina:

La trietanolamina enmascara:  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{3+}$   
se pueden titular: Ca y Ni

El 2.3 dimercapto propanol enmascara:



Se pueden titular Ni, Mn, Mg y Ca

El ion cianuro enmascara:



Se pueden titular Ca, Sr, Ba, Mg, Pb y Mn

En solución ácida:

La tiosemicarbazida enmascara:  $\text{Hg}^{2+}$

Se pueden titular: Pb, Bi, Cd, Zn y Pb a pH 5-6.

La 1, 10 fenantrolina enmascara:  $\text{Co}^{2+}$   $\text{Ni}^{2+}$   $\text{Mn}^{2+}$   
 $\text{Zn}^{2+}$   $\text{Cd}^{2+}$

Se pueden titular: Pb y Al.

#### D). TITULACIONES DE PRECIPITACION

Las titulaciones de precipitación pueden describirse como aquellas en las que la reacción de titulación produce un precipitado o sal poco soluble. En teoría, cualquier reacción de precipitación podría adaptarse a una técnica volumétrica, siempre que (1) la reacción de precipitación alcance velozmente el equilibrio, luego de cada adición del titulante, (2) no se produzcan situaciones de interferencia

(coprecipitación, oclusión de iones extraños, adsorción, -- etc.), (3) se disponga de un indicador capaz de localizar - el punto de equivalencia estequiométrico con exactitud razo nable.

En general, existen pocos métodos de precipitación empleados en análisis volumétrico, en comparación con la di versidad de métodos basados en neutralización, oxidoreduc - ción y procesos de formación de complejos. Sin embargo, al gunos de estos métodos se encuentran entre los más antiguos y más frecuentemente empleados de las técnicas volumétricas y de éstos los métodos referidos a la titulación de los ha luos  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , e  $\text{I}^-$  mediante Plata (1), denominados méto - dos argentométricos, son posiblemente los más importantes.

#### TITULACION ARGENTOMETRICA DE CLORUROS CON EL METO - DO DE VOLHARD

El ion tiocinato forma una sal poco soluble de co - lor blanco con el ion plata:



Esta reacción puede aplicarse a la titulación de - un ion tiocianato con ion plata y viceversa. El hierro -- (III) y el ion tiocianato forman un complejo soluble rojo--

-café de fórmula  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ ; por consiguiente, el hierro (III) puede actuar como indicador de la titulación. Estos fenómenos son aplicados a técnicas de retrotitulación de ion cloruro en una solución bastante ácida. La solución problema de iones cloruro se trata con un volumen medido de solución valorada de nitrato de plata, de tal manera que exista un exceso de ion plata, el cual se retrotitula con tiocionato de potasio.

### 2.3 FLUOROMETRIA

Muchos tipos de especies químicas tienen la propiedad de fluorescer es decir, absorben radiaciones de longitudes de onda corta y luego emiten radiaciones de longitudes de onda más larga. Bajo ciertas condiciones éstas presentan una intensidad de fluorescencia que puede relacionarse fácilmente con la concentración. El interés analítico se deriva de la extrema sensibilidad que puede obtenerse en la fluorometría cuantitativa. Sólo en raras ocasiones existe alguna aplicación al análisis cualitativo ya que los espectros fluorescentes son muy inferiores a los de absorción.

Las bases para el fenómeno de la fluorescencia son, principalmente, la excitación de las especies a un nivel electrónico superior mediante radiación EM; segundo, pérdida de parte de la energía suplementaria por medio de colisión

siones, y tercero, radiación, después de un período muy corto, de menos energía de la que fue absorbida.

Debe hacerse resaltar que las especies fluorescentes deben ser expuestas a la radiación que promoverá las transiciones electrónicas antes de que la fluorescencia pueda registrarse. Puesto que esta radiación ocurre frecuentemente en la región ultravioleta, existe una posibilidad definida de promover reacciones fotoquímicas indeseables. Si sólo se induce un cambio lento, en muchas ocasiones el análisis puede todavía ser realizado manteniendo los períodos cortos de exposición a la región ultravioleta. Por supuesto, también puede investigarse la posibilidad de utilizar longitudes de onda más largas.

Entre los tipos de sustancias que fluorescen, están las sales cristalinas, los complejos de tintes y metales y los compuestos orgánicos aromáticos y no saturados. "La tiamina y la riboflavina" pertenecen a la última categoría y pueden calcularse directamente por medio de la fluorometría. Sin embargo, la mayoría de los análisis están basados en la formación de una especie fluorescente de la sustancia buscada. Por ejemplo, pueden determinarse trazas de uranio, fusionando una muestra con una mezcla de  $KF-NaKCO_3$ , para formar una sal compleja fluorescente. En otros casos, la "reacción de formación" y el análisis se resuelven en so-

lución. Por ejemplo, el aluminio puede analizarse como el quelato fluorescente formado con el azul negro de pentacromo.

**INSTRUMENTACION.** La fotometría involucrada en la observación fotométrica, es idéntica a la empleada en los fotómetros de absorción. En efecto, los instrumentos de fluorescencia y absorción difieren como un todo, sólo en dos aspectos: a) en los estudios de fluorescencia la fuente debe proporcionar la luz monocromática de gran intensidad y b) la fluorescencia de una muestra es relativamente débil y se mide mejor en ángulos rectos con respecto al haz incidente. Este último arreglo no es una desventaja, ya -- que la radiación fluorescente es emitida en todas direcciones por la mayoría de las muestras. Sin embargo, es evidente que debe darse especial atención para minimizar la radiación dispersa, si se hacen mediciones cuantitativas de fluorescencias débiles.

Utilizando dos monocromadores y una fuente continúa potente, como por ejemplo una lámpara de arco de xenón, puede montarse un espectrofluorómetro. El primer monocromador se coloca entre la fuente y la muestra para seleccionar la longitud de onda deseada para la irradiación de la muestra. La fluorescencia de ésta se dispersa, entonces, utili

bo multiplicador. Puede aislarse una longitud de onda de fluorescencia particular, que se desee, o puede obtenerse un espectro de fluorescencia mediante la exploración de las regiones ultravioleta y visible.

CONDICIONES. La intensidad de la fluorescencia es notablemente sensible a las condiciones tales como la concentración, la presencia de sustancias extrañas, el pH y la temperatura. Todas estas afectan la estabilidad del estado electrónico excitado, que es un factor crítico o la estructura de las especies fluorescentes. La intensidad de fluorescencia es proporcional a la concentración de las especies sólo en soluciones diluidas sobre una región sumamente limitada. En concentraciones muy reducidas, la eficiencia de fluorescencia, es decir, la proporción de fluorescencia con la radiación absorbida, de la mayoría de las sustancias fluorescentes, es constante con la concentración y casi igual a uno. En esta región, la intensidad de fluorescencia será una medida de concentración. Arriba de  $10^{-3}$  M, existen muchas oportunidades para que se registren colisiones entre las especies excitadas y no excitadas con cambios de energía y la subsecuente pérdida en forma de actividad térmica y la intensidad de fluorescencia decrece rápidamente. A este comportamiento se le da el nombre de extinción-de concentración. Es obvio que conviene establecer una curva de calibración para cada sistema analítico.

Las substancias extrañas pueden extinguir también la fluorescencia. Si al añadir una substancia sospechosa a una solución de prueba, reduce la fluorescencia, el mejor procedimiento es realizar una separación preliminar. La dilución es también efectiva en algunos casos en los que el nivel de la potencia fluorescente no decrece demasiado en el proceso.

Tanto el pH como la temperatura son factores importantes en la determinación del punto de equilibrio en una gran variedad de sistemas. Un cambio estructural tan simple como la adición o la supresión de un protón, es suficiente para cambiar las bandas fluorescentes o destruirlas. La acidez y la temperatura óptimas para la estabilidad de las especies fluorescentes, deben encontrarse en forma experimental.

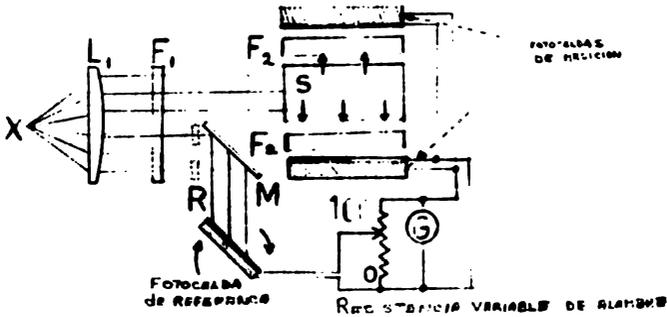


Diagrama de un fluorómetro de filtro  $L_1$  lente colimador,  $F_1$  filtro primario que pasa sólo las ultravioletas,  $F_2$  filtro secundario, R placa de reducción, M el espejo de superficie frontal y G el galvanómetro.

## 2.4 LA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA

Comprende el estudio de la absorción de energía radiante por átomos neutros en estado gaseoso.

### PRINCIPIOS DE LA ABSORCION ATOMICA

En un análisis de la absorción atómica el elemento que se determina debe ser reducido al estado elemental vaporizado e introducido en el haz de radiación procedente de-

la fuente. Este proceso se logra más frecuentemente llevando un soluto de la muestra, como fina niebla a una llama apropiada.

#### RELACION ENTRE ABSORCION ATOMICA Y ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISION DE LLAMA

Superficialmente, los dos métodos se parecen en que ambos se basan en los hechos que ocurren cuando una muestra se rocía en una llama. Sin embargo, en la fotometría de llama la radiación emitida por los átomos excitados es la que se relaciona con la concentración, mientras que en la absorción atómica la radiación absorbida por los átomos no excitados es la que se determina. La fracción de átomos excitados por calor a un nivel particular de energía se da por la ecuación de Boltzmann

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

donde "k", es la constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-16}$  ergios/grado), "t" es la temperatura en grados Kelvin, y  $E_j$  es la diferencia de energía en ergios entre el estado excitado y el estado fundamental. Las cantidades " $N_j$ " y " $N_0$ " se refieren al número de átomos en el estado excitado y en el estado fundamental, respectivamente, mientras que "P." y

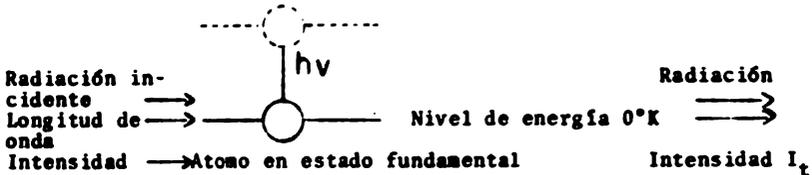
de estados que tienen igual energía en cada nivel cuántico.

Mediante esta ecuación vemos que la fracción de átomos excitados es relativamente pequeña en una llama y se relaciona exponencialmente con la temperatura. Así, mientras que las variaciones de temperatura ejercen un profundo efecto en el número de átomos excitados, la influencia de esta variable en el número mucho mayor de átomos no excitados es despreciable. Puesto que la absorción atómica depende únicamente del número de átomos no excitados, la intensidad de la absorción no es afectada directamente por la temperatura de la llama. En contraste la intensidad de la emisión depende del número de átomos excitados y es influida considerablemente por las variaciones de la temperatura. La mayor parte de los átomos, probablemente en un orden del 99% quedan sin excitar y en condiciones adecuadas para absorber energía radiante de las frecuencias características de sus líneas de resonancia, con transición desde su estado fundamental a un nivel de energía más elevado.

#### Expresión matemática de la ley de Beer

Considere el sistema ilustrado:

Atomo en estado excitado



La intensidad de la radiación transmitida puede ser representada por la ley de Beer:

$$I_t = I_0 e^{-(K'cL)}$$

donde:

$I_0$  = Intensidad de radiación incidente

$I_t$  = Intensidad de radiación transmitida

$K'$  = Coeficiente de absorción para una longitud de onda

$c$  = Concentración de átomos absorbentes

$l$  = Longitud del trayecto de absorción

$$\text{Log}_{10} \frac{I_0}{I_t} = K'cL = \text{Absorbancia}$$

Esto es, la absorbancia es proporcional a la concentración para la longitud del trayecto de absorción y para una longitud de onda dados.

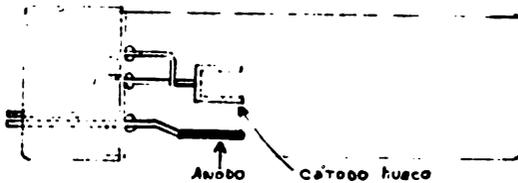
## INSTRUMENTOS

Los aparatos que se emplean en el estudio de la ab sorción o emisión de la radiación electromagnética en fun ción de la longitud de onda se les da el nombre de espectro fotómetros de absorción atómica o emisión. Los componentes básicos de un espectrofotómetro son: 1) una f uente esta ble de energía radiante, 2) un monocromador para desdoblar la radiación de las longitudes de onda que la forman o en bandas de longitud de onda, 3) recipientes transparentes para la muestra (en este caso una llama), y 4) un detector de radiación con un sistema de lectura acoplado.

## FUENTES DE RADIACION

En la fotometría de absorción atómica, la f uente de energía radiante está constituida precisamente por el elemento que se quiere determinar al someter esta fuente a una excitación eléctrica se produce la emisión de una radiación formada por sus frecuencias características; así, por ejemplo, si se va a determinar sodio, la fuente puede ser una lámpara convencional de vapor de sodio. En la determi nación de los demás elementos, que no sean alcalinos ni mer curio (para los cuales se utilizan lámparas de vapor) la f uente es un tubo de descarga o una lámpara en que el cáto do es cilíndrico y está formado por el elemento que se in te

vestiga; el tubo cerrado contiene como gas portador argón o helio a baja presión. Aplicando un potencial de varios cientos de voltios a los electrodos se produce una emisión catódica de radiación característica del material del cátodo.



### TUBO DE RAYOS CATODICOS

#### APARATOS PARA FORMACION DE UN VAPOR ATOMICO

En un análisis de la muestra mediante absorción atómica los elementos de la muestra deben ser reducidos a partículas atómicas neutras, vaporizados y dispersados en el haz de radiación de tal modo que sus números se relacionen con sus concentraciones en la muestra.

A. La cámara de rocío en el aparato, es diseñada para asegurar una mezcla uniforme de combustible, oxidante-

y muestra. El interior de la cámara de rocío debe ser especialmente tratada para asegurar un drenaje suave del líquido en exceso, para evitar contaminación de la muestra. Regularmente fluye el sistema con agua.

B. Quemadores, usados en la vaporización de la muestra presentan normalmente una rendija de salida larga y estrecha, colocada de forma paralela al rayo de propagación del haz que procede de la fuente energética, de esta forma existen muchos átomos absorbentes en el camino del haz y se hace mayor la sensibilidad. El quemador empleado es apropiado e ingenioso para producir una llama estable y verdaderamente laminar.

Los quemadores, son de titanio para eliminar la corrosión y son diseñados para manejar aglomerados altos en sólidos sin impedimentos. Las estrías principales reducen el incremento de los depósitos de carbón.

#### AJUSTE DEL QUEMADOR

Vertical, de 0 a 25mm con escala calibrada

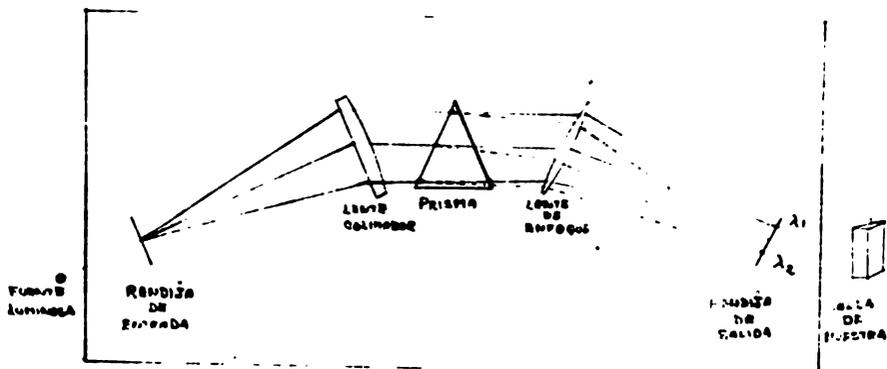
Lateral, 12 mm

Angular, de 0 a 360: continuo

MONOCROMADORES. Como su nombre lo indica, un mono

El monocromador desdobra la radiación policromática en las longitudes de onda en bandas muy angostas. Un monocromador está constituido: 1) Una rendija de entrada por la que penetra la radiación policromática de la fuente; 2) un colimador, bien sea lente o espejo; 3) un dispersor, ya sea prisma o rejilla, que desdobra la radiación en las longitudes de onda componentes; 4) un lente de enfoque o espejo; 5) una rendija de salida. Todas las partes del monocromador deben ser transparentes dentro del margen de longitud de onda con las cuales se trabaja y están montadas dentro de una caja hermética a la luz.

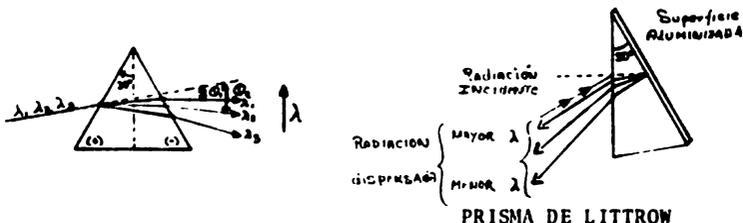
En la figura siguiente se representa esquemáticamente un monocromador con prisma para la dispersión



El ancho de banda efectivo de la radiación que sale del monocromador depende de varios factores, incluyendo el elemento dispersor y la anchura de las rendijas, tanto de entrada como de salida. Con rendijas angostas se separan bandas angostas, pero el ancho de la rendija también limita el poder radiante que llega al detector, por lo que la sensibilidad del detector puede determinar la anchura mínima de la banda. Puesto que las eficiencias del elemento dispersor es tan importante, veamos ahora los dos tipos más usados, es decir prismas y rejillas.

#### MONTAJE DEL PRISMA:

El prisma de cuarzo de Cornu común, de  $60^\circ$  de la siguiente figura está formado por dos mitades, una de cuarzo dextrógiro y la otra de cuarzo levógiro. De este modo se elimina la birrefringencia de la radiación al atravesar el prisma. El prisma de Littrow es un prisma de  $30^\circ$  que permite el paso de la radiación en ambas direcciones por reflexión sobre una superficie aluminizada o plateada.



### MATERIAL DE LOS PRISMAS:

El material de los prismas que se usa en los monocromadores para ultravioleta, visible e infrarrojo, debe elegirse cuidadosamente para obtener un funcionamiento óptimo. Se debe tomar en consideración tanto la transparencia como la dispersión. Para la región del ultravioleta se emplean prismas de sílice de varios tipos. Los prismas de cuarzo y de sílice fundida transmiten radiación aproximadamente hasta 200 milimicras, aún cuando tienen una débil banda de absorción alrededor de 245 milimicras. La sílice de alto grado transmite hasta 185 milimicras. Hacia el extremo de mayor longitud de onda, la sílice es transparente al infrarrojo cercano, pero tiene una dispersión muy pequeña en la región del visible. La fluorita es transparente hasta 125 milimicras y puede emplearse en monocromadores para ultravioleta al vacío.

Para la región del infrarrojo se emplean materiales cristalinos iónicos. Los grados de admisión, o sea las regiones de absorción de estos materiales, se pueden deducir de la masa de sus átomos, ya que las frecuencias de absorción son inversamente proporcionales a las masas. Los átomos ligeros absorben a longitudes de onda menores, y los pesados, a longitudes de onda mayores. Así pues, el LiF absorbe fuertemente a 8.3 micras y se emplea para la región-

entre 5.5 y 8.0 micras. El cloruro de sodio transmite en las regiones del visible y del infrarrojo hasta aproximadamente 16 micras, pero tiene poca dispersión en la región entre 1.0 y 5.0 micras. El bromuro de potasio no se puede emplear para el infrarrojo cercano, pero da buenos resultados en la región entre 14.3 y 23.5 micras.

#### REJILLAS DE DIFRACCION:

En los aparatos de ultravioleta, visible e infrarrojo, se usan a menudo rejillas de difracción-reflexión. Son superficies aluminizadas de alta reflexión con un gran número de surcos paralelos y a igual distancia (líneas). Las rejillas normales tienen 600 a 2000 líneas por milímetro dependiendo de la región del espectro para la cual se usen. Las rejillas de reflexión tienen dispersión angular-lineal en toda la región de la radiación dispersada. Por ejemplo  $d\theta/d\lambda$  es constante de 200 a 800 milimicras en las rejillas que generalmente se usan en las regiones de visible y el ultravioleta. La dispersión angular de un prisma de cuarzo en cambio, varía multitud de veces en la misma región. La dispersión angular lineal, es pues, una enorme ventaja que tienen las rejillas sobre los prismas. Con una rendija de salida de ancho constante el monocromador de rejilla proporciona un ancho de banda constante en todo el ancho de la región de aplicación, mientras que el ancho de

banda de un aparato con prisma tiene grandes variaciones.

#### LENTE Y ESPEJOS:

La radiación se colima y enfoca mediante lentes y espejos. El material que se usa para los lentes debe ser, por supuesto, transparente a la radiación que se va a emplear. En la región del infrarrojo, se usan espejos, porque la mayoría de los materiales no son suficientemente transparentes a la radiación infrarroja y ocasionan pérdidas notables de energía. En los monocromadores, los espejos de superficie frontal se usan para colimar y enfocar. Se logran grandes ventajas reemplazando los lentes que se usan en muchos dispositivos visuales, con espejos esféricos toroidales o parabólicos fuera del eje. Las aberraciones cromáticas y algunas otras imperfecciones de los lentes que dan minimizados. Quizá, una razón de más peso es que con los espejos no se tiene el problema de una transmitancia variable aunque la reflectancia de los recubrimientos metálicos varía con la longitud de onda, aun en la ultravioleta, en donde es más reducida, se refleja una cantidad apropiada de radiación.

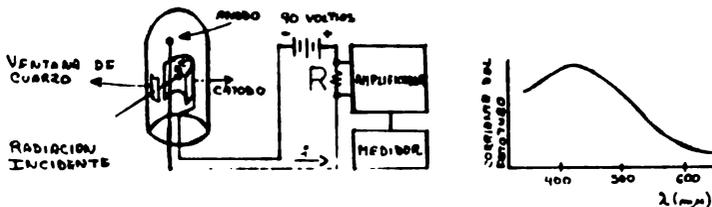
DETECTORES PARA LA RADIACION EN EL ULTRAVIOLETA Y-VISIBLE:

suficiente energía como para proyectar los electrones de las superficies que inciden cuando éstas se han tratado con determinado tipo de compuesto. Su absorción puede hacer también que los electrones enlazados, no conductores, se desplacen en bandas de conducción dentro de ciertos semiconductores. Ambos procesos generan una corriente eléctrica que es directamente proporcional al poder radiante de los fotones absorbidos, los instrumentos en los que se emplean estos procesos se llaman detectores fotoeléctricos y se subdividen en fototubos y celdas fotovoltaicas.

#### FOTOTUBOS:

Un fototubo está constituido por: 1) una cubierta de vidrio evacuada (con una ventana de cuarzo para usar en el ultravioleta); 2) un cátodo semicilíndrico con una superficie interna recubierta por un compuesto que tenga electrones con una fuerza de unión relativamente pequeña, como son los óxidos de los metales alcalinos; 3) un ánodo central. La diferencia de potencial que se aplica en los electrodos es aproximadamente de 90 voltios. En la figura se encuentra el esquema de un fototubo y su circuito correspondiente. La radiación entra por la ventana de cuarzo y choca contra la superficie fotoemisora del cátodo. Los fotones se absorben y transfieren su energía a los electrones

Los electrones se escapan de dicha superficie y se reúnen en el ánodo, haciendo que la corriente fluya en el circuito. Si la reunión de los electrones se efectúa con el 100% de eficiencia la corriente del fototubo es proporcional al poder radiante de la radiación incidente. Pero la magnitud de la fotocorriente también depende del voltaje aplicado a los electrodos y de la longitud de onda de la radiación incidente. La corriente del fototubo a un poder radiante determinado, aumenta con el voltaje aplicado hasta alcanzar una meseta en donde ya no depende de éste. En este punto el voltaje, llamado voltaje de saturación, corresponde al sitio en que todos los electrones fotoemisores se reúnen con 100% de eficiencia. Consecuentemente, si se desea que la respuesta del detector al poder radiante sea lineal, se debe operar a un voltaje mayor que el de saturación. La variación de la sensibilidad del fototubo con la longitud de onda, como se ve en la gráfica, claramente indica que una radiación de banda angosta produce una respuesta del fototubo más próxima a la lineal de una radiación de banda ancha.



La corriente del fototubo es muy pequeña ( $10^{-11}$  amperios) y requiere amplificación para poder operar cualquier tipo de instrumento de lectura lo cual se logra colocando una resistencia potente (R) en el circuito del fototubo y aplicado la diferencia de potencial eléctrico (caída  $iR$ ) a través de esta resistencia, a la entrada de un circuito de amplificación. La corriente de salida del amplificador se emplea para accionar el medidor o registrador.

#### DETECTORES PARA INFRARROJO MEDIO Y LEJANO:

Cuando los fotones del infrarrojo medio y lejano se absorben, su energía se transforma en energía térmica y se observa el correspondiente cambio de temperatura. Así pues, los detectores empleados en esta región son termómetros de respuesta rápida de diferentes tipos, como termopares o termómetros de resistencia (bolómetros) y termómetros de gas. Los termopares empleados en los receptores en el -infrarrojo constan fundamentalmente de una unión hoja de oro ennegrecida-aguja de telurio, que desarrolla un voltaje dependiente de la temperatura. El termopar se coloca en el a menudo dentro de una cubierta de protección evacuada para evitar pérdidas de calor y fluctuaciones innecesarias de temperatura.

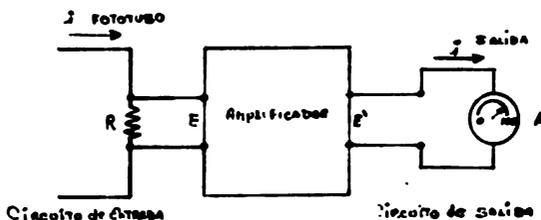
**AMPLIFICADORES:**

La mayoría de las señales de los detectores se tienen que amplificar en varios órdenes de magnitud para que - sea posible su medición. El amplificador recibe su señal - de "entrada" del circuito del componente sensible y, pasan- do por una serie de operaciones electrónicas, produce una - señal de "salida" que es varias veces mayor que la de "en - trada". El factor de amplificación se conoce como ganancia del amplificador. Las señales de entrada y de salida de un amplificador normalmente son diferencias de potencial eléc- trico. Si el circuito del detector genera una corriente - eléctrica, la entrada se toma de la caída de potencial de - la resistencia insertada en el circuito, por consiguiente:

$$E_{\text{entrada}} = i_{\text{circuito}} R_{\text{circuito}} \quad (\text{ley de Ohm})$$

Lectura del medidor. Empleemos un medidor como - instrumento de lectura en un aparato de ultravioleta-visi - ble. En la siguiente figura A es amperímetro que mide la - corriente eléctrica del circuito de salida. Por convenien - cia supondremos que la escala del medidor tiene 100 divisio - nes. Aplicando la ley de Ohm, el voltaje de salida  $E' = i_{\text{sa}}$  lida  $R'$ , siendo  $R'$  = la resistencia del circuito de salida. Por lo tanto, las siguientes proporcionalidades son correc - tas:

Lectura del medidor  $\propto i_{\text{salida}} \propto E'$      $E \propto i_{\text{fototubo}}$   
 poder radiante incidente. Para que sea válida la proporcionalidad total se requiere del amplificador una ampliación lineal, es decir, que  $E' = kE$ , siendo  $k$  la ganancia del amplificador.



#### OPERACION CON HAZ SENCILLO:

Un haz de radiación de la fuente entra al monocrómador y un prisma o rejilla lo dispersa. A medida que el elemento dispersor gira, las diversas bandas de radiación que se han desdoblado se enfocan hacia la rendija de salida. La radiación pasa entonces a través de la celda y llega al detector. El aparato se ajusta (0% y 100%) y manipula con las técnicas que se han descrito.

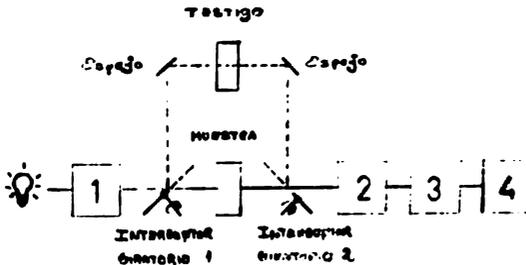
El método de determinación con haz sencillo requiere componentes estables de alta calidad, en la fuente, en el detector y en el medidor para mediciones de gran precisión.

sión. Los parámetros del instrumento no deben variar en el lapso que media entre el ajuste del 100% T con la "muestra en blanco" y la determinación de la transmitancia de la muestra. Los aparatos de lectura directa, que tienen medidores, dan una lectura inmediata de la transmitancia con exactitud de más o menos de 0.2 a 3%. El modelo de la lectura de punto nulo es mucho más exacto ( $\pm 0.2$  en la transmitancia) pero también mucho más costoso. Los aparatos de un solo haz son más sencillos y menos costosos que los de doble haz, pero no se pueden adaptar para registro debido a que hay necesidad de calibración para cada longitud de onda.

#### OPERACION CON DOBLE HAZ:

Los aparatos con doble haz tienen un divisor del haz, de cualquier tipo, antes de las celdas de muestras. Uno de los haces está dirigido hacia la celda de la muestra. Estos dos haces se comparan constante o alternativamente varias veces por segundo. En esta forma, en el modelo de doble haz las fluctuaciones de la intensidad de la fuente, la respuesta del detector y la ganancia del amplificador se compensan, puesto que la señal que se observa corresponde a la diferencia entre el blanco y la muestra. Como es de esperarse los aparatos de doble haz son más complicados desde el punto de vista electrónico y mecánico, que los de haz sencillo y más costosos.

En los espectrofotómetros de ultravioleta-visible de doble haz, la división del haz se efectúa después de pasar al monocromador; se emplean espejos de superficies frontal y, más comúnmente, espejos de sector giratorios. El espejo de sector giratorio, deja pasar y refleja alternativamente el haz varias veces por segundo; en esta forma lo separa y, además, lo hace intermitente. La radiación intermitente se emplea como fuente de entrada de un amplificador de c-a que da estabilidad a la amplificación. En este tipo de aparatos se emplea un sistema electrónico de lectura de punto nulo. En la siguiente figura se encuentra el esquema de uno de esos modelos. El haz de la referencia y el de la muestra llegan al detector alternativamente a intervalos que dependen de las frecuencias de rotación de los interruptores. El aparato registra la relación entre la señal de la referencia y el de la muestra. Si el poder radiante de ambos haces es igual, el amplificador de c-a no registra señal de salida, pero sí el poder radiante de ambos haces es diferente, la señal no compensada acciona un servomotor que actúa sobre un registrador potenciómetro, el cual "nulifica electrónicamente" la señal no compensada. El puente eléctrico del registrador potenciométrico se calibra en porcentajes de transmitancia de la muestra, y así, la posición del punto de equilibrio del puente se emplea para determinar el porcentaje de transmitancia.



- donde: 1. Monocromador  
 2. Detector  
 3. Amplificador de c. a.  
 4. Registrador potenciométrico

#### APARATO DE DOBLE HAZ CON INTERRUPTOR Y SISTEMA ELECTRONICO DE LECTURA DE PUNTO NULO

##### OXIDANTES Y COMBUSTIBLES

Los combustibles empleados para la producción de la llama: son gas natural propano, butano, hidrógeno y acetileno. Este último es quizá el más empleado. Los oxidantes comunes son aire, aire enriquecido con oxígeno y óxido-nitroso.

- A. Aire-propano. Esta llama es empleada para los metales alcalinos los cuales están sujetos a la ionización en llamas más calientes muchos de los meta-

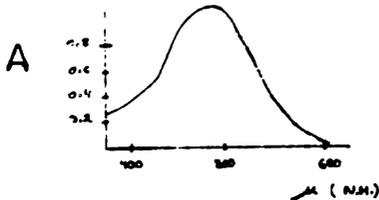
nados en esta llama, pero interferencias químicas pueden ocurrir por la temperatura relativamente baja. (Máxima 1925°C).

- B. Aire-Acetileno. Esta llama es usada para la mayoría de los elementos y puede ser ajustada para disminuir las interferencias químicas. La temperatura de esta llama es de (2120-2400°C) causa parcial ionización de los metales alcalinos.
  
- C. Oxido nitroso-Acetileno. La alta temperatura (Máxima 2800°C) y el carácter fuertemente reducible - de esta llama permite un gran rango de aplicaciones para óxidos refractarios.
  
- D. Aire-Hidrógeno. Esta es una llama fría (Máxima - 2050°C) la cual es principalmente usada en la determinación de arsénico, selenio y estaño.

#### SELECCION DE LA LONGITUD DE ONDA ADECUADA PARA EL- ANALISIS

La gráfica de absorbancia en función de la longi-tud de onda de una especie absorbente normalmente genera una curva con un pico de absorbancia a una longitud de onda-específica, o en un margen de longitud de onda limitado la-

siguiente figura ilustra dicha relación:



A esta longitud de onda, el cambio de absorbancia por cambio unitario de concentración es máximo y así se obtiene la máxima sensibilidad. Para una especie dada, la longitud de onda óptima para un máximo valor de sensibilidad se obtiene a partir de una gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda, para una solución que contiene la especie a una concentración intermedia en el intervalo en que se espera el cumplimiento de la ley de Beer. Esto permite establecer la longitud de onda del dispositivo monocromático para el sistema analítico involucrado.

### INTERFERENCIAS

El espectro de absorción de cada elemento es único para dicha especie; con un monocromador razonablemente bueno es posible hallar un pico de absorción para un elemento que se encuentra libre de interferencia por otros elementos.

Pero, desafortunadamente esta especificación no se extiende a las reacciones químicas que ocurren en la llama. Aquí, - surgen interferencias como consecuencia de las interaccio - nes y competencias químicas que afectan al número de átomos presentes en la trayectoria de la luz en un conjunto de con diciones especificado. Estos efectos no son predecibles de la teoría y por consiguiente deben ser determinados por ex perimentación.

#### INTERFERENCIAS CON CATIONES

Se han hallado algunos ejemplos de los que la ab - sorción debida a un catión es afectada por la presencia de un segundo catión. Por ejemplo, se sabe que la presencia - de aluminio causa malos resultados en la determinación de - magnesio, se ha demostrado que esta interferencia es resul - tado de la formación de un compuesto aluminio-magnesio esta ble al calor y la consiguiente reducción de la concentra - ción de átomos de magnesio en la llama. Se ha informado - que el berilio, aluminio y el magnesio producen un efecto - similar en los análisis de calcio. Por fortuna este tipo - de interferencia es rara.

#### INTERFERENCIAS CON ANIONES

La altura de un pico de absorción de un metal pue -

de ser influida por el tipo y la concentración de aniones presentes en la solución muestra. Este efecto no es sorprendente porque la energía requerida para formar especies atómicas de compuestos debe variar con la fuerza de la atracción entre catión y anión dichos efectos ordinariamente se reducen con aumentos en la temperatura de la llama, y pueden desaparecer enteramente en algunas de las llamas más calientes.

La interferencia de aniones puede evitarse a veces por la adición de un agente complejo (EDTA, por ejemplo) a los estándares y las muestras. De este modo, resulta siempre formación de átomos de la descomposición del complejo, en lugar de la descomposición de diferentes compuestos. Alternativamente, puede hacerse que los estándares se aproximen a la muestra en composición de aniones para compensar el efecto de estos.

#### REACCIONES QUIMICAS EN LAS LLAMAS

Las pruebas teóricas y experimentales sugieren que muchos de los procesos que ocurren en el manto de una llama están en equilibrio termodinámico aproximado. Como consecuencia, es posible considerar a los gases quemados de la llama como un medio disolvente al que pueden aplicarse cál-

tos de translación, de vibración y rotación, así como excitación, ionización y disociación.

Ionización en llamas. La ionización de átomos y moléculas es pequeña en mezclas de combustión que contienen aire como oxidante, y generalmente pueden despreciarse. A temperaturas más elevadas de llamas de oxígeno u óxido nítrico la ionización es más importante, y hay una concentración significativa de electrones libres como consecuencia del equilibrio



donde M representa un átomo neutro o molécula y  $M^+$  es su ión. Nos ocuparemos de los equilibrios en los que M es un átomo metálico.

La constante de equilibrio K de esta reacción puede adoptar la forma

$$K = \frac{[M^+][e^-]}{[M]} = \frac{x^2}{1-x} P$$

donde los términos entre paréntesis son actividades, x es la fracción de M que está ionizada, y p es la presión parcial del metal antes de la ionización en el disolvente gaseoso.

El efecto de la temperatura en "K" se da por la ecuación de Saha:

$$\text{Log } K = \frac{-5040 E_i}{T} + \frac{5}{2} \text{Log } T - 6.50 + \text{Log } \frac{g_m + g_e^-}{g_m}$$

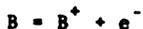
donde,  $E_i$  es el potencial de ionización del metal en eV, T es la temperatura absoluta del medio, y g es el peso estadístico de cada una de las tres especies indicadas por los subíndices. Para los metales alcalinos el término final tiene un valor de cero, mientras que para las tierras alcalinas es igual a 0.6.

En el siguiente cuadro aparece el grado calculado de ionización de varios metales. Las tres temperaturas corresponden aproximadamente a condiciones que existen en una llama de aire-combustible, una de oxígeno-acetileno y finalmente una de oxígeno-cianógeno.

## GRADO DE IONIZACION DE METALES A TEMPERATURAS DE LLAMA

Elemento	Potencial de ionización, eV	Temperatura, °K en					
		p = 10 <sup>-4</sup> atm			p = 10 <sup>-6</sup> atm		
		2000	3500	5000	2000	3500	5000
C	3.893	0.01	0.86	0.99	0.11	0.99	0.99
Cs							
Rb	4.176	0.004	0.74	0.99	0.04	0.99	0.99
K	4.339	0.003	0.66	0.99	0.03	0.99	0.99
Na	5.138	0.0003	0.26	0.98	0.003	0.90	0.99
Li	5.390	0.0001	0.18	0.95	0.001	0.82	0.99
Ba	5.210	6x10 <sup>-4</sup>	0.41	0.99	6x10 <sup>-3</sup>	0.95	0.99
Sr	5.692	1x10 <sup>-4</sup>	0.21	0.97	1x10 <sup>-3</sup>	0.87	0.99
Ca	6.111	3x10 <sup>-5</sup>	0.11	0.94	3x10 <sup>-4</sup>	0.67	0.99
Mg	7.644	4x10 <sup>-7</sup>	0.01	0.83	4x10 <sup>-6</sup>	0.09	0.75

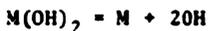
Es importante apreciar dicho tratamiento del proceso de ionización como un equilibrio con electrones libres, porque uno de los productos implica inmediatamente que el grado de ionización de un metal será influido fuertemente por la presencia de otros metales en la flama. Así, que si el medio contiene no solo la especie "M", sino también la especie "B" y si "B" se ioniza según la ecuación:



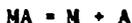
entonces el grado de ionización de "M" se reducirá por el efecto de acción de masa de los electrones.

## EQUILIBRIOS DE DISOCIACION

En el medio ambiente gaseoso caliente de una llama, una variedad de reacciones de disociación y asociación provoca la conversión de los constituyentes metálicos en la forma elemental. Parece probable que por lo menos algunas de estas reacciones son reversibles y pueden ser tratadas por las leyes de la termodinámica. Así, en teoría, debe ser posible formular reacciones como



o, más generalmente



En la práctica, no se conoce bastante sobre la naturaleza de las reacciones químicas en un medio de llama para permitir un tratamiento cuantitativo como el descrito para el proceso de ionización. En su lugar, debe confiarse en observaciones empíricas.

Parece probable que los equilibrios de disociación en los que intervienen aniones distintos del oxígeno pueden

ejemplo, la intensidad de la línea de sodio se reduce marcadamente agregando ácido clorhídrico a la llama. Una probable explicación es el efecto de acción de masas sobre el equilibrio



Los átomos de cloro formados por el ácido clorhídrico agregado reduce la concentración de sodio y, por tanto, la intensidad de las líneas.

## 2.5 POLARIMETRIA

Un gran número de sustancias hacen girar en forma característica el plano de la radiación polarizada. Aunque estas sustancias se describen comúnmente como "ópticamente activas", es más definido afirmar que poseen un poder óptico rotatorio.

El poder óptico rotatorio tiene su origen en la asimetría estructural como la que existe en cualquier sustancia que no tiene un plano o un centro de simetría. La asimetría puede ser:

- 1) Peculiar a la forma cristalina de la sustan -

los estados líquido o gaseoso.

2) Inherente a la estructura de las moléculas comprendidas en la substancia, como la dextrosa.

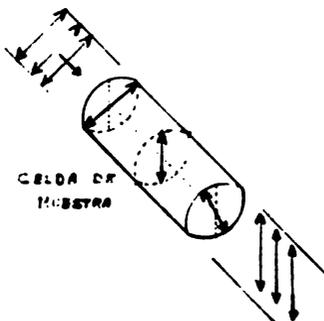
En el primer caso, el poder óptico rotatorio se manifiesta sólo en el cristal, en el segundo lo hace en todos los estados físicos y en solución.

**POLARIMETRIA.** Como sucede en la refractometría, - la medición de la rotación óptica requiere instrumentos de diseño relativamente sencillo. Los instrumentos escogidos - determinan la precisión que puede obtenerse y las medicio - nes se hacen fácilmente con todos los tipos. Necesariamente las aplicaciones analíticas están limitadas a la determi nación de substancias asimétricas.

**VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA ROTACION OPTICA.** La - rotación óptica depende de muchas variables, por ejemplo, - la longitud de onda, la longitud de trayectoria óptica  $b$ , - la temperatura  $t$  y la densidad (o en el caso de soluciones, la concentración  $c$ ).

Cuando la luz polarizada en un plano atraviesa -- substancias asimétricas la dirección de la oscilación de vi - sión se desvía a la derecha

(dextrógira) o a la izquierda (levógira). En la siguiente-  
figura se representa la rotación dextrógira.



Es evidente que el grado de rotación depende del -  
tipo y concentración de las moléculas de la muestra y de la  
distancia que la radiación recorre en dicha muestra. Hemos  
visto cómo el índice de refracción y, por consiguiente, la  
velocidad lineal de propagación, varía con la longitud de -  
onda. El grado de rotación también depende de la longitud-  
de onda de la luz polarizada. Para la mayoría de los trabajos  
experimentales se emplea la radiación D del sodio, a -  
589.3 milimicras. El grado de rotación también depende, -  
hasta cierto punto, de la temperatura y de la naturaleza -  
del disolvente. La rotación específica es característica -  
de una sustancia asimétrica y se define de la siguiente manera  
:

$$\left[ \alpha \right]_{\lambda}^{T_0} = \frac{100 \alpha}{l \times c}$$

en donde  $\left[ \alpha \right]_{\lambda}^{T_0}$  = rotación específica de una sustancia a la temperatura  $t_0$  con radiación polarizada en un plano de longitud de onda

$\alpha$  = rotación, en grados, de la radiación incidente, determinada experimentalmente.

$l$  = distancia recorrida en la muestra, en dm.

$C$  = concentración de la muestra, en gramos/100 ml de solución para un compuesto puro:

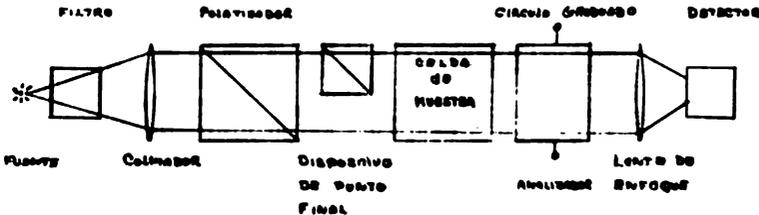
$$\left[ \alpha \right]_{\lambda}^{T_0} = \frac{\alpha}{lCd}$$

en donde  $d$  = densidad del líquido, en gramos por milímetro.

#### EL POLARIMETRO VISUAL:

Un dispositivo visual generalizado que se usa para determinar la extensión de rotación de plano de polarización, viene ilustrado en la siguiente figura. En el arreglo de sus componentes, este tipo de instrumento, que es un polarímetro, tiene cierta semejanza con un fotómetro de absorción de un sólo haz. Como este dispositivo, el polarímetro debe tener, por lo general, una fuente de radiación, un dispositivo para aislar la frecuencia, una celda de muestra

y un aparato sensor. Lo mismo que los requisitos ópticos - básicos, tales como una transparencia adecuada de los compo- nentes en la región espectral de interés y un cierto acomodo para minimizar la luz dispersa, son aplicados para el po- larímetro.



**FUENTE.** Si va a usarse un polarímetro para medir- más de una sustancia como sucede casi siempre, debe utili- zarse una fuente que proporcione radiación monocromática. - La luz blanca puede usarse sólo si la dispersión de la rota- ción óptica de cada muestra puede compensarse en alguna for- ma. Quizá, el mejor ejemplo de un polarímetro usado con - luz blanca es el sacarímetro, un dispositivo diseñado para- la determinación cuantitativa de una sola sustancia, el - azúcar de caña.

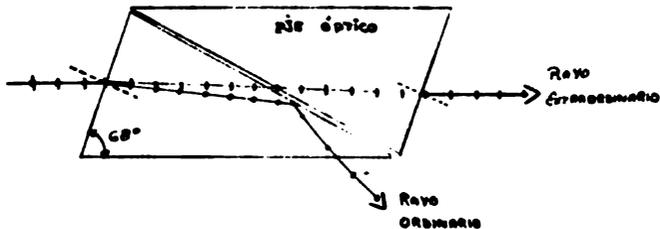
Para un instrumento típico, una fuente de emisión, seguida por un filtro (o monocromador), es la mejor solu- --

ción. Las lámparas de vapor de sodio y mercurio tienen un uso muy generalizado. En los estudios rutinarios, la emisión de la lámpara de arco de sodio se filtra muy raramente puesto que el 99% de la intensidad es el doblete de la "línea D". Aún este doblete, con su diferencia de 6-Å entre líneas se considera frecuentemente como una fuente demasiado "impura" para estudios verdaderamente precisos. Por ejemplo, para una placa de cuarzo de un milímetro, el cañ bio en "a" sobre el intervalo, es de 0.25%. Las lámparas de arco de mercurio tienen una distribución de energía más uniforme entre sus diversas líneas de emisión y requieren filtros para aislar la que se desea. Puesto que puede contarse con muchas líneas discretas en la ultravioleta y en la visible, la fuente de arco de mercurio, es a menudo la mejor solución para observar la dispersión de la rotación óptica.

En la ultravioleta puede usarse: un arco de hierro y una lámpara de hidrógeno o de xenón para hacer mediciones. El primero de estos requiere también un dispositivo para dirigir cuidadosamente la intensidad y ubicación del arco sobre el electrodo. Para todos ellos, es indispensable el uso de un monocromador (el hierro da un gran número de líneas; los otros espectros son continuos). Para trabajos en la infrarroja, un Globar o una lámpara de Nernst seguidos por un monocromador, constituyen una fuente suma

mente apropiada.

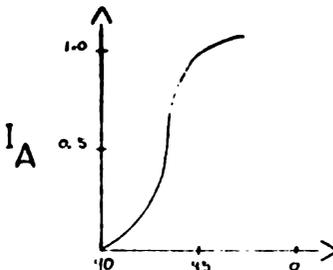
**POLARIZADOR Y ANALIZADOR.** El prisma de Nicol, es el dispositivo polarizador y analizador más ampliamente usado en la región visible. Puesto que su campo angular es sólo de  $28^\circ$ , es posible que no pueda usarse con haces sumamente convergentes o divergentes, lo cual requerirá quizá, -- cuando menos una colimación parcial del haz. Debe permitirse cierto margen también para el desplazamiento lateral del haz que pasa a través del Nicol, un efecto que es evidente en la siguiente figura



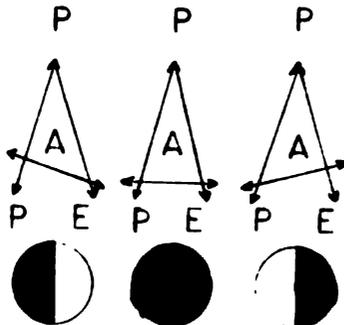
Para los estudios en la ultravioleta, la capa de bálsamo de Canadá del Nicol debe ser reemplazada, ya que es opaca en esa región. Con frecuencia se utiliza un espacio de aire, en cuyo caso, las mitades del prisma se mantienen juntas mediante un marco produciendo así una unidad que se llama prisma de Foucault. Con esta modificación, el polarímetro puede utilizarse en una región que descienda hasta -

los 230 milimicras, en donde la calcita comienza a absorber fuertemente. En la región infrarroja, la transparencia de los materiales es un problema aún más severo y la polarización se logra casi siempre mediante la refracción y la reflexión. Una serie de aproximadamente de tres a seis películas de selenio o placas de cloruro de plata, se colocan en el ángulo polarizador y la radiación transmitida es de 94 a 99% de la polarización plana u 80% respectivamente.

DISPOSITIVO DE PUNTO FINAL. Si se usa el ojo como dispositivo sensor que es lo acostumbrado, operará ineficazmente cuando se use un diseño analizador detector directo. El ajuste para una intensidad mínima puede ubicarse o quizá medio grado. Aún un detector fotoeléctrico carece de sensibilidad en el tipo de medición de extinción simple. La razón es que la proporción de cambio de intensidad por grado de rotación, alcanza un mínimo en la extinción. La intensidad que pasa por el analizador en varias orientaciones con relación al plano de vibración incidente, se representa gráficamente en la siguiente figura

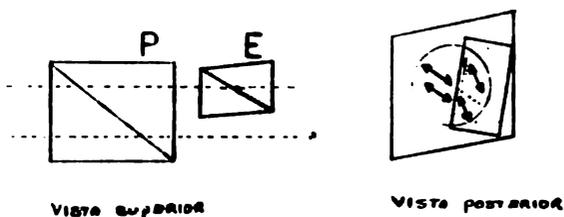


Puede demostrarse que varía con el  $\text{Cos}^2\theta$ , en donde  $\theta$  es el ángulo entre el plano de vibración incidente y el de extinción del analizador. Se ha propuesto el uso de varios dispositivos ópticos de punto final, a fin de permitir que el ojo determine el punto final igualando intensidades. Estos son arreglos de "media sombra" en los que el dispositivo de punto final altera el plano de polarización de la mitad o un tercio del haz que sale del polarizador. En efecto, el aparato divide el haz en dos, o si se usan dos dispositivos en tres porciones claramente definidas y contiguas. La diferencia angular en los planos de polarización en estas regiones adyacentes, es casi siempre del orden de uno a siete grados. En la siguiente figura se representan los ángulos de vibración pasados en la modificación de media sombra y en el campo dividido que se ve en el ocular. Conforme se hace girar el analizador se oscurece primero una mitad del campo y después la otra. El punto final es el ajuste en que las dos mitades tienen la misma intensidad.



Puede obtenerse una ubicación segura del plano de polarización de la radiación incidente sobre el analizador, de esta manera. Debe hacerse notar que el plano no estará determinado ya sólo por la orientación del analizador, sino que será diferente por un número constante de grados conocido como ángulo de media sombra. En los casos en que se desean rotaciones angulares absolutas esta diferencia debe tomarse en cuenta en el diseño o en las calibraciones.

El dispositivo de punto final más flexible y preciso es el diseño de Lippich, que se ilustra en la siguiente figura



Consiste en un pequeño prisma de Nicol que cubre -  
 la mitad del campo del polarizador y puede hacerse girar -  
 con respecto a él. La flexibilidad se logra ya que mien --  
 tras mayor es el ángulo formado por los dos prismas, más -  
 grande es la cantidad de luz que se admite en el punto fi -  
 nal. Aún con soluciones turbias o absorbentes o con una -

iluminación de poca intensidad, es posible lograr un equilibrio, aunque se sacrifica cierta exactitud en favor de una mayor sensibilidad. Un dispositivo todavía más sensible se logra usando dos pequeños prismas de Nicol para superponer el primero y tercer tercio del prisma principal de polarización. Al hacer la polarización o mejor dicho la medición, los tres campos se igualan y puesto que esto sólo puede hacerse si la fuente de luz está alineada simétricamente con relación a los prismas de punto final, se eliminan todos los errores geométricos. Con un dispositivo de campo doble, se encuentra que el punto final es ligeramente dependiente de la alineación de los componentes y de la dirección de la vista.

**TUBOS POLARIMETROS.** Las longitudes comunes son entre 10 y 20 cm. El diámetro sólo necesita ser lo suficientemente grande para que no se registre una reflexión interna de los haces. Debe utilizarse ventanas planares libres de tensión y éstas deben estar sujetas o pegadas en su situación sin introducir tensión, a fin de evitar la anisotropía y los efectos rotatorios falsos. Muchos tubos están recubiertos para que pueda hacerse circular alrededor de ellos un fluido termostático.

**RECEPTORES.** En la ultravioleta e infrarroja, puede hacerse la detección fotoeléctrica. Este tipo de detec-

ción fotoeléctrica. Este tipo de detección también hace posible su adaptación en un instrumento visual para el registro automático. Por ejemplo, se ha diseñado un dispositivo satisfactorio de este tipo, instalando un medio obturador - rotatorio seguido de un fototubo multiplicador en lugar del telescopio, en un polarímetro común de campo doble. La señal eléctrica generada cuando las dos mitades del campo dividido difieren en intensidad se multiplica y se conduce a un mecanismo de servomotor para que haga girar el analiza - dor al punto de equilibrio.

CALIBRACION. Existen cuando menos dos caminos posibles para la calibración. Con frecuencia es más sencillo usar una concentración conocida de un compuesto ópticamente activo. Para trabajos precisos, posiblemente lo más apropiado sea el uso de una placa de cuarzo cristalino que esté libre de imperfecciones y que tenga un espesor constante al go mejor que 100 milimicras.

**III. TECNICAS ANALITICAS****LACTATO DE SODIO**

Recíbase en un matraz volumétrico de 250 ml, una muestra equivalente a 300 mg. y evapore hasta sequedad. -- Agréguese al residuo, 60 ml de mezcla (1:5) de anhídrido acético en ácido acético glacial y agíte hasta que el residuo esté completamente disuelto.

Agréguese cristal violeta y titúlese con solución valorada 0.1 N de ácido perclórico; hasta que la solución tome un color azul como punto final. Hágase una determinación en blanco

Cálculos:

$$\frac{(\text{ml del problema} - \text{ml del blanco}) \times N \times \text{Eq.}}{\text{Volumen de muestra}} = \text{mg/ml de } \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$$

$$\frac{\text{mg/ml de } \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3}{\text{mg/ml de } \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3 \text{ Teórico}} \times 100 = \% \text{ de } \text{C}_3\text{H}_5\text{NaO}_3$$

### BISULFITO DE SODIO



- A. Transfírase cuidadosamente 25 ml de la muestra en un matraz yodométrico de 125 ml y burbujear nitrógeno durante 45 segundos.
- B. Añádase 3 ml de hidróxido de sodio 1.0 N mediante agitación moderada y continuar burbujear nitrógeno durante 5 minutos.
- C. Agréguese 4.5 ml de ácido sulfúrico diluido e inmediatamente agregar 20 ml de solución de yodo 0.01N
- D. Cíerrese el matraz con el tapón de vidrio esmerilado y enfríese con agua
- E. Déjese reposar durante 15 minutos y titúlese con -

solución valorada de tiosulfato de sodio 0.01 N, -  
empleando almidón como indicador

- F. Hacer un blanco con agua, para disminuir el error-  
ocasionado por la interferencia de azúcares en la-  
muestra.

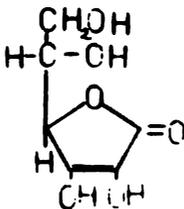
Cálculos:

(ml de tiosulfato, blanco - ml de tiosulfato, muestra) = #

$$\# \times \frac{52.03}{25} \times N \text{ tiosulfato} = \text{mg/ ml de HSO}_3^-$$

$$\text{mg/ ml de HSO}_3^- \times 100 / 0.30 = \% \text{ de HSO}_3^-$$

#### ACIDO ASCORBICO



$C_6H_8O_6$

176.13

Transfiérase a un matraz volumétrico de 250 ml, -  
una muestra de 100 ml. Añádase lentamente 25 ml de ácido -

sulfúrico diluido, agitando el matraz durante la adición y ajustando la temperatura a la ambiente. A continuación titúlese con solución valorada de yodo 0.1 N. Cerca del fi - nal de la titulación agréguese 2 ml. de almidón T.S. como - indicador. Continúese la titulación hasta el vire de color azul como punto final, el cual persistirá durante 30 segundos.

Cálculos:

$$\frac{\text{ml de yodo} \times \text{Normalidad} \times 88.06}{100} = \text{mg/ ml de Ac. ascórbico}$$

$$\frac{\text{mg/ ml de Ac. ascórbico}}{(\text{mg/ ml}) \text{ Teórico}} \times 100 = \% \text{ de Ac. ascórbico}$$

#### ENSAYO PARA CALCIO

1. Transfiérase 100 ml de la muestra a un matraz volu métrico de 250 ml.
2. Agréguese 5 ml de regulador amoniacal con pH de - 10 y 3 gotas de eriocromo-negro T, formándose un - color rojizo.
3. Titular con solución EDTA-disódica hasta un color- azul permanente.
4. Designe este volumen titulado como "A".

## ENSAYO PARA MAGNESIO

1. Transfiérase 100 ml de la muestra a un matraz volumétrico de 250 ml y agréguese 1 ml de ácido clorhídrico.
2. Añadanse goteando cuidadosamente con agitación 20-ml de la solución caliente (60° - 70°) de oxalato de amonio al 0.5%.
3. Caliente la mezcla casi a ebullición, agréguese 5 ml de amoniaco fuerte T.S. mezcle y espere por lo menos una hora y media.
4. Si se forma un color amarillo agréguese 300 mg de carbón activo.
5. Filtre la solución a través de un papel filtro para separar el oxalato de calcio precipitado y recolecte todo el filtrado en un matraz de 250 ml.
6. Añádanse 5 ml del regulador amoniacal con un pH de 10, lo mismo 8 gotas de eriocromo-negro T hasta una coloración magenta .
7. Titúlese con la solución de EDTA-Disódica 0.01 M -

hasta que el color vire del rojo al azul como punto final.

8. Desgñese esta volumen titulado como "B".

#### CALCULOS PARA CALCIO

$$\frac{(A-B) \times \text{Molaridad} \times 40.1 \times 1000}{100} = \text{mcg de calcio/ ml}$$

$$\frac{\text{mcg de calcio/ ml}}{(\text{mcg/ml}) \text{ Teórico}} \times 100 = \% \text{ de calcio}$$

#### CALCULOS PARA MAGNESIO

$$\frac{B \times \text{Molaridad} \times 24.3 \times 1000}{100} = \text{mcg de magnesio/ ml}$$

$$\frac{\text{mcg de magnesio/ ml}}{(\text{mcg/ ml}) \text{ Teórico}} \times 100 = \% \text{ de magnesio}$$

#### ENSAYO PARA CALCIO

#### MEDIANTE LA SOLUCION INDICADORA HARDNESS TIPO A

#### Procedimientos:

A. Transfiérase 100 ml. de la muestra a un matraz volumétrico de 250 ml. y adicione 20 gotas de la so-

lución indicadora.

- B. Si es necesario, ajuste la solución a un pH entre 10 y 10.5 con hidróxido de amonio.
- C. Titúlese con solución EDTA di-sódica hasta que la solución tome una coloración azul.

Cálculos:

$$\frac{\text{ml de EDTA di-sódica} \times \text{Molaridad} \times 40.1 \times 1000}{100} = \text{mcg de calcio/ ml}$$

cio/ ml

$$\frac{\text{mcg de calcio/ ml}}{(\text{mcg/ ml}) \text{ teórico}} \times 100 = \% \text{ de calcio}$$

#### ENSAYO PARA MAGNESIO

1. Transfiérase 100.0 ml de la muestra a un matraz Erlenmeyer de 250 ml.
2. Adicione de una bureta con agitación, aproximadamente el 80% del volumen teórico de la solución EDTA-disódica 0.01 M necesaria para titular el mag

nesio presente.

3. Póngase 3 gotas del regulador amoniacal (Amoniaco-acuoso concentrado-cloruro de amonio T.S.). Y -- aproximadamente 0.15 ml de Eriocromo-negro T, formando un color rojizo.
4. Cuidadosamente continúe la titulación con la solución disódica-EDTA hasta que la solución comience a tomar un color azul; entonces agregue más regulador amoniacal hasta que el color rojizo nuevamente aparezca.
5. Continué agregando la solución disódica EDTA alternativamente con la reguladora hasta que se forme un color azul finalmente.

CALCULOS:

$$\frac{\text{Ml de la solución disódica EDTA} \times \text{Molaridad} \times 24.3 \times 1000}{100}$$

MCG de Mg/Ml.

$$\frac{\text{MCG de Magnesio} / \text{Ml}}{(\text{MCG/Ml}) \text{ Teórico}} \times 100 = \% \text{ de Magnesio.}$$

## ENSAYO PARA CLORURO TOTAL

## Procedimiento:

- A. Transfírase un volumen de muestra equivalente a -  
35 mg de cloruro total a un matraz Erlenmeyer con-  
tapón de vidrio de 500.0 ml, y agréguese 100.0 ml  
de agua destilada.
- B. Añádanse 5.0 ml de ácido nítrico, 3.0 ml de nitro-  
benceno, 25.0 ml nitrato de plata 0.1 N y 5.0 ml -  
de sulfato de amonio-férrico T.S.
- C. Mézclase bien, y titule el exceso de nitrato de -  
plata con tiocianato de potasio 0.1 N.

## CALCULOS:

$$\frac{(\text{Ml de AgNO}_3 \times \text{Normalidad}) - (\text{Ml KSCN} \times \text{Normalidad}) \times 35.45}{\text{Volumen de muestra}} =$$

Mg Cl<sub>total</sub>/ml

$$\frac{\text{Mg de cloruro total} / \text{Ml}}{(\text{Mg} / \text{Ml}) \text{ Teórico}} \times 100.0 = \% \text{ de cloruro total}$$

## ENSAYO PARA CLORURO DE SODIO

### Procedimiento:

Transfiérase un volumen de muestra equivalente a - 90 mg de cloruro de sodio a una cápsula de porcelana de 400 ml. Dilúyase a un volumen cercano de 150 ml. con agua destilada.

Añádanse 20 gotas de di-cloro-fluoresceína T.S. y titule con nitrato de plata 0.1 N hasta que el nitrato de plata precipite y la mezcla vire a un color rosa pálido.

### CALCULOS:

$$\frac{\text{ml. de AgNO}_3 \times \text{Normalidad} \times 58.44}{\text{Volumen de muestra}} = \text{mg de cloruro de sodio / ml}$$

$$\frac{\text{mg de cloruro de sodio / ml}}{(\text{mg/ml}) \text{ Teórico}} \times 100 = \% \text{ de cloruro de sodio}$$

ENSAYO QUIMICO PARA CIANOCOBALAMINA



1355.40

Dilúyase un volumen exactamente bien medido de solución del problema equivalente por lo menos 300 mcg. de cianocobalamina cuantitativamente y paso a paso con agua hasta una concentración de 30 mcg/ ml. Dilúyase una cantidad bien pesada de cianocobalamina USP standard de referencia en agua y dilúyase cuantitativamente con agua para obtener una solución standar, con una concentración de 30 mcg/ml. Tómense conjuntamente las absorbancias de ambas soluciones, en celdas de un centímetro a una longitud de onda, con máxima absorbancia de 361 nm. en un espectrofotómetro adecuado, usando agua como blanco.

CALCULOS:

$$10 ( C/V ) (Au/As) = mcg/ ml \text{ de } C_{63}H_{88}CoN_{14}O_{14}P$$

donde: C = Concentración en mcg/ ml de cianocobalamina de referencia

V = Volumen, en mililitros

Au = Absorbancia de la solución problema

As = Absorbancia de la solución standar

**ENSAYO QUIMICO PARA RIBOFLAVINA****SOLUCION TIPO DE RIBOFLAVINA**

Pésese cuidadosamente 50 mg de Riboflavina USP de referencia previamente secada a 105° durante dos horas. Añádanse 300 ml de ácido acético 0.02 N y caliéntese la mezcla hasta que se disuelva mediante agitación. Enfríe y añádase ácido acético 0.02 N hasta los 500 ml. Almacéne la solu -- ción en refrigerador y úsela durante un mes.

Diluya una parte de esta solución usando ácido acé tico 0.02 N a una concentración de 10 mcg/ ml de Riboflavi na de referencia.

**PREPARACION DEL STANDAR**

Diluya 10 ml de la solución tipo de Riboflavina - standard en agua (200 ml). Cada mililitro representa 1.0 - mcg/ ml de Riboflavina USP standar de referencia.

**PREPARACION DEL ENSAYO**

Diluya un volumen exactamente bien medido, no me -

nos de un mililitro de Riboflavina hasta formar una solu --  
ción que contenga 0.1 mcg/ ml de Riboflavina

#### PROCEDIMIENTO

Usar tres celdas, de la siguiente manera:

Poner en la primera, aproximadamente 10 ml de la muestra a --  
probar

Poner en la segunda, aproximadamente 10 ml de la solución -  
standar

Poner en la tercedra, aproximadamente 10 ml de agua

Usando un fluorómetro adecuado, obtener los datos  
necesarios para los cálculos siguientes:

$$\frac{0.1 \text{ mcg/ ml} \times \% \text{ de Riboflavina}}{\% \text{ del standard}} = \text{mcg/ ml de } C_{17}H_{20}N_4O_6$$

$$\frac{\text{Lectura de la muestra}}{\text{Lectura del standard}} \times 100 = \% \text{ de } C_{17}H_{20}N_4O_6$$

**ENSAYO PARA CLORHIDRATO DE TIAMINA**

$C_{12}H_{17}C_1N_4OS.HCl$                       337.27

**SOLUCIONES ESPECIALES Y SOLVENTES:**

**Solución de ferricianuro de potasio. Disúelvase -**  
1.0 gr de ferricianuro de potasio en suficiente agua y añó-  
re a 100.0 ml.

**Mezcla oxidante. Mézclese 4.0 ml de solución de -**  
ferricianuro de potasio en suficiente solución de hidróxido  
de sodio (1:7) y añórese a 100.0 ml.

**Solución tipo de clorhidrato de tiamina standard.-**  
Transfiérase 25 mg de clorhidrato de tiamina standar de re-  
ferencia USP, previamente secados a 105° durante dos horas-  
y correctamente bien pesados, a un matraz de 1000 ml, tome-  
las precauciones para evitar absorción de humedad, a la ho-  
ra de pesar el standard seco. Disuélvase el standard seco-  
en 300 ml de solución de alcohol diluido (1:5) ajustando el  
pH a 4 con ácido clorhídrico diluido y añórese con alcohol. -  
Almacénese en frascos oscuros y en refrigerador. Prepare -  
esta solución tipo cada mes.

**Preparación del standard. Dilúyase una cantidad -**

de la solución tipo de clorhídrico de tiamina standard cuantitativamente y paso a paso con ácido clorhídrico diluído (1:60) para obtener la preparación standard, cada mililitro de la cual representa 0.2 mcg de clorhidrato de tiamina - standard de referencia USP.

Preparación del ensayo. Póngase en un matraz volumétrico adecuado suficiente cantidad de solución problema, - de manera que después de aforar con ácido clorhídrico (1:60) se obtenga una solución de 100.0 mcg de clorhidrato de tiamina por mililitro.

Dilúyase 5 ml de esta solución cuantitativamente y paso a paso usando ácido clorhídrico (1:60), hasta obtener una solución cuya concentración sea de 0.2 mcg/ml de clorhidrato de tiamina.

Procedimiento. En cada uno de tres o más tubos, - de 40 ml de capacidad. Transfiérase 5 ml de la solución, - de preparación standard para cada uno de dos de estos tubos agregue rápidamente (en uno o dos segundos), con agitación, - 3 ml de mezcla oxidante, y a los 30 segundos agregar 20 ml de alcohol isobutílico, mézclese vigorosamente durante 90 - segundos, tapando los tubos manualmente, o burbujeando aire al través de la mezcla. Prepare un blanco en el tubo restante del standard, sustituyendo la mezcla oxidante por una

solución de hidróxido de sodio en igual cantidad (1:7) y -  
 proceda de la misma manera.

En cada uno de tres o más tubos, transfírase 5 ml  
 de la preparación de ensayo. Trate estos tubos de la misma  
 manera que los de la preparación standard.

En cada uno de los seis tubos, transfirérase 2 ml-  
 de alcohol deshidratado, agitándolos durante unos cuantos -  
 segundos, deje que las fases se separen y decante o tome -  
 10 ml de la solución de alcohol isobútilico claro en celdas  
 standarizadas, mida la fluorescencia en un fluorómetro ade-  
 cuado, teniendo un filtro interno con un rango angosto de -  
 transmitancia de 365 nm máximo y un filtro externo con un -  
 rango de angostura de transmitancia de 435 nm máximo.

#### CALCULOS:

$$(A-b)/(S-d) = \text{mcg de } C_{12}H_{17}CIN_4OS.CIH$$

Donde:

A y S, son las lecturas promedio de los tubos de -  
 la preparación de ensayo y preparación standar tratadas con  
 la mezcla oxidante respectivamente, y b, d son las lecturas  
 de los blancos de la preparación de ensayo y de la prepara-  
 ción standard, respectivamente.

## L) CLORHIDRATO DE PIRIDOXINA

 $C_8H_{11}NO_3.HCl$  205.64

## PREPARACION DEL ENSAYO:

Dilúyase una cantidad bien medida de clorhidrato -  
de piridoxina equivalente a 100 mg., cuantitativamente y pa  
so a paso con agua hasta una concentración de 10 mcg. de -  
 $C_8H_{11}NO_3.HCl$ / ml.

## SOLUCION REGULADORA AMONICAL

(Cloruro de amonio-amoniaco acuoso concentrado). -  
Disuélvase 16 gr. de cloruro de amonio en 70 ml de agua. --  
Agréguese 16 ml de amonio acuoso concentrado, diluya con -  
agua a 100 ml mezclando y filtre.

## SOLUCION DE CLORAMIDA

Dilúyase 40 mg. de 2,6-dicloroquinona-cloramida en  
100 ml de alcohol isopropílico. Almacene la solución en re  
frigerador y úsela durante un mes, no la use si ha tomado -  
una coloración rosa.

### SOLUCION TIPO STANDARD

Pésese exactamente 25 mg. de clorhidrato de piridoxina USP de referencia standar, previamente secado con valcfo sobre sílice-gelatinosa durante cuatro horas. Disuélvalse en 250 ml de ácido clorhídrico dilufdo (1:100) y mézclelse. Almacene la solución en un frasco ámbar en lugar freslco.

### PREPARACION DEL STANDARD

Diluya 10 ml de la solución tipo standard con agua y afore a 100 ml y mezcle. Prepare esta soluciolon diariamenlte.

### PROCEDIMIENTO:

A. Transfiérase 5 ml de la preparación de ensayol en un matraz volumétrico, añádanse 25 ml de alcohol isoprolpílico y mezcle. Tómese 5 ml de la dilución de alcohol isolpropílico en un frasco con tapón de vidrio, agregue por parltes y mezclando después de cada solución agregada, 1 ml de la solución reguladora amoniacal, 1 ml de la solución de alcetato de sodio (1:5) y 1 ml de agua. Enfríe a 25° agregue 1 ml de la solución de cloramida. Agite vigorosamente dulrante 10 segundos y 60 segundos después del aumento de la -

solución de la cloramida. Determine la absorbancia a la má  
xima longitud de onda de absorbancia de 650 nm con un espec  
trofotómetro adecuado, usando agua como blanco.

Nota: Haga la lectura inmediatamente para evitar erro -  
res debido al debilitamiento del color, designe es  
ta absorbancia como "Au"

B. Repítase el procedimiento (A), pero sustituya -  
1 ml de solución de ácido bórico (1:20) por 1 ml de agua. -  
Designe esta absorbancia como "Au''".

C. Repítase el procedimiento (A), pero sustituya -  
5 ml de la preparación standard por los 5 ml de la prepara  
ción del ensayo. Designe esta absorbancia como "As".

D. Repítase el procedimiento (C), pero sustituya -  
1 ml de la solución de ácido bórico (1:20) por un ml de --  
agua. Designe esta absorbancia como "As''".

CALCULOS:

$$10(C/V) (Au-Au'') = \text{mg de } C_8H_{11}NO_3 \cdot HCl / \text{ml}$$

donde, C = Concentración en mg/ml del standard de clorhi -  
drato de piridoxina USP de referencia en la -

## preparación del standar

V = Volumen, en mililitros de muestra tomada.

## M) ENSAYO PARA LA NICOTINAMIDA

$C_6H_6N_2O$                       122.13

## SOLUCION DE BROMURO DE CIANOGENO

Disuélvase 5 gr. de bromuro de cianógeno en agua -  
y afore a 50 ml.

## SOLUCION DE ACIDO SULFANILICO

Para 2.5 gr. de ácido sulfanílico agregue 15 ml de agua y 3 ml de amoníaco T.S. Agregue mediante agitación - más amoníaco, si es necesario hasta que el ácido se disuelva. Ajuste el pH de la solución a 4.5 con ácido clorhídrico diluido, empleando verde de bromocresol T.S. como indica  
dor externo y finalmente diluya con agua a 25 ml.

## PREPARACION DEL STANDARD

Disuélvase una cantidad exactamente bien medida de nicotinamida standard de referencia en agua y diluya cuanti  
tativamente y paso a paso con agua hasta obtener una solu -

ción de concentración conocida de aproximadamente 10 mcg/ml.

#### PREPARACION DEL ENSAYO

Dilúyase un volumen bien medido de solución problema equivalente a 50 mg de nicotinamida con agua a 500 ml en un matraz volumétrico y mézclese. Tome 10 ml de la solución en un matraz de 100 ml. Igualmente mézclese y afore.

#### PROCEDIMIENTO

Tome en cuatro tubos marcados, las cantidades del standard, preparación del ensayo, la dilución amoniacal y agua, de acuerdo a las cantidades que se indican en la siguiente tabla, y agregue los constituyentes respectivos.

Para el tubo No. 1 agréguese la solución de ácido sulfanílico y mézclese bien, además agréguese el ácido clorhídrico, agítese y póngalo en un espectrofotómetro adecuado a 450 nm ajustando a cero absorbancia.

Para el tubo No. 2 agréguese la solución de bromuro de cianógeno, mézclese y después de 30 segundos adicione la solución de ácido sulfanílico mediante agitación, tape el tubo y colóquelo en el espectrofotómetro e inmediatamente mida su absorbancia a 450 nm comparándola a la del tubo-

y colóquelo en el espectrofotómetro e inmediatamente mida su absorbancia a 450 nm comparándola a la del tubo No. 1 y al blanco. Será esta lectura "As". Repítase el procedimiento con los tubos No. 3 y 4, designándose la lectura del tubo No. 4 como "Au".

Cantidad en ml	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 4
PREPARACION STANDARD	1.0	1.0	-	-
PREPARACION ENSAYO	-	-	1.0	1.0
DILUCION AMONICAL	0.5	0.5	0.5	0.5
AGUA	6.5	1.5	6.5	1.5
BROMURO DE CIANOGENO	-	5.0	-	5.0
ACIDO SULFANILICO	2.0	2.0	2.0	2.0
ACIDO CLORHIDRICO	1.0 gota	-	1.0 gota	-

#### CALCULOS

$$5 (C/V) (Au/As) = \text{mg de } C_6H_6N_2O$$

Donde:

C = la concentración en mcg/ml de la nicotinamida USP de referencia standard, en la preparación standard.

V = el volumen, en mililitros de la muestra tomada.

Au y As = las absorbancias de las soluciones de la preparación del ensayo y la preparación del standard, respectivamente.

#### N) ENSAYO PARA SODIO

##### SOLUCION DE LITIO

La solución de litio empleada como standard interno, se prepara transfiriendo 100 ml de litio del concentrado Beckman en un matraz volumétrico de 1000 ml y se afora con agua destilada. Esta solución debe emplearse inmediatamente.

##### SOLUCION DE SODIO STANDARD

Transfírase cuidadosamente 11,689 gr de cloruro de sodio seco y páselos a un matraz volumétrico de 1000 ml, disuelva y afore con agua destilada. Almacene esta solución en recipiente de plástico.

##### PREPARACION DE LOS STANDARDS DE TRABAJO

Tome la cantidad de cloruro de sodio en un matraz-

volumétrico de 100 ml y diluya con agua destilada de acuerdo a los datos de la siguiente tabla:

No. del STD	Alicuota (ml)	Conc (mg/ml)	Conc. Aprox. (mEq/L)
1	4	0.183	8
2	40	1.83	80
3	30	1.378	60
4	68	3.12	136
5	30	1.378	60
6	40	1.83	80
7	68	3.12	136
8	30	1.378	60
9	16	0.735	32
10	68	3.12	136
11	16	0.735	32
12	50	2.29	100
13	20	0.92	40
14	40	1.83	80

#### PROCEDIMIENTO

Se emplea para tomar la absorbancia de la muestra y standards, un espectrofotómetro de absorción atómica de la VARIAN TECHTRON modelo AA-6.

## CALCULOS

Lecturas directas, en mg/ml.

### 0) ENSAYO PARA POTASIO

#### SOLUCION DE LITIO

Tome 100 ml de concentrado de litio Beckman, en un matraz volumétrico de 1000 ml y diluya con agua destilada. - Esta solución debe ser usada inmediatamente.

#### SOLUCION TIPO DE POTASIO

Pésese cuidadosamente 14,909 gr de cloruro de potasio, y transfíéralos a un matraz volumétrico de 1000 ml. - Disuelva y diluya con agua destilada. Esta solución tendrá 7.819 mg/ml de potasio.

#### PREPARACION DE LOS STANDARDS DE TRABAJO

Tome la cantidad de potasio en un matraz volumétrico de 100 ml y diluya con agua destilada de acuerdo a los datos de la siguiente tabla:

STD. No.	Alicuota (ml), K <sup>+</sup>	Concentración (mg/ml)	Concentración (mEq/L)
1	7	0.547	14.0
2	2	0.156	4.0
3	2	0.156	4.0
4	2	0.156	4.0
5	14	1.090	28.0
6	14	1.090	28.0
7	7	0.547	14.0
8	7	0.547	14.0
9	14	1.090	28.0
10	14	1.090	28.0
11	7	0.547	14.0
12	50	3.910	100.0
13	20	1.560	40.0
14	20	1.560	40.0
15	2	0.156	4.0

Nota: el valor standard de potasio de la tabla anterior es aproximado, por lo que debe ser calculado:

$$\text{mg/ml de potasio} \times \frac{\text{Alicuota usada}}{100} \times 25.57 = \text{mEq/l de potasio}$$

#### PROCEDIMIENTO

Es idéntico al empleado para el sodio. Para la de

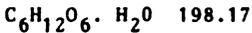
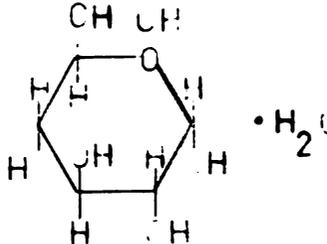
terminación de potasio se empleó un fotómetro de flama -  
Beckman-Klina.

### CALCULOS

Las lecturas tomadas del espectrofotómetro es en mEq/L. -  
La siguiente ecuación transforma los mEq/L a mg/ml

$$\text{mEq/L de potasio} \times 0.0391 = \text{mg/ml de potasio}$$

P) DEXTROSA



D-Glucosa monohidratada

Equipo y material requerido:

Un polarímetro con una precisión de 0.05 grados o  
menos de rotación angular y capaz de ser leído con la misma  
precisión y equipado con una fuente propia de luz para ais-  
lar la línea "D" de sodio.

**Preparación del ensayo:**

Tome con una pipeta, 10 ml de la muestra y transfíralos a un matraz volumétrico de 100 ml. Adicione 2 gotas de amoniaco T.S. fuerte y diluya con agua destilada.

Mezcle bien y después de 5 minutos, determine la rotación angular de la solución mediante un polarímetro (200 mm) a 25°C, empleando luz de sodio. Hágase varias lecturas y tome el promedio.

**CALCULOS**

$$\text{Lectura en grados} \times 1.0425 \times 10 = \frac{\text{gr. de dextrosa}}{100 \text{ ml}}$$

$$\frac{\text{Gr. de la dextrosa}/100 \text{ ml} \times 100}{50} = \% \text{ de dextrosa}$$

**Q) DETERMINACION DE METALES PESADOS****Reactivos:**

Amoniaco T.S. Mezclar 400.0 ml de hidróxido de amonio con 600.0 ml de agua.

Agua sulfhídrica. Pesar aproximadamente 10.0 gr -

de sulfuro de fierro y transferirlos a un matraz volumétrico de fondo plano de 1000.0 ml. Adaptar este matraz a otro matraz que a su vez está adaptado a un frasco que contiene 800.0 ml de agua. El segundo matraz también tiene agua más o menos a la mitad de su volumen.

El matraz que contiene sulfuro de fierro se le -- agregan rápidamente 30.0 ml de ácido colorhídrico concentrado y 20.0 ml de agua. Tapar y dejar que se efectúe la reacción y que el frasco que contiene los 800.0 ml de agua se sature con el ácido sulfhídrico generado en el sistema. La solución así obtenida se guarda en recipientes de vidrio y sólo puede usarse una semana a partir de su preparación.

#### Solución concentrada de nitrato de plomo:

Disuelva 159.8 mg de nitrato de plomo en 100.0 ml de agua, para el cual ha sido agregado 1.0 ml de ácido nítrico entonces diluya con agua a 1000.0 ml. Prepare esta solución y almacene en un recipiente de polietileno o vidrio libre de sales solubles de plomo.

#### Solución Standard de plomo:

Diluya 10.0 ml de solución concentrada de nitrato de plomo en agua a 100.0 ml. Cada ml. de la solución standard de plomo tiene el equivalente de 10.0 mcg de plomo.

**NOTA:** Este método es para sustancias simples e incoloras en solución.

#### **METODO**

##### **Preparación del Standard:**

En un tubo de ensayo de 50.0 ml, tome 2 ml de solución standard de plomo (20 ppm de plomo) y diluya con agua a 25 ml. Ajuste con ácido acético diluido o con amoníaco (TS) a un pH entre 3.0 y 4.0 diluya con agua a 35 ml y mezcle.

##### **Preparación de la solución problema.**

En un tubo de ensayo de 50.0 ml ponga 25 ml de la solución preparada para la prueba, la cual es específica. O bien disuelva y diluya con agua a 25 ml la cantidad, en gramos, de la sustancia a ser probada calculada por la fórmula  $2/(1000L)$ , en la cual L es el límite de los metales pesados, en porcentaje. Ajuste con ácido acético diluido o con amoníaco TS. a un pH entre 3.0 a 4.0. Diluya con agua a 35.0 ml. y mezcle.

##### **Procedimiento:**

Para cada uno de los tubos, los cuales contienen -

la preparación del standard y la preparación de la solución problema, respectivamente agregue 10.0 ml de agua sulfhidrica, mezcle, diluya con agua a 50.0 ml dejar en reposo 5.0 minutos. Comparar el color. El color de la solución de la preparación de la solución problema no es más oscura que la solución de la preparación standard.

R) DETERMINACION DE ALCOHOL ABSOLUTO

Porcedimiento de destilación. Método para líquido alcohólico con menos del 30% del alcohol.

En un matraz de destilación de 200 ml, se pasan no menos de 25 ml del líquido de muestra anotando su temperatura, se agrega un volumen igual de agua destilada, se conecta el matraz a un refrigerante adecuado y se procede a destilar hasta obtener un volumen de la muestra original y se mezcla.

Determinar la densidad del destilado a 25°C, usando este dato se puede averiguar el porcentaje por volumen de contenido de alcohol en el líquido examinado, según referencia de la tabla alcoholimétrica.

CALCULOS. Para determinar el porcentaje de alcohol en una muestra, se deben tener en cuenta los siguientes

pasos:

- A. Determinar la densidad del destilado aforado
- B. En base a la densidad obtenida, se recurre a la ta  
bla alcoholimétrica y se lee el porcentaje de alco  
hol directamente a la temperatura requerida.

Para calcular, el porcentaje de alcohol neto de la muestra se recurre a la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de alcohol neto} = \frac{\% \text{ de alcohol en la tabla alcoholimétrica} \times \text{Ml del destilado aforado}}{\text{Ml de muestra}}$$

S) IDENTIFICACION DE LOS PRINCIPALES IONES ENSAYADOS

DEXTROSA. Agregue unas cuantas gotas de la mues -  
tra (1:20) a 5 ml de tartrato cúprico alcalino en caliente.  
Un copioso precipitado rojo de óxido cuproso se forma.

LACTATO. A 5 ml de la muestra adicione 5 ml de á-  
cido sulfúrico diluido y 3 ml de permanganato de potasio, -  
caliente la mezcla, un olor de acetaldehido es percibido in  
mediatamente.

CALCIO. A 5 ml <sup>de</sup>

rojo <sup>de</sup>

lución. Al aumentar los 2 ml de oxalato de amonio un precipitado blanco es formado. Este precipitado es insoluble en ácido acético pero se disuelve en ácido clorhídrico. Sales de calcio humedecidas en ácido clorhídrico dan un color rojo-amarillento transitorio a la flama no luminosa.

POTASIO. Los compuestos de potasio, dan a la flama no luminosa un color violeta, el cual es enmascarado si el sodio no se elimina totalmente. En soluciones neutras - moderadamente o concentradas de sales de potasio, el bi-tartrato de sodio produce un precipitado blanco cristalino soluble en amoniaco y en soluciones de hidróxidos y carbonatos alcalinos. La formación del precipitado, el cual es generalmente lento, es acelerado mediante agitación con una varilla de vidrio en el tubo de ensayo. El aumento de una pequeña cantidad de ácido acético glacial o alcohol también fomentan la precipitación.

SODIO. Una solución de un compuesto de sodio previamente transformado a cloruro o nitrato, da cuando se mezcla con cinco partes de su volumen de acetato uranil-cobalto un precipitado amarillo-dorado, el cual se forma mediante agitación. Los compuestos de sodio dan un color amarillo intenso a la flama no luminosa.

MAGNESIO. Soluciones de sales de magnesio en pre-

sencia de cloruro de amonio no precipitan cuando se neutraliza con carbonato de amonio pero mediante un aumento subsecuenta de fosfato de sodio da un precipitado blanco cristallino, el cual es insoluble en amoniaco.

ACETATO. Cuando ácido acético o un acetato es calentado con ácido sulfúrico y alcohol, acetato de etilo es inmediatamente reconocido su olor característico. Con soluciones neutras de acetatos, cloruro férrico da un color rojo el cual es destruido mediante el aumento de ácidos minerales.

CLORUROS. Para 5 ml de muestra, agréguese una gota de ácido nítrico y 5 gotas de nitrato de plata, formando un precipitado blanco flocculento. El precipitado es insoluble en ácido nítrico, pero es soluble en amoniaco.

## **TABLA DE DATOS**

**TABLA DE DATOS, OBTENIDOS MEDIANTE LAS TECNICAS -  
MENCIONADAS ANTERIORMENTE CORRESPONDIENTES AL CON-  
TROL ANALITICO DE ELECTROLITOS DE SOLUCIONES DE AL  
TO VOLUMEN.**

**SOLUCION DE PEDIALYTE:**

<b>pH</b>	<b>DEXTROSA</b>	<b>Cl<sub>total</sub></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>++</sup></b>	<b>Ca<sup>++</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>
5.39	2.40	14.9	1.35	1.03	1.55	1.56
5.41	2.39	15.0	1.41	1.02	1.56	1.56
5.43	2.39	15.0	1.36	1.04	1.54	1.61
5.40	2.42	15.1	1.41	1.01	1.56	1.62
5.44	2.37	14.8	1.38	1.02	1.63	1.55
5.48	2.39	14.8	1.39	0.99	1.64	1.56
5.46	2.37	15.2	1.37	1.00	1.62	1.61
5.52	2.35	15.0	1.40	0.99	1.61	1.58
5.46	2.35	15.0	1.39	0.97	1.60	1.62
5.48	2.36	15.0	1.41	0.96	1.59	1.55
5.51	2.33	15.0	1.42	0.99	1.59	1.56
5.55	2.37	14.8	1.41	1.01	1.62	1.56
5.53	2.37	15.1	1.40	1.02	1.61	1.59
5.54	2.37	15.0	1.42	1.00	1.57	1.59
5.52	2.37	15.2	1.38	1.01	1.62	1.60
5.54	2.38	15.2	1.36	1.00	1.55	1.59
5.70	2.41	15.0	1.41	1.01	1.60	1.56
5.42	2.34	15.0	1.42	1.00	1.60	1.54
5.41	237	15.0	1.41	0.99	1.62	1.56
5.42	2.35	15.0	1.39	1.02	1.60	1.54
5.38	2.35	15.0	1.40	0.96	1.60	1.58
5.48	2.37	15.0	1.40	0.97	1.64	1.58
5.46	2.36	14.5	1.39	0.95	1.64	1.61
5.50	2.39	14.8	1.40	1.06	1.58	1.52
5.53	2.39	14.8	1.39	1.03	1.59	1.53

LIMITES ESTABLECIDOS EN EL CONTROL ANALITICO PARA-  
LA SOLUCION DE PEDIALYTE

pH	4.0 - 6.0		
DEXTROSA	5.0 gr/100 ml	(97 - 105%)	
CLORUROS	1.064 mgr/ml	(97 - 105%)	
SODIO	690 PPM	(97 - 105%)	
MAGNESIO	48.5 PPM	(97 - 110%)	
CALCIO	79.5 PPM	(97 - 110%)	
POTASIO	782 PPM	-	

SOLUCION DE HARTMANN

pH	Cl <sub>total</sub>	Ca <sup>++</sup>	Na <sup>++</sup>	K <sup>+</sup>	LACTATO	M.P.	As <sup>+++</sup>	Fe <sup>++</sup>
6.34	11.0	6.9	3.06	1.62	13.6	-	-	-
6.36	10.8	6.8	3.03	1.59	13.8	-	-	-
6.32	11.0	7.0	3.02	1.60	13.9	-	-	-
6.28	11.0	6.8	2.96	1.65	14.0	-	-	-
6.33	11.0	6.7	2.98	1.59	13.6	-	-	-
6.25	10.8	6.9	3.01	1.57	13.8	-	-	-
6.50	10.9	6.7	2.99	1.63	13.9	-	-	-
6.58	11.0	6.7	2.97	1.61	1.39	-	-	-
6.72	11.0	6.6	3.02	1.59	13.9	-	-	-
6.55	11.0	6.6	2.99	1.55	13.3	-	-	-
6.60	11.0	6.5	3.01	1.54	13.2	-	-	-
6.45	10.9	6.6	2.99	1.54	1.32	-	-	-
6.46	10.9	6.6	3.03	1.56	13.2	-	-	-
6.48	11.0	6.6	3.01	1.56	13.2	-	-	-
6.31	11.0	6.9	3.08	1.63	13.8	-	-	-

## LIMITES PARA LA SOLUCION DE HARTMANN

pH	6.0 - 7.5
CLORUROS	(95 - 105%)
CALCIO	(90 - 110%)
SODIO	(95 - 105%)
POTASIO	(95 - 105%)
LACTATO	(95 - 105%)
METALES PESADOS	MAX. 0.03 PPM
ARSENICO	MAX. 0.08 PPM
FERROCIANURO	-----

## RECLYSYL - T+ EN DEXTROSA AL 5%

pH	DEXTROSA	AC. ASCORBICO	TIAMINA	RIBO	PIRI	NICO
3.61	4.958	0.713	0.713	260		
3.65	5.020		0.722	255		
3.65	5.041		0.739	260		
3.66	5.000		0.730			
3.67	4.979		0.730			
3.70	4.979		0.713			
3.67	4.979		0.722			
3.69	4.958		0.713	260		
3.70	4.979		0.704			
3.69	4.979		0.722			
3.88	4.979		0.713			
3.72	5.000		0.713			
3.72	4.979		0.713			
3.61	5.020		0.739			

## LIMITES ESTABLECIDOS PARA LA SOLUCION DE RECLYSTYL

-1\* EN DEXTROSA

pH	3.5 - 4.0			
DEXTROSA	(95 - 105%)	5.0 gr/100 ml	=	100%
AC.ACORBICO	NMD 135%	1.0 mgr/ml	=	100%
TIAMINA HCl	NMD 105%	250.0 mgr/ml	=	100%
RIBIFLAVINA	NMD 100%	50.0 PPM	=	100%
PIRIDOXINA	NMD 95%	50.0 PPM	=	100%
NICOTINAMIDA	NMD 95%	1.25 mgr/ml	=	100%

## DEXTRABOTT AL 5% EN SOLUCION DE HARTMANN

pH	DEXTROSA	CLORUROS	CALCIO	SODIO	POTASIO	LACTATO	FERROCIANURO
4.80	4.916	3.866	52.104	3.05	1.62	3.026	-
4.89	4.976	3.899	56.112	3.02	1.66	3.026	-
4.93	4.937	3.899	56.112	2.96	1.63	3.026	-
4.94	4.937	3.970	56.112	2.95	1.63	3.026	-
4.88	4.916	3.934	56.112	3.01	1.61	3.026	-
4.88	4.958	3.970	56.112	3.04	1.64	3.026	-
4.90	4.979	3.934	55.104	3.01	1.64	3.026	-
5.00	4.875	3.970	55.104	3.02	1.61	3.026	-
5.08	4.854	3.934	55.104	2.99	1.60	3.026	-
5.15	4.937	4.005	56.112	2.98	1.54	3.026	-
5.13	4.895	3.934	53.707	3.01	1.58	3.026	-
5.17	4.895	3.934	55.104	3.00	1.66	3.026	-
5.11	4.875	3.934	55.104	3.01	1.51	3.026	-
5.16	4.875	3.934	56.104	3.02	1.68	3.026	-
5.14	4.895	3.934	55.104	3.01	1.62	3.026	-

## LIMITES ESTABLECIDOS:

pH	4.8 - 5.20		
DEXTROSA	(95 - 105%)	5.0 gr/ml	= 100%
CLORUROS	(95 - 110%)	3.88 mgr/ ml	= 100%
CALCIO	(90 - 100%)	54.50 mcg/ ml	= 100%
SODIO	(95 - 105%)	3.00 mgr/ ml	= 100%
POTASIO	(95 - 105%)	1.57 mcg/ ml	= 100%
LACTATO	(90 - 110%)	3.10 mgr/ ml	= 100%

## SOLUCION ISOTONICA DE CLORURO DE SODIO ABBOTT

pH	CLORURO DE SODIO	M. P.	ARSENICO	FERROCIANURO
6.12	8.882	-	-	-
6.10	8.882	-	-	-
6.12	8.941	-	-	-
6.10	8.941	-	-	-
5.80	8.941	-	-	-
5.83	8.999	-	-	-
5.97	8.941	-	-	-
5.88	8.882	-	-	-
5.96	8.941	-	-	-
6.18	8.882	-	-	-
6.29	8.882	-	-	-
6.25	8.941	-	-	-
6.50	8.999	-	-	-
6.18	8.999	-	-	-
5.57	8.882	-	-	-

## LIMITES ESTABLECIDOS:

ph	4.5 - 7.0		
CLORURO DE SODIO	(95 - 105%)	9.0 mgr/ ml	= 100%
METALES PESADOS	NMD	0.3 mcg/ ml	= 100%
ARSENICO	NMD	0.08 mcg/ ml	= 100%
FERROCIANURO	-----		

DEXTRABBOTT<sup>+</sup> AL 10.

pH	DEXTROSA	CLORUROS	M. P.
4.74	9.812	-	-
4.18	9.979	-	-
4.10	9.937	-	-
4.22	9.895	-	-
4.08	9.812	-	-
4.02	9.729	-	-
4.06	9.708	-	-
4.72	9.666	-	-
4.70	9.874	-	-
4.08	9.791	-	-
4.03	9.895	-	-
4.00	9.833	-	-

## LIMITES ESTABLECIDOS:

pH	3.5 - 6.5		
DEXTROSA	(95 - 105%)	10.0 mg/ 100 ml	= 100%
CLORUROS	NMD	18.0 mcg/ ml	
METALES PESADOS	NMD	5.0 mcg/ ml	

DEXTRABOTT<sup>+</sup> AL 5%

pH	DEXTROSA	CLORUROS	M. P.
4.25	5.020	-	-
4.18	4.916	-	-
4.16	4.854	-	-
4.13	4.917	-	-
4.15	4.937	-	-
4.40	4.875	-	-
4.29	4.875	-	-
4.32	4.854	-	-
4.54	4.916	-	-
4.16	4.916	-	-
4.18	4.916	-	-
4.28	4.958	-	-
4.12	4.895	-	-
4.15	4.937	-	-
4.12	4.916	-	-
4.21	4.937	-	-
4.00	4.916	-	-
4.00	4.937	-	-
4.13	4.916	-	-
4.13	4.895	-	-

## LIMITES ESTABLECIDOS:

pH	3.5 - 6.50		
DEXTROSA	(95 - 105%)	5.0 gr/ 100 ml	= 100%
CLORUROS	NMD 9.0 gr/ ml		
METALES PESADOS	NMD 5.0 mcg/ ml		

## SOLUCION ISOTONICA DE CLORURO DE SODIO:

pH	NaCl	M.P.	Fe <sup>**</sup>	FERROCIANURO	ARSENICO
6.39	8.882	-	-	-	-
6.40	8.882	-	-	-	-
6.40	8.999	-	-	-	-
6.38	8.941	-	-	-	-
6.31	8.931	-	-	-	-
6.34	8.882	-	-	-	-
6.33	8.941	-	-	-	-
6.45	8.882	-	-	-	-
6.47	8.824	-	-	-	-
6.47	8.941	-	-	-	-
6.48	8.999	-	-	-	-

## LIMITES ESTABLECIDOS:

pH	4.5 - 7.0		
CLORURO DE SODIO (95 - 105%)		9.0 mg/ ml	= 100%
METALES PESADOS	NMD	0.3 mcg/ ml	
ARSENICO	NMD	0.08 mcg/ ml	

**NORMOSOL<sup>+</sup> - R EN DEXTROSA AL 5%**

<b>pH</b>	<b>DEXTROSA</b>	<b>CLORUROS</b>	<b>MAGNESIO</b>	<b>SODIO</b>	<b>POTASIO</b>	<b>BISULFITO</b>
5.70	5.0000	3.651	36.468	3.26	1.92	0.2164
5.75	5.000	3.615	36.468	3.21	1.93	0.2247
5.66	5.104	3.651	36.468	3.21	1.92	0.2226
5.72	5.083	3.651	36.468	3.24	1.98	0.2268
5.78	4.895	3.651	36.954	3.24	1.91	0.2289
5.71	4.875	3.615	37.440	3.21	1.92	0.2164

**LIMITES ESTABLECIDOS:**

<b>pH</b>	4.0 - 6.0		
<b>DEXTROSA</b>	(95 - 110%)	5.0 gr/ 100 ml	= 100%
<b>CLORUROS</b>	(95 - 105%)	3.47 mg/ ml	= 100%
<b>MAGNESIO</b>	(90 - 110%)	36.0 mcg/ ml	= 100%
<b>SODIO</b>	(95 - 105%)	3.29 mg/ ml	= 100%
<b>POTASIO</b>	(59 - 105%)	1.94 mcg/ ml	= 100%
<b>BISULFITO</b>	NMD 110%	0.328 mg/ ml	= 100%

**BECLYSYL - T<sup>+</sup> EN DEXTROSA AL 5%**

<b>pH</b>	<b>DEXTROSA</b>	<b>ASCORBICO</b>	<b>TIAMINA</b>	<b>RIBOFLAVINA</b>	<b>PIRIDOXINA</b>	<b>NICOTINAMIDA</b>
3.61	4.958	0.713	260	0.55	1.66	1.62
3.65	5.020	0.722	255	0.57	1.59	1.66
3.65	5.041	0.739	260	0.53	1.65	1.61
3.66	5.000	0.730	265	0.59	1.64	1.62
3.67	4.979	0.730	265	0.55	1.58	1.58
3.70	4.979	0.731	265	0.54	1.58	1.61
3.67	4.979	0.704	265	0.57	1.58	1.64
3.69	4.958	0.722	260	0.56	1.59	1.65
3.70	4.979	0.713	265	0.55	1.66	1.58
3.69	4.979	0.704	270	0.59	1.59	1.58
3.88	4.979	0.713	275	0.57	1.59	1.57
3.72	5.000	0.713	280	0.57	1.58	1.57
3.71	4.979	0.713	265	0.56	1.57	1.58
3.61	5.020	0.739	265	0.57	1.61	1.58

**LIMITES ESTABLECIDOS:**

<b>pH</b>	<b>3.5 - 4.0</b>					
<b>AC.ASCORBIDO</b>	<b>NMD</b>	<b>135%</b>	<b>1.0 mg/ ml</b>	<b>=</b>	<b>100%</b>	
<b>DEXTROSA</b>		<b>(95 - 105%)</b>	<b>5.0 gr/ 100 ml</b>	<b>=</b>	<b>100%</b>	
<b>TIAMINA</b>	<b>NMD</b>	<b>105%</b>	<b>250.0 mcg/ ml</b>	<b>=</b>	<b>100%</b>	
<b>RIBOFLAVINA</b>	<b>NMD</b>	<b>100%</b>	<b>50.0 mcg/ ml</b>	<b>=</b>	<b>100%</b>	
<b>PIRIDOXINA HC1</b>	<b>NMD</b>	<b>95%</b>	<b>50.0 mcg/ ml</b>	<b>=</b>	<b>100%</b>	
<b>NICOTINAMIDA</b>	<b>NMD</b>	<b>95%</b>	<b>1.25 mg/ ml</b>	<b>=</b>	<b>100%</b>	

#### IV

#### C O N C L U S I O N

Las cantidades óptimas de agua, vitaminas y electrolitos suelen administrarse para satisfacer uno o ambos de los siguientes objetivos:

1. Mantener el equilibrio de agua, vitaminas y electrolitos del paciente.
2. Restituir pérdidas francas de agua, vitaminas y electrolitos.

Por lo tanto, consideramos que el mantenimiento y restitución son las dos funciones esenciales de la terapéutica parenteral con líquidos.

En el mantenimiento, una persona cuya ingestión oral está restringida, debe recibir líquidos por vía intravenosa en cantidad suficiente para manter sus funciones me-

tabólicas normales.

Por otra parte, en una restitución las pérdidas no son comunes, son deficiencias de cantidad, que deben restituirse volumen a volumen.

En vista de la gran importancia de los electrolitos y vitaminas en la función del cuerpo humano, es de gran interés conocer las variaciones y desviaciones que existen en la elaboración de los productos que son empleados para dicha finalidad (sueros). Por lo cual, el objetivo de este trabajo es el de poder obtener una serie de técnicas y a su vez un conjunto de datos que nos permitan tener una clara visión de la elaboración de estos productos en la industria química farmacéutica, por lo cual, concluimos que se ha cumplido con lo requerido en este trabajo.

V.

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

1. Principles of Instrumental Analysis  
Douglas A. Skoog and Donald M. West  
Holt, Rinehart and Winston, Inc.
2. The United State Pharmacopeia, Nineteenth Revision  
Official from July, 1975.
3. Farmacopea Nacional de los Estados Unidos Mexica -  
nos  
Cuarta Edición, México 1974.
4. Analytical Methods for Flame Spectroscopy  
Varian Techtron
5. Quantitative Analytical Chemistry  
Vols. I and II Short Introduction to Practice  
H. A. Flaschka, A. J. Barnard Jr.  
P. E. Sturrock
6. Modern Methods of Chemical Analysis  
Robert L. Pecsok, and L. Donald Shields  
1968 by John Wiley and Sons. Inc., New York
7. Instrumentación Química  
Estudio Sistemático del Análisis Instrumental  
Howard A. Strobel  
Editorial Limusa, México 1974

8. **Análisis Químico Cuantitativo**  
**Gilbert H. Ayres**  
**Editorial Harla 1978**
  
9. **Instrumental Analysis**  
**Charles K. Mann, Thomas J. Vickers, Wilson M. Galick**