
FACULTAD DE QUIMICA

U.N.A.M.

87

**Reactivos Orgánicos en la Determinación Gravi-
métrica, Espectrofotométrica y Fluorométrica de
Algunos Metales Transicionales**

T E S I S

Que para obtener el título de :

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a :

RICARDO ARANDA GARCIA

México, D. F.

1978





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

TESIS 1978
LAS M-38
LDB M-38
FECHA M-38 37
PROC M-38
S



Presidente: Guillermo Hernández Angeles
Vocal: Federico Loperena Guerrero
Secretario: Carlos Romo Medrano
1er. Suplente: Francisco Serrano Meneses
2do. Suplente: Rodolfo Sámano Ibáñez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, UNAM.

Sustentante:

Aranda García Ricardo

Asesor del tema:

Carlos Romo Medrano

A mis padres:

Sr. Ricardo Aranda H.

Sra. Guillermina García de A.

Como una muestra de cariño y agradecimiento
por todo el apoyo que me brindaron.

A mis hermanos:

Ma. de Lourdes Aranda G.

Mario Aranda García

Para Aída:

Por todo el apoyo y aliento que me brindó,
como una muestra de amor.

Con un agradecimiento muy
particular al Profesor

Q. Carlos Romo Medrano

A todos mis maestros.

A la Facultad de Química.

I N D I C E

CAPITULO

I.	Generalidades	8
	a) Método Gravimétrico	
	b) Método Colorimétrico ✓ (34 - 50)	
	c) Método Fluorométrico	
II.	El Ditiocarbamato de Na como Reactivo Gravimétrico, Colorimétrico y Fluorométrico	64
	Métodos y Técnicas	
	Datos y Gráficas	
III.	La 8-Hidroxiquinolina como Reactivo - Gravimétrico, Colorimétrico y Fluorométrico	105
	Métodos y Técnicas	
	Datos y Gráficas	
IV.	El 2,3-Naftotriazol como Reactivo Gravimétrico, Colorimétrico y Fluorométrico	182
	Métodos y Técnicas	
	Datos y Gráficas	

I N D I C E

CAPITULO

V. Conclusiones	204
VI. Bibliografía	214

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

INTRODUCCION

Los reactivos orgánicos han tenido en los últimos --- años un desarrollo muy importante en la química analí-- tica, esto ha dado lugar a un amplio campo de aplica-- ción para ellos.

Los reactivos orgánicos tienen ventajas muy aprecia-- bles si se comparan con los reactivos comunes usados-- en el análisis como por ejemplo: que son muy insolu-- bles en agua, su especificidad, la gran selectividad-- que pueden presentar en algunos casos, etc. Debido a estas ventajas, los reactivos orgánicos pueden tener-- empleo tanto en los análisis Gravimétrico y Colorimé-- trico, como en el análisis Fluorimétrico.

El presente trabajo está enfocado a recopilar informa-- ción sobre el uso de los reactivos orgánicos para las determinaciones Gravimétricas, Colorimétricas, Fluori-- métricas de algunos metales de transición y comparar-- a la vez los tres métodos, tratando de obtener de es-- ta forma las condiciones de trabajo para cada técni-- ca, así como el campo de aplicación y las ventajas y-- desventajas de cada uno.

Cabe hacer la aclaración que toda la información ex-- puesta en el presente trabajo es una recopilación de--

datos obtenidos de: reportes, revistas, artículos, in
vestigaciones en el extranjero y en esta Facultad, --
etc. Se trató de obtener una bibliografía bastante -
amplia sobre el tema y lo más actualizada posible.

C A P I T U L O I

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

ANALISIS GRAVIMETRICO

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

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

I. Métodos de Precipitación

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

1. Pesar el material para analizar.
2. Diluir la muestra pesada.
3. Adicionar un reactivo apropiado que nos -- forme un compuesto poco soluble con la --- substancia que se analiza.
4. Separar el precipitado formado.
5. Purificar el precipitado.

6. Pesar el precipitado después de secarlo o de cualquier compuesto que se forme por el precipitado después de una transformación apropiada.
7. La cantidad de substancia analizada se determina con el peso final obtenido o de otra manera se introduce el peso de la muestra y se puede calcular el contenido de la substancia analizada en la muestra original.

Precipitación:

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

Forma del Compuesto Precipitado:

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

Forma del Compuesto Pesado:

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

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

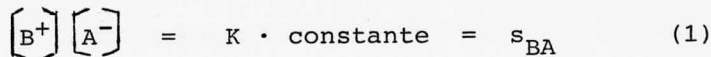
Factores Envueltos en la Formación y Determinación de un Precipitado:

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

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

a) Factores que Afectan la Solubilidad del Precipitado

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



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

De la ecuación (1), se observa que para cualquier solución que está en equilibrio con el sólido BA la siguiente relación se lleva a cabo:

$$\left[B^+ \right] = \frac{S_{BA}}{\left[A^+ \right]} \quad \left[A^- \right] = \frac{S_{BA}}{\left[B^- \right]} \quad (2)$$

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

II. Efecto Salino.- La masa activa de una substancia en solución está dada por su actividad y no por su -- concentración. La siguiente relación existe entre la

actividad y la concentración: $a = cf$ (2), donde f es igual al coeficiente de actividad del componente. En soluciones muy diluidas f se acerca a la unidad, por lo tanto, $a = c$.

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

$$a_{B^+} \cdot a_{A^-} = S_{BA} \quad (3)$$

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

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

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

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

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

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

III. Formación de iones complejo.- El incremento de solubilidad de un precipitado por medio de la adición de un gran exceso del reactivo precipitante es frecuentemente debido a la formación de iones complejo (un ión complejo se forma por la unión de un ión simple con cualquier otro ión de carga opuesta o con moléculas neutras). La estabilidad de los iones complejo varía dentro de límites muy amplios, esto es cuantitativamente expresado por el significado de la disociación o constante de inestabilidad. Mientras más estable es el ión complejo, más pequeña es la constan

te de inestabilidad y más pequeña será la tendencia - del ión complejo a disociarse en sus iones constitu--yentes. Con la mayoría de los precipitados ordina---rios, los complejos formados con un exceso del ión común son muy inestables, pero existen algunos que tienen alta estabilidad. Como una regla, se ha encontrado que la solubilidad de un precipitado primero decrece con un exceso del ión precipitante como se esperaen el efecto del ión común, pero esta represión de solubilidad puede ser contrarrestada por la tendencia a formar los iones complejo al agregar un gran exceso - del reactivo precipitante. De aquí la importancia de no añadir grandes excesos del reactivo precipitante.

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



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



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

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

Si los valores para la concentración del ión hidrógeno, S_{BA} y la constante de ionización del ácido débil- K_{HA} son conocidos, uno puede calcular $[B^+]$ y la canti- dad de BA que es disuelta. La última es igual a $[B^+]$ asumiendo una ionización completa del electrolito --- fuerte. Para que cualquier ión A^- que está asociado- a un ión hidrógeno o que queda sin asociar en solu--- ción, estará un ión B^+ , tal que:

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

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

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

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

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

quedando entonces:

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

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

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

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

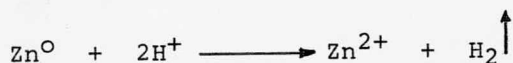
$$[B^+] = \sqrt{2S_{BA}} = 1.41 \sqrt{S_{BA}}$$

La adición de un ácido para incrementar la solubili-
dad de un compuesto tiene importantes aplicaciones en
Química Analítica. Por ejemplo, los cloruros y fosfa-
tos dan precipitados con iones plata en solución neu-

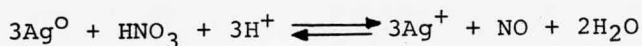
tra. En soluciones ácidas sólo el cloruro de plata - precipita, de esta manera, se pueden separar los cloruros de los fosfatos.

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

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



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



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



VI. Efecto del disolvente.- En muchos casos la solu- bilidad de un compuesto puede ser reducida al alterar las propiedades del disolvente o cambiando a un medio diferente. En general, las sales inorgánicas, espe- cialmente si están altamente ionizadas, son menos so- lubles en disolventes orgánicos, tales como el alco- hol etílico o el éter, que en el agua. En otros ca- sos, como ocurre cuando un metal se une a un reactivo orgánico para formar un compuesto organometálico, se- usan para hacer extracciones de este compuesto, disol- ventes orgánicos tales como cloroformo, éter, hexano; o sea, se modifica la solubilidad de una sal metálica por medio de la introducción de un compuesto orgánico con el cual forma un quelato insoluble en agua.

VII. Efecto de la Temperatura.- Cuando el precipita- do es suficientemente insoluble y estable, y donde --

otros efectos indeseables (tales como: la hidrólisis de ciertas sales o la oxidación de algunos de los --- constituyentes presentes) no se presentan, hay algunas ventajas en llevar a cabo la precipitación, filtrado y lavado de precipitados a temperatura elevada, ya que en general son más fácilmente coagulados y llevados a una forma filtrable adecuada.

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

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

1. Características Físicas.- Considerando el mecanismo de precipitación, parece razonable esperar que si-

un precipitado se forma en una solución en la cual su solubilidad normal está ligeramente excedida, inicialmente pocos núcleos cristalinos se formarán, y después de que estos están presentes, la precipitación consistirá principalmente en un alargamiento o "crecimiento" de estos cristales. Este crecimiento posterior de los cristales está de acuerdo con el hecho experimental de que la solubilidad de partículas extremadamente pequeñas es apreciablemente más grande que la de partículas grandes.

Esta conducta es precedida de consideraciones teóricas y ha sido estudiada por varios investigadores, quienes han encontrado incrementos de solubilidad del orden de 15 a 80% cuando estudiaron partículas pequeñas (del rango de 0.0001 a 0.0002 mms. de diámetro) de sulfato de bario y sulfato de calcio monohidratado. Debido a esto, una solución que está saturada con respecto a las partículas más pequeñas, es obviamente sobresaturado con respecto a las más grandes, y como resultado, la precipitación toma lugar con las partículas grandes y las partículas más pequeñas tienden a pasar en la solución.

Con precipitados poco solubles, los métodos ordinarios de mezclado de soluciones llevarán siempre a un grado relativamente alto de sobresaturación, y por lo tanto, el precipitado aparecerá como un número grande de partículas muy pequeñas; en realidad estas partículas pueden ser tan pequeñas que quedarán dispersas coloidalmente. Además si un precipitado es extremadamente insoluble, la concentración de la solución saturada será tan pequeña que el crecimiento de cristales grandes a expensas de los más pequeños y más solubles será lento.

De acuerdo con Von Weimarn, este grado de sobresaturación, el cual puede ser expresado como la relación de la sobresaturación inicial de la substancia (antes de que la precipitación empiece) a la solubilidad de la substancia en el equilibrio o, $\frac{[Q - S]}{[S]}$, donde Q representa la concentración inicial de la substancia antes de que la precipitación comience y S la solubilidad del equilibrio, cada una expresada en equivalentes por litro. Este es el factor más importante y determinante de las características físicas de un precipitado.

De este principio se generaliza que las características físicas de dos precipitados serán las mismas, in-

dependientemente de su naturaleza química, si ellos son precipitados bajo las mismas condiciones, y el factor determinante de estas condiciones es el valor de la relación $\frac{[Q - S]}{[S]}$. De lo anterior se deduce que si una sustancia es precipitada bajo condiciones donde $\frac{[Q - S]}{[S]}$ tenga valores diversos sus características físicas serán totalmente diferentes.

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

Es deseable en el análisis cuantitativo el obtener el precipitado en una forma de gránulo grueso o de precipitado cristalino. Para este efecto es conveniente:--
a) mezclar los reactivos lentamente y con agitación;--
b) usar soluciones diluídas; c) en muchos casos, in--

crementar la solubilidad del precipitado usualmente - por la adición de un ácido o trabajando con solucio-- nes calientes; d) dejar el precipitado crecer hasta - que el tamaño de la partícula sea tal que pueda ser - detenida por el filtro.

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

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

Coprecipitación.- Es cuando un precipitado que se separa de la solución, puede quedar contaminado con --- otra sustancia que precipite simultáneamente.

En general, la coprecipitación, es el resultado de varios efectos como son:

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

La superficie de las partículas del precipitado tiene centros activos o fuerzas de atracción residuales que pueden atraer especies que de otra manera quedarían en la solución. Mientras más aumenta el área superficial del precipitado, este efecto se hace más pronunciado. Es por esto que se prefiere obtener un precipitado cristalino grueso con un área superficial relativamente pequeña. Este fenómeno se presenta principalmente en precipitados con carácter amorfo. La adsorción se presenta con mayor intensidad cuanto menor sea la temperatura a la cual se lleva a cabo la precipitación. Aunque un buen lavado del precipitado contaminado por adsorción puede eliminar el problema, se prefiere eliminarlo por digestión del precipitado durante varias horas.

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

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

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

III. Factores que Afectan la Composición y Estabilidad del Precipitado Pesado

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

Asumiendo que contaminantes volátiles no se encuen---tren presentes (usualmente como material coprecipita---do), los precipitados pueden dividirse en dos tipos:

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

Con los precipitados del primer tipo, es necesario sólo quitar el agua superficial o algún otro medio usado. Con estos precipitados el secado puede ser hecho a temperaturas bajas relativamente, en algunos casos, tan bajas como 110°C. En otros casos, donde el agua está firmemente adherida, o donde una alta exactitud es deseada, como en determinaciones de pesos atómi---cos, se pueden usar temperaturas altas.

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

a) Aquéllos que para secarlos es necesario temperaturas relativamente altas para la eliminación completa de lo que se llama "agua de constitución". Es necesaria esta eliminación porque de otra manera el compuesto pesado sería de composición no bien definida; generalmente en este grupo se encuentran algunos hidróxidos que es necesario pasarlos a óxidos para que sean pesados.

b) El segundo subgrupo se compone de precipitados -- que pueden ser parcialmente descompuestos en el secado por calentamiento, y por lo tanto, es necesario -- convertir éstos en un compuesto de composición más -- uniforme y estable antes de que ellos sean pesados.

c) Cuando no se conoce la composición estequiométrica de un precipitado filtrado y es necesario pasarlo a un compuesto que sí posea una composición definida.

Reactivos Orgánicos como Precipitantes:

Los compuestos orgánicos son de importancia en el análisis cuantitativo inorgánico en la separación y en -

la determinación final de los elementos. Los reactivos orgánicos que reaccionan con metales pueden ser divididos dentro de dos clases:

- a) Aquéllos que forman sales heteropolares y electrovalentes y,
- b) Aquéllos que forman complejos internos --- (quelatos).

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

Los reactivos orgánicos de la segunda clase contienen además del hidrógeno reemplazable, un grupo funcional de carácter básico tal como -NH_2 , =N- , =O ; con el -- cual el metal se coordina para formar un anillo de -- cinco o seis miembros (de ahí el nombre de "quela----to"). En tales compuestos el metal está unido por -- fuerzas covalentes en estado no iónico. Los compuestos organometálicos formados son frecuentemente muy -- poco solubles en agua, de composición definida, estables y usualmente fáciles de filtrar. Debido a estas

propiedades estos compuestos sirven muy bien como una forma de determinación en análisis gravimétrico y también se han extendido al análisis volumétrico. Por otra parte, el peso molecular de los compuestos formados es frecuentemente alto y de este modo se obtiene una gran exactitud al pesar el compuesto como tal y no tener que pasarlo al óxido.

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

Con el objeto de obtener buenos resultados por el método gravimétrico, el precipitado puede ser transformado al óxido por ignición. Lo mismo debe hacerse cuando un precipitado no tiene una composición estequiométrica simple o si éste se descompone en los lavados y el secado. Algunas veces los complejos metálicos internos son fuertemente coloridos (y diferentes en matiz que el del reactivo), entonces éstos pueden tener buenos usos en análisis colorimétrico. Muchos de los complejos quelato son solubles en disolventes orgánicos no miscibles con el agua tales como el cloroformo y el éter. Este comportamiento es de valor en separaciones de bajas concentraciones de metales.

La solubilidad en agua de los complejos metálicos internos puede ser incrementada por la introducción de grupos polares tales como $-OH$ y $-SO_3H$, en el reactivo. Por ejemplo, alfa-nitroso-beta-naftol forma compuestos con el cobalto, fierro y cobre, los cuales son fácilmente solubles en cloroformo. Con la introducción de uno o más grupos ácidos sulfónicos en el reactivo, se origina un compuesto fuertemente colorido con cobalto el cual es soluble en agua y no es extraído por el cloroformo.

Algunos reactivos de la clase quelatos reaccionan con un número limitado de metales y entonces son llamados selectivos o específicos. De este modo, los reactivos conteniendo el grupo 1,2-dioxima dan precipitados poco solubles con paladio y níquel. Algunos complejos son también formados con otros ciertos metales divalentes como cobalto y cobre, pero estos complejos son solubles en agua.

Es más correcto el hablar de la especificidad o selectividad de una reacción que de un reactivo. En el caso de la dimetilglioxima da una reacción que puede ser llamada específica con paladio, tal que sólo este metal es precipitado en un medio ácido; el níquel-

que también reacciona con la dimetilglioxima no es -- precipitado a menos que la solución esté cercana, neutra o ligeramente alcalina. Ambos metales pueden ser determinados con el mismo reactivo. Este ejemplo enfatiza la gran importancia que tiene el control del - pH en el uso de reactivos orgánicos.

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

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

ANALISIS COLORIMETRICO

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

Probablemente el primero que usó estos métodos en análisis fue Pliny, 60 años después de Cristo, para identificar fierro en vinagre, usando una solución de extractos de nueces. Herapath en 1852, usó tiocianato de potasio como un reactivo para identificar fierro y Nessler en 1856 determinó colorimétricamente el amoniac.

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

La cantidad de luz absorbida por una solución está -- en relación directa con la energía radiante que se necesite para la excitación de los electrones. Entre -- más fácil se exciten los electrones de una molécula, -- menor será la intensidad de energía necesaria para la excitación y mayores serán las longitudes de onda que puedan absorber esas moléculas. Entre las substan---cias inorgánicas, las principales sustancias coloridas son las que tienen elementos de los subgrupos secundarios con orbitales electrónicos incompletos capaces de absorber energía radiante. Entre las sustancias orgánicas coloridas están aquéllas en las cuales los compuestos orgánicos contienen dobles uniones conjugadas, tales como el grupo quinona, o grupos donadores de electrones, o grupos aceptores de electrones y otros.

Todos los compuestos coloridos cambian su color con -- el tiempo, unos en mayor grado que otros. Al principio, la intensidad del color aumenta con el tiempo -- hasta que llega un momento en que la intensidad permanece constante. A este período se le conoce con el -- nombre de "tiempo de maduración del color" y está relacionado con la reacción química de formación del -- compuesto colorido. Esta etapa es la indicada para --

hacer las determinaciones colorimétricas, y entre mayor es la etapa de maduración, más apropiada es la reacción. Después de la etapa de maduración del color, éste empieza a disminuir en intensidad, por lo que su absorción también disminuye. Esta etapa también toma un tiempo determinado y es debida a la descomposición del compuesto colorido por la acción de la luz, del oxígeno atmosférico y de otros factores. Debido a que en algunas reacciones se necesita un tiempo determinado para que se produzca la máxima intensidad del color, es conveniente que en cualquier determinación colorimétrica se establezca el tiempo en que se alcanza la intensidad máxima y el tiempo que dura el período de máxima intensidad.

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

$$E = h\nu \quad ; \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

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

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

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

Cuando un rayo luminoso de intensidad I_0 incide sobre una celda que contiene una solución colorida, una parte de la intensidad incidente se refleja por la superficie de la celda (I_r), otra es absorbida por la solu

ción (I_a) y el resto logra atravesar la celda (I_t), - por lo que se deduce que cualquier clase de intensidad de luz se puede obtener con la siguiente relación:

$$I_o = I_r + I_a + I_t$$

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

$$I_o = I_a + I_t$$

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

Después del gran número de experimentos desarrollados por P. Bouguer y J. Lambert, se pudo establecer que las soluciones coloridas siguen la siguiente ley: --- "Las capas de una substancia del mismo espesor, siempre absorben la misma fracción de luz que incide sobre dicha solución".

Esta ley se obedece manteniendo constante la temperatura, el espesor de la celda y otros factores. La re

presentación matemática de esta ley está dada por la siguiente relación:

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

donde: I_t es la intensidad transmitida por la solución,

I_0 es la intensidad incidente,

e es la base de los logaritmos naturales,

b es el grosor de la capa,

k' es una constante de proporcionalidad.

Si cambiamos la ecuación a logaritmos comunes, quedará:

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

donde k es el coeficiente de absortividad.

Analizando la ley anterior, se deduce que conforme se aumenta el espesor de la capa de solución en forma aritmética, la intensidad de la radiación transmitida disminuye geométricamente. En otras palabras, si cierto espesor absorbe la mitad de luz, entonces el espesor que sigue al primero y es igual al anterior,

no absorbe totalmente la otra mitad, sino la mitad de esa mitda, por lo que la reducirá a un cuarto.

La representación matemática de lo anteriormente expresado, será:

$$\frac{dI}{I} = -k'db$$

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

Integrando entre los límites I_0 e I quedaría:

$$\ln \frac{I}{I_0} = k'b$$

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

$$\log \frac{I}{I_0} = -kb$$

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

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

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

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

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

$$\log \frac{I}{I_0} = -k'c$$

donde: k' es una constante de proporcionalidad.

c es la concentración.

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

$$\frac{dI}{I} = k''dc$$

Tanto la Ley de Beer como la de Bouguer-Lambert se -- pueden combinar y representar por una sola ecuación, -- la cual considera la relación entre el poder de radiación de la luz incidente y el de la transmitida, en -- función tanto de la longitud de paso óptico como de -- la concentración de la especie absorbente. Su representación matemática es:

$$\log \frac{I}{I_0} = -k''bc$$

en donde k'' es una constante de proporcionalidad que depende de la longitud de onda de la radiación, así -- como de la naturaleza del material absorbente; b es -- igual a la longitud del paso óptico y c la concentración. De las unidades en que se expresen b y c dependerá el valor y las unidades de la constante de proporcionalidad. La longitud del paso óptico generalmente se expresa en centímetros y la concentración se

puede expresar en dos formas: gramos por litro o enmoles por litro. Cuando la concentración se expresa en la primera forma, la constante de proporcionalidad k' se llama absortividad "a", y cuando la concentración se expresa de la segunda forma, la constante de proporcionalidad recibe el nombre de absortividad molar " ϵ ".

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

$$\log \frac{I}{I_0} = -abc \qquad \log T = -abc \qquad A = abc$$

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon bc \qquad \log T = -\epsilon bc \qquad A = \epsilon bc$$

en donde: A es igual a la absorbancia y se define como el logaritmo (de base 10) negativo de la transmitancia; T es igual a la transmitancia y se define como la relación entre el poder de radiación I_t transmitido por una solución, y el poder de radiación I_0 que incide sobre la misma.

La forma en que se puede comprobar que una solución sigue la Ley de Lambert y Beer es graficando la concentración contra la intensidad de luz transmitida, poniendo en el eje de las abcisas los valores de la -

concentración o los valores del espesor de la capa, - y en el eje de las ordenadas se colocan los valores - de la intensidad transmitida. Esta gráfica debe ser - una línea recta para que se siga la Ley de Lambert y - Beer. (Fig. A).

Entre mayor es el valor del coeficiente de absorptivi- dad solar, mayor es la sensibilidad del método colorí- métrico.

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon cb$$

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

La ley de Beer se obedece solamente a determinadas -- concentraciones, lo cual se nota por medio de la grá- fica anterior. Cuando se aumenta la concentración, - la curva comienza a desviarse de la línea recta. La - pendiente de cada recta depende del coeficiente de ex- tinción solar ϵ y del espesor de la capa absorbente - de la luz.

De acuerdo al equipo usado en la determinación colorí- métrica, los métodos se dividen en:

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

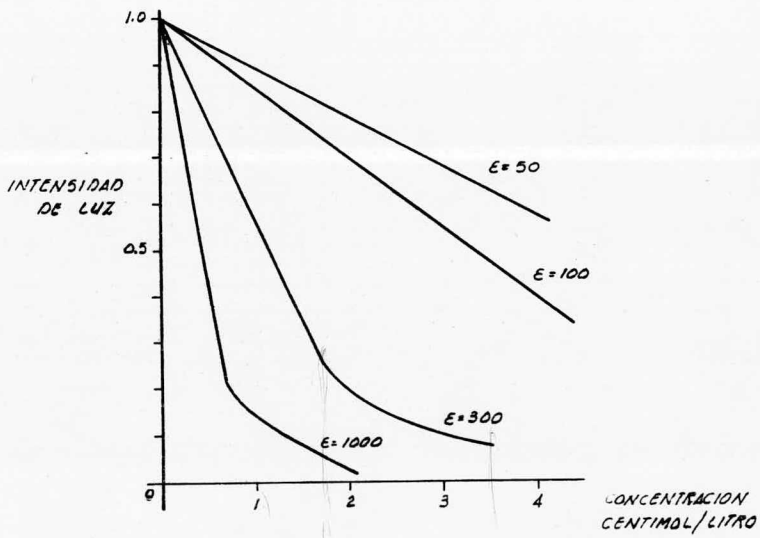
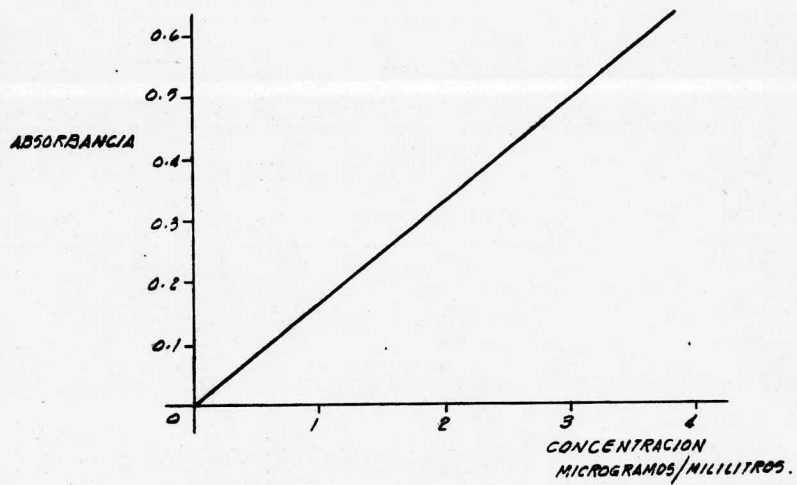


FIGURA : B
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION



- a) Visuales.- Son aquellos en los que se usan tubos Nessler y colorímetros.
- b) Fotoeléctricos.- En los cuales se emplean instrumentos construidos sobre el fundamento de una celda fotoeléctrica.

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

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

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

Causas de Error en el Análisis Colorimétrico

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

Una de las causas más importantes en la desviación de la ley de la colorimetría es la presencia en solución de electrolitos extraños. Otra causa es la disociación de las sustancias de interés, lo que generalmente induce un cambio de color, puesto que las moléculas en solución tienen por lo general un color diferente al que producen sus iones, debido a que la intensidad del color depende de la relación de sustancias coloridas e incoloras o de otro color. La intensidad del color también depende de la concentración, y la concentración tiene efecto sobre la disociación como se puede ver en la relación que determina la constante de equilibrio de la disociación:

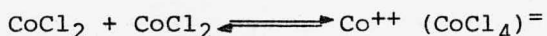
$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$$

Como consecuencia, en soluciones muy diluidas o muy concentradas existen desviaciones de la ley fundamental de la colorimetría.

Otra causa de error es la de que muchos compuestos coloridos son sensibles a la concentración de iones hidrógeno, es decir, al pH, por lo que en las determinaciones colorimétricas de muchas sustancias es necesario el control estricto del pH.

La forma en que afecta el cambio de concentración de iones hidrógeno sobre las determinaciones colorimétricas es de dos maneras: a) cambios en la estabilidad del complejo colorido y b) cambios del color y por consiguiente de la absorción.

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



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

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

menos en un ámbito de variación en el que la absorban-
cia varíe muy poco.

Las preparaciones de los compuestos coloridos se de-
ben hacer siempre bajo las mismas condiciones en to-
das las determinaciones.

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

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

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

ANÁLISIS FLUORIMÉTRICO

Todos los cuerpos al someterse a la acción de la radiación electromagnética absorben energía en diferentes regiones del espectro. El exceso de energía que adquieren los cuerpos los mantiene en un estado excitado poco estable, por lo que tienden a regresar a su estado normal o basal; esto lo logran mediante la emisión de la energía absorbida.

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

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

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

algunas especies emiten la energía absorbida anteriormente.

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

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

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

La fluorescencia se puede dividir en dos clases:

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

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

La segunda es cuando toda la materia toma parte en la transformación de energía; este tipo de fluorescencia sólo ocurre en cristales, y solamente la fluorescencia de centros discontinuos tiene aplicación en el análisis.

La fluorescencia consiste principalmente de dos etapas que son:

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

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

Para que la absorción tenga lugar, se debe recordar que lo primero que se necesita es contar con moléculas

las que absorban suficiente energía, la cual posteriormente emitirán. A estas moléculas se les llama - Fluoróforos. Además, la radiación a la que estén expuestas las moléculas, debe estar en la región del espectro en la que la puedan absorber.

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

La transición se debe a lo siguiente: se sabe que -- las moléculas tienen orbitales en los que hay un par de electrones, cada uno con spin opuesto uno con respecto del otro, por lo que se anulan. A esta estado se le llama singulete (S). Cuando la molécula absorbe energía en una banda de absorción normal de la molécula, uno de los electrones acoplados se eleva a un nivel superior excitado llamado singulete excitado -- (S_0), produciendo el espectro de excitación. Este es

tado de excitación, por lógica, tiene mayor energía e incluso ésta es mayor que la necesaria para alcanzar el estado de singulete excitado; el exceso de energía se disipa como energía vibracional, rotacional e intermolecular con otras moléculas durante el tiempo en que permanece excitada la molécula, que en el caso de fluorescencia es del orden de 10^{-8} a 10^{-4} segundos. Cuando se alcanza el estado vibracional más bajo del singulete excitado (S_0), la probabilidad de regresar al estado electrónico normal alcanza su máximo valor si no ha habido una disipación total del exceso de energía vibracional. Una vez que ha transcurrido la vida media de excitación, los electrones excitados regresan al estado electrónico normal emitiendo luz fluorescente de longitud de onda particular que depende de varios factores.

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

Generalmente la energía de emisión es de menor intensidad, es decir, de longitud de onda mayor que la energía de excitación; por lo que para producir fluo-

rescencia de intensidad que se pueda observar bien en el espectro, es necesario usar radiación de longitud de onda corta, por ejemplo, luz ultravioleta.

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

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

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

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

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

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon bc}$$

La parte absorbida está dada por la siguiente fórmula:

$$1 - \frac{I}{I_0} = (1 - e^{-\epsilon bc}) \quad ; \quad I_0 - I = I_0 (1 - e^{-\epsilon bc})$$

por lo tanto:

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

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

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

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

De la fórmula anterior se puede ver que la intensidad de la fluorescencia mantendrá una relación lineal con la concentración solamente a bajas concentraciones. - Después de un límite particular para cada especie, la eficiencia de la fluorescencia con respecto al aumento de la concentración, permanece constante y después baja debido a una disipación de la fluorescencia por reflexión, dispersión, interacción, etc.

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

Las moléculas que emiten fluorescencia aceptable debido a la cantidad de energía que absorben, son aquellas que tienen dobles ligaduras conjugadas, una gran estabilidad impartida por resonancia y si además contienen grupos donadores de electrones (hidróxido, amígeno, etc.) forman anillos y tienen metales unidos -- por coordinación; esas moléculas serán más absorbentes y en consecuencia darán una emisión fluorescente más intensa. La forma en que se mejoran la absorción y emisión de las moléculas por medio de los factores mencionados anteriormente es aumentando la rigidez molecular y disminuyendo la disipación vibracional de la energía electrónica.

Aunque hay pocos compuestos inorgánicos que producen fluorescencia, y los metales con los que trabajamos (cobre, níquel y plata) no la producen, todos éstos se pueden hacer reaccionar con moléculas fluorescen--

tes (generalmente orgánicas) para poder obtener compuestos quelatos que sí producen fluorescencia y con los que sí se pueden hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas por métodos fluorimétricos.

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

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

de la fluorescencia unido al agente que antes fue ---
fluorescente. La determinación de la fluorescencia -
se hace en función de la extinción de la misma, así -
mientras mayor sea la destrucción de la fluorescencia
mayor es la concentración del agente destructor de és
ta.

Debido a que las determinaciones fluorimétricas son -
de alta sensibilidad, se debe trabajar bajo condicio-
nes lo más semejante posibles, de tal manera que los-
tipos, blancos y muestras sean lo más parecidos.

Las principales causas que alteran la intensidad o --
eficiencia de la fluorescencia son las siguientes: --
temperatura, pH, naturaleza de la substancia fluores-
cente, disolventes usados, presencia de materias ex--
trañas, solvatación, asociación, disociación, conden-
sación, cruzamiento entre sistemas, disipación de ---
energía por mecanismos diferentes al de emisión, con-
versión interna, desactivación colicional, factores -
que aumentan la estabilidad de la resonancia, etc.

Casi todos los fenómenos que alteran la fluorescencia
de las moléculas las causan modificaciones en su es--
tructura. Por ejemplo, el amortiguamiento que consist
te en un conjunto de efectos entre los que destacan:

- a) Transferencia intermolecular de energía entre el fluoróforo y otras moléculas, lo cual se evita trabajando con soluciones diluidas.
- b) Desexcitación de algunas moléculas por mecanismos diferentes a los que producen fluorescencia.
- c) Desactivación que puede producir fosforescencia o degradación térmica.
- d) Absorción de energía en exceso que ocasiona que los enlaces entre moléculas se rompan y de esa manera se pierde energía que pudo haber servido para producir fluorescencia.

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

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

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

La eficiencia de la fluorescencia, que se define como el cociente de intensidad de la fluorescencia entre la intensidad de la radiación incidente, por lo general es menor que uno, debido a que la intensidad de la emisión es menor que la intensidad de absorción. La eficiencia al igual que la intensidad de la fluorescencia, dependen de muchos factores entre los que se encuentran:

- a) Naturaleza de la sustancia fluorescente, - por ejemplo la rodamina tiene una eficiencia de 0.97, en cambio, la clorofila tiene un valor de 0.095;
- b) Longitud de onda de la radiación de excitación, y;
- c) Concentración del fluoróforo.

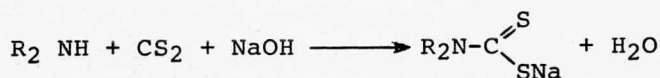
C A P I T U L O I I

EL DITIOCARBAMATO DE Na COMO REACTIVO GRAVIMETRICO,

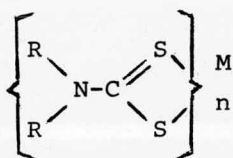
COLORIMETRICO Y FLUOROMETRICO

GENERALIDADES SOBRE LOS DITIOCARBAMATOS

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

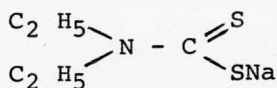


Los ditiocarbamatos reaccionan con elementos que tienen a la formación de: $S^=$



que son solubles y extraíbles en disolventes orgánicos.

El reactivo más importante de este grupo es el dietil ditiocarbamato de sodio.



Dietilditiocarbamato de sodio (cupral)

El dietilditiocarbamato de sodio (NaDDTC), con peso molecular de 171.25, es un compuesto cristalino cuya solubilidad en el agua es 35 g/100 ml., en disolven--

tes orgánicos es menos soluble. En la forma de ácido dietilditiocarbámico es realmente soluble y extraíble con disolventes orgánicos, tales como el tetracloruro de carbono, el cloroformo, etc.

La constante de disociación del ácido dietilditiocarbámico es de: $K_a = 4.5 \times 10^{-6}$ a 0°C ($\text{PK HA} = 3.35$) - en solución acuosa.

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

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

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

La vida media del ácido antes mencionado, a temperatu

ra ambiente es constante, por lo que se pueden reproducir las condiciones de experimentación (Tabla I). - El dietilcarbamato de sodio reacciona con un gran número de elementos en un rango limitado de pH para la existencia del complejo. También es usado como agente enmascarante para la determinación por separación de algunos metales.

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

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

Otros métodos, tales como la espectrografía, la fotometría de flama, etc., pueden ser usados para la determinación de varios elementos, antes de la extracción selectiva con ditiocarbamatos.

Cabe hacer la aclaración de que en este estudio de extracciones, el espectro de absorbancia del Na DDTC no afecta en lo absoluto en las mediciones de los DDTC - de los elementos en cuestión, tal como lo comprueba - la Gráfica 1. (30, 32)

GRAFICA - 1
ESPECTRO DE ABSORCION DE
Na DDTc EN CCL₄.

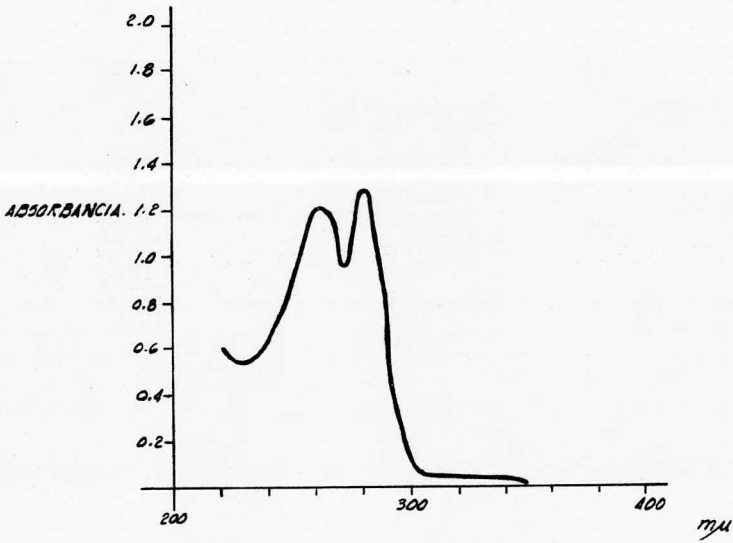


TABLA I

VIDA MEDIA DEL ACIDO DIETILDITIOCARBAMICO

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

FUNDAMENTO DE LA EXTRACCION

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

$$K = \frac{c_1}{c_2}$$

donde: K = coeficiente de distribución.

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

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

Influencia de la Concentración del Reactivo Orgánico

La extractibilidad del metal con el reactivo y un disolvente orgánico depende de la concentración del re-

activo orgánico, ya que a una mayor concentración de $[HA]_{\text{org}}$. la relación de distribución aumenta y la curva de extractividad es desviada al lado ácido, permitiendo así la extracción en soluciones ácidas; el uso de una mayor concentración en el reactivo nos ayuda especialmente para la extracción de metales fácilmente solvables.

Las consideraciones prácticas, a menudo limitan las variaciones permisibles por la magnitud de los parámetros usados, en el caso donde el quelato es determinado espectrofotométricamente, un exceso de reactivo, -- nos proporcionaría un error, debido al coeficiente de extinción, que es apreciable en la longitud de onda que sea usada para la medición.

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

Influencia del Disolvente Orgánico

La naturaleza del disolvente orgánico también influye en la relación de distribución de ambos, reactivos y quelatos, a mayor solubilidad del reactivo en el di-

solvente orgánico, mayor será el coeficiente de partición p_{HA} . Por ejemplo, la solubilidad de algunas β -dicetonas se incrementa en el siguiente orden: tetracloruro de carbono, benceno y cloroformo, el valor correspondiente de p_{HA} aumenta en el mismo orden. -- Una relación similar ha sido notada entre la solubilidad y el coeficiente de partición del quelato.

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

Influencia de la Estabilidad del Quelato

De acuerdo a la ecuación:

$$K_{ep} = \frac{[MA_n]_{org}}{[M][A]^n} = \frac{S_{org}}{K_{ps}}$$

puede verse que al aumentar la constante de estabilidad K_e del quelato MA_n aumenta el valor de la constante de extracción K y la extracción puede llevarse a cabo en soluciones alcalinas o poco ácidas.

Los valores del pH (promedio) decrecen en el siguiente orden: fierro, cobalto, cobre, níquel, etc. Es -

por lo tanto posible la predicción del comportamiento de la extracción. Muchas constantes de estabilidad de quelatos, formadas entre iones metálicos y varios reactivos orgánicos, han sido medidas; en base a estas investigaciones, hay numerosas relaciones cuantitativas y semicuantitativas, entre la estabilidad del quelato, las propiedades del ión metálico y el reactivo orgánico, en algunos casos la constante de estabilidad de muchos quelatos todavía no han sido estudiadas experimentalmente, por lo cual pueden ser predichas en base a las relaciones discutidas anteriormente.

Estas relaciones son válidas universalmente, pero son aplicables normalmente sólo a series muy limitadas de compuestos semejantes (β -dicetonas, 8-hidroxiquinoleinatos, etc.) en algunos casos, la estabilidad del quelato se encuentra que es más baja que la esperada, en relación con la constante de disociación del reactivo correspondiente.

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

DETERMINACION COLORIMETRICA DE Co^{3+} CON DDTC POR
EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato: Co (DDTC)_3

Espectro de Absorción

La absorción que presenta el Co(DDTC)_3 se encuentra entre los 300 y 700 $\text{m}\mu$, presentando un máximo de absorbancia en los 410 $\text{m}\mu$ y un mínimo en los 550 $\text{m}\mu$, subiendo nuevamente a 650 $\text{m}\mu$ y disminuyendo hasta llegar a cero (Gráfica 2) (4,48).

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC , (Gráfica 3), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (3, 4, 33). Para valores de pH en el ámbito de 8 a 11 con el uso de KCN no es posible la extracción y con el EDTA en el ámbito de pH de 5 a 7 la extracción se lleva en forma incompleta (4, 32).

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

El quelato de cobalto en presencia de hidrógeno es muy estable y esta determinación es usada para detectar el cobalto en níquel, acero, etc., de la sangre humana (33, 36, 61, 52).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 380 m μ y con una celda de 1 cm. de longitud. (Gráfica 4)-(33).

Reactivos

Solución de Co 50 ppm.

Acido clorhídrico diluído.

Solución de acetilcetona (50% de acetilcetona y 50% de cloroformo).

Solución de peróxido de hidrógeno al 3%.

Solución de NaDDTC al 2%.

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la Extracción

A una solución muestra que contenga 10 μ g de Co como mínimo en 25 ml. de agua, con HCl se ajusta el pH alrededor de 4 (en caso de que se tenga que eliminar -- otros metales, agregamos 10 ml. de acetilcetona), --- agregamos varios ml. de NaDDTC (de 6 a 9) y separamos

la fase acuosa de la fase orgánica por medio de un em budo de separación, a la fase orgánica se le agregan- 5 ml. de peróxido de hidrógeno, para poder formar un- complejo extraíble de cobalto, se ajusta el pH a un - valor de 6 a 9 y se calienta a ebullición durante 10- minutos, se agregan 5 ml. de NaDDTC y 5 ml. de CCl_4 , - se deja enfriar la solución y se procede a realizar - la medición a $340\ m\mu$ (33).

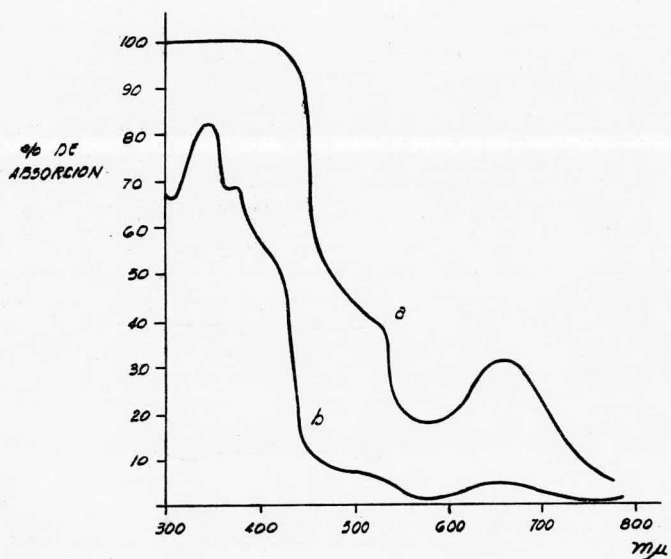
Tabla II.- (Datos de Gráfica 4).

Longitud de onda: $380\ m\mu$.

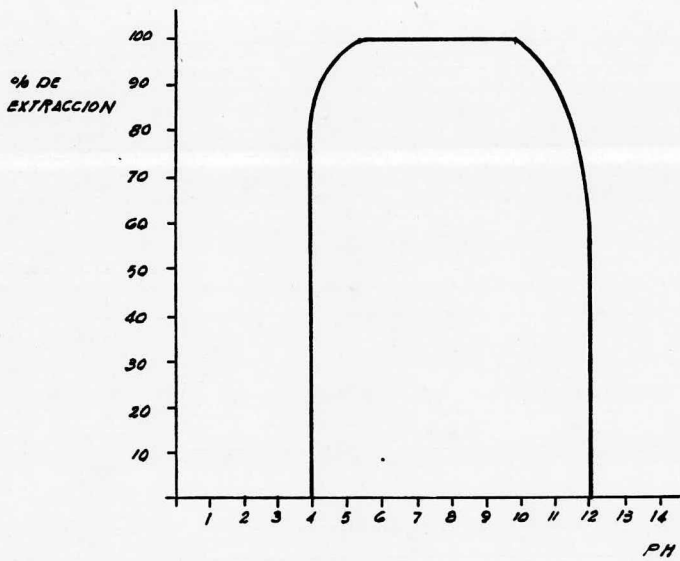
ABSORBANCIA VS. CONCENTRACION (ppm).

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

GRAFICA - 2
NOMBRE DEL ELEMENTO : COBALTO
% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA
a) 100 gr. DE Co EN 25 ml DE CCL₄
b) 10 gr. DE Co EN 25 ml DE CCL₄

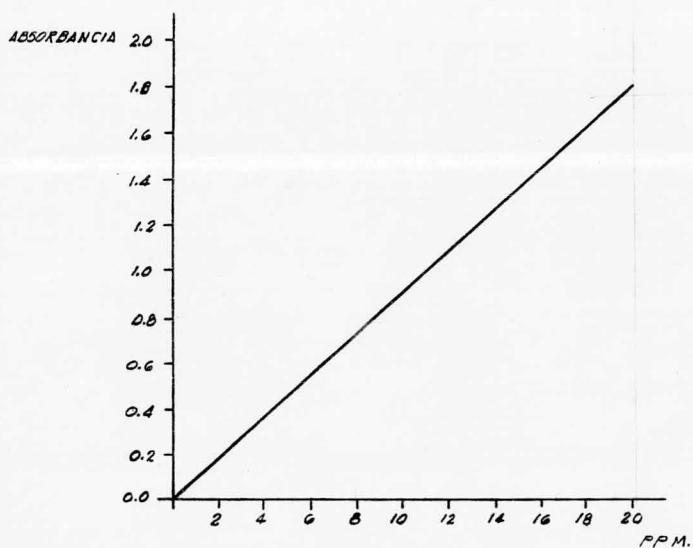


GRAFICA.- 3
NOMBRE DEL ELEMENTO.- COBALTO
% DE EXTRACCION CONTRA P.H.





GRAFICA - 4
NOMBRE DEL ELEMENTO COBALTO
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION.
LONGITUD DE ONDA 380 m μ
LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Cu^{2+} CON DDTC POR
EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato: $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$.

Espectro de Absorción

La absorción que presenta el $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ se encuentra - entre los 300 y 800 $\text{m}\mu$ y decrece hasta llegar a cero, presentando como valor máximo los 436 $\text{m}\mu$ y como mínimo los 365 $\text{m}\mu$. (Gráfica 5) (4, 5, 21, 23).

Extractivilidad

En soluciones con un pH en el ámbito de 4 a 11, es extraíble por el uso del NaDDTC (Gráfica 6) (10, 24) en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (3, 4, 5). Cuando hay presente KCN la extracción de Cu no se lleva a cabo en el ámbito de pH de 8 a 11, - sin embargo si al quelato de Cu ya formado con NaDDTC se le agrega KCN a un pH menor de 6, se presentará -- una decoloración. Siendo posible una extracción de -- una cantidad muy pequeña de Cu, cuando es mayor la -- concentración de KCN y más alto el pH, se reduce la - cantidad extraíble, los valores son del orden de décimas de por ciento, por lo que son casi impercepti----bles. El EDTA en el ámbito de pH de 5 a 11, no pre--senta ninguna influencia.

Si se va a trabajar en el lado ácido, se puede agregar un poco de cloruro de amonio, con el objeto de precipitar el hidróxido de Cu y facilitar la reacción con el NaDDTC, ya que esta reacción es muy lenta.

Para la obtención de valores cuantitativos de Cu en un ámbito de pH de 4 a 11 es muy importante la adición del EDTA y para trabajar a un pH mayor de 10 se tienen que eliminar todos los elementos que interfieren, tales como el bismuto y el oro. Si se trabaja rápido, no presentarán interferencia pequeñas cantidades de Rh, Ru e Ir, porque estos elementos reaccionan muy lento con el NaDDTC (10, 34). Con Fe presente, se puede usar ácido tartárico como agente enmascarante (25, 47).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 436 μ y una celda de 1 cm. de longitud (Gráfica 7) ----- (13, 16).

Reactivos

Solución de Cu, 50 ppm.

Solución de ácido tartárico al 20%.

Solución de ácido bórico al 4%.

Hidróxido de Na.

Solución de NaDDTC al 1%.

Acido fluorhídrico y HNO_3 (50-50%).

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la Extracción

Colocar en un crisol de platino 50 ml. de la solución muestra, que contenga 10 μg de Cu como mínimo en ---- 25 ml. de agua y se le agregan 5 ml. de ácido fluorhídrico con nítrico, destilando en baño de vapor hasta que sea una mezcla uniforme (justo antes de que se -- formen cristales, si se llegan a formar en las ori--- llas se obtendrán impurezas). Cuando aparecen los -- primeros cristales, se agregan 25 ml. de ácido tartárico y se calienta durante 5 minutos, se añaden 25 ml de ácido bórico y se calienta en baño de vapor durante 15 minutos. Se coloca en un vaso de precipitados, usando un mínimo de agua para enjuagar el crisol. Se agregan 12 ml. de NaOH, para alcanzar un pH de 9.

Si no se ha formado el precipitado hasta este punto, - lavar la solución con ácido tartárico y bórico, rea--

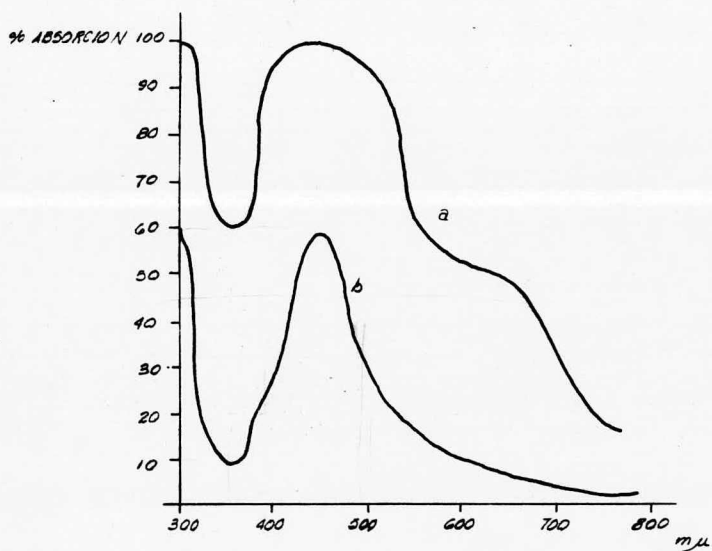
justando el pH a 9. Enfriar la mezcla y pasarla a un embudo de separación y agregar 10 ml de tetracloruro de carbono y extraer. El extracto se afora a 100 ml. y se procede a realizar la medición de la absorción a 435 m μ . (10, 13, 16, 23, 33, 56, 65, 20).

Tabla III.- (Datos de Gráfica 7)

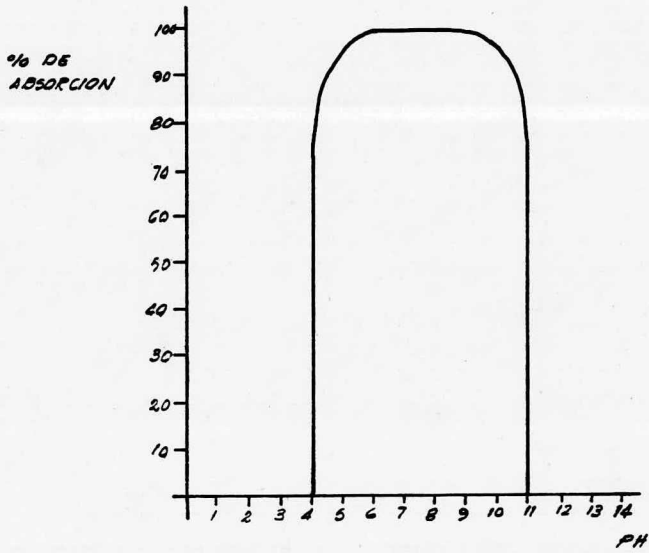
Longitud de onda: 436 m μ .

ABSORBANCIA	VS.	CONCENTRACION (ppm)
0.1		4
0.2		6
0.2		8
0.32		10
0.3		12
0.32		14
0.4		16
0.52		18
0.6		20

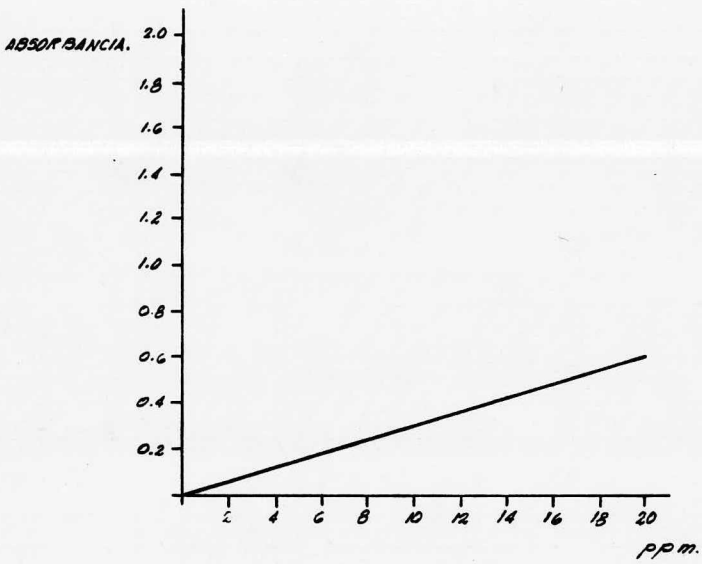
GRAFICA.- 5
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBRE
% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA
a) 100 g. DE CU. EN 25 ml DE CCl₄
b) 10 g. DE CU. EN 25 ml DE CCl₄
LONGITUD DE ONDA 1 cm.



GRAFICA : 6
NOMBRE DEL ELEMENTO: COBRE
% DE EXTRACCION CONTRA PH.



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



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Mn^{3+} CON DDTC POR
EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato: $Mn (DDTC)_3$.

Espectro de Absorción

La absorción que presenta el $Mn(DDTC)_3$ empieza a los 300 $m\mu$ y termina en los 800 $m\mu$ presentando un valor máximo a los 355 $m\mu$ y dos mínimos a los 450 y 520 $m\mu$. (Gráfica 8 (4, 12)).

Extractibilidad

En soluciones con un pH en el ámbito de 6 a 9, es extraíble por el uso del NaDDTC (Gráfica 9), en la presencia de KCN y EDTA como agentes enmascarantes (3).- Para valores de pH en el ámbito de 8 a 9 no presenta ninguna influencia el KCN sobre el quelato. El EDTA sí presenta interferencias a un pH superior a 8 ----- (3, 4).

Existen algunos iones, como los citratos, fosfatos y tartratos que presentan una interferencia muy marcada, pero puede ser eliminada por el uso de hidroxilamina en forma de tiocianato (20).

Los metales que presentan interferencias pueden ser enmascarados con KCN, o bien, eliminados de la fase orgánica con un lavado previo con EDTA. Este método es muy usado en la determinación de manganeso en acero (37, 59).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 505 $m\mu$ y con una celda de 1 cm. de longitud (Gráfica 10). Aunque el EDTA evita la extracción del Mn, una vez formado el complejo, no es afectado al agitarse, se determina a 635 $m\mu$ (si hay Fe presente, se determina a 580 $m\mu$, para efectos de corrección) (4, 26).

Reactivos

Solución de Mn, 50 ppm.

Solución de citrato de amonio al 30%.

Solución de NaDDTC al 2%.

Solución de NaOH diluido.

Solución de KCN al 5%.

Solución de EDTA al 1%.

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la Extracción

A 50 ml. de la solución muestra que contenga por lo menos 10 μg como mínimo en 25 ml. de agua, se ajusta a un pH de 6 a 9, se le agregan 5 ml. de citrato de amonio y 3 ml. de NaDDTC y se reajusta el pH a 8 ---- usando hidróxido de sodio, se le añade 1 ml. de KCN y se afora a 100 ml. pasando la solución a un embudo de separación, se le agregan 10 ml. de tetracloruro de carbono, se agita fuertemente durante un minuto, separando las fases, a la fase orgánica se lava con 10 ml de solución de EDTA, se procede a realizar la medición de la absorción a 505 $m\mu$ (20).

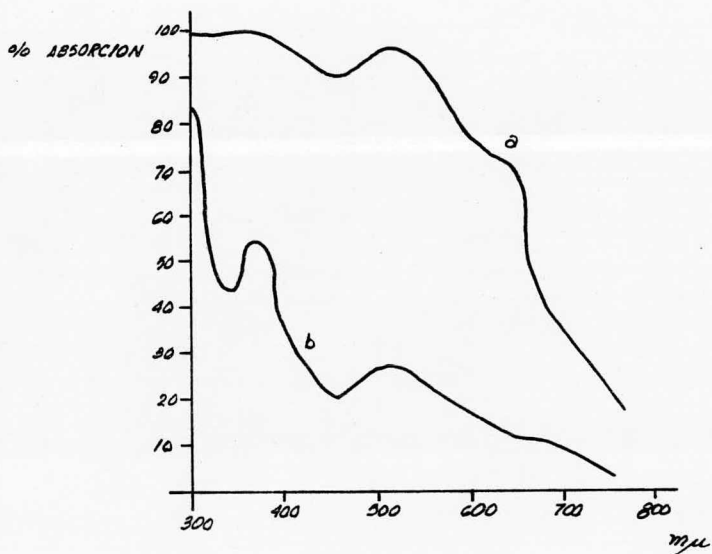
Tabla IV.- (Datos de la Gráfica 10)

Longitud de onda: 505 $m\mu$.

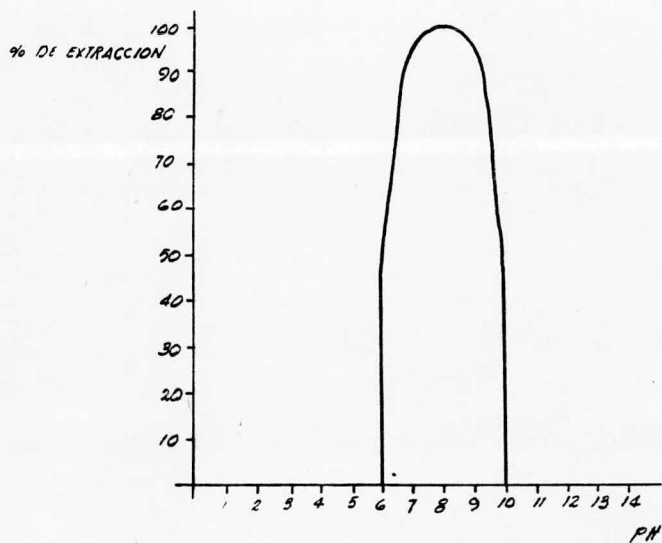
ABSORBANCIA VS. CONCENTRACION (ppm)

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

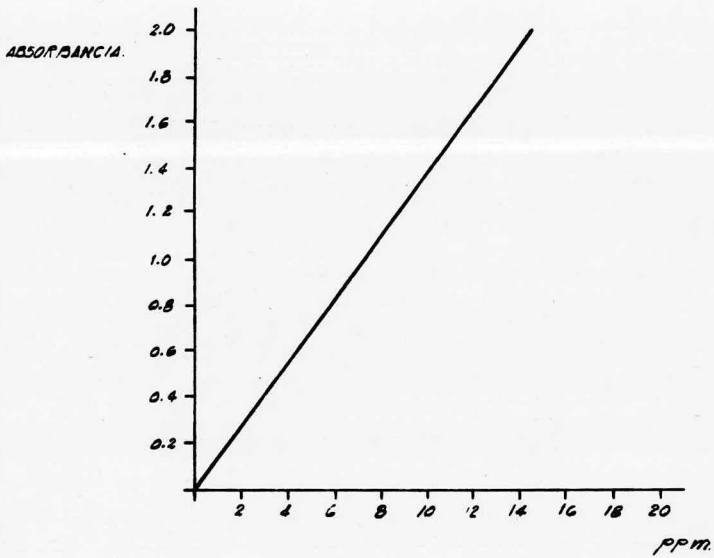
GRAFICA - 8
NOMBRE DEL ELEMENTO = MANGANESO
% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA.
a) 100 g DE Mn EN 25 ml DE CCl₄
b) 10 g DE Mn EN 25 ml DE CCl₄
LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



GRAFICA - 9
NOMBRE DEL ELEMENTO: MANGANESO
% DE EXTRACCION CONTRA PH



GRAFICA - 10
NOMBRE DEL ELEMENTO: MANGANESO
ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 505 μ m
LONGITUD DE LA CELDA 1 cm.



DETERMINACION COLORIMETRICA DEL Ni²⁺ CON DDTC POR
EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato: Ni (DDTC)₂.

Espectro de Absorción

La absorción que presenta el Ni(DDTC)₂ es muy peculiar, arriba de los 470 $m\mu$ dará una absorción muy pequeña, al disminuir la longitud de onda la absorción aumenta en una forma pronunciada, el valor máximo está dado a los 393 $m\mu$ y el mínimo está dado a los ---- 470 $m\mu$ habiendo un rango constante entre los 300 y -- los 435 $m\mu$ (Gráfica 11) (4, 48).

Extractividad

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

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

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

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

Reactivos

Solución de Ni, 50 ppm.

Solución de citrato de amonio al 10%.

Solución de hidróxido de amonio.

Solución de NaDDTC al 1%.

Acido clorhídrico 0.5M.

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento

A una solución muestra de 20 ml agregarle 5 ml de citrato de amonio, neutralizando con hidróxido de amonio, para obtener un pH de 7.5; agregar 2 ml de NaDDTC (mayor cantidad si hay Cu ó Co presentes). Agregar 5 ml de tetracloruro de carbono, agitando du-

rante medio minuto y separar usando un embudo de separación, agregar 5 ml de hidróxido de amonio para lavar, en caso de que se tenga mucho cobre presente, repítase el lavado con hidróxido de amonio, el níquel - quedará en la fase orgánica, se procede a realizar la medición de la absorción a $326 \text{ m}\mu$ (1, 6).

Tabla V.- (Datos de Gráfica 13)

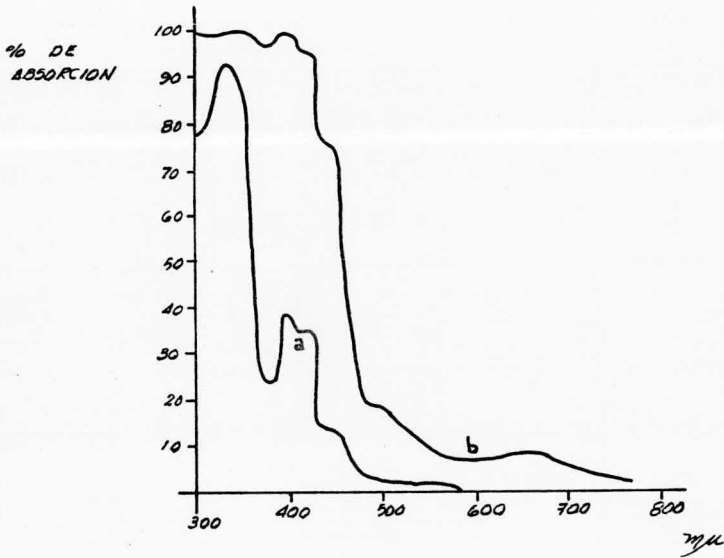
Longitud de onda: $400 \text{ m}\mu$.

ABSORBANCIA VS. CONCENTRACION (ppm)

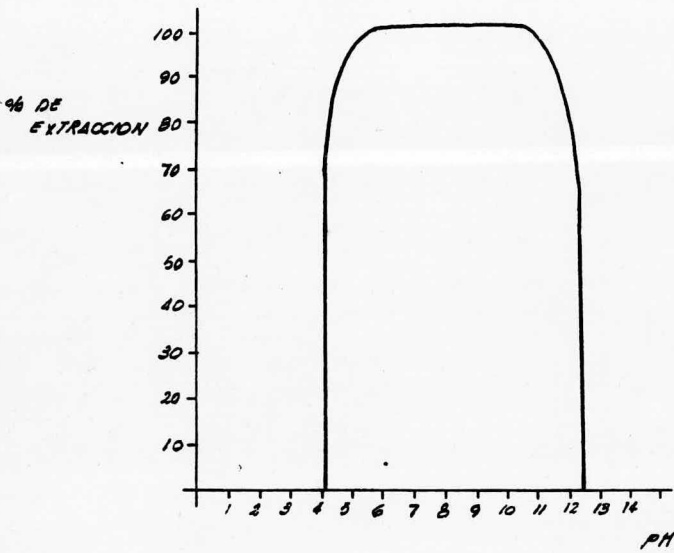
0.2	2
0.52	4
0.8	6
1.0	8
1.1	10
1.4	12
1.7	14
1.9	16

GRAFICA - II
NIQUEL.

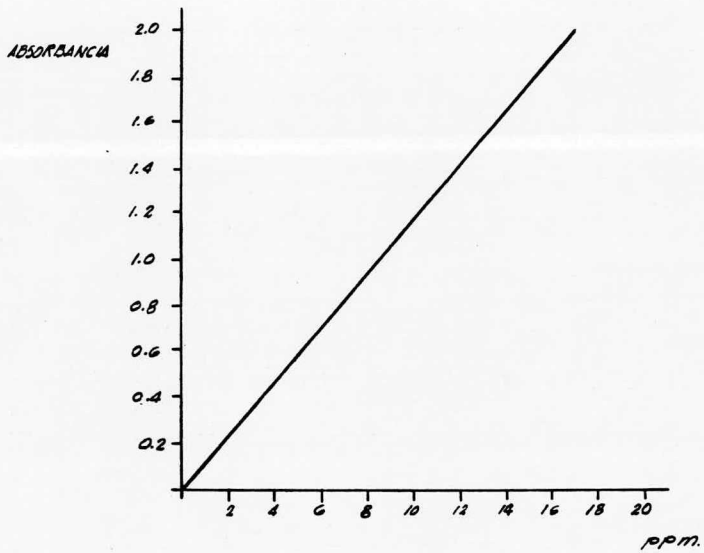
% DE ABSORCION VS LONGITUD DE ONDA
a) 100 g DE NI EN 25 ml DE CCl₄
b) 10 g DE NI EN 25 ml DE CCl₄
LONGITUD DE LA CELDA 1 CM.



GRAFICA - 12
NIQUEL
% DE EXTRACCION CONTRA PH.



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



DETERMINACION COLORIMETRICA DE Ag CON DDTC POR
EXTRACCION CON SOLVENTES

Fórmula del quelato: AgDDTC.

Espectro de Absorción

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

Extractividad

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

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

Existen algunos iones, como los citratos, tartratos, - etc., que no interfieren en lo absoluto mientras no -

se trate de obtener una plata metálica de la solución (5).

Para la extracción cuantitativa es conveniente hacerlo siguiente: Se puede usar el principio de la medición del NaDDTC agregado, hasta que empiece a haber un opacamiento de la solución, este sistema no presenta muchas ventajas en comparación con otros métodos ya conocidos que son más sensibles y sencillos (29).

En concentraciones de 0 a 20 ppm el quelato sigue la Ley de Lambert & Beer a una longitud de onda de 400 μ y con una celda de 1 cm de longitud (Gráfica 16) - (66).

Reactivos

Solución de Ag, 50 ppm.

Solución de EDTA al 2%.

Acido acético diluido.

Solución de NaDDTC al 2%.

Solución de NaCl al 20%.

Acido sulfúrico 0.03M.

Tetracloruro de carbono (disolvente).

Procedimiento para la Extracción

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

La plata es transferida cualitativamente dentro de la fase orgánica, y si hay Hg presente, este permanecerá en el extracto, se procede a realizar la medición de la absorción a 300 $m\mu$ (20).

Tabla VI.- (Datos de la Gráfica 16)

Longitud de onda: 400 $m\mu$

ABSORBANCIA VS. CONCENTRACION (ppm)

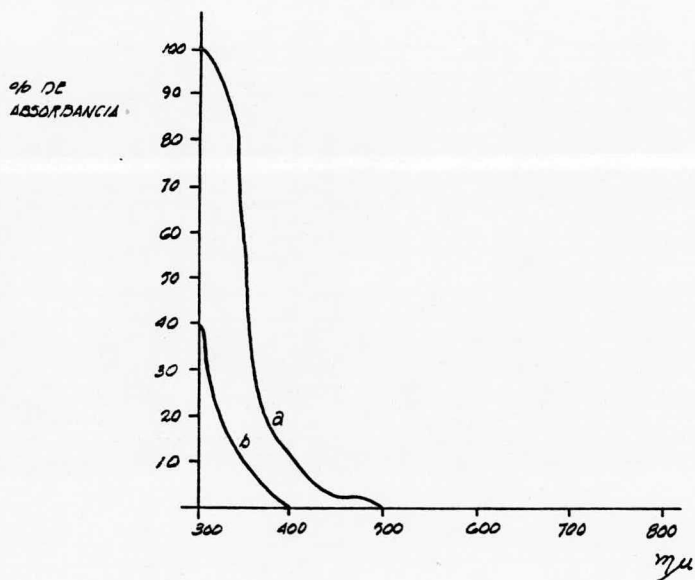
0.2	2
0.4	4
0.6	6
0.9	8
1.0	10
1.32	12
1.5	14
1.72	16
1.8	18

GRAFICA.- 14

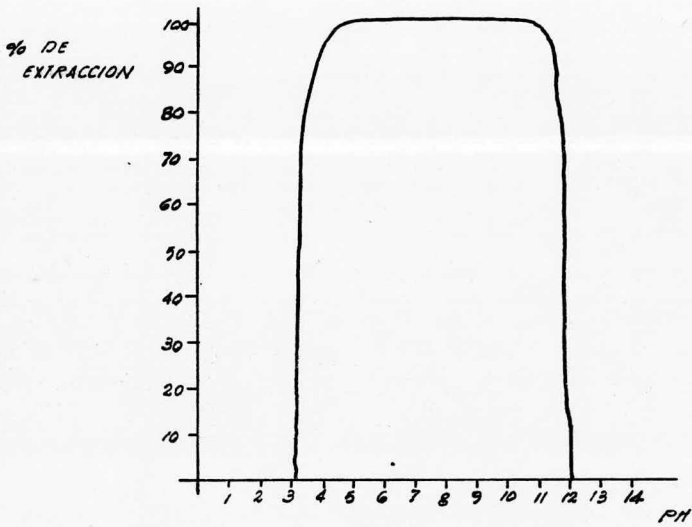
PLATA

% DE ABSORCION CONTRA LONGITUD DE ONDA

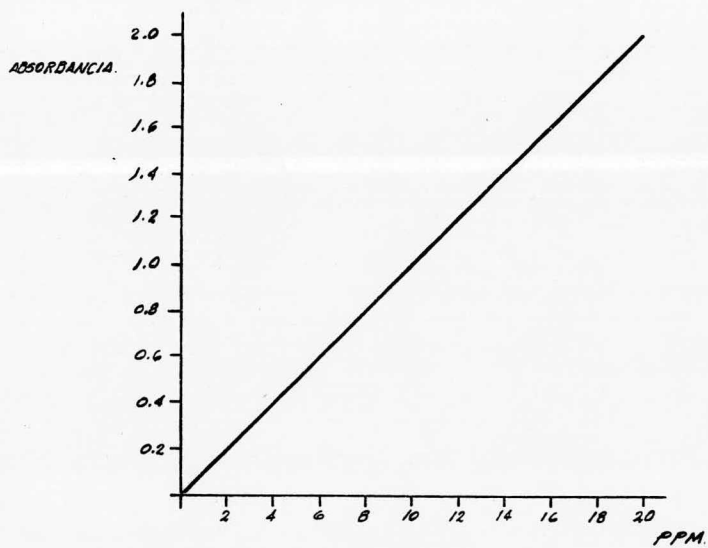
- a) 100 g DE Ag EN 25 ml DE CCl₄
 - b) 10 g DE Ag EN 25 ml DE CCl₄
- LONG. DE CELDA 1 cm.



GRAFICA.- 15
PLATA.
% DE EXTRACCION CONTRA PH.



GRAFICA 16
PLATA
LA ABSORBANCIA CONTRA CONCENTRACION
LONGITUD DE ONDA 400 m μ
LONGITUD DE LA CELDA 1 CM.



C A P I T U L O I I I

LA 8-HIDROXIQUINOLINA COMO REACTIVO GRAVIMETRICO,

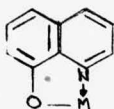
COLORIMETRICO Y FLUOMETRICO

USO DE LA 8-HIDROXIQUINOLINA EN EL ANALISIS QUIMICO

La 8-hidroxiquinolina es un polvo blanco cristalino, que funde a 74-76°C y tiene su punto de ebullición a los 267°C, es insoluble en agua y en éter etílico, pero soluble en alcohol etílico, cloroformo, ácido acético, acetona y benceno. Tiene un peso molecular de 145.15 y su fórmula condensada es: C₉H₇ON. Se prepara calentando o-amino-fenol con o-nitrofenol, glicerina y ácido sulfúrico; o calentando ácido quinolino-8-sulfónico con hidróxido de sodio hasta fusión.

La 8-hidroxiquinolina es uno de los reactivos orgánicos que mayor uso han tenido y que mayores aplicaciones presenta. El primer uso de la 8-hidroxiquinolina como un reactivo analítico fue llevado a cabo por Hahn y Berg en 1926, y desde entonces ha tenido un gran desarrollo.

Con la mayoría de los metales reacciona formando compuestos quelatos de fórmula general: M⁺ⁿ (C₉H₆ON)_n, en los cuales el ión metálico puede ser coordinado en el átomo de nitrógeno o en el de oxígeno del grupo carbonilo, para formar un anillo de cinco miembros bastante estable:



(M representa un equivalente del metal).

Existen metales que no siguen la fórmula anterior. --
Entre estos tenemos: Molibdeno, $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$; to---
torio, $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$, uranio, $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{ON} \cdot \text{H}^+$

Se ha propuesto un equilibrio para las formas fenólica y quinólica, evidencias de que ambas existen en el equilibrio son el color y la solubilidad del compuesto. La primera, la forma fenólica, predomina pero -- puede ser cambiada en soluciones a la forma quinóli-- ca, lo cual se evidencia por la solubilidad de muchos 8-hidroxiquinolinatos en cloroformo.

Muchos investigadores han estudiado el uso de la 8-hi droxiquinolina como un reactivo analítico y han desa rrollado una gran cantidad de separaciones de elemen tos, las cuales generalmente se basan en el cambio de pH en el que un metal puede precipitar mientras otro permanece en una solución. Existen otro tipo de sepa raciones que se basan en las extracciones de iones me tállicos, en solución acuosa regulada a un pH determi nado, con 8-hidroxiquinolina disuelta en cloroformo.

Los metales que reaccionan con la 8-hidroxiquinolina pueden dividirse en tres grupos dependiendo de las ca racterísticas del pH al cual se precipitan:

1. Grupo del ácido acético-acetato. Variando la cantidad de ácido acético y acetato de sodio, el pH de una solución acuosa puede ser regulado a cualquier valor entre 2 y 6; en algunos casos, el acetato de sodio se reemplaza por el acetato de amonio.
2. Grupo de hidróxido de amonio. El pH de la solución puede ser ajustado a cualquier valor entre 6 y 10, por medio del uso de hidróxido de amonio y ácido tartárico o tartrato de sodio.
3. Grupo del hidróxido de sodio. El hidróxido de sodio es usado en lugar del hidróxido de amonio para obtener un pH de 10 en adelante.

Los metales que precipitan completamente en el grupo del ácido acético-acetato son:

aluminio	galio	indio	zinc	cadmio
mercurio	cobalto	plata	níquel	fierro
paladio	tantalio	uranio	titanio	actinio
molibdeno	tungsteno	hafmio	torio	zirconio

Los metales que precipitan incompletamente en ese mismo grupo son:

escandio	itrio	lantanio	vanadio	chromo
manganeso	rutenio	rodio	osmio	oro
iridio	talio	antimonio	estaño	

Los metales que precipitan completamente en solución amoniacal son:

berilio	magnesio	escandio	itrio	lantanio
actinio	titanio	zirconio	hafmio	torio
colombio	tantalio	uranio	fierro	cobre
manganeso	mercurio	cadmio	galio	indio
aluminio	zinc			

Los metales que precipitan incompletamente en solución amoniacal son:

calcio	estroncio	bario	radio	chromo
molibdeno	vanadio			

Los metales: cobre, magnesio, zinc y calcio son precipitados por solución de hidróxido de sodio.

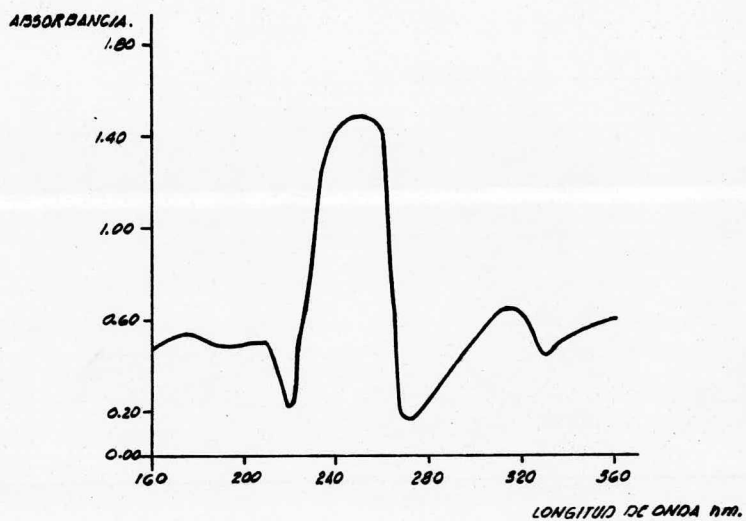
Una gran variedad de métodos analíticos pueden ser aplicados para la determinación de estos metales con 8-hidroxiquinolina, entre los cuales se encuentran los métodos gravimétrico, colorimétrico, titrimétrico y fluorimétrico.

En los métodos gravimétricos el complejo precipitado puede ser determinado como el oxinato del metal, anhídrido o hidratado, o en algunos casos puede ser llevado por ignición al óxido cuando la composición sea indefinida.

En los métodos colorimétricos, el oxinato formado se puede extraer con cloroformo y ser determinados los extractos posteriormente. Algunos de estos complejos muestran fluorescencia y pueden ser determinados también por este método, lo cual hace más sensible la determinación.

Como se puede ver, son muchos los metales que reaccionan con la 8-hidroxiquinolina y son varios los métodos que se pueden aplicar para su separación y determinación.

GRAFICA.- 17
ESPECTRO DE ABSORCION
DE LA 8-HIDROXIQUINOLINA.



DETERMINACION GRAVIMETRICA DE COBRE CON

8-HIDROXIQUINOLINA

Los mejores métodos para determinar cobre cuantitativamente, sin lugar a duda son los electrolíticos, en solución de ácido sulfúrico y clorhídrico. Sin embargo Duval (63) al investigar más de 70 métodos gravimétricos, encontró que una docena de estos métodos son muy prácticos puesto que además de dar resultados tan exactos como los métodos electrolíticos, emplean poco tiempo, son menos laboriosos e incluso más económicos.

Entre los reactivos más prácticos usados en los doce métodos gravimétricos para cobre, se encuentran los siguientes: ácido antranílico, salicilaldoxima, 8-hidroxiquinolina; los que bajo condiciones adecuadas de pH producen precipitados cristalinos bien definidos, especialmente la 8-hidroxiquinolina.

La 8-hidroxiquinolina precipita cobre cuantitativamente a partir de soluciones moderadamente ácidas o de soluciones alcalinas, dependiendo de qué elementos en la solución puedan interferir. Si la solución de cobre contiene elementos que interfieran tales como zinc, cadmio, mercurio y otros, la precipitación se -

hace en solución ácida, para la que se usan soluciones reguladoras de ácido acético y acetato de sodio. En cambio, si los iones que interfieren en la determinación de cobre son magnesio, calcio, estroncio o bario, la precipitación se hace en medio alcalino, usándose soluciones reguladoras de hidróxido de amonio y cloruro de amonio. La razón por la que la precipitación de cobre se debe llevar a cabo en diferentes medios, es la de evitar la contaminación dependiendo en qué medio precipiten los iones interfirientes.

Howick y Jones (19) han propuesto un método en el que el precipitado se produce a partir de una mezcla de disolventes. Este método está basado en la presencia de grandes cantidades de disolventes orgánicos miscibles con agua que retardan la precipitación de ciertos materiales, particularmente iones metálicos unidos a moléculas orgánicas. Durante la volatilización del disolvente orgánico, el complejo de cobre adquiere su solubilidad en fase acuosa y precipita. En este método se mantienen las ventajas de los métodos normales de precipitación mientras que las desventajas casi se eliminan debido a que se obtiene un precipitado con características físicas superiores que permiten una separación más eficiente del cobre de los -

elementos que interfieren. Se recomienda este método para la determinación del cobre por poseer todas estas ventajas.

Parte Experimental

Reactivos

Cobre.- Virutas de cobre grado reactivo con 99.9% de cobre, se lavan con ácido nítrico diluído, después -- con agua destilada y finalmente con acetona. Después se secan con aire durante 15 minutos, se pesa cuidadosamente la muestra y se disuelve en ácido nítrico --- 1:1. A la solución se le agrega hidróxido de amonio hasta la aparición de turbidez, después se agregan -- 5 ml de ácido acético 6 M y la muestra se diluye a un volumen final de un litro. La cantidad de cobre co-- rresponde a 30.01 mgs de cobre por 10 ml de solución.

Acetona.- La acetona grado reactivo se destila usando una columna Vigreux de 30 cms y un aparato de destilación de vidrio.

Cloroformo grado reactivo.

Solución de 8-hidroxiquinolina al 5%. - Se prepara esta solución en ácido acético 2 M, agregando 5.7 ml del

ácido a 2.5 grs de 8-hidroxiquinolina grado reactivo. Después se calienta y se agita suavemente para disolver el reactivo, se diluye la solución a 50 ml con -- agua destilada.

Acetato de amonio 4 M.

Procedimiento

A un vaso de precipitado de 250 ml se le agregan ---- 10 ml de solución que contenga aproximadamente de 3 a 30 mgs de cobre, 40 ml de agua destilada, 100 ml de acetona y de 3 a 4 ml de cloroformo. La mezcla se ca^lienta a 65°C sobre un baño de agua y se agregan 3.3-ml de la solución de 8-hidroxiquinolina al 5%. En seguida se agregan 20 ml de acetato de amonio 4 M.

Se deja calentando la solución durante 4 horas, observándose a los 5 minutos como máximo, la formación de un precipitado verde. Sin embargo, es necesario más-tiempo para la evaporación lenta de la acetona y para la formación de un precipitado de buenas características. Una vez que se ha evaporado la acetona, se retira el baño y el precipitado se filtra usando un cri--sol de vidrio fritado de porosidad media. Se lava el filtrado con agua destilada y se deja secar una hora--entre 135-140°C.

El factor gravimétrico para el 8-hidroxiquinolinato - de cobre es de 0.18059. El cobre se pesa como ----- $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. El pH del filtrado está entre 5.5-5.6.

Resultados

En 9 determinaciones se observa una desviación estándar de 0.06 mgs, por lo que el método descrito tiene un buen grado de reproductibilidad.

A continuación se muestran los resultados obtenidos - en la precipitación del cobre:

Tabla VII

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE COBRE CON 8-HIDROXIQUINOLINA A PARTIR DE UN SISTEMA ACETONA-CLOROFORMO-AGUA

Cobre agregado (mg.)	Cobre precipitado (mg.)
3.00	3.02
6.00	6.07
9.00	9.03
9.00	9.05
9.00	8.96
15.01	15.02
15.01	14.97

Cobre agregado (mg.)	Cobre precipitado (mg.)
----------------------	-------------------------

21.01	20.93
-------	-------

30.01	29.89
-------	-------

Error promedio: 0.06 mgs.

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE NIQUEL CON

8-HIDROXIQUINOLINA

El uso que se le ha dado a la 8-hidroxiquinolina para la determinación de níquel, no ha sido tan ampliamente estudiado como para otros metales. Se ha usado -- preferentemente para esta determinación la dimetil---gloxima debido a su alta selectividad por el níquel. Sin embargo, también se ha reportado en la literatura el uso de la 8-hidroxiquinolina como un reactivo gravimétrico para níquel.

Welcher (64) reporta que la precipitación se puede -- llevar a cabo en un ámbito de pH entre 4.3-14.6, lo - cual permite en algunos casos, eliminar iones que pue- dan interferir en la determinación al efectuar ésta - en un pH determinado dependiendo de los iones presen- tes.

Se puede efectuar la precipitación en soluciones regu- ladas con ácido acético-acetato, con lo cual se logra un precipitado más o menos puro en presencia de cad-- mio, manganeso, plomo, magnesio y calcio; o se puede- llevar a cabo ésta en soluciones reguladas más alcali- nas como son las de tartrato básico, que da un preci- pitado más o menos puro en presencia de aluminio, cro- mo, fierro, vanadio, etc.

El complejo ya precipitado, que presenta una coloración verdosa, puede ser secado a 90°C, quedando con la siguiente composición: $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el cual puede transformarse en compuesto anhídrido al secarlo arriba de 130°C, quedando: $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$.

A una temperatura de secado menor de 130°C, el compuesto presenta una composición indefinida debido al grado de hidratación variable.

Principalmente existen dos técnicas de precipitación del níquel con la 8-hidroxiquinolina que son:

- a) Técnica por precipitación directa.
- b) Técnica por precipitación por mezcla de disolventes.

La técnica por precipitación directa es similar a la aplicada para otros metales como zinc, aluminio, galio, etc., en la cual el metal se precipita por la adición directa de la 8-hidroxiquinolina al 2% en alcohol o en ácido acético, a la solución regulada con ácido acético-acetato o con tartrato básico.

La técnica por precipitación por mezcla de disolventes ha sido desarrollada por Howick y Jones (18). ---

Principalmente se basa en la adición de dos disolventes orgánicos miscibles con agua a la solución acuosa regulada, seguida de la adición del agente precipitante. La función de los disolventes orgánicos es la de retardar la precipitación del compuesto quelato al --ver éste alterada su solubilidad en el medio y posteriormente por medio de la volatilización de los disolventes orgánicos, el compuesto quelato vuelve a adquirir su solubilidad en vase acuosa y comienza a precipitar gradualmente conforme se evapora mayor cantidad de disolvente.

Los disolventes usados son generalmente etanol y acetona, dependiendo del etanol la velocidad de precipitación, encontrándose que ésta era más rápida cuando no había etanol, lo cual puede dar como desventaja --que exista una separación más pobre cuando se encuentren iones interfirientes. El tiempo para que el primer precipitado visible se forme, puede ser alterado al cambiar los volúmenes relativos de agua y de la --mezcla de disolventes.

La diferencia entre el método de precipitación directa y el método de precipitación por mezcla de disolventes, son las ventajas que ofrece el segundo para --obtener partículas cristalinas de características fí-

sicas superiores a las obtenidas por el primero.

La velocidad de filtración para el precipitado formado por el método de precipitación directa es mucho mayor debido a la voluminosidad y esponjamiento de las partículas.

Debido a estas razones se observa que es más conveniente y práctico el método de precipitación por mezcla de disolventes, por lo cual se reporta la técnica desarrollada por Howick y Jones.

Parte Experimental

Reactivos

Níquel.- Se prepara una solución de níquel a partir de sulfato de níquel hexahidratado grado reactivo, -- con una concentración final de 29.75 mg. de níquel/ - 10 ml de solución.

8-hidroxiquinolina.- Una solución al 5% en ácido acético 2 N de este reactivo fue preparada al añadir --- 5.7 ml de ácido acético glacial a 2.50 gramos de 8-hi droxiquinolina grado reactivo, seguida de un calentamiento suave con agitación hasta disolver el reacti--

vo. La solución se diluye a 50 ml. con agua destilada.

Etanol grado reactivo.

Acetona.- La acetona grado reactivo se destila usando columna Vigreux de 30 cms. y un aparato de destilación de vidrio.

Acetato de amonio 4 M.

Procedimiento

De 1 a 10 ml. de la solución de níquel conteniendo entre 2.98 y 29.75 mgs. de níquel, se mezcla con 60 ml. de agua destilada en un vaso de precipitado de ----- 250 ml. A esta mezcla se le agregan 60 ml. de acetona, 20 ml. de etanol 4 ml. de la solución al 5% de -- 8-hidroxiquinolina y 20 ml. de acetato de amonio 4 M. La mezcla de reacción se pone en un baño de agua a -- 70-75°C y se deja sin cubrir por tres horas. La precipitación visible comienza aproximadamente entre 5 y 30 minutos.

Al final del período de evaporación, la solución se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de

un crisol de vidrio fritado de poro medio. El precipitado se lava tres veces con agua destilada y se seca durante toda la noche a 135-140°C. El producto -- amarillo verde claro se pesa como el compuesto anhí-- dro $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. El factor gravimétrico es de ----- 0.16913. El pH del filtrado fue de 5.2-5.3.

Resultados

Debido al error promedio de este método, se ve su --- exactitud, por lo que se observa que es muy efectivo.

A continuación, se muestran los resultados:

Tabla VIII

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE NIQUEL CON 8-HIDROXIQUI
NOLINA A PARTIR DE UN SISTEMA ACETONA-ETANOL-AGUA

Níquel agregado (mg.)	Níquel precipitado (mg.)
2.98	2.99
5.95	6.05
11.90	11.99
14.88	14.92
17.85	17.84

Níquel agregado (mg.)	Níquel precipitado (mg.)
23.80	23.88
29.75	29.78

Error promedio: 0.05 mgs.

Se estudió también con esta técnica el fenómeno de co precipitación de magnesio en las soluciones de níquel encontrándose que fue muy baja su coprecipitación, co mo se muestra en la Tabla IX.

Tabla IX

MAGNESIO PRECIPITADO EN 30 mg. de NIQUEL

Magnesio agregado (mg.)	Magnesio precipitado (mg.)
120	0.3
180	0.3
240	0.5
360	0.4
480	0.6
540	0.6

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE PLATA

CON 8-HIDROXIQUINOLINA

El uso de la 8-hidroxiquinolina para la determinación gravimétrica de plata no ha tenido gran desarrollo, - debido a que existen métodos más sencillos y efectivos para su determinación, además de que se ha encontrado que el complejo quelato formado entre la plata- y el reactivo, no posee una composición estequiométrica bien definida, debido posiblemente a la reducción- que presentan los iones Ag^+ en el complejo formado -- (62), lo cual no es favorable para una determinación- gravimétrica.

Se ha encontrado además, que derivados de la 8-hi----droxiquinolina han tenido un mejor desarrollo analíti- co que ésta en la determinación de plata, como es el- caso del ácido 5-sulfónico de la 8-hidroxiquinolina,- el cual sirve para detectar la plata, además de de---terminarla gravimétricamente y fluorimétricamente --- (64).

Sin embargo, se realizó este estudio porque es de in- terés el conocer si en un momento determinado la 8-hi- droxiquinolina puede servir para efectuar la determi- nación de plata.

Welcher (64) reporta que la plata precipita con la -- 8-hidroxiquinolina a partir de soluciones reguladas - con ácido acético-acetato. Basándonos en este hecho, se experimentó un método para el análisis cuantitativo de plata usando ácido nítrico 0.1 N para llevar al pH deseado la solución, además de evitar de esta manera la posible reducción de los iones Ag^+ , y poder concluir de este modo por medio de los resultados si es factible la determinación con este método.

Parte Experimental

Reactivos

8-hidroxiquinolina.- Una solución al 2% de 8-hidroxiquinolina en ácido acético 1 N se prepara al disolver 20 gr. de 8-hidroxiquinolina grado reactivo en un volumen total de un litro de ácido acético 1N (60 ml. - de ácido acético glacial diluídos a un litro con agua destilada).

Acido nítrico 0.1 N.- Se usa una solución de ácido - nítrico 0.1 N, la que se prepara por los métodos tradicionales.

Plata.- Se prepara una solución de plata a partir de una solución de nitrato de plata de concentración --- 0.01 N, la cual contiene aproximadamente 1.0788 gr. - de plata por litro de solución. Se valora por medio de una titulación con una solución de cloruro de sodio de normalidad conocida.

Procedimiento

En un vaso de precipitado se colocan 10 ml. de la solución valorada de plata conteniendo 10.734 mg. de la misma, se le agregan 60 ml. de agua y la suficiente cantidad de ácido nítrico 0.1 N para llevar la solución al pH deseado. Se calienta a 60°C y se le adiciona lentamente y con agitación la solución de 8-hidroxiquinolina hasta que la precipitación sea completa, lo cual es notorio debido a que el líquido sobrenadante adquiere un color verde-amarillo. Es necesario agregar de un 10 a un 15% en exceso de reactivo.- Se digiere el precipitado durante 30 minutos a 60°C - con agitación constante, se filtra en un crisol de vidrio fritado de poro medio y se lava varias veces con agua fría. Se seca y se calcina a 600°C durante 6 horas para obtener la plata metálica y posteriormente - pesarla.

Resultados

Se hicieron 5 determinaciones de plata a pH de 4.0, - 4.5, 5.0, 5.5, y 5.75. Se encontró que el mayor porcentaje de plata obtenida se logró a un pH de 5.0. A pH menores fue más cercana la determinación al máximo valor obtenido que a pH altos. A un pH menor de 4 y a uno mayor de 6, la precipitación fue lenta, además de observarse muy poca cantidad de precipitado.

Los resultados obtenidos fueron:

Tabla X

RESULTADOS DE LA DETERMINACION GRAVIMETRICA DE Ag
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

pH	Plata agre gada (mg.)	Plata preci pitada (mg.)	% Ag preci pitada
4.00	10.734	9.00	83.84
4.50	10.734	9.17	85.42
5.00	10.734	9.95	92.69
5.50	10.734	8.79	81.88
5.75	10.734	8.84	82.35

DETERMINACION COLORIMETRICA DE COBRE

CON 8-HIDROXIQUINOLINA

Aunque el uso de la 8-hidroxiquinolina se ha investigado y aplicado en la determinación gravimétrica de varios metales, no se ha logrado aplicarlo con la misma intensidad en la determinación colorimétrica de los mismos. Esto se debe sin lugar a dudas a lo indirecto y complicados que son estos métodos en comparación a los gravimétricos. Sin embargo, estos métodos pueden aplicarse para determinar los mismos metales que se determinan gravimétricamente usando cantidades más pequeñas de muestra debido a la mayor sensibilidad del método.

La principal dificultad en la determinación colorimétrica es básicamente la extracción que se debe realizar, ya sea del precipitado formado o directamente de la solución cuando no se forma precipitado. Estos problemas aumentan cuando la solución que contiene la muestra que se va a analizar está contaminada con iones que se complejan con el mismo agente precipitante. Si a esto se agrega que los iones contaminan al problema durante la extracción, la determinación se complica más. Por lo expuesto anteriormente, es necesario que en el análisis colorimétrico y en particu--

lar el de cationes complejados con 8-hidroxiquinolina se realice con muestras que contengan impurezas que no interfieran en la determinación del elemento deseado.

Aplicado lo anterior, entre los elementos que más se encuentran en minerales, aleaciones y otros compuestos de cobre y que causan interferencias en la determinación del mismo por éste método usando la 8-hidroxiquinolina, están: fierro, cobalto, níquel, bismuto, aluminio y silicatos. Cada uno de estos elementos o varios a la vez, se pueden separar del cobre ya sea por métodos electrolíticos o por medio de la formación de compuestos insolubles (58) con reactivos como ácidos e hidróxidos u otros. Otra forma de eliminar las interferencias es usando agentes enmascarantes, secuestrantes y por medio del control del pH.

La forma principal en que interfieren algunas impurezas es produciendo complejos coloridos con la 8-hidroxiquinolina, los que si durante la extracción no se pueden separar del elemento que se va a determinar, pueden influir para que se obtengan errores positivos o negativos en la determinación.

En aquellos casos en que un metal se puede extraer -- por completo a un pH menor que un segundo metal, se pueden hacer determinaciones de los dos metales sin interferirse. Así, en la literatura (28) se han reportado los intervalos de pH en que algunos metales precipitan y son los siguientes: fierro, 1.5-1.9; cobre, 1.7-7.0; bismuto, 2.2-5.2; aluminio, de 2.6 en adelante; níquel de 2.6 en adelante y el cobalto de 3.3 en adelante. De los valores anteriores se puede ver que puede determinarse cobre en presencia de cobalto, aluminio y níquel o también se puede determinar el cobre en muestras que inicialmente contienen cadmio, zinc, o ambos, si las dos determinaciones se hacen a un pH de 2.7 puesto que con este valor se logra una precipitación y extracción completa del cobre, en cambio, las interferencias a ese pH no precipitan y sólo son extraídas a pH mayores que el de su precipitación.

Para lograr una disolución y extracción total del complejo en la fase orgánica, es necesario contar con un disolventes orgánico y condiciones adecuadas. Ambas cosas se han logrado determinar para la extracción -- del 8-hidroxiquinolinato de cobre. Entre los disolventes que se usan para extraer todo el complejo en --

el intervalo de pH de 2.7-12, están el benceno, el xileno, el tolueno y el cloroformo. Con éste último es necesario hacer dos extracciones pero es el disolvente más adecuado.

La extracción de los derivados metálicos de la 8-hidroxiquinolina y su precipitación de soluciones acuosas, parece que en algunos casos están íntimamente relacionados con la precipitación del hidróxido. Sin embargo, en la Tabla XII, se puede ver por los resultados obtenidos que los fenómenos antes mencionados no afectan a la determinación del cobre porque la formación del complejo y su extracción se lleva a cabo a pH menores que el pH de formación del hidróxido; en cambio, sí afecta en la determinación de otros elementos tales como fierro, indio, aluminio, etc. (40).

Sary (62) al encontrar que en la ausencia de agentes enmascarantes en la fase acuosa, la distribución del equilibrio de muchos 8-hidroxiquinolinos metálicos se establece en pocos minutos, concluye que los enmascarantes también llegan a interferir en las determinaciones colorimétricas.

Moeller al estudiar la posibilidad de determinar el cobre con este método, necesitó determinar las longi-

tudes de onda en donde se lleva a cabo la mayor absorbancia. Por los resultados que se dan en la Gráfica-18 y en la Tabla XI, se observa que la longitud de onda de mayor absorbancia es a 410 nm.

Debido a que la extracción de los iones metálicos a partir de soluciones acuosas en forma de derivados de la 8-hidroxiquinolina depende del pH, Moeller vió la necesidad de determinar los pH óptimos de extracción, para lo que siguió el siguiente proceso: usó soluciones de nitratos, sulfatos o cloruros del metal que en 25 ml. tuvieran una cantidad equivalente a 20 mg. de cobre/litro de cloroformo, el pH lo ajustó sin interferencias con soluciones 0.1 N de ácido sulfúrico o acetato de sodio, después hizo 4 extracciones cada una con 5 ml. de una solución de 8-hidroxiquinolina en cloroformo 0.01 M. Los extractos después de combinarlos y diluírlos a 50 ml. los examinó a la longitud de onda apropiada (410 nm.) en un espectrofotómetro.- El por ciento de cobre extraído se determinó con ayuda de la Gráfica 19 en donde se grafica la absorbancia contra concentración.

La determinación del cobre por este método consiste básicamente en lo siguiente: se selecciona una mues-

tra que contenga las cantidades adecuadas del elemento que se va a determinar, de preferencia que esté lo más puro posible. En seguida se trata de una manera adecuada para eliminar o enmascarar las interferencias, a continuación se lleva la solución al pH óptimo de precipitación que por lo general también lo es para la extracción. Después se procede a agregar el agente complejante y el disolvente orgánico, se agita la solución resultante y se hacen las extracciones necesarias. Luego se combinan los extractos, se diluyen o concentran para llevar al volumen deseado la solución colorida resultante y se determina la absorbancia. Con la ayuda de la curva estándar de calibración, se determina la concentración del elemento en la solución. El cobre al reaccionar con la 8-hidroxiquinolina produce un complejo de color amarillo, y en función de este color se determina la concentración de cobre.

Otras determinaciones de cobre con la 8-hidroxiquinolina usando los métodos colorimétricos se han reportado, en ellos se introducen variaciones entre las que destacan los disolventes usados (11), (15), (41). -- Los resultados que se obtienen en estas determinacio-

nes no se reportan por completo, pero si se puede ver que las máximas absorbancias siguen observándose a -- 410 nm. y los mejores pH de extracción son los mismos cuando se usa cloroformo como disolvente para la extracción, que cuando se usa ácido clorhídrico-piridina-agua o naftaleno fundido en la misma. A continuación se reporta un método para la determinación de cobre:

Parte Experimental

Reactivos

Cobre: Se prepara una solución de sulfato de cobre - de concentración 0.500 mg/ml.

8-hidroxiquinolina: Se prepara una solución de este reactivo en cloroformo con una concentración 0.01 M.

Acido sulfúrico 0.1 N.

Hidróxido de amonio.

Espectrofotómetro y medidor de pH.

Procedimiento

Se toma una muestra que contenga aproximadamente el equivalente de 5-20 mg. de metal/litro de cloroformo. Si la muestra contiene fierro o aluminio, se hace alcalina la solución empleando hidróxido de amonio 1:1- y se calienta hasta ebullición para coagular, después se filtra y se lava sobre un papel filtro con una solución de hidróxido de amonio 1:15; se calienta hasta que el lavado no revele el color del cobre.

Si la cantidad del precipitado es considerable, se vuelve a disolver y se reprecipita. Se concentra o diluye la solución a 25 ml. y finalmente se enfría y se agrega ácido sulfúrico 0.1 N hasta que la solución esté a un pH de 4.0, se transvasa a un embudo de separación y se extrae con 5 ml. de una solución 0.01 M de 8-hidroxiquinolina en cloroformo, se agita la solución vigorosamente durante 2 minutos, se deja reposar 1 minuto y se agita durante otros dos minutos. Se deja reposar la solución hasta que se separen las dos fases, se hace la extracción y se repite la operación otras 3 veces para completar 4 extracciones. Se mezclan los 4 extractos, se diluyen con cloroformo a 50-60 100 ml., dependiendo del color obtenido, se deja es

currir la solución cuidadosamente a través de un pedazo de algodón humedecido con cloroformo y colocado en el cuello de un embudo. Con esta solución se llenan las celdas, se colocan en el espectrofotómetro y se lee a 410 nm. se construye una curva de calibración por el mismo método con cantidades conocidas de cobre graficando la absorbancia obtenida a cada concentración a una longitud de 410 nm., contra los mg. de cobre/litro de cloroformo.

Resultados

Del experimento y del estudio realizado sobre los métodos colorimétricos para la determinación de cobre en forma de 8-hidroxiquinolinato, se obtienen los siguientes resultados:

La extracción del cobre se lleva a cabo completamente en todos los valores de pH en el intervalo de 2.7-7.- A 410 nm. la solución amarilla de cloroformo obedece la Ley de Beer hasta una concentración de aproximadamente 15 mg. de cobre/litro de cloroformo, llegando a observarse desviaciones a mayores concentraciones. -- Se comprueba (40) la posibilidad y exactitud de las determinaciones de pequeñas cantidades de cobre en --

presencia de por lo menos 40 veces más la cantidad de cadmio y zinc, cuando se trabajan con soluciones que contienen 10 mg. de cobre/litro de cloroformo y la extracción se hace a un pH de 4.0.

La presencia de estos iones no afecta la absorbancia cuando se encuentran en la cantidad mencionada anteriormente.

A continuación se muestran los datos de la determinación de cobre:

Tabla XI

ABSORBANCIA CONTRA LONGITUD DE ONDA DEL
8-HIDROXIQUINOLINATO DE Cu.

LONGITUD DE ONDA (nm.)	ABSORBANCIA
370	0.9031
390	1.1221
410	1.4884
430	1.3010
450	0.5611
470	0.2442
490	0.0600
510	0.0320

LONGITUD DE ONDA (nm.)	ABSORBANCIA
530	0.0270
550	0.0223
570	0.0205
590	0.0177
610	0.0159
630	0.0132
650	0.0088
670	0.0132
700	0.0360

Tabla XII

Efecto del pH en la extracción del metal

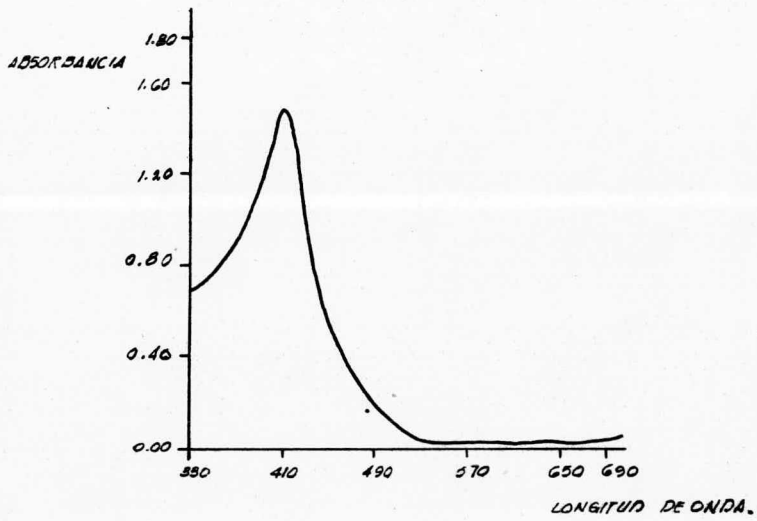
pH	% de metal extraído
1.7	0
1.8	18
1.9	32
2.0	42
2.5	100
3.0	100
4.0	100
5.0	100
6.0	100
7.0	100

Tabla XIII

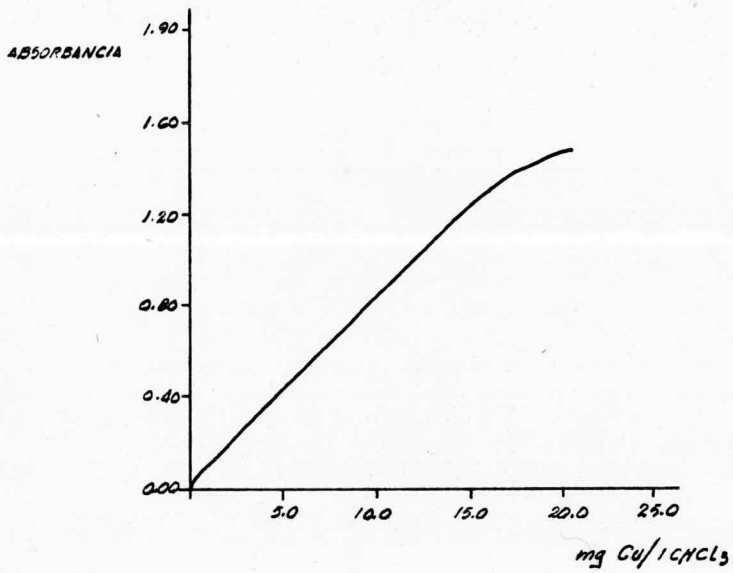
Concentración de cobre vs. absorbancia

CONCENTRACION Mg. de Cu/lit. de CHCl_3	ABSORBANCIA
0.0	0.0000
2.5	0.2309
5.0	0.4434
7.5	0.6504
10.0	0.8539
12.5	1.0037
15.0	1.2309
17.5	1.3701
20.0	1.4774

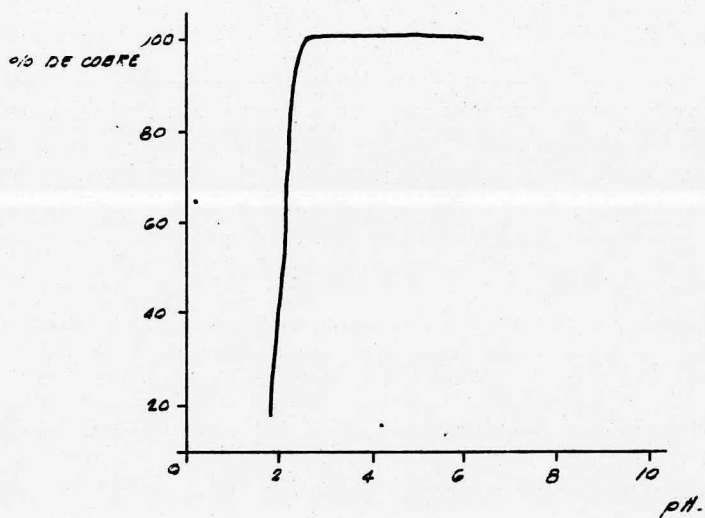
GRAFICA - 18
ABSORBANCIA VS. LONGITUD DE ONDA
DEL 6-HIDROXIQUINOLINATO DE COBRE
(10 mg/lr. CMC13)



GRAFICA.- 19
CONCENTRACION DE COBRE VS ABSORBANCIA.



GRAFICA.- 20
EFECTO DEL PH EN LA EXTRACCION DEL
8-HIDROXIQUINOLINATO DE COBRE
10 mg/LE CAL₃



DETERMINACION COLORIMETRICA DE NIQUEL

CON 8-HIDROXIQUINOLINA

La determinación del níquel por este método con la 8-hidroxiquinolina no ha tenido gran aplicación al igual que los métodos gravimétricos, debido principalmente al amplio uso que se ha hecho de la dimetilgloxima para estos propósitos. Como ya se mencionó anteriormente, el uso de la 8-hidroxiquinolina ofrece como desventaja su poca selectividad comparada con la de la dimetilgloxima, que es bastante alta. Debido a esto, el uso de la 8-hidroxiquinolina implica la separación de los iones metálicos interfirientes con el método, lo que implica un trabajo extra en la determinación.

Aún así se ha reportado en la literatura usos del reactivo en la determinación del níquel por este método (38).

La separación de los elementos interfirientes se puede llevar a cabo por varios caminos, entre los que se encuentran: la separación por extracciones de los metales por medio de sus 8-hidroxiquinolinatos a un pH diferente al pH de extracción del níquel. De esta manera, se puede separar fierro a un pH de 2.5; tungsteno extrayéndolo a un pH de 4; vanadio a un pH de 3. -

Cuando hay cobre presente se le puede eliminar por la adición de tiourea; el fierro también es eliminado -- con ácido ortofosfórico.

La extracción completa del 8-hidroxiquinolinato de níquel se ha reportado que se lleva a cabo en un ámbito de pH de 6.7-9.8 (46).

La determinación de níquel por este método puede ser llevada a cabo por dos caminos básicos que son: ---- a) puede hacerse primero la precipitación y después - hacer las extracciones con el disolvente; o b) pueden hacerse las extracciones directamente con soluciones de la 8-hidroxiquinolina disuelta en cloroformo y posteriormente determinar la absorbancia. Como se dijo anteriormente, en el caso del aluminio, el complejo - níquel puede ser más fácilmente extraído si se precipita primero.

Mukhedkar y Desphande (42) han reportado una determinación de níquel con 8-hidroxiquinolina cuando éste - se encuentra con cobalto. El método se basa en la diferencia de espectros de absorción que presentan 8-hidroxiquinolinato de níquel y el de cobalto en ácido - clorhídrico 1 N, acetona como disolvente, en donde el cobalto presenta dos máximos de absorción 365 y 700 -

nm., y el níquel sólo presenta un máximo de 365 nm. - Este hecho sirve para simplificar el sistema de ecuaciones simultáneas por medio de las cuales se determina la concentración. Si se hiciera la determinación en un disolvente como cloroformo, el cobalto sólo presentaría una absorbancia máxima a 365 nm. lo cual dificulta el método.

Se propone este método para determinar el níquel por tener como ventajas su absorción máxima a 365 nm., lo que le da un poco de especificidad, además de poder determinar el níquel en presencia de cantidades iguales de cobalto y no ser necesarias las extracciones que se requieren para el método tradicional, lo cual simplifica un poco el método.

Parte Experimental

Reactivos

Solución patrón de níquel: Concentración de 30-500 μ g. de níquel/10 ml.

Solución patrón de cobalto: Concentración de 30-500 μ g de cobalto/10 ml.

8-hidroxiquinolina: La 8-hidroxiquinolina fue cristalizada a partir de una mezcla al 20% de alcohol-agua y secada al vacío (p.f. 73°C). Se prepara con este reactivo una solución alcohólica al 4%.

Solución reguladora borax-hidróxido de sodio de pH -- 9.5.

Acido clorhídrico 1 N-acetona: Se prepara el disoluvente al diluir 133.3 ml. de ácido clorhídrico doblemente destilado (7.5 N) a un litro usando acetona pura.

Espectrofotómetro y medidor de pH.

Procedimiento

Una alícuota de la muestra conteniendo aproximadamente de 30 a 500 μg de cobalto y níquel, se lleva a un tubo de centrifugación de 50 ml. y se le agregan 5 ml de la solución reguladora de pH 9.5. Posteriormente se agrega una solución alcohólica de 8-hidroxiquinolina al 4% en exceso, para efectuar la precipitación -- completa de los metales. El precipitado se digiere a 60°C por 30 minutos y se centrifuga. El exceso del reactivo se elimina por lavados sucesivos del precipi

tado con la solución reguladora de pH 9.5. El precipitado se lava finalmente con agua destilada, se seca en una estufa a 110°C y se disuelve posteriormente en ácido clorhídrico 1 N-acetona y el volumen se lleva a 25 ml. en un matraz volumétrico. Las absorbancias se miden a 365 nm. y 700 nm. usando el disolvente como referencia.

La absortividad molar del níquel a 365 nm. es igual a 3228; la del cobalto a 365 nm. es de 3529 y a 700 nm. es de 428.9.

Resultados

Se encontró que por el método anterior, el níquel sigue la Ley de Lambert & Beer hasta aproximadamente 20 partes por millón, donde comienza una desviación que puede afectar al método.

A continuación se presentan los resultados del método reportado:

Tabla XIV

Absorbancia contra longitud de onda del 8-hidroxiquinolinato de níquel en ácido clorhídrico 1 N-acetona

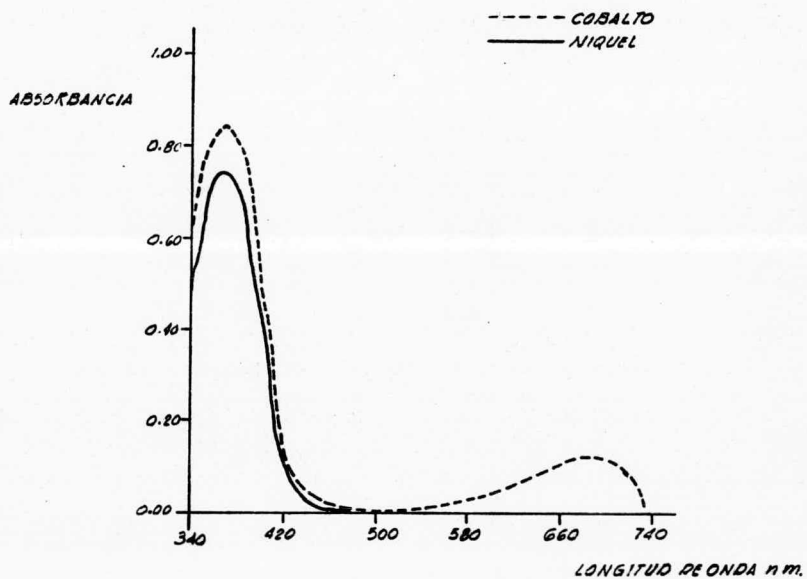
LONGITUD DE ONDA (nm.)	ABSORBANCIA
340	0.485
360	0.740
365	0.760
380	0.740
400	0.380
420	0.120
440	0.035
460	0.010

Tabla XV

Análisis de muestras con 8-hidroxiquinolina usando como disolvente ácido clorhídrico 1 N-acetona

Muestra	Co, $\mu\text{g.}/10$ ml.		Ni, $\mu\text{g.}/10$ ml.	
	Agregado	Encontrado	Agregado	Encontrado
I	17.6	16.4	10.4	10.2
II	44.0	44.5	10.4	10.2
III	88.0	89.1	10.4	10.5
IV	105.6	106.5	10.4	10.2
V	132.0	133.7	10.4	10.3

GRAFICA: 21
ABSORBANCIA VS. LONGITUD DE ONDA DEL
8-HIDROXIQUINOLINATO DE NIQUEL EN
ACIDO CLORHIDRICO 1 N. ACETONA.



DETERMINACION COLORIMETRICA DE PLATA

CON 8-HIDROXIQUINOLINA

La determinación de plata por este método con 8-hi---droxiquinolina se basa en la formación del compuesto-quelato 8-hidroxiquinolinato de plata y en la determi nación de la absorción de un rayo de luz por dicho -- complejo. La determinación se estudió en las regio-- nes ultravioleta y visible del espectro.

Stary (60), ha reportado que el ión Ag^{+1} formador del compuesto quelato con 8-hidroxiquinolina sufre una re ducción a Ag^0 en la determinación colorimétrica, lo - cual impide el uso de este método. Basándonos en es- te hecho, y debido a que la determinación se realizó- en medio ácido, se agregó ácido nítrico 0.1 N, el --- cual sirve para que los iones Ag^{+1} que son reducidos- a Ag^0 vuelvan a ser oxidados a su estado normal, ade- más de que el ácido nítrico permite mantener los io-- nes Ag^{+1} en este estado de oxidación, ya que se ha re portado (54) que en el 8-hidroxiquinolinato de plata, los iones plata pueden tener varios estados de oxida- ción (+1 a +2), dependiendo del medio en que se traba je, además de que los estados de oxidación superiores a +1 son muy inestables en medios acuosos (8) y sólo- pueden ser obtenidos con oxidantes muy fuertes como - son ácido perclórico, persulfato de sodio u ozono --- (8).

El complejo de 8-hidroxiquinolinato de plata formado a las concentraciones de trabajo para este método --- (0-40 p.p.m.) resultó ser soluble en agua, lo cual -- nos permite efectuar su determinación en este medio, -- pudiendo efectuar así la oxidación de la plata metálica con ácido nítrico, además de no ser necesarias las extracciones del complejo con un disolvente orgánico.

Se observó que las absorciones del complejo son muy bajas en la región visible del espectro. Por esta razón se decidió trabajar en la región ultravioleta del espectro electromagnético.

A continuación se reporta un método viable para determinar la plata colorimétricamente con 8-hidroxiquinolina.

Parte Experimental

Reactivos

Solución A, 2% de 8-hidroxiquinolina en ácido acético 1 N. Disolver 20 gramos de 8-hidroxiquinolina grado-reactivo en un litro de ácido acético 1 N. (60 ml. de ácido acético glacial diluidos a un litro).

Solución B, ácido nítrico 0.1 N. Se miden 7.0 ml. de ácido nítrico de peso específico 1.42 y se diluyen a un litro con agua destilada.

Solución C, solución patrón de plata. Se pesan ----- 1.6989 gr. de nitrato de plata grado reactivo, se disuelven con agua destilada y se llevan a un volumen total de un litro. Se valora por medio de una titulación a una solución de cloruro de sodio de Normalidad 0.01 N (27). La solución de nitrato de plata contiene 1.0611 gr. de plata/lt.

Solución D, se pipetea 10 ml. de la solución anterior a un matraz aforado de 100 ml. y se llevan a la marca con agua destilada. Esta solución contiene ahora 0.10611 mg. de plata/ml.

Espectrofotómetro. Celdas de 1 cm.

Medidor de pH con electrodos de calomel y vidrio.

Procedimiento

Espectro de absorción de 8-hidroxiquinolinato de plata: en un matraz aforado de 100 ml. se ponen 10 ml. de la solución D, se le agregan 2 ml. de la solución A y 2 ml. de la solución B. Se agita un minuto y se-

lleva a la marca con agua destilada, se deja pasar -- una hora y se lee la absorbancia desde 170 nm. hasta 370 nm. contra un blanco de 2 ml. de la solución A y 2 ml. de la solución B diluídos a 100 ml.

Espectro de absorción de la 8-hidroxiquinolina. En un matraz aforado de 100 ml. se ponen 2 ml. de la solución A y 2 ml. de la solución B. Se agita y se lleva a la marca con agua destilada y se lee la absorbancia desde 170 nm. hasta 370 nm. contra un blanco de 2 ml. de la solución B. diluídos a 100 ml.

Efecto del pH en la absorbancia: En un vaso de precipitado se ponen 10 ml. de la solución D y 2 ml. de la solución A, y con ácido nítrico 0.1 N se obtiene el pH deseado, se lleva la solución a 100 ml. y se lee a 270 nm.

Curva de calibración: En matraces aforados de 100 -- ml. se ponen 5, 8, 10, 15, 20, 25 y 30 ml. de la solución D, se le agregan 2 ml. de la solución A y 2 ml. de la solución B. Se agita un minuto y se lleva a la marca con agua destilada, se lee a 270 nm. contra un blanco de 2 ml. de la solución A y 2 ml. de la solución B diluídos a 100 ml.

Resultados

Se observó que la determinación en fase acuosa rinde mejores resultados que la llevada a cabo en fase clorofórmica. Esto puede ser debido al control de oxidación de la plata metálica con el ácido nítrico, lo cual no puede ser efectuado en fase clorofórmica. Además se observó que la absorbancia aumentó notablemente cuando las determinaciones se hicieron con ácido nítrico 0.1 N que cuando fueron hechas con solución reguladora de pH de acetato-ácido acético.

Las absorbancias obtenidas fueron bastante bajas, pero fueron un poco mejores que las obtenidas en la región visible, las que son casi imperceptibles. La absorbancia puede ser amplificada por un método llamado "de baja absorbancia", el cual se aplica cuando se tenga un espectrofotómetro con circuito compensador de corriente oscura, tomando en cuenta que esta técnica no sigue la Ley de Lambert & Beer (57). En este caso, no fue posible aplicar esta técnica por no contar con dicho aparato.

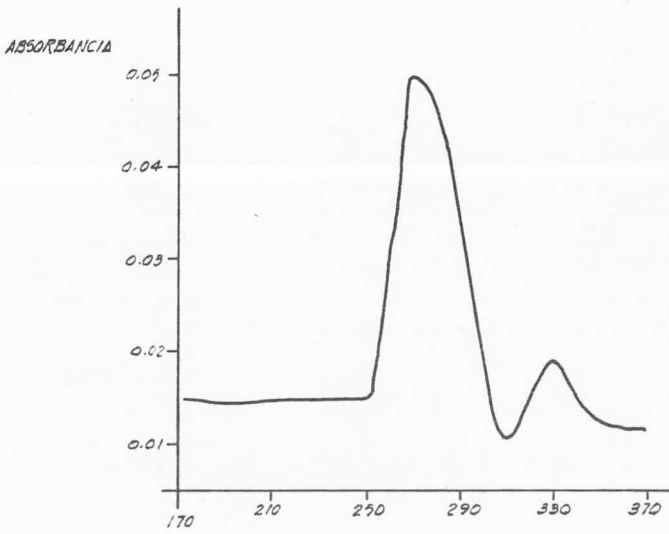
Se observó que la absorbancia del complejo aumenta -- conforme pasa el tiempo, permaneciendo estable aproximadamente después de una hora de preparadas las solu-

ciones, por lo que se recomienda esperar este tiempo antes de tomar la lectura.

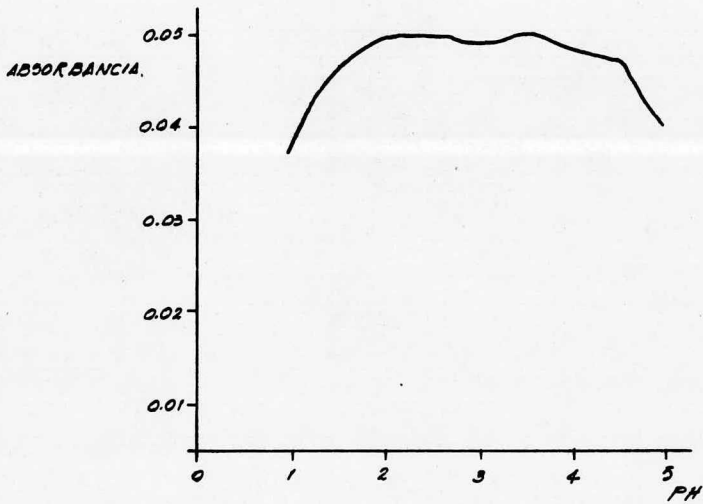
En la Figura 23 se observa que en la determinación en ultravioleta del 8-hidroxiquinolinato de plata, la -- Ley de Lambert & Beer se sigue hasta aproximadamente 25 ppm., sufriendo una desviación después de esta con centración.

El pH óptimo para la determinación en fase acuosa se encontró que fue en el ámbito de 2.5-4.0.

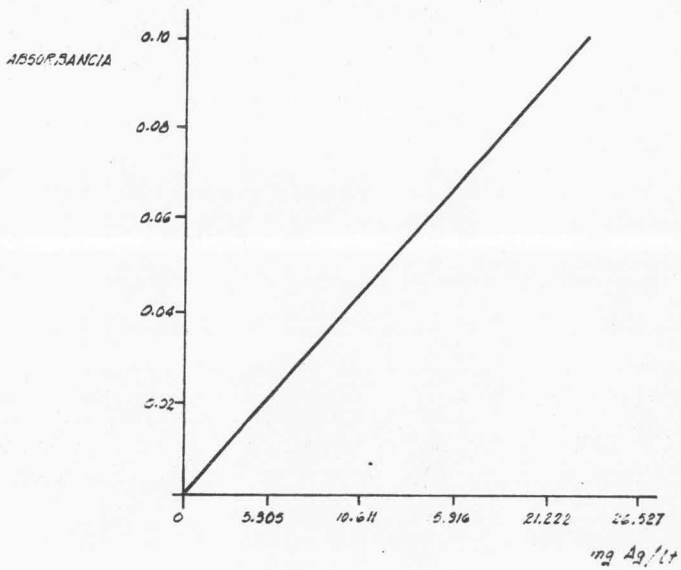
GRAFICA 22
ABSORBENCIA VS LONGITUD DE ONDA
DEL 8-HIDROXIQUINOLINATO DE PLATA
10.61 mg/Ll.



GRAFICA. - 23
EFECTO DEL PH EN LA ABSORCION DEL
8-HIDROXIUINOLINATO DE PLATA
10.61 mg/lit.



GRAFICA - 24
CONCENTRACION DE PLATA VS. ABSORBANCIA



DETERMINACION FLUORIMETRICA DE COBRE

CON LA 8-HIDROXIQUINOLINA

La determinación fluorimétrica de cobre con la 8-hidroxiquinolina ha sido estudiada extensivamente por varios autores, entre ellos, Rogers, Ohnesorge, Popovych y otros (43), (49). Ellos han encontrado que no se obtiene nada de fluorescencia a temperatura ambiente a partir de cualquier solución o del sólido del complejo formado entre el cobre y la 8-hidroxiquinolina. Sin embargo, encontraron fluorescencia del complejo a la temperatura del nitrógeno líquido, cuando éste se disolvía en EPA (es una mezcla de 8 partes de éter etílico, 3 partes de isopentano y 5 partes de etanol al 95%) y luego se llevaba a esa temperatura.

Lo anterior puede ser explicado de la siguiente manera: Algunos de los quelatos de 8-hidroxiquinolina son fluorescentes bajo condiciones ordinarias. La aparición de fluorescencia en los quelatos, en contraste con la no fluorescencia del reactivo o ligando, ha sido atribuida a la rigidez impuesta por el cierre del anillo en el proceso de quelación. Este razonamiento se ve que falla debido a que la 8-hidroxiquinolina se encuentra formada por dos anillos que son perfectamente rígidos y planares, además de

que el ión Cu^{++} en el proceso de quelación también le imparte rigidez a la molécula y ésta no flouorece a -- temperaturas ambientes.

Por estos razonamientos se ve que esta no es la causa de que no flouorezca el complejo (50).

La relación entre la fluorescencia y la estructura -- química en el espacio ha sido también estudiada. La información estereoquímica de los 8-hidroxi--quinolinatos metálicos es escasa. Se ha reportado (35) que el zinc forma complejos tetrahédricos con la 8-hidroxi--quinolina (orbitales sp^3), y que el cobre forma un -- complejo cuadrado planar (orbitales -dsp^2) (31). Los complejos de plomo, magnesio y cadmio son a menudo tetrahédricos mientras que los complejos de los metales divalentes de transición como níquel, cobalto y manganeso forman generalmente complejos cuadrados planos. Los 8-hidroxiquinolinatos trivalentes como el del aluminio se ha encontrado que tienen un arreglo octahé--drico (d^2sp^3) de los ligandos. Debido a estas razo--nes, se supone que una carencia de la fluorescencia - en los complejos de la 8-hidroxiquinolina con el co--bre, níquel cobalto y manganeso a temperatura ambien--te sea provocada por la configuración cuadrada planar de los ligandos.

Ohnesorge y Rogers (45) supusieron que la "saturación coordinativa" que ofrecen los complejos de estructura tetrahédrica u octahédrica pudiera ser la causa de la fluorescencia, intentaron formar un compuesto de 8-hidroxiquinolinato de cobre con "saturación coordinativa", al agregar un exceso del reactivo al complejo -- formado, el cual generalmente se coordina con 4 ligandos. El exceso de reactivo se cree que ocupó posiciones perpendiculares al plano formado por los 4 ligandos normales, las cuales generalmente son llenadas -- por moléculas del disolvente o por otros átomos de cobre también coordinados con 4 ligandos. El resultado fue de que no apareció fluorescencia a temperaturas - normales.

Otra de las razones por la que el 8-hidroxiquinolinato de cobre no flourece se supone que es debido a que el cruzamiento entre sistemas (singulete-triplete) es realizado por la presencia de átomos paramagnéticos en la molécula. Wehry (64) reporta que la mayoría de -- los metales de transición aún en ligandos aromáticos-- son no fluorescentes. Este conocimiento puede explicar en algo porqué a temperatura ambiente algunos quelatos no flourecen mientras que a baja temperatura sí lo hacen aunque sea en poca medida.

El cruzamiento entre sistemas puede ser prevenido en el sólido rígido formado a bajas temperaturas debido a la insuficiente desactivación colisional.

A temperatura ambiente, una especie excitada que ha pasado a un cruzamiento entre sistemas retornará al estado basal a partir del triple estado por medio de desactivación colisional. Además a temperaturas bajas hay mucho mejor resolución de la estructura vibracional fina que a temperaturas ambiente.

A estos factores hay que agregar los producidos por el disolvente a temperatura ambiente, donde se ha visto que la fluorescencia se mejora con disolventes --- inertes que con disolventes que pueden formar enlaces de hidrógeno. Además de que a menor temperatura las eficiencias son mejores para la fluorescencia (17).

Se puede observar en la Tabla XVI que aún a temperaturas del nitrógeno líquido y en EPA, el cobre no ofrece gran intensidad de emisión como sucede con el aluminio y el zinc por ejemplo.

Parte Experimental

Se hicieron las determinaciones fluorimétricas a extractos de 8-hidroxiquinolinato de cobre en cloroformo

mo preparados como lo reporta Moeller (39), a 3 diferentes temperaturas que fueron 10°, 15° y 23°C en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer, modelo 203 y se obtuvieron los siguientes resultados:

A diferentes concentraciones que variaron desde 50 -- ppb hasta 127 ppb. a las temperaturas mencionadas anteriormente, no se encontró nada de fluorescencia para el 8-hidroxiquinolinato de cobre disuelto en cloroformo. Con esto se comprueba lo reportado por ----- Ohnesorge y Rogers en el sentido de que el complejo no flourece a temperatura ambiente. No se hicieron las determinaciones a las temperaturas reportadas por los autores, debido a carecer del equipo necesario para efectuarlas.

A continuación se muestran los resultados obtenidos - por Ohnesorge sobre el 8-hidroxiquinolinato de cobre - a temperatura del nitrógeno líquido y en soluciones - de EPA:

Tabla XVI

Longitud de onda e intensidades relativas de emisión máxima observadas con 0.25 mM. soluciones en EPA a temperatura del nitrógeno líquido

8-hidroxi-quinolinato	365 nm. de excitación Emisión nm.	Emisión, intensidad relativa con respecto a una sol. 0.10 mM. de Al(Ox) ₃ a temperatura ambiente.
Al	438	60
Ga	505	55
In	502	44
Tl	445	13
Cu II	486	12
Ni II	402	Detectable
Pb II	497	5
Mg II	478	31
Cd II	498	62
Zn II	500	66
Mn II	415	Detectable

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE NIQUEL

CON 8-HIDROXIQUINOLINA

Después de una revisión exhaustiva de todo lo relacionado con el análisis fluorimétrico de níquel usando 8-hidroxiquinolina, se ha encontrado que no se ha desarrollado ninguna técnica para tal determinación con el reactivo citado.

Ohnesorge (44) ha logrado detectar la fluorescencia del complejo pero solamente bajo condiciones muy drásticas que no son recomendables en una determinación, tales como soluciones en estado rígido (cristales de EPA) y temperaturas de 80°K.

Entre los factores más importantes que determinan la fluorescencia de un compuesto bajo condiciones normales están: a) que la molécula en estudio sea plata; b) que esté formando un anillo cerrado (quelato) para evitar disipación de energía por movimiento vibracional; c) la paramagneticidad; d) la temperatura; e) el disolvente.

Los principales factores que afectan o causan la no fluorescencia del 8-hidroxiquinolinato de níquel bajo condiciones normales son los que involucran disipación de energía, ya que se ha visto que al eliminar hasta donde es posible la disipación de energía, se

logra observar una fluorescencia débil, lo que nos hace pensar que la no fluorescencia del 8-hidroxiquinolato de níquel no se resolverá por medio de oxidaciones o reducciones, ni transformando al metal para que posea solamente una valencia estable.

Se ha visto que el paramagnetismo en los metales es una de las causas de la no fluorescencia de algunos complejos como es el caso del níquel. Cuando se tienen metales paramagnéticos en una molécula, ésta no muestra fluorescencia debido a que el paramagnetismo producirá un cruzamiento entre sistemas, con lo que se disipa gran cantidad de energía, lo cual se evita usando soluciones en estado rígido con lo que se logra que se tenga una insuficiente desactivación colisional.

Evitando las transiciones $n\pi$, también se logra evitar disipación de energía. Las transiciones se pueden evitar por medio de una de las dos formas siguientes: a) quelatación o b) protonación; con lo que se logra cerrar el anillo y bloquear los centros activos de la molécula respectivamente, evitando de esta manera que se formen cadenas laterales en la molécula fluorescente que disipen gran parte de la energía de excitación en forma de energía vibracional.

Ohnesorge observó que los disolventes, unos más que otros, tienen un efecto negativo sobre la fluorescencia del complejo. El mayor o menor efecto negativo de los disolventes depende por una parte de los grupos activos que contengan. Por ejemplo: el agua y el alcohol pueden formar una cadena lateral de puentes de hidrógeno por lo que se disipa mucha energía que causa la no fluorescencia de la molécula. Además cuando se tiene el complejo en solución, se obtiene una menor energía y eficiencia de la fluorescencia -- que cuando se tiene al complejo en un medio rígido, y esto se debe principalmente a una gran pérdida de la energía de excitación en las soluciones debido a las colisiones entre el soluto excitado y las moléculas del disolvente, las que serán menores en un estado rígido y a temperaturas más bajas.

Otra de las causas que evitan la emisión fluorescente es el proceso de pérdida de radiación, la cual compete con la fluorescencia emitida y se ha visto que con el aumento de la temperatura aumenta la eficiencia -- del proceso de la pérdida de radiación, lo que ocasiona una menor fluorescencia.

Al tratar de desarrollar un método fluorimétrico para determinar el níquel con la 8-hidroxiquinolina, solamente se comprobó lo que se había reportado, ya que no se pudo observar fluorescencia en la solución clorofórmica del 8-hidroxiquinolinato de níquel bajo ninguna energía de excitación y de análisis. La preparación del 8-hidroxiquinolinato se hace tal y como la describe Moeller (39).

Parte Experimental

Se toma una cantidad adecuada de la solución acuosa de sulfato de níquel hexahidratado, de tal manera que contenga 5 μg . de níquel/ml., se le ajusta el pH a un valor entre 6-9 usando una solución de hidróxido de sodio. Después se agrega una solución clorofórmica de 8-hidroxiquinolina suficiente para que reaccione con el níquel más un ligero exceso; se deja estabilizar el par de líquidos no miscibles y se hacen 4 extracciones con porciones de 10 ml. cada una. Los extractos se juntan y se llevan a un volumen de 50 ml. con cloroformo. Se analiza la solución en el espectrofluorímetro Perkin Elmer modelo No. 203 de alta sensibilidad.

Resultados

No se observó ninguna emisión fluorescente bajo ninguna energía de excitación a temperatura ambiente.

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE PLATA
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

Este método se ha desarrollado debido a su alta sensibilidad y selectividad. La alta sensibilidad se aprovecha para determinar pequeñísimas cantidades de los iones. La selectividad es útil para determinar los pocos iones metálicos que al complejarse con otra molécula emiten fluorescencia, principalmente cuando estos iones metálicos están mezclados con otros que no emiten fluorescencia o que la emiten bajo diferentes condiciones.

Sabemos que la plata puede actuar como plata 0, plata II e incluso como plata III. Por otro lado, algunos investigadores han observado que la plata puede formar compuestos de coordinación con la 8-hidroxiquinolina en una relación de 2 de 8-hidroxiquinolina por un ión de plata (61). También se ha encontrado que la plata puede producir fluorescencia al coordinarse con la 8-hidroxiquinolina solamente que la reacción entre el reactivo complejante y los iones plata no se efectúa en un solo estado de oxidación para ésta última, sino que se obtiene una mezcla de productos en los que los iones plata reaccionan con una, dos e inclusive con tres moléculas de 8-hidroxiquinolina, por

lo que la determinación fluorimétrica en estas condiciones no se recomienda.

Después de analizar las causas que impiden la determinación fluorimétrica de plata usando este reactivo y después de revisar los trabajos que se han realizado sobre el tema (53), se propuso desarrollar un método para determinar la plata fluorimétricamente con este reactivo sobre la base de que se puede usar un agente oxidante para pasar la plata I a plata II que es el estado de oxidación en que se ha visto que fluorece con la 8-hidroxiquinolina; o sobre la base de la formación de quelatos diamagnéticos estables por medio de la acción del agente complejante, el cual modifica el poder oxidante o reductor del ión diamagnético logrando que el metal tenga solamente una valencia estable, que es una de las condiciones necesarias para -- que un compuesto de coordinación sea fluorescente.

El trabajo preliminar consistió en encontrar los reactivos y las condiciones ideales para la formación y -extracción del 8-hidroxiquinolinato de plata II. Después de esto se procedió a realizar el análisis fluorimétrico determinándose el espectro de emisión y la curva estándar, a partir de los que se obtuvieron la-

longitud de onda de máxima intensidad de emisión ----
(450 nm.) y el intervalo de concentración de plata --
que puede ser determinado (0-200 ppb.).

Se puede decir que la condición principal para la de-
terminación de plata por este método, es la oxidación
de la plata I a plata II usando ácido perclórico como
agente oxidante. La preparación de la solución de --
8-hidroxiquinolina y la solución de plata se hacen co
mo lo recomienda Goon y Colatt (7) (14).

Parte Experimental

Reactivos

Solución patrón de nitrato de plata.- Se pesa una --
cantidad de nitrato de plata grado reactivo de tal ma-
nera que contenga aproximadamente un gramo de plata.-
Se lleva a un matraz volumétrico de un litro y se di-
luye a la marca con agua destilada. Esta solución --
tiene una concentración de 1 mg. de Ag/ml. La solu-
ción se titula para saber la cantidad exacta de pla-
ta.

Solución de 8-hidroxiquinolina al 2% en cloroformo.--
Se pesan 2 gr. de 8-hidroxiquinolina grado reactivo,-

se disuelven con cloroformo y la solución se coloca en un matraz volumétrico de 100 ml. y se lleva a la marca con cloroformo.

Solución de hidróxido de potasio.- Se disuelven 2 gr. de hidróxido de potasio en 50 ml. de agua destilada.

Solución de ácido perclórico.- 5 ml. de ácido perclórico concentrado se diluyen con agua destilada hasta tener un volumen total de 100 ml.

Solución de nitrato de plata.- 100 ml. de la solución patrón de nitrato de plata se pipetea en un matraz volumétrico de un litro y se llevan a la marca con agua destilada. De esta solución se toma una al cuota de 100 ml. y se lleva a un matraz volumétrico de un litro y se lleva a la marca con agua destilada. Finalmente de esta solución se toman 200 ml. y se lle van a un matraz de un litro, llevándola a la marca con agua destilada. La solución obtenida de esta for ma tendrá una concentración de $2 \mu\text{g/ml}$.

Espectrofluorímetro Perkin-Elmer modelo 203.

Medidor de pH con electrodos de calomel y vidrio.

Procedimiento

Se prepara el 8-hidroxiquinolinato de plata mezclando la solución acuosa de nitrato de plata de concentración deseada con la solución de 8-hidroxiquinolina en cloroformo más un ligero exceso, se agrega la solución de ácido perclórico para oxidar la plata y después se controla el pH a un valor de 8.5-8.7 con las soluciones de hidróxido de potasio o de ácido perclórico. Finalmente se hacen las extracciones con cloroformo, se llevan a 50 ml. y se analizan en el fluorímetro para obtener el espectro de emisión, graficando la intensidad de emisión contra la longitud de onda de emisión, usando una longitud de onda de excitación de 365 nm.

Curva estándar: En cinco embudos de separación de 250 ml. se agrega una cantidad de nitrato de plata que contenga 2, 4, 6, 8 y 10 g de plata respectivamente. Cada solución se trata con la cantidad necesaria de la solución de la 8-hidroxiquinolina al 2% en cloroformo más un ligero exceso. En seguida se agrega la solución del ácido perclórico para oxidar y cada una de las soluciones se lleva a un pH de 8.5 ± 0.2 .

Una vez logrado esto, se procede a realizar la extracción del 8-hidroxiquinolinato de plata empleando 2 -- porciones de 15-20 ml. de cloroformo, procurando mantener las mismas condiciones en cada una de las muestras. La fase clorofórmica se filtra a través de un papel filtro Whatman No. 40. El filtrado se recibe en un matraz volumétrico de vidrio borosilicato de -- 50 ml. y se lleva a la marca con cloroformo. Se seca con sulfato de sodio anhidro. Cada muestra se coloca en una celda y se lee en el espectrofluorímetro excitando con una radiación de 365 nm. y analizando con una longitud de onda de 450 nm.

Resultados

El método propuesto sirve para determinar cantidades de plata del orden de 0-200 ppb. y se puede aplicar cuando se tienen aparatos de alta sensibilidad como el utilizado en esta técnica, el que puede detectar fluorescencia producida por pequeñas cantidades. El pH debe mantenerse en el intervalo de 7.5-8.8 unidades y la temperatura a la que se debe preparar el complejo y hacer la lectura debe ser la temperatura ambiente debido a que a mayores temperaturas el complejo se descompone y no se forma.

El complejo es bastante estable debido a que su máxima intensidad dura aproximadamente 48 horas. El tiempo necesario para alcanzar la máxima intensidad de --emisión es de aproximadamente 60 min.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

Tabla XVII

Lectura de fluorescencia en unidades arbitrarias a diferentes longitudes de onda para el 8-hidroxiquinolinato de plata II en cloroformo a 365 nm. de excitación.

Intensidad de emisión	Longitud de onda de análisis nm.
10.0	390
15.0	400
19.6	410
23.2	420
25.9	430
28.0	440
28.5	450
28.3	460
28.0	470
27.8	480

Intensidad de emisión	Longitud de onda de análisis nm.
--------------------------	-------------------------------------

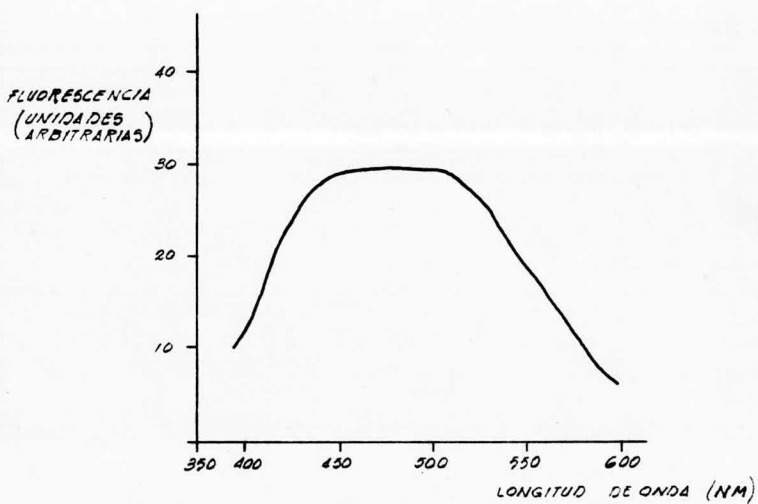
27.5	490
27.0	500
26.8	510
26.2	520
26.0	530
22.0	540
19.1	550
17.0	560
13.2	570
10.0	580
7.5	590
5.0	600
2.3	610
0.0	620
0.0	630

Tabla XVIII

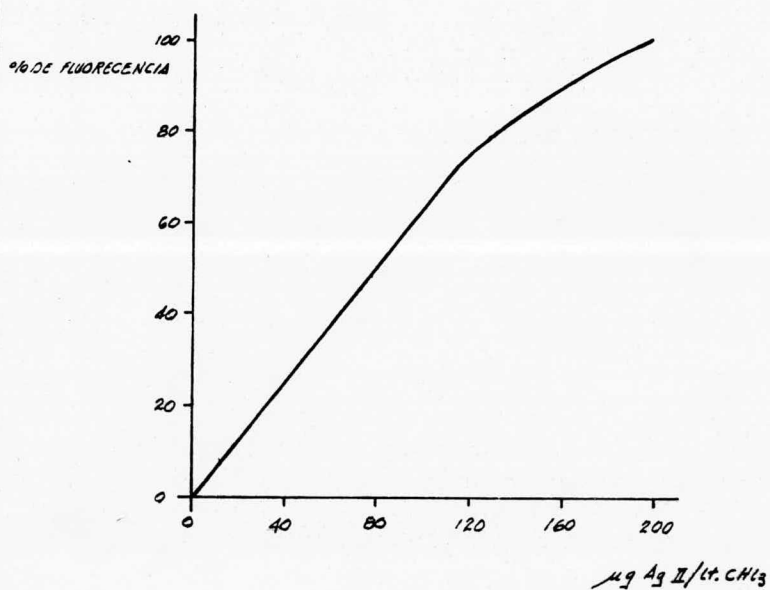
Concentración contra fluorescencia del
8-hidroxiquinolinato de plata II

Concentración ppb.	Intensidad de emisión relativa
0	0.0
40	23.1
80	49.0
120	76.3
160	88.8
200	100.0

GRAFICA - 25
ESPECTRO FLUORESCENTE DEL
8-HIDROXIQUINOLINATO DE
PLATA II
365 nm DE EXITACION



GRAFICA- 26
CONCENTRACION DE PLATA II VS. FLUORESCENCIA
EN UNIDADES ARBITRARIAS.



C A P I T U L O I V

EL 2,3-NAFTOTRIAZOL COMO REACTIVO GRAVIMETRICO,

COLORIMETRICO Y FLUOROMETRICO

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE PLATA CON
2,3-NAFTOTRIAZOL COMO REACTIVO

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

La adición de una solución amoniacal de 2,3-naftotriazol a una solución conteniendo iones de Ag y EDTA resultó en un precipitado correspondiente a la fórmula $\text{AgC}_{10}\text{H}_6\text{N}_3$:



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

Reactivos

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

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

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

Para este método fue preparada una solución de ----- 2,3-naftotriazol disolviendo 2.5 gr. de este reactivo en 30 ml. de amoniaco acuoso concentrado diluyéndolo con 100 ml. de agua y filtrándolo a través de un filtro de fibra de vidrio tipo Reeve-Angel (grado 934AH) hasta que ningún residuo quede en el filtro.

La solución standard de plata (5 mg/ml) se preparó disolviendo 0.7875 gr. de NaNO_3 de calidad reactivo en un recipiente volumétrico de 10 ml. conteniendo 1 ml. de HNO_3 y diluyendo hasta alcanzar el volumen con --- agua. Diariamente se prepararon soluciones frescas de nitrato de plata.

Una solución 0.05M (sol. de prueba) en EDTA y 0.05M - en tartrato de sodio fue preparada disolviendo 18.6 - gr. de la solución disódica de EDTA y 11.5 gr. del -- tartrato de sodio en un litro de agua.

Procedimiento

A una solución conteniendo 5-100 mg. de plata, se adicionan 25 ml. de la solución problema, se ajusta a un pH de 11 con amoniaco acuoso y se añaden 2-20 ml. de solución de 2,3-naftotriazol dependiendo de la cantidad de plata en la muestra. Un exceso del 50% de --- reactivo es suficiente para precipitar la plata com--pletamente. Se mantienen las muestras a 60°-70° por 15 minutos y se dejan enfriar a temperatura ambiente. Se filtra a través de un embudo Coors-Gooch y un filtro de fibra de vidrio Reeve-Angel (grado 934 AH), se lava 2 veces con 20 a 30 ml. de agua caliente (tan --cerca de 100° como sea posible) y se seca a 110° de 1 a 2 horas a peso constante. El factor de conversión--es 0.03908.

Resultados

En la Tabla XIX se muestran los resultados de algunas determinaciones de plata con el reactivo en ausencia-

y presencia de algunos metales extraños. La Figura C muestra pruebas de interferencia cualitativa llevadas a cabo añadiendo 10 ml. de solución de prueba, 2 ml. de solución concentrada de amoníaco y 5 ml. de solución de 2,3-naftotriazol 0.05M en 10 ml. de una solución de un ión de metal extraño 0.01M.

De los iones que se probaron, y se muestran en la Figura C solamente antimonio y yodo interfirieron. Los hidróxidos de aluminio, titanio, berilio y manganeso, son siempre insolubles en presencia de EDTA, por lo tanto debe ser usado tartrato para formar compuestos solubles. El tartrato además enmascara el paladio. - Amoníaco aq., tiende a coagular el precipitado. En la Figura 27 se muestra el efecto del pH sobre la pre cipitación del naftotriazolato de plata.

Tabla XIX

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

Metal añadido (a)	Plata tomada (mg)	Plata encontrada (mg)
————	5.00	5.18, 5.29
————	10.00	10.20, 10.32
————	15.00	15.02, 15.28
————	20.00	19.82, 19.81
Al (III)	15.00	15.06, 15.02
Cd (II)	15.00	14.98, 14.94
Co (II)	10.00	10.08, 10.27
Cr (III)	15.00	15.28, 15.28
Cu (II)	10.00	10.32, 10.28
Fe (III)	20.00	19.98, 19.94
Hg (II)	20.00	19.94, 20.02
Mn (II)	20.00	19.99, 20.02
Ni (II)	10.00	10.16, 10.36
Pb (II)	15.00	14.94, 14.94
Zn (II)	10.00	10.28, 10.16
Mezcla consistente de: Al (III), Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III), Mn (II), Ni (II), Pb (II), Pd (II), Zn (II)	19.50	19.19, 19.42, 19.50

(a) 0.1 gr. de cada metal añadido.

Figura C

Efecto de algunos iones. (◌) Iones no interfirientes o enmascarados por EDTA; (○) iones enmascarados por tartrato

Li	Be												B	C	N	O	F
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	
Fr	Ra	Ac [†]															

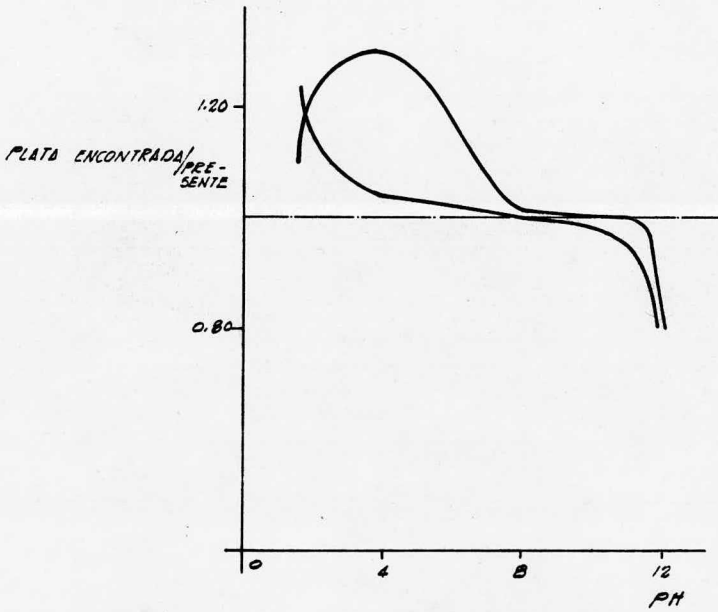
*Elementos-

58-71 : Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

†Elementos-

90-103 : Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr

GRAFICA: 27
EFECTO DEL PH Y LAVADO DE AGUA
CALIENTE EN LA RECUP. DE PLATA
A) PRECIPITADO NO LAVADO CON
AGUA CALIENTE.
B) PRECIPITADO LAVADO CON
AGUA CALIENTE.



DETERMINACION COLORIMETRICA DE PLATA CON

2,3-NAFTOTRIAZOL COMO REACTIVO

Experimentación

Aparatos

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

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

Reactivos

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

El precipitado de 2,3-naftotriazol se recrystalizó 2-veces a partir de agua hirviendo conteniendo carbón - desclorizado, el promedio cedido fue de 60% de lo que se debería de ceder teóricamente, el producto tuvo un rango de fundición de 194-197°. El material es defi-

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

Es muy soluble en soluciones básicas y es soluble has
ta la cantidad de 0.15 gr. en 100 ml. de agua hirvien
do.

Para el método colorimétrico se disolvieron 100 mg. -
de reactivo en 100 ml. de agua caliente ó 100 ml. de-
NaOH 0.025M. Las soluciones de reactivo con una con-
centración de 10.0 mg/ml. o mayor, se prepararon dia-
riamente, debido a que en el lapso de una semana ocu-
rre una descomposición considerable; soluciones menos
concentradas permanecieron estables durante un mes --
cuando se almacenaron en la obscuridad.

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

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

Procedimiento

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

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

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

Resultados

En la Gráfica 28 se aprecia el espectro visible ultravioleta de la absorbancia del reactivo y el complejo. Los resultados para la plata en presencia de metales extraños con una concentración a $50 \mu\text{g/ml}$ de reactivo se muestran en la Tabla XX. La plata ($1 \mu\text{g/ml}$) se pudo determinar en presencia de una mezcla de Cu (II), Co (II), Ni (II), Mn (II) y Fe (III), conteniendo $5000 \mu\text{g/ml}$ de cada uno; estos cinco iones son los complejos de EDTA más coloridos.

En la Gráfica 29 se observa el efecto del pH en la absorbancia.

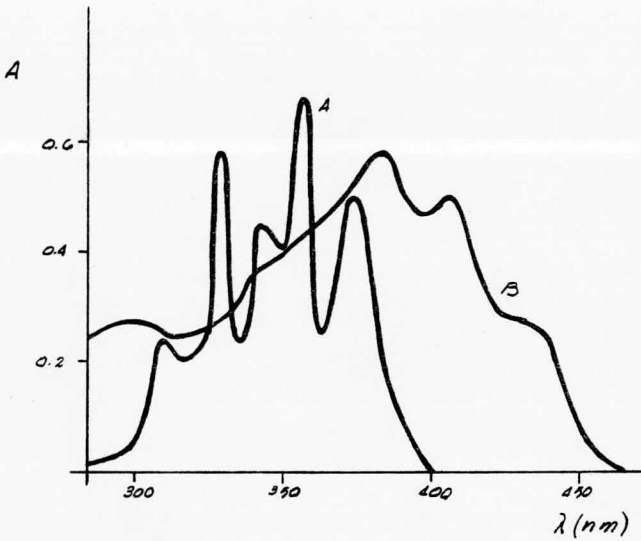
Un estudio de laboratorio (Gráfica 30) mostró que la relación de plata a 2,3-naftotriazol en el complejo fue de 1:1. La absortividad molar del complejo es 1000 .

Tabla XX
 Determinación Colorimétrica de Plata
 en presencia de otros iones

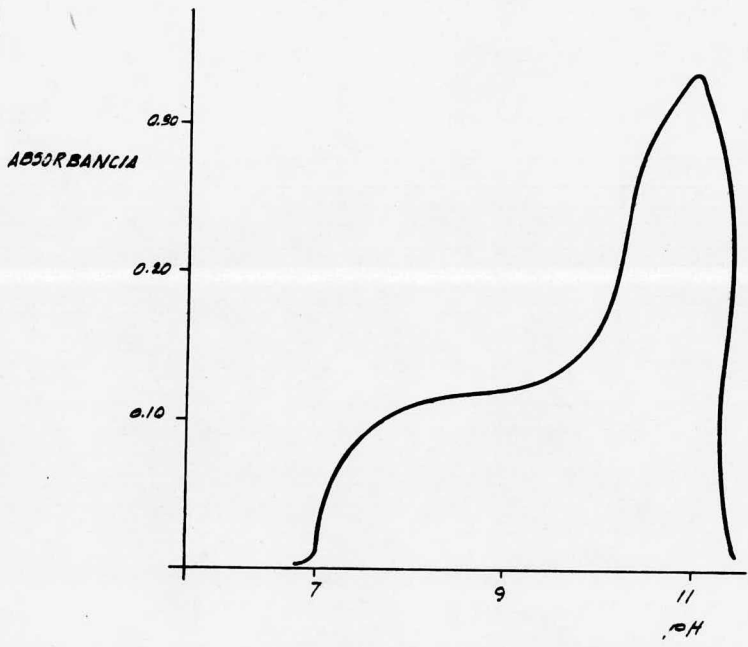
	Ag presente (p.p.m.)	Ag encontrado (p.p.m.)
A(a)	0.5	0.5
	1.0	1.0
	3.0	3.3
	5.0	5.2
	10.0	10.0
B(b)	1.0	0.9
	5.0	5.0
	10.0	10.0
	20.0	20.0
C(c)	1.0	1.0
	2.5	2.4
	5.0	5.0
	10.0	10.0

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

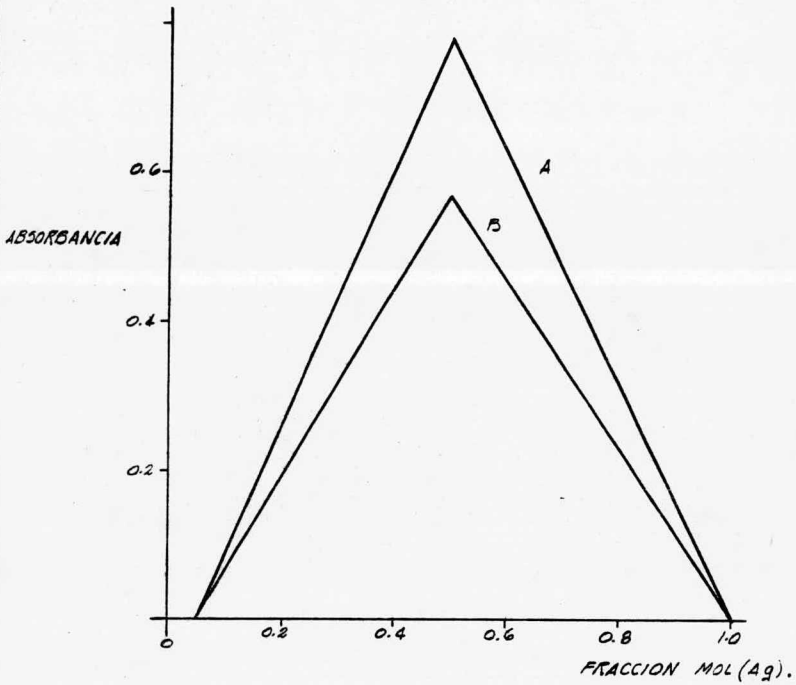
GRAFICA - 28
ESPECTRO A) 2,3-NAFIOTRIAZOL
10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ PH=10
B) COMPLEJO DE PLATA
DE NAFIOTRIAZOL 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$
PH=10



GRAFICA. 29
EFECTO DEL PH EN LA
ABSORBANCIA (50 µg Ag⁻¹/ml)
LONGITUD DE ONDA 436 nm)



GRAFICA.- 30
ESTUDIO DE LA RELACION MOLAR
A) REACTIVOS 0.14 MOL.
B) REACTIVOS 0.11 MOL.



DETERMINACION FLUORIMETRICA DE PLATA CON
2,3-NAFTOTRIAZOL COMO REACTIVO

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

Experimentación

Aparatos

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

Reactivos

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

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

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

Para este procedimiento se disolvieron 100 mg. de --- reactivo en 100 ml. de agua caliente ó 100 ml. de --- NaOH 0.025M. Las soluciones de reactivo con una concentración de 10.0 mg/ml. o mayores fueron preparadas diariamente porque en el lapso de una semana ocurre -

una descomposición considerable; soluciones menos con centradas permanecieron estables por un mes cuando -- fueron almacenadas en la oscuridad.

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

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

Procedimiento Fluorimétrico Directo

La plata puede ser determinada en el rango de 0.025-- 0.100 $\mu\text{g/ml}$ por mediciones de la intensidad de fluo-- rescencia de las muestras relativas a un blanco de re ferencia conteniendo todos los reactivos excepto pla-- ta. El procedimiento fluorimétrico directo usa los - mismos reactivos que el procedimiento espectrofotomé-- trico, pero no usa agentes de prueba.

Dado que la plata opaca la fluorescencia del 2,3-naftotriazol, la intensidad de fluorescencia decrece con el aumento de la concentración de plata; las mediciones fueron realizadas después de un tiempo standard de 5 minutos.

Resultados

En la Tabla XXI se muestran los resultados obtenidos en la determinación directa de la plata en la ausencia de nitratos de metales extraños, pero en presencia de cloruro, se usó una solución de reactivo conteniendo $0.05 \mu\text{g/ml}$.

Del espectro registrado en el Bausch & Lomb 505 se escogieron filtros para la máxima excitación y fluorescencia del reactivo. Filtros Corning número CS₇₋₅₅ y CS₃₋₇₃ se usaron como filtros de excitación y transmisión respectivamente. Las mismas titulaciones fueron realizadas en el fluorímetro Farrand (mismos filtros) y un registrador de la señal de salida para la determinación de $0.1-2.0 \mu\text{g}$ de plata por ml. (amortiguador metanoamina, pH = 10.5) con 0.1 mg/ml de solución de 2,3-naftotriazol como titulante. El punto final fue-

indicado por el incremento en la intensidad de fluorescencia cuando un exceso de reactivo fue agregado.

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

Tabla XXI

Determinación Fluorimétrica Directa de Plata

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

(a) Iones no interfirientes.

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

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

C A P I T U L O V

C O N C L U S I O N E S

CONCLUSIONES

Capítulo II

En este capítulo solamente se ha reportado el método-colorimétrico para la determinación de Cobalto, Co---bre, Manganeso, Níquel y Plata con DDTc por extrac---ción con solventes.

La razón por la cual no son reportados los métodos --Gravímetro y Fluorimétrico es la poca información y literatura que se pudo recabar sobre dicho tema, debido a la falta de artículos e investigaciones sobre estas técnicas.

CONCLUSIONES

Capítulo III

a) En la determinación gravimétrica del Cobre, se -- forma un precipitado grueso que no muestra tendencia a adherirse a las paredes del vaso, por lo que no hay grandes pérdidas al transvasar durante la filtración, además se puede lavar y filtrar fácilmente (aproximadamente 10 min.).

La cantidad y clase del disolvente afecta el color -- del precipitado, pero al secarlo vuelve a su color -- normal.

La evaporación lenta de acetona y cloroformo de una -- solución acuosa que contiene cobre y 8-hidroxiquinoli -- na es un método muy efectivo para producir cristales -- grandes del precipitado, por lo cual esta técnica es -- útil para la determinación del Cobre y además para -- ser separado de otros cationes contenidos en la solu -- ción.

b) El método gravimétrico para determinar Níquel es -- bastante práctico, puede ser usado cuando no existan -- cantidades de iones interfirientes que no pueden ser -- separados; aunque este reactivo no puede superar el -- uso y la selectividad de la dimetilglioxima.

c) Se encontró que este método gravimétrico puede -- servir para determinar la Plata, en este caso sólo para cantidades mayores a 10.734 mg/10 ml. La limitación que presenta el método es que no deben estar presentes elementos interfirientes que reaccionen también con el reactivo precipitado y en caso de que seen cuentren, es necesario separarlos o enmascararlos.

Se determinó la Plata como Plata metálica para evitar cualquier error, como por ejemplo, al secar el complejo, los iones Plata pueden sufrir algún cambio.

a) La determinación de Cobre por el método colorimétrico es fácil y efectiva. Sus ventajas son el amplio ámbito de pH en el cual el cobre se puede extraer, lo cual puede servir para separar interferencias precipitándolos o extrayéndolos a un pH en el que el cobre no sea afectado.

La sensibilidad del método puede llegar hasta 15 mg/lt de cloroformo.

b) Aunque la determinación colorimétrica de Níquel con 8-hidroxiquinolina presenta una gran desventaja, que es la falta de selectividad, si se aplica el método propuesto por Mukhedkar se logran buenos resultados cuando se encuentra cobalto presente, además por esta técnica se eliminan las extracciones que comúnmente se realizan por otros métodos.

c) La determinación de Plata colorimétricamente presenta como inconvenientes la baja absorción del quelato, esto nos puede ocasionar errores, además de que es necesario que transcurra un tiempo largo para realizar las lecturas. Por lo demás, la reducción de los iones Ag^{+1} a Ag^0 se efectúa empleando el ácido nítrico como agente oxidante. Por estas razones, podrían ser empleados métodos mejores para la determinación de plata por este tipo de análisis.

a) En la determinación fluorimétrica del Cobre se encuentra que el 8-hidroxiquinolinato de cobre no fluoresce a temperatura ambiente, y esto sea debido probablemente a algunos de los factores mencionados en la técnica o a la suma de todos. Se obtiene poca fluorescencia a bajas temperaturas y esto como método analítico no sirve debido a lo impráctico de las temperaturas y a la baja fluorescencia, aunado a que un método analítico debe ser siempre rápido, exacto y económico.

b) Para la determinación fluorimétrica de Níquel se observa que si la pérdida por colisiones entre soluto y disolvente por cruzamiento de sistemas y por efecto del disolvente no fueran tan importantes para el 8-hidroxiquinolinato de níquel, éste emitiría fluorescencia bajo condiciones normales. Debido a estos factores, el método no es útil para el análisis porque las condiciones para que el complejo fluoreszca no son ni económicas, ni sencillas (80°K y estado rígido con -- EPA).

c) La determinación fluorimétrica de Plata es útil - hasta 200 p.p.b.

El complejo fluoresce probablemente debido a la oxidación de los iones plata I a plata II, pudiéndose realizar la determinación. Esta determinación es bastante selectiva, ya que pocos iones metálicos forman complejos fluorescentes con la 8-hidroxiquinolina.

CONCLUSIONES

Capítulo IV

a) En la determinación gravimétrica de Plata con --- 2,3-naftotriazol se observa que el reactivo no es específico para la plata, sin embargo, la combinación de los reactivos EDTA y tartrato de sodio hacen al método altamente selectivo para la plata.

El reactivo y la plata forman un complejo insoluble (radio molar 1:1).

Las temperaturas de 100-140° son adecuadas para secar el precipitado, y este no es higroscópico ni sensitivo a la luz.

El complejo de plata es insoluble en la mayor parte de los solventes orgánicos (no se encontró ningún solvente que extrajera al complejo de la fase acuosa).

También el rango de pH es crítico para la precipitación del complejo plata y naftotriazol, debido a la insolubilidad del reactivo en soluciones ácidas.

El error promedio fue inferior a 0.2 mg. en muestras conteniendo de 5-100 mg. de plata y 100 mg. de metales extraños.

No se encontraron interferencias de nitrato, sulfato, fosfato, etc. durante el procedimiento, debido a que la plata en la muestra se mantiene en solución por la presencia del amoníaco.

El reactivo fue encontrado apropiado para la determinación, solamente usando mg. de plata.

El factor gravimétrico teórico es de 0.3908.

b) Este método es aplicable, pero a cantidades menores a mg. de plata.

Se puede concluir también que como el espectro de absorción mostró tres picos, se puede obtener una mayor selectividad mediante una selección de las apropiadas longitudes de onda.

También el pH es crítico para el desarrollo máximo -- del color y la estabilidad.

La intensidad de fluorescencia decrece al aumentar la concentración de plata.

c) Este método también es solamente aplicable a cantidades menores a los mg. de plata.

Se encontraron interferencias de iones cloruro, bromuro y yoduros cuando están presentes en la muestra con una concentración mayor de 1 p.p.m.

Los agentes enmascarantes como el EDTA, trietanolamina y tartrato, enmascaran a la plata lo suficiente para prevenir una opacidad completa de la fluorescencia del 2,3-naftotriazol cuando se añade a la plata.

La excitación máxima se observó a 362 nm. y la máxima fluorescencia a 406 nm.

Se puede determinar una cantidad de plata 10 veces menor a la cantidad que se usó en el procedimiento gravimétrico. En el procedimiento fluorimétrico se detectan más bajas cantidades de plata que en el método colorimétrico.

Se intentó incrementar la sensibilidad del método por medio de extracción, sin éxito, ya que no se encontró ningún solvente orgánico apropiado.

C A P I T U L O VI

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

BIBLIOGRAFIA

1. ALEXANDER O.R., GODAR E.M., LINDE N.J. Industrial and Engineering Chemistry Ed. 18, 206 (1964).
2. Analytica Chimica Acta, 46, 239-245 (1969).
 - a) K.KODAMA, Methods of Quantitative Inorganic - Analysis, Interscience, New York, 1963.
 - b) M.T.EL-CHARMY and R.W.FREI, Anal. Chem., 40, - 1986 (1968).
 - c) J.H.Wiersma and P.F.Lott, Chemist-Analyst, 55, 20 (1966).
 - d) J.H.Wiersma and P.F.Lott, Analytical Letters, 1 (1968) 603.
3. BODE H.Z. Analytical Chemistry 143, 182 (1964).
4. BODE H.Z. Analytical Chemistry 144, 182 (1965).
5. CLAASSEN A. BASTINGS L.Z. Analytical Chemistry, - 153, 30 (1956).
6. CLUETT M.L., YOR J.M. Analytical Chemistry 29, - 1265 (1957).
6. CLUETT J.W. and ROGERS L.B. Analytical Chemistry 27, 961 (1955).
8. COTTON F.A. y WILKINSON G. Química Inorgánica -- Avanzada, Limusa-Wiley, México, 1971.

9. CHARLOT G. DOSAGES Colorimétriques des Eléments-Minéraux, Principles et Methodes, 2 Eme Ed. ----
Masson, Paris (1961).
10. CHENG K.L., BRAY R.H., MELSTED S.W. Analytical -
Chemistry 25, 655 (1953).
11. DILTS R.V. Journal of Chemical Education, 47, --
661 (1970).
12. DINST G., HECHT F. Mikrochimica Acta, 321 -----
(1962).
13. FORSTER W.A. Analyst, 78, 614 (1953).
14. GOON E., PETLEY J.E., MC.MULLEN W.H. and WIBER--
LEY S.S. Analytical Chemistry, 25, 608 (1953).
15. GOTO, H.Sci.Repts. Tohoku Imp. Univ., First Ser.,
26, 418 (1938).
16. HASTINGS J.M., CLARITY T.A. and BRODERICH E.J. -
Analytical Chemistry, 26, 379 (1954).
17. HERCULES D.M. Fluorescence and Phosphorescence -
Analysis, Interscience Publishers, New York, ---
1966.
18. HOWICK L.C. and JONES J.L., Talanta, 10, 189 ---
(1963).

19. Howick L.C. and Jones J.L., *Talanta*, 10, 197 ---- (1963).
20. H. IRVING, The solvent extraction of metal che---lates (1964).
21. JEAN M., *Analytica Chimica Acta*, 11, 79 (1954).
22. JENKINS E.N., *Analyst* 79, 209 (1954).
23. JEWSBURY A., *Analyst* 78, 363 (1953).
24. J.A. DUFFY, *General Inorganic Chemistry* (1966).
25. KALINKIN I.P., SEMIKOSOV G.S., *Zavodskaya Labora-
toria* 27, 17 (1961).
26. Kladnitskaya K.B., Grisevich A.N., *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*.
27. KOLTHOFF I.M. and SANDELL E.B., *Textbook of Quan-
titative Inorganic Analysis*, Mc. Millan, New ----
York, 1962.
28. KOLTHOFF I.M., *Treatise on Analytical Chemistry*, -
Interscience Encyclopedia, New York, 1959.
29. KREJMER S.E., LOMEKHAN A.S., STOGOVE A.V., -----
Zhurnal Analiticheskoi Khimmi, 17, 674 (1962).

30. KRESS K.E., Analytical Chemistry, 30, 432 (1958).
31. KRUH R. and DWEGGENS C.W., Journal of Amer. Chem. Soc., 77, 806 (1955).
32. K.N. LOHRI, Potassium Dicarbamate Reagent as a -- Substitute for Hydrogen Sulfide, Inorganic Qualitative Analysis (1958).
33. LACOSTE R.J., EARING M.H., WIBERLEY S.E., Analytical Chemistry, 23, 871 (1951).
34. LAZAREN A.I., LAZAKEVA V.I., Zavodskaya Laboratoria, 25, 783 (1959).
35. LIN J.C.L. and BAILAR J.C. Jr., Journal of American Chemical Society, 73, 5432 (1951).
36. MALISSA H., Analytica Chimica Acta, 27, 402 ----- (1962).
37. MEYER S., KOCH O.G., Mikrochimica Acta, 64, 744- (1958).
38. MOELLER T., Industrial and Engineering Chemistry, 15, 346 (1943).
39. MOELLER T., Industrial and Engineering Chemistry, 15, 347 (1943).

40. MOELLER T., Industrial and Engineering Chemistry, 15, 348 (1943).
41. MOELLER T., Journal of American Chemical Society, 63, 2625 (1941).
42. MUKHEDKAR A.J. and DESPHANDE N.V., Analytical --- Chemistry 35, 47 (1963).
43. OHNESORGE W.E. and ROGERS L.B., Spectrochimica -- Acta, 14, 27 (1959).
44. OHNESORGE W.E. and ROGERS L.B., Spectrochimica -- Acta, 14, 30 (1959).
45. OHNESORGE W.E. and ROGERS L.B., Spectrochimica -- Acta, 14, 37 (1959).
46. OKI S. and TEKADA I., Analytica Chimica Acta, 66, 201 (1973).
47. PODTZAYNOVA V.H., TRUDY KOM., Zhurnall Analiti--- cheskoi Khimii, 11, 146 (1960).
48. POHL E.A., DEMMEL H., Analytica Chimica Acta, 12, 548 (1955).
49. POPOVYCH O. and ROGERS L.B., Spectrochimica Acta, 15, 584 (1959).

50. POPOVYCH O. and ROGERS L.B., Spectrochimica Acta, 15, 585 (1959).
51. PRIBIL R., KENIK J., KOBROVA M., Chemicke Listy, - 46, 603 (1952).
52. PRIBIL R., KENIK J., KOBROVA M., Chemicke Listy, - 47, 842 (1953).
53. RYAN D.E. and PAL B.K., Analytica Chimica Acta, - 44, 385 (1969).
54. RYAN D.E. and PAL B.K., Analytica Chimica Acta, - 44, 387 (1969).
55. SANDELL E.B., Colorimetric Determination of -----
Traces of Metals 3rd. Ed., Interscience Publi-----
shers, Inc. N.Y. (1959).
56. SEDIVEC V. VASAK, Chemicke Listy, 46, 609 (1952).
57. SKOOG D.A. and WEST D.M., Principles of Instrumen-
tal Analysis, Holt Rinehart and Winston, New ----
York, 1971.
58. SNELL F.D. and SNELL C.T., Colorimetric Methods -
of Analysis, Vol. II y IIA, D. Van Nostrand, New-
York, 1959.

59. SPECKER H., KUCHTNER M.H., ARTKAMP H.Z., Analytical Chemistry, 142, 166 (1974).
60. STARY J., Analytica Chimica Acta, 28, 132 (1963).
61. STARY J., Analytica Chimica Acta, 28, 134 (1963).
62. STARY J., Analytica Chimica Acta, 28, 144 (1963).
63. SWIFT E.H., A System of Chemical Analysis, Prentice Hall Inc. New York, 1958.
64. WEHRY E.L., Fluorescence, Guibault, Pág. 98 Marcel Dekker New York, 1967.
65. WELCHER F.J., Organic Analytical Reagents, D. Van Nostrand New York, 1947.
66. WOOD D.F., CLARK R.T., Analyst, 83, 509 (1958).
67. YU K. TSELINSKI F.P. GORBENKO and T.A. KRASUSSKA, Inst. Khim. Reaktivov, Chemical Abstract, 61, 21- (1964).
68. ZOLOTOV Y., Extraction of Chelates Compounds, Ann Arbor-Humphrey, Science Publishers, Mich., (1970).