

74 37

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**



**ANALISIS DE FOSFORO Y ARSENICO POR  
MEDIO DE AZUL DE MOLIBDENO**

**TRABAJO MONOGRAFICO**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A ;  
BLANCA GUTIERREZ RUIZ**

**México, D. F.**

**1987**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E .

	pag.
Capítulo I. Introducción .....	11
Capítulo II. Generalidades	
a) Fosforo y arsénico	
1.- Historia del fósforo .....	13
2.- Preparación del fósforo .....	14
3.- Formas alotrópicas .....	14
i)- Fósforo blanco .....	15
ii)- Fósforo rojo $\alpha$ y $\beta$ .....	15
iii)- Fósforo amorfo .....	16
4.- Compuestos del fósforo .....	17
5.- Historia del arsénico .....	20
6.- Preparación del arsénico .....	21
7.- Formas alotrópicas .....	21
i)- Arsénico amarillo $\alpha$ .....	21
ii)- Arsénico gris $\gamma$ .....	21
8.- Compuestos del arsénico .....	23
b) Colorimetría	
1.- Ley de Lambert - Beer. ....	31
2.- Desviaciones de la ley de Beer .....	32
3.- Componentes de un espectrofotómetro .....	33
c) Azul de Molibdeno.	
1.- Definición de complejo y ligando .....	35
2.- Preparación del azul de Molibdeno .....	36
3.- Polímeros del Molibdeno. ....	36

Capítulo III. Técnicas , Resultados y discusión	Pag.
Método I. Método modificado para la determinación rápida de fosfatos .....	40
Método II. Nuevo reactivo para la determinación de fósforo y arsénico .....	41
Método III. Determinación de arsénico en compuestos orgánicos, método micro y semimicro .....	42
Método IV . Método de una solución única modificada para la determinación de fósforo.....	44
Método V. Determinación rápida de fósforo en presencia de arsénico, silicio y germanio. ....	46
Método VI. Determinación espectrofotométrica de arsenito arsenato y fósforo en agua marina. ....	47
Método VII. Formación y reducción del heteronolimolíbdate en presencia de bismuto .....	48
Método VIII. Método de rutina para la determinación de arsénico en plantas.....	50
Método IX. Determinación espectrofotométrica de fósforo por formación del ácido 12- molibdofosfórico en un estado reducido.....	53
Método X. Preconcentración y Determinación espectrofotométrica de trazas de fósforo con molibdato .....	55
Método XI. Determinación de fósforo como azul de molibdeno en minerales de hierro y materiales relacionados ....	57
Método XII. Extracción de fosfomolibdato por espora de poliéster para la determinación espectrofotométrica.....	59
Método XIII. Determinación de fósforo y silicio. ....	61
por heteronolimolíbdate.	

	Page
Método XIV.- Determinación de fósforo por extracción con uno-butanol : cloroformo al 20 % .....	62
Método XV.- Determinación espectrofotométrica de arsénico, fósforo y silicio.....	63
Método XVI.- Determinación de fósforo por azul de molibdato por extracción con alcohol isobutílico.....	65
Método XVII.- Determinación de fósforo en compuestos orgánicos .....	67
Método XVIII.- Determinación de fosfatos inorgánicos en presencia de esteres de fosfatos inestables.....	68
Método XIX.- Determinación de arsénico en aguas de mar y plantas marinas.....	70
Método XX.- Determinación espectrofotométrica de trazas de fósforo por extracción con acetato de isobutilo.....	73
Método XXI.- Extracción y determinación espectrofotométrica de fosfato como complejo azul de metileno - molibdofosfato .....	76
Método XXII.- Método indirecto para la determinación de silicio y fósforo .....	77
Método XXIII.- Determinación espectrofotométrica de fosfato inorgánico.....	78
Método XXIV.- Determinación de fósforo por extracción y tinte catiónica. ....	80
Método XXV.- Determinación espectrofotométrica por extracción de fosfato con molibdato y verde malaquita.....	81
Resultados y Discusión .....	83

Capítulo IV . Graficas y Tables .	Page
a) Gráficas .....	109
b) Tables .....	133
Capítulo V . Conclusiones .....	142
Capítulo VI . Bibliografía .....	145

Capitulo I

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



México, un país con costas en los dos grandes Océanos, con miles de kilómetros de litoral, con aguas matrimoniales que duplican la extensión del territorio nacional, necesita del estudio científico en el área de la economía marina, que racionalice la explotación del mar y aumente la productividad.

Para el estudio de la fertilidad del mar, la cuñica de la pesca y la biología marina, es necesario conocer la variación del fosfato inorgánico y la cantidad total del fósforo y arsénico, ya que la concentración de ellos en la superficie del agua están directamente relacionados con el plancton y la población de peces. Los mariscos contienen grandes cantidades de arsénico ( 7 - 90 p.p.m.).

En los suelos hay tres formas principales de fosfatos designados como aprovechables, potencialmente aprovechables e inmediatamente aprovechables, la última forma conocida como ortofosfato soluble es el más importante para la nutrición de las plantas.

El fósforo y el arsénico son elementos muy importantes en campos como la medicina, la ciencia clínica, la agricultura, la metalurgia, las ciencias ambientales, las ciencias del mar, etc.

Por lo que se requiere un método para la determinación de fósforo y arsénico en bajas concentraciones, que sea aplicable en muestras biológicas, aguas naturales ya sean de río, de pozo, marinas o de desecho; sedimentos, plantas, metales, sales, minerales, aleaciones, compuestos orgánicos.

Este método debe tener características tales como versatilidad, sensibilidad, precisión y selectividad.

Aquí se mencionan varios métodos que se han utilizado desde tiempo atrás hasta la actualidad destacándose el método azul de

molibdeno el cual puede aplicarse a la diversidad de muestras que anteriormente se señalan.

El método azul de molibdeno es bastante aceptable lo cual puede demostrarse calculando la desviación estándar. Otra ventaja de éste método es que existen estudios del efecto de los componentes y elementos que pueden interferir y la manera de eliminar las interferencias.

El método azul de molibdeno ha sido modificado por varios autores para obtener más rápidamente la coloración azul, mayor selectividad y sensibilidad.

Capítulo VI.

GENERALIDADES.

- A) Fósforo y Arsénico.
- B) Colorimetría.
- C) Azul de Molibdeno.

## A) Fósforo y Arsénico.

El fósforo y el arsénico son elementos del grupo V A, el número atómico del fósforo es 15 y del arsénico es 33; su configuración electrónica del fósforo es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$  y la del arsénico es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ ; densidad del sólido 1.83 del fósforo (blanco) y 5.73 del arsénico  $\rho$ ; el volumen atómico del fósforo es de 16.96 y el del arsénico 13.08; el punto de fusión del fósforo es de  $44.1^\circ\text{C}$  y el del arsénico es de  $814.5^\circ\text{C}$ ; el punto de ebullición del fósforo es de  $237^\circ\text{C}$  y del arsénico de  $615^\circ\text{C}$  (sublima).

El fósforo es un no metal a pesar de que se conoce una forma conductora "metálica" del fósforo, al arsénico se le llama metaloide, aunque se le considera como metal. Forman moléculas en el estado vapor compuestas por más de un átomo:  $\text{P}_4$ ,  $\text{As}_4$ . Estos elementos existen en varias formas alotrópicas.

## FOSFORO.

Historia del fósforo: Brand, de Hamburgo, destilando orina evaporada obtuvo fósforo (del griego phos luz, phero producir), en 1674 - 5; por calentamiento del fosfato de la orina se forma metafosfato de sodio y éste se reduce al calentarlo fuertemente con carbón (de la materia orgánica carbonizada):  $4\text{Na PO}_3 + 5\text{C} \rightarrow \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 5\text{CO} + 2\text{P}$ . Brand dió a conocer su procedimiento a Kraft, quien mostró el fósforo en la corte de Carlos II en 1677. Allí lo vió Boyle, quien lo llamó noctiluca, lo volvió a descubrir destilando orina evaporada con arena y publicó la preparación en 1680. Kunkel en 1676 volvió a descubrir el fósforo. Gahn, al rededor de 1770 descubrió el fosfato de calcio en los huesos y Scheel preparó el fósforo de las cenizas de éstos, en 1777.

Existencia.- El fósforo siempre existe combinado; en la litosfera hay 0.157% y en el suelo común 0.1% los fosfatos ligeros como por ejem. la coprolita (fosfato de calcio de los excrementos fósiles); el fosfato Charleston (27% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Los fosfatos duros --

son los minerales de España extramadurita (33%  $P_2O_5$ ) y la sonda rita 35% de  $P_2O_5$ . El fósforo de Redonda, de las Indias occidentales (35-40% de  $P_2O_5$ ) el fosfato de aluminio  $AlPO_4$ . La Wavelita (el fosfato de aluminio básico  $4AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$ ) y la viavianita es el fosfato ferroso  $Fe(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ .

Los compuestos del fósforo existen en los tejidos vegetales y animales (los granos de los cereales, menos el arroz, contienen 0.4% de fósforo). La yema de los huevos, los nervios, la masa encefálica y la médula de los huesos contienen ésteres grasos del ácido fosfórico (lecitinas o glicerofosfatos).

Los compuestos de fósforo son fundamentales en los alimentos, pues sirven para restaurar los tejidos gastados y suministrar los fosfatos de los huesos. Las plantas lo toman del suelo como fosfato de calcio. Los huesos frescos contienen al rededor de un 58% de fosfato de calcio, con algo de carbonato de calcio, grasas y sustancias orgánicas que contienen nitrógeno.

Preparación del fósforo. El fósforo se obtiene reduciendo el ácido fosfórico o un fosfato metálico. El  $P_2O_5$  es estable y muy exotérmico  $2P + 5/2 O_2 \rightarrow P_2O_5 + 360Kcal$ , se necesita un agente reductor enérgico o a una temperatura alta, y generalmente se añade sílice para formar con el metal un silicato. En pequeña escala se puede usar el aluminio con metafosfato de sodio y sílice:  $6NaPO_3 + 3SiO_2 + 10Al \rightarrow 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 6P$  y en gran escala el fosfato de calcio, carbono y sílice en un horno eléctrico.

La mayor parte del fósforo que se fabrica se usa en la manufactura de las cerillas. Una parte se utiliza para hacer bronce fosforado o bombas fumantes e incendiarias, veneno para ratas y en la preparación de  $PCl_3$ ,  $PCl_5$  y  $P_2O_5$ .

Formas alotrópicas. El fósforo tiene dos formas alotrópicas principales: el fósforo blanco (algunas veces llamado "amarillo" a pesar de que el fósforo es bastante incoloro cuando es puro) y fós-

foro rojo, que es la única forma estable.

El fósforo blanco es un sólido blanco amarillento translúcido, parecido a la cera, densidad 1.83. Al exponerlo a la luz rápidamente se vuelve amarillo. Se guarda bajo agua en frascos debido a la facilidad con que se inflama en el aire, es ligeramente soluble en benceno y disulfuro de carbono. Una propiedad característica del fósforo blanco es la facilidad con que sufre oxidación espontánea al exponerlo al aire a la temperatura ordinaria, acompañado de un resplandor verde o fosforescencia. Si se calienta al rededor de los 50° se inflama en el aire seco y arde con una llama blanca, formando humos blancos de pentóxido  $P_2O_5$ . Se inflama espontáneamente en el cloro, explota con violencia en contacto con el bromo líquido y se incendia en contacto con el yodo sólido. Se disuelve lentamente en ácido nítrico concentrado para formar ácido fósfórico y en la solución de un hidróxido alcalino caliente con desprendimiento de fosfina  $PH_3$ .

El fósforo blanco es muy venenoso; la dosis mortal es alrededor de 0.15g. Los trabajadores expuestos al vapor están sujetos al deterioro de los huesos, especialmente el hueso maxilar.

Las cerillas modernas contienen en sus cabezillas sulfuro de fósforo  $P_4S_3$ , agentes oxidantes como el clorato potásico o dióxido de manganeso, cola o goma como aglutinante, y vidrio pulverizado para aumentar la fricción.

Las cabezas de las cerillas de seguridad no contienen fósforo, están compuestas de sulfuro de antimonio, azufre, agentes oxidantes como el clorato potásico y minio, mientras que la tira de la caja contiene fósforo rojo, vidrio pulverizado y un aglutinante.

Además del fósforo blanco ordinario o fósforo blanco se conoce una segunda forma fósforo blanco $\beta$  (hexagonal) que se forma cuando el primero se enfría a  $-76.9^\circ$  o a una presión de 12,000 atm.

Fósforo Rojo. Fue preparado por Schöter, en 1845, calentando-

fósforo blanco durante unas cuantas horas a 250° dentro de un matraz llenado con nitrógeno o dióxido de carbono. El líquido deposita un polvo rojo y por último se solidifica en una masa roja purpura. La transformación empieza alrededor de los 215°, es bastante rápida a los 250° y a temperaturas más altas es reversible y muy exotérmica:  $P$  (blanco)  $\rightarrow$   $P$  rojo ) + 4.22 K Cal, también queda fósforo rojo cuando el fósforo blanco arde en el aire o en oxígeno bajo agua, antiguamente se creía que era un subóxido. El fósforo rojo comercial es un polvo rojo violeta, densidad 2.1 - 2.2, sin ningún olor ni sabor y no es venenoso. Es un mal conductor de la electricidad. Funde bajo presión a los 592.5°, pero al calentarlo a presión atmosférica se convierte directamente en vapor, que se condensa en fósforo blanco al enfriarlo: El fósforo rojo es mucho menos activo que el fósforo blanco.

El fósforo rojo contiene pequeñas cristales romboédricos, el color depende del tamaño de la partícula y del desarrollo de la forma cristalina. Las formas escarlata y amarillas son amorfas.

El fósforo amorfo escarlata se obtiene como un polvo fino exponiendo una solución de fósforo blanco en disulfuro de carbono o tribromuro de fósforo a la luz solar, y entonces el polvo amarillo que se deposita primero se vuelve rojo escarlata más activo que el fósforo rojo, se disuelve en los alcalis con desprendimiento de fog fino y se vuelve negro.

Las formas cristalinas del fósforo rojo se llama fósforo III y fósforo IV.

La forma común es el fósforo III, del fósforo violeta (también llamado fósforo metálico  $\alpha$ ) descubierta por Hittorf en 1865. Se forma disolviendo fósforo blanco en plomo fundido o bismuto en un tubo cerrado al soplete, dejándolo cristalizar y disolviendo el metal en ácido nítrico diluido o electrolíticamente. No se oxida en el aire y no es conductor de la electricidad.

El fósforo IV o fósforo negro ( o fósforo metálico  $\beta$  ) descubierto por Pídemán 1914, es cristalino, peso esp. 2.60, p.f. 547°C y se forma irreversiblemente con el fósforo blanco a los 200° bajo una presión de 12,000 kg/cm<sup>2</sup>. No se inflama a los 400° en el aire y es bastante buen conductor de la electricidad.

Fosforescencia. La tensión del vapor del fósforo blanco a los 20° es 0.027 mm y el vapor se oxida espontáneamente en el aire, emitiendo un resplandor verde y azulado y humos blancos. La fosforescencia fué investigada primeramente por Boyle en 1680 - 1682 quien descubrió que el fósforo produce luz tan sólo en presencia del aire Lemery, Flare y Hawksbee encontraron casi a la vez, que el resplandor es más brillante a presiones de aire más bajas. Linnadius mostró que se apaga al vacío de Torricelli. Graham (1829) encontró que la fosforescencia se imide con los vapores de nafta, éter y trementina y vapores de aceites esenciales, Schönbein (1848) la relacionó con la formación del ozono, puesto que los aceites esenciales que destruyen o disuelven el ozono imiden la luminosidad, a temperaturas bajas no se forma ozono y el fósforo no fosforesce. La fosforescencia parece ser el resultado de una reacción de cadena que implica la producción de óxidos más bajos del fósforo, teniendo entre las moléculas de P<sub>4</sub> y el O<sub>2</sub>.

#### Compuestos del fósforo.

Hidruros de fósforo. Trihidruro de fósforo viscoso PH<sub>3</sub> (fosfina o hidrógeno fosforado) y el dihidruro de fósforo líquido P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (algunos hidruros sólidos mal definidos P<sub>12</sub>H<sub>6</sub>, P<sub>5</sub>H<sub>2</sub> y P<sub>9</sub>H<sub>2</sub> probablemente son fósforo rojo inerte). La fosfina PH<sub>3</sub> fué descubierta por Genzebre en 1783, calentando fósforo blanco con sosa. Se forma por la putrefacción de las proteínas y por la reducción bacteriana de los fósforos en el suelo; su inflamabilidad espontánea nos ha lleva



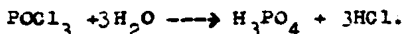
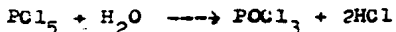
do a la explicación de los fuegos fatuos. La fosfina es un gas incoloro, con un olor muy desagradable a pescado podrido y es venenoso, se inflama en el aire a los 150° aproximadamente.

A pesar de que la fosfina es neutra puede actuar como una base debil, formando sales de fosfonio  $\text{PH}_4 \text{X}$  análogas a las sales de amonio  $\text{NH}_4 \text{X}$

El dihidruro de fósforo  $\text{P}_2 \text{H}_4$  se condensa como un liquido incoloro de la fosfina en bruto haciendola pasar por un tubo enfriado en una mezcla frigorifica. Su vapor es inestable y el liquido tambien se descompone al exponerlo a la luz, desprendiendo fosfina y depositando fósforo amorfo impuro.

Haluros de fósforo. El fósforo se combina con los halógenos para formar compuestos trivalentes y pentavalentes.  $\text{PX}_3$  o  $\text{PX}_5$  por ejemplo.  $\text{PF}_3$ ,  $\text{PF}_5$ ,  $\text{P}_2 \text{Cl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PBr}_3$ ,  $\text{PBr}_5$ ,  $\text{PI}_3$  y haluros mixtos como  $\text{PCl}_4 \text{Br}$  y  $\text{PF}_3 \text{Cl}_2$ .

El pentacloruro de fósforo  $\text{PCl}_5$ , descubierto en 1810 por Davy y en 1816 por Dulong, Es un sólido blanco o amarillo verdoso pálido formado al quemar fósforo en un exceso de cloro o bien introduciendo tricloruro de fósforo en cloro seco:  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$ . El pentacloruro se sublima sin fusión previa, al calentarlo por encima de los 100° a la presión ordinaria. El vapor se disocia completamente por encima de los 300° en tricloruro de fósforo y cloro. El pentacloruro de fósforo se hidroliza violenta e irreversiblemente con el agua.



Obteniendose en la primera etapa de la reacción el oxiclорuro de fósforo y en la segunda el ácido ortofósforico. Bromuros y Ioduros de fósforo, el fósforo blanco explota en contacto con el cloro o bromo líquido; el bromo líquido que cae sobre el fósforo rojo en -

un matraz frío, reacciona con desprendimiento de luz y destila el tribromuro. El fósforo blanco se inflama en contacto con el yodo; el diyoduro de fósforo  $P_2 I_4$  y el triyoduro de fósforo  $PI_3$  - se forman mezclando soluciones de yodo y fósforo blanco en disulfuro de carbono en proporciones correctas y evaporando  $PI_5$  y  $POI_3$  se conocen definitivamente. El diyoduro es probablemente  $PI_2$ .

Oxidos y oxiacidos. Como por ejemplo  $P_2 O_3$  trióxido de fósforo  $P_2 O_4$  tetroxido de fósforo,  $P_2 O_5$  pentóxido de fósforo;  $H_3 PO_2$  ácido hipofosforoso,  $H_3 PO_3$  ácido fosforoso,  $H_4 P_2 O_6$  ácido pirofosfórico, -  $H_3 PO_4$  ácido ortofosfórico,  $H_4 P_2 O_7$  ácido pirofosfórico,  $HPO_3$  ácido metafosfórico. El  $P_4 O$  y  $P_2 O$  son fósforo rojo impuro y no subóxidos de fósforo. Se conocen dos ácidos pirofosfórico  $H_3 PO_5$  y  $H_4 P_2 O_6$ .

El pentóxido de fósforo se prepara por la combustión del fósforo en el aire o en el oxígeno y es muy estable a una temperatura alta. El pentóxido de fósforo comercial contiene algo de trióxido y ácido metafosfórico; el producto purificado, si está libre de los óxidos más bajos no debe dar un color negro con solución de nitrato de plata. El pentóxido de fósforo muestra una gran fosforescencia después de ser iluminado, especialmente a temperaturas bajas. Tiene una fuerte afinidad para el agua, se vuelve húmedo y pegajoso al exponerlo al aire por la formación del ácido metafosfórico y fija los últimos indicios de humedad de los gases. Al hecharlo en agua reacciona con un ruido de silbido, y se separan copos de ácido metafosfórico; al dejarlos reposar en frío estos se disuelven lentamente, el ácido metafosfórico se hidrata a ácido pirofosfórico y éste lentamente a ácido ortofosfórico.

El ácido ortofosfórico. Los fosfatos minerales naturales y las cenizas de los huesos contienen sales del ácido ortofosfórico  $H_3 PO_4$  y el fertilizante guano (excremento de aves marinas) es rico en fosfatos combinados con el nitrógeno. Otro origen de fosfatos fertilizantes es la escoria básica de los hornos de acero que contiene -

$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  o  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaO}$ . El ácido ortofosfórico es trivalente y forma tres series de sales primarias  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  y terciarias  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . Los ortofosfatos generalmente se llaman simples fosfatos.

#### ARSENICO.

Historia. El mineral rojo realgar  $\text{As}_2\text{S}_2$  y el mineral amarillo oropimente  $\text{As}_2\text{S}_3$  eran conocidos en la época más antigua. Olimpiadoros (siglo V) describe el arsénico blanco (óxido arsenioso  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) obtenido calcinando el sulfuro en aire, y el elemento en sí mismo fué obtenido como un sublimado y se usa para blanquear el cobre. La composición del arsénico blanco como la cal (óxido) del arsénico "metálico" fué reconocido por Brand en 1733.

Existencia. El arsénico nativo se presenta en el Harz y en el Japón. Los compuestos que presentan son los sulfuros realgar y oropimente, el óxido arsenolita  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Lollingita  $\text{FeAs}_2$ , nicolita  $\text{NiAs}$ , nicantita  $\text{NiAs}_2$ , níquel lustroso  $\text{NiAsS}$ , esmaltita o cobalto de estaño blanco ( $\text{Co Ni Fe}$ )  $\text{As}_2$ , piritas arsenicales o mispickel  $\text{FeAsS}$  (isomorfo con las piritas de fierro  $\text{FeS}_2$  y otros minerales y las sales de ácido arsénico uarmacolita  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , critita o flores de cobalto  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y mimetita  $3\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$ . El azufre nativo, piritas de fierro y otros minerales de sulfuro, a menudo contienen arsénico y el ácido sulfúrico fabricado con las piritas arsenicales pueden contener 1% de  $\text{As}_2\text{O}_3$ . El humo del carbón especialmente en las nieblas amarillas puede contener óxido arsenioso, de las piritas del carbón. Indicios de arsénico se presentan en las aguas (1 - 60 p.p.m.) el cuerpo humano adulto (0.1 mg por Kg) el tabaco americano (6 - 30 p.p.m.) y las partes comestibles frescas de los mariscos (7 - 90 p.p.m.) contienen grandes cantidades de arsénico.

En los minerales calcinados, por ejemplo la cobaltita, en el tratamiento metalúrgico pueden desprenderse humos de óxido arsenio-

so y condensarse en los tubos de la caldera como un polvo. Esto se obtiene en cantidades mayores calcinando minerales arsenicales como el mispickel en una corriente de aire. La mayoría del óxido arsénico (  $As_2O_3$  ) usado se obtiene del polvo del tubo de las calderas en las fundiciones de cobre, plomo y estaño, especialmente en Estados Unidos, México y Suecia. El óxido en bruto se sublima en recipientes de hierro para formar arsénico blanco (popularmente llamado arsénico), el compuesto más común de arsénico. La mayoría del arsénico se usa en aleaciones con plomo y cobre; como arsenitos para matayerbas y como insecticida para los carneros antes de la esquila, y los arseniatos de cobre, plomo y calcio como rociadores; el óxido como un veneno para las plagas de insectos y roedores, para proteger las pieles, en la fabricación del vidrio, para eliminar el color, en los esmaltes, pirotécnica; para conservar la madera, y para fabricar pigmentos y mordientes.

El elemento arsénico se obtiene calentando el trióxido con carbón vegetal en un crisol de arcilla cubierto con un cono de hierro invertido, en el cual el arsénico se sublima como un polvo gris: --  $As_2O_3 + 3C \rightarrow 2As + 3CO$ . Los sulfuros de arsénico no se reducen calentándolos con carbono vegetal, que se reducen por la acción del calor con el cianuro potásico;  $As_2S_3 + 3KCN \rightarrow 2As + 3KCNs$ .

Formas alotrópicas. 1) El arsénico  $\alpha$  o arsénico amarillo, cúbico, densidad 2.026 a 16° soluble en disulfuro de carbono y corresponde con el fósforo blanco; es muy inestable y en seguida pasa a arsénico  $\beta$ . 2). El arsénico  $\beta$  o arsénico negro amorfo, densidad 4.71, insoluble en disulfuro de carbono. corresponde con el fósforo amorfo, menos estable que el arsénico  $\gamma$ . 3). El arsénico  $\gamma$  o arsénico gris (arsénico metálico), romboédrico densidad 5.73 insoluble en disulfuro de carbono, y corresponde con el fósforo metálico es la forma más estable y común del arsénico.

El arsénico amarillo o arsénico  $\alpha$  primeramente notado por Betten

dorff en 1867 se obtiene ( al igual que el fósforo blanco) por el enfriamiento rápido del vapor de arsénico con dióxido de carbono --

frío . El Arsénico  $\beta$  o arsénico negro, se forma cuando el arsénico gris se calienta rápidamente en un tubo de vidrio en una corriente de hidrógeno, y entonces se deposita en la parte más fría (200 - 220°) del tubo como un negro brillante, con algo de arsénico gris depositándose más cerca de la parte calentada (Berzelius, 1844). El arsénico , la variedad común es bastante buen conductor del calor y de la electricidad. Es isomorfo con el fósforo metálico, telurio, antimonio y bismuto. No forma una amalgama. No se oxida en el aire seco a la temperatura ambiente pero en el aire húmedo se recubre rápidamente con una película gris negruzca que contiene trióxido de arsénico, que puede eliminarse calentándolo por sí solo o con un poco de yodo. Comienza a oxidarse en el aire alrededor de 200° y a 250° 3900 muestra fosforescencia, dependiendo de la presión y temperatura a la cual esto aparece en el oxígeno como en el caso del fósforo blanco.

El arsénico pulverizado se inflama en el cloro formando  $AsCl_3$  y se incendia en contacto con el bromo formando  $AsBr_3$ . Se combina directamente con el azufre y el fósforo al calentarlo, pero no con el nitrógeno o carbono. El arsénico forma arseniuros fusibles con la mayoría de los metales; O3 - 1% de aleación con el plomo hace que el metal sea más duro y más fusible, y si esta aleación fundida se lleva através de un tamiz, las gotas caen a través de una torre al agua forman los perdigones. El ácido clorhídrico disuelve el arsénico tan solo en presencia, del aire. El ácido nítrico diluido, tiene poca acción en frío pero al calentarlo lentamente forma el óxido arsénioso. El ácido nítrico concentrado rápidamente oxida el arsénico a ácido arsénico  $H_3AsO_4$  con algo de  $AsCl_3$  con agua regia. El ácido sulfúrico concentrado se reduce a dióxido de azufre; parece ser que se forma el sulfato arsenioso inestable  $As_2(SO_4)_3$  pero se

descompone en el trióxido. Es insoluble en solución alcalina pero es atacado por el hidróxido alcalino formando arsenito e hidrógeno  $2As + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3$  a temperaturas altas se forma el arseniato  $4Na_3AsO_3 \rightarrow 3Na_2AsO_4 + Na_3As$ .

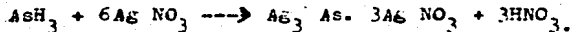
**Hidruro Arsenioso.** El trihidruro de arsénico (arsina o hidrógeno arseniado) no se forma a partir, de los elementos, pero se produce por la acción del hidrógeno nascente sobre una solución diluida de un compuesto de arsénico (Proust 1799). Sheele descubrió la arsina en 1775 por la acción de la solución de ácido arsénico sobre el Zinc; se forma calentando una solución de un compuesto arsenioso con zinc o aluminio y solución de hidróxido sódico (reactivo de flettman 1851). La arsina es muy venenosa. Al exponerla a la luz la arsina húmeda se descompone rápidamente, con deposición de arsénico brillante negro con un poco de arsénico amarillo, pero el gas seco puro es estable. Se descompone por el calor en sus elementos, comenzando la reacción alrededor de  $230^\circ$ :  $2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2$ . DE la proporción de los volúmenes de arsina e hidrógeno, y la densidad de la arsina se encontró la fórmula  $AsH_3$  (Soubéiran, 1830) La arsina tan solo es ligeramente soluble en agua y éter, pero se disuelve en seguida en trementina. No forma compuestos semejantes a los compuestos del fósforo.

**El reactivo de Marsh - Berzelius.** La formación de la arsina gaseosa por la acción del hidrógeno nascente sobre, un compuesto de arsénico y la rápida descomposición de ella por el calor, se aplican en el reactivo muy sensible de Marsh - Berzelius. Marsh en 1836 usó la deposición del arsénico sobre una superficie fría mantenida con la llama del hidrógeno ardiendo que contiene arsina; Berzelius ( y Liebig), en 1837, hicieron pasar el gas a través de un tubo calentado en un solo lugar y obtubieron un espejo de arsénico.

El reactivo electrolítico de Marsh (primeramente usado por Bloxam en 1861) se usa ahora comunmente. El cátodo de mercurio, en el

cual los arseniatos (no reducidos en el estado de platino) también forman arsina, esta dentro de un recipiente poroso, tapado con cera menos en la parte central y ajustado a un tapón de caucho que lleve un embudo de salida para introducir y llevar el líquido; y un tubo de escape conectado con otro de cloruro de calcio y el tubo de descomposición de vidrio fuerte eléctricamente calentado. el fondo es un rollo de noja de platino por fuera de la celdilla porosa en una vasija de vidrio. La parte exterior del recipiente y de la celdilla porosa contienen ácido sulfúrico diluido. Para probar la solución se agrega ésta a través del embudo de salida.

La arsina que pasa por una solución de nitrato de plata diluida da un precipitado negro de plata y el filtrado contiene ácido arsenioso  $AsH_3 + 6AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 6HNO_3 + 6Ag$ . Con solución más concentrada de nitrato de plata no se forma ningún precipitado, sino que se obtiene una solución amarilla de un compuesto de arseniuro de plata y nitrato de plata.



Al diluirla con agua, se deposita un precipitado negro de plata.  $Ag_3As + 3AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow 6Ag + 3HNO_3 + H_3AsO_3$ .

La arsina con cloruro mercurico da una coloración amarilla debida a la formación del  $AsH(HgCl)_2$  que con un tratamiento mayor da  $As_2(HgCl)_3$  pardo y finalmente  $As_2Hg_3$  negro. Esta es la base del reactivo de Gutzeit muy sensible (1879).

Un hidruro de arsénico sólido  $As_2H_2$  se dice que se forma como un polvo pardo por la electrólisis del ácido sulfúrico diluido o solución de hidróxido sódico con un cátodo de arsénico. Otro hidruro sólido pardo  $As_4H_2$  se dice que se forma oxidando arsina con una solución de cloruro estánico en ácido clorhídrico  $4AsH_3 + 5SnCl_4$ . Por el desarrollo de mohos en presencia de los compuestos de arsénico (por ejemplo verde de Scheele sobre el papel de la pared se forma un compuesto de arsénico venenoso volátil trimetilarsina

As (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, y no hidruro arsénico, como se creyó en un principio.

Compuestos Halogenados del arsénico. Los haluros del arsénico estables (incluyendo el fluoruro) son compuestos covalentes del tipo AsX<sub>3</sub>, el número haluro definido de arsénico 5-valente es el AsF<sub>5</sub>. El AsF<sub>5</sub> es un líquido incoloro; AsF<sub>3</sub> gas incoloro; AsCl<sub>3</sub> cristales prismáticos incoloros; AsBr<sub>3</sub> cristales romboédricos y hexagonales rojos; As<sub>2</sub>I<sub>4</sub> cristales prismáticos rojos.

El tricloruro de arsénico AsCl<sub>3</sub> (mantequilla de arsénico, Glauber 1643), el compuesto halogenado más importante de arsénico, se forma al arder arsénico en gas cloro (una reacción que se presenta espontáneamente aún cuando las sustancias estén muy secas) o calentando arsénico con cloruro mercurico, o por la acción del calor sobre el óxido arsenioso en cloro:  $11As_2O_3 + 6Cl_2 \rightarrow 4AsCl_3 + 3(As_2O_5 - 2As_2O_3)$ . El tricloruro de arsénico es un líquido incoloro, que en una buena mezcla frigorífica forma cristales perlados. Humea en el aire húmedo y se hidroliza por el agua.

Oxidos y oxiacidos del arsénico. El óxido arsenioso es un sólido blanco, que se sublima libremente alrededor de 193°. La densidad del vapor debajo de 800° con As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. El óxido arsenioso existe en tres formas: i) un vidrio amorfo densidad 3.738 p.f. 200°; ii) octaédrico (la forma común), dens 3.639 p.f. 275° p.e. 465° sublima por encima de 135° sin fusión, pero funde bajo presión; iii) monoclinico, densidad 3.85, p.f. alrededor de 312°.

La variedad amorfa (primeramente mencionada por Roger Bacon) se forma al condensarse lentamente el vapor a una temperatura un poco por debajo del punto de vaporización a 100° o en presencia de humedad se vuelve opaco y muy lentamente a la forma octaédrica. La forma octaédrica es estable bajo condiciones ordinarias y se produce al condensarse rápidamente el vapor. La variedad monoclinica, que se presenta como el mineral claudetita, cristaliza al enfriarse de una solución saturada hirviente de la sustancia amorfa --



en solución de arsenito alcalino o por sublimación bajo condiciones especiales.

El óxido arsenioso fácilmente se oxida a pentóxido, ácido arsénico o a un arseniato, por el ozono, peróxido de hidrógeno, cloro, agua regia, bromoyodo, ácido nítrico e hipocloritos (especialmente en solución alcalina). El óxido arsenioso fácilmente se reduce a arsénico, por la acción del calor con el carbón vegetal o cianuro potásico. Precipite el óxido cuproso rojo de la solución de Fehling. El óxido arsenioso es venenoso violento 0.06 g es una dosis peligrosa y 0.125 - 0.25 g. es mortal, el hidróxido férrico recientemente precipitado, obtenido al agregar magnesia a una solución de cloruro férrico, absorbe el óxido arsenioso y por eso se recomienda como antídoto.

Ácido arsenioso y arsenitos. Una solución de óxido arsenioso en agua tiene una reacción ácida débil y puede contener ácido arsenioso  $H_3AsO_3$  o  $HAsO_2$  a pesar de que tan solo el trióxido cristaliza, por concentración o por enfriamiento de una solución caliente.

El ácido es muy débil. Al disolver el óxido arsenioso en solución de hidróxido sódico caliente y evaporandola, se obtiene un polvo amorfo blanco de arsenito sódico  $Na_3AsO_3$ , o  $NaAsO_2$ ; arsenito de plata  $Ag_3AsO_3$  soluble en ácido acético;  $CuHAsO_3$  o  $Cu_3(AsO_3)_2 \cdot 2H_2O$  (verde de Scheele). El verde brillante de Schweinfurt o verde de París es un compuesto de arsenito cúprico y acetato cúprico y acetato, con la fórmula  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot Cu(AsO_2)_2$ .

Pentóxido de arsénico y ácido arsénico. Al contrario que el fósforo, el arsénico arde en oxígeno para dar prácticamente el óxido más bajo  $As_2O_3$ . Cavendish obtuvo ácido arsénico, que corresponde con el pentóxido de arsénico, en 1764 pero no publicó el trabajo y fue descubierto por Scheel, en 1775, oxidando trióxido de arsénico con agua de cloro generalmente el ácido se fabrica hirviéndole con ácido nítrico concentrado. La solución muy concentrada al enfriarla

deposita cristales rómbicos de ácido ortorrsénico  $2H_3AsO_4$ . El ácido arsénico es un agente de oxidación: libera yodo de un yoduro en solución ácida. Los arseniatos generalmente son isomorfos con los fosfatos y tienen fórmulas semejantes. El arsenato de sodio común  $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$  se usa mucho en los estannados de mercal: los arseniatos de calcio, magnesio, manganeso y plomo se usa como fungicidas para los árboles frutales.

Sulfuros de Arsénico. Se conocen los compuestos  $As_3S_4$ ,  $As_2S_3$  y  $As_2S_5$ . El disulfuro se presenta como el mineral rojo realgar y el trisulfuro  $As_2S_3$  como el mineral amarillo orpimentado y se fabrica calentando óxido arsénico o arsenioso con azufre



### B) Colorimetría.

En estudios cuantitativos por absorción de radiación, un haz pasa a través de una disolución y se mide la intensidad de la radiación transmitida. La radiación que absorbe la disolución se determina comparando la intensidad del haz transmitido utilizando un blanco, con la del haz transmitido cuando en lugar del blanco está la disolución. El poder radiante (intensidad) de un haz es proporcional al número de fotones por segundo que pasan por unidad de sección transversal. Si los fotones que chocan con la muestra tienen una energía igual a la que se requiere para originar un cambio de energía cuantificada, puede haber absorción. La cantidad de energía absorbida depende de la probabilidad del cambio de energía implicado. Así pues, la absorción disminuye el poder de la radiación transmitida. La dispersión y la reflexión también disminuyen el poder de la radiación, pero para la mayoría de los sistemas que se estudian aquí, estas pérdidas son insignificantes.

Considerando los cambios que ocurren cuando una radiación monocromática atraviesa la celda de absorción (figura 2-1), primero se llena la celda con una disolución llamada "blanco", que generalmente está constituida por el disolvente y los constituyentes de la muestra que no sean la especie absorbente. Con esta disolución "blanco" en la celda, el poder de la radiación transmitida corresponde al poder radiante incidente, menos la pérdida por dispersión, reflexión y cualquier absorción de los otros constituyentes (generalmente muy pequeña), se representa este poder radiante por  $P_0$  y nos sirve como poder radiante incidente "corregido".

Cuando el "blanco" se substituye por la muestra, el poder radiante transmitido, representado por  $P_t$ , corresponde a la absorción de la muestra.

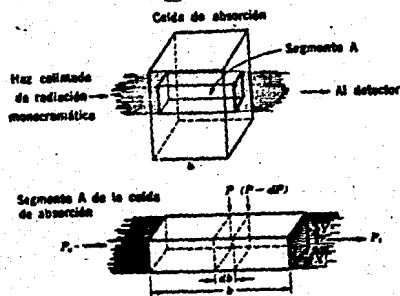


Fig. 2-1

Considerando lo que pasa a la radiación cuando atraviesa el segmento A de la muestra en la fig. 2-1, empleando la notación del cálculo diferencial,  $dP$  representa la disminución del poder radiante en una capa infinitesimalmente pequeña,  $db$  es decir, la cantidad de radiación absorbida por esta capa. Suponiendo que la absorción de energía requiere una interacción física entre un fotón y la especie absorbente. Por consiguiente el número de choques posibles que ocurren en esta capa es proporcional tanto al número de especies absorbentes como al número de fotones que la atraviesan. Si el número de especies absorbentes se duplica, el número de choques de los fotones también se duplica, por lo tanto, la pérdida en el poder radiante,  $dP$ , es directamente proporcional a  $N$  (número de especies absorbentes) y a  $P$  (número de fotones por unidad de área de la sección transversal, por segundo). Para la capa  $db$ , el número de especies absorbentes está dado por:

$$N = (6.02 \times 10^{20} \text{ especies/ m mol}) (c \text{ m mol/ ml}) (db \times X \times Y \text{ ml})$$

Suponiendo que  $1 \text{ cc} = 1 \text{ ml}$ .

Como  $X$ ,  $Y$  son constantes. La fórmula anterior queda :

$$N = K^* c db$$

en donde  $K^* = (6.02 \times 10^{20}) (X \times Y)$  especies  $\text{cm}^2 / \text{m mol}$

El número de choques es proporcional al producto  $N \times P$ , o sea:

$$dP \propto NP = K^* P c db$$

por consiguiente :  $dP = -K P c db$  -----( 2-1)

En donde  $K$  es una constante de proporcionalidad; el signo negativo se debe a que el poder radiante decrece a medida que  $db$  aumenta. Integrando la ecuación 2-1, sobre toda la longitud de la célula,  $b$ , se obtiene la pérdida en poder radiante debida a la absorción de la muestra. Separando las variables y resolviendo la ecuación 2-1:

$$\int_{P_0}^{P_t} \frac{dP}{P} = -K \int_0^b c db \quad ; \quad \ln \frac{P_t}{P_0} = -K b c$$

pasando de logaritmo natural a logaritmo de base 10 :

$$2.303 \log \frac{P_t}{P_0} = -K b c$$

$$\log \frac{P_t}{P_0} = -\frac{K}{2.303} b c = -\epsilon b c \quad \text{----- (2-2)}$$

En donde  $\epsilon$  representa la absorción molar, llamado también coeficiente de absorptividad. Si la concentración se da en gramos / litro,  $\epsilon$  se substituye por  $a$ , la absorción específica. El término  $P_t / P_0$  corresponde a la transmitancia, que se representa con una  $T$ , que es la fracción del poder radiante incidente que transmite la muestra.  $T \times 100$  es el porcentaje de transmitancia, por lo tanto, la ecuación 2-2 queda así :

$$\log T = -\epsilon b c \quad ; \quad -\log T = \epsilon b c$$

-  $\log T$  se conoce también como absorbancia, se utiliza el símbolo  $A$ , o densidad óptica :

$$-\log T = A = \epsilon b c \quad (2-3)$$

El valor de  $\epsilon$  es característico de la molécula o ión absorbente en un disolvente determinado y a una determinada longitud de onda. Es independiente de la concentración y del trayecto recorrido por la radiación. La ecuación 2-3 se designa como ley de Beer-Lambert, en la derivación de éste ley se supone que: 1) la radiación incidente es monocromática; 2) las especies absorbentes actúan independientemente, unas de las otras en el proceso de absorción y 3) la absorción ocurre dentro de un volumen de sección transversal uniforme.

Los instrumentos actuales están calibrados para hacer lecturas ya sea en % de transmitancia, en absorbancia o en ambas. En la figura 2-2 se ilustran gráficamente las relaciones existentes entre absorbancia, transmitancia y concentración a una determinada longitud de onda.

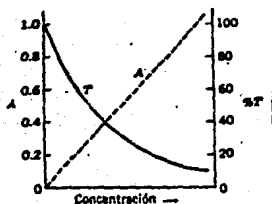


Fig. 2-2

Cuando se estudian sistemas que tienen más de un componente que absorbe radiación, se supone que las especies actúan independientemente unas de otras y que sus absorbancias son aditivas. El-

espectro de absorción de una mezcla de dos especies I y II es simplemente la suma de las dos curvas de los dos componentes, como se observa en la figura 2-3, se sueliere que se elijan aquellas longitudes de onda en las que haya mayor diferencia en las absorban-  
cias.

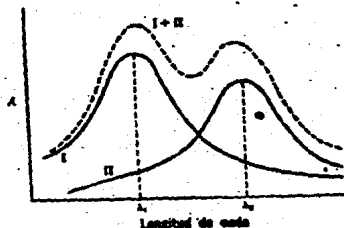


Fig. 2-3

Muchos sistemas absorbentes siguen la ley de Beer en disoluciones diluidas, pero en otras las absorbancias varían en forma no lineal respecto a la concentración. Este funcionamiento se conoce como "desviación de la ley de Beer". Para manejar estos sistemas se requiere una curva de calibración, trazada con valores de muestras de concentración conocida. En esta forma, se puede determinar una concentración desconocida a partir de la absorbancia de la disolución, en la misma celda y siguiendo el mismo procedimiento empleado para la determinación de las muestras tipo. En la figura 2-4 se muestra una curva de calibración. Las verdaderas desviaciones de la ley de Beer, se presentan solo en sistemas en los que la concentración de las especies absorbentes es alta, que el índice de refracción de la radiación absorbida varía; Consecuentemente, las concentraciones que se requieren en las disoluciones para que se ajuste a la ley de Beer deben ser inferiores a  $10^{-2} M$ ; la posibilidad del aparato para detectar pequeñas diferencias en el poder radian-

te, determina el límite inferior que es del orden de  $10^{-7}$  W.

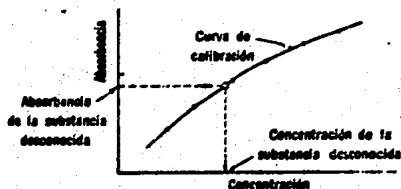


Fig. 2-4

Los aparatos que se emplean en el estudio de la absorción de la radiación electromagnética en función de la longitud de onda, se llaman espectrómetros o espectrofotómetros.

Los principios ópticos y electrónicos en que se basan estos aparatos, fundamentalmente, son los mismos para todas las regiones del espectro desde el ultravioleta al vacío hasta el infrarrojo lejano. Hay, sin embargo, algunas diferencias importantes en los componentes específicos empleados para las diversas regiones.

Los componentes básicos de un espectrofotómetro son: 1) Una fuente estable de energía radiante; 2) Un monocromador para desdoblar la radiación en las longitudes de onda requeridas; 3) recipientes transparentes para la muestra y 4) un detector de la radiación con un sistema de lectura acoplado (medidor o registrador). Los aparatos comerciales son variaciones del diagrama de la fig. 2-5.



Fig. 2-5

Las fuentes de energía radiante están constituidas por sustancias que se pueden excitar a un estado de energía elevado mediante una descarga eléctrica de alto voltaje o por calentamiento eléc-



trico y cuando vuelven a estados de menor energía o a su estado fundamental, emiten fotones de energías características. Las lámparas de hidrógeno y deuterio son las fuentes más comunes de radiación ultravioleta, que emiten una radiación entre 180 y 350  $\mu$ ; en el visible y en el infrarrojo cercano la lámpara de filamento de tungsteno emite una radiación de 350 a 2500  $\mu$  y es la más barata; para el infrarrojo se utilizan las lámparas de Nernst que tienen un electrodo hueco de óxido de circonio e ytrio que emite una radiación de 0.4 a 20  $\mu$  y la lámpara de Globar que tiene de carburo de silicio, emite una radiación continua entre 1 - 40  $\mu$ .

La fuente de radiación emite una radiación continua dentro de un amplio margen de longitudes de onda, llamada radiación policromática de banda ancha y se utilizan aditamentos que pueden ser filtros o monocromadores para reducirla a banda ancha.

Cualquier tipo de detector absorbe la energía de los fotones que chocan contra él y la convierte en una cantidad medible, por ejemplo, generan una señal eléctrica que puede accionar algún tipo de medidor. La señal electrónica generada por cualquier detector de radiación se debe transformar a una lectura que se pueda interpretar.

### C) Azul de Wolibdeno.

La mayoría de complejos de metales de transición son coloreados, es decir, poseen la propiedad de absorber determinados longitudes de onda de la región visible del espectro. Estas absorciones — suelen extenderse, casi siempre, en las regiones vecinas del infrarrojo cercano y el ultravioleta próximo: por ello la expresión "espectro de absorción visible" incluye absorciones de las regiones adyacentes.

La química de los complejos de metales de transición, ha coincidido con el desarrollo de las teorías que interpretan estas propiedades y que se asocian con las capas "d" incompletas, de tal manera que, el espectro de absorción que presenta cualquier compuesto depende de la energía de los orbitales d, de su degeneración y del número de electrones distribuidos en ellos: estos hechos están condicionados por el estado de oxidación del metal, el número y clase de ligandos y la geometría del complejo.

El complejo es una unidad molecular compuesta de un átomo central enlazado con un número fijo de otros átomos o grupos de átomos llamados ligandos, dispuestos en forma geométrica regular.

El espectro de absorción de los complejos puede tener diferentes orígenes asociados con los ligandos: las transiciones electrónicas entre el átomo (ión) central y los ligandos; los del átomo central; los de otros iones del compuesto.

Se han encontrado, principalmente, tres tipos de geometrías regulares en la mayoría de complejos conocidos: de coordinación octaédrica, tetraédrica y cuadrada plana.

La carga total de un complejo puede ser positiva, negativa o cero, es costumbre escribir el complejo entre corchetes. Los iones o moléculas enlazadas al metal se denominan ligandos y el enlace -

es coordinado (covalente-iónico). El número de átomos o grupos li-  
gandos coordinados al metal se llama número de coordinación. El nú-  
mero de oxidación del metal, indicado en número romano, es la carga for-  
mal del ión metálico de la cual se deriva la carga total del comple-  
jo.

**Molibdeno.** El número atómico del Mo es 42, su configuración e-  
lectrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$ , del grupo VI B de la  
tabla periódica cuyas configuraciones terminan con  $ns^1 (n-1)d^5$ . El  
principi mineral de Molibdeno es la molibdenita,  $MoS_2$ , aunque tam-  
bién se encuentra como wolfenita,  $Pb Mo O_4$  y  $Fe Mo O_4$ .

Los óxidos del molibdeno son  $MoO_3$ ,  $Mo_2O_5$  y  $MoO_2$ . El  $MoO_3$   
se disuelve en exceso de amoniaco y se obtiene el  $(NH_4)_2 MoO_4$ , -  
llamado molibdato de amonio: los cristales obtenidos por la evapo-  
ración del molibdato de amonio son más complejos:  $(NH_4)_6 Mo_7 O_{24} \cdot 4H_2O$

El azul de molibdeno se prepara reduciendo soluciones ácidas-  
de molibdatos con reductores moderados como por ejemplo el  $Sn^{2+}$ .

Los molibdatos del Mo pueden dividirse en dos tipos: a) los iso-  
molibdatos y sus aniones relacionados, que contienen unicamente Mo  
O e H. b) los heteromolibdatos y sus aniones que contienen ade-  
más de Mo, O, H uno o dos átomos de otro elemento. todos éstos -  
molibdatos contienen grupos octaédricos  $MoO_6$  y por lo tanto la -  
transformación de los iones  $MoO_4^{2-}$  en molibdaniones involucra necesari-  
amente un aumento en el número de coordinación del átomo metálico.

Algunos oxoiones metálicos se polimerizan y se forman cierto-  
tino de especies, por ejemplo el  $Mo_7 O_{24}^{6-}$ .

Los heteromolibdatos del molibdeno son compuestos que se for-  
man cuando se acidifican soluciones que contienen iones molibdato y  
otros oxoiones o iones metálicos. A diferencia de los isomolibdatos  
muchos heteromolibdatos son resistentes a la despolimerización aún

en soluciones ácidas bastante fuertes.

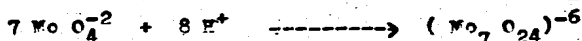
Los heteronitricidos se comportan como ácidos fuertes.

En la estructura de los isonitri y heteronitriaciones, estudiada por difracción de rayos X, se encuentra que el átomo de  $\text{N}$  se localiza en el centro de un octaedro conformado por átomos de oxígeno y que las estructuras pueden construirse uniendo estos octaédros entre sí ya sea a través de vértices o aristas comunes, pero nunca compartiendo caras.

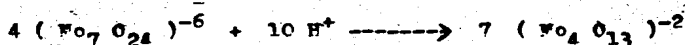
Formación del complejo reducido.

Los fosfotungstomolibdico, fosfotitanomolibdico y complejos similares se reducen a temperatura ordinaria debido a la constitución de éstos compuestos. La eficacia de estos elementos (Pb, Ti, Zr, etc), los cuales son ligados al átomo central del ácido heterocólico en la reacción de diferentes agentes reductores.

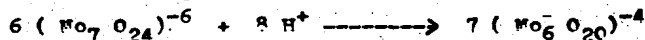
La forma paramolibdica :



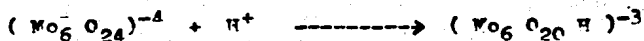
En solución suficientemente diluida, toma la forma del tetramolibdico:



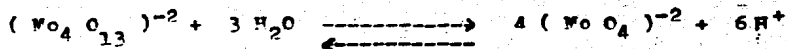
O en solución concentrada toma la forma de trimolibdico:



Nuevamente el tetramolibdato :



En solución se disocia:



Capítulo III.

TECNICAS Y RESULTADOS.

### Método I.

Método modificado para la determinación rápida de fosfatos.

De los tres principales tipos de procedimientos colorimétricos para la determinación de fosfatos, el método de azul de molibdo no normalmente involucra un tiempo un tiempo de reacción considerable o un paso de calentamiento; en su forma modificada se emplea extracción con disolventes<sup>(51)</sup> En el método del ácido molibdovanado - fosfórico, la acidez es un poco crítica.

Este método está basado en la determinación espectrofotométrica del color amarillo del ácido molibdofosfórico<sup>(12)(100)</sup>, el cual forma con la adición de una solución de molibdato de amonio a la solución ácida de fosfato; la absorbancia se mide a 380 nm.<sup>(45)</sup>

#### Aparatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos:

- 1.- Solución de ácido nítrico 2.5 N grado reactivo.
- 2.- Solución de molibdato de amonio, R.A., al 10% (w/v).
- 3.- Solución estándar de ortofosfato monohidrógeno de sodio.

#### Procedimiento.

A un volumen de muestra de 400 microlitros que contienen de 0 - 10  $\mu$ g de ortofosfato se le adicionan 50  $\mu$ l de ácido nítrico 2.5 N; se mezcla bien y se adicionan 50  $\mu$ l de solución de molibdato de amonio y se agita. Prepare el blanco y la solución estándar; deje por 6 min a 20°C la muestra y después mida la absorbancia a 362 nm.

## Método II.

Nuevo reactivo para la determinación de fósforo y arsénico.

Se realizaron pruebas que mostraron que el reactivo debe contener  $\text{Mo(VI)}$  y  $\text{Mo(V)}$ , debido a que las soluciones aisladas no producen el color azul con el fósforo y el arsénico, es por ello que la presencia de ambos es indispensable. (16)

Este reactivo que contiene  $\text{Mo(VI)}$  y  $\text{Mo(V)}$  debe ser estable en el aire y producir una prueba negativa adecuada (blanco).

El molibdeno (V) es estable en el aire en la presencia de  $\text{HCl } 8 \text{ N}$ .

La solución de  $\text{Mo(V)}$  se obtiene por la reducción de  $\text{Mo(VI)}$  en ácido clorhídrico como medio, con mercurio el cual es un método muy rápido y no introduce otro elemento extraño en la solución.

Aparatos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

Todos los reactivos son prácticamente libres de fósforo, silicio y germanio.

1.- Solución de fósforo ( $1000 \mu \text{g}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ml}$ ). Disuelva  $1.917 \text{ g}$  de  $\text{P H}_2\text{PO}_4$  en  $100 \text{ ml}$  de agua, por dilución adecuada se obtiene una solución que contiene  $10 \mu \text{g}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por  $\text{ml}$ .

2.- Solución de  $\text{Mo(VI)}$  y  $\text{Mo(V)}$ . Se prepara una solución de  $0.4 \text{ N}$  a partir de una solución de molibdato de amonio al  $14,7 \%$  ( $0.8 \text{ N}$ ). La solución de  $\text{Mo(V)}$  se prepara a partir de  $50 \text{ ml}$  de la solución  $0.8 \text{ N}$  de molibdato de amonio al cual se le adiciona  $25 \text{ ml}$  de  $\text{HCl}$  concentrado, se adiciona agua destilada hasta los  $100 \text{ ml}$  y



por último se agrega 10 ml aproximadamente de mercurio metálico. - la mezcla tarda 5 min hasta la reducción total a  $\text{Fe}(\text{V})$  y después se filtra, la solución es de un color rojo intenso.

#### Procedimiento.

En un matrás volumétrico de 50 ml que contiene 10  $\mu$  g de P se adicionan 1.5 ml de reactivo y se diluye a aproximadamente a 30 ml con agua destilado y se calienta en baño maría durante 15 min; se deja enfriar y se diluy con agua hasta la marca, por último se hacen las mediciones a 840 nm. Para el arsénico el procedimiento es similar y las mediciones se hacen a 830 nm.

#### Método III.

Determinación de arsénico en compuestos orgánicos, método micro y semimicro.

El método semimicro completa el análisis por reducción del arsénico pentavalente con ioduro en una solución amortiguadora<sup>(85)</sup>. El método micro completa el análisis por el desarrollo de un azul del heteronoli molibdeno usando una solución única a temperatura ambiente<sup>(103)</sup>. El color es reproducible tanto que solamente es necesario una curva de calibración para el instrumento usado.

Este método se aplica a compuestos orgánicos.<sup>(87)(55)(21)</sup>

#### Aparatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos.

- 1.- Acido clorhídrico al 28 %
- 2.- Sol estándar de As III 0.0005 N. En un matrás volumétrico

de 100 ml coloque 247.3 mg de trióxido de arsénico previamente secado a un peso constante a 105°. Disuelva el sólido en 4 ml de hidróxido de sodio, neutralice la solución con fenolftaleína como indicador adicionando ácido clorhídrico 6 N. Después adicione 50 g de bicarbonato de sodio. Diluya a 1000 ml con agua destilada y mezcle bien.

3.- Solución estándar de iodo. (0.005 N). Disuelva 2 g de iodo duro de sodio en 5 ml de agua destilada, adicione 0.65 g de iodo y agite hasta que se disuelva el iodo. Diluya a 1000 ml con agua destilada y mezcle bien.

4.- Reactivo colorimétrico. Mezcle volúmenes iguales de 2.5 % w/v de molibdato de amonio en agua y subcarbonato de bismuto al 1 % en ácido sulfúrico 7 N. Inmediatamente antes de usar adicione 10 g de ácido ascórbico por 100 ml de solución. Este método es una modificación del procedimiento sugerido por Jean (14).

#### Procedimiento.

Transfiera una muestra que contenga 0.25 a 0.5 mg de arsénico a un matraz cónico de 250 ml con tapón esmerilado. Adicione 10 ml de ácido clorhídrico y caliente en una Parrilla hasta que espese.

Retírelo de la Parrilla, enfríe y adicione 2 ml de agua destilada, una gota de fenolftaleína y neutralice con solución de hidróxido de sodio, elimine el color de la fenolftaleína con ácido clorhídrico 6 N. Diluya a 100 ml en un matraz volumétrico.

En un tubo de ensayo graduado, de 10 ml introduzca una alícuota de 2 ml de la solución estándar de arsénico, diluya a 7 ml, adicione 2 ml de reactivo colorimétrico, diluya a 10 ml, mezcle el contenido del tubo y deje reposar por 5 min. Lea la absorción en un espec-

trofotómetro a 660 nm contra agua destilada como blanco.

#### Método IV.

Método de una solución única modificada para la determinación de fósforo.

Esta técnica está basada en la adición de antimonio III como tartrato de antimonio y potasio, formándose el color azul rápidamente (68).

Los experimentos hechos por adición de varias cantidades de antimonio a la solución de reactivo mostró que la concentración óptima de antimonio fué de 0.4 mg por 50 ml de volumen final (41). A esta concentración el color alcanzó su máxima intensidad en agua destilada. En agua marina la máxima coloración aparece aproximadamente en 10 min. y permanece constante por lo menos 24 hrs.

La máxima absorción del azul de fosfomolibdeno producido por un agente reductor cloruro de estaño o ácido ascórbico, tiene su máxima absorción a más bajas longitudes de onda, esto sugiere que el antimonio puede ser un componente del compuesto azul del molibdeno, es de 882 nm.

#### Aparatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos:

1.- Ácido sulfúrico 5 N. Diluir 70 ml de ácido sulfúrico concentrado a 500 ml.

2.- Sol. de molibdato de amonio. Disuelva 20 g de molibdato de amonio R. A. en agua y diluya a 500 ml. Almacene la solución en

un frasco de vidrio (67).

3.- Sol. de ácido ascórbico (0.1 N). Disuelva 1.32 g de ácido ascórbico en 75 ml de agua. Esta solución debería, si es posible, prepararse el día en que se requiera, debido a que el ácido ascórbico fácilmente se oxida. Si es necesario mantener la solución, podría estabilizarse por adición de 25 mg de etilendiamina tetracética y 0.5 ml de ácido fórmico por 75 ml de solución.

4.- Sol. de tartrato de antimonio y potasio (1 mg de Sb / ml ). Disuelva 0.2743 g de tartrato de antimonio y potasio en agua destilada y diluya a 100 ml.

5.- Mezcla de reactivos. Mezcle perfectamente 125 ml de ácido sulfúrico 5 N y 37.5 ml de la solución de molibdato de amonio. Adicione 75 ml de solución de ácido ascórbico y 12.5 ml de solución de tartrato de antimonio y potasio. Este reactivo deberá ser preparado tanto como se requiera, no se conserva por más de 24 hrs.

6.- Solución estándar de fósforo. Prepare una solución que contenga 0.1757 g de fósforo monopotásico R. A. por litro. Esta solución contiene 40 mg de P como fósforo/ litro. Prepare como se requiera una solución que contenga 0.2  $\mu$ g de P como fósforo por ml, por dilución de la solución patrón.

#### Procedimiento.

Tratamiento de equino. Llenar los matraces calibrados, los cuales se usan para la determinación, con ácido sulfúrico concentrado, déjalos toda la noche y después lávelos muy bien. Es preferible mantener un conjunto de matraces para usarlos solamente en la determinación de fósforo y después de usarlos, lavarlos y mantenerlos llenos con agua, hasta que se vuelvan a usar. Si se hace ésto, el tra-

tamiento se requiere solo ocasionalmente.

Coloque 40 ml de la muestra de agua en un matraz calibrado de 50 ml, adicione 8 ml de la mezcla de reactivo, diluya a volumen con agua y mezcle bien. Después de 10 min. mida la absorbancia de la solución, a 892 m $\mu$ . El espectrofotómetro está modificado para usar celdas de 7.62 y 15.24 cm y en la celda de compensación se utilizó agua destilada. Para el método de calibración se usa 1, 2 y 4  $\mu$  g de fósforo como fósforo (para celdas de 15 cm), adicione la mezcla de reactivo después de haber diluido a 40 ml.

#### Método V.

Determinación rápida de fósforo en presencia de arsénico, silicio y germanio.

La ventaja de la solución única y la catálisis de antimonio (41)(42), es aplicable a la determinación de fósforo en suelos y plantas.

La interferencia del arsénico se elimina con un exceso de tiosulfato, bajo condiciones ácidas se produce una solución turbia por la liberación del azufre, esto puede prevenirse adicionándose iones sulfito; el sulfito no reduce el arsénico(V) a temperatura ambiente, por lo que se calienta, efectuándose la reducción rápidamente. (42)

#### Aparatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos:

1.- Mezcla de reactivos<sup>(6A)</sup>. Mezcle 50 ml de ácido sulfúrico - 5 N, 15 ml de nolitato de amonio al 4 % (w/v), 30 ml de ácido as-

córbico 0.1 N recién preparado y 5 ml. de solución de tartrato de antimonio potasio ( 1000 n.n.m. de Sb, 0.2743 g de  $K_2SbO_4 \cdot H_2O_6$  / 100 ml) Esta mezcla de reactivos debe prepararse diariamente antes de usarse.

2.- Agente reductor. Mezcle 20 ml de ácido sulfúrico 5 N, 40 ml de metabisulfito de sodio al 10 % (w/v). Prepare el agente reductor diariamente.

#### Procedimiento.

Tome una alícuota como máximo de 30 ml de una muestra neutra en un matraz volumétrico de 50 ml, adicione 5 ml de agente reductor y mezcle perfectamente. Después de 15 min adicione 8 ml de la mezcla de reactivo, diluya el contenido del matraz con agua hasta la marca y mezcle perfectamente. Después de no menos de 40 min., mida la absorbencia a 720nm.

#### Método VI.

##### Formación y reducción del heteronolimolibdato en presencia del bismuto.

Se ha usado un procedimiento espectrofotométrico para determinar la composición de una mezcla dimérica fósforo-bismuto heteronolimolibdato. Un estudio estequiométrico indica que la relación de  $Mo : P : Bi$  en el complejo es de 18 : 1 : 1. El complejo es más estable en soluciones de ácido perclórico que el ácido 12-molibdofósforico (12), pero se reduce más fácilmente al azul heteronol (74)(75). El heteronol bismuto-fósforo se reduce más fácilmente que el ácido 12-molibdofósforico.

**Apertatos:**

Un espectrofotómetro.

**Reactivos:**

1.- Soluciones de  $\text{V}(\text{VI})$   $1.6 \times 10^{-3} \text{M}$  y  $5 \times 10^{-2} \text{M}$ , preparadas a partir de  $\text{Na}_2 \text{V}_2 \text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$ . Las soluciones recién preparadas son más recomendables.

2.- Solución de bismuto preparada a partir de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$   $4 \times 10^{-5} \text{M}$  con la cantidad requerida de ácido nítrico, diluyendo con agua destilada. Las soluciones se estandarizan voluméticamente con un procedimiento BSM estándar.

3.- Las soluciones de ácido ascórbico no son estables y se preparan justo antes de usarse.

**Procedimiento.**

Coloque el reductor en un matraz volumétrico y regule a una temperatura constante el baño de agua a  $26 \pm 0.05^\circ \text{C}$ . Después se coloca una alícuota en una celda de 1 cm, el reductor se adiciona con una jeringa hipodérmica de  $100 \mu \text{l}$ , se agita manualmente y se coloca en el espectrofotómetro, las mediciones se hacen a  $350 \text{nm}$ . La formación del ácido 12-molibdofosfórico. Todas las mediciones se hacen contra agua destilada como referencia.

**Método VII.**

Determinación espectrofotométrica de arsenito, arsenato y fosfato en agua marina.

Pocos estudios sobre la abundancia del arsénico en agua mari

na han intentado describir su distribución entre las especies arsenito y arsenato. Algunos investigadores recientemente reportan cantidades de arsenito en agua marina, aunque termodinámicamente el arsenato es la forma más estable. Anteriormente se han aplicado dos métodos para la determinación de arsénico<sup>(76)</sup>.

En este método se puede determinar mezclas de arsenito, arsenato y fósforo en aguas dulces y saladas con el uso del reactivo oxidante y uno reductor y es aplicable a las soluciones donde la concentración total del fósforo y arsénico es menor de  $3.6 \times 10^{-6}$  M. Es relativamente simple y está basado en los complejos de azul de molibdeno de arsénico y fósforo<sup>(43)</sup>.

La precisión del método se calcula por desviación estándar de acuerdo al método de Dean y Dixon<sup>(21)</sup>.

El efecto de los compuestos que puedan interferir con este método, han sido estudiados por Schouwenberg y Walinga<sup>(82)</sup>.

Apertatos:

Espectrofotómetro.

Reactivos:

- 1.- Mezcla de reactivos de Murohý y Riley<sup>(68)</sup>.
- 2.- El reactivo reductor de Johnson<sup>(82)</sup>.
- 3.- Solución de Ioduro de potasio al 50 %.
- 4.- Ácido clorhídrico 1 N.
- 5.- Iodato de potasio 400  $\mu$  M.
- 6.- Soluciones estándar de arsénico y fósforo (1 - 2 mM) a partir de arsenato de sodio y fósforo monopotásico R. A.



### Procedimiento.

Colocar 40 ml de la muestra en cada uno de los seis tubos de ensayo de 50 ml, de vidrio, tapados. Dos tubos serán para la alícuota no tratada, dos para la reducida y dos para la oxidada. Agregue a cada tubo una gota de solución de yoduro de potasio al 50 %. Mezcle bien y deje reaccionar por lo menos dos minutos, después agregue 1 ml de ácido clorhídrico 1 M a estas alícuotas, mezclando otra vez.

Permita que la formación de color en las alícuotas oxidadas y en las no tratadas se lleve a cabo en 4 hrs. Lea la absorbancia en una celda de 10 cm a una longitud de onda de 865 nm.

Agregue 4 ml de reactivo reductor a la alícuota reducida, mezcle y deje reaccionar por 3 hrs. Después edicione 4 ml de la mezcla de reactivos, espere 15 min para que la formación del color sea completa y lea la absorbancia como se indica anteriormente. Para hacer máxima la exactitud, estas mediciones deberán hacerse dentro de una hora del tiempo en que la mezcla de reactivo se ediciona.

La corrida del blanco en agua deionizada por los procedimientos dados anteriormente, se hace junto con las muestras.

### Método VIII.

Método de rutina para la determinación de arsénico en plantas.

El arsénico frecuentemente se separa como hidruro volátil, arsina, antes de su determinación, ambos directamente como el complejo arsina de dietilditiocarbamato en piridina o después de la oxidación.

ción a arsénico por el procedimiento azul de molibdeno, sin embargo la reducción de arsénico (V) a arsina y la evolución de arsina sufre interferencias y altos valores de los blancos.

El procedimiento modificado de concocitación, en el que, el precipitado puede ser colectado por centrifugación, que permite trabajar varias muestras simultáneamente. El arsénico se determina por el procedimiento de azul de molibdeno, ya que, es sensible y relativamente libre de interferencias<sup>(78)</sup>. Es posible determinar 22 muestras (en duplicado con dos blancos y dos estándar) en 8 hrs. dos días de trabajo.

**Apertatos:**

Centrífuga refrigerada a 15°C .

Un espectrofotómetro.

**Reactivos:**

Todas las soluciones se preparan con agua deionizada, todos los reactivos son R. A.

1.- Bicarbonato de sodio-óxido de plata. Mezcle 25 g de bicarbonato de sodio con un gramo de óxido de plata.

2.- Solución de molibdato de sodio. Prepare una solución acuosa que contenga 1 % (w/v) de molibdato de sodio y 4.8 % (w/v) de nitrato de sodio.

3.- Solución de ácido clorhídrico de lavado. Prepare una solución de ácido clorhídrico 1 N y edicione 0.25 ml de solución acuosa de tioacetamida al 2 % (w/v) y 10 gotas de 10 % (v/v) Triton X-100 por cada 500 ml de ácido.

4.- Mezcla de molibdato. Mezcle 3.3. ml de ácido sulfúrico -

7.5 M, 3.0 ml de solución 4.8 % (w/v) de molibdato de amonio y 1 ml de 0.274 % (w/v) de solución de tartrato de antimonio y potasio (1 mg de antimonio/ml) y diluya a 31 ml. Diluya 13 ml de solución de ácido ascórbico al 0.88 % (w/v) recién preparado a 31 ml y mezcle con la solución previamente.

5.- Solución reductora. Disuelva 0.56 g de metabisulfito de sodio en 29 ml de agua deionizada y adicione 4 ml de 1.4 % solución de tiosulfato de sodio, mezcle y adicione 0.5 ml de disolución de ácido sulfúrico 7.5 M.

6.- Solución estándar de arsénico que contenga 2 mg de As /ml usando arsenato monosódico R. A., después se estandariza colorimétricamente contra óxido de As (III).

#### Procedimiento.

Mezcle 2 g de material de plantas y 0.02 ml de bicarbonato de sodio-óxido de plata con un mezclador de rayolino y carbonizar a 450°C por 6 hrs en un tubo de ensayo. Adicione 0.8 ml de ácido clorhídrico concentrado, caliente a 70°C por 15 min., adicione agua deionizada, caliente a 70°C por 20 min y diluya a 10 ml.

Tome una alícuota de la solución ácida de la ceniza de la planta arriba de 5.5 ml, adicione 20 ml de ácido clorhídrico 10 M y 0.2 ml de disolución de molibdato de sodio, nitrato de sodio y mezcle con un agitador. Adicione una gota de 0.03 ml de solución acuosa de dodecilsulfato de sodio 0.25 % w/v y 0.5 ml de solución acuosa de tioacetamida al 2 % (w/v). Mezcle cada tubo después de la adición final con un mezclador y deje reposar 10 min., caliente la solución a 60 - 65°C por 15 min., enfríe en una corriente de aire

por 0.5 hr y acción la centrifuga a 2500 g por 15 min., lave el -  
pp. adicionando 5 ml de ácido clorhídrico. 1 N.

Disuelva el Precipitado adicionando 0.05 ml de ácido nítrico  
concentrado, deje reposar toda la noche y caliente a 120°C por -  
30 min. a 150 - 160°C por 1.5 hrs., de modo que el ácido nítrico re-  
fluya en las paredes. Deje enfriar la muestra y después adicione -  
0.005 ml de ácido nítrico para oxidar cualquier molibdeno reducido.  
Adicione 1 ml de mezcla de reactivo de molibdato, espere de 1 a 4  
hrs y determine la absorbancia a 850 nm contra un reactivo blanco.

#### Método IX.

Determinación espectrofotométrica de fósforo por formación -  
del ácido 12-molibdofosfórico en un estado reducido.

En 1962 Kurnay y Riley<sup>(68)</sup> introdujeron el uso de antimonio III -  
en la determinación de fosfatos con el objeto de aumentar la reduc-  
ción del ácido 12-molibdofosfórico, mejorando las técnicas hasta --  
entonces conocidas. La función del antimonio III en la reducción -  
del ácido 12-molibdofosfórico es de gran interés<sup>(66)</sup> y recientemente  
se utiliza también ni, Bi, Th,<sup>(44)(29)</sup>.

En este método se establecen las condiciones de formación del  
ácido molibdofosfórico conocido ascórbico con y sin la presencia de  
antimonio III. (30)

Apertatos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

- 1.- Solución de molibdeno (VI), preparada a partir de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  R.A.
- 2.- Solución de fósforo preparada a partir de  $\text{P}_2\text{O}_5$  R.A.
- 3.- Solución de antimonio III preparada a partir de  $\text{F(SbO)}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$  R.A.

Todas las soluciones se preparan con  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada y se al macenan en frascos de vidrio.

Todo el equipo debe ser lavado con ácido clorhídrico 6 N y en juague con  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada y deje secar.

Procedimiento.

Se sugieren dos procedimientos:

- I.- Para escoger la concentración de Mo.
- II.- Para seleccionar el volumen de la muestra.

Procedimiento I.

Mezcla de reactivos. Disolver 2.12 g de molibdato de amonio - en 150 ml de agua bidestilada, adicionar lentamente 20.8 ml de áci - do sulfúrico concentrado y agitando. Enfriar a la temperatura ambien - te, adicionar 0.668 g de tartrato de antimonio y potasio y diluir - a 250 ml; esta mezcla es estable por varias semanas a temperatura - ambiente.

Preparar una solución diluida al 1 % de ácido ascórbico.

Se toma un volumen apropiado de la muestra en un matraz volumé - trico de 50 ml, adicionar una gota de fenolftaleína a la solución. - Si se forme un color rojo, adicionar ácido sulfúrico 0.5 N hasta - que desaparezca el color rojo, puede adicionarse de 1 a 10 ml de la - mezcla de reactivos, 2 ml de de ácido ascórbico y 5 ml de la mezcla

de reactivos, diluye a volumen. Medir la absorbancia a 880 nm des -  
pués de 10 min pero no después de 30 min., contra un reactivo blan -  
co.

#### Procedimiento II.

Mezcla de reactivos. Prepare la mezcla de reactivos como se -  
indica anteriormente, con la diferencia de que se adicionen 2 g de -  
ácido ascórbico después de la adición del antimonio, esta mezcla es  
estable por una semana a 4°C. Adicionar una gota de feniltaleina -  
a 50 ml de muestra, si se forma un color rojo adicionar ácido sulfú -  
rico 3 N gota a gota hasta que desaparezca el color. Adicionar 5 ml  
de mezcla de reactivos que contienen el ácido ascórbico y agitar. me -  
dir la absorbancia a 880 nm después de 10 min, pero no después de -  
30 min., contra un reactivo blanco.

#### Método X.

##### Preconcentración y determinación espectrofotométrica de trazas de fósforo con molibdato.

El método de azul de molibdeno ha sido modificado por varios  
autores<sup>(41)(42)(22)(62)(30)</sup>, para obtener más rápidamente la colo -  
ración azul y más alta selectividad<sup>(22)</sup> y sensibilidad<sup>(41)(25)</sup>.

En éste método las trazas de fósforo en agua son colectadas -  
como un complejo azul de fosfomolibdeno en una columna empacada. El  
azul de fosfomolibdeno, se eluye con H<sub>2</sub>N dimetilformamida y la ab -  
sorbancia del eluyente se mide continuamente a 700 nm. La altura del

unto máximo es proporcional a la cantidad de fósforo presente (0.1 - 0.5  $\mu$  g), en una muestra de 10 ml. Las interferencias de arsénico se eliminan adicionando un agente reductor. Altas concentraciones de selenio causan un pequeño error positivo. Este método de análisis se aplica a aguas de río o marinas (92).

#### Aparatos:

Un Espectrofotómetro. Columna de preparación, tubo de 5mm de diámetro y 150 mm de longitud.

#### Reactivos.

1.- Mezcla de reactivos, de acuerdo a Furnby y Riley: 4.8 g de molibdato de amonio y 0.1 g de tartarato de antimonio y potasio, disueltos en 500 ml de ácido sulfúrico 4 N.

2.- Agente reductor<sup>(82)</sup>, el cual se prepara diariamente, se mezcla 20 ml de ácido sulfúrico 3.5 N, 40 ml de solución de metabisulfito de sodio al 14 % y 40 ml de solución de tiosulfato de sodio 1.4 N.

3.- Solución estándar de fósforo. Prepararla disolviendo fosfato monopotásico en agua. (0.5  $\mu$  g / 10 ml)

4.- Adsorbente.

#### Procedimiento.

Tomar una solución de muestra que contenga menos de 0.5  $\mu$  g de fósforo, adicione 1 ml de mezcla de reactivos, aumentando hasta 10 ml de agua con fósforo libre. Muestras mayores de 50 ml se pueden manejar, si se adiciona 1 ml por 10 ml de muestra y la dilución posterior resulta innecesaria.

Adicione 10 mg de ácido ascórbico, después de 10 min, pase la

solución a la columna, usando una bomba, se bombea N,N dimetilforma-  
mida a través de la columna a una velocidad de 1 ml / min. mientras  
se mide la absorbancia a 700 nm, usando una microcelda de flujo.

### Método IV.

Determinación de fósforo como azul de molibdeno en minera-  
les de hierro y materiales relacionados.

La muestra se funde con peróxido de sodio en un crisol de cir-  
conio y el metal se disuelve en ácido clorhídrico<sup>(9)</sup>. El complejo -  
azul de molibdeno se forma por la adición de molibdato y sulfato-  
de hidrazina<sup>(10)</sup>. La absorbancia se mide a 725 nm .

Instrumentos:

Espectrofotómetro.

Reactivos:

1.- Solución de molibdato de amonio ( 20 g/ l ) . A 500 ml de  
agua edicione cuidadosamente 100 ml de ácido sulfúrico y enfríe. -  
Adicione 20 g de molibdato de amonio merca y diluya a un l con a-  
gua.

2.- Disuelva 4g de peróxido de sodio en 40 ml de agua edi-  
cione 20 ml de ácido clorhídrico concentrado, hierva por 2 min. En-  
fríe y diluya a 100 ml en un matraz. ( fusión de blanco)

3.- Solución de sulfato de hidrazina (1.5 g/ l). Adicione 50  
ml de la solución de molibdato de amonio a 100 ml de agua, 20 ml



de sol de sulfato de hidrazina y diluya a 200 ml.

3.- Solución de sulfito de sodio (100 g / l )

4.- Solución estándar de fósforo de 50  $\mu$ g / ml y de 10  $\mu$ g / l a partir de fósforo monoóxido de sodio.

#### Procedimiento.

Coloque 0.1 mg de muestra en un crisol de circonio. Adicione 2 g de peróxido de sodio y mezcle con espátula de acero inoxidable, funde en un horno, saite el crisol hasta que el metal este rojo, retire del calor y saite hasta que el metal solidifique en la pared del crisol. Coloque el crisol en un vaso de 250 ml y enfríe, tapone el vaso con un vidrio de reloj; adicione 10 ml de agua al crisol cuando la reacción haya cesado transfiera el contenido del crisol en un vaso y lave el crisol y la tana con agua. Adicione 15 ml de ácido clorhídrico concentrado al crisol, enjuague y vacíe el ácido al vaso. Hierva 2 min, enfríe, transfiera el contenido en un matraz de 50 ml, diluya a volumen con agua. Transfiera una alícuota a norriada y la fusión de blanco a un vaso de 150 ml, adicione 15 ml de solución de sulfito de sodio, mezcle y pongalo a hervir. Retirelo adicione 20 ml de solución de molibdato-sulfato de hidrazina. Pongalo en baño maría por 10 min. y enfríe. Transfíerale en un matraz de 50 ml y diluya hasta la marca con agua y mezcle. Dentro de las 2 hrs siguientes mida la absorbencia a 725 nm con agua como referencia

### Método XVI.

#### Determinación de fósforo y silicio por heteropolí molibdato.

Los métodos espectrofotométricos ultravioleta indirecta anteriores para fósforo y silicio no eliminan la interferencia de los constituyentes<sup>(50)</sup>(96). DeSessa determinó fósforo en presencia de silicio midiendo la absorbancia a 330mμ del ácido molibdo-fósforico extraído con acetato de isoamilo<sup>(22)</sup>; Zaugg utilizó 2-octanol como disolvente para la extracción<sup>(102)</sup>.

Los iones fósforo y silicio reaccionan con los iones molibdato en solución ácida para formar ácidos heteropolí. El ácido molibdo-silícico se extrae en una solución de 5 : 1 de dietiléter-pentanol<sup>(40)</sup> y el ácido molibdo-fósforico se extrae con dietil éter. En este método se usa una extracción selectiva<sup>(40)</sup>.

#### Apertatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos:

- 1.- Solución estándar de fósforo, disuelva 2.2 g de fósforo - monooxídico en agua destilada y diluya a un litro. Una alícuota de 20 ml de esta solución se disuelve en un litro de agua destilada, es solución contendrá 0.01 mg de fósforo por ml.
- 2.- Solución estándar de silicio a partir de 5.4 g de silicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y diluya a un litro.
- 3.- Solución de molibdato. Disuelva 25 g de molibdato de amonio en agua destilada y diluya a 250 ml.
- 4.- Solución amortiguadora, disuelva 53.5 g de cloruro de amonio y 70 ml de hidróxido de amonio concentrado en agua destilada y diluya a un litro.

5.- Solución de nentanol- éter, mezcla 50 ml de 1 nentanol con 250 ml de dietil-éter. esta solución debe prepararse antes de usarse.

6.- Dietil éter.

Todos los reactivos son R.A. y todas las soluciones acuosas se almacenan en frascos de polietileno.

#### Procedimiento.

Pese o mida por volumen una muestra que contenga 0.05 mg de silicio y 0.05 mg de fósforo. Transfiere la muestra a un embudo de separación de 125 ml, adicione 10 ml de ácido clorhídrico 1 : 2 y diluya aproximadamente a 40 ml con agua destilada. Adicione 4 ml de solución de molibdato de amonio al 10 % agite y deje reposar 10 min. El pH de la solución debe ser aproximadamente 1.3, adicione 5.0 ml de ácido clorhídrico concentrado, agite y deje reposar.

Extraiga el ácido molibdo-fosfórico adicionando 45 ml de dietil éter y agitando vigorosamente por 2 min con un agitador mecánico. - quite el tapón del embudo de separación y enjuague con 1 o 2 ml de dietil éter usando una pineta. Transfiere a la fase acuosa que contiene ácido molibdosilícico a otro embudo de separación de 125 ml.

Lave el extracto que contiene el ácido molibdo-fosfórico con - 10 ml de ácido clorhídrico 1:10, agitando por 10 seg, agite el embudo para coleccionar el agua, deseche la fase acuosa; lave la punta del embudo con un chorro de agua destilada para eliminar trazas remanentes del exceso de molibdato. Adicione 30 ml a la solución de cloruro de amonio e hidróxido de amonio y agite por 15 o 30 seg. Deseche la fase acuosa en un matraz volumétrico de 100 ml, adicione otro 15 ml de la solución amortiguadora y agite por 15 o 30 seg. Mida la absorbancia a 230 nm.

### Método VIII

Extracción de fosfomolibdato por espuma de poliéster para la determinación espectrofotométrica.

El ácido fosfomolibdato ha sido extraído con acetato de etilo, acetato de butilo, 2 metil propanol, 3 metil-1-butanol, 1-octanol<sup>(41)</sup> y una mezcla de butanol y cloroformo<sup>(100)</sup> y recientemente con éteres de alto peso molecular o la extracción de heteropolimolibdatos, o heteropolianiones en general.

La formación del fosfomolibdato es máxima entre un pH 1- 2. Sin embargo, el rango de acidez para la extracción de heteropolianiones depende de la naturaleza de solventes orgánicos<sup>(43)(70)</sup>.

El mecanismo no se ha establecido bien, sin embargo, se ha propuesto<sup>(36)</sup> que el átomo de oxígeno de los solventes orgánicos interactúa con el molibdeno del heteropolimolibdato y el cambio en el espectro de absorción del extracto del complejo heteropolí: son atribuidos al incremento en el número de coordinación del átomo de molibdeno<sup>(45)</sup>.

#### Aparatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos:

- 1.- Acido resistente tipo poliéster, espuma poliuretano las cuales pesan  $70 \pm 5$  mg.
- 2.- Soluciones de molibdato de sodio y fosfato monosódico -  $1 \times 10^{-3}$  N y  $4 \times 10^{-5}$  N respectivamente y se almacenan en frascos de polietileno.

**Procedimiento:**

Preparar la solución de la muestra para la concentración requerida. La solución de la muestra (100 ml) se coloca en la celda de extracción por 3 - 4 hrs, tiempo suficiente para establecer un equilibrio y mide la absorbancia.

**Método XIV.**

**Determinación de fósforo por extracción con 1-butanol : Cloroformo al 20 % .**

Algunos métodos para la determinación de P, As, Si y Ge están basados en el estudio de los ácidos heteropolii<sup>(11)</sup>(12) y su extracción. Shaffer recomienda 1-octanol para la extracción del ácido molibdofosfórico en lugar del 3 metil-1-butanol porque son menos las interferencias<sup>(81)</sup>.

En este método la determinación de fósforo se utiliza la extracción del ácido molibdofosfórico con un 20 % por volumen de solución de uno butanol en cloroformo<sup>(10)</sup>, esta relación de 20 % de 1 - butanol es óptimo pues tiene alta sensibilidad y produce baja interferencia.

**Aparatos:**

Un espectrofotómetro.

**Reactivos:**

Los disolventes usados para la extracción deben ser R. A. y todos los reactivos también.

Las soluciones acuosas se almacenan en frascos de hule duro o de polietileno para prevenir la contaminación por el silicio.

1.- Solución de fósforo mononotésico que contiene 25 mg / ml.

2.- Solución de ácido clorhídrico 2 N.

3.- Solución de molibdato de sodio al 1.5 %

4.- Mezcla para la extracción 20 % (v/v) de 1-butanol en cloroformo.

#### Procedimiento:

Póngase en un vaso de precipitados 1 ml de la solución de fósforo mononotésico con 11 ml de ácido clorhídrico y 10 ml de solución de molibdato de sodio y diluya a 25 ml. Esta mezcla se transfiere a un embudo de separación de 125 ml. Agregue 10 ml de disolvente 1 - butanol: cloroformo, agite por 3 seg y separe las capas; agregue 10 ml de disolvente, agite y vuelva a separar. Mida la absorbancia a 210 nm.

#### Método XV.

Determinación espectrofotométrica de arsénico fósforo y silicio.

El silicio se puede determinar como el ácido molibdosilícico amarillo<sup>(58)</sup>. Los disolventes de extracción selectiva de los ácidos molibdofosfórico y molibdoarsénico fueron resumidos por Wadelin<sup>(100)</sup> y sirven de base para éste método.

La mezcla de estos tres elementos no había sido analizada ya

que parecía enteramente imposible determinar arsénico, silicio y fósforo en una muestra. La suma de los tres ácidos heteronóli los cuales tienen un espectro idéntico en la región del cercano ultravioleta, se pueden analizar en una sola muestra (59). Las alícuotas de esta muestra pueden tratarse separando el fósforo, después el arsénico, selectivamente en acetato de isocamilo en el cual pueden determinarse individualmente en la fase orgánica. Finalmente el silicio puede determinarse por corrección de la absorbancia en la fase acuosa por la contribución del fósforo y arsénico.

**Aparatos:**

Un espectrofotómetro.

**Reactivos:**

1.-Soluciones de 10 mg/ml de silicio soluble, arsénico (V) y fósforo (V). Disuélvase 4.7 g de metasilicato de sodio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 4.2 g de arsenato de sodio  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  y 1.0 g de fosfato trisódico  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  respectivamente en agua destilada y diluyendo la solución resultante a 100 ml. Estas soluciones se estandarizan gravimétricamente.

2.-Ácido perclórico al 60%

3.-Acetato de tilo R.A.

**Procedimiento:**

Una alícuota de la solución estándar deseada se coloca en un matraz volumétrico de 100 ml, se adiciona 5 ml de una solución que contenga 40 mg/ml de óxido de molibdeno (VI) y se mezcla la solución. Se adicionan 2 ml de ácido perclórico al 60% y se diluye hasta los 100 ml y se mezcla perfectamente. Finalmente la absorbancia se mide a 332 nm contra un blanco (la solución tiene un pH 0.7)

Técnicas de extracción: Una solución estándar de 5 p.p.m. de silicio como silicato, 10 p.p.m. de fósforo, 50 p.p.m. de arsenato y 20 ml de alícuotas de cada una de los tres ácidos heteronoli, los cuales fueron extraídos con 20 ml de acetato de etilo.

La absorbancia de la fase acuosa se mide a 332 nm contra uno extraído y un blanco no extraído.

La absorbancia de ácido molibdo-fosfórico a 330 nm y la del ácido molibdo-arsénico a 323 nm.

#### Método XVI.

Determinación de fósforo por azul de molibdeno por extracción con alcohol isobutílico.

El ácido heteronoli de fósforo en ambas formas reducida y no reducida, se utiliza comúnmente para determinar pequeñas cantidades de fósforo. El arsénico, silicio y germanio forman también ácidos heteronoli similares al del fósforo<sup>(11)(12)</sup>.

Inicialmente se forma el ácido molibdo-fosfórico amarillo que es extraído con alcohol isobutílico y subsiguientemente reducido con ácido cloroestenosol al azul heteronoli (Shaffer utiliza el alcohol n-octílico<sup>(21)</sup>). El espectro de absorción del azul heteronoli de fósforo en alcohol isobutílico es diferente del obtenido en medio acuoso<sup>(53)</sup>. La longitud de onda de absorbancia máxima se eleva a 625 y 725 nm.

La interferencia del arsénico y germanio pueden ser elimina -



dos por volatilización preliminar como bromuros (53).

Apertatos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

1.- Solución estándar de fósforo (0.025 mg de fósforo/ml) -  
Disuelve 0.1008 de fósforo monocrómico P. A. en agua destilada  
y aforar a un litro.

2.- Solución de molibdato de sodio al 10%. Disuelve 25 g de  
molibdato de sodio  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada y aforar a 250  
ml.

3.- Solución de cloruro estano al 0.2%. Disuelve 2.38 g  
de cloruro estano  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en 170 ml de ácido clorhídrico concen-  
trado, diluir a un litro con agua destilada, adicionar varias tresa-  
zas de estaño metálico.

4.- Alcohol isobutílico para la extracción; ácido perclórico  
al 72% destilando doblemente al vacío.

Procedimiento General.

Añade 5 ml de ácido perclórico a la solución, diluye apro-  
ximadamente a 45 ml en agua destilada y adicione 5 ml de reactivo  
de molibdato, mezcle y espere varios minutos. Transfiere a un embu-  
do de separación de 125 ml con tapón de vidrio esmerilado. Extraiga  
con 40 ml de alcohol isobutílico agitando por 60 seg, escurra y de-  
seche la capa acuosa (la más baja).

Añade 25 ml del reactivo ácido cloroestano y agite por -  
15 seg, deseche la capa acuosa y escurra. Pase la fase alcohólica -  
a un matraz volumétrico de 50 ml; lava el embudo con 10 ml de alco-  
hol isobutílico y adicione el lavado al matraz de 50 ml, afora con el  
alcohol isobutílico, quedando la solución de color azul claro, des-

vuda medida perfectamente mide la absorbencia a 725 mμ usando un reactivo blanco como referencia. Determine la cantidad de fósforo con la ayuda de una curva de calibración.

### Método VIII.

Determinación de fósforo en compuestos orgánicos.

Desde su introducción, el sulfato ferroso raramente se usa como reductor en el método azul de molibdeno, Rockstein<sup>(80)</sup> lo utilizó en una solución de ácido ascórbico para prevenir la interferencia del silicio.

La mayoría de compuestos de fósforo orgánico son descompuestos cuantitativamente para producir ácido ortofosfórico, cuando se calientan con ácido sulfúrico, ácido nítrico o perhidrógeno (agua oxigenada) para completar la oxidación. El exceso de oxidante se elimina por evaporación de la solución hasta la aparición de gases de tróxido de azufre. En este método se utiliza sulfato ferroso-amónico como reductor para formar el azul de molibdeno<sup>(14)</sup>.

Aperturas.

Un Espectrofotómetro.

Reactivos:

Todos los reactivos deben ser R. A..

1.- Solución ácida de molibdato. Disuelva 100 g de molibdato de amonio en un litro de agua y añada agitando a la solución fría de 250 ml de ácido sulfúrico concentrado en 700 ml de agua, diluya -

a 2 litros. La solución se conserva indefinidamente.

2.- Solución de sulfato ferroso-amónico al 10 % que contenga 2 ml de ácido sulfúrico 4 N. Para prevenir la hidrólisis. La solución puede prepararse en el día en que se usa.

3.- Ácido sulfúrico. Adicione 125 ml de ácido sulfúrico a 800 ml de agua, enfríe y afore a un litro.

**Procedimiento:**

Pese de 3 a 10 mg de una muestra en un matraz de 15 ml, adicione 1 ml de ácido sulfúrico concentrado y unas pocas gotas de ácido nítrico concentrado y caliente sobre la flama de un microbunsen en el usual aparato de extracción de gases para descomponer la muestra. Evapore los gases de trióxido de azufre, enfríe el matraz, lave la garganta con uno o dos mililitros de agua y evapore los gases otra vez. Enfríe, lave el interior del matraz con 4 o 5 ml de agua. — transfiera el contenido del matraz a uno volumétrico de 100 ml, usando porciones de 4 o 5 ml para enjuagarlo. Adicionando 20 ml de la solución de molibdato y 10 ml de la solución de la solución de sulfato ferroso-amónico, enjuagando la garganta del matraz y mezcle la solución entre adiciones. Afore y mezcle perfectamente, luego espere 15 min y mida la densidad óptica a 750 nm, compare con un blanco que contenga los reactivos y preparelo en la misma forma que la muestra.

**Método XVIII.**

Determinación de fosfatos inorgánicos en presencia de ésteres

de fosfatos inestables.

El método es muy sensible y funciona mientras los ésteres no han sido hidrolizados (la hidrólisis se presenta debido a la acidez que tiene la solución de molibdato de amonio); el molibdofosfato se extrae con una mezcla de isobutanol- benceno y la reducción se hace con cloruro estannoso (32).

Apertatos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

1.- Disuelva 5 g de molibdato de amonio R. A. en 100 ml de ácido sulfúrico 2.5 N

2.- Disuelva 5 g de molibdato de amonio R. A. en 100 ml de agua.

3.- Se disuelven 2 g de sulfato de hidrazina en un l de ácido sulfúrico 6 N, se enfría a 10°C y se adiciona 1 g de cloruro estannoso. Esta solución se filtra después de 12 hrs y puede conservarse 4 semanas.

4.- Isobutanol R. A.

Procedimiento.

A una muestra de 25 o 35 ml se le adicionen 5 ml de reactivo (1) cuando la muestra contiene menos de 12.5 meq. de ácido sulfúrico; adicione 5 ml de reactivo (2) cuando contiene 12.5 - 24 meq. de ácido sulfúrico. Adicione 15 ml de isobutanol y coloque en un embudo de separación. Cierre el embudo volteando el tapón 90° y agite. Regrese el tapón a la posición original y retire la capa inferior, quite la capa superior con 15 ml de ácido sulfúrico 0.6 N y

después enjuague con etanol al 96 %. Coloque en un matraz volumétrico de 100 ml, mientras agita el matraz adicione  $\alpha$  100 ml de solución estanca, diluya el contenido a volumen con etanol y mida la absorbancia dependiendo de la cantidad de fósforos,  $\alpha = 25, 50, \text{ o } 100 \text{ ml}$ .

#### Método XIV.

Determinación de arsénico en agua de mar y plantas marinas.

Anterior a éste método, Smiles<sup>(84)</sup> proponen otro método al cual resulta inadecuado para rutinas a pesar de ser muy sensible.

En éste método la determinación de bajas concentraciones de arsénico en agua marina y plantas marinas, el cual también es aplicable a silicatos y sedimentos, con el uso de tionalida para la cristalización de microgramos de arsénico y su aplicación como un agente concentrante en un método fotométrico<sup>(76)</sup>.

#### Apertatos:

Un espectrofotómetro.

#### Reactivos:

- 1.- Solución de ácido ascórbico al 5 % (w/v). Prepararla cuando se requiera.
- 2.- Solución de tionalida 2 % (w/v) en acetona, prepararla cuando se requiera.
- 3.- Ácido sulfúrico 5 N.
- 4.- Solución de ácido ascórbico (O.I.F.), 1.76 % (w/v) en agua

destilada. Esta solución debe ser almacenada a 0 °C y debe desecharse cuando se oxida.

5.- Solución de tartrato de antimonio y potasio ( 1 mg de Sb/ml ) 0.274 % (w/v) en agua destilada.

6.- Mezcla de reactivos (6R). Mezclar 50 ml de ácido sulfúrico 5 N, 15 ml de solución de molibdato de amonio de 4.8 % (w/v), 5 ml de solución de tartrato de antimonio y potasio y 30 ml de 0.1 M de ácido ascórbico. Diluir a 125 ml, este reactivo debe ser usado en el intervalo de una hora ya que es inestable.

7.- Solución estándar de arsénico que contenga 1  $\mu$  g de As / ml, debe prepararse cuando se requiera ya que es inestable.

#### Procedimiento.

a) Para determinar arsénico en agua marina o cualquier agua natural.

Poner 1 litro de agua marina filtrada en un matríz Erlenmeyer de 2 litros, adicione 4 ml de ácido ascórbico al 5 % tapelo con un tapón de vidrio y hiérvalo en una parrilla eléctrica para reducir el arsénico al estado 3+, desues retíndolo de la parrilla y deje enfriar por 10 min. Adicionar 2 ml de ácido ascórbico al 5 %, dejar enfriar a temperatura ambiente. Adicione, mientras mezcla con agitador mecánico, 10 ml de ácido sulfúrico 5 N y después 7 ml de solución de tionalida. Mezcle por 5 min para formar el precipitado, deje reposar por 10 min y caliente a ebullición en la parrilla y hierva suavemente por 30 min para eliminar toda la acetona. Enfríe y mezcle para formar el precipitado, deje reposar toda la noche a temperatura ambiente y filtre con succión suave usando papel filtro whatman # 54 de 4.25 cm de diámetro. Lave el precipitado y filtre con agua destilada.

lada.

Ponga el n.o. en un matraz Erlenmeyer de 25 ml y adicione 7.5 ml de ácido nítrico concentrado. Cierre el matraz con un tapón esmerilado y caliente suavemente en una Parrilla caliente hasta que la solución quede amarillo pálido ( 24 - 36 hr). Quite el tapón esmerilado, enfuzque con un poco de agua y evapore el ácido nítrico, cuando permanezca un líquido viscoso amarillo, continúe calentando suavemente mientras pase una corriente de dióxido de carbono para eliminar el ácido nítrico residual, el cual de otro modo interfiere en la determinación. Enfrié el residuo, el cual debe quedar como un sólido amarillo pálido; adicione 1 ml de ácido sulfúrico 1 N y caliente suavemente hasta que el sólido se disuelva. Transfiera a un matraz volumétrico de 100 ml, adicione 2 ml de mezcla de reactivos y diluya a 10 ml. Después de no menos de 30 min mida la absorbancia de la solución a 860 nm. El color amarillo de la solución puede parcialmente enmascarar la visibilidad del color azul del complejo azul de arsenomolibdeno, pero no interfiere con la medición espectrofotométrica. Determine el blanco en una muestra de un l de agua marina - de la cual el arsénico se ha eliminado, por coprecipitación con hidróxido férrico( 20 mg de  $Fe^{3+}$  / ml).

b) Para determinar arsénico en silicatos y sedimentos.

Pese 0.25 g de silicato del mineral, en un crisol de plata, - adicione 1.5 g de hidróxido de sodio y funda en una mufla a 750°C - por 10 min. Después enfrié la masa fundida con 50 ml de agua y deje reposar la solución toda la noche para dejar asentarse el material insoluble. Filtre a través de un papel filtro Whatman # 51 usando succión y lave el material insoluble con agua destilada. Transfiera - el filtrado en un matraz Erlenmeyer de 1 litro, diluya a 500 ml y a

dicional 15 ml de ácido sulfúrico 5 N y 1 ml de etanol. Caliente por unos 5 min en una plancha caliente para producir cualquier manganato formado en la fusión. Continúe el análisis como se describe para agua marina, reduciendo el arsénico a 3+ con ácido ascórbico, cocristalizando con tionalida y determinando colorimétricamente.

c) Para determinar arsénico en plantas marinas. Pese un g de material de plantas en un matraz Erlenmeyer de 500 ml, adicione 15 ml de ácido nítrico redestilado y cierre el matraz con un tapón esmerilado. Caliente suavemente con una parrilla hasta que la muestra este completamente oxidada. Si es necesario adicione 10 ml de ácido nítrico. Cuando la solución permanezca limpia, quite el tapón y evapore suavemente la solución hasta sequedad, cuidando de que no se un sobrecalentamiento ya que el residuo tiende a ser menos soluble. Disuelva el residuo en agua destilada que contiene 10 ml de ácido sulfúrico 5 N, calentando si es necesario, diluya a 500 ml - con 500 ml cocristalice el arsénico y determínelo como se describe para agua marina.

#### Método XX.

Determinación espectrofotométrica de trazas de fósforo por extracción con acetato de isobutilo.

La determinación de fósforo a nivel de traza en muchos metales y sus sales involucra una extracción preliminar del ácido molibdo-fosfórico con acetato de isobutilo y después la reducción al azul de molibdeno<sup>(51)</sup>, no requiere la separación preliminar del arsénico y silicio<sup>(70)</sup>, ya que se controla el pH ( el pH que se requiere para



formar el ácido molibdofosfórico es muy bajo en comparación al que se requiere para formar el ácido molibdosilícico<sup>(60)</sup> o el ácido molibdoarsénico.

**Aparatos:**

Un espectrofotómetro.

**Reactivos:**

Se usa agua demineralizada y destilada en presencia de nermanato.

1.- Solución estándar de fósforo. Prepare una solución que contenga 0.1 mg de P /ml. Disuelva 0.4295 g de fosfato monopotásico en 1000 ml de agua. Prepare una solución de  $2 \mu$  g de P / ml, diluyendo 5 ml de la solución anterior a 250 ml.

2.- Solución de molibdato de amonio al 5 % a partir de molibdato de amonio y almacenada en frascos de polietileno.

3.- Solución ácida de molibdato de amonio ( $n=0.5$ ). Adicione 11.6 ml de ácido sulfúrico 9 N a 100 ml de solución de molibdato de amonio.

4.- Solución de cloruro de estaño (II). Disuelva 10 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 25 ml de ácido clorhídrico.

5.- Solución reductora. Disuelva 1.3 g de ácido ascórbico en 20 ml de agua, adicione 1.3 de la solución de cloruro de estaño (II) y 15 ml de ácido sulfúrico 9 N y diluya a 100 ml.

6.- Acetato de isobutilo.

Todos los reactivos son R.A.

**Procedimiento.**

Ponga una alícuota de la solución de la muestra (0-10  $\mu$  g de P) en un vaso de v.v. de polietileno, diluya con agua a 25 ml ajustando el pH a 0.35 usando el ácido sulfúrico 9 N o amoniacal. Adicic

na 10 ml de solución de molibdato de amonio al 5 % y deje reposar -  
por 10 min. Adicione 25 ml de ácido sulfúrico 9 N y transfíralo a  
un embudo de separación de 100 ml y ajuste el volumen a 50 ml con-  
agua. Adicione 8 ml de acetato de isobutilo, agite por un min y de-  
je reposar 5 min. Elimine la capa acuosa en un vaso de p.p. y trans-  
fiere la fase orgánica a un embudo de separación de 50 ml. Repita -  
la extracción con sólo 5 ml de acetato de isobutilo, agitando por -  
30 seg, agite la fase orgánica para desalojar cualquier gota de a-  
gua, elimine la fase acuosa, teniendo cuidado de que también se eli-  
mine del orificio de la llave. Adicione 2 ml de la solución reducto-  
ra a la fase orgánica, agite por 45 seg y deje reposar por 5 min.

Pase el contenido del embudo a un matraz volumétrico seco de  
25 ml, lave el embudo con metanol, adicione el lavado al matraz, mez-  
cle y diluya a volumen con metanol. Mida la absorbancia después de -  
10 min a 725 nm.

Para metales como por ejemplo el aluminio:

Pese 0.25 g de muestra en un vaso de teflón, adicione 20 ml de  
hidróxido de sodio al 10 %, tape el vaso y disuelva la muestra calen-  
tando suavemente; adicione 10 ml de ácido nítrico y hierva hasta que  
se disuelva. Adicione 1 ml de permanganato de potasio saturado y ca-  
liente a ebullición por 5 min. Disuelva el r.p. adicionando solución  
de clorhidrato de hidroxilamina, diluya a 25 ml y ajuste el pH a 3.5,  
adicione 10 ml de solución de molibdato de amonio y continúe con el  
procedimiento dado anteriormente.

Método XXI.

Extracción y determinación espectrofotométrica de fosfato como complejo azul de metileno - molibdofosfato.

La mayoría de los métodos para la determinación de trazas de fósforo están basados, en la absorción espectrofotométrica de la solución amarilla del ácido molibdofosfórico o del complejo azul - producto de la reducción del ácido molibdofosfórico en medio acuoso u orgánico.

Otros métodos están basados en la formación de un complejo entre B- Rodamina y el ácido molibdofosfórico<sup>(40)</sup>(31).

En este método se forma un complejo constituido por el ión-amoniaco entre el molibdofosfato y el azul de metileno, después se efectúa su extracción con el metil-isobutil cetona (MIBC) y finalmente se mide su absorbancia<sup>(57)</sup>.

Aparatos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

Todos los reactivos son de grado reactivo. El agua es destilada y deionizada.

1.- Solución estándar de fosfato ( $31 \mu\text{g}$  de P / ml). Disuelva 0.1361 g de fosfato monopotásico en agua y diluya a 1 litro. A partir de ésta obtenga otra que contenga  $1.55 \mu\text{g}$  de P / ml.

2.- Solución de molibdato (0.1 N). Disuelva 17.7 g de molibdato de amonio en agua y afore a un litro.

3.- Solución de azul de metileno ( $2 \times 10^{-3}$ ), disuelva 0.742 g de azul de metileno en agua y diluya a un litro.

Se preparan soluciones de diversos iones por disolución de -

Diversos iones por disolución de sus sales en agua o en ácido clorhídrico diluido.

**Procedimiento:**

Ponca una solución de la muestra que contenga menos de 8 g de fósforo en un embudo de separación y adicione 8 ml de ácido nítrico 5 N y 10 ml de solución de molibdato 0.1 M. Luego adicione 2 ml de azul de metileno  $2 \times 10^{-3}$  M y diluya con agua a 50 ml, mezcle bien. La extracción se efectúa con 10 ml de metil isobutil cetona. Permite que las fases se separen, elimine la fase acuosa: adicione 25 ml de ácido nítrico 2 M y agite por 5 min. Separe las fases y mida la absorbancia a 655 nm.

**Método VIII.**

Método indirecto para la determinación de silicio y fósforo.

La determinación de fósforo y silicio en minerales, con alto contenido de hierro<sup>(70)</sup>, se ha basado en la formación y extracción<sup>(83)</sup> del ácido heteropolimolibdato, después se elimina la fase acuosa y finalmente se mide la absorbancia a 570 nm<sup>(73)</sup>.

**Apertatos:**

Espectrofotómetro.

**Reactivos:**

- 1.- Solución estándar de silicato de sodio  $10^{-3}$  M.
- 2.- Solución estándar de fósforo monosódico  $10^{-2}$  M.
- 3.- Solución de violeta K cromito 0.1 M
- 4.- Solución de Molibdato de amonio al 0.1 M. Disuelva 30.9 g

de molibdato en 250 ml de agua.

5.- Solución de ácido sulfúrico 5 N .

6.- Solución de hidróxido de sodio 1 N.

**Procedimiento:**

Coloque una muestra de 1 g - en un matraz, adicione 2 ml de agua regia, se evapore hasta sequedad; Adicione 1 ml de ácido sulfúrico y 50 ml de agua destilada. Caliente para eliminar los óxidos de N, después filtra para eliminar residuos no disueltos. El filtrado es el que se analiza.

Se toma una alícuota de la solución en un embudo de separación de 50 ml y 2 ml de la solución de molibdato de amonio, 1 ml de ácido sulfúrico 5 N. Adicione agua hasta los 25 ml. Después de 10 min agregue 1 ml de ácido sulfúrico y 5 ml de agua; adicione 5 ml de acetato de etilo y agite por 3 min, deje separar las capas y retire la fase acuosa. La fase orgánica se lava dos veces con ácido sulfúrico 0.8 N para eliminar el exceso de molibdato y agregue 25 ml de hidróxido de sodio 1 N . Transfiera en un matraz volumétrico de 25 ml una alícuota y ajuste el pH a 7 con ácido nítrico diluido; - después adicione 1.3 ml de ácido nítrico 8.5 N y 2.5 ml de solución de tintura 0.1 % (violeta K de cromo) y afora con agua. La absorbancia se mide a 570 nm contra agua como referencia.

**Método XVIII.**

Determinación espectrofotométrica de fósforo inorgánico.

La mayoría de los métodos propuestos para la determinación espectrofotométrica de fósforo inorgánico están basadas en la formación del 12 molibdofosfato en un medio ácido y su reducción subsecuente al azul de molibdeno. Este método reconsidera y optimiza un método basado en el uso del cristal violeta<sup>(25)</sup> en una solución única de reactivo<sup>(27)</sup>, encontrándose que es superior al método reductivo de solución única<sup>(5a)</sup>.

Instrumentos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

Todas las soluciones se preparan con agua deionizada a menos que se diga otra cosa.

1.- Solución de fósforo (50 mg de P / ml). Disuelva 0.2128 g de fósforo monoclásico en agua y diluya a un litro. Prepare la solución estándar diariamente por dilución adecuada.

2.- Solución de cristal de violeta  $5 \times 10^{-4}$  M. Disuelva 0.51 g de cristal de violeta en agua, adicione 140 ml de solución acuosa de alcohol polivinilo al 1 % (w/v) y diluya a 250 ml.

3.- Solución de molibdato de sodio (0.1 M) disuelva 2.42 g de molibdato de sodio en 80 ml de ácido sulfúrico al 24 % (w/v) y diluya a 100 ml con éste ácido.

4.- Solución única de reactivo. Mezcle 50 ml de solución de cristal de violeta  $5 \times 10^{-4}$  M con 200 ml de solución de molibdato y déjelo reposar por una hora antes de usarlo.

Procedimiento:

Ponga 100 ml de alícuota de la solución de la muestra en un vaso de precipitador, adicione 1 ml de la solución única de reactivo. Déjelo, desmenuado caliente a 35°C por 20 min en un baño de agua-

y luego enfría. Mida la absorbencia a 560 nm.

#### Método XIV.

Determinación de fósforo por extracción y tintura catiónica.

De las tinturas catiónicas y disolventes analizados, el violeta de etilo y una mezcla de disolvente; ciclo hexano - 4 metil-  
ventanona-2 ( 1 : 3 v/v), son los más satisfactorios (63). La absor-  
bancia se mide en la fase orgánica a 602 nm, la gráfica de calibra-  
ción es lineal en el rango de 0 - 0.6  $\mu$  g de fósforo.

El método se aplica a la determinación de fósforo como orto-  
fosfato y fósforo condensado en aguas naturales.

##### Aparatos:

Un espectrofotómetro, un agitador mecánico.

##### Reactivos:

1.- Solución de violeta de etilo, recristalizado dos veces en  
agua; los cristales se disuelven en agua destilada para preparar so-  
luciones de  $1 \times 10^{-3}$  y  $1.25 \times 10^{-3}$  F

2.- Soluciones de  $10^{-3}$  F de otras tinturas catiónicas ( cristal  
violeta, o-rcea anilina, verde brillante, verde iodo, azul nilo, R-  
verde Janus, R rodamina, G rodamina y azul de metileno).

3.- Soluciones de molibdato (0.1 F y 0.175 F), utilizando -  
molibdato de amonio. Disuelva 17.7 g o 31 g de molibdato de amonio  
en agua destilada para dar un litro de solución.

4.- Solución estándar de fósforo preparado a partir de fósforo  
monopotásico.

Todos los reactivos utilizados son grado reactivo.

**Procedimiento:**

Como una muestra que contenga más de 0.6  $\mu$  g de fósforo en un embudo de separación de 50 ml y diluya con agua a 20 ml si es necesario. Adicione 3.5 ml de ácido sulfúrico 2 N y 1 ml de solución de molibdato, mezcle perfectamente y deje reposar 10 min. Adicione 2 ml de solución de  $\text{VO}_4^{3-}$  ( $5 \times 10^{-3}$  N sal de sodio), 2.5 ml de solución de violeta de etilo ( $10^{-3}$  N) y 5 ml de una mezcla de ciclo hexano - 4 metil nantanona-2 (1 : 3 v/v), agite y deje reposar 10 min. Separe las fases y mida la absorbancia a 662 nm.

El  $\text{VO}_4^{3-}$  le da estabilidad a la absorbancia del ión-par formado entre el molibdofosfato y el violeta de etilo en la fase orgánica.

**Método VVV.**

Determinación espectrofotométrica por extracción de fosfato con molibdato y verde malaquita.

Existen varios métodos de extracción con diversos disolventes y tinturas catiónicas del molibdofosfato (23)(57)(40)(62)(64).

En este método el molibdofosfato formado entre el ortofosfato y molibdato en solución de ácido sulfúrico se extrae en una mezcla de tolueno y 4-metil nantanona-2 (1 : 3 v/v) con verde malaquita (65). Una sola extracción con igual volumen de las dos fases da una absorbidad molar aparente para fósforo  $2.3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 630 nm, la absorbidad molar obtenida es cerca del 10 % menos que -



para el sistema violeta de etilo y algunas otras ventajas.

Instrumentos:

Un espectrofotómetro.

Reactivos:

Se emplearán las tinturas cationicas: trifenil metano, n-rosa anilina, cristal violeta, violeta de etilo, verde malaquita-cloruro de oxalato, verde brillante, violeta de Hoffman, nueva fuchina, violeta de metilo y azul de metileno; se usan sin ninguna modificación, como soluciones en agua destilada.

1.- Solución estándar de fósforo 0.2722 g de fósforo elemental seco a presión reducida, disuelto en agua destilada y diluida para dar un litro de solución  $2 \times 10^{-3}$  F.

2.- Disolvente de extracción: cetonas, alcohol, ésteres, benceno y tolueno.

3.- Solución de reactivos. Disolver 86 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado en 900 ml de agua destilada, añádese 86 ml de ácido sulfúrico concentrado, disuelva 0.23 g de verde malaquita y 20 g de ácido tartárico en la mezcla y diluya a un litro con agua destilada. Deje reposar 1 hr, después mezcle, filtre la solución a través de un filtro de membrana de 0.45  $\mu$ m.

Todos los reactivos son grado analítico.

Procedimiento:

Transfiera 10 ml de la solución de la muestra que contenga a priori de 0.7  $\mu$  g de fósforo como ortofósforo en un tubo de ensayo de 25 ml, añádese 1 ml de ácido sulfúrico 4.5 N y la solución de reactivos y mezcle. Agite la solución mientras añádese 5 ml de 1:3 v/v de la mezcla tolueno y 4-metil-nonenona-2. Después de la separación de la fase mida la absorbancia de la fase orgánica a 630 nm contra el reactivo blanco.

## Métodos de análisis de fósforo y arsénico.

Método	Reactivos	Reacción típica	$\lambda$ a la cual se mide la ab - sorbencia	Obedece la ley de Beer	Coefficiente de absorción molar	Se deter- mina	Aplica- bilidad
I.- Método modificado para la determinación rápida de fósforos. (45)	Sol. de ácido nítrico Sol. de molibdato de amonio; sol. de ortofósforo fosfórico -- Sol. Estándar de P.	Si 6 min	362 nm	Si 0-3.3 $\mu\text{g}$ de P	-----	Fósforo	Amue- natura- les.
II.- Nuevo reactivo para la determinación de fósforo y arsénico. (16)	Sol. de $P_2O_5$ ; Sol. de fósforo monofosfórico; Sol. de molibdato de amonio; mercurio metálico; nuevo reactivo Mo (V) y Mo (VI).	Si 15 min	840 nm	Si 0-3.3 $\mu\text{g}$ de P 0-4.4 $\mu\text{g}$ de Ar 0-4.5 $\mu\text{g}$ de As	-----	Fósforo Germanio Arsénico	-----
III.- Determinación de arsénico en compuestos orgánicos métodos micro y semimicro. (47)	Sol. estándar de As III y de Iodo; ácido clorhídrico; Sol. de molibdato de amonio; de subcarbonato de bismuto-ácido sulfúrico y ácido ascórbico.	Si 5 min.	660 nm	Si 0-4 $\mu\text{g}$ / ml	-----	Arsénico	Compu- tos orgá- nicos.
IV.- Método de una solución única modificado para la de terminación de fósforo. (68)	Mezcla de reactivos - de Kurnby y Riley (68) Sol. estándar de P.	Si 10 min	882 nm	Si 2- 10 $\mu\text{g}$ / ml	----	Fósforo	Amue- marina.

Método	Reactivos	Reacción rápida	$\lambda$ a la cual se mide la absorbancia.	Observa la ley de Beer	Coefficiente de absorción molar	Se determina	Análisis cualitativo.
V.- Determinación rápida de fósforo en presencia de ácido silícico y germanio (82).	Mezcla de reactivos de Murphy y Riley (68) Agente reductor (82).	No 40 min.	720 nm	Si 3-10 $\mu$ r	$1.6150 \times 10^4$ l/mol cm	Fósforo	Suelos y plantas.
VI.- Formación y reducción del heteropolimolibdato en presencia del bismuto.	Sol. estándar de P y Bi; Sol. de ácido ascórbico; Sol. de molibdato de arsénio.	---	720 nm	Si	-----	Fósforo	-----
VII.- Determinación espectrofotométrica de arsenito, arsenato y fosfato en agua marina (43)	Reactivo oxidante y reductor; ácido clorhídrico; Mezcla de reactivos de Murphy y Riley (68).	No 3 hr	865 nm	Si $20 \times 10^{-6}$ $- 10 \times 10^{-6}$	-----	Fósforo arsenito	Agua marina y naturales
VIII.- Método de rutina para la determinación de arsénico en plantas (79)	Bicarbonato de sodio; ácido de níquel; Sol. de molibdato de sodio; nitrato de sodio; mezcla de reactivos de Murphy y Riley (68).	No 4 hr	850 nm	Si 0.02-8 $\mu$ r de Ar	-----	Arsénico	Plantas sedimentos aguas naturales
IX.- Determinación espectrofotométrica de fósforo por formación de ácido 12-molibdofosfórico en un estado reducido (30)	Sol. de molibdato de amonio; sol de tartrato de antimonio potásico.	No 30 min	840 nm sin Sb (III) 820 nm con Sb (III)	Si	$2.24 \times 10^4$ l/mol cm	Fósforo	-----

Método	Reactivos	Reacción reacción	en la cual se mide la - absorbancia	Observa la ley de Beer	Coefficiente de absorción molar	Se deter- mina.	Aplica bilidad
X.- Preconcentración y deter- minación espectrofotométrica de trazas de fósforo con molibdato. <sup>(92)</sup>	Mezcla de reactivo de Murray y Riley <sup>(68)</sup> ; p mente reductor <sup>(82)</sup> ; - sol. estándar de fósfo- foro; N,N dimetilform amida.	Si 10 min	700 mμ	Si 0.1-0.5 mg / 10 ml	-----	Fósforo	Agua de río y marino
XI.- Determinación de fósfo- ro como azul de molibdato en minerales de hierro y materia- les relacionados <sup>(10)</sup> .	Sol. de molibdato de- amonio; sol. de sulfato de hidrazina; peróxido de sodio; ácido clorhídri- co	Si 20 min	725 mμ	Si	-----	Fósforo	Minerales de hierro.
XII.- Determinación de fósfo- ro y silicio por heteropolimolibdato. <sup>(40)</sup>	Sol. estándar de fósforo y de silicio; sol. de - molibdato de amonio; sol. amortiguadora; mezcla - nontanol-éter.	Si 30 seg	230 mμ	Si 0.05-0.5 n.p.m.	-----	Fósforo y Silicio	Metales.
XIII.- Extracción de fosfomolibdato por éter de noli- éster para la determinación - espectrofotométrica. <sup>(46)</sup>	Sol. de fósforo monomolibdato; sol. de molibdato de sodio; ácido acético; - tanta tipo molibdato - ácido de nollupotano.	No 3-4 hr	-----	-----	-----	Fósforo	-----
XIV.- Determinación de fósfo- ro por extracción con l-butanol; cloroformo al 20% <sup>(106)</sup> .	Molibdato de sodio; sol. de ácido clorhídrico; - sol. fósforo monomolibdato sol. estándar de fósfo- ro.	Si 6 seg	710 mμ	Si 0 - 50%	24,400 l. mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Fósforo	Acero

Método	Reactivos	Reacción Péndulo	o la cual se mide la ab- sorbancia.	Ondas de la luz de Beer	Coefficiente de absorción molar	Se deter- mina	Aplica- bilidad.
XV.- Determinación espectro- fotométrica de arsénico, - fósforo y silicio (59).	Sol. estándar de ar- sénico, P y Si; Ac. néclórico y acetato de isopropilo.	Si 5 min	330 nm P 323 nm As 330 nm Si	Si 3 - 15 n.p.m.	-----	Arsénico Fósforo Silicio	Minerales
XVI.- Determinación de fós- foro por azul de molibdeno por extracción con alcohol isobutílico.	Sol. estándar de P ; sol. de molibdato de amonio; sol. de clo- ruro estanoico; alco- hol isobutílico.	Si 2 min	725 nm	Si 0.1 - 1.3 n.p.m.	$2.27 \times 10^4$ l/mol cm	Fósforo	Acero.
XVII.- Determinación de fós- foro en compuestos orgáni- cos (14).	Sol. estándar de P - sol. de sulfato fe- rroso-amónico; sol. - ácido de molibdato; sol. de ácido sulfu- rico y ácido nítrico	Si 5-15 min	750 nm	Si 0 - 16. $\mu\text{g/ml}$	-----	Fósforo orgánico	Compuestos orgáni- cos
XVIII.- Determinación de fós- fatos inorgánicos en presen- cia de esteres de fosfatos - inestables (32)	Sol. ácido de molibda- to de amonio y otros sal acuosos. Sol. de sulfato de hidracina Ac. sulfúrico y clo- ruro estanoico; isobu- tanol.	--	---	Si 1 - 20 $\mu\text{g/ml}$	-----	Fósforo	Compuestos orgánicos.
XIX.- Determinación de arsé- nico en agua de mar y plan- ton marinos (76).	Sol. de Bionalida Mezcla de reactivos de Murphy y Riley.	No 30 min.	866 nm	Si	-----	Arsénico	Agua y plantas marinas, silicatos y sedimentos.

Método	Reactivos	Reacción	En la cual se mide la absorbancia.	Obedece la ley de Beer	Coefficiente de absorción molar.	Se dete- mina	Aplicación.
XX.- Determinación espectrofotométrica de trazas de fósforo por extracción con acetato de isobutilo (70)	Acetato de isobutilo Sol. ácido de molibdato de amonio; sol. ácido ascórbico y cloruro de estaño	Si	725 nm	Si 0.2 - 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$	$1.63 \times 10^4$ l/mol cm	Fósforo	Metales y sus sales.
XVI.- Extracción y determinación espectrofotométrica de fosfato como complejo azul de molibdeno-molibdofosfato (57)	Sol. molibdato de amonio; Sol. de azul de molibdeno; sol. estándar de P.	Si	655 nm	Si 0.8 - 8 $\mu\text{g}/\text{ml}$	$4.8 \times 10^4$ l/mol cm	Fósforo	Metales
XVII.- Método indirecto para la determinación de silicio y fósforo (73)	Sol. estándar de silicio; fosfato monodéca; sol. de molibdeno; sol. violeta W - cromo.	Si	470 nm	--	-----	Silicio Fósforo	Minerales de hierro
XVIII.- Determinación espectrofotométrica de fosfato inorgánico (65)	Sol. estándar de fosfato; Sol. de cristal de violeta; de molibdato de sodio.	Si	560 nm	Si 0 - 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$	$0.84 \times 10^5$ l/mol cm	Fósforo	Suclon
XIV.- Determinación de fósforo por extracción y titulación con antimonio (63)	Sol. de violeta de antimonio; sol. de molibdato de amonio; sol. estándar de fósforo.	No	602 nm	Si 0 - 0.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	$2.7 \times 10^5$ l/mol cm	Fósforo	Amor
XV.- Determinación espectrofotométrica por extracción de fosfato con verde malva (64)	Sol. estándar de fósforo; sol. verde M. Bicolorante.	Si	630 nm	Si 0 - 1.6 $\mu\text{g}/\text{ml}$	$2.7 \times 10^4$ l/mol cm	Fósforo	Amor

### Discusión

El método I es adecuado para el análisis directo de fósforo después de la hidrólisis ácida en aguas naturales, el volumen de la muestra es pequeño, es fácil de reproducir, confiable y preciso; la sensibilidad se incrementa midiendo la absorbancia a 362 nm.

En el método II se utiliza un nuevo reactivo que es una disolución de Mo (VI); Mo (V) y se observa que al incrementarse la relación aumenta la sensibilidad de la reacción, siendo 3:2 la relación óptima como se muestra en la tabla III. Por otro lado al incrementar la acidez aumenta la estabilidad del reactivo pero disminuye la reacción con el fósforo, encontrando como óptima Mo (VI) 0.12 M, Mo (V) 0.08 M, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 N y HCl 3N.

En el estudio del espectro de absorción se observa que la composición del complejo azul es independiente de la cantidad de fósforo presente y de la temperatura, la máxima absorción ocurre a los 840 nm con 1.5 ml de reactivo según se observa en la fig. 12.

En la fig. 22 y 23 se observa el efecto de la temperatura y tiempo de calentamiento los cuales incrementan la formación del color y por lo tanto la sensibilidad de la reacción, siendo la óptima a 95°C y 10 min a baño maria; es aplicable la ley de Beer arriba de los 160  $\mu$ g de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Los iones Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> y Sb<sup>2+</sup> producen un precipitado bajo las condiciones de operación; el arsénico, silicio y germanio producen una reacción análoga; el tungsteno interfiere en cualquier proporción. El SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> interfiere cuando se encuentra en grandes cantidades 100 p.p.m. produciendo una reacción análoga.

Los iones Fe<sup>3+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> cuando se presentan en grandes cantidades 20, 20 y 100 p.p.m. respectivamente reducen la sensibilidad de la reacción.

Este método se aplica en análisis de rutina como por ejemplo en la determinación de fósforo en suelos.

En el método III se determina arsénico en compuestos orgánicos por método micro y semimicro.

La absorbancia por mg de arsénico en 10 ml de dilución final de un promedio de 15.3, el intervalo de confianza del 99% es de  $\pm 0.4$  o 26 partes por mil (tabla V).

Estos resultados son del ácido-p-arsenilico, otros compuestos no contienen la cantidad teórica de arsénico.

Interferencias. El fósforo interfiere debido a que se forma el azul heteropoli similar al que se forma en el arsénico pentavalente, si ambos elementos están presentes pueden separarse y determinarse después de la absorción de la muestra con ácido clorhídrico.

En el método IV se utiliza una solución única de reactivo adicionando tartrato de antimonil potasio a la solución original obteniéndose así rápidamente la formación del azul de molibdeno. La concentración óptima de trabajo es de 0.4 mg a 150 ml de volumen final con el cual se alcanza una intensidad máxima en 10 min. y el color es estable por 24 horas; concentraciones más grandes no permiten que el color se desarrolle rápidamente y en concentraciones más bajas se forma una turbidez de la solución básica de antimonio.

El azul de fosfomolibdeno producido por un cloruro estano-so o ácido ascórbico tiene su máxima absorción a más bajas longitudes de onda, esto sugiere que el antimonio puede ser un componente del azul de molibdeno.

La interferencia del cobre (II), Fe (III) y el Si (IV), -- así como el As (V) producen un color similar, pero como la concentración es muy baja en el agua marina no interfiere seriamente.

El reactivo de la solución única consiste en una solución acidificada de molibdato de amonio que contiene ácido ascórbico y una pequeña cantidad de antimonio; éste reactivo reacciona rápidamente con el ión fósforo produciendo el complejo azul el cual contiene P y Sb en una relación atómica de 1:1, el complejo es muy estable y obedece la ley de Beer de por lo menos dos mg por ml de P, el % de error es menor que 1%.



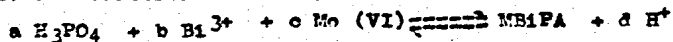
En el método V se aplica el método propuesto por Murphy y Riley para determinar fósforo, pero aplicado a suelos y plantas, en donde las concentraciones de otros elementos son bajas que no causan interferencias serias, excepto si se utilizan plaguicidas que contienen arsénico, pudiendo eliminar el arsénico por extracción L-L o por volatilización con ácido perclórico y bromuros.

Este método obedece la ley de Beer arriba de los  $3 \mu\text{g/ml}$ , el color permanece constante por 42 hr. con una pequeña variación de 2%, el coeficiente de absorción molar fue de  $1.615 \times 10^4$  a 702 nm y de  $2.01 \times 10^4$  a 890 nm.

En el método VI de formación y reducción del heteropolimolibdato en presencia de bismuto se observa que la formación del ácido 12-molibdofosfórico y el complejo de bismuto es instantánea, siendo sus espectros similares, cuando la cantidad de molibdato es suficientemente pequeña la absorbencia del complejo puede medirse a 350 nm contra molibdato (VI) como blanco.

La técnica utilizada para determinar la estequiometría del complejo heteropolibismuto es la misma que se usa para el ácido 12-molibdofosfórico. La acidez de la solución sirve como el mejor factor para controlar el grado de formación del complejo, siendo un pE de 0.5 a 0.65 para mantener el grado suficiente de disociación del complejo.

La concentración del hidrógeno es importante porque afecta la cantidad de 12-MPA (ácido 12-molibdofosfórico) producida teniendo así un efecto indirecto en el grado de reducción. Es probable que el ión hidrógeno está directamente involucrado en el paso de reducción subsecuente.



La alta dependencia del molibdato sugiere que el complejo formado contiene una especie heteropolimolibdato un átomo de Bi y uno de P como grupo central coordinado con una estructura de 18 polimolibdato.

En el método VII se puede determinar la concentración de asernito As(III) oxidándolo a arsenato As(V), la concentración de arsenato y fosfato en una misma muestra trabajando con tres -

alícuotas una oxidada, una reducida y otra no tratada.

Si la muestra contiene fosfato, la concentración de arsénico puede calcularse restando la absorbancia de la alícuota oxidada de la no tratada; esto puede hacerse solamente si la absorbancia molar del complejo molibdofosfato es la misma en las tres alícuotas lo cual se comprobó experimentalmente.

El azul de molibdeno reducido formado en agua marina que contiene igual concentración de fosfato y arsenato tiene un aspecto ligeramente diferente del calculado por la suma de las absorbancias individuales. Cuando la absorbancia del fosfomolibdeno, medida a 865 nm en la alícuota reducida, se resta de la absorbancia de la mezcla se observa que la absorbancia del arsenomolibdeno disminuye de 0.6% como se muestra en la figura 4; la absorbancia del arsenomolibdeno de la curva<sup>A</sup> formada en la presencia del fosfato es cerca del 5% más baja que la de la curva B.

Este procedimiento es adecuado para agua marina o cualquier agua natural.

En el método VIII la recuperación del arsénico (V) es del 99% por 2 µg; las gráficas de calibración son del intervalo de 0.02 - 8 µg de arsénico, absorbancia de 0.002 - 0.876.

Las cenizas húmedas del material de la planta con ácido nítrico para oxidar toda la materia orgánica, después se adiciona el ácido perclórico y subsecuentemente secando el residuo a 160°C, cambia poco el contenido de arsénico encontrado.

La fusión con hidróxido de sodio del residuo de la oxidación del material seco también da un valor similar para el contenido del arsénico.

Interferencias, sulfuros precipitados en solución ácida, Sb (III), Hg (II), Ag, Sn (IV) y Bi (III) 0.5 g de cada uno coprecipitan con arsénico y molibdeno pero no tienen efecto en la recuperación de arsénico en un rango de concentración de 0.7 a 4.9 M de ácido perclórico. De esos elementos el Bi (III), Hg (II) y Ag un miligramo de cada uno reducen el color de por lo menos el 4%; de Sn aproximadamente 10 µg interfieren seriamente, mientras que-

el Sb (III) no; El Cu (II) interfiere por ser la misma absorban-  
cia a 850 nm.

El fosfato puede interferir seriamente dado que usualmente se presenta en las plantas en el rango de 0.1 - 1.0%; la absor-  
bancia causada por el fosfato, 8 mg de P adicionado, fue de 0.005.

Mientras el sulfato dodecil de sodio casi elimina la inter-  
ferencia de silicio y fosfato en el procedimiento de la recupera-  
ción de arsénico estándar, en la muestra fluctúa suavemente.

La selectividad del método se demuestra por el retraso del  
desarrollo del color cuando el reactivo reductor se adiciona --  
antes del reactivo del molibdato.

En el método II las curvas de formación para la reducción -  
del ácido 12-molibdofosfórico con o sin antimonio son esencial -  
mente idénticas muestran el mismo modelo general consecuente, el  
criterio de la relación  $[H^+]/[MnO_4^-]$  parece ser general para la -  
reducción del ácido heteropoli y puede reflejar más el comporta-  
miento del molibdeno en solución ácida que la identidad del áci-  
do heteropoli. En situaciones donde una solución altamente ácida  
puede hidrolizar los organofosfatos o polifosfato por lo que es -  
deseable trabajar a una acidez lo más bajo posible.

El efecto de la concentración del ácido ascórbico en la re-  
ducción de ácido 12-molibdofosfórico con o sin antimonio requie-  
re de 20 veces de la cantidad molar de ácido ascórbico, no se --  
observa diferencia arriba de 200 veces la cantidad molar; a más--  
alta concentración se usa para minimizar el tiempo requerido para  
completar la reducción.

La evidencia preliminar de que el antimonio (III) se incor-  
pora al ácido heteropoli se obtiene del espectro U.V. del com --  
plejo oxidado. La adición de antimonio (III) a la solución del -  
ácido 12- molibdofosfórico producido en baño de cromo cambia el  
espectro U.V. similar a la observación en el efecto del bismuto.

El cambio marcado en el cercano infrarrojo cuando el áci -  
do 12 molibdofosfórico se reduce por ácido ascórbico en la pre -  
sencia del antimonio III, lo cual indica que el antimonio III -

también esta involucrado en la formación del ácido heteropoli reducido.

En la fig 14 se muestra el espectro para la relación mol- y se ilustra la transformación del ácido molibdofosfórico reducido al ácido molibdoantimonil fosfórico reducido, MSbPA; el diagrama de la relación mol de la absorción máxima se encuentra en la curva A en la fig. 15; las curvas en la relación de Sb/P. igual a 2 indica que dos átomos de antimonio estan siendo incorporados en la terna de complejos. Murphy y Riley reportó una relación de 1:1 sin embargo su espectro reportado corresponde a 2 o más grande.

Se experimentó una segunda relación mol para verificar los resultados, todas las soluciones se prepararon a un pH 1.59 y fue extraída con acetato de butilo. A este pH el acetato de butilo reduce al MSbPA pero no reduce al ácido molibdofosfórico. La absorbancia de la fase orgánica a 721 nm graficada contra la reacción de Sb/P como curva B de la fig. 15, otra vez indica una relación de 2:1; un experimento adicional se realizó en el cual la solución no fue calentada consecuentemente sólo se reduce MSbPA en los primeros quince minutos, estos resultados se muestran en la curva C de la fig. 15 y otra vez se confirma una relación de 2:1 para Sb:P.

La estequiometría del ácido heteropoli con respecto al molibdeno para determinarse con certeza, puede variarse la concentración de molibdato y los demás reactivos se mantienen constantes, encontrándose una relación de  $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$  igual a 76. El resultado para la formación del ácido 12 molibdofosfórico MSbPA se muestra en la fig. 16, la extrapolación de las líneas intersectan a una razón de Mo/P igual a 24-26 para ambos heteropolis. Puesto que el ácido 12 molibdofosfórico es conocido así por contener solamente 12 átomos de molibdeno por átomo de fósforo. Los resultados solamente indican que un exceso 26 molar de molibdeno es necesario manejar ambas reacciones hasta su terminación.

Los estudios de variaciones continuas de la relación Mo:P

en ácidos heteropoli se han utilizado con éxito limitado, estos resultados se muestran en la fig. 13 los experimentos fueron corrientes en paralelo con la misma pipeta micrométrica ajustada para administrar las soluciones. La relación  $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$  se mantiene constante, los resultados indican una relación de Mo:P de 12:1 para el ácido 12 molibdofosfórico y 10:1 para MSbPA reducido.

De los presentes resultados y de la información anterior en el molibdovanadofosfato, molibdoniobiofosfato, molibdovanado-selenito y la molibdoestanosilicato, induce que la estequiometría del MSbPA reducido es de  $PSb_2^{No}10^4$ . El cambio en el espectro U.V. indica que el antimonio (III) reacciona con el ácido 12-molibdofosfórico presumiblemente reemplazando dos átomos de Mo por 2 átomos de Sb.

El antimonio probablemente altera la estructura del heteropoli tanto que la reducción es incrementada o facilita la transferencia de electrones del ácido ascórbico; o de otra manera el antimonio III puede estar funcionando como un agente reductor por sí mismo pasando a antimonio (V) y después reducido a antimonio (III) por el ácido ascórbico. Esto no es completamente irracional puesto que el antimonio (III) reduce el ácido 12 molibdofosfórico por sí mismo, aunque a mayor acidez y a 100°C.

La importancia de la relación  $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$  en la formación de ambos heteropolis reducidos pueden ser interpretados cuidadosamente en términos de polimerización del molibdato; los estudios previos de la formación del ácido molibdofosfórico reducido y el MSbPA reducido sugieren que el molibdato está presente y reaccionando como un dímero. El ácido ascórbico se usa como un agente reductor.

Puesto que la existencia del molibdeno dimerizado fue observada a una relación  $[H^+]/[MoO_4^{2-}]$  que coincidía con el centro de la meseta de formación, la meseta corresponde a la región de existencia del dímero del molibdeno y no hay evidencia directa que todo el molibdeno es dimerizado.

▲ más bajas relaciones o cuando la acidez disminuye, la po-

limerización del molibdeno se favorece y la formación del azul de molibdeno predomina.

En el método I un volumen de 10 ml de muestra es suficiente para determinar 0.1 Mg de fósforo, el pequeño volumen de la muestra es una gran ventaja cuando una solución de la muestra tiene que ser tratada con ácido perclórico para descomponer los compuestos de fósforo orgánico. A más bajas concentraciones el tamaño de la muestra debe ser más grande para obtener resultados más precisos.

Para determinarse el fósforo puede eliminarse el arsénico con una mezcla de metabisulfito de sodio y tiosulfato de sodio para reducir el arsénico (V) a arsénico (III).

Las altas concentraciones de sílice,  $\text{SiO}_2$ , causa un ligero error positivo, afortunadamente en las aguas naturales comunes, las concentraciones son bajas menores de 50 mg/l lo cual causa una pequeña interferencia.

En el método II se observa que la concentración del ácido clorhídrico es importante encontrando como óptimo 15 ml de HCl, es el óptimo en la absorbancia a 725 nm.

Inicialmente se pensó que el circonio podía interferir pero no es así, el  $\text{TiO}_2$  puede interferir pero abajo de 6.4% no tiene efecto. El contenido de arsénico en los minerales de hierro es de 0.01% o menos, pero a niveles mayores puede interferir causando un error positivo aproximadamente 0.01% de P por 0.1% de As presente, así la interferencia de 0.01% de arsénico equivalente a solo 0.001% de fósforo lo cual está bien dentro de la desviación experimental aceptable.

El método puede aplicarse para determinaciones rápidas de fósforo total en afluentes, sedimentos, etc., sin el uso de ácido perclórico.

En el método III la concentración de fósforo óptima es en un rango aproximado de 0.1 a 0.4 p.p.m. Se requiere un exceso relativamente alto de molibdato para asegurar la completa formación de los ácidos molibdo-fosfóricos y molibdo-silícico, usando 0.4

p.p.m. de fósforo como ortofosfato y 0.35 p.p.m. de silicio como silicato encontrándose que 4 ml de molibdato de amonio al 10% es suficiente.

Se seleccionó un pH de 1.31 como óptimo para la formación de ambos heteropoli, el calentamiento es innecesario dejando 10 min para la formación completa.

En general los solventes oxigenados son los mejores extractores Wadelin y Mellon investigaron que la extracción L-L de los ácidos heteropoli encontrando que una solución al 20% en volumen de 1-butanol en cloroformo selectivamente extrae el ácido molibdofosfórico en la presencia de arsenato, silicato y iones germanio, aquí se utiliza el éter dietil el cual fue seleccionado por su baja longitud de onda cercana a la región del ultravioleta y la facilidad de extracción del ácido molibdofosfórico en soluciones moderadamente ácidas. 45 ml es el volumen óptimo del éter dietil puesto que hay considerable pérdida de solvente debido a su solubilidad en una solución 1.2 N de ácido clorhídrico, una extracción es suficiente. Si ocurre una turbidez en el éter de extracción puede aclararse ya sea por movimiento vigoroso o dejando en reposo por 45 min aproximadamente.

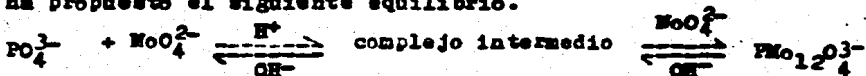
Es necesario poner el éter de extracción del ácido molibdofosfórico en una solución de lavado de ácido clorhídrico de 1:10 para remover trazas de exceso de molibdato. Este paso se hace por duplicado.

De 7 soluciones que contienen 0.4 p.p.m. de P, 5 valores -- obtenidos por la determinación espectrofotométrica de fósforo da un valor medio de absorbancia de 0.77, una desviación estándar relativa de 0.65%.

En el método XIII se ha reportado que la formación del desmolibdato es máxima entre un pH = 1 y 2, sin embargo el rango de acidez para la extracción del heteropolianión depende de la naturaleza del solvente orgánico y la mayoría de los solventes tienen un amplio rango. La razón de distribución se incrementa en la concentración del ión hidrógeno resultando una declinación muy aguda (cerrada), a más alta concentración de ácido disminuye.

lo cerrado de la curva de extracción.

La extracción del fosfomolibdato se estudia como una función de la concentración de molibdato, la curva muestra la absorbancia de la solución acuosa como una función de la razón de molibdato o fosfato; la declinación de la curva indica que la formación del 12 fosfomolibdato amarillo no es proporcional a la cantidad de molibdato adicionado. Resultados similares ha reportado Murata quien ha sugerido que una pequeña cantidad de molibdato produce preferencialmente el complejo fosfomolibdato-intermedio descolorido, el cual con más cantidad de molibdato se transforma en 12-fosfomolibdato amarillo, en base a esto se ha propuesto el siguiente equilibrio.



La absorbancia no alcanza su nivel máximo a 40 veces el exceso de molibdato para asegurar la completa formación del 12 fosfomolibdato.

La curva representa el grado de extracción del fosfato como una función de la concentración de molibdato, como se esperaba aumenta la extracción al incrementarse la concentración de molibdato. La fracción notable de esta curva es que la extracción alcanza un máximo cerca de 25 veces la relación molar de molibdato a fosfato.

El cloruro de litio es útil para conocer el posible mecanismo del proceso de extracción, el estudio consiste en observar el efecto del cloruro de litio a diferentes concentraciones iniciales de molibdato, la distribución de la razón permanece constante arriba de ciertas concentraciones de cloruro de litio arriba de las cuales la extracción del fosfomolibdato disminuye. Por otro lado, para una concentración inicial dada de cloruro de litio con incremento de la concentración de molibdato la extracción aumenta a un valor máximo y después declina, esto ha sido atribuido a la baja estabilidad del 12 fosfomolibdato bajo esas condiciones.

Suponiendo que el fosfomolibdato es extraído en espuma de



poliéster por cualquier otro mecanismo que CCM declina en los valores de D con incremento en concentración de cloruro de litio puede ser atribuido a la extracción simultánea de  $\text{Li}^+$  debe ser acompañado por la formación de un modelo helicoidal internamente dirigido a átomos de oxígeno de cadenas de poliéster alrededor del catión; la adopción de tal geometría por cadenas poliéster para enjaular el catión limita la disponibilidad de átomos de oxígeno para la extracción de fosfomolibdato, es decir, baja el grado de extracción. El molibdato de sodio se usa como una fuente de molibdato, la adición de más molibdato no sólo incrementa la formación y así la extracción helicoidal en el polímero debido a la extracción de molibdato de sodio y así disminuye el número de átomos de oxígeno etereo que interactúa con el fosfomolibdato.

La extracción del fosfomolibdato en la presencia de igual concentración de cationes alkali-metales como el Li disminuye en el siguiente orden  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ . Estos resultados sugieren que la presencia de un catión que puede ser quelatado aumenta la formación de la estructura helicoidal en el polímero y así interfiere con el fosfomolibdato el cual no es extraído a través del CCM (catión quelatado metal).

En el método XIV las curvas espectrofotométricas del 1-butanol de los ácidos heteropoli los cuales son similares a otros disolventes como el éter etílico, 2,6 dimetil 1,4 heptanona, observándose que los éteres son los mejores extractantes siendo mejor el 1-butil acetato. Puede hacerse una generalización que de los disolventes probados solamente los que contienen oxígeno sirven como extractantes del ácido molibdofosfórico.

Las propiedades de los cuatro ácidos molibdofosfórico, molibdoarsénico, molibdosilésico y molibdoalemánico son tan parecidas que la mayoría de los disolventes son tan buenos para la extracción de un ácido como de otro.

En el método XV la determinación del fósforo en presencia de silicio se muestra que el color del ácido molibdofosfórico en el acetato de isoamilo es estable de 10 a 30 min después de la extracción.

Un medio de separación del ácido heteropoli molibdoarsénico, silicio y fósforo por medio de disolventes de extracción. La técnica ha sido un éxito probado para el análisis espectrofotométrico de mezcla artificial de silicio y fósforo o silicio y arsénico, anteriormente no era posible analizar los tres elementos en una muestra ahora ya es posible.

La suma de los tres ácidos heteropoli los cuales tienen un espectro idéntico en la región del cercano ultravioleta; la alícuota de la muestra se trata para eliminar el fósforo y el arsénico se extrae en acetato de isoamilo medio en el cual estos dos elementos pueden ser removidos individualmente. Finalmente el silicio puede ser determinado por corrección de la absorbancia en la fase acuosa por la contribución del arsénico y fósforo.

En el método XVI se efectúa una reducción del heteropoli ácido molibdofosfórico,  $H_3P(Mo_3O_{10})_4$  para dar el complejo azul; el ácido heteropoli se separa del exceso de molibdato por extracción después el cual puede reducirse por un fuerte reductor sin alguna precaución especial. La acidez óptima para la formación del ácido molibdofosfórico es de 1.2 N de ácido perclórico. Grandes cantidades de hierro se precipitan con el reactivo de molibdato en soluciones de baja acidez (0.5), este precipitado no se forma en una acidez alta, escogiendo 1.2 como acidez óptima la cual no afecta la intensidad del color.

Es necesario un exceso de molibdato para la formación del ácido heteropoli seleccionando 5 ml al 10% de solución de molibdato de sodio en un volumen final de 50 ml para soluciones que contienen 0.5 p.p.m. de fósforo el valor obtenido en la observancia es de 0.353.

El tiempo necesario para la formación del complejo no es crítico, obteniéndose un valor estable a los 30 minutos. El color es estable por lo menos 20 min. después disminuye la intensidad del color.

El espectro de absorción para el azul heteropoli en solución acuosa con diferentes reductores tiene su máxima absorbancia a 830 nm con un punto de inflexión a 650 nm. La absorbancia

molar para el fósforo a  $725 \text{ nm}$  es  $22700 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

No hay interferencia cuando la concentración de iones es baja que causen un error menos del 2% del fósforo presente, este error se considera despreciable. El arsénico y germanio pueden eliminarse volatilizándolo estos elementos en forma de haluros. El arsénico III y V son destilados de una solución de ácido perclórico después de la adición de bromuro de sodio. El silicio también se elimina en la misma operación cuando la solución es evaporada por el ácido perclórico, no es necesario remover el silicio dehidratado por filtración porque en el proceso de extracción el precipitado permanece en la fase acuosa.

En el método XVII se determina fósforo en compuestos orgánicos. La mayoría de compuestos orgánicos se descomponen cuantitativamente produciendo ácido ortofosfórico cuando se calientan con ácido sulfúrico o perhidrol para completar la oxidación. En la descomposición de la muestra se encontró que para asegurar remover el exceso de ácido sulfúrico fue necesario evaporar los gases de trióxido de azufre, enfriar y adicionar un poco de agua para descomponer cualquier ácido, nitrosilo y evaporar los gases otra vez.

Un incremento en la concentración del reductor acelera la formación del color, la cual depende también de la relación ácido molibdato.

El método XVIII es atractivo para la bioquímica porque no hay interferencias con la hidrólisis de fosfatos de ésteres inestables ni de gran exceso de sulfato o cloruro (reductor); esta cualidad y la gran sensibilidad  $2 \mu\text{g}$  de fosfato en 500 ml hacen que el método sea adecuado para limnología y oceanografía.

En limnología las determinaciones se llevan a cabo en muestras de 500 ml en alcoholes tales como n-hexanol o mezclas las cuales son preferibles porque son menos solubles en agua. Sin embargo el tiempo necesario para la separación es mayor cuando se utilizan más de 24 mequiv. de ácido sulfúrico, el exceso puede ser neutralizado con hidróxido de sodio; la muestra puede extraerse dos veces.

En el método XIX se determina arsénico. El arsénico se presenta en sus dos formas As (III) y As (V) en las aguas marinas, en las cuales del 8- 16% se presenta como arsenato, 53- 60% como arsenito y el resto en compuestos orgánicos u otros. Aunque termodinámicamente el arsenato es más estable, esto se confirma con el descubrimiento de Armstrong y Harvey que el arsenito se óxida en el agua marina.

La determinación de arsenito en materiales biológicos, plantas marinas, es complicada por la volatilización de grandes cantidades de arsénico durante la destrucción preliminar de la materia orgánica, en el proceso de lavado, secado o de oxidación húmeda usando una mezcla de ácido nítrico, sulfúrico y perclórico. Los métodos de evolución de arsina o destilación de haluros tienen la desventaja de que es difícil recuperar cuantitativamente el arsénico.

El arsénico (V) puede coprecipitarse a un pH 7 usando hidróxido férrico con una eficiencia del 99% en una concentración de 2 Mg de As/l en agua marina, para plantas marinas u otro material orgánico es inadecuado este método debido a la dificultad de separación del arsénico porque este elemento es más pesado que el hierro y otros elementos también coprecipitan. Existe un nuevo método que supera estas desventajas llamado de co cristalización en el cual la solución que se analiza es tratada con un agente complejante insoluble en agua y soluble en un solvente orgánico como acetona; el agente complejante adecuado es la tionalida que con As (III) da una turbidez definida, el arsénico (V) se precipita solamente una pequeña cantidad.

El ácido ascórbico es un agente reductor mejor que el sulfato de hidrazina o hidroxilamina para reducir el arsenato a arsenito.

El agua marina se trata con ácido sulfúrico que da una concentración de 0.03 a 0.4 N para que la eficiencia de la co cristalización sea en 97.3 + 0.2%.

Si se utiliza acetona como solvente de la tionalida la recuperación del As es variable y a veces baja (50%) esto se puede

resolver si el volumen de la acetona es menor al 1% del volumen total del agua marina.

El volumen total de tionalida puede agregarse en dos porciones o todo en una sola adición. Las posibles interferencias en este procedimiento de elementos los cuales cocristalizan con la tionalida en solución ácida fue probada llevando a cabo la determinación en la presencia de estos elementos, los resultados de estos experimentos muestran que no interfieren en la determinación de arsénico en agua de mar o en la mayoría de sedimentos, silicatos u organismos marinos.

En el método XI se utiliza el acetato de isobutilo, con 13 ml de disolvente se extrae el 95% del complejo amarillo y no debe de exceder de 13 ml de otra manera resulta inmiscible, con 3 ml de solución reductora cuando se diluye a 25 ml con metanol.

La absorbancia para el azul heteropoli es constante cuando el ácido molibdofosfórico en un rango de pH de 0.1 a 4.0 y finalmente de 0.45 después de la adición de molibdato de amonio.

La solución reductora es cuidadosamente balanceada con respecto al ácido ascórbico y la acidez total. Las cantidades específicas de ácido ascórbico y ácido sulfúrico en la solución reductora sin las cuales las trazas de fierro y cobre interfieren reduciendo la estabilidad del complejo causando una caída gradual en la absorbancia. El cambio de la absorbancia depende de los cationes o aniones como se muestra en la fig. 6, el nitrato de la más alta absorbancia.

Las sales de sodio pueden ser toleradas en exceso de 2  $\mu$ g. en la fase acuosa, sin embargo, cuando las sales de amonio se analizan forman p.p.; el máximo pH es de 0.7 para 2 g. de perclorato de amonio, 0.8 para 2 g. de cloruro de amonio.

El arsénico interfiere suavemente, 8 mg. de As(V) produce un color equivalente a 1  $\mu$ g. de P. El Cerio (III) puede eliminarse con HCl e hidroxilamina. El sulfato de cobre interfiere con la determinación de fósforo cuando excede de 250 mg, también eliminarse con HCl e hidroxilamina.

El hierro no forma un p.p. visible con molibdato de amonio pero la cantidad de molibdato de amonio puede incrementarse a 20 ml cuando hay más de 100 mg. de hierro (III) en la alícuota de la muestra. Cuando se haya adicionado el HCl y la hidroxilamina a la solución que contiene el hierro, el pH ajustado inicialmente puede ser tal que después de la adición del molibdato de amonio se obtenga el pH correcto, espere 15 min. y después lea la absorbancia.

La interferencia del silicio es insignificante porque el ácido molibdofosfórico amarillo se forma a un pH mucho menor que el necesario para la formación del complejo amarillo silicomolibdato. El ácido tartárico causa una interferencia la cual se incrementa con un aumento de pH, en un pH de 0.45 puede presentarse en la alícuota una cantidad máxima de 200 mg. de ácido tartárico. El titanio interfiere seriamente, sólo 500  $\mu$ g. puede tolerarse puede adicionarse 0.1 ml de HF al 40% para enmascararlo. También el Tungsteno interfiere seriamente y sólo se toleran 500  $\mu$ g; el Vanadio (V) puede reducirse a Vanadio (IV) para llevar la formación del ácido vanadofosfórico adiciones un ml de solución de ácido clorhídrico, hidroxilamina y caliente a ebullición enfrie y adicione molibdato de amonio agitando. El circonio puede retenerse en solución con el ion fluoruro, 0.2 mg. de Zr requiere 0.4 ml. de HF al 40%.

En el método XXI se determina P con azul de metileno y metil isobutil cetona. El espectro del complejo en metil isobutil cetona, MIBK, se muestra en la fig. 8 tiene una saliente a 610-630 nm y una absorbancia máxima a 655 nm.

La acidez óptima de una solución acuosa para la extracción del azul de metileno molibdofosfato con MIBK es de ácido nítrico 0.7-0.9 M. La absorbancia disminuye gradualmente sobre el rango de 0.9 -1.8 M de  $\text{HNO}_3$ . Se reproduce pobremente abajo de 0.6 M de ácido nítrico debido a la precipitación.

La absorbancia se incrementa cuando se usa arriba de 7 ml. de molibdato de amonio 0.1 M y permanece constante por arriba de los 20 ml. Como se muestra en la fig. 9 se obtiene una absorban-

cia constante cuando se adiciona 1.5-2.5 ml. de una solución  $2 \times 10^{-3} M$  de azul de metileno. La concentración del ácido nítrico en la solución de lavado para la extracción del exceso de azul de metileno del MIBK no es muy importante, ya que, la absorbancia fue la misma cuando la acidez varía de 1-4 M lavando solamente una vez por 5 min. con 25 ml de ácido nítrico 2 M es suficiente para remover el exceso de azul de metileno. La curva patrón es lineal en el rango de 0.8 - 8  $\mu g$  de P, la absorptividad molar es de  $4.8 \times 10^4$  l/mol cm a 555 nm. No hay cambio en la absorbancia en 2 horas.

Los siguientes iones no interfieren en 1000 veces la cantidad en peso: Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Ce (IV), Cu (II), Co (II), Fe (III), Hg (II), La, Mg, Mn (II), Ni, Sn (IV), Sr, Th, Zn, Zr, Cl<sup>-</sup>, Br, y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Menos de 5 veces el V (V), 10 veces Si (IV), Cr (VI) y 100 veces ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Interfiere el As (V) y Ge (IV) causando un error de 41.1 y 8.5% respectivamente. El As, Ge y Si interfieren seriamente ya que forman el ácido heteropoli como el fósforo. El V (V) causa un error positivo mientras que el cromo causa un error negativo.

En el método XIII se determina P por extracción del fosfomolibdeno con espuma de poliéter. Las arcillas cubanas tienen un amplio contenido de Fe (III) que va de 0.1 a 50% y la técnica usual de descomposición por fusión con carbonato de sodio y potasio falla para obtener resultados satisfactorios. Los minerales pueden sin embargo disolverse por fusión con bisulfato de potasio o piro-sulfato o tratándolo con agua regia.

La absorbancia se incrementa por la presencia de hierro (III), especialmente cuando la concentración de ácido sulfúrico es menor que 0.1 M y también disminuye repentinamente la formación del ácido molibdo-fosfórico, esto es debido a la formación de una mezcla de complejo molibdeno-fierro-fósforo, el cual es estable para un amplio rango de pH. El ácido molibdo-fosfórico debe formarse en una relación estrictamente definida de Molibdeno (VI) y de la concentración de ácido sulfúrico.

El ortofosfato en los suelos se determina en el método XIII; el ortofosfato soluble es de gran importancia para la alimentación de las plantas, no ha sido posible extraerlo del suelo en cantidades representativas de las tomas por las plantas, principalmente porque las plantas no reaccionan igual con el fosfato aprovechable y potencialmente aprovechable en una solución de tierra. Varios de los extractantes usados en el análisis de suelos han sido relacionados con una cosecha particular en un tipo específico de suelo. Es deseable que cualquier método analítico para rutina sea sensible, sencillo y compatible con esos extractantes de suelos comunes.

El estudio preliminar fue dirigido para combinar los tres reactivos en los métodos previos en una sola solución y se encontró que el 24% (v/v) de ácido sulfúrico es el mejor medio ácido para la solución única y el molibdato de sodio es más sensible que el molibdato de amonio. Este método es 4 veces más sensible que el método reductivo, respecto a la inclinación de las curvas de calibración, ambas fueron lineales en el rango de 0 - 1  $\mu\text{g}$  de P/ml; el adelanto en la sensibilidad es principalmente el resultado de la dilución más baja durante la formación del color en el método de cristal de violeta.

Los resultados para la determinación de fósforo disponible en muestras de suelos de un rango amplio de pH por el método reductivo y por el método no reductivo de solución única del cristal de violeta, este último presenta ventajas.

En el método XIV el espectro de absorción del ion-par formado entre el molibdato y el violeta de etilo en la fase orgánica, el máximo de la absorbancia es a los 602 nm; la curva de calibración es lineal en el rango de 0 - 0.6  $\mu\text{g}$  de fósforo y la absorptividad molar calculada es de  $2.7 \times 10^5$  l/mol cm. En las muestras de agua de río y agua marina el contenido de fósforo fue del rango de 0.1  $\mu\text{g}$ ; las aplicaciones en aguas naturales considerando que las aguas de ríos tienen cantidades de iones que coexisten en mayor cantidad que en aguas de mar. El fósforo en agua natural como ortofosfato, fosfato condensado, piro, meta y polifosfato y fósforo orgánicamente ligado de los cuales pueden pre-



sentarse en forma soluble y en suspensión. Solamente el orto -- fosfato puede determinarse directamente por el procedimiento -- molibdofosfato, el piro, tripoli, y polifosfato se hidrolizan -- completamente a ortofosfato por acidificación y calentamiento -- por 30 min en todos los casos.

Si la muestra se almacena en recipientes de vidrio no aci- -- dificado, el contenido de fósforo decrece gradualmente después -- de un día esta disminución es significativa. El agua de río aci- -- dificada con un ml. de ácido sulfúrico 5 N por litro usualmente -- muestra un contenido constante de fósforo por dos días, por lo -- que se recomienda acidificar si no se determina inmediatamente.

Para determinar fósforo en muestras de agua marina la grá - -- fica de calibración puede ser preparada con soluciones de fosfa - -- to que contienen 0.5 M de cloruro, porque el reactivo blanco va - -- ría con el contenido de sal.

En el método XIV se determina espectrofotométricamente fos- -- fato por extracción de molibdofosfato con violeta de estilo, es -- más sensible que los métodos anteriores y menos problemático y -- con una sola extracción, sin embargo, en la determinación de fós- -- foro de mg/ml en agua tiene ciertas desventajas. Primero la ab- -- sorbancia del reactivo blanco es grande para el efecto de concen- -- tración requerida por el solvente de extracción de mayor uso, por -- ejemplo cuando se utilizan 20 ml de solución de muestra y 5 ml -- de solvente orgánico, la absorbancia del reactivo blanco fue de -- 0.14; segundo, el tiempo necesario de agitación es mayor y el co- -- lor se decolora gradualmente después de 30 min.

Puede utilizarse también el verde malaquita el cual tiene -- algunas ventajas sobre el violeta de estilo es estable y la aci- -- dez es mayor 1.5 M. Cuando la concentración del ácido se varía -- de 0.3 a 1.0 M la absorbancia para la muestra de fósforo fue má - -- xima y constante.

Para el rango de acidez 0.42 - 0.67 M la absorbancia del -- reactivo blanco disminuye gradualmente al incrementar la concen- -- tración del ácido sulfúrico, pero se mantiene casi constante en -- el rango de acidez de 0.5 - 0.83 M, seleccionando como óptima --

0.5 M de ácido sulfúrico.

La concentración de la tintura se varía de  $2 \times 10^{-5}$  a  $2 \times 10^{-4}$  M, la absorbancia del reactivo blanco se incrementa gradualmente al aumentar la concentración de la tintura, escogiéndose una concentración óptima de verde malquita de  $4 \times 10^{-5}$  M.

La absorbancia del reactivo blanco se incrementa gradualmente al aumentarse la concentración del molibdato, escogiéndose se como óptima  $4 \times 10^{-2}$  M. El tiempo necesario de agitación es de 3 min. y la absorbancia permanece constante por lo menos un día.

La mayoría de cationes y aniones que se encuentran comúnmente en el agua natural no interfieren en la determinación de fósforo, pero el arsénico (V) causan un gran error positivo.

Capítulo IV.

GRAFICAS Y TABLAS.

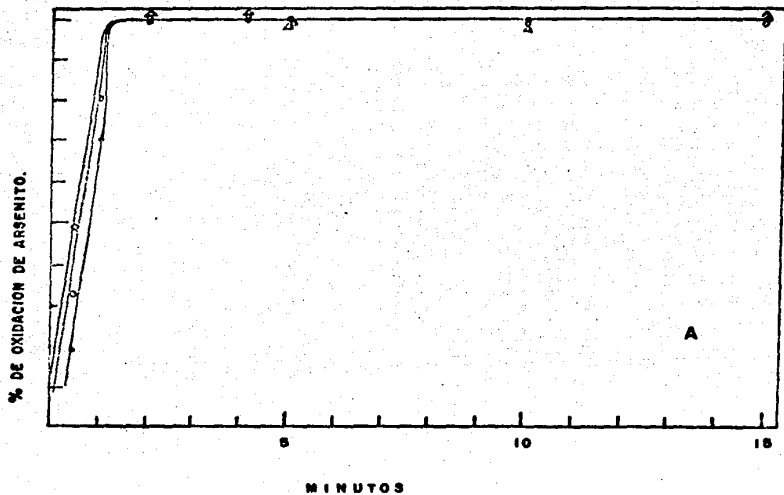


FIG. 1 Tiempo de oxidación de arsenito en agua marina acidificada como --- una función de la concentración de arsenito y iodato ( $\Delta$ )  $0.42 \mu\text{M}$  de arsenito, ( $\circ$ ) arsenito  $1.04 \mu\text{M}$ . ( $\bullet$ )  $2.61 \mu\text{M}$  de arsenito. -- A- $214 \mu\text{M}$  de  $\text{KIO}_3$  (43)

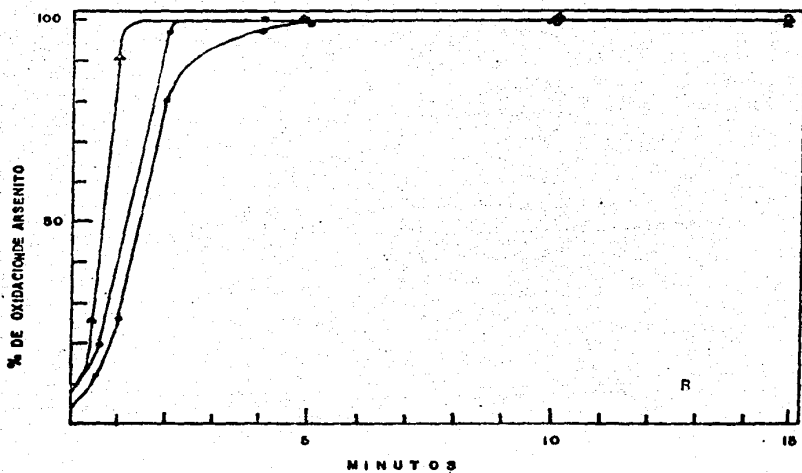


Fig. 2 Tiempo de oxidación de arsenito en agua marina acidificada como una función de la concentración de arsenito y iodato. (Δ) 0.42  $\mu\text{M}$  de arsenito. (○) Arsenito 1.04  $\mu\text{M}$ . (●) 2.61  $\mu\text{M}$  de arsenito B.- 107  $\mu\text{M}$  de  $\text{KIO}_3$  (43)

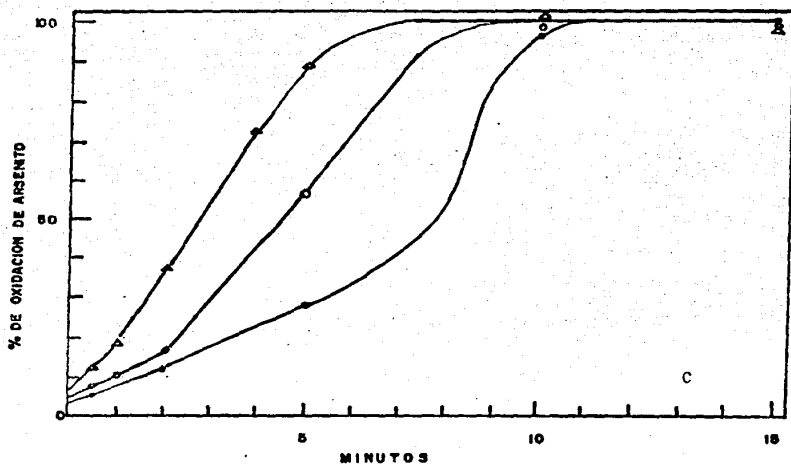


Fig. 3 Tiempo de oxidación de arsenito en agua marina acidificada como una función de la concentración de arsenito y iodado ( $\Delta$ ) 0.42  $\mu\text{M}$  de arsenito. (O) -- Arsenito 1.04  $\mu\text{M}$ . (●) 2.61  $\mu\text{M}$  de arsenito C= 21  $\mu\text{M}$   $\text{KIO}_3$  (43)

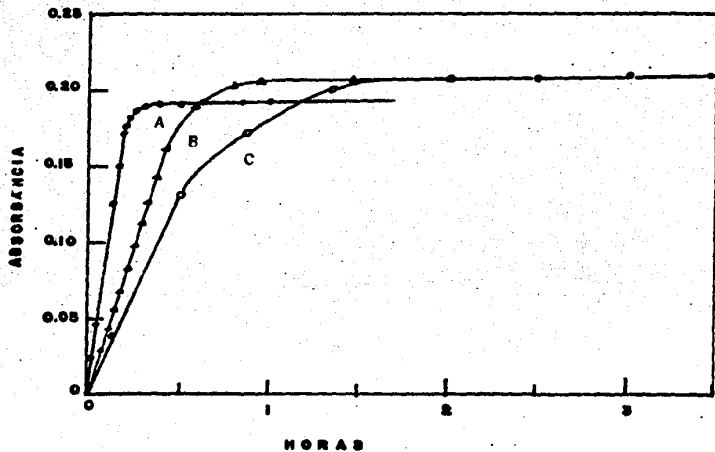


Fig. 4 Tiempo de formación del azul arsenomolibdeno (A)  $1.05 \mu\text{M}$  de arsenato en agua marina en la presencia de  $0.5 \mu\text{M}$  de fosfato, (B)  $1.05 \mu\text{M}$  de arsenato en agua marina (C)  $1.04 \mu\text{M}$  de arsenito *m-as* reactivo oxidante en agua marina. (43)

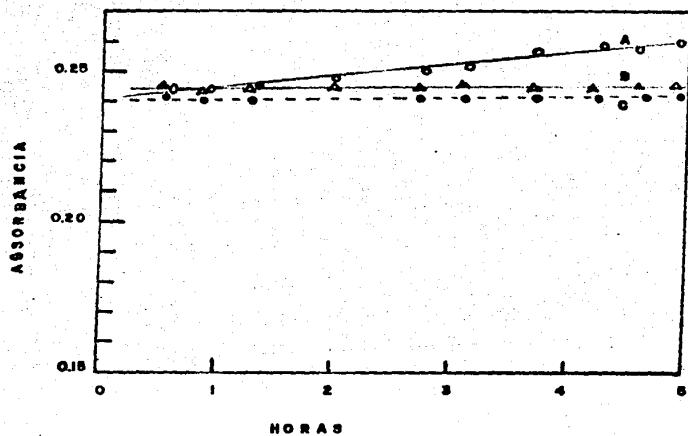


Fig. 5 Efecto del reactivo oxidante en la estabilidad de los valores de absorbancia (A) agua de la bahía de N filtrada más reactivo (mezcla) (FNBW) (B) FNBW más reactivo oxidante, después el reactivo mezclado (C) FNBW más reactivo mezclado, después el reactivo oxidante. Las curvas B y C corregidas por dilución. (49)



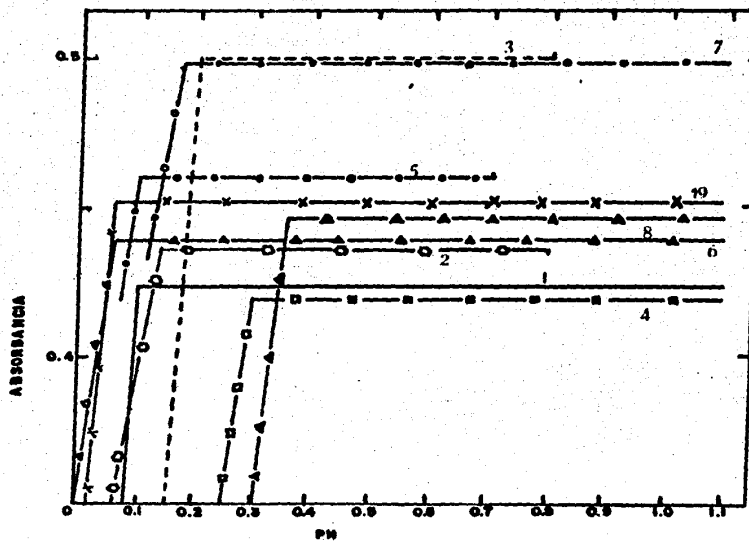


FIG. 6 Efecto de las sales y pH después de la adición del molibdato de amonio, en la absorbancia ( 10  $\mu$ g. de P/25 ml). (70)

Salas adicionadas

1.- Curva estándar

2.- 2 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

3.- 2 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

4.- 1 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

5.- 2 g. de  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$

6.- 2 g de  $\text{NaCl}$

7.- 2 g de  $\text{NaNO}_3$

8.- 1.5 g. de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

9.- 2 g de  $\text{NaClO}_4$

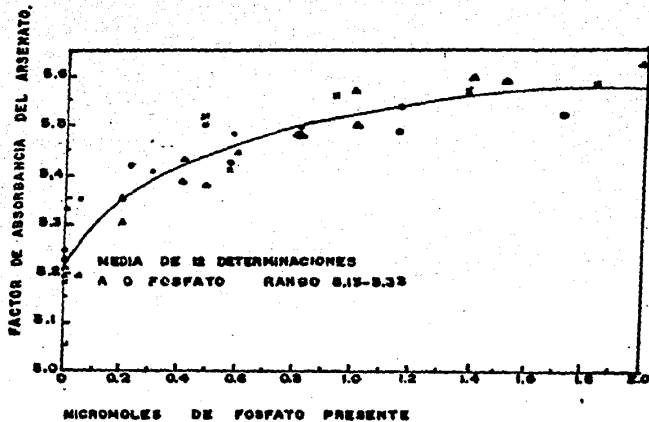


Fig. 7 Factores de absorbancia en diferente medio como una función de la concentración del fosfato (O, ●), 0.98  $\mu$ M de arsenato en agua marina dos experimentos (X) 0.79  $\mu$ M de arsenato de agua marina. (▲) 0.94  $\mu$ M de Arsenito oxidado, en agua marina. (△) 0.99  $\mu$ M de Arsenato en agua desionizada. (43)

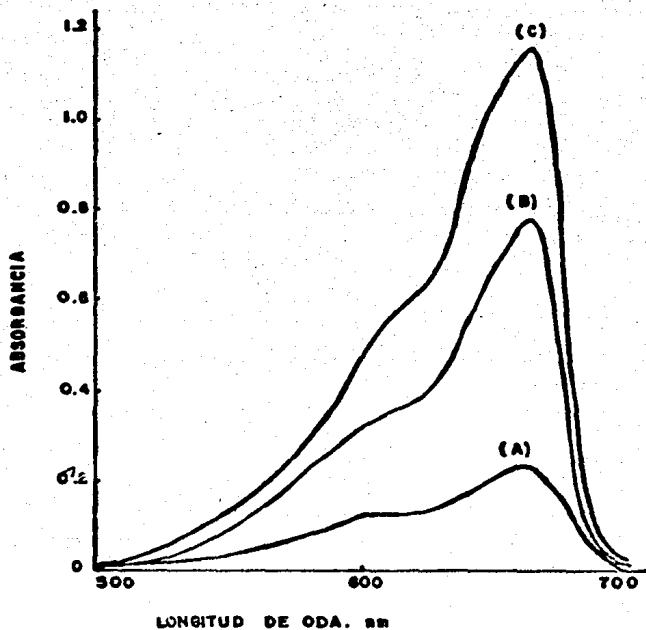


Fig. 8 Espectro de absorción de a) 1.55  $\mu\text{g}$  de P, b) 4.65  $\mu\text{g}$  de P.  
a) 7.75  $\mu\text{g}$  de P.  
La concentración del Mo. es  $2 \times 10^{-2} \text{M}$ .  
La concentración del azul de metileno es  $8 \times 10^{-5} \text{M}$  (68)

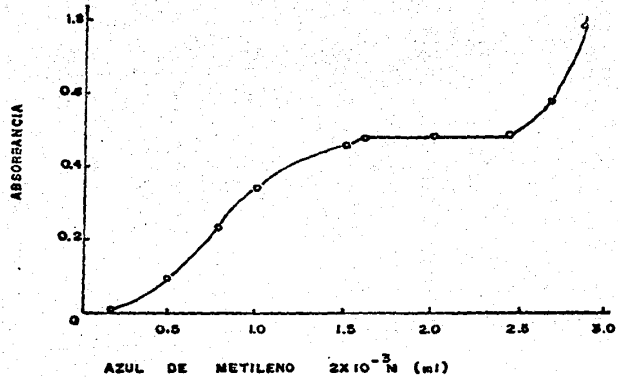


Fig. 9 Efecto de la concentración del azul de metileno. 3.1  $\mu\text{g}$  de P.  
 La concentración del molibdeno es  $2 \times 10^{-2}$   
 M referido al reactivo blanco a 655 nm

(68)

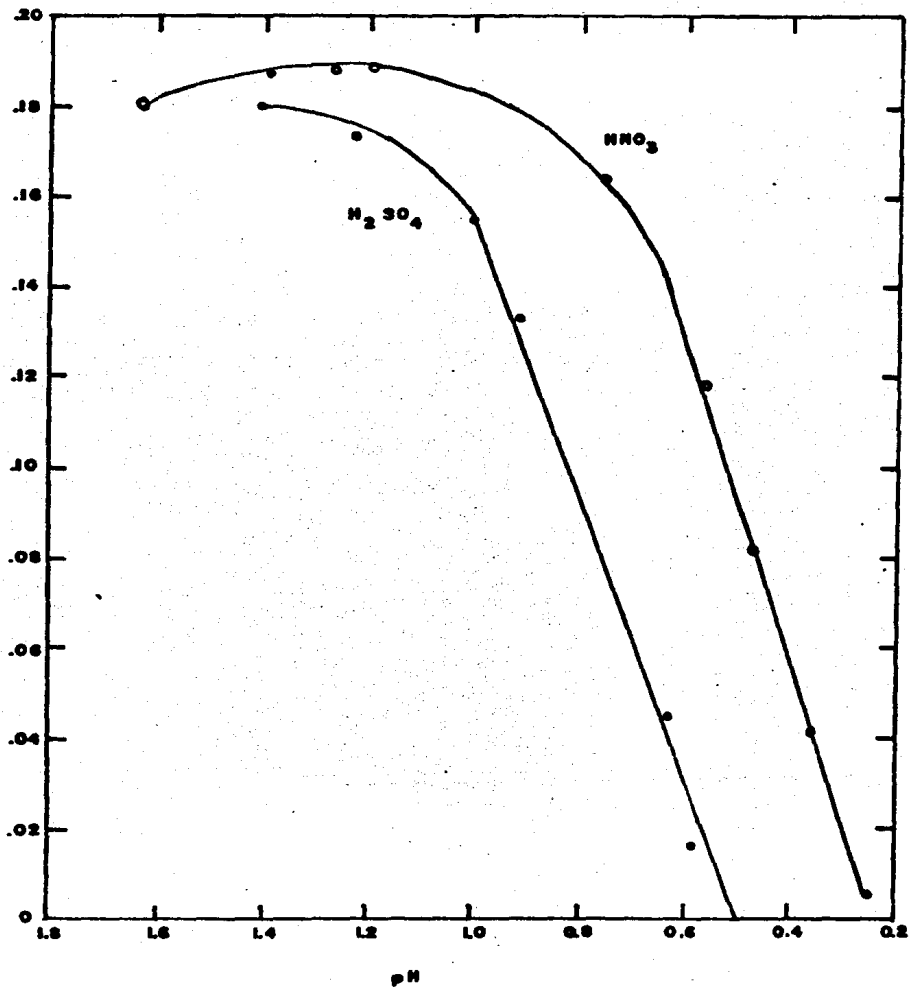


Fig. 10 Absorbancia del ácido 12 molibdo-fósforico contra pH para el ácido — sulfúrico y nítrico.

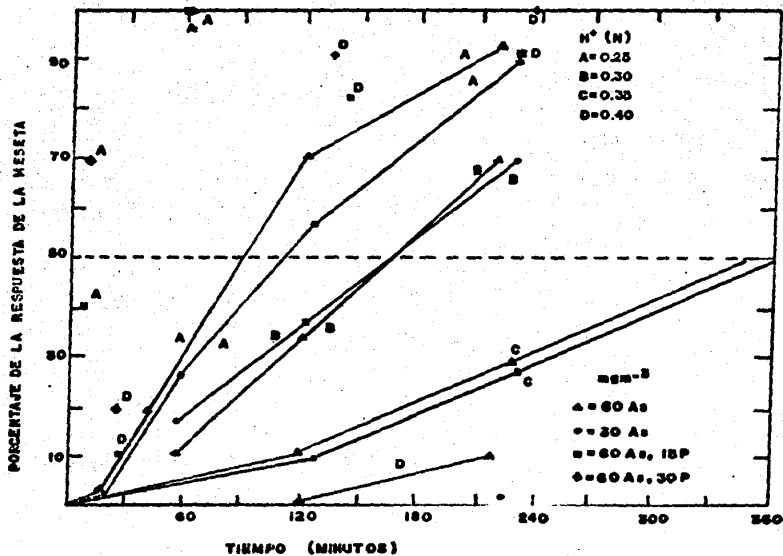


Fig. 11 Desarrollo del complejo molibdato-Au(V) contra tiempo para Au (V) y mezcla de AS (V)-P estándar: los efectos del incremento de  $H^{\circ}$  y  $H^{\circ}$ : Mo; las -- concentraciones están en  $mg\ m^{-3}$  durante el desarrollo de color. (66)

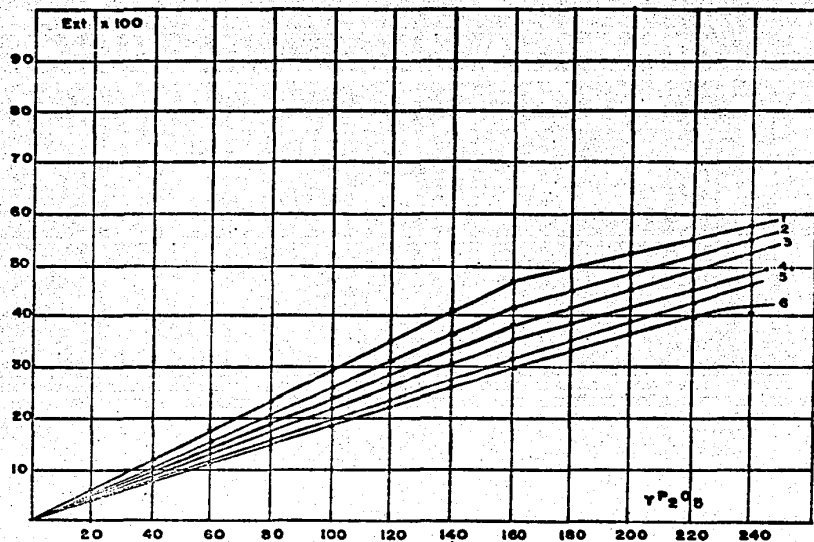


Fig. 12 Efecto de la cantidad de reactivo en la ley de Berr. (16)

- 1.- 0.4 ml de reactivo
- 2.- 0.6 ml de reactivo
- 3.- 0.8 ml " "
- 4.- 1.0 ml " "
- 5.- 1.2 ml " "
- 6.- 1.5 ml " "

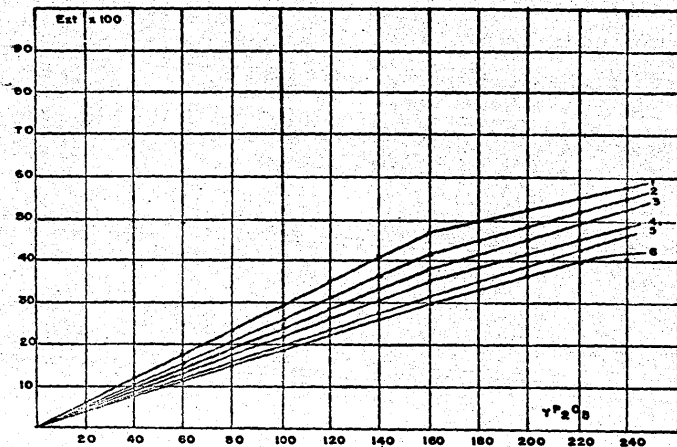


Fig. 12 Efecto de la cantidad de reactivo en la ley de Berr. (16)

- 1.- 0.4 ml de reactivo
- 2.- 0.6 ml de reactivo
- 3.- 0.8 ml " "
- 4.- 1.0 ml " "
- 5.- 1.2 ml " "
- 6.- 1.5 ml " "



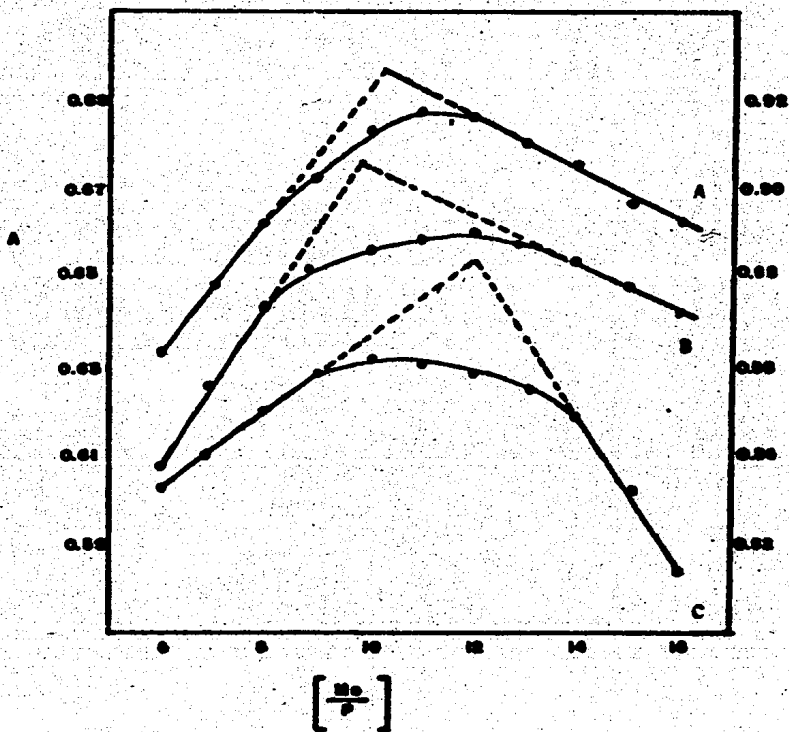


FIG. 13 Determinación de Mo:P por el método de variación continua (A) Acido molibdoantimonilfosforico, 880 nm; (B) Acido molibdoantimonilfosforico, 710 nm; (C) Acido molibdoantimonilfosforico, 840 nm;  $[P] + [Mo] = 4 \times 10^{-3} N$ ;  $[Sb] = 2 [S] [H^+] / [MoO_4^{2-}]$  70 (30)

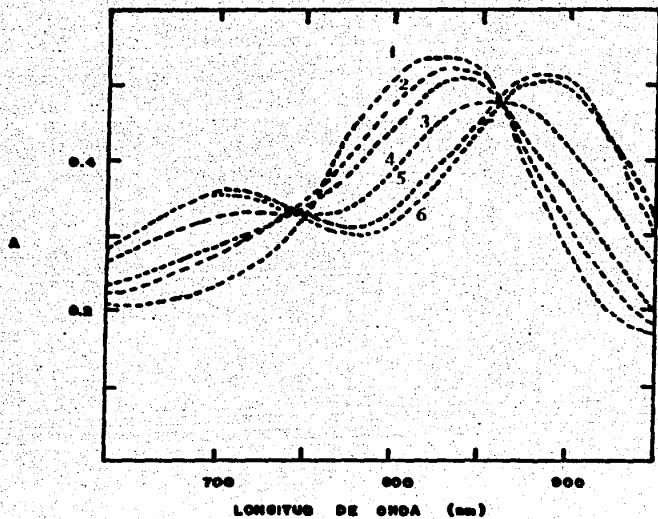


Fig. 14 Efecto en el espectro del incremento de la concentración de antimonio.  $[KH_2PO_4] = 21.2 \mu M$ ;  $[Sb] / [P]$  : (1) — 0.47; (2) 0.71; (3) 0.06; (4) 1.42; (5) 1.89; (6) 2.37-4.74

(30)

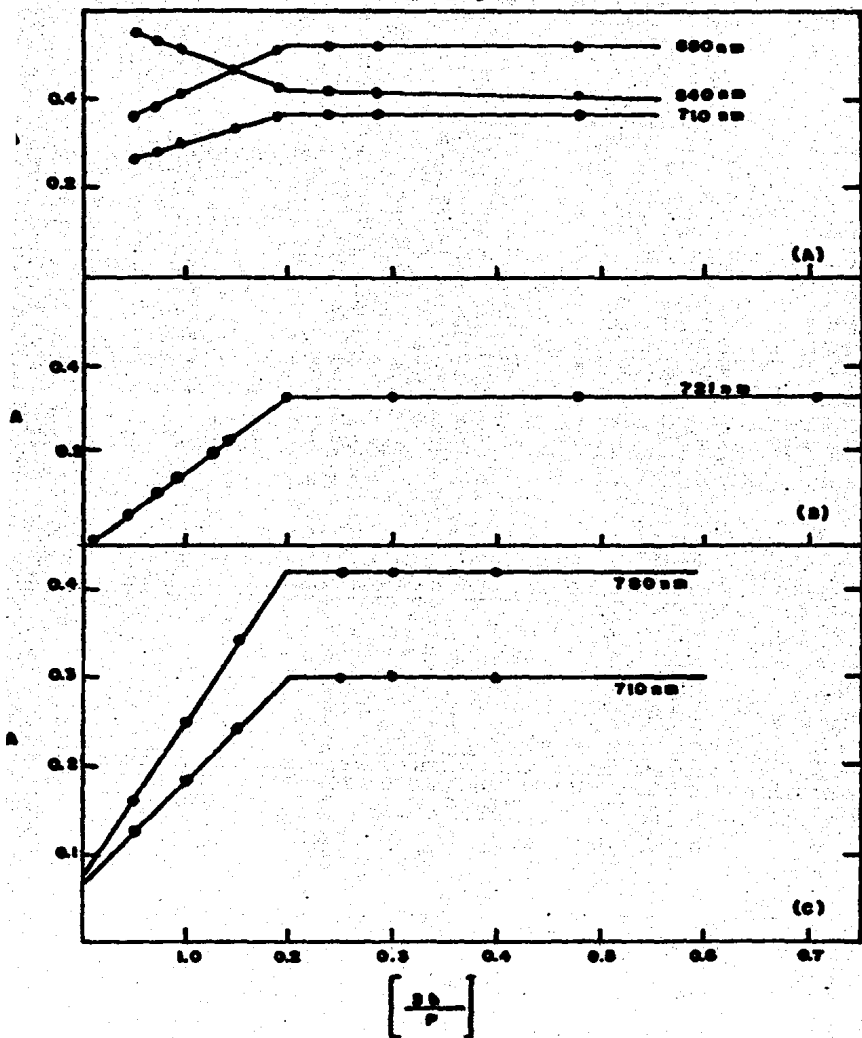


Fig. 15 Determinación de Sb: por el método de la razón molar. (A)Acido molibdoantimonilfosfórico, acuoso, calentado; (B) Acido molibdoantimonilfosfórico, extraído con butil acetato, calentado; (C) Acido molibdoantimonilfosfórico, acuoso sin calentar. (30)

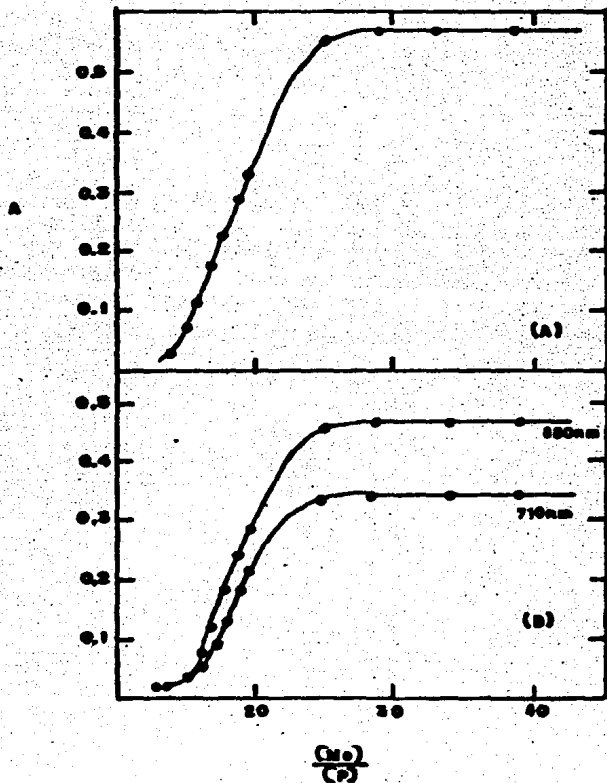


Fig. 16 Estudio de Mo:P por el método de la razón molar. (A) ACido molibdofosfórico; (B) ACido molibdoantimonilfosfórico;  $[P] = 21.2 \mu M$   
 $[Sb] = 41.4 \mu M$ ;  $[H^+] / [MoO_4^{2-}] = 75$  (30)

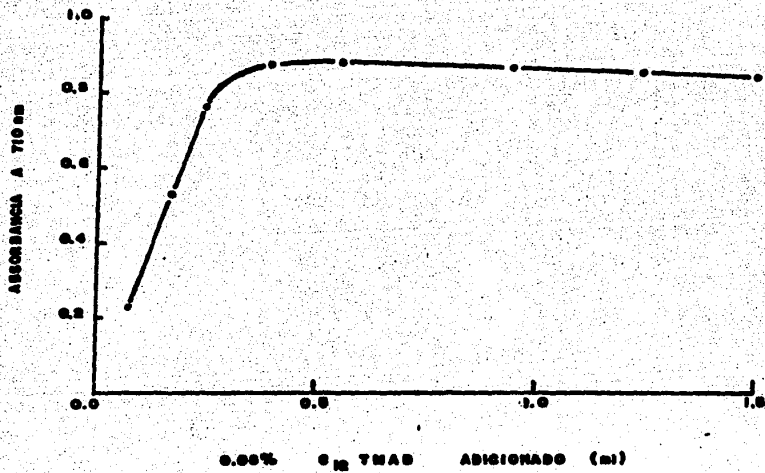


Fig. 17 Efecto de C<sub>12</sub> TMAB en la absorbancia de 7.3  $\mu$ g de P/100 ml  
(C<sub>12</sub> TMAB) Bromuro de dodeciltrimetilamonio (24)

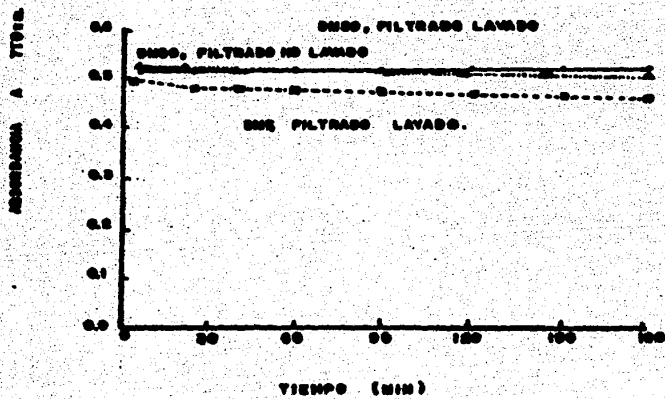


Fig. 18 Efecto de los diferentes solventes en la absorbancia y estabilidad del azul formoculibano ( 4.17 $\mu$ g de F) (20)

(DMSO) Dimetilsulfóxido  
 (S.N.F.) N,N Dimetilformamida

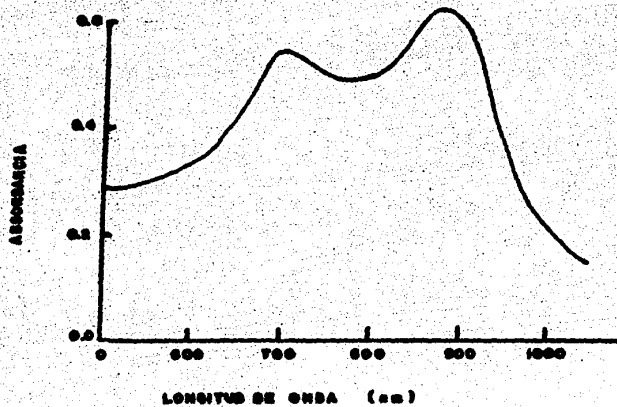


Fig. 19 Espectro de absorción del azul de fosfomolibdeno en DMSO  
(0.834  $\mu\text{g/ml}$  de P.)  
(DMSO) Dimetilsulfóxido) (84)

1270

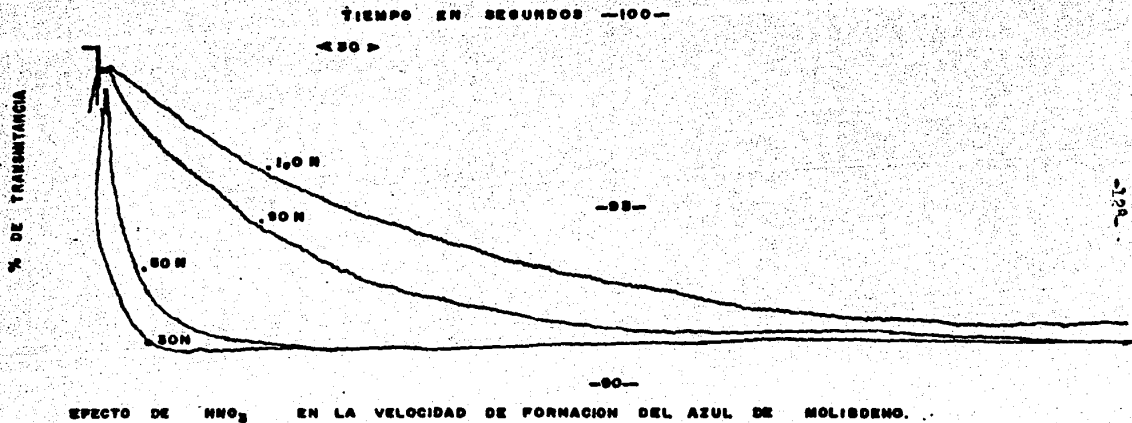


Fig. 20 Efecto de  $\text{HNO}_3$  en la velocidad de formación del azul de molibdeno.



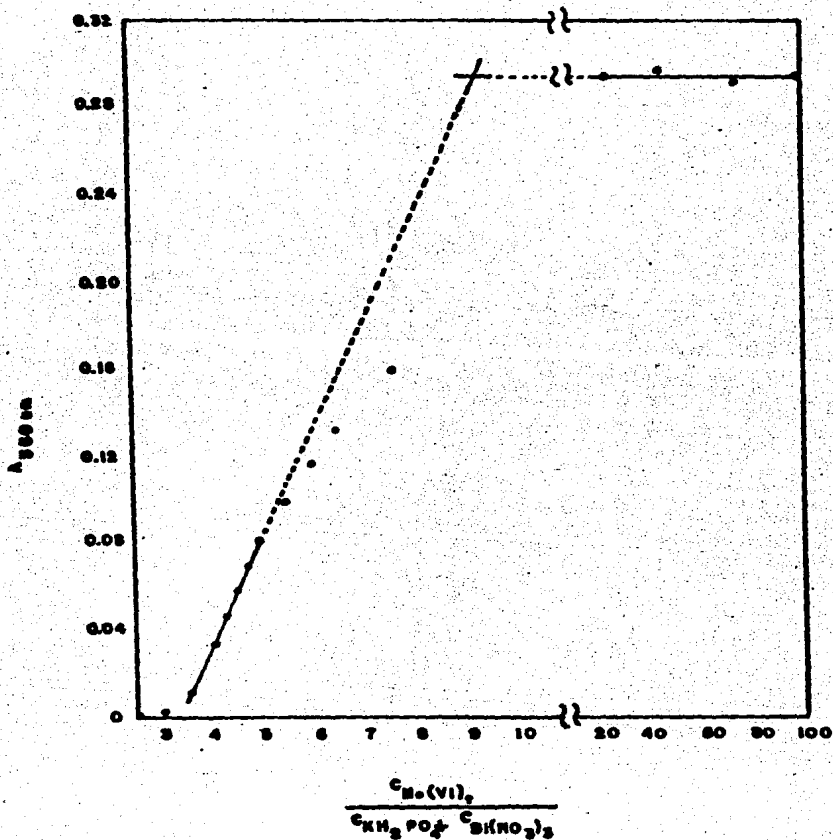


Fig. 21 Absorbancia de 18-MBiPA contra la razón molar del molibdato total entre el fósforo y el bismuto.

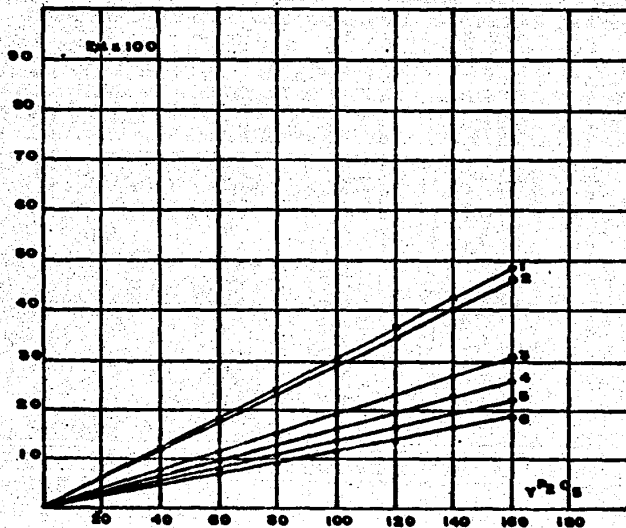


Fig. 22 Efecto de la temperatura en la ley de Beer. (16)

- 1.- Temperatura de 98' (ebullición)
- 2.- " " 95'
- 3.- " " 85'
- 4.- " " 75'
- 5.- " " 65'
- 6.- " " 55'

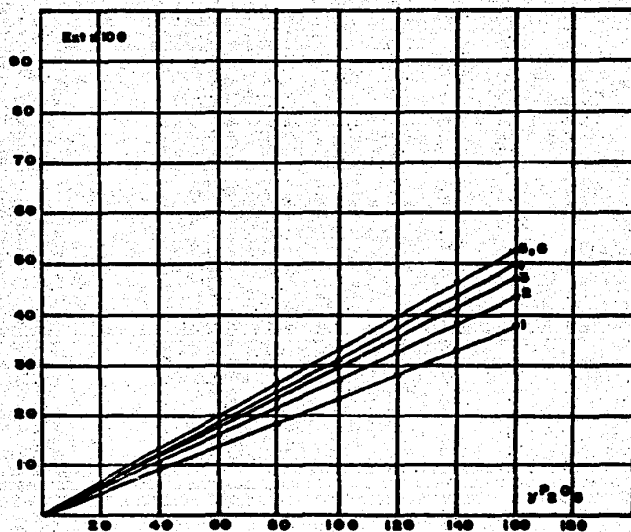


Fig. 23 Influencia del tiempo de calentamiento en la ley de Barr.

(16)

- 1.- 5 minutos
- 2.- 8 "
- 3.- 10 "
- 4.- 12 "
- 5.- 15 "
- 6.- 20 "

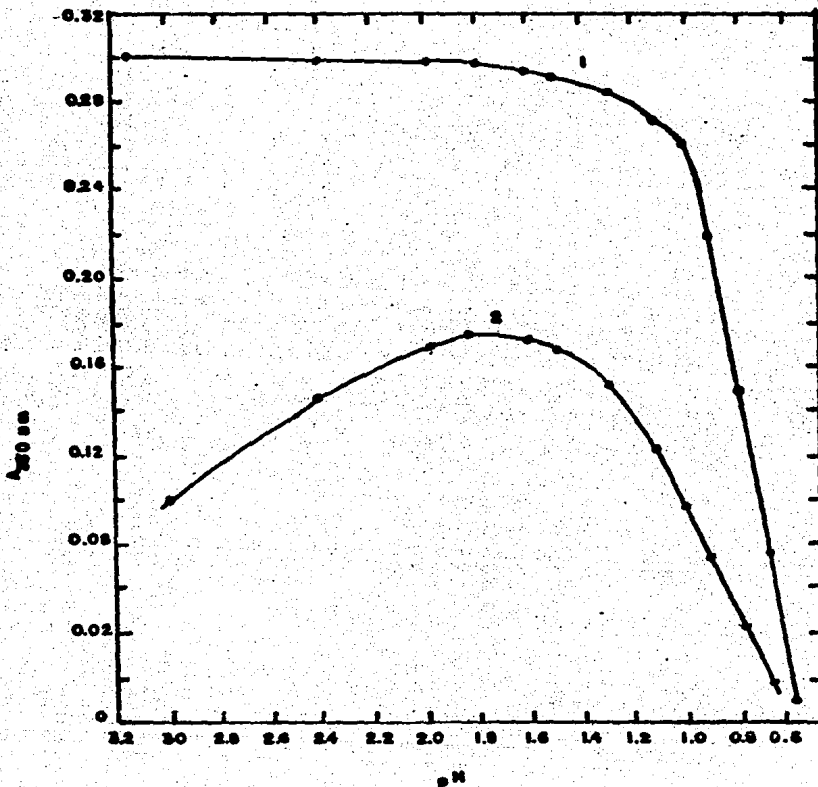


Fig. 24 Efecto del  $p^H$  en la absorbancia del ácido 18-molibdobis-motofosfórico (curva 1) y el ácido 12-molibdofosfórico - (curva 2)

Table I.

Comparación de algunos métodos de extracción espectrofotométrica  
Para fósforo como ortofosfato (63):

Método	$\lambda$ nm	$(\times 10^4)$ mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Rango óptimo para fósforo	Absorbancia del blanco
Molibdofosfato	310	2.44	0 - 30 $\mu\mu$	0.05
Azul de molibdeno	625	1.92	-----	-----
Vanadomolibdofosfato	725	2.27	0.2-1.5 n.n.m.	-----
	308	-----	0.2-1.1 n.n.m.	-----
Método indirecto con				
2-amino-4-clorobenzenotiol	710	9.60	0.2-5 $\mu\mu$	
Flotación con azul de metileno	660	25	0.3-3.1 $\mu\mu$	0.10
Extracción con T safranina	532.5	19	0.2-2 $\mu\mu$	-----
Extracción con azul de metileno	655	4.8	0.8-8 $\mu\mu$	-----
Extracción con Iodo verde	610	7.1	-----	-----
Extracción con cristal violeta	582	8.1	0.03-0.3 n.n.m.	-----
Extracción con violeta de etilo				
	(B) 602	27	0.02-0.6 $\mu\mu$	-----
	(A)		0.002-0.06 n.n.m.	0.08

Esta tabla compara la sensibilidad de diversos métodos siendo la extracción con violeta de etilo altamente sensible y un procedimiento relativamente simple.

Tabla II.

Determinación espectrofotométrica de fósforo en varios materiales.<sup>(70)</sup>

Muestra	% de Fósforo certificado	% de Fósforo que se en- contró en- la muestra	Absorbencia adición estándar (10 cm de P)
Aleación de Aluminio "A" BGS 181	-----	0.0012	0.52
Latón mangánico BGS 179	0.06	0.0575	0.510
Bronce "A" BGS 183	0.25	0.244	0.440
	(rango 0.22-0.26)		
Cupro níquel "A" BGS 180	-----	0.0014	0.485
Hierro puro BGS 149/2	0.005	0.005	0.510
	(rango 0.004-0.007)		
Acero Ni-Cr-Mo BGS 225/1	0.019	0.018	0.530
	(rango 0.018-0.020)		
Acero Cr-V BGS 224	0.012	0.0106	0.445
	(rango 0.010-0.013)		
Acero inoxidable 18-8 + Ti	0.020	0.0196	0.505
BGS 235/1	(rango 0.018-0.022)		
Aleación magneto permanente BGS 233	-----	0.0137	0.405
Ferro-molibdeno BGS 231 / 2	0.08	0.096	0.455
	(rango 0.08-0.09)		
Ferro-manganeso BGS 208	0.237	0.248	0.430

Tabla VII.

Influencia de la relación  $N_o(VI) : N_o(V)$  en la formación del color azul del complejo azul de molibdeno. (16)

Tubo #	$N_o(V)$ 0.4 N ml	$N_o(VI)$ 0.4 N ml	$N_o(VI) : N_o(V)$
1	0.2	0.1	0.5
2	0.2	0.2	1.0
3	0.2	0.3	1.5
4	0.2	0.4	2.0
5	0.2	0.5	2.5
6	0.2	0.6	3.0
7	0.2	0.7	3.5
8	0.2	0.8	4.0
9	0.2	0.9	4.5
10	0.2	1.0	5.0

En los números 1, 2 y 3 la solución no cambia, con el número 4 la solución toma una coloración azul pálido y con el número 5 y 6 un azul intenso. El número 4 se toma como límite para la relación  $N_o(VI) : N_o(V)$  un valor igual o mayor que dos.

Tabla IV.

Determinación de arsénico en compuestos orgánicos  
Análisis por método semimicro<sup>(a7)</sup>.

Compuesto Orgánico	Peso de la muestra (mg)	μ de As encontrado	μ de As teórico	μ de error
Acido 3-2(hidroxi-etilureido)				
-4- hidroxi fenil arsénico	21.106	22.46	22.40	0.3 +
6-7-dimetoxi-3-nitro-9-(3-dietilamino-2- hidroxipirrolidina-acridina) di-(4-glicol-aminofenilarsenato) (Rutenol <sup>R</sup> )	30.182	15.61	15.31	2.0 +
n-N-glicoliarsenilato de sodio tetrahidratado (Quarcy <sup>R</sup> )	11.221	20.74	20.30	2.2 +
Acido 4-(2-hidroxi-etilureido)-fenilarsenico	22.783	24.65	24.63	0.1 +
Solución de arsenito de sodio				
0.1 N .	1.00 ml	0.373	0.375	0.5 -

Las muestra de los compuestos orgánicos se consideran de por lo menos 97 % de pureza basado en el análisis elemental para carbono, hidrógeno y nitrógeno.



Tabla V.

Determinación de arsénico en compuestos orgánicos.

Análisis por el método micro<sup>(97)</sup>.

Compuesto orgánico	Peso de la muestra (mg)	Absorbancia	% de As encontrado	% de error.
Glicobiasol, U.S.P.				
14.78 % de As (Milibis <sup>®</sup> )	5.605	0.253	14.7	-0.6
Acido -O- arsenflico				
33.7 % de As	4.860	0.405	33.3 %	-1.2
	4.905	0.423	32.8	-2.7
	2.224	0.235	34.5	+2.4
Acido 4-(2-Hidroxi-etilursido)				
fenilarsénico 24.6 % de As	2.897	0.221	25.9	+5.3
	2.395	0.186	25.4	+3.3
	2.346	0.180	25.0	+1.6
	2.446	0.186	24.8	+0.8
	2.421	0.186	25.1	+2.0

Tabla VI.  
 Efecto de las concentraciones de polibromo de arsénico y ácido  
 sulfúrico en la absorción en la determinación  
 de arsénico. (76)

Medida a 266 m $\mu$  en una celda de 1 cm.

ml de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		ml de polibromo de arsénico al 2.4.							
A	N.	1	2	3	4	5	7	10	
A	2.5	0.001	-----	0.020	-----	-----	-----	-----	A = Blanco
B	2.5	0.628	0.000	0.893	-----	-----	-----	-----	B = 100 $\mu$ g de As
A	5.0	0.003	0.005	0.005	0.015	0.017	0.035	-----	
B	5.0	0.026	0.610	0.624	0.645	0.761	1.062	-----	
A	7.5	0.000	-----	0.002	-----	0.003	0.005	-----	
B	7.5	0.001	-----	0.628	-----	0.613	0.613	-----	
A	10.0	0.000	-----	0.000	-----	0.002	0.003	0.005	
B	10.0	0.001	0.000	0.000	-----	0.613	0.620	0.620	
A	15.0	0.000	-----	0.001	-----	0.002	0.000	0.004	
B	15.0	0.000	-----	0.002	-----	0.000	0.083	0.571	

Tabla VII

Métodos y frecuencias por decenios

Métodos	1950	1960	1970	1980
a) Sin reducción			X	
b) Reducción al azul de molibdeno	XX	XXX	XXX	XX
c) Por extracción	XX	X		X
d) Extracción y redu- cción al azul de mo- libdeno	XX	XXX		
e) Extracción y tin - turas estiónicas -			X	XXX

El método azul de molibdeno se ha utilizado desde tiem-  
pos atrás hasta la fecha con mayor frecuencia que los otros  
métodos, como puede observarse en esta tabla.

Tabla VIII

Métodos y años en que se publicó la investigación.

a) Sin reducción	Método I	1971
b) Reducción al- azul de molibdeno	Método II	1957
	• III	1959
	• IV	1962
	• V	1967
	• VI	1969
	• VII	1972
	• VIII	1974
	• IX	1974
	• X	1981
	• XI	1984
c) Por extracción	Método XII	1968
	• XIII	1983
	• XIV	1953
	• XV	1954
d) Por extracción y reducción al azul de molibde no	Método XVI	1956
	• XVII	1958
	• XVIII	1961
	• XIX	1964
	• XX	1968
e) Extracción y tin- turas catiónicas	Método XXI	1977
	• XXII	1981
	• XXIII	1981
	• XXIV	1982
	• XXV	1984

Tabla II

Materia en la cual se ha determinado Fósforo y/o Arsénico	Método del azul de molibdeno	Otros Métodos
Agua	x	x
Metales	x	x
Minerales de Hierro	x	x
Acero	x	—
Suelos	x	x
Plantas	x	—
Sedimentos	x	—
Sales	x	—
Compuestos orgánicos	x	—

De los 25 métodos aquí analizados, 15 son de azul de molibdeno y los 10 restantes de otros métodos; como puede observarse arriba, el método azul de molibdeno tiene mayor número de aplicaciones que todos los otros métodos juntos.

En los métodos de azul de molibdeno, aún cuando hay la posible formación del complejo arsenomolibdeno y/o fosfomolibdeno, la mayoría de métodos son específicos para la determinación de fósforo y muy pocos para arsénico.

Capitulo V.

CONCLUSIONES.

Los métodos analíticos para la determinación de fósforo y/o arsénico pueden agruparse dentro de 5 categorías:

a) Formación directa de complejos sin reducción como el molibdofosfato y el vanadomolibdofosfato.

b) Formación del complejo molibdofosfato o molibdoarsenato y su reducción al azul de molibdeno con un reductor como: Fe (II), Sn (II), hidrazina, hidroquinona y ácido ascórbico.

c) Por extracción del complejo molibdofosfato o molibdoarsenato con un disolvente como: metil isobutil cetona y 1-butanol en cloroformo.

d) Por extracción del complejo y posteriormente su reducción con algún agente reductor, para formar el azul de molibdeno.

e) La formación del complejo fosfomolibdato o arsenomolibdato y el uso de tinturas catiónicas (verde malaquita, azul de metileno, violeta de etilo), sin el uso de un agente reductor y su extracción con algún disolvente.

Todos éstos métodos implican la formación del complejo fosfomolibdato o arsenomolibdato.

Para seleccionar el método óptimo en la determinación de fósforo y arsénico es necesario considerar:

Primero, qué tipo de muestra se va analizar: agua y/o ses marina, de río, de pozo, de desecho; plantas, compuestos orgánicos, materia biológica, aleaciones, metales, sales, sedimentos.

Segundo, conocer las interferencias pues como ya se dijo anteriormente el P, As, Ge y Si pueden formar el complejo azul de molibdeno y para evitarlo puede utilizarse una reducción para las especies no deseadas extracción selectiva o control del pH de la

reacción.

Tercero, la sensibilidad del método que define el intervalo de concentración que se puede determinar.

Cuarto, el tiempo de reacción que es muy importante y más si se trata de un análisis de rutina, por lo que existen varias modificaciones a los métodos reductivos y no reductivos para acelerar la formación del color azul de molibdeno.

Después de hacer estas consideraciones podemos concluir que el método azul de Molibdeno es el más adecuado, ya que, tiene una técnica específica para cada tipo de muestra; considera las interferencias que puedan presentarse y como eliminarlas. El color es fácilmente reproducible y solo se requiere una curva de calibración.

Puede adicionarse antimonio(III), Bi, Ti o Th para acelerar la formación del color azul debido a que se facilita la reducción.

El método azul de Molibdeno ha sido modificado por varios autores para obtener más rápidamente la coloración azul, mayor selectividad y más alta sensibilidad.

Recientemente existen métodos basados en la extracción del heteronoli con el uso de tinturas catiónicas que suera en algunos aspectos al método azul de Molibdeno, sin embargo, presentan desventajas como por ejemplo la absorbancia del reactivo blanco es grande -- para el efecto de la concentración requerida por el solvente de extracción, el tiempo de agitación es mayor y el color se decolora gradualmente.



Capitolo VI:

BIBLIOGRAFIA.

- ( 1 ) Andrea Memret O.  
Determination of Arsenic Species in Natural Waters.  
Analytical Chemistry 49 / 6 / 820 - 822 (1977).
- ( 2 ) Aoyama Mamoru, Toshiyuki Hobo and Shigetaka Suzuki.  
Inal. Chim. Acta 120 / 237 - 241 (1981).
- ( 3 ) Idem, Ibid, 141 / 427 - 430 (1982)
- ( 4 ) Herman S.S., J.W. Mc. Iaren and S.W. Willie.  
Inal. Chem. 52 / 488 - 492 (1980).
- ( 5 ) Phargava, J.P. Donavan, and W. G. Hines.  
Inal. Chem. 44 / 14 / 2402 - 2404 (1972)
- ( 6 ) Phargava Cm. P. and W. Grant. Hines.  
Inal. Chem. 48 / 12 / 1701 - 1704 (1976)
- ( 7 ) Phargava Cm. P., Athanasios Alexiou and W. G. Hines.  
Talanta 25 / 357 - 359 (1978).
- ( 8 ) Phargava Cm. P.  
Talanta 26 / 146 - 148 (1978)
- ( 9 ) Phargava Cm P., Michael Gmitro and W. G. Hines.  
Talanta 27 / 263 - 267 (1979)
- (10) Phargava Cm P. and Michael Gmitro.  
Rapid photometric determination of phosphorus in iron ores -  
and related materials as phosphomolybdenum- blue.  
Talanta 31 / 4 / 301 - 303 (1984)
- (11) Boltz D.P. and Mellon W. G.  
Inal. Chem. 19 / 873 - 877 (1947)
- (12) Idem, Ibid, 20 / 740 - 7 52 (1948)
- (13) Püttcher G. J. F., G. F. Van Gent and G. Pries.  
A rapid and sensitive sub-micro phosphorus determination.  
Inal. Chim. Acta, 24 / 203 - 204 (1961).

- (14 ) Chalmers Robert A. Adele D. Thomson.  
A method for the determination of phosphorus in organic compounds.  
Analytica Chimica Acta 18 / 575 - 577 (1958).
- (15 ) Chaillovil Furush and Fred C. Anson.  
Anal. Chem. 17 / 9 / 2418 - 2423 (1978).
- (16 ) Conde F. Lucena and I. Prat.  
A new reagent for the colorimetric and spectrophotometric determination of phosphorus arsenic and germanium.  
Anal. Chim. Acta. 15 / 473 - 479 (1957).
- (17 ) Cotton F. Albert y Geoffrey Wilkinson.  
Química Inorgánica avanzada.  
Tercera edición.  
Editorial LIMUSA.  
1974.
- (18 ) Crouch S. R. and H. V. Falmstadt and automatic reaction rate method for Determination of phosphate.  
Anal. Chem. 30 / 10 / 1090 - 1093 (1962).
- (19 ) Crouch S.R. and H. V. Falmstadt.  
A mechanistic Investigation of molybdenum blue method for determination of phosphate.  
Anal. Chem. 39 / 10 / 1084 - 1089 (1967).
- (20 ) Crowther Joan, Bernard Wright and Peter Wright.  
Semiautomated Determination of total phosphorus and total Kjeldahl nitrogen in surface waters.  
Analytica Chimica Acta. 119/313 - 321 (1980).
- (21 ) Dean R.B. and T. J. Dixon.  
Anal. Chem. 23 / 636 (1951).

- (22) DeSesa, V. A. and J.P. Rogers.  
Anal. Chem. 26 / 1381-1385 (1954).
- (23) Thoret Lucien et Michele Trouillas.  
Dosages en analyse minérale par extraction à l'aide de réactifs colorés.  
Anal. Chim. Acta: 21 / 86 - 89 (1950).
- (24) Evans Robert John and Selma I. Bendamer.  
Determination of Arsenic in Biological materials.  
Anal. Chem. 26 / 3 / 595 - 598 (1954).
- (25) Foss A. G., S. Sclavmaloo and Thorburn.  
Anal. Chim. Acta. 88 / 107 - 200 (1977).
- (26) Foss A. G. and D. Phenot.  
Analyst 106 / 883 - 889 (1981).
- (27) Foss A. G. and N. F. Rebsen.  
Analyst 106 / 1288 - 1295 (1981).
- (28) Foss A. G. and N. F. Rebsen  
Flow Injection voltammetric determination of phosphate direct injection of phosphate into molybdate reagent.  
Analyst. 107 / 566- 570 (1982).
- (29) Goldman H. D., L. G. Harris.  
Kinetic and Spectrophotometric study of the formation and reduction of a phosphorus-bismuth Dimeric Heteropolymolybdate  
Anal. Chem. 41/ 3 / 490- 495 (1969).
- (30) Going J.F. and S. J. Eisenreich.  
Spectrophotometric studies of reduced molybdoantimonilphosphoric acid.  
Analytica Chimica Acta 70 / 95 - 106 (1974).

- (31 ) Golkowska A. and L. Pszonicki.  
A study of the composition and properties of the ion-association complex.  
Talanta 20 / 749- 754 . (1973).
- (32 ) Colterman H. L. and I. F. Wurtz.  
A sensitive, rapid determination of inorganic phosphate in presence of labile phosphate esters.  
Anal. Chim. Acta. 25 / 295 - 297 (1961).
- (33 ) Grabinski Archibald A.  
Anal. Chem. 53 / 966 - 968 (1981).
- (34 ) Guerrero N., M.D. Lastra, M. Oliva, L. Vierna.  
Manual de introducción a las técnicas de investigación bibliográfica.  
Facultad de Químicas U. N. A. M.  
México D.F. 1984.
- (35 ) Haig Agemian and E. Bedek.  
A semi-automated Method for the determination of total arsenic and selenium in soils and sediments.  
Analytica Chimica Acta. 119 / 323- 330 (1980).
- (36 ) Hamon R. F., A. S. Phan and A. Chow.  
Talanta 29 / 313 - 326 (1982).
- (37 ) Heslop R. B. and E. F. Pearson.  
The effect of arsenate and of transition-metal ions, on the precipitation of phosphate as ammonium 12-molybdophosphate.  
Anal. Chim. Acta. 33 / 522- 531 (1965).
- (38 ) Hiraike Masataka, Yuji Yoshida and Tsushi Mizuike.  
Anal. Chim. Acta 81 / 185 - 189 (1976).

- (39 ) Hueck G. W. and D. F. Boltz.  
Anal. Chim. Acta. 28 / 1168 - 1170 (1956).
- (40 ) Hurford Thomas R. and D. F. Boltz.  
Indirect ultraviolet spectrophotometric and atomic absorption  
spectrometric methods for determination of phosphorus and --  
silicon by heteropoly chemistry of molybdate.  
Anal. Chem. 40 / 2 / 379 - 382 (1968).
- (41 ) Jean W. Comp. Rend.  
Anal. Chim. Acta. 14 / 172 - 175 (1956).
- (42 ) Jean W.  
Formation Du Complexe phosphomolybdique Reduit.  
Anal. Chim. Acta. 31 / 24- 32 (1964).
- (43 ) Johnson David L. and Michael E. C. Wilson.  
Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and -  
phosphate in natural waters.  
Analytica Chim. Acta. 58 / 289 - 299 (1972).
- (44 ) Johnson H.N., G. F. Kirkbright, and R. J. Whitehouse.  
Anal. Chem. 45 / 9 / 1603 - 1605 (1973).
- (45 ) Kennedy J. F. and D. A. Westman.  
A modified spectrophotometric method for the simple rapid-  
determination of phosphate.  
Anal. Chim. Acta. 55 / 448- 449 (1971).
- (46 ) Khan Anjum S. and A. Chow.  
Studies o the extraction of phosphomolybdate by polyether -  
Foam.  
Talanta 30 / 173 - 178 (1983).
- (47 ) Kitazume Tsuchi, Norio Shibata and Norikazu Washimoto.  
Talanta 23 / 113 - 115 (1976).

- (48) Fitazume E., W. Shibata and W. Washimoto.  
Anal. Chim. Acta. 91 / 375 - 378 (1977).
- (49) Kirkbright G. F., P. Narayanaswamy and T. S. West.  
Anal. Chem. 43/ 11 / 143A - 143B (1971).
- (50) Leyden Donald E. and Wolhard Wegscheider.  
Anal. Chem. 53 / 9 / 1059 A - 1065 A (1981).
- (51) Lueck Charles W. and D. F. Poltz.  
Spectrophotometric study of modified heteropoly blue method -  
for phosphorus.  
Anal. Chem. 28 / 7 / 1168 - 1171 (1956).
- (52) Idem, Ibid, 30/ 183 - 185 (1958).
- (53) Mamoru Aoyama, Toshiyuki Hobo and Shigetaka Suzuki.  
Precipitate flotation of trace phosphate ion in waters.  
Analytica Chimica Acta. 153 / 291 - 295 (1983).
- (54) Mc Chesney E. W. and W. F. Banks, Jr.  
Anal. Chem. 27/ 987 - 989 (1955).
- (55) Watsuo Tsutomu, Junichi Shida and Taichiro Furihara.  
Extraction-Spectrophotometric determination of phosphate as -  
the methylene blue molybdo-phosphate.  
Talanta 23 / 385 - 387 (1976).
- (56) Matsuo Tsutomu, Junichi Shida and Taichiro Furihara.  
Extraction - Spectrophotometric determination of phosphate as  
the methylene blue molybdo-phosphate.  
Anal. Chim. Acta. 91 / 365 - 369 (1977).
- (57) Michael A. DeSesa and Rogers I. P.  
Anal. Chem. 26 / 1278 - 1281 (1955).
- (58) Michael A DeSesa and Lockhart P Rogers.  
Spectrophotometric determination of arsenic phosphorus, and si

licon in the presence of each other.

Anal. Chem. 26 / 8 / 1381 - 1382 (1954).

- (60) Miyazaki Akira, Akira Kimura and Yoshimi Umezaki.

Anal. Chim. Acta. 127 / 01-101 (1981).

- (61) Miyazaki Akira, Akira Kimura and Yoshim Umezaki.

Analytica Chimica Acta. 138 / 121-127 (1982).

- (62) Motomizu S. T. Wakimoto and Y. Toei.

Anal. 128 / 320 / 232 (1982).

- (63) Motomizu Shoji, Toshiaki Wakimoto and Kyoji Toei.

Solvents Extraction of molybdenophosphate with cations dyes and spectrophotometric determination of microamounts of phosphate in waters.

Talanta 20 / 330 - 337 (1982).

- (64) Motomizu S. T. Wakimoto and Y. Toei.

Analyst 108 / 361 366 (1983).

- (65) Motomizu Shoji, Toshiaki Wakimoto and Kyoji Toei.

Solvent Extraction- spectrophotometric determination of phosphate with molybdate and malachite green in river water and sea water.

Talanta 31 / 235 - 240 (1984).

- (66) Kuroda Y., Y. Yokoiama and S. Ikeda.

Anal. Chim. Acta. 48 / 340-352 (1969).

- (67) Kuroda Y. and J.P. Riley.

The storage of sea-water samples for the determination of dissolved inorganic phosphate.

Anal. Chim. Acta. 14 / 318 - 319 (1956).

- (68) Kuroda Y. and J.P. Riley.

A modified single solution method for the determination of --



- phosphate in natural waters. Anal. Chim. Acta. 27 / 31-36  
(1962).
- (66) Bekalas P. and W. W. Flynn  
Anal. Chem. 38 / 402 - 407 (1967).
- (70) Bekalas P.  
Spectrophotometric determination of traces of phosphorus by -  
an extraction method.  
Anal. Chim. Acta. 40 / 1-12 (1968).
- (71) Portington J.R.  
Text Book of inorganic Chemistry.  
Sexta edición.  
Great Britain, 1950.
- (72) Pecock Robert L. y J. Donald Shields.  
Métodos Modernos de Análisis Químico.  
Primera Edición  
Editorial IJWUSA  
México 1973
- (73) Pina Georgina L.  
Indirect method for determining silicon and phosphorus and -  
analysis of Cuban laterites.  
Talanta 28 / 665 - 668 (1981).
- (74) Pope W. C. and G. F. Varga J.  
Inorg. Chem. 5 / 1249 - 1252 (1966).
- (75) Pope W. C. and Paconstator.  
Ibid., 6 / 1147 - 1152 (1967).
- (76) Portmann J. E. and S. P. Riley.  
Determination of arsenic in sea water marine plants and si-  
licate and carbonate sediments.  
Anal. Chim. Acta. 31 / 509-519 (1964)

- (77) Ramirez Lucoz J.  
The colorimetric determination of phosphate in water at low -  
p.p.m. levels by automatic discrete-sample analysis.  
Anal. Chim. Acta. 78 / 431- 438 (1975).
- (78) Day P. F.  
A routine method for the determination for the determination-  
of arsenic in plants, sediments and natural waters.  
Analytical Chemistry Acta. 72 / 145- 154 (1974).
- (79) Reis P.W., S. A. G. Zerbato, A.C. Jacitho, W. J. Frus and H.  
Peregrin P.  
Fering zones in flow injection analysis.  
Anal. Chim. Acta. 119 / 305 - 311 (1980).
- (80) Rocketein W. and Ferron P.W.  
Anal. Chem. 21 / 1500 - 1503 (1951).
- (81) Schaffer P.I. Fong J. and Firk P.I.  
Anal. Chem. 25 / 343 - 347 (1953).
- (82) Schouwenburg J.G. van and I. Walinka.  
The rapid determination of phosphorus in presence of arsenic,  
silicon and ceranium.  
Anal. Chim. Acta. 37 / 271 - 274 (1967).
- (83) Simon S. J. and D. F. Boltz.  
Anal. Chem. 47 / 1758 - 1761 (1975).
- (84) Smiles A. A. and W. D. Pate.  
Determination of submicrogram quantities of arsenic by radio-  
activation.  
Anal. Chem. 24 / 4 / 717 - 721 (1952).
- (85) Southworth B. G., J. V. Hodecker and F. D. Fleischer.  
Anal. Chem. 30 / 1152 - 1155 (1958).

(86) Stauffer Robert E.

Determination of arsenic and phosphorus compounds in groundwater with reduced molybdenum blue.

Anal. Chem. 55 / 1205 - 1210 (1983).

(87) Strickland and C. F. Koloney.

Anal. Chem. 29 / 1870 - 1875 (1957).

(88) Sutton D.

Espectros electrónicos de los complejos de los metales de transición.

Editorial Revertes S. A.

Espeña 1975.

(89) Sturgeon R. E., S. G. Berman, A. Desaulniers and D. S. Russell.

Talanta 27 / 85 - 94 (1979).

(90) Sturgeon R. E., S. G. Berman, A. .... Idem.

Anal. Chem. 51 / 14 / 2364 - 2366 (1979).

(91) Taguchi Shigeru and Katsumi Goto

Talanta 27 / 819 - 821 (1980).

(92) Taguchi Shigeru and Katsumi Goto.

An application of silanated glass beads to the preconcentration and spectrophotometric determination of traces of phosphorus with molybdate.

Talanta 28 / 613 - 615 (1981).

(93) Taguchi Shigeru and Katsumi Goto, Takayuki Iai, and Yasuko Shimada.

Talanta 30 / 3 / 169 - 172 (1983).

(94) Taguchi Shigeru, Eivuki Ito - Oka.

Application of organic solvent-soluble membrane filters in the

preconcentration and determination of trace elements: spectrophotometric determination of phosphorus as phosphomolybdenum blue.

Anal. Chim. Acta 12 / 5/ 301 - 304 (1955).

(95) Thorburn Burns and J.J.W. Auster.

Spectrophotometric determination of inorganic phosphate in soil extracts by a single solution non reductive method.

Anal. Chim. Acta 12<sup>a</sup> / 257 - 260 (1951).

(96) Rudell L. and D.P. Poltz

Anal. Chem. 30 / 183-185 (1958)

(97) Tuckerman Murray W., Wahn W. Hodacker, Furnett C. Southworth and Kenneth D. Fleicher.

Determination of arsenic in organic compounds rapid micro and semi-micro methods.

Anal. Chim. Acta 21 / 463 - 467 (1959).

(98) Franz Jau Heuen and Harry Zeitlin.

Anal. Chim. Acta 101 / 71 - 77 (1973)

(99) Vanderbercht Bruno W. and Rene F. Van Grisen.

Anal. Chem. 40 / 311 - 315 (1977)

(100) Madelin Coe With F.G. Mellon, Purdue University, Lafayette Ind.

Extraction of heteropoly acids application to determination of phosphorus.

Anal. Chem. 25 / 11/ 1662 - 1673 (1953).

(101) Watanabe Hiroto Yatzumi Goto and Shigeru Taguchi.

Preconcentration of traces elements in seawater by coprecipitation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on  $C_{12}$  bonded silica gel.

Anal. Chem. 53 / 73<sup>o</sup> - 739 (1001)

(102) Zenger T. S. and R.J. Fox.

Anal. Chem. 3<sup>o</sup> / 175<sup>o</sup> - 1762 (1066)

(103) Zel B., H. H. Willard, G.B. Favers and A.J. Bowie.

Anal. Chem. 20 / 16<sup>o</sup>1-16<sup>o</sup>6 (1057).

$\alpha$	Alfa
atm	Atmosfera
cm	Centimetro
$\epsilon$	Coefficiente de absorción molar o absortividad
(w/v)	Concentración peso por volumen
(v/v)	Concentración volumen por volumen
°C	Cera
°	Grado centígrado
°C	Calorías
cm <sup>2</sup>	Centímetro por centímetro cuadrado
l	Litro
$\lambda$	Longitud de onda
$\mu$	Microgramo
$\mu$ l	Microlitro
$\mu$ M	Micromolar
mg	Miliequivalente
mg	Miligramo
ml	Mililitro
mm	Milímetro
M	Molar
nm	Nanometros
N	Normal
n.m.m.	Partes por millón
n.o.	Precipitado
nH	Potencial de Hidrógeno
p.e.	Punto de ebullición
p.f.	Punto de fusión

- R. A. Reactivo analítico
- ( ) Referencia bibliográfica
- ( ) Referencia bibliográfica de dicho método