

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

DETERMINACION COLORIMETRICA DE MAGNESIO
EN ROCAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER
EL TITULO DE:
QUIMICO
PRESENTA
LYDIA TORRES SANCHEZ

- 1973 -

M-174448



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.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE: GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES

VOCAL: FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA

SECRETARIO: ALBERTO OBREGON PEREZ

PRIMER SUPLENTE: A. NOGUEZ

SEGUNDO SUPLENTE: CARLOS ROMO M.

SITIO DONDE SE DESARROLLO
EL TEMA: INSTITUTO DE GEOLOGIA, U.N.A.M.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL SUSTENTANTE: LYDIA TORRES SANCHEZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL ASESOR DEL TEMA: ALBERTO OBREGON PEREZ

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA
DEL SUPERVISOR TECNICO:
(SI LO HAY)

A mis padres:

Con amor y admiración en agradecimiento a todas sus enseñanzas

A mis hermanos

A mis amigos y compañeros

Al Sr. Ing. Alberto Obregón Pérez

Por su dirección y valiosos consejos que hicieron posible la elaboración de esta tesis.

A todo el Personal del Instituto de Geología y en especial a la Señorita Quim Irma Aguilero por la ayuda que me brindaron.

Al Sr. Ing. José Luis Miramontes, quien con su apoyo y estímulo me ayudó a la realización de la presente.

A la Srita. Química
Yolanda Orozco, que con su apoyo moral contribuyó al desarrollo de esta
tesis

I N D I C E

	PAG.
I.- INTRODUCCION	I
II.- GENERALIDADES	
1) Sobre el Mg	4
a) Historia	4
b) Usos	7
2) Sobre Métodos colorimétricos para Magnesio .	8
3) Generalidades sobre Colorimetría	
a) Historia	12
b) Limitaciones generales	15
c) Instrumentos comerciales	17
d) Curva de calibración	20
III.- METODO DE AMARILLO DE TITANIO	23
IV.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
V.- RESULTADOS	44
VI.- CONCLUSIONES	48
VII.- BIBLIOGRAFIA	50
VIII.- INDICE DE TABLAS	52

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

TESIS SOBRE:

" DETERMINACION COLORIMETRICA DEL MG. EN ROCAS "

Entre los métodos tradicionales que se siguen en el Instituto de Geología de la U.N.A.M., para esta determinación, está el de la titulación del Mg con EDTA, usando como indicadores eriocromo negro T, eriocromo azul negro B, etc., solo que este método presenta el inconveniente de que únicamente da resultados satisfactorios cuando se trata de determinar el Mg. en muestras, las cuales no se tienen que someter a un largo proceso de separaciones, dado que la presencia de las sales que se van acumulando interfiere cuando a las muestras que se les quiere determinar el Mg., contienen muchos otros elementos, ya que en estos casos se tienen que efectuar una serie de separaciones, y en estas determinaciones el punto final de la titulación no se puede verificar con la exactitud deseada, debido a que el vire del indicador no se presenta en forma tan nítida como se desea, sino que es un tanto confuso, la causa por la que el vire del indicador se presenta en forma tan confusa, no se sabe con exactitud,

de cualquier manera es difícil y muy laborioso el poder determinar el punto final de la titulación, incluso algunas veces definitivamente no se puede establecer el punto final de la titulación, prefiriéndose efectuar la determinación del Mg mediante métodos gravimétricos, pero estos métodos presentan el inconveniente de que son bastante largos y muy lentos, lo cual no es ya compatible con las necesidades del Instituto de Geología de la U.N.A.M.

Debido a estas deficiencias de los métodos mencionados anteriormente, es que se va a efectuar este estudio, con el fin de seleccionar el método colorimétrico, para la determinación del Mg. en las rocas.

Mediante este método colorimétrico, el cual se puede efectuar tanto en forma directa como en forma indirecta, además de eliminarse los problemas mencionados anteriormente, se evitarán también los errores debidos a apreciación, propios de la persona que está efectuando el análisis. Por otra parte este método está libre de las dificultades que se encuentran asociadas a los sistemas coloidales implicados en los métodos de las rocas, y también presenta una mayor sensibilidad, por lo que se llegarán a obtener ventajas indudables con respecto a resultados más exactos, confiables y satisfactorios.

Lo cual es muy deseable, dado que en el Instituto de Geología de la U.N.A.M., se vienen efectuando estos análisis con fines de investigación petrogeológicos, con el objeto de dar dictamen acerca de formaciones

o yacimientos, por lo que cualquier mejora con respecto a los índices de confiabilidad y exactitud son bien aceptados.

Además de todas las ventajas anteriormente mencionadas, este método simplificaría mucho la parte manipulativa.

II.- GENERALIDADES

1).- SOBRE EL MAGNESIO:

a) Historia

El magnesio fue descubierto en 1808 por Sir Humphrey Davy, quien lo llamó "magnesium". El aisló el metal impuro a partir de amalgamas obtenidas por la reducción electrolítica de su óxido en un cátodo de mercurio.

El metal fue aislado por primera vez mediante un proceso químico en 1828, cuando Bussy redujo cloruro de magnesio anhidro con vapor de potasio.

Posteriormente Bunsen obtenía el metal por electrolisis de cloruro de magnesio fundido, con un ánodo de C y un delgado alambre de hierro por cátodo. La mayor parte del Mg usado actualmente se manufactura en un proceso similar.

Al principio el costo de la producción era muy elevado, y por muchos años, hasta casi finales del siglo XIX el Mg fue considerado como una curiosidad de laboratorio. La primera manufactura en gran escala fue efectuada por los alemanes en 1896.

El Mg es uno de los elementos mas ampliamente distribuidos y de los mas abundantes, comprende aproximadamente 2.5 % de la corteza terrestre.

Este se encuentra presente en casi todas las rocas ígneas como fibrolas, piroxenas y olivinos y es un componente de los minerales ferromagnesianos,

también forma parte de los silicatos los que tienen una mayor cantidad de magnesio son: forsterita, enstatita, diopsida, tremolita, biotita, serpentina, talcos y clorita, junto con algunos minerales menos comunes, los cuales pueden existir en rocas principalmente sedimentarias, en compañía de los silicatos. Carbonatos de magnesio: dolomita, aragonita y magnesita se encuentran también en grandes cantidades. El magnesio se encuentra en muy diferentes porcentajes, según las rocas de que se trate, en el análisis de rocas siempre se reporta como óxido de magnesio. La roca dolomítica es físicamente muy semejante a la roca caliza, pero químicamente es más rica en magnesio.

El magnesio también existe en agua de mar, está presente en pequeñas cantidades en suelos, aguas naturales y especímenes biológicos. El agua de mar constituye una fuente potencial de gran riqueza de magnesio.

El magnesio no se encuentra en la naturaleza en estado libre, debido a su gran reactividad solo se encuentra en estado combinado. En la naturaleza se encuentra formando principalmente los siguientes compuestos:

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>	<u>PRINCIPALES DEPOSITOS</u>
Magnesita	$MgCO_3$	Austria, Grecia, Manchuria, Rusia Estados Unidos (Wash. Calif., Nev.)
Dolomita	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$	Austria, Suiza, Alemania, Región de las Montañas Europeas Centra les, Estados Unidos (N. Y., Mo., Md., Mass).
Brucita	$Mg(OH)_2$	Al este del Canadá, Estados Unidos (Nev.)

<u>NOMBRE</u>	<u>FORMULA</u>	<u>PRINCIPALES DEPOSITOS</u>
Cornalita	$MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$	Alemania, España, Estados Unidos (N. Mex., Tex., Utah.)
Kieserita	$MgSO_4 \cdot H_2O$	Alemania, Austria, India, Estados Unidos (N. Mex., Tex.)
Epsomita	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Alemania, Canadá, España, Inglaterra, Estados Unidos. (Wyo., Wash., N. Méx.)
Kainita	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$	Alemania, Estados Unidos (N. Mex.)
Olivino	$(Mg, Fe)_2 SiO_4$	Existe ampliamente en rocas ígneas. Italia (Mt. Vesuvio), Egipto, Suecia, Noruega, Canadá, Estados Unidos (Areas costeras del Atlántico y Pacífico).
Serpentinas	$H_4Mg_3Si_2O_9$	Existe ampliamente, es el resultado de alteraciones de minerales de magnesio tal como la olivina. Noruega, Suecia, Rusia, Islas Británicas, Canadá, Estados Unidos (Areas costeras del Atlántico y Pacífico)

Actualmente la producción de magnesio se efectúa mediante tres procesos a saber, electrolítico, carbotérmico y el proceso de ferrosilicio.

El más importante de todos es el proceso electrolítico y se basa en la reducción electrolítica de cloruro de magnesio fundido. Los otros dos procesos se basan en la reducción térmica de óxido de magnesio y son menos económicos que el proceso electrolítico.

El proceso de ferrosilicio, usa Ferrosilicio para reducir el óxido de magnesio:



El proceso carbotérmico produce el metal en un arco eléctrico usando:



b) Usos:

El magnesio antes de 1909, en que se introdujeron aleaciones de magnesio, se usaba principalmente en pirotecnia e industria fotográfica. Desde esa época las aleaciones de magnesio han incrementado su importancia debido a que posee características físicas muy deseables, por lo que ahora se encuentra entre los mejores materiales estructurales.

Tiene diversos usos en la industria dependiendo de la forma en que se encuentra combinado; los compuestos de magnesio que más aplicación tienen en la industria son: MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 , MgSO_4 y MgCO_3 .

Como óxido de magnesio se usa principalmente en la manufactura de refractarios, como fertilizante en mezclas, en la manufactura de elementos de calentamiento y crisoles de elevada temperatura, como agente vulcanizador, en la manufactura del papel a partir de pulpa de madera. El óxido puro se usa en la producción de formulaciones farmacéuticas y cosméticos.

El hidróxido de magnesio se usa principalmente en medicina como antiácido y laxante, se usa en la industria de refinación de azúcar como agente purificador, y en la industria de manufactura de papel a partir de pulpa de madera.

Como cloruro de magnesio se usa principalmente en la preparaci3n de cementos oxiclорuros, tambi3n se usa en tratamientos de textiles y la manufactura de papel.

El sulfato de magnesio conocido mejor como sal de Epsom, se usa principalmente como un purgante y como agente acondicionador en la industria de los textiles.

El carbonato de magnesio se usa principalmente en la manufactura de ladrillos refractarios b3sicos y cementos oxiclорuros, en la industria farmac3utica como excipiente en la preparaci3n de polvos.

Todos los anteriores compuestos excepto el sulfato de magnesio se usan en la preparaci3n de magnesio met3lico, siendo el principal uso de algunos de ellos.

El magnesio como metal se usa en cualquier aplicaci3n que implique necesidad de reducci3n de peso. Equipo que se pueda portar, partes de autom3viles y aviones. Su m3s reciente y m3s importante uso es en la construcci3n de sat3lites y plataformas de lanzamiento de proyectiles.

2) SOBRE METODOS COLORIMETRICOS PARA MAGNESIO:

El magnesio puede ser determinado colorim3tricamente, tanto por m3todos directos como indirectos. Los m3todos colorim3tricos para magnesio han recibido mas atenci3n que m3todos similares para calcio.

El método colorimétrico directo está basado en la adsorción de colorantes por hidróxido de magnesio, para formar una laca fuertemente colorida en solución de hidróxido alcalino. En estos sistemas se tiene el problema de que las muestras de colorantes varían de una marca a otra, y de una casa comercial a otra, en algunos métodos el color decae rápidamente, con la precipitación de la laca; por lo que hay necesidad de usar dispersantes, estabilizadores de color e inhibidores, etc.

Aunque hay varios colorantes o colorantes-lacas de origen orgánico que son adsorbidos sobre el hidróxido de magnesio con un cambio en color, actualmente son usados aquellos del grupo tiazole, casi exclusivamente. El primero de esta familia, y al cual se le puede considerar como el representante de la misma es el amarillo de titanio o amarillo titan.

Otro tipo de método directo, que ahora viene en uso, utiliza ciertos reactivos orgánicos, ejemplo Eriocromo negro T, que forman complejos coloridos solubles en solución básica de magnesio. Un método de esta clase está libre de las dificultades asociadas con sistemas coloidales implicados en métodos de lacas, además de que la sensibilidad es mayor que en un sistema de lacas. Pero el color no es muy estable y la absorbancia es proporcional a la concentración presente de magnesio, solo en soluciones con concentraciones muy bajas de magnesio.

Los métodos colorimétricos indirectos se definen como aquellos métodos en los cuales la determinación de la forma colorida no contiene el elemento que va a ser determinado.

El elemento únicamente actúa, bien para transformar el reactivo en un producto colorido, o bien reacciona con un reactivo colorido, para formar un producto sin color y el grado de decoloración del reactivo es una medida de la cantidad de constituyente. También hay casos en que el elemento es precipitado como un compuesto ligeramente soluble y después de lavado éste es redisoluto y se mide la intensidad de color. También se puede agregar un reactivo para desarrollar un color con un sustituyente diferente del elemento que se quiere determinar. Otro método para determinación indirecta es que el elemento se precipite como un compuesto ligeramente soluble por un reactivo, y el exceso de este se encuentra midiendo su propio color o por color formado con otro reactivo adecuado. También se tiene el caso en que el constituyente cataliza una reacción entre dos sustancias, una de las cuales es colorida, y su concentración se mide por la rapidez de reacción, midiendo la intensidad de color en función del tiempo. Entre los métodos indirectos mas importantes para la determinación de magnesio se tiene el de precipitación de magnesio con 8-hidroxiquinolina y la medición posterior de la cantidad de oxina.

Otro ejemplo de esta determinación es la efectuada con ácido dietil-ditiocarbónico.

En general todos los métodos indirectos son inferiores a los directos, además de ser más laboriosos y tardados, y aquellos se usan mas, debido a necesidad que por selección.

De los métodos colorimétricos, el que goza de mas popularidad es el del

amarillo de titanio, ya que aunque este método cuenta con las dificultades asociadas con sistemas coloidales, es en cambio uno de los métodos en que la coloración es proporcional a la concentración de magnesio, es de los mejores métodos para determinar cantidades muy pequeñas de magnesio, también es menos laborioso que otros métodos, ya que tanto los métodos directos como los indirectos requieren la ausencia de la mayor parte de los otros metales, y el amarillo de titanio es menos estricto a este respecto, además de que es uno de los métodos más sensibles.

Otros ejemplos de estos tipos de reactivos usados en la determinación colorimétrica de Mg son: Magneson I, que es el p - nitrofenilazoresorcinol y Magneson II p - nitrofenilazo - I - naftol, los cuales detectarán una parte de Mg en 100,000 partes de solución y una parte de Mg por 260,000 partes de solución respectivamente.

Iones interferentes como Ni, Co, Ca, Hg, Ag, Cd y Zn se eliminaron por adición de KCN.

Quinalizarin I, 2, 5, 8 - tetrahidroxiantraquinona que da color azul con Mg en solución alcalina. Detecta una parte de Mg en 200,000 partes de solución, también se usa KCN para acomplejar iones interferentes.

5 - p acetoaminofenilazo - p - hidroxiquinona en una solución alcalina da un color violeta con Mg en ausencia de Sn y metales que forman hidróxidos insolubles y coloridos, etc.

3) GENERALIDADES SOBRE COLORIMETRIA

a) Historia

Puesto que esta tesis tratará sobre algunos métodos colorimétricos para la determinación del magnesio en rocas, creí conveniente incluir algunas nociones sobre colorimetría.

La definición de colorimetría bajo el punto de vista químico es la siguiente: " Es la medida de la cantidad de una sustancia por comparación del sistema colorido desconocido, con un sistema semejante que tenga una cantidad conocida de esta sustancia."

Aunque cabe hacer notar que dicho método no implica precisamente una medición de color, sino que más bien se trata de una comparación, por lo que el término "colorimétrico" está mal usado, no obstante esta nomenclatura se sigue manteniendo por costumbre.

Los métodos de análisis colorimétricos, para propósitos cuantitativos, consisten en tratar la solución de una sustancia con un reactivo apropiado, en tal forma que produzca un color que sea proporcional en intensidad a la cantidad de sustancia presente en la solución.

Los métodos colorimétricos se pueden aplicar a la determinación de cationes, aniones, radicales, compuestos orgánicos, pH, e impurezas en sustancias fácilmente solubles en agua. En los análisis ordinarios se debe tener cuidado de evitar cualquier error al máximo posible, ya que al hacer los cálculos para la muestra total, cualquier error cometido en la determina

ción de una parte alicuota muy pequeña se multiplica por un factor de conversión muy grande, dando el resultado final con un error considerable.

La colorimetría, a pesar de ser de gran exactitud, en sus inicios dejó mucho que desear debido al instrumento que se empleaba para dicha comparación; el órgano de la vista. En este aspecto tenemos que el ojo percibe bien la sensación del color y permite apreciar su intensidad, pero no deja de ser una sensación que varía según los diferentes operadores.

Por lo que se refiere a las observaciones de medios iluminados y coloreados, estos también están sistemáticamente plagados de imperfecciones inherentes a la naturaleza fisiológica del órgano de la vista.

Estas fuentes de error e imperfecciones se evitaron, posteriormente con la introducción de los aparatos registradores independientes del observador. Se han construido una serie de aparatos "colorímetros", los cuales con el tiempo se han ido perfeccionando más, y se le han ido introduciendo innovaciones con el objeto de hacerlos más exactos y más sensibles; de cualquier forma todos se basan en que la luz transmitida se mide por su acción sobre la celda fotoeléctrica que ha venido a substituir al ojo humano, dando mayor exactitud en las determinaciones.

Algunos métodos colorimétricos son de gran sensibilidad, entendiéndose por sensibilidad de una reacción colorida: el peso más pequeño de sustancia que pueda ser detectado en una celda de sección cruzada de un centímetro. Esto cobra mayor valor todavía, cuando se trata de una determina

ción colorimétrica en análisis de trazas, ya que en este caso es de vital importancia tener conocimiento acerca de la sensibilidad de la reacción colorida. Además de que también es importante disponer de un método simple para la determinación de dicha sensibilidad. El método de establecer la sensibilidad se basa en que la ley de Lambert-Beer se sostiene solo para concentraciones determinadas, y esta concepción es válida para la gran mayoría de las reacciones, en las que la sustancia colorida formada es soluble.

Hay dos factores implicados en la sensibilidad así definida:

- 1o.- Sensibilidad intrínseca que es proporcional al coeficiente de extinción molecular del producto colorido en solución.
- 2o.- La habilidad del observador, ya sea directa o indirectamente para detectar pequeñas diferencias en la transmisión de la luz por una solución.

La sensibilidad de una reacción colorida de acuerdo a la anterior definición dependerá del método de composición de solventes o de la medición de transmisión.

Todos los procesos colorimétricos se basan en dos leyes fundamentales, conocidas con el nombre de Ley de Lambert-Beer, mediante la cual relacionamos la absorción que experimenta un haz de luz monocromática al atrave

sar un medio absorbente, con el espesor de este medio y con la cantidad de substancia absorbente disuelta en él .

Se pueden clasificar los métodos colorimétricos de acuerdo con la razón de su empleo. Algunos se encuentran populares debido a su rapidez, se sacrifica su exactitud por la rapidez en obtener el resultado final .

Un segundo grupo se usa porque da un método para la determinación de cantidades pequeñas de sustancia, con una exactitud mayor que la obtenida por los métodos gravimétricos y volumétricos .

Un tercer grupo comprende los métodos donde no se pueden aplicar los métodos gravimétricos y volumétricos. Los métodos biológicos pertenecen a esta clase.

Las determinaciones del primer grupo pueden hacerse todas en corto tiempo. El método de preparación de la muestra para el segundo y tercer grupos, lleva algunas horas con el objeto de asegurar la exactitud deseada .

b) Limitaciones Generales:

Para que un método colorimétrico sea exacto y estable, se deben llenar las siguientes condiciones:

- a) Que el color producido por la acción del reactivo sobre la sustancia que se va a determinar sea el único presente en la solución.

b) Que la solución problema no contenga sustancias que produzcan ya sea precipitados, o bien un color diferente con el reactivo que se vaya a emplear en ese método particular.

Además de que también se tiene que tener cuidado de evitar que existan sustancias que vayan, ya sea a intensificar o a disminuir el color del reactivo y el constituyente que se va a determinar, en forma drástica.

c) Que el color producido sea estable dentro de un lapso de tiempo razonable, y que el método sea fácilmente reproducible. A fin de que el color producido tenga la máxima estabilidad se tienen que controlar las siguientes variantes: pH, exceso de reactivo, tiempo que tarde el color en desarrollarse para que tenga intensidad máxima y temperatura de desarrollo del color. Es importante también que el producto colorido sea soluble en el medio que se tenga, y si no en un solvente orgánico miscible.

En todo análisis fotocolorimétrico conviene construir una curva que indique la relación que existe entre la transmitancia y la concentración de las soluciones conocidas, cuando se utiliza una fuente luminosa estable y un filtro de longitud de onda definida. Por esta razón en los análisis fotocolorimétricos, se obtiene una mayor sensibilidad cuando se utiliza una luz cuya longitud de onda corresponde a la zona de máxima absorción de la solución.

Además de las desviaciones que se presentan a las leyes colorimétricas, existen ciertas causas de variaciones o errores en colorimetría, las cuales pueden ser: personales, del método, del aparato y accidentales.

c) Instrumentos comerciales:

En esta tesis, no se tratará de explicar profunda y ampliamente la estructura y funcionamiento de los aparatos usados en colorimetría, ya que no es el objetivo de la misma, sino que únicamente se tiene el propósito de hacer hincapié en la evolución que ha habido en dichos instrumentos, a través del tiempo, lo cual ha dado como resultado que las determinaciones sean más exactas y más rápidas, resultados que redundan directamente en un más amplio uso de la colorimetría como medio de análisis.

Los instrumentos para fotometría de absorción pueden clasificarse, como:

- a) Comparadores visuales
- b) Fotómetros de filtro
- c) Espectrofotómetros

a) Comparadores visuales: Un ejemplo clásico de estos aparatos, lo es el colorímetro de Duboscq, y fue probablemente el comparador de color más ampliamente usado antes del advenimiento de los instrumentos fotoeléctricos. Aparatos de este tipo todavía cuentan con el inconveniente de encontrarse sujetos a la habilidad del ojo para distinguir entre las intensidades

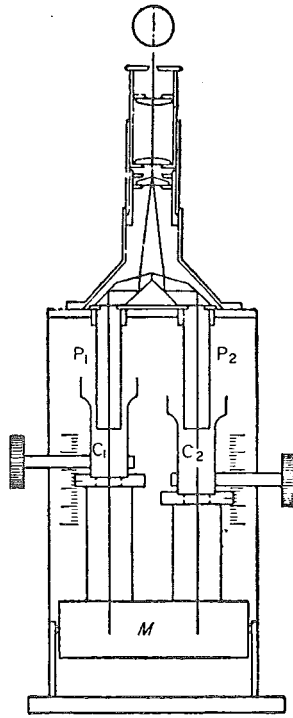


Diagrama esquemático óptico del colorímetro de Duboscq

de dos haces de luz, la habilidad del ojo en discriminar entre las intensidades de los dos haces, es una función tanto de la longitud de onda de la luz como de la intensidad misma. La sensibilidad espectral del ojo, es mejor para las longitudes de onda centradas alrededor de 500 m μ . En general bajo condiciones de buena iluminación, la comparación visual del color no tiene una sensibilidad mayor que del 1 - 2 %, y en condiciones pobres de igualdad de brillantez, la sensibilidad puede ser todavía inferior a esto.

En estos aparatos la luz de una fuente uniforme de iluminación, que es reflejada a través de un vidrio de espejo blanco mate, pasa a través del fondo de un par de copas igualadoras, a través de la solución y hacia arriba pasando por un juego de émbolos fijos de vidrio. Los dos haces de luz de los émbolos son entonces atraídos a un eje común por un sistema de prismas. Al observar a través del ocular, se ve un campo circular, la luz de cada copa ilumina una mitad del campo.

b) **Fotómetros de Filtro:** En esta clase de aparatos, el detector es una fotocelda, la cual substituye al ojo humano, por lo que con estos aparatos se eliminan los errores relacionados con el material humano. En estos aparatos el trayecto óptico es simplemente de la fuente de la luz a través del filtro y recipiente de la muestra y hacia el detector.

La luz ya se encuentra definida en su área y restringida a las longitudes de onda deseadas mediante el uso de aberturas fijas y filtros de absorción

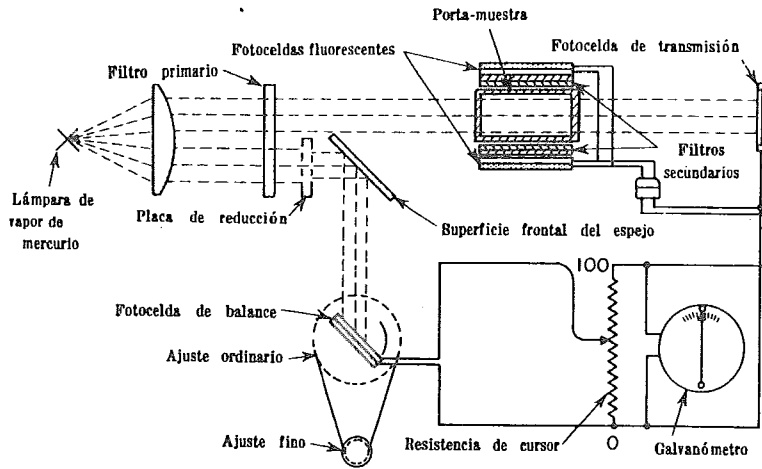


Diagrama esquemático eléctrico y óptico del colorímetro fotoeléctrico de Lumetron.

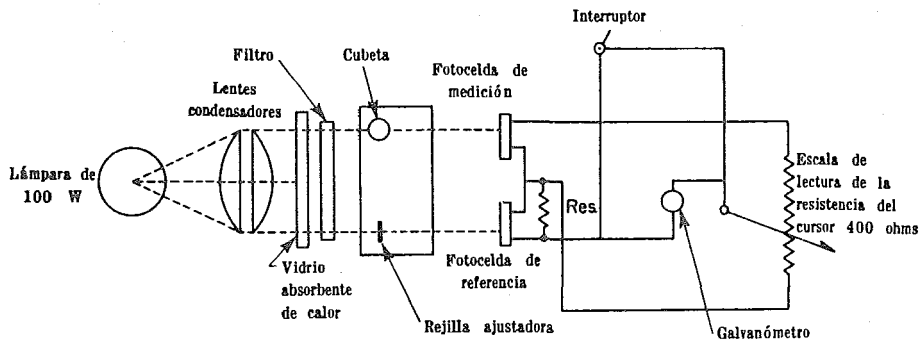
o interferencia respectivamente.

La luz que pasa a través de la solución se mide mediante un microamperímetro o bien en un galvanómetro de espejo, existen dispositivos a fin de minimizar los efectos de fluctuaciones de voltaje.

c) Espectrofotómetros: Se diferencian de los fotómetros de filtro en que el dispositivo dispersante, permite una selección en forma continua. Además de que en estos instrumentos, ya se cuenta con los dispositivos adecuados a fin de evitar disminución del haz luminoso, los cuales sirven para reflejar los rayos refractados a través de los prismas. Existen varios tipos de espectrofotómetros de un solo canal y lectura directa, caracterizados por una mayor velocidad en operación, pero con menos exactitud y precisión que los del tipo de balance nulo, espectrofotómetros registradores de proporción de doble haz, estos instrumentos son recomendables para análisis cualitativos en los cuales se tienen que obtener complejas curvas sobre un gran rango espectral; ya que en estos instrumentos la energía del haz de la muestra se compara automáticamente con la energía del haz de referencia, y la proporción es la transmitancia de la muestra. En general, en toda esta clase de aparatos, el trayecto óptico es más complejo que el seguido en fotómetros de filtro.

Entre los objetivos principales en el empleo de los fotocolorímetros se encuentran:

- a) Comparar una solución problema con una solución tipo, utilizando la celda fotoeléctrica para hacer el balanceo.



Representación esquemática de los circuitos ópticos y eléctricos del colorímetro fotoeléctrico de Klett - Summerson.

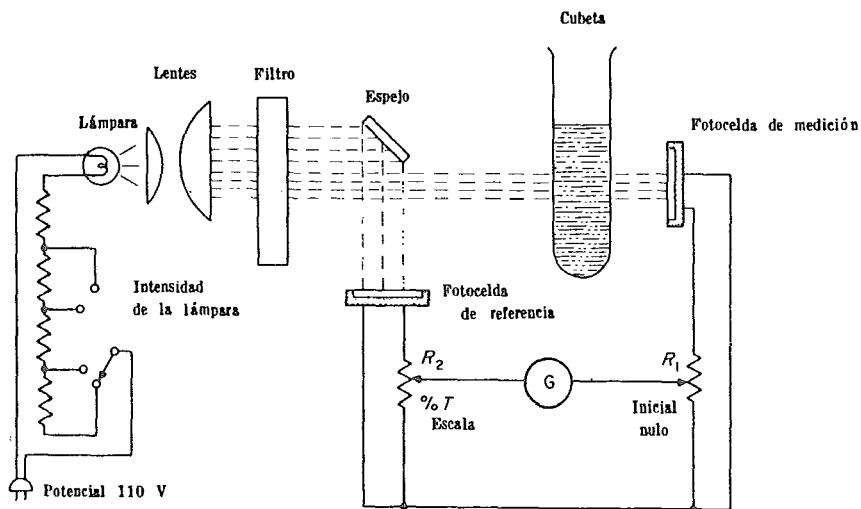


Diagrama esquemático óptico y eléctrico del electrofotómetro Fisher; un circuito puente-potenciómetro típico.

- b) Medir la energía transmitida a través de un espesor determinado de solución problema y compararlo con una curva de calibración previamente hecha para esa substancia y para ese espesor.

El aparato utilizado en la presente tesis, para hacer las determinaciones es el colorímetro fotoeléctrico de Klett Summerson.

Este es un fotocolorímetro de dos celdas que tiene un circuito potenciométrico con un galvanómetro para indicar el punto de anulación. En este aparato se usan filtros de vidrio coloridos que transmiten rayos luminosos con intervalos definidos de longitud de onda.

La escala es una parte muy importante del colorímetro Klett-Summerson. Ha sido diseñado con una escala logarítmica representando densidad óptica multiplicada por un factor de 2000; esto hace que las lecturas sean números enteros y fácilmente legibles, dada la longitud del tambor de la escala. Sin embargo esta es aprovechable únicamente hasta una lectura de 500, dado que a partir de este número, las divisiones son demasiado pequeñas para poder leer con exactitud.

d) Curva de calibración

Para convertir el % de transmitancia a unidades de concentración, necesitamos preparar varias soluciones de concentraciones conocidas de las substancias coloridas y medir el % de transmitancia de cada una.

Entonces se hace una gráfica, se traza el logaritmo del % de transmitancia dada por la concentración. Esta gráfica algunas veces es una línea recta a causa de una relación importante con la ley de Beer que dice: "un rayo de luz que pasa a través de una solución colorida, pierde intensidad en un grado, el cual es directamente proporcional a la concentración de la solución". La forma para calcular esta relación está dada por la siguiente ecuación:

$$\log \frac{I_0}{I} = K c x$$

I_0 = Int. de luz incidente

I = Int. de luz emergente

c = Concentración de la sustancia colorida

x = Espesor de la sol., constante si usamos celdas o tubos del mismo tamaño.

K = Un número que depende de la sustancia y de la longitud de onda y se llama coeficiente de extinción.

Siendo la relación de la ley de Beer logarítmica, podemos tener dos posibilidades:

- a) Si el colorímetro está graduado con escala logarítmica representando extinciones o densidades ópticas, la gráfica de calibración la podemos construir usando papel cuadrulado normal.

- b) Si por el contrario la escala del colorímetro es lineal representando absorbancia, entonces conviene usar para graficar un papel semilogarítmico, en cuya escala logarítmica se pondrán las lecturas y en la escala normal concentraciones de la solución. Como el colorímetro Klett usado tiene en su potenciómetro una graduación logarítmica, usaremos para las gráficas construídas en esta experimentación, papel normal.

La densidad óptica es directamente proporcional a la concentración y deducimos que el sistema obedece la Ley de Beer.

III.- METODO DE AMARILLO DE TITANIO:

Este método de amarillo de titanio se escogió debido a que es de los reactivos que muestra una mayor sensibilidad, aunque tiene el inconveniente de que forma lacas y por tanto cuenta con todos los problemas relacionados con sistemas coloidales, además de que en la literatura se encuentran reportadas muchas situaciones completamente contradictorias.

Lo ideal sería encontrar una serie de reacciones que proporcionaran complejos coloridos, pero solubles y no lacas, pero todos los reactivos que se han encontrado con estas características presentan el inconveniente de que no son muy específicos o selectivos y por lo tanto, el método requiere de una serie de separaciones, lo cual conduce a la situación inicial de tener un método muy largo y con muchos pasos intermedios, lo que presenta el inconveniente de hacer a dichos métodos muy susceptibles de error, ya que en cada paso hay la posibilidad de un error, que por pequeño que sea al sumarse todos los pequeños errores, se obtiene un error que puede ser considerable.

Ante esta situación procedimos a tratar de implantar el método de amarillo de titanio para la determinación de magnesio en rocas, se siguió una técnica fotométrica propuesta por Shapiro para bajas concentraciones de mag

nesio en rocas tanto de silicatos como de carbonatos y fosfatos, en estas últimas deben separarse primero calcio o fosfato según corresponda.

Se han efectuado estudios exhaustivos de este método, en los cuales se ha profundizado mucho acerca de todos los factores que pueden alterar sensiblemente los resultados de cualquier método colorimétrico y de este en particular.

Al efectuar la revisión bibliográfica se encontró que existe mucha discrepancia de opiniones respecto del método. Las diferencias de opinión entre los diversos autores, van desde composición y cantidad de reactivos usados, hasta llegar a diferir en cuanto a cuidados que se tienen que observar a fin de eliminar interferencias, qué iones las causan y en qué medida afectan la determinación.

Se encontraron algunas publicaciones (9, 17, 18, 19, 21), en las cuales los autores declaran que casi no existen interferencias y que el método se puede efectuar directamente sin ser necesaria separación alguna, asimismo existen publicaciones (13, 22, 26) en sentido contrario, que opinan que la mayor parte de los otros elementos existentes en las rocas, interfieren en esta determinación, por lo que recomiendan efectuar una cuidadosa separación por los métodos tradicionales, o bien recomiendan el uso de diferentes substancias con el fin de eliminar o disminuir al máximo el efecto de los iones interferentes y también con el propósito de es

tabilizar el color, por ejemplo se usa la hidroxil-amina como estabilizador de color, sacarosa para evitar o minimizar el efecto del ion calcio, etc. También hay quien recomienda el uso de coloides protectores para dispersar la laca formada, tales como almidón, dextrina, etc., con lo que la suspensión aparece clara a la vista.

Hay publicaciones que indican que el aluminio y el estaño en concentraciones aún de 4 ppm destruyen parcialmente el color, por lo tanto se obtienen lecturas más bajas, lo mismo que el cloro elemental. Los iones fosfato destruyen el color si se encuentran a concentraciones superiores a las 100 ppm, así como también la presencia de calcio en concentraciones mayores de 500 ppm, no permiten determinaciones de magnesio por este método con máxima exactitud, solo en caso de que el calcio presente esté en cantidad menor de las 500 ppm, no afectará la exactitud de este método.

En cuanto a los límites de concentración permisibles de magnesio en solución para que la curva no se haga asintótica, es un tanto problemático precisarlos, ya que también existe una amplia gama de opiniones teniéndose como promedio que soluciones de 3 ppm, son estables por dos horas, aunque existe un criterio mayoritario en el sentido de que para determinaciones muy exactas, es necesario que la concentración de magnesio presente en la solución que se leerá en el colorímetro, no deberá ser mayor de 3 ppm.

De cualquier forma ya en la práctica el punto en el cual el nivel de la curva empieza a salirse de su trayectoria, haciéndose asintótica, se puede detectar fácilmente, ya que se empieza a flocular una laca de color rojo, en cuanto la concentración de magnesio excede de la permisible.

Las discrepancias existentes en la literatura llegan a diferir incluso en cuanto al tiempo que se debe dejar reposar la solución una vez que se desarrolla el color, ya que en algunos métodos la lectura se efectúa inmediatamente y en otras se indica que debe dejarse reposar hasta una hora.

Entrando de lleno al método se vio que los reactivos más usados para este método fotométrico son el amarillo de titanio y el amarillo tiazole. Estos colorantes son los reactivos prototipo en la determinación de magnesio por método colorimétrico. Existen pequeñas diferencias entre cada uno de los dos reactivos, y aunque algunos autores opinan que el amarillo tiazole es mejor, ya que es un agente cromogénico superior al amarillo de titanio, y que incluso el amarillo tiazole es mejor y más sensible al magnesio. Las diferencias en las propiedades de estos colorantes no son bien conocidas debido a que, entre otras causas tienen un comportamiento indefinido.

No obstante lo anterior, el amarillo de titanio ha sido más ampliamente usado y por ende más extensamente estudiado, es por esto que se eligió este reactivo.

El amarillo de titanio es la sal de sodio del ácido metil-benzotiazole,

{ 1, 3) 4, 4¹ diazoamino benceno (2 - 2¹) disulfónico.

Este método se basa en la adsorción del colorante sobre el hidróxido de magnesio produciendo un cambio de color en la solución, de amarillo a rojo naranja, y bajo condiciones adecuadas la intensidad de la coloración es proporcional a la cantidad de magnesio presente en la solución. El color se compara con estandars o bien se lee en un fotocolorímetro. El cambio de color obedece a la formación de una laca colorida, la cual se forma al adsorberse el colorante, amarillo de titanio sobre el hidróxido de magnesio, como la formación de la laca es un fenómeno de adsorción del colorante, se considera a éste como un indicador de adsorción en esta reacción. La laca se conserva en suspensión debido a fuerzas electrostáticas aparentemente creadas, por las sales de calcio y el protector de coloides, que se recomienda agregar. Esto se afirma en base a que suspensiones preparadas sin iones calcio o sin almidón o una substancia similar, por ejemplo dextrina, etc. floclula rápidamente, por tanto da lecturas que no son reproducibles.

Por lo anterior es que se hace necesario el uso de un estabilizador que puede ser, ya sea una mezcla de almidón-glicerol o bien alcohol polivinílico, poliacrilato de sodio, para dispersar la laca formada.

Por otra parte se tiene que el efecto del coloide protector, para hacer que el hidróxido demagnesio permanezca en el estado coloidal es retener la habilidad de adsorción del colorante. Se debe poner especial cuidado en que no

exista ningún ión mangánico, ya que este destruye al colorante, oxidándolo aún antes de que se agregue el álcali. Se recomienda el uso de cianuro de potasio para eliminar la interferencia de metales como Zn, Cd, Hg, Cu, Ni y Co, que se encuentren presentes en pequeñas cantidades.

Así como también se usa cloruro de hidróxil amina para intensificar el color. Por estudios con el ultramicroscopio se observó la presencia de partículas coloidales en todas las soluciones examinadas, aun en aquellas que a simple vista aparecieran cristalinas.

Ginsberg (3) encontró que existe un equilibrio entre el colorante y la llamada laca colorida, y de sus datos de equilibrio concluyó que se forma una laca más bien diferida, ya que la formación de la laca sigue las leyes simples de la adsorción.

Este sistema sigue la ley de Lambert y Beer, y como se sabe es mas conveniente trabajar con sistemas que sigan la ley de Lambert-Beer, ya que permiten mayor exactitud que un sistema que no la sigue.

Aunque hay que aclarar que por adherencia a la ley de Lambert y Beer se entiende que exista proporcionalidad entre $\log I_0/I$ y la concentración analítica de la substancia a ser determinada. Otro problema al cual se enfrenta la persona que pretende hacer este tipo de determinaciones, es que en materia de tintes es difícil obtener exactamente la misma composición, ya que

un colorante varía según la casa comercial de donde provenga, incluso llegan a variar en dos diferentes remesas de la misma casa vendedora.

Por lo que es conveniente y recomendable que cada que se vaya a usar reactivo de una diferente remesa o casa vendedora, se prepare nueva curva de calibración, ya que de lo contrario es difícil obtener resultados exactos y reproducibles, debido a la variación de las muestras.

Se encontró que en general que este método puede usarse indistintamente para la determinación de magnesio en fertilizantes, aguas y extractos de suelos.

Si dicho método se ha usado principalmente para la determinación de magnesio en aguas, se debe únicamente a que los iones interferentes en esta, en general, no se encuentran en cantidades apreciables como para que puedan alterar los resultados en forma sensible.

Por este método se pueden detectar cantidades hasta de 0.2 ppm. de magnesio en una solución. El color se desarrolla rápidamente y la solución se debe aforar rápido y mezclarse completamente, aunque en este aspecto también existe diferencia de opinión. La concentración de magnesio se determina mediante una curva estándar. La solución tiene una transmitancia máxima a una longitud de onda de 525 m μ cuando se le compara con un blanco adecuado.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El método consiste en precipitar el ión magnesio con hidróxido de sodio para producir un complejo colorido con el amarillo de titanio, dicha coloración es proporcional a la cantidad de magnesio presente en la solución, en el método se usan intensificadores de color, solución de cianuro para acomplejar otros iones que también puedan reaccionar con el amarillo de titanio y eliminar así interferencias, mediante la formación de un complejo más estable que el complejo ión-amarillo de titanio, se usa también un protector de coloides con el fin de mantener dispersa la laca formada durante más tiempo y se determina el magnesio como óxido de magnesio.

Este método se aplica a muestras en las cuales la concentración de óxido de magnesio es menor de 2.5 %.

P R O C E D I M I E N T O

Reactivos:

- 1) Solución estandar de magnesio
- 2) Solución acomplejante
- 3) Solución blanco de ácidos
- 4) Solución de hidróxido de sodio al 30 %
- 5) Solución de magnesio al .06 %
- 6) Solución de amarillo de titanio
- 7) Solución reactivo de amarillo titanio
- 8) Solución mezcla de alcohol polivinílico

PREPARACION DE REACTIVOS:

- 1) La solución estandar de magnesio se preparó a partir de sulfato de magnesio hepta hidratado; se preparará una solución de 25 p.p.m., para lo cual se hicieron los cálculos:

$$\frac{\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Mg O}} = \frac{246.5}{40.32} = 6.11 \quad f = 6.11$$

cantidad en mg de $\text{Mg SO}_4 = 6.11 \times 25 = 152.83 \text{ mg}$

152.83 mg de $\text{Mg SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ son necesarias para un litro de una solución de 25 ppm de MgO

- 2) Solución acomplejante: se disolvieron 64 g. de KCN en 600 ml. de agua, se agregaron 400 ml. de trietanolamina y se mezcló.
- 3) Solución blanco de ácidos: se tomaron 5 ml. de ácido sulfúrico 1:1 y se aforó a 200 ml.
- 4) Solución de hidróxido de sodio al 30 %; disolver 300 g. de NaOH en un recipiente de acero, enfriar, aforar a un litro y transferir a una botella de plástico.
- 5) Solución de magnesio al .06 %: disolver .60 g. de magnesio en aproximadamente 20 ml. de ácido clorhídrico 1:9 y diluir a un litro.

- 6) Solución de amarillo de titanio: .02 %
- 7) Solución reactivo de amarillo de titanio: Agregar 2 ml. de solución .06 % de magnesio a 200 ml. de solución de amarillo de titanio. Preparar precisamente antes de usarla, pues se descompone.
- 8) Solución mezcla de alcohol polivinílico: Agregar .2 g. de alcohol polivinílico a 200 ml. de agua, en un vaso de precipitados de un litro. Calentar con agitación hasta que la solución quede clara. Enfriar y agregar 800 ml. de agua, 5 ml. de ácido sulfúrico 1:1, 1.5 g. de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 40 g. de cloruro de hidroxil amina, agitar hasta disolver.

TECNICA:

1.- Al primero de una serie de matraces aforados de 100 ml. agregarle 5 ml. de solución blanco de ácidos (ya que este será el blanco), a los siguientes agregarles solución standard de MgO, cuando se vaya a efectuar la curva standard o bien 5 ml. de solución B.

2.- Agregar 5 ml. de solución de alcohol polivinílico a cada uno de los matraces.

3.- Agregar alrededor de 60 ml. de agua a cada uno de los matraces y agitar.

4.- Agregar 2 ml. de solución acomplejante a cada matraz. Tener cuidado de usar una pipeta que no requiera succión con la boca, ya que esta solución es sumamente venenosa.

5.- A la solución que se usará como blanco de reactivos agregarle 5 ml. de solución reactivo de amarillo de titanio con pipeta y enseguida agregar 5 ml. de solución de hidróxido de sodio y mezclar.

6.- Repetir el paso cinco para cada una de las soluciones problema, así como para la solución estandar que se usará para calibrar el aparato a l. de absorbancia.

7.- Aforar todos los matraces a 100ml., mezclar y dejar reposar durante 20 a 30 minutos.

8.- Determinar el por ciento de transmitancia a 545 m μ a cada solución, llevando a cero el aparato con el blanco de reactivos y a l.0 de absorbancia con la solución especial.

9.- Determinar el contenido de MgO óxido de magnesio mediante una curva estandar.

DETERMINACION DE LA CURVA ESTANDAR DE AMARILLO DE TITANIO:

Primero se intentó hacer una curva estandar hasta 12.5 ppm., que serviría para muestras que tuvieran 5 % o menos de óxido de magnesio, ya que la mayor parte de las muestras contienen 5 % o menos de óxido de magnesio y

como se pesa 1 gr. de muestra o sea 1,000 mg. que se llevan a 200 ml., por tanto tenemos:

$$1000 \text{ mg} - 200 \text{ ml}$$

como 5 % o menos corresponde a Mg O de los 1,000 mg. de muestra cuando mucho tendremos 50 mg. de Mg., por lo que habrá:

$$50 \text{ mg. de MgO} - 200 \text{ ml y por tanto}$$

$$.25 \text{ mg de MgO/ml}$$

lo cual corresponde a .25 mg. de óxido de magnesio/ml; y en 5 ml., que es la alícuota que se toma, tendremos:

$$0.25 \text{ mg } \frac{\text{MgO}}{\text{ml}} \times 5 \text{ ml} = 1.25 \text{ mg de } \underline{\text{MgO}}$$

esta alícuota se afora a 100 ml. por tanto se tendrá .0125 g de óxido de magnesio/ml y esto corresponde a 12.5 ppm, que represente la mayor cantidad que en general, se espera que contenga una muestra.

Pero los puntos no seguían una secuencia lógica, ya que en las soluciones mas concentradas, el magnesio se precipitaba inmediatamente, aún teniendo el protector de coloides, por lo que las lecturas no daban una secuencia lógica de acuerdo a la concentración de magnesio en las diferentes soluciones. Principalmente las soluciones del No. 4 al 6 (de acuerdo a la tabla I),

eran sumamente inestables y se precipitaban antes de alcanzar el máximo de desarrollo del color, además de que las lecturas no eran reproducibles.

Las lecturas se efectuaron ajustando a cero con agua destilada, pero no se lograba ajustar a 100, y si se ajustaba a 100 no se lograba el cero, por lo que se ajustó a cero con blanco de reactivos.

TABLA I
CURVA ESTANDARD DE AMARILLO DE TITANIO
HASTA 12.5 ppm

Matraz	Alícuota ml. de sol. de 25 ppm de MgO	ppm de MgO	LECTURAS	
			Blanco: H ₂ O	Blanco: reactivos
1	0	0	58	0
2	10	2.5	† 100	† 100
3	20	5.0	99	95
4	30	7.5	96	73
5	40	10.0	98	90
6	50	12.5	100	100

Las soluciones que presentaban mayor estabilidad eran las que tenían una concentración de óxido de magnesio inferior o igual a 2.5 ppm., es por esto que se procedió a establecer la curva estandar hasta 2.5 ppm. solamente. También se efectuaron las lecturas ajustando a cero tanto con agua destilada como con un blanco de reactivos, observándose el mismo fenómeno que en la curva anterior.

Los valores obtenidos se tabulan en la tabla (2). Además en esta curva se tomaron lecturas de absorbancia.

Debe tenerse cuidado de que el pH de las soluciones sea aproximadamente igual a 12, el cual se ajusta con la solución de sosa.

TABLA 2
CURVA ESTANDARD DE AMARILLO DE TITANIO HASTA
2.5 PPM. FILTRO VERDE

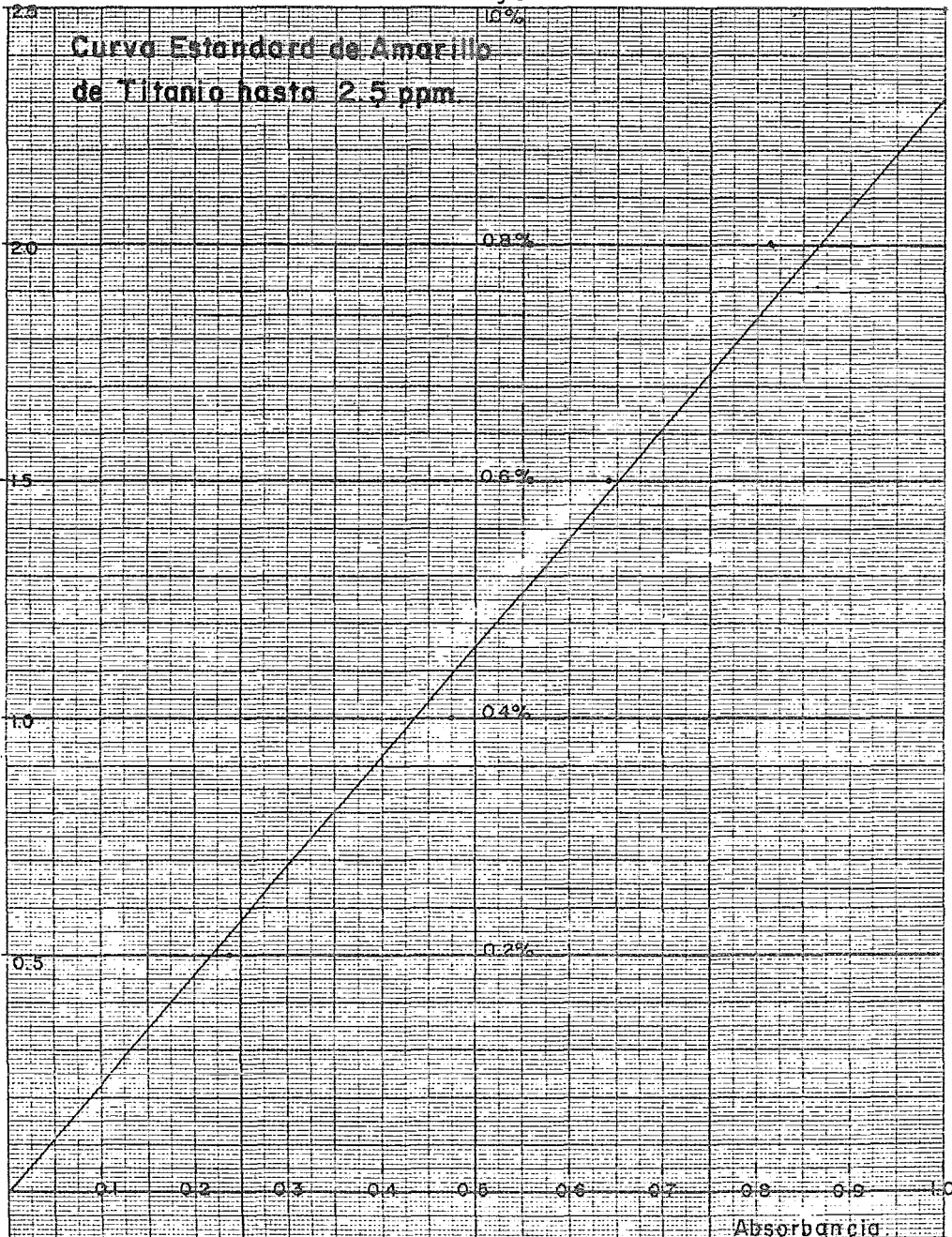
Matraz	Alícuota ml de sol. de 25 ppm de MgO	ppm de Mg O	Lecturas	
			Blanco: H ₂ O	Blanco Reactivos
1	0	0	.36	0
2	2	0.5	.62	.238
3	4	1.0	.665	.475
4	6	1.5	.825	.640
5	8	2.0	.860	.815
6	10	2.5	1.00	1.0

También se efectuaron lecturas con filtros azul y rojo (Tabla 3).

p.p.m. de MgO

% de MgO

**Curva Estándar de Amarillo
de Titanio hasta 2.5 ppm.**



Al usar el filtro azul, cuando se obtenía el cero el 1.0 no se lograba, ni con agua ni con blanco de reactivos.

Esta determinación se hizo con el fin de comprobar con cual de todos los filtros se obtenía la máxima absorbancia.

TABLA 3
TABLA COMPARATIVA DE VALORES DE ABSORBANCIA OBTENIDOS
CON FILTRO AZUL Y CON FILTRO ROJO

Matraz	ppm de Mg O	L e c t u r a s			
		Filtro azul		Filtro rojo	
		Blanco: H ₂ O	Blanco: React.	Blanco: H ₂ O	Blanco: React.
1	0	.41	0	.015	0
2	.5	.59	.18	.018	.008
3	1.0	.66	.20	.019	.01
4	1.5	.72	.27	.020	.02
5	2.0	.82	.30	.021	.03
6	2.5	1.0	.39	.070	.06

Como se puede observar, de acuerdo con los valores de la tabla, se ve que con el filtro azul se obtienen valores muy bajos de absorbancia, pero con el filtro rojo estos valores son mínimos, por lo que se comprobó que el filtro ideal a usar era verde, y por lo tanto este filtro equivalía a 525 m μ , de longitud de onda, valor que era recomendado en la bibliografía.

Una vez que se tenía elaborada la curva estandar, y se había comprobado cual filtro se usaría, se procedió a analizar muestras, los resultados de las muestras analizadas se encuentran en la tabla 4.

Las determinaciones de las muestras anteriores, se hicieron en base a la curva estandar de 2.5 ppm.

TABLA 4

Matraz	Muestras	Absorbancia	ppm MgO	% MgO Colorimétricamente	% MgO Complejamétricamente
1	Blanco	0	-	-	-
2	SB - 1	.160	.325	.132	.13
3	SB - 2	.49	1.05	.420	.470
4	SD - 3	.75	1.83	.72	.79
5	SE - 2	.090	.170	.07	.09
6	SE - 3	.360	.740	.295	.33
7	Estandar	1.0			

Al querer analizar otras muestras se vio que la solución de 2.5 ppm. no servía para calibrar el aparato a 1.0 de absorbancia, aún usado toda la sensibilidad del aparato. Se creyó que la sensibilidad del aparato no era suficiente, por lo que se procedió a elaborar otra curva estandar con mayor concentración de óxido de magnesio, la concentración usada fue hasta de 4 ppm.

Los valores de dicha curva estandar se encuentran tabulados en la tabla 5.

TABLA 5
CURVA ESTANDAR DE AMARILLO DE TITANIO HASTA 4 PPM

Matraz	Alícuota ml. de sol. de 25 ppm de MgO	ppm Mg O	Absorbancia
1	0	-	0
2	4	1	.45
3	8	2	.70
4	12	3	.80
5	16	4	.99

Aún con esta concentración de óxido de magnesio, no se logró obtener el 1.0 de absorbancia en el aparato, aunque si se obtuvo un valor bastante cercano.

Usando esta curva como base se determinaron análisis a varias muestras, aún sin lograr obtener el 1.0.

Los valores de dichos análisis se encuentran en la tabla 6.

Curva Estándar de Amarillo de Titanio hasta 4 ppm

ppm de MgO

% de MgO

4

1.6%

3

1.2%

2

0.8%

1

0.4%

Absorbancia

0

0.1

0.2

0.3

0.4

0.5

0.6

0.7

0.8

0.9

1.0

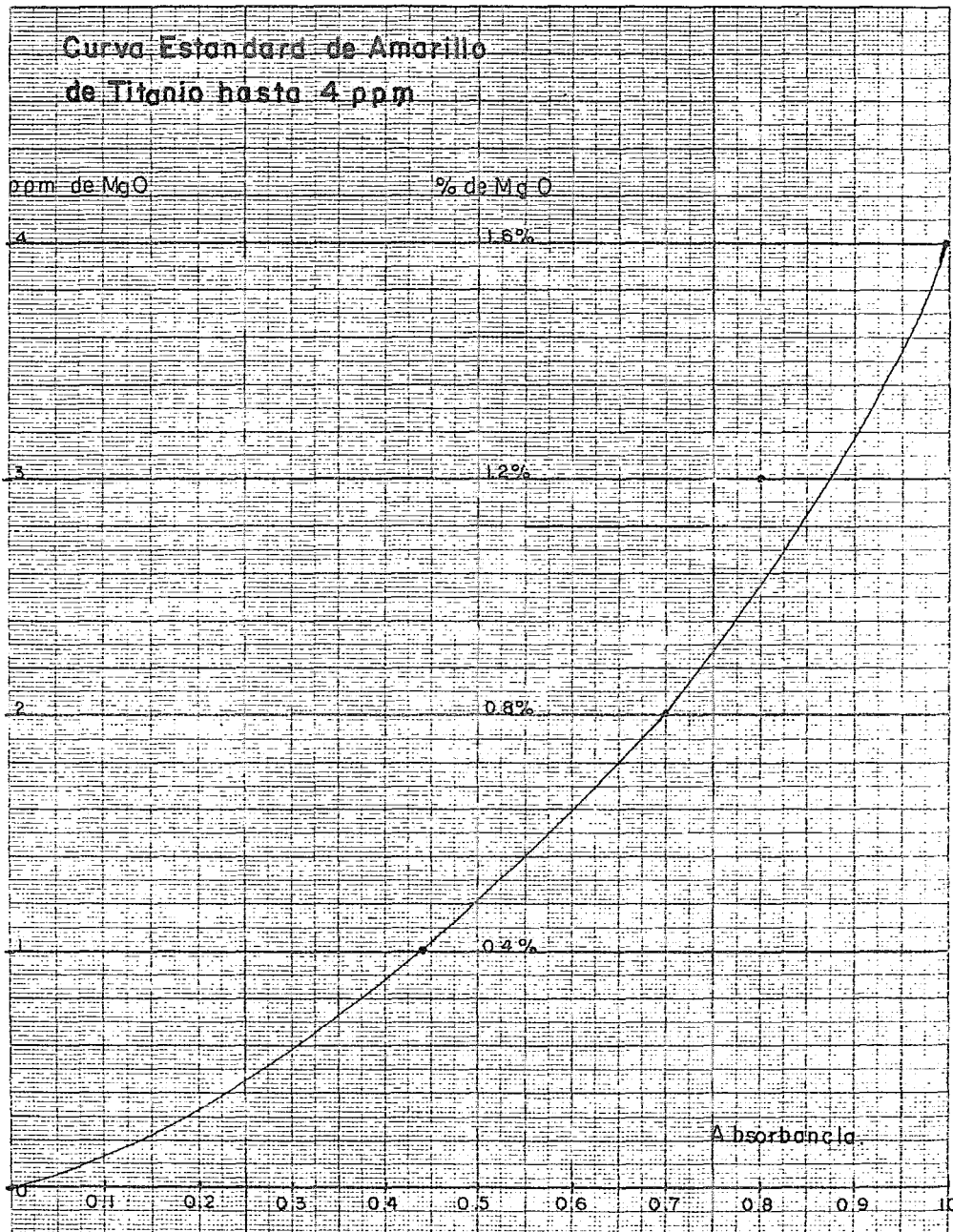


TABLA 6

Matraz	Muestra	Absorbancia	ppm de MgO	% MgO	% MgO sol. Reciente
1	Blanco	0	-	-	-
2	SB - 1	.194	.37	.13	.132
3	SB - 2	.38	.82	.39	.420
4	SB - 5	.63 (2)	.62 (x 2)	.24	1.40
5	Estandar	.98			

Como se puede observar en la tabla 6, en esta determinación se obtuvieron valores ligeramente menores que los obtenidos en la determinación anterior.

Pero a medida que se seguían efectuando análisis se observaba, que no solamente no se podía calibrar el aparato, sino que la lectura correspondiente a la solución estandar para calibrar a 1.0 de absorbancia el aparato, era en cada ocasión menos exacta, dando una lectura cada vez mas baja, y esto no mejoró ni siquiera aumentando la concentración de óxido de magnesio. Por lo tanto se llegó a la conclusión de que la sensibilidad del aparato nada tenía que ver con esta falla.

Se analizó la situación y se pensó que el error tenía que radicar en alguna de las soluciones, y dada la clase de soluciones que se utilizan en este

método, la única solución factible de descomponerse era la de amarillo de titanio, ya que por tratarse de un colorante, es susceptible de descomponerse al pasar el tiempo. Se preparó una nueva solución de amarillo de titanio, comprobándose de inmediato que aquí residía el error, ya que con esta solución recientemente preparada se pudo calibrar el aparato sin ningún problema.

Una vez aclarado que esta solución es inestable y se va descomponiendo conforme pasa el tiempo, se tuvo cuidado de que no se usara una solución que tuviera más de quince días de preparada. Los análisis efectuados con solución que tuviera menos de 15 días, daban buenos resultados; ya que no era sino después de transcurrido este lapso de tiempo que se empezaba a tener problemas con dicha solución.

Con esta nueva solución se procedió a analizar otras muestras y algunas de las que ya habían sido analizadas con el fin de comparar resultados.

Por una parte ya no se tuvieron dificultades para calibrar el aparato a 1.0 de absorbancia, y por otro se vio que los resultados de las muestras en las que se repitió el análisis, eran reproducibles, mientras se usara una solución que no tuviera más de 15 días de preparada. Ya que cuando se usa una solución que rebasa este tiempo, los resultados son absurdos totalmente.

Tabla 7.

TABLA 7

TABLA DE RESULTADOS COMPARATIVOS DE MUESTRAS ANALIZADAS CON SOLUCION QUE TENIA MAS DE 15 DIAS DE PREPARADA Y CON SOLUCION RECIENTE DE AMARILLO DE TITANIO.

	Muestra	% Colométrica mente sol. con mas de 15 días	% colorimétrica mente sol. reciente	% complejamétri camente
1	Blanco	-	-	-
2	SB - 3	1.608	3.30	5.9
3	SB - 4	1.52	3.82	6.28
4	SD - 3	.05	.72	.79
5	SE - 2	.01	.07	.09
6	SE - 3	.40	.29	.33
7	Estandar	-	-	-
	.84 Abs.		1.0 Abs.	

También se efectuó análisis de muestras usando el amarillo Clayton para formar el complejo colorido. Este método colorimétrico tiene las mismas bases que el de amarillo de titanio, solo varía un poco en la estructura del reactivo, y en cuanto a la sensibilidad del mismo. Se construyó la curva estandar, Tabla 8. Se analizaron varias muestras, pero con este reactivo se obtenían valores mas

bajos que con el amarillo de titanio. Los resultados de las muestras analizadas se encuentran tabulados en la tabla 9.

TABLA 8
CURVA ESTANDAR DE AMARILLO CLAYTON

Matraz	Alícuota ml.	ppm	L e c t u r a s
1	0	Blanco	0
2	4	1	.85
3	8	2	.58
4	12	3	.74
5	16	4	1.0

TABLA 9
MUESTRAS ANALIZADAS CON SOLUCION DE AMARILLO CLAYTON

Matraz	Muestra	Absorbancia	% Práctico	% Teórico
1	Blanco	0	-	-
2	SB - 1	.19	.23	.130
3	SB - 2	.28	.32	.47
4	SB - 3	.99	6.62	5.910
5	SB- 4	.98	6.42	6.28
6	SD - 3	.61	.84	.79
7	SE - 2	.10	.12	.09
8	SE - 3	.541	.66	.33
9	MS-72-85	.96 (2)	3.08	1.74
10	MS-72-91	.81	1.28	.48
11	Estandar	1.0		

Curva Estándar de Amarillo Clayton

ppm de MgO

% de MgO

4

1.6%

3

1.2%

2

0.8%

1

0.4%

Absorbancia

0.1

0.2

0.3

0.4

0.5

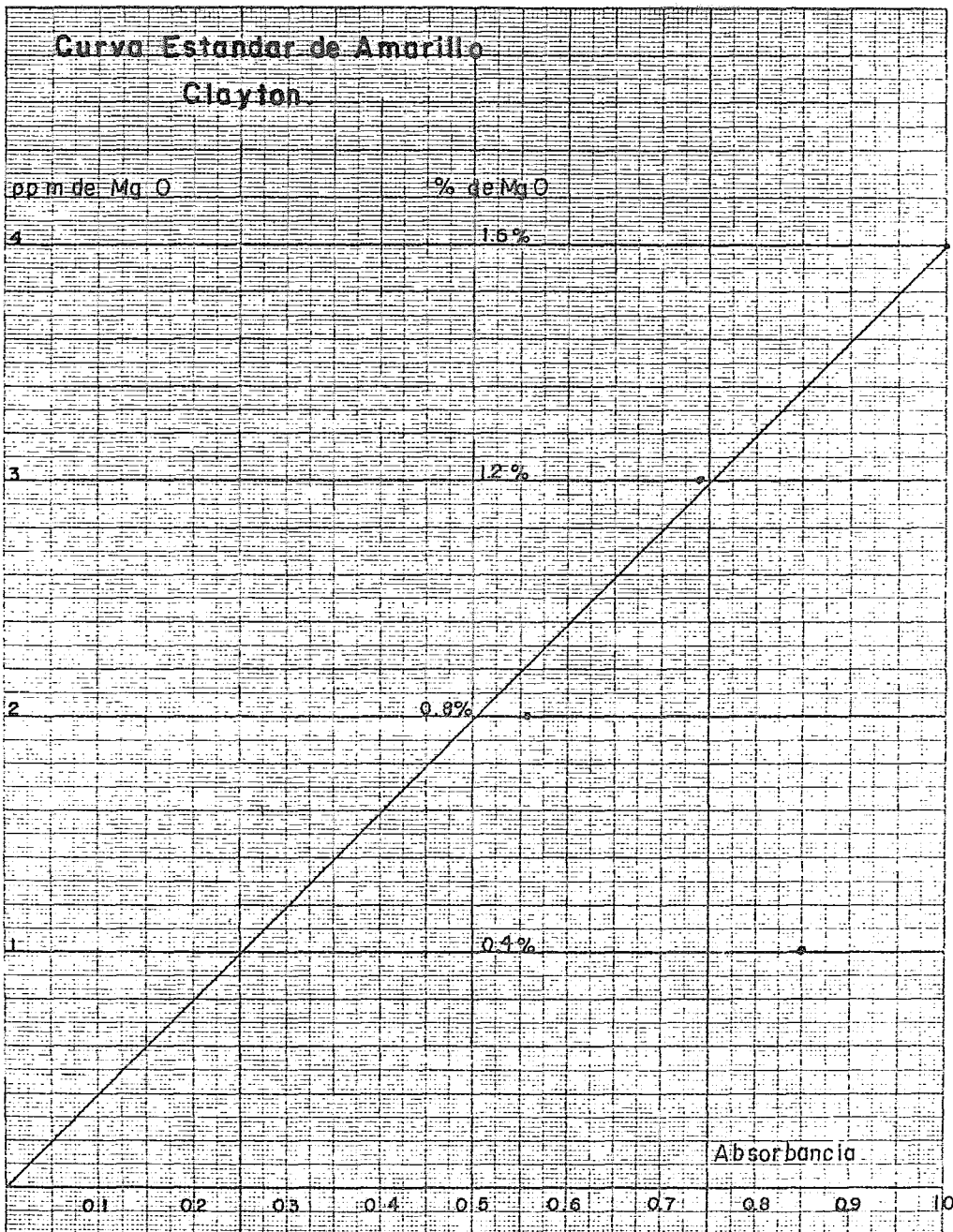
0.6

0.7

0.8

0.9

1.0



V.- RESULTADOS

Resultados comparativos entre los métodos complejométrico y colorimétrico de amarillo de titanio se encuentran en la tabla No. 10.

También se anexa una tabla con resultados comparativos entre los dos métodos colorimétricos, el de amarillo de titanio y amarillo Clayton, y el método complejométrico. Tabla II .

TABLA 10

RESULTADOS COMPARATIVOS ENTRE EL METODO COLORIMETRICO
DE AMARILLO DE TITANIO Y EL COMPLEJOMETRICO

Matraz	Muestra	Lectura	ppm MgO	% MgO clorimétricamente	% MgO Complejo-métricamente
1	SB-1	.160	.325	.132	.130
2	SB-2	.49	1.05	.420	.470
3	SB-3	.84 (4)	2.08 (4)	3.30	5.910
4	SB-4	.94 (4)	2.33 (4)	3.82	6.28
5	SB-5	.42 (4)	.88 (4)	1.40	3.49
6	SD-3	.75	1.83	.73	.79
7	SE-2	.09	.175	.07	.09
8	SE-3	.36	.75	.29	.33
9	Caolín Caolex	0	-	0%	0%
10	FU-72-102	.33 (4)	.70 (4)	1.12	4.14
11	FU-72-123	.73	1.80	.71	1.39
12	FU-72-150	.62 (2)	1.40 (2)	1.32	2.32
13	FU-72-208	.87 (2)	2.15 (2)	1.72	3.02
14	FU-72-220	.68	1.55	.76	2.0
15	MS-72-37	.57 (2)	1.49	1.2	2.57
16	MS-72-56	.67	1.6	.63	.65
17	MS-72-85	.88	.30	1.20	1.74
18	MS-72-91	.53	1.2	.47	.48

TABLA II

TABLA DE RESULTADOS COMPARATIVOS ENTRE LOS DOS METODOS COLORIMETRICOS, EL DE AMARILLO DE TITANIO Y AMARILLO CLAYTON, Y EL METODO COMPLEJOMETRICO.

Muestra	% MgO por método amarillo Clayton	% MgO por método amarillo titanio	% MgO por método complejométrico
SB-1	.23	.132	.130
SB-2	.32	.420	.470
SB-3	6.62	3.30	5.910
SB-4	6.42	3.82	6.28
SD-3	.84	.73	.79
SE-2	.12	.07	.09
SE-3	.66	.29	.33
MS-72-85	3.08	1.20	1.74
MS-72-91	1.28	.47	.48

El amarillo Clayton es muy inestable y no da resultados reproducibles ya que se tomaron lecturas de absorbancia a los 5 minutos y a los 30 minutos después de haber desarrollado el color de la solución, tabla II y como se observa, las lecturas obtenidas después de 30 minutos fueron mucho más elevadas.

TABLA 12

TABLA COMPARATIVA DE LECTURAS A DIFERENTES TIEMPOS DE MUESTRAS ANALIZADAS CON AMARILLO CLAYTON.

Matraz	Muestra	ABSORBANCIA	
		a los 5 min.	a los 30 min
1	Blanco	0	0
2	SB - 2	. 20	. 28
3	SD - 3	. 45	. 61
4	SE - 2	. 07	. 10
5	SE - 3	. 12	. 14
6	Estandar	1.0	1.0

VI.- CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el desarrollo del presente trabajo se pueden determinar las siguientes conclusiones y recomendaciones.

- 1.- El método de amarillo de titanio es adaptable solo para muestras que con tengan menos de 1% de óxido de magnesio. Ya que las muestras que con tienen mayor porcentaje de óxido de magnesio, al analizárseles por este método dieron resultados muy bajos.
- 2.- La ley de Lambert-Beer es obedecida, de acuerdo a las curvas estandar obtenidas, siempre que se trabaje con concentraciones menores de 2.5 ppm.
- 3.- Cuando la solución reactivo de amarillo de titanio tiene mas de 15 días de preparada, la ley de Lambert-Beer ya no es seguida por las soluciones que se preparen con este reactivo, y no se obtienen lecturas reproducibles.
- 4.- El aparato se debe calibrar a cero de absorbancia con un blanco de reactivos, ya que de lo contrario la curva estandar no se puede construir, porque se obtiene una línea casi paralela al eje de las ordenadas, no sigue la ley de Lambert-Beer.

- 5.- El reactivo más adecuado para este método es el amarillo de titanio, ya que con amarillo Clayton se obtienen resultados mucho mas elevados, de lo que se espera, aun con muestras que contienen muy bajo porcentaje de óxido de magnesio. Además de que este reactivo es mucho mas inestable y no da lecturas reproducibles, lo que se puede apreciar en la tabla 12.

VII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Bargalló, M. Tratado de Química Inorgánica. Ed. Porrúa. México, D.F.
- 2.- Blaedel and Meloche, Cuantitative Analysis, Editorial. Harper Intern. New York (1966).
- 3.- Ginsberg., H. Z., Elektrochem, 45,829-33 (1940).
- 4.- Groves, A. W. SILICATE ANALYSIS. Londres (1951).
- 5.- Hall, A. et al, Observations on the use of Titan Yellow for the determination of Magnesium with special reference to soil extracts, Analyst, 91, 102-III, (1966).
- 6.- Hillebrand, W. F. and Lundell, G. E. F., Applied Inorganic Analysis. 2 nd. Ed. Yohn Wiley & Sons, Inc. N. Y.
- 7.- Hopkins and Williams, Organic Reagents for Metals and Other Reagent Monographs, Sth Ed. Vol. 1, Londres (1955).
- 8.- Kolthoff, I. M. and Elving, P. J. Treatise on Analytical Chemistry, Parte II, Vol. 3, pp. 43-93. 1st. Ed. Interscience Publishers, Inc. N. Y. (1961).
- 9.- Ludwig, E. E. and Johnson, C. A., Spectrophotometric Determination of Magnesium by Titan Yellow, Ind. and Eng. Chem., 14 (II), (1942), pp. 895.
- 10.- Maxwell, J. A. Rock and Mineral Analysis. Interscience Publishers. (1968).
- 11.- Mitchel, T. A., The Spectrophotometric Determination of Magnesium with Thiazol Yellow dyes, Analyst, 79, 280-285, (1954).
- 12.- Otto, E. B. and Otto, C. E., Titan Yellow Qualitative Test for Magnesium, Ind. and Eng. Chem., Anal. Ed., 13 (1), 1941, pp. 65-6.
- 13.- Pieters, H.A.J., et. a., Colorimetric Determination of Low Level Magnesium in Rocks, Chem. Anal., 48 (3), 1959.
- 14.- Remy, H. Treatise on Inorganic Chemistry, Vol. 1. Chap. 8 N. Y. (1956)

- 15.- Rily, P. V., *The Rapid Analysis of Silicate Rocks and Minerals*, Analytica Chem., 19 (1958).
- 16.- Sandell, E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3 th Ed. Interscience Publishers, Inc. N. Y. (1959).
- 17.- Shapiro, L. and Brannock, N. W., *Automatic Photometric Titration of Calcium and Magnesium in Carbonate Rocks*, Anal. Chem. 27 (5) Mayo (1955).
- 18.- Shapiro, L., *Rapid Photometric Determination of Low Level Magnesium in Rocks*, Chemist Analyst, 48 (3), 1959.
- 19.- Shapiro, L., et al., Anal. Chem. 27, (2), 725 (1955).
- 20.- Snell, F. D. and Sneell, C. T., *Colorimetric Methods of Analysis*, 3 th Ed. Vol. II Van Nostrand (1948)
- 21.- Sherman Gellan W.; *A Photometric Method for the Determination of Magnesium*, Ind. and Eng. Chem, 13 (7), 499, (1941)
- 22.- Taras, Michael, *Photometric Determination of Magnesium in Water by Brilliant Yellow*, Anal. Chem., 20 (12) 1948, pp. 1156.
- 23.- Vogel, A. I. *Quantitative Inorganic Analysis, Theory and Practics*, Longmans, Green Co. Londres (1953)
- 24.- Welcher, F. J., *Organic Analytical Reagents*, Vol. 4 D. Van Nostrand Co. Inc.
- 25.- Willard, H.C.L. et al. *Instrumental Methods of Analysis*, D. Van Nostrand Co. Inc. (1955).
- 26.- Wilson, A. E. and Wander I. W., *Elimination of Interference by Copper in the Titan Yellow Method for Magnesium*, Anal. Chem., 22 (1), 1950.

INDICE DE TABLAS

Tabla 1	Curva estandar de amarillo de titanio hasta 12.5 ppm.	pág. 35
Tabla 2	Curva estandar de amarillo de titanio hasta 2.5 ppm. Filtro verde	pág. 36
Tabla 3	Tabla comparativa de valores de absorbancia obtenidos con filtro azul y con filtro rojo	pág. 37
Tabla 4	Análisis de muestras	pág. 38
Tabla 5	Curva estandar de amarillo de titanio hasta 4 ppm.	pág. 39
Tabla 6	Análisis de muestras	pág. 40
Tabla 7	Tabla de resultados comparativos de muestras analizadas con solución que tenía mas de 15 días de preparada y con solución reciente de amarillo de titanio.	pág. 42
Tabla 8	Curva estandar de amarillo Clayton	pág. 43
Tabla 9	Muestras analizadas con solución de amarillo Clayton	pág. 43
Tabla 10	Resultados comparativos entre el método colorimétrico de amarillo de titanio y el complejométrico	pág. 45
Tabla 11	Tabla de resultados comparativos entre los dos métodos colorimétricos, el de amarillo de titanio y amarillo Clayton, y el método complejométrico.	pág. 46
Tabla 12	Tabla comparativa de lecturas a diferentes tiempos de muestras analizadas con amarillo Clayton	pág. 47