



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“DETERMINACION COMPARATIVA POR FLUORIMETRIA,
COLORIMETRIA Y GRAVIMETRIA DE
NIQUEL, PLATA, ALUMINIO. ZINC Y COBRE POR
FORMACION DE QUELATOS”.

187

TESIS

QUE PARA OBTENER EL
TITULO DE QUIMICO

PRESENTAN

EDUARDO GARZA VERA
ISIDORO MARTINEZ MERA

MEXICO, D. F.

1976



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 PROF. GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES.
VOCAL PROF. FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA.
SECRETARIO PROF. CARLOS ROMO MEDRANO.
1er. SUPLENTE PROF. FEDERICO LOPERENA GUERRERO.
2o. SUPLENTE PROF. ARTURO PEREZ ALONSO.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

BIBLIOTECA DE LA FACULTAD DE QUIMICA Y
LABORATORIO DE ANALISIS INSTRUMENTAL.

SUSTENTANTES:

EDUARDO GARZA VERA.

ISIDORO MARTINEZ MERA.

ASESOR DEL TEMA: PROF. CARLOS ROMO MEDRANO.

A nuestros padres como una muestra de cariño y agradecimiento por todo el amor y apoyo que nos han dado.

A los maestros que nos transmitieron sus conocimientos y experiencias, en forma muy especial al Q. Carlos Romo Medrano y al Ing. Francisco Fernández Noriega por la orientación y ayuda que nos brindaron.

Como un reconocimiento sincero para Ana Luisa Gisholt O. por su colaboración prestada.

Para todas las personas que hicieron posible nuestra formación profesional.

Con un agradecimiento muy particular para el Dr. Antonio Navarrete Murillo.

I N D I C E

	Pág.
INTRODUCCION	1
I.- GENERALIDADES	2
1) Análisis Gravimétrico ✓	3
2) Análisis Colorimétrico	21
3) Análisis Fluorimétrico	34
4) Uso de la 8-hidroxiquinolina en el Análisis Químico	44
II.- OBTENCION DE DATOS Y PARTE EXPERIMENTAL	48
1) Determinación Gravimétrica de Aluminio con 8-hidroxiquinolina	49
2) Determinación Gravimétrica de Cobre con 8-hidroxiquinolina	63
3) Determinación Gravimétrica de Níquel con 8-hidroxiquinolina	68
4) Determinación Gravimétrica de Plata con 8-hidroxiquinolina	74
5) Determinación Gravimétrica de Zinc con 8-hidroxiquinolina	78
6) Determinación Colorimétrica de Aluminio con 8-hidroxiquinolina	83
7) Determinación Colorimétrica de Cobre con 8-hidroxiquinolina	95
8) Determinación Colorimétrica de Níquel con 8-hidroxiquinolina	108
9) Determinación Colorimétrica de Plata con 8-hidroxiquinolina	115
10) Determinación Colorimétrica de Zinc con 8-hidroxiquinolina	125
11) Determinación Fluorimétrica de Aluminio con 8-hidroxiquinolina	138
12) Determinación Fluorimétrica de Cobre con 8-hidroxiquinolina	151
13) Determinación Fluorimétrica de Níquel con 8-hidroxiquinolina	156
14) Determinación Fluorimétrica de Plata con 8-hidroxiquinolina	160
15) Determinación Fluorimétrica de Zinc con 8-hidroxiquinolina	170

	Pág.
III.- CONCLUSIONES	178
IV.- BIBLIOGRAFIA	181

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

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

Con ventajas apreciables, sobre los reactivos comunes empleados en el análisis, tales como su alta insolubilidad en agua, su peso molecular, su especificidad, su gran selectividad en algunos casos, permite darle a estos reactivos un uso muy variado que puede ir desde las determinaciones gravimétricas y colorimétricas hasta los análisis basados en excitaciones electrónicas como es el caso de la fluorimetría.

Hemos querido darle a este estudio, un enfoque de comparación entre tres técnicas de análisis que son: gravimetría, colorimetría y fluorimetría, aplicadas a la determinación de cinco elementos que son: plata, zinc, cobre, aluminio y níquel, por medio de la formación de compuestos organometálicos, tratando de obtener de este modo las correspondientes condiciones de trabajo, los límites de concentración en que se determina cada metal y el campo de aplicación que cada técnica pueda tener.

CAPITULO I

GENERALIDADES

TEMA I

ANALISIS GRAVIMETRICO

El análisis gravimétrico, como su nombre lo implica, se basa en las mediciones de masa o peso que se utilizan para calcular la cantidad de sustancia analizada. Es conveniente el diferenciar tres tipos de determinaciones gravimétricas que son: métodos de precipitación, métodos e--lectrogravimétricos y métodos de desprendimiento.

MÉTODOS DE PRECIPITACION. Los métodos de precipitación son los de mayor aplicación analítica y constan de los siguientes pasos:

- 1.- Pesada de una cierta cantidad del material por analizar.
- 2.- Disolución de la muestra pesada.
- 3.- Adición de un reactivo apropiado para formar un compuesto poco soluble con la sustancia que se analiza.
- 4.- Separación del precipitado formado.
- 5.- Purificación del precipitado.
- 6.- Pesada del precipitado después de secarlo o de un compuesto formado por el precipitado después de una transformación apropiada.
- 7.- A partir del peso final obtenido, se calcula la cantidad de sustancia analizada, o bien, introduciendo el peso de la muestra, se puede calcular el contenido de la sus--sustancia analizada en la muestra original.

PRECIPITACION. La precipitación se emplea en el análisis químico por varias razones. Sirve para separar una sustancia de otras, como base para la titulación por precipitación y como una de las operaciones fundamentales de las determinaciones gravimétricas. En este último caso, no es necesario que la composición del precipitado formado sea igual a la del compuesto que se pesa al final del análisis. Es por eso, que resulta conveniente establecer las diferencias entre la forma del compuesto precipitado y la forma del compuesto que es pesado. Los requerimientos en ambos casos son diferentes.

FORMA DEL COMPUESTO PRECIPITADO. El precipitado formado debe tener baja solubilidad en el medio empleado, - tiene que ser puro o cuando menos contener únicamente impurezas que puedan ser eliminadas antes de pesarlo, y -- siempre que sea posible debe ser de carácter cristalino -- formado por partículas gruesas. Además, el compuesto precipitado debe poderse secar, calcinar o transformar fácilmente en la forma del 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 ello 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 FORMACION Y DETERMINACION DE UN PRECIPITADO. Estos factores pueden clasificarse según la manera en que afectan, de la siguiente forma:

- I.- Factores que afectan la solubilidad del precipitado.
- II.- Factores que afectan las características físicas y pureza del precipitado filtrado.
- III.- Factores que afectan la estabilidad y composición del precipitado pesado.

I.- FACTORES QUE AFECTAN LA SOLUBILIDAD DEL PRECIPITADO:

1.- 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:

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

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 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:

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

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.

2.- Efecto Salino. La masa activa de una sustancia 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 diluídas 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 no comunes 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 virtualmente iguales a uno. Cuando se añade un electrolito que no tiene iones comunes con BA, f_B y f_A disminuyen. Despejando $[B^+]$ $[A^-]$ de la ecuación (4), quedaría:

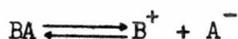
$$[B^+][A^-] = \frac{S_{BA}}{f_B f_A}$$

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 en común con el precipitado. A este efecto se le conoce como "Efecto Salino".

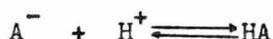
3.- Formación de iones complejo. El incremento de solubilidad de un precipitado por medio de la adición de un gran exceso del reactivo precipitante es frecuentemente debido a la formación de iones complejo (un ión complejo se forma por la unión de un ión simple con cualquier otro ión de carga opuesta 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 constante de inestabilidad y más pequeña será la tendencia del ión complejo a disociarse en sus iones-

constituyentes. Con la mayoría de los precipitados ordinarios, los complejos formados con un exceso del ión común son muy inestables, pero existen algunos que tienen alta estabilidad. Como una regla, se ha encontrado que la solubilidad de un precipitado primero decrece con un exceso del ión precipitante como se espera en el efecto del ión común, pero esta represión de solubilidad puede ser contrarrestada por la tendencia a formar los iones complejo al agregar un gran exceso del reactivo precipitante. De aquí la importancia de no añadir grandes excesos del reactivo precipitante.

4.- 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 importantemente por la concentración de iones hidrógeno. Considerando a una sal como completamente disociada en su solución saturada y despreciando la hidrólisis, se puede escribir:



donde A^- es el anión del ácido débil 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 cantidad de BA que es disuelta. La última es igual a $[B^+]$, asumiendo una ionización completa del electrolito fuerte. Para cualquier ión A^- que está asociado a un ión hidrógeno o que queda sin asociar en solución, estará un ión B^+ , tal que:

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

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

$$[HA] = \frac{S_{BA}}{[A^-]} - [A^-] \quad (1)$$

De la constante de ionización de un ácido se despeja $[HA]$:

$$[HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_{HA}} \quad (2)$$

quedando entonces:

$$\frac{[H^+]}{K_{HA}} = \frac{S_{BA}}{[A^-]^2} - 1, \quad (3)$$

$$[A^-] = \sqrt{\frac{S_{BA}}{\frac{[H^+]}{K_{HA}}} + 1} \quad (4)$$

$$[B^+] = \frac{S_{BA}}{[A^-]} = \sqrt{S_{BA} \left(\frac{[H^+]}{K_{HA}} + 1 \right)} \quad (5)$$

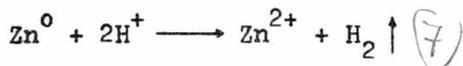
En el caso de que $[H^+] = K_{HA}$:

$$[B^+] = \sqrt{2S_{BA}} = 1.41 \sqrt{S_{BA}} \quad (6)$$

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

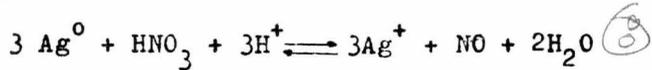
5.- Reacciones de óxido-reducción. Estas reacciones pueden influir aumentando la solubilidad de precipitados poco solubles, o por el contrario, disminuyendo la solubilidad de un compuesto muy soluble.

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:

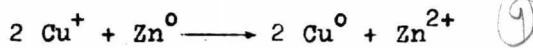


Para otros metales con potenciales normales mayores, la disolución se efectúa con oxidantes más fuertes. Por ejemplo, la plata cuya disolución se logra con ácido ní-

tricos:



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



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

7.- Efecto de la temperatura. Cuando el precipitado es suficientemente insoluble y estable, y donde otros efectos indeseables (tales como: la hidrólisis de ciertas sales o la oxidación de alguno 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.

cuada.

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 aquéllas 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 CARACTERISTICAS FISICAS 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 éstos 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 sobresaturada 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 sustancia (antes de que la precipitación empiece) a la solubilidad de la sustancia en el equilibrio o, $(Q - S) / [S]$, donde Q representa la concentración inicial de la sustancia 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, independientemente de su naturaleza química, si ellos son preci-

pitados bajo las mismas condiciones, y el factor determinante de estas condiciones es el valor de la relación -- $[Q - S] / [S]$. De lo anterior se deduce que si una sustancia es precipitada bajo condiciones donde $[Q - S] / [S]$ tenga valores diversos, sus características físicas serán totalmente diferentes.

De este modo se ve que, partículas grandes y más fácilmente filtrables pueden ser obtenidas: a) 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 diluidas; c) en muchos casos, incrementar la solubilidad del precipitado usualmente por la adición de un ácido o trabajando con soluciones calientes; d) dejar al precipitado crecer hasta que el tamaño de la partícula sea tal que pueda ser retenida por el filtro.

2.- Pureza del precipitado. Los precipitados al formarse rara vez son puros. Para el análisis gravimétrico debe ser posible eliminar las impurezas o cuando menos reducirlas a un grado tal que no afecte la exactitud del re

sultado. Esta eliminación de impurezas debe efectuarse durante el lavado del precipitado o durante su transformación al compuesto que va a ser pesado.

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

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

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

Adsorción: La 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 entrampado de iones, esto es, el crecimiento de un precipitado alrededor de una ión adsorbido. La retención de 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 ocluidas.

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

III.- FACTORES QUE AFECTAN LA COMPOSICION Y ESTABILIDAD DEL PRECIPITADO PESADO:

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

pesado con precisión.

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

1o.- Aquéllos que son pesados en la misma forma en que fueron filtrados.

2o.- Los que son convertidos en un compuesto más estable y uniforme que el original.

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

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

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

métrico. 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 ácido sulfónico 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 con teniendo el grupo 1,2-dioxima dan precipitados poco solubles con paladio y níquel. Algunos complejos son también formados con otros ciertos metales divalentes como son 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 solo 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 o 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 aquéllos que forman los complejos quelato debido a las propiedades químicas y físicas que presentan.

TEMA II

ANALISIS COLORIMETRICO

La colorimetría es un método de análisis que pertenece a la clase de los métodos fotométricos, los cuales se basan en la medida 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 fué 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 amoníaco.

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

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 co-

lor, 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:

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

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

Cuando un haz de energía radiante incide en una sustancia, le pueden suceder varias cosas: a) puede pasar a través de la materia habiendo solo 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 u--

sar luz blanca para la determinación.

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

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

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

$$I_0 = I_a + I_t$$

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

Después 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 sustancia del mismo espesor, siempre absorben la misma fracción de luz que incide sobre dicha solución". Esta ley se obedece manteniendo constante la temperatura, el espesor de la celda y otros factores. La representación matemática de esta ley está dada por la siguiente relación:

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

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.

Cambiando la ecuación a logaritmos comunes, quedaría:

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

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 la luz, entonces el espesor que sigue al primero y es igual al anterior, no absorbe totalmente la otra mitad, sino la mitad de esa mitad, por lo que la reducirá a un cuarto.

La representación matemática de lo anteriormente expresado, toma la siguiente forma:

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

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 transformar a logaritmos de 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:

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

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 absorptividad (k). El coeficiente de absorptividad 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 paso 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:

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

donde k' es una constante de proporcionalidad y 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 en moles por litro. Cuando la concentración se expresa de 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:

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

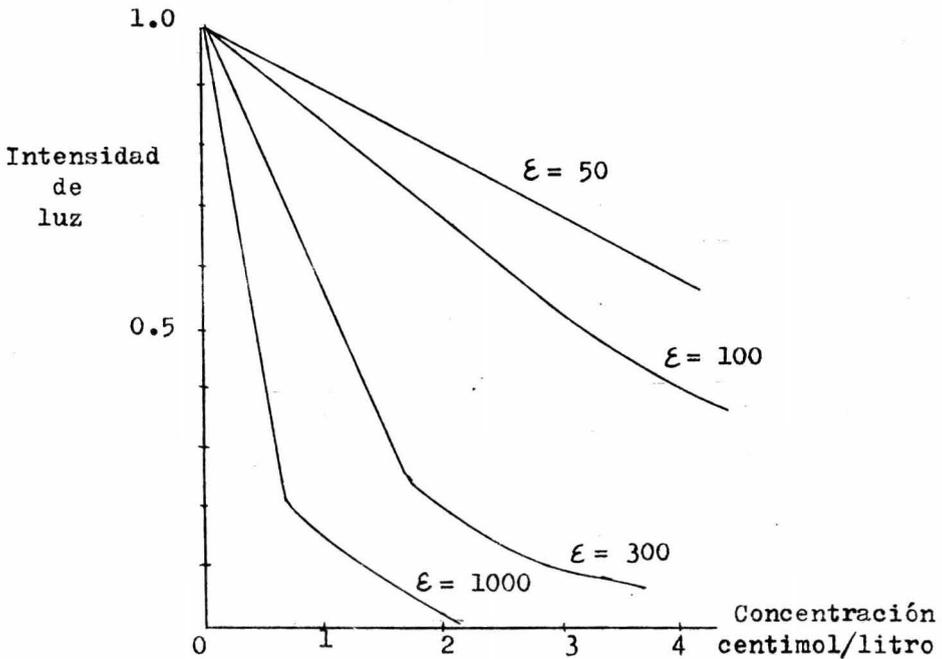
$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon bc \quad \log T = -\epsilon bc \quad A = \epsilon bc$$

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. 1).

FIGURA 1

Intensidad de la luz transmitida contra
concentración de la sustancia absorbente.



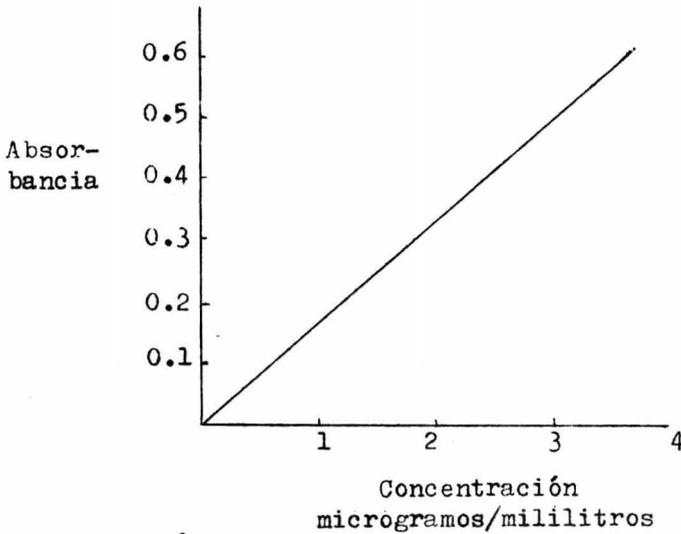
Entre mayor es el valor del coeficiente de absorptividad molar, mayor es la sensibilidad del método colorimétrico.

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

De esta ecuación se puede ver que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración, tal como se muestra en la figura 2.

FIGURA 2

Absorbancia contra concentración



La Ley de Beer se obedece solamente a determinadas concentraciones lo cual se nota por medio de la gráfica anterior. Cuando se aumenta la concentración, la curva comienza a desviarse de la línea recta. La pendiente de cada recta depende del coeficiente de extinción molar ϵ y del espesor de la capa absorbente de luz.

De acuerdo al equipo usado en la determinación colorimétrica, los métodos se dividen en visuales y fotoeléctricos. En los primeros se usan tubos Nessler y colorímetros, y en los segundos se emplean instrumentos construí

dos sobre el fundamento de una celda fotoeléctrica. Últimamente 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 comparan 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 ANALISIS COLORIMETRICO. Las fuentes de error en 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 el CoCl_2 es de un color y el complejo mutual es de otro por lo que se obtienen diferentes absorciones pa

ra ambos casos debido a que tienen diferentes coeficientes de absorptividad.

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 absorbancia varíe muy poco. *

Las preparaciones de los compuestos coloridos se deben hacer siempre bajo las mismas condiciones en todas las determinaciones.

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

Para evitar la fatiga del ojo en las determinaciones visuales, se dan las siguientes reglas: 1.- lavar los ojos con agua fría si las lecturas van a ser prolongadas; 2.- hacer las lecturas en un lugar obscuro; y 3.- hacer los períodos de observación lo más cortos posibles y alternarlos con descansos.

TEMA III

ANALISIS FLUORIMETRICO

↙ 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. A

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 solo ocurre en cristales, y solamente la fluorescencia de centros discontinuos tiene aplicación en el análisis.

La fluorescencia consiste principalmente de dos etapas que son: a) Excitación de 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 - que absorban suficiente energía, la cual posteriormente - emitirán. A estas moléculas se les llama Fluoróforos. Además, la radiación a la que se expongan las moléculas, debe estar en la región del espectro en la que la puedan absorber.

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

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

→ Las determinaciones cualitativas por métodos fluorimétricos se basan en que cada sustancia emite fluorescencia de color característico; así tenemos a la cocaína -- que 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 fluo-

centes, 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 a concentraciones conocidas, se mide en un fluorímetro su intensidad de emisión y se construye una gráfica (curva) con los valores de intensidad de la fluorescencia o de la eficiencia de la fluorescencia contra la concentración. Las soluciones tipo y las muestras se deben de preparar, conservar y medir bajo las mismas condiciones. Después se mide la intensidad de la fluorescencia de la muestra y con 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 lectu--ras son muy bajas (menos de una parte por millón), debi--do a que solamente a concentraciones bajas se obedece la Ley de Beer (la relación lineal entre concentración e intensidad de emisión o eficiencia de fluorescencia) que establece que en una solución de una sustancia absorbente, la absorbancia es directamente proporcional a la cantidad de moléculas absorbentes.

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

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

La parte absorbida está dada por la siguiente fórmula:

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

por lo tanto:

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

donde ϕ es el cuántico de la eficiencia de la fluorescencia

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

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

Por 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 de

bido a la cantidad de energía que absorben, son aquéllas 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 (aluminio, zinc, cobre, níquel y plata) no la producen, todos éstos se pueden hacer reaccionar con moléculas fluorescentes (generalmente orgánicas) para 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 solo 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 fué 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 ésta.

Debido a que las determinaciones fluorimétricas son de alta sensibilidad, se debe trabajar bajo condiciones 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 sustancia fluorescente, disolventes usados, presencia de materias extrañas, solvatación, asociación, disociación, condensación, cruzamiento entre sistemas, disipación de energía por mecanismos diferentes al de emisión, conversión interna, desactivación colicional, factores que aumentan la estabilidad de la resonancia, etc. R

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

conjunto de efectos entre los que destacan: a) transferencia intermolecular de energía entre el fluoróforo y otras moléculas, lo cual se evita trabajando con soluciones diluidas; b) desexcitación de algunas moléculas por mecanismos diferentes a los que producen fluorescencia; c) desactivación que puede producir fosforescencia o 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 entre sistemas, introduciendo en la molécula fluorófora, átomos de mayor número atómico, debido a que esto aumenta el acoplamiento entre el spin y el orbital.

→ La variación de la fluorescencia obtenida con respecto al pH, no sigue una regla definida, sino que algunas 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 emitida entre la intensidad de la radiación incidente, por lo ge

neral, 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.

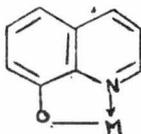
TEMA IV

USO DE LA 8-HIDROXIQUINOLINA EN EL
ANALISIS QUIMICO

La 8-hidroxiquinolina es un polvo blanco cristalino, que funde a 74 - 76°C y ebulle a 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: C_9H_7ON . Se prepara calentando o-aminofenol 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 fué 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: $M^{+n} (C_9H_6ON)_n$, 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 éstos están: molibdeno, $\text{MoO}_2 (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$; torio, $\text{Th} (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$; titanio, $\text{TiO} (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$; tungsteno, $\text{WO}_2 (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$; uranio, $\text{UO}_2 (\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$.

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 quinólica, lo cual se evidencia por la solubilidad de muchos 8-hidroxiquinolinatos en cloroformo.

Muchos investigadores han estudiado el uso de la 8-hidroxiquinolina como un reactivo analítico y han desarrollado una gran cantidad de separaciones de elementos, 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 separaciones que se basan en las extracciones de iones metálicos, en solución acuosa regulada a un pH determinado, con 8-hidroxiquinolina disuelta en cloroformo.

Los metales que reaccionan con la 8-hidroxiquinolina pueden dividirse en tres grupos dependiendo de las características 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 del 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	hierro
paladio	tantalio	uranio	titanio	actinio
molibdeno	tungsteno	hafnio	torio	zirconio.

Los metales que precipitan incompletamente en ese mismo grupo son:

escandio	itrio	lantano	vanadio	romo
manganeso	rutenio	rodio	osmio	oro
iridio	talio	antimonio	estaño	

Los metales que precipitan completamente en solución amoniacal son:

berilio	magnesio	escandio	itrio	lantano
actinio	titanio	zirconio	hafnio	torio
colombio	tantalio	uranio	hierro	cobre
manganeso	mercurio	cadmio	galio	indio
aluminio	zinc			

Los metales que precipitan incompletamente en solución amoniacal son:

calcio	estroncio	bario	radio	romo
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 gravimétricos, colorimétricos, titrimétricos y fluorimétricos. R

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

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.

CAPITULO II

OBTENCION DE DATOS Y

PARTE EXPERIMENTAL

TEMA I

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE ALUMINIO
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

Después de un estudio exhaustivo de los métodos de análisis de aluminio por precipitación con 8-hidroxiquinolina, se encontró que las determinaciones se pueden hacer en medio ácido o en medio alcalino, pero los métodos más prácticos son aquéllos en que el aluminio se precipita con 8-hidroxiquinolina en medio ácido.

El valor de la 8-hidroxiquinolina como reactivo en química analítica cuantitativa y particularmente en la determinación de aluminio por precipitación, radica principalmente en su uso, después de que se ha llevado a cabo una separación de los elementos que interfieren. Tales separaciones pueden incluir: la precipitación con hidróxido de amonio para separar cantidades moderadas de zinc, manganeso, níquel, cobalto, tungsteno y molibdeno; electrólisis con cátodo de mercurio para eliminar elementos como fierro, cromo, níquel, cobalto, cobre, zinc, estaño y molibdeno; precipitación con cupferrón, el cual precipita fierro, titanio, zirconio, estaño, colombio, tantalio y otros; precipitación de cobre, plomo, bismuto, y otros con ácido sulfhídrico; o por la separación de aluminio basada en su solubilidad en sosa caústica.

En la literatura se encontró que aniones como cloruros, sulfatos, nitratos y percloratos no interfieren en la determinación de aluminio. El citrato y el oxalato interfieren en el sentido que desplazan la precipitación -

del aluminio a un pH entre 7 y 8. El fluoruro (1 mg.) -- provoca resultados bajos (errores negativos) en la determinación de aluminio, sin embargo, se puede enmascarar - con ácido bórico.

La determinación directa de aluminio por precipitación usando 8-hidroxiquinolina se lleva a cabo solamente cuando la solución problema contiene aluminio, o aluminio con berilio, o magnesio, u otros elementos que no precipiten en solución ácida tales como plomo, metales alcalino-térreos y alcalinos.

Los elementos que se mencionaron anteriormente como causantes de interferencias en la precipitación de aluminio con 8-hidroxiquinolina, se deben eliminar porque son precipitados por ésta en menor o mayor grado, con lo que se obtienen resultados erróneos (errores positivos) o -- pueden aumentar la solubilidad del complejo, lo que ocasionaría errores negativos. A algunos elementos se les - podría disminuir su interferencia ya sea cambiando la valencia de los iones (oxidación) o empleando algún reactivo.

Las diferentes técnicas reportadas en las que se determina aluminio por precipitación con 8-hidroxiquinolina, se pueden dividir en dos:

- 1.- Técnicas que introducen modificaciones a los primeros métodos reportados con el objeto de obtener datos más exactos, hacerlas más rápidas y económicas.
- 2.- Técnicas en las que el interés no es tanto mejorarlas, sino en las que se reseñan métodos de determinación de - aluminio en minerales, por lo que la novedad es la forma

en que se separan o enmascaran los elementos que interfieren en la determinación de aluminio.

Por lo tanto, son de mayor interés aquellas técnicas en que se hacen modificaciones con el fin de obtener resultados más exactos en la determinación de aluminio.

Desde que Berg introdujo el uso de la 8-hidroxiquinolina para la separación y determinación de varios metales, se han encontrado nuevas aplicaciones en análisis para este reactivo. Entre las nuevas aplicaciones está la de que una solución débilmente ácida de aluminio que contiene acetato de amonio reacciona con la 8-hidroxiquinolina para precipitar el aluminio en forma de 8-hidroxiquinolinato, $Al(C_9H_6ON)_3$.

Berg (1), Hahn (2) y Kolthoff (3), propusieron técnicas para determinar gravimétricamente al aluminio, usando como agente precipitante una solución al 5 % de 8-hidroxiquinolina con 95 % de alcohol. Sin embargo, Kolthoff encontró que el aluminio resultante de la precipitación estaba por debajo de la cantidad que se partió -- (en un 0.4 %); más tarde, encontró que los resultados bajos se debían a la solubilidad del complejo en alcohol a cualquier temperatura, por lo que modificó la técnica usando en lugar de éste, ácido acético para preparar una solución al 2.5 % de la 8-hidroxiquinolina. Con esto también se logró obtener una solución precipitante que se puede guardar durante meses sin descomponerse.

Otra modificación que se hizo necesaria con el paso del tiempo fué la de agregar un exceso de 15-25 % de la 8-hidroxiquinolina necesaria para precipitar el aluminio,

en especial cuando en la muestra por analizar hay más berilio que aluminio debido a que el 8-hidroxiquinolinato de aluminio es ligeramente soluble en agua y esta solubilidad la incrementan las sales de berilio. Para resolver este problema se observó que un exceso del reactivo precipitante reducía la solubilidad del complejo de aluminio en agua, por lo que en los casos en que el aluminio sea más abundante en la muestra que el berilio, un exceso de 10 a 20 % del reactivo es suficiente; pero en el caso contrario, puede ser necesario agregar un exceso del reactivo hasta un 50 %.

Posteriormente se vió que aunque la técnica para determinar aluminio con este reactivo era aceptable, se a-
dolescía de condiciones bien definidas para la precipitación completa principalmente en lo que se refiere al pH, pues aunque el aluminio empieza a precipitar a un pH de 2.8 hasta 9.8, la precipitación en todo el intervalo no es cuantitativa y en algunos valores dentro de este intervalo también precipitan algunos contaminantes que interfieren en la determinación de aluminio. Por lo tanto, Howard B. Knowles (4), después de un estudio de los pH apropiados, planteó una innovación a la técnica de Kolthoff, que consiste en hacer la determinación en un ámbito de pH entre 5.4 y 5.7 en el que se obtuvieron los mejores resultados para la precipitación. Para hacer más simple la técnica, evitando la lectura del pH con papel indicador o con un medidor de pH, agregó a la solución de aluminio un indicador que viraba en el ámbito de 5.5 a 6.0 y seleccionó al púrpura de bromocresol.

Con el paso del tiempo surgieron técnicas en las que básicamente se seguía el mismo fundamento y se usaban los mismos reactivos, pero a unas se les clasificó como métodos en frío y a otras, métodos en caliente, cuya diferencia consistía solamente en que en los primeros, los reactivos se agregan a una solución fría que contiene aluminio, después se ajusta el pH y se calienta para coagular el precipitado. En cambio, en los métodos en caliente, la solución que contiene el aluminio se calienta antes de agregar el reactivo precipitante y ajustar el pH.

En un estudio se compararon los dos métodos anteriores (5) y se vió que en el método en caliente se obtienen errores negativos cuando se emplea un ligero exceso del reactivo precipitante y errores positivos cuando se usan grandes cantidades en exceso del reactivo. Los resultados que se muestran en la tabla 1 demuestran que el método en frío es más exacto que el método en caliente.

Estudiando las causas que producen tanto errores positivos como negativos, se llegó a la conclusión de que los primeros se deben a la coprecipitación de reactivos e interferencias, mientras que los segundos deben ser -- causa de volatilización, precipitación de aluminio como acetato básico de aluminio o formación de complejos polinucleares de ligando mezclado.

En los últimos años se ha tratado de mejorar la técnica que se ha venido usando durante 50 años aproximadamente, sobre la base de una precipitación en solución homogénea y empleando otros reactivos para producir el 8-hidroxiquinolinato de aluminio.

Marec, Salesin y Gordon (6), han propuesto una técnica en que se precipita el 8-hidroxiquinolinato de aluminio en solución homogénea usando como reactivo la 8-acetoxiquinolina obteniéndose un precipitado de aluminio con características físicas superiores a las obtenidas por métodos convencionales. La obtención de mejores cristales permite una filtración rápida y la obtención de precipitados con menores impurezas. Las cantidades de aluminio que se pueden determinar por este método están entre 3 y 25 mgs. a un pH de 5.0. Debido a que el calcio empieza a precipitar a un pH de 6.1 y el magnesio a 6.7, se pueden lograr buenas separaciones del aluminio.

La técnica anterior solamente tiene las desventajas de: a) los reactivos que se usan para la generación de precipitado son relativamente raros y caros; b) generalmente la velocidad de la generación del precipitante depende del pH como también la solubilidad del precipitado final, y no hay un ámbito en el pH en el que las dos características tengan el mismo valor óptimo; y c) cuando el pH se cambia en un intervalo grande para efectuar la precipitación del ión deseado, también se afecta la precipitación de diversos iones indeseados.

Recientemente, Howick y Jones (7), propusieron el método de precipitación de aluminio con la 8-hidroxiquinolina a partir de una mezcla de disolventes. Este método está basado en la presencia de cantidades relativamente grandes de disolventes orgánicos miscibles con agua que retardan la precipitación de ciertos materiales, particularmente iones metálicos quelatados, y durante la volati

lización del compuesto orgánico, el complejo de aluminio adquiere su solubilidad acostumbrada en fase acuosa y precipita. En este método, las ventajas de los métodos convencionales de precipitación (como la precipitación homogénea) se mantienen, mientras que las desventajas de los mismos se eliminan en un grado razonable; además, un precipitado con características físicas superiores a las obtenidas por los métodos convencionales es obtenido, lo que permite una separación más eficiente del aluminio de los cationes que interfieren como se observa en la separación de 10 mgs. de aluminio de 10 mgs. de cadmio, o la separación de 25 mgs. de aluminio de por lo menos 420 -- mgs. de magnesio y el doble de calcio. Estos resultados son mejores que los obtenidos por el método de precipitación por solución homogénea con 8-acetoxiquinolina, como se puede observar en las tablas 2 y 3.

Classen y Bastings (8), observaron que por los métodos tradicionales se obtenían errores en la precipitación debido al exceso del 15 al 25 % del reactivo precipitante por lo que por medio de una serie de pruebas comparativas establecieron que la cantidad de reactivo precipitante en exceso debe estar entre 8 y 15 %. También determinaron los pH de precipitación, los cuales se muestran en la tabla 4. Por último, se dieron cuenta que durante el lavado del precipitado (en las técnicas anteriores se hace con agua a diferentes temperaturas) se pierden pequeñas cantidades de aluminio como se muestra en la tabla 5. Sin embargo, se observó que las pérdidas en el lavado del precipitado eran pequeñas en relación con

la pérdida total, por lo que se pensó que los bajos resultados se podían deber a una hidrólisis del complejo, por lo que se procedió a determinar fotométricamente a la 8-hidroxiquinolina en el filtrado, obteniéndose resultados positivos para la hidrólisis en cantidades que explican los bajos resultados en la determinación de aluminio.

Debido a la hidrólisis que le ocurre al complejo -- cuando se lava, se produce 8-hidroxiquinolina e hidróxido de aluminio, que dan lugar a un error considerable en la determinación cuantitativa del metal. Para evitar esta fuente de error, se lava el precipitado con una solución neutra al 0.02 % de 8-hidroxiquinolina. Con esto, - la cantidad de aluminio en 100 ml. de filtrado baja a 5 Mg.

Finalmente, de las soluciones de 8-hidroxiquinolina recomendadas en los textos, se prefiere la preparada al 2.5 % en ácido clorhídrico diluido, debido a que prácticamente no tiene ácido libre por lo que fácilmente se -- puede alcanzar un pH alto y las sales secas son solubles en agua y en esta solución. En cambio, con las otras soluciones, las sales secas de las paredes del vaso no se disuelven fácilmente y debido al ácido libre en la solución difícilmente se alcanza el pH deseado.

Después de estudios de los métodos de determinación de aluminio con 8-hidroxiquinolina gravimétricamente, se sugiere la siguiente técnica en la que se ha tratado de aprovechar todo lo positivo de cada uno de los métodos - estudiados:

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Aluminio: Se prepara una solución de aluminio, disolviendo metal altamente puro (mayor de 99.9 % de aluminio) en ácido clorhídrico y se diluye a la marca deseada con agua. La comprobación de la solución se obtiene precipitando el aluminio con hidróxido de amonio.

Solución de 8-hidroxiquinolina al 2.5 %: Disolver — 25 grs. del reactivo químicamente puro en 29 ml. de ácido clorhídrico 6 N., diluir con agua, filtrar si es necesario y llevar la solución a un litro.

Solución de acetato de amonio 2 N.

Acetona: La acetona grado reactivo se destila para eliminar residuos no identificados insolubles en agua.

Solución para lavar el precipitado de 8-hidroxiquinolina: Diluir 8 ml. de una solución de 8-hidroxiquinolina al 2.5 % con 500 ml. de agua, agregar tres gotas de — bromocresol (1 g/l, en etanol al 20 %) y una solución de hidróxido de amonio 2 M, hasta que la solución empiece a cambiar a color púrpura (pH aprox. 6), después diluir a un litro.

PROCEDIMIENTO:

Muestras de 2 a 10 ml. de la solución de aluminio — (que contengan aproximadamente de 2 a 10 mgs. de aluminio) se mezclan con 50 ml. de agua destilada en un vaso de precipitado de 250 ml. A esta solución se le agregan 60 ml. de acetona, 8 ml. de solución al 2.5 % de 8-hi---droxiquinolina y 40 ml. de una solución de acetato de amonio 2 N.

La solución resultante se coloca en un baño de agua a 70-75°C y se deja sin tapar durante tres horas, la precipitación visible empieza después de 15 minutos. Al final del período de evaporación, la muestra se retira del baño, se deja enfriar y se filtra en un crisol de vidrio fritado de porosidad media. El precipitado se lava tres veces con la solución preparada para el caso y se seca durante tres horas a 135-140°C. El producto se pesa como Al (C₉H₆ON)₃ anhidro. El pH del filtrado se encontró que está entre 5.5 y 5.6.

Los gramos de aluminio precipitado se calculan con la siguiente fórmula:

$$g \text{ Al} = g \text{ Al (C}_9\text{H}_6\text{ON)}_3 \times 0.0587$$

donde 0.0587 es el factor gravimétrico.

RESULTADOS:

Las separaciones de cadmio, calcio y magnesio a partir de aluminio se hicieron con el método anterior y por los datos obtenidos que se muestran en la tabla 2 se observa la superioridad del método, tanto en la separación como en la determinación de aluminio. Se pueden determinar cantidades de aluminio de 25 mg./25 ml. con una precipitación cuantitativa aún en presencia de un gran exceso de calcio y magnesio o de precipitante.

La precipitación de aluminio por el método anterior da resultados cuantitativos y precipitados de alta cristalinidad que se filtran y lavan fácilmente.

TABLA 1

Precipitación de aluminio por los
métodos en frío y en caliente

Exceso de 8-hi- droxiquinolina agregado ml.	PESO DEL PRECIPITADO			
	Método en frío		Método en caliente	
	Teórico g.	Práctico g.	Teórico g.	Práctico g.
2	0.0933	0.0934	0.0842	-----
5	0.0933	0.0936	0.0842	0.0846
10	0.0933	0.0936	0.0842	0.0848
15	0.0933	0.0938	0.0842	0.0851
20	0.0933	0.0936	0.0842	0.0859
25	0.0933	0.0938	0.0842	-----
2	0.1864	0.1864	0.1684	-----
5	0.1864	0.1864	0.1684	0.1692
10	0.1864	0.1864	0.1684	0.1694
15	0.1864	0.1865	0.1684	0.1695
20	0.1864	0.1865	0.1684	0.1697
25	0.1864	0.1868	0.1684	-----
2	0.3728	0.3728	0.3368	-----
5	0.3728	0.3728	0.3368	0.2998
10	0.3728	0.3728	0.3368	0.3372
15	0.3728	0.3730	0.3368	0.3374
20	0.3728	0.3730	0.3368	0.3379
25	0.3728	0.3738	0.3368	-----

TABLA 2

Efecto de varios cationes en la determinación gravimétrica de aluminio con 8-hidroxiquinolina en un sistema agua-acetona

Aluminio presente mg.	Diversos iones agregados	Peso de iones mg.	Peso de iones precipitados mg.
10	Cd	10	0.1
10	Cd	15	7.3
10	Cd	20	13.0
25	Mg	240	0.1
25	Mg	300	0.1
25	Mg	360	0.1
25	Mg	420	0.1
25	Ca	1000	5.5
25	Ca	1200	1.4
25	Ca	1400	2.0

TABLA 3

Efecto de varios cationes en la determinación gravimétrica de aluminio por precipitación homogénea

Número de procedimiento	1	2	3	4
pH	5.0	5.0	5.0	5.0
Varios elementos tomados en mgs.	-----	Mg, 100	Mg, 300	Ca, 1000
Aluminio tomado en mg.	25.67	25.67	25.67	25.67
Diferencia en mg.	+0.02 +0.05 +0.03	+0.09 +0.05 +0.08	+0.11 +0.05 +0.10	+0.01 +0.06 +0.03

TABLA 4

Aluminio no precipitado como función del pH, en 150 ml. de solución a 50°C después de su precipitación con 10 ml. de solución al 2.5 % de 8-hidroxiquinolina en un medio regulado con acetato de amonio

pH	3.8	4.0	4.3	4.5	4.7	4.8	4.9	5.0	5.3	7.0
Mg de Al.	1000	75	50	41	33	30	28	26	22	20

TABLA 5

Mg. de 8-hidroxiquinolina en 100 ml. de filtrado, cuando 200 mgs. del complejo formado con el aluminio se lavaron con agua a varias temperaturas.

Temperatura en °C	100	80	60	25
Mg. de 8-hidroxi-quinolina	1300	700	375	175
Mg. equivalentes de aluminio	81	44	24	11

TABLA 6

Resultados de la determinación de aluminio con 8-Hidroxiquinolina, gravimétricamente, a partir de un sistema agua-acetona

Aluminio agregado mg.	Aluminio precipitado mg.
1.99	1.98
3.99	4.02
4.99	4.98
5.98	6.00
6.98	7.00
7.98	8.00
9.97	10.04

Error promedio = 0.03 mg.

CONCLUSIONES:

Los resultados de la tabla 6 ilustran claramente la utilidad del método de precipitación de aluminio con la 8-hidroxiquinolina a partir de disolventes mezclados, en este caso, de un sistema agua-acetona. Este método no solo produce precipitados de características físicas superiores, sino que permite la selección de cualquier pH deseado sin dar lugar a la posibilidad de alterar la velocidad de precipitación debido a que ésta no depende directamente del pH. Además con este método de análisis se logra mejorar la determinación de aluminio usando los mismos reactivos y equipo que los métodos convencionales, y que cualquier buen laboratorio debe tener.

TEMA II

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 (9) 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, salicilaldeoxima, 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 alca

lino 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 (10) 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 99.98 % de cobre, se lavan con ácido nítrico diluido, 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 corresponde 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 calienta 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 crisol 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 7

Resultados de la determinación de cobre con 8-hidroxiquinolina, gravimétricamente, a partir de un sistema acetona-cloformo-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
21.01	20.93
30.01	29.89

Error promedio: 0.06 mgs.

CONCLUSIONES:

El precipitado formado por este método es grueso y no muestra tendencia a adherirse a las paredes del vaso por lo que no hay pérdidas considerables al transvasar durante la filtración; además se puede filtrar y lavar fácilmente (menos de 10 minutos).

Se observó que 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-hidroxiquinolina es un método efectivo para producir cristales grandes del precipitado, por lo que esta técnica es útil para la determinación de cobre y para su separación de otros cationes contenidos en la solución.

TEMA III

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE NIQUEL
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

El uso que se le ha dado a la 8-hidroxiquinolina para la determinación gravimétrica de níquel, no ha sido tan ampliamente estudiado como para otros metales. Se ha usado preferentemente para esta determinación a la dimetilglioxima 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 (11) 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 puedan interferir en la determinación al efectuar ésta en un pH determinado dependiendo de los iones presentes.

Se puede efectuar la precipitación en soluciones reguladas con ácido acético-acetato, con lo cual se logra un precipitado más o menos puro en presencia de cadmio, manganeso, plomo, magnesio y calcio; o se puede llevar a cabo ésta, en soluciones reguladas más alcalinas como son las de tartrato básico, que da un precipitado más o menos puro en presencia de aluminio, cromo, fierro, vanadio.

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 compuestos anhidro 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: la técnica por precipitación directa y la 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 (12). 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 fase 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 ha

bía 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 físicas 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 de sarrollada 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, fué preparada al añadir 5.7 ml. de ácido acético glacial a 2.50 g. de 8-hidroxiquinolina grado reactivo, seguida de un calentamiento suave con --

agitación hasta disolver el reactivo. La solución se diluye a 50 ml. con agua destilada.

Etanol grado reactivo.

Acetona: La acetona grado reactivo se destila usando una 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 anhidro $\text{Ni}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$. El factor gravimétrico es de 0.16913. El pH del filtrado fué 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 obtenidos:

TABLA 8

Resultados de la determinación de níquel con 8-hidroxiquinolina, gravimétricamente, 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
23.80	23.88
29.75	29.78

Error promedio: 0.05 mgs.

Se estudió también con esta técnica, el fenómeno de coprecipitación de magnesio en las soluciones de níquel, encontrándose que fué muy baja su coprecipitación como se muestra en la tabla 9.

TABLA 9

Magnesio precipitado en 30 mg. de níquel

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

CONCLUSIONES:

Se observa que el uso de la 8-hidroxiquinolina para determinar níquel gravimétricamente es bastante práctico, pudiendo usarse cuando no existan cantidades de iones interfirientes que no puedan ser separadas; aunque no se espera que este reactivo pueda superar el uso y la selectividad de la dimetilglioxima.

TEMA IV

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 (13), lo cual no es favorable para una determinación gravimétrica.

Se ha encontrado además, que derivados de la 8-hidroxiquinolina han tenido un mejor desarrollo analítico 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 determinarla gravimétricamente y fluorimétricamente (14).

Sin embargo, se realizó este estudio porque es de interés el conocer si en un momento determinado la 8-hidroxiquinolina puede servir para efectuar la determinación de plata.

Welcher (15) reporta que la plata precipita con 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 g. de 8-hidroxiquinolina grado reactivo en un volumen total de un litro de ácido acético 1 N (60 ml. de ácido acético glacial diluidos 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 g. 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 $60^{\circ}C$ 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 del 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 fué 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 fué muy lenta, además de observar se muy poca cantidad de precipitado.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

TABLA 10

Resultados de la determinación de plata con 8-hidroxiquinolina, gravimétricamente

pH	Plata agregada mg.	Plata precipitada mg.	% de plata precipitada
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

CONCLUSIONES:

Se encontró que el método puede servir para determinar la plata, en este caso, en cantidades mayores a 10.734 mg./10 ml. Se observó como limitación que no deben estar presentes elementos interfirientes que reaccionen también con el reactivo precipitante; pero en el caso de que se - encuentren, es necesario separarlos o enmascararlos.

Se decidió determinar la plata como plata metálica para evitar cualquier error, como pudiera ser, que al secar el complejo los iones Ag^+ puedan sufrir algún cambio.

TEMA V

DETERMINACION GRAVIMETRICA DE ZINC
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

El uso de la 8-hidroxiquinolina como un reactivo para la determinación de zinc cuantitativamente por el método de gravimetría ha sido muy variado y amplio. El zinc se precipita por medio de la formación de un complejo que es insoluble en agua, cuya solubilidad es de 10^{-6} moles/litro.

La precipitación puede ser por precipitación directa u homogénea. Se han propuesto en la literatura varias técnicas para precipitar el zinc con 8-hidroxiquinolina a partir de solución homogénea, destacando entre éstas la propuesta por Orville, Jones y Louis (16), en la cual, mediante el uso de la 8-acetoxiquinolina se puede generar en el seno de la solución por medio de una hidrólisis a la 8-hidroxiquinolina. Esta precipitación homogénea con la 8-acetoxiquinolina ofrece como principales ventajas la formación de un precipitado con características físicas superiores, en comparación con las producidas por los métodos convencionales; además se puede separar mejor el zinc cuando se encuentran presentes plomo, calcio y magnesio.

Otro método de precipitación a partir de soluciones homogéneas es el que proponen Frisching y Brewer (17), que se lleva a cabo por medio de la disociación de un complejo formado entre el zinc y amoníaco a través de la vo



latilización del amoniaco dejando al catión libre, el --
cual, posteriormente puede ser complejoado por la 8-hi--
droxiquinolina. Esta técnica también ofrece como ventajas
la formación de un precipitado con mejores característi--
cas físicas. Se encontró que el níquel II, cobalto II y
cobre II, los cuales forman complejos estables de amonia--
co, interfieren en el análisis de zinc, lo cual reduce --
un poco el uso del método de volatilización de amoniaco.

La precipitación directa es el método más usado para
determinar el zinc con 8-hidroxiquinolina. Se ha estable--
cido que el ámbito del pH para una precipitación comple--
ta se encuentra entre 4.6 y 13.4 (18). El complejo forma--
do ofrece una coloración amarilla-verdosa a partir de so--
luciones de ácido acético. El complejo se puede secar a
90°C ofreciendo una composición de $Zn (C_9H_6ON)_2 \cdot 1 \frac{1}{2}$
 H_2O o puede ser secado a una temperatura de 120-130°C --
con una composición de $Zn (C_9H_6ON)_2$ con un factor gravi--
métrico de 0.1850.

La precipitación se puede hacer específica a un pH
dado, lo cual se logra con soluciones reguladoras de áci--
do acético-acetato o soluciones de tartrato básico. La
precipitación a partir de soluciones de acetato a pH 5
da un precipitado puro en la presencia de cobre, plomo,
manganeso y tierras alcalinas. Con la solución de tartra--
to básico como regulador, el zinc puede ser precipitado
bastante puro en presencia de 0.2 g. de aluminio, esta--
ño, antimonio, bismuto, cromo, fierro y plomo y de 0.05

g. de manganeso, níquel y cobalto. La solución reguladora de acetato ofrece un error relativo menor que la solución de tartrato.

Moyer y Remington (19) han encontrado que por el procedimiento usual de precipitar zinc, éste se puede separar del magnesio, cuando éste se encuentra como contaminante, por medio de la precipitación a un pH de 4.6-5.5 controlado con soluciones reguladoras de ácido acético-acetato.

Entre las variantes que tiene la técnica directa, se encuentra que la solución de 8-hidroxiquinolina puede ser al 2 % en solución alcohólica o al 2 % en ácido acético, usándose más frecuentemente en esta técnica la primera.

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Solución patrón de zinc: Se prepara disolviendo la cantidad de zinc puro deseada en ácido clorhídrico de peso específico 1.19 y diluyendo a 1000 ml. con agua destilada.

Acetato de sodio o amonio.

Acido acético al 10 %.

Tartrato de sodio.

Hidróxido de sodio 1 N.

8-hidroxiquinolina al 2 % en solución alcohólica.

PROCEDIMIENTO:

Se reporta la siguiente técnica (20) para determinar el zinc:

Las soluciones para el análisis se preparan al mez-

clar 10 ml. de la solución patrón conteniendo diferentes concentraciones de zinc con 90 ml. de agua, añadiendo 2 g. de acetato de sodio o amonio y 5 ml. de ácido acético al 10 %, o 5 g. de tartrato de sodio y 25 ml. de hidróxido de sodio 1 N para obtener el pH deseado. La solución se calienta a 60°C y la 8-hidroxiquinolina al 2 % se agrega con un ligero exceso. El precipitado se digiere por 30 minutos en un baño maría con agitación. Se filtra posteriormente a través de un crisol de vidrio fritado de -poro medio y se lava con 40 ml. de agua caliente y se se ca por 3 horas a 130°C, pesándose más tarde como el compuesto anhidro.

RESULTADOS:

A continuación se muestran los resultados obtenidos con el método reportado:

TABLA 11

Resultados de la determinación de zinc con 8-hidroxiquinolina, gravimétricamente.

Zinc agregado mg.	Zinc precipitado mg.
76.98	76.64
78.93	78.59
78.80	78.44
77.98	77.52
77.79	77.27
53.00	52.70
51.45	51.22

TABLA 12

Resultados de la determinación de zinc con 8-hidroxiquinolina, gravimétricamente, a diferentes pH. (21)

Acido Acético ml.	Acetato de Sodio g.	Tartrato de Sodio g.	Hidróxido de Amonio ml.	Hidróxido de Sodio ml.	pH	Error mg.
10 3N	---	---	---	---	2.84	No ppta.
10 3N	0.2	---	---	---	3.10	-9.87
10 3N	0.4	---	---	---	3.40	-2.63
10 3N	0.6	---	---	---	3.60	-1.67
10 3N	1.0	---	---	---	4.08	-0.15
5 1N	2.0	---	---	---	5.16	0.01
-----	---	1.0	---	---	6.18	0.10
-----	---	1.0	1.0	---	9.11	0.08
-----	---	2.0	---	5.0	12.96	0.05
-----	---	2.0	---	20.0	13.60	0.02

CONCLUSIONES:

Se observa que el método es efectivo en la determinación del zinc, sobre todo cuando la determinación se hace en soluciones reguladas con ácido acético-acetato a un pH de 5.16. Como en el caso de las técnicas para otros metales, cuando existen elementos interfirientes es necesario eliminar éstos por medio de separaciones, o si no complejarlos para que no interfieran.

TEMA VI

DETERMINACION COLORIMETRICA DE ALUMINIO
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

El uso de la 8-hidroxiquinolina en la determinación cuantitativa de aluminio, no se ha registrado solamente a los métodos gravimétricos, sino que también ha sido empleada en determinaciones colorimétricas, las cuales ofrecen ventajas sobre la gravimetría como son: la sensibilidad para poder detectar cantidades del orden de microgramos, una mayor selectividad del método y la rapidez que ofrecen estos métodos. Debido a estas razones, se ha estudiado extensivamente el uso de la 8-hidroxiquinolina en la determinación colorimétrica del aluminio. No se puede decir que ésta sea un reactivo específico ni tampoco selectivo para el aluminio, sino que por el contrario, presenta reacciones con otros iones metálicos lo cual puede dar lugar a interferencias en el método; de ahí que sea necesario efectuar la separación o enmascaramiento de los iones presentes antes de comenzar la determinación.

Las extracciones basadas en el pH y las electrólisis con cátodo de mercurio son los métodos de separación más usados para el aluminio; la precipitación es un método de separación muy poco usado debido a las dificultades que presenta a partir de los metales que son más básicos que el aluminio.

Gentry y Sherrington (22) han estudiado los elementos que interfieren en la determinación del aluminio por

este método y han encontrado que el molibdeno, cobre, níquel, fierro, cobalto, antimonio, manganeso pueden ser removidos de la solución con un alto grado de electrólisis con el cátodo de mercurio. El titanio y el vanadio - que también causan interferencia pueden ser removidos de la solución por medio de precipitación, a partir de una solución ácida diluída, con cupferrón.

Se ha encontrado (23) que es posible determinar 50 g. de aluminio en presencia de 0.1 g. de berilio, manganeso, magnesio y cromo a un pH de 5, donde estos elementos no reaccionan, y en presencia de vanadio a un pH de 9. Los acetatos, nitratos, cloruros y sulfatos no interfieren - en esta determinación.

Otra manera de eliminar el cobre, níquel, cobalto, zinc, cadmio y fierro es enmascarándolos con cianuro de potasio, efectuando lavados a los extractos de cloroformo con esta solución. De esta manera, 50 μ g. de aluminio pueden ser determinados en la presencia de 0.1 g. de los metales antes mencionados.

La separación de elementos por extracción se puede aplicar al níquel, cobre y fierro, los cuales pueden ser eliminados por medio de un ajuste de pH apropiado y extracción de sus 8-hidroxiquinolinatos. De esta manera, el fierro puede ser extraído como oxinato a un pH de 2-2.5 sin pérdidas de aluminio (24).

La formación de 8-hidroxiquinolinato de aluminio ya libre de interferencias, puede dar lugar a dos procesos: a) que el complejo se precipite y luego sea extraído; o b) que la extracción se haga directamente al agregar el-

reactivo complejante ya disuelto en un disolvente apropiado. En general, el 8-hidroxiquinolinato de aluminio, como otros complejos metálicos ligeramente solubles, puede ser extraído más fácilmente si es precipitado antes de que la extracción sea hecha.

La extracción del complejo depende fundamentalmente del pH al cual se efectúe. Se ha encontrado que la extracción es completa en un ámbito de 4.3 a 4.6 (25), aunque Gentry y Sherrington (26) dan un pH de extracción completa entre 4.5 a 11.5, exceptuando el ámbito comprendido entre 6.5 y 8 donde una extracción incompleta se reporta debido a la formación de hidróxido de aluminio antes de que éste pueda reaccionar con la 8-hidroxiquinolina en cloroformo. También Margerum, Sprain y Banks (27), reportan un ámbito de pH de 4.7 a 5.0 para la extracción completa.

Debido a estas discordancias, Wiberley y Bassett (28) han propuesto un método para determinar el aluminio, el cual se basa en la formación primeramente del 8-hidroxiquinolinato de aluminio seguida de un ajuste del pH y posteriormente la extracción del complejo con cloroformo. Este procedimiento permite extender el ámbito de extracción permisible como también una extracción completa puede ser obtenida a cualquier pH al cual el quelato sea normalmente insoluble en la solución acuosa. Se encontró que las extracciones fueron completas en un ámbito de pH de 4.9 a 9.4. Estos resultados concuerdan con los reportados por Goto (29) para la precipitación completa del 8-hidroxiquinolinato de aluminio. Seguida a la extracción se procede

a la determinación colorimétrica.

Se observa que el 8-hidroxiquinolinato de aluminio tiene una absorción máxima a 390 nm. en solución de cloroformo. La 8-hidroxiquinolina disuelta en cloroformo a pesar de parecer casi incolora ofrece una absorción máxima de 370 nm. lo cual no ofrece ninguna interferencia -- con el método.

Las soluciones reguladoras de acetato que son las -- más usadas en la determinación de aluminio, pueden provocar un desplazamiento de la absorción. Se observa que -- cuando una solución al 1 % de 8-hidroxiquinolina en cloroformo se agita con una solución 1 M de acetato de amonio-ácido acético como reguladora, algo del ácido acético pasa a la fase orgánica lo cual causa una ligera ionización de la 8-hidroxiquinolina, lo que da un poco de absorción más o menos fuerte a una longitud de onda de 372 nm.

Si el ácido acético no se elimina en la fase orgánica, es conveniente medir la absorción del 8-hidroxiquinolinato de aluminio en cloroformo a 395 nm. en lugar de -- 390 nm. para poder disminuir el error lo más posible. La interferencia puede eliminarse al lavar los extractos de cloroformo con agua.

Debido a que existe alguna pérdida de la 8-hidroxiquinolina de la fase orgánica por su ligera solubilidad en agua, se podría esperar que esto afectará a la absorción en la fase orgánica, pero se ha encontrado que un 10 % de pérdida en el reactivo afectará la absorción en tan solo 0.006 unidades.

Se recomienda la técnica reportada por Wiberley y Bassett para determinar el aluminio con este reactivo debido al amplio ámbito de pH en que las extracciones son completas.

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Solución A, 8-hidroxiquinolina al 2 % disuelta en ácido acético 1 N: Disolver 20 g. de 8-hidroxiquinolina en un litro de ácido acético 1 N (60 ml. de ácido acético glacial diluidos a un litro).

Solución B, solución reguladora: Se disuelven 200 g. de acetato de amonio Q.P. y 70 ml. de hidróxido de amonio concentrado (aproximadamente 15 M) en un volumen total de un litro.

Solución C, solución patrón de aluminio: Se pesan 13.9 g. de reactivo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ o 17.6 g. de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, se disuelven en agua y se completa el volumen a un litro (la solución deberá contener 1.00 mg. de aluminio por ml.).

Solución D. Se pipetea 20 ml. de la solución anterior y se diluyen a 500 ml. en un matraz volumétrico con agua destilada. Esta solución contiene ahora 0.040 mg. de aluminio por ml.

Cloroformo grado reactivo.

Espectrofotómetro y celdas de un cm.

PROCEDIMIENTO:

Longitud de onda: Soluciones conteniendo 2 ml. de la solución A, 2 ml. de la solución reguladora B, y 0, 1, 2

ml. de la solución D correspondientes a 0, 40 y 80 $\mu\text{g.}$ de aluminio respectivamente, son extraídas con cloroformo 3 veces, se reúnen los extractos y se llevan a un volumen de 50 ml. con cloroformo. La absorbancia se mide en un ámbito de 360 a 430 nm. Los datos se dan en la tabla 13 y se observan en la figura 3.

pH de extracción: Soluciones conteniendo 4.00 ml. de la solución de aluminio (solución D) en 50 ml. de agua - son tratadas con 10 ml. de una solución reguladora (30.0 g. de acetato de amonio y 30 ml. de ácido acético glacial - en 650 ml. de agua), 2 ml. de 8-hidroxiquinolina al 2 % (solución A), y suficiente hidróxido de amonio o ácido acético para obtener el pH deseado. Se hacen 3 extracciones con 10-15 ml. de cloroformo cada una, los extractos de cloroformo se juntan y se llevan a un volumen total de 50 ml. La absorción se determina a 390 nm.

Curva de calibración: Muestras de la solución patrón conteniendo 0, 40, 80, 120 y 160 $\mu\text{g.}$ de aluminio son tratadas cada una con 2 ml. de la solución A y 2 ml. de la solución reguladora B, se llevan a un volumen total de aproximadamente 60 ml. con agua destilada y se extraen en un embudo de separación con 3 porciones de cloroformo de 15 ml. cada una. Los extractos se juntan, se filtran y se llevan a un volumen total de 50 ml. con cloroformo. La absorción es medida a 390 nm.

RESULTADOS:

Se encontró que por el método reportado, la Ley de Lambert y Beer se sigue en un ámbito de 0-200 $\mu\text{g.}/50$ ml. de cloroformo. Pudiéndose ampliar este ámbito sin des--

viaciones hasta 1000 $\mu\text{g.}/50$ ml. de cloroformo, como lo reporta Moeller (30).

El pH para la extracción completa fué mejor entre 4.9 y 5.9 donde hay pocas interferencias, pero puede ser ampliado hasta un pH de 3.4.

Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas y figuras:

TABLA 13

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolinato de aluminio.

Longitud de onda nm.	Absorbancia
360	-----
365	0.650
370	0.450
375	0.430
380	0.420
385	0.430
390	0.440
395	0.435
400	0.430
405	0.400
410	0.370
415	0.325
420	0.280
425	0.210
430	0.200

TABLA 14

Efecto del pH en la extracción del metal

pH	Absorbancia
3.5	0.098
4.0	0.360
4.5	0.730
5.0	0.840
5.5	0.841
6.0	0.839
6.5	0.840
7.0	0.840
7.5	0.850
8.0	0.870
8.5	0.870
9.0	0.870

TABLA 15

Concentración de aluminio contra absorbancia

Concentración µg. de Al/50 ml. CHCl ₃	Absorbancia
0	0.000
20	0.098
40	0.200
60	0.300
80	0.400
100	0.495
120	0.600
140	0.700
160	0.800

FIGURA 3

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolinato de aluminio.
80 μ g./50 ml. CHCl_3

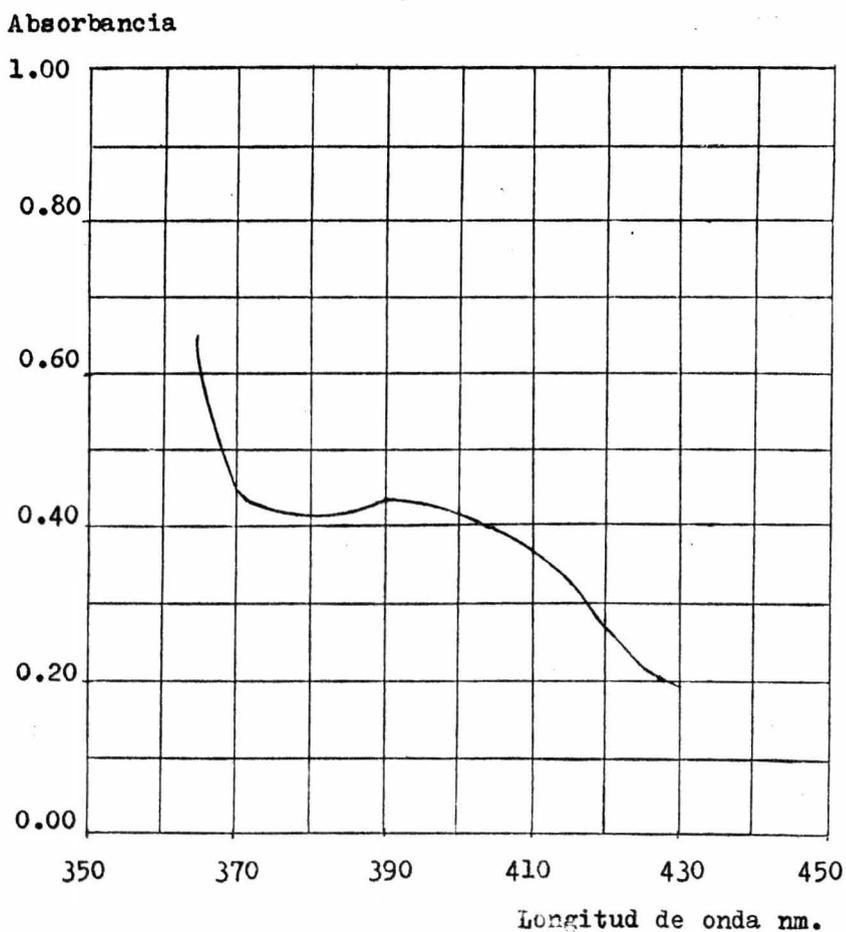


FIGURA 4

Efecto del pH en la extracción del
8-hidroxiquinolinato de aluminio
160 μ g./50 ml. CHCl_3

Absorbancia

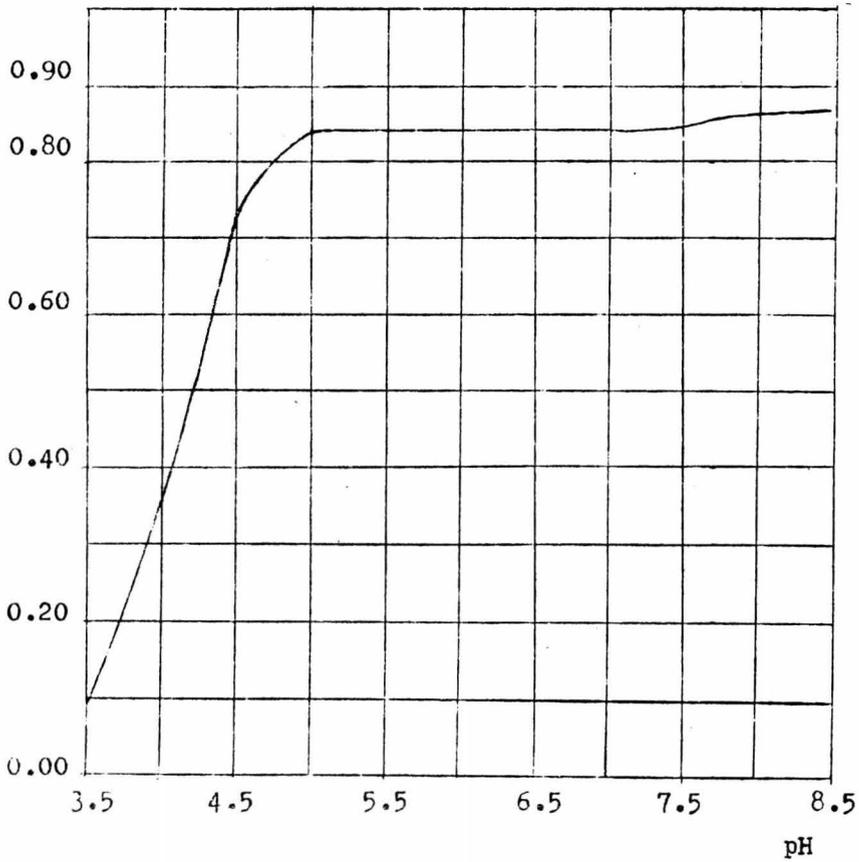
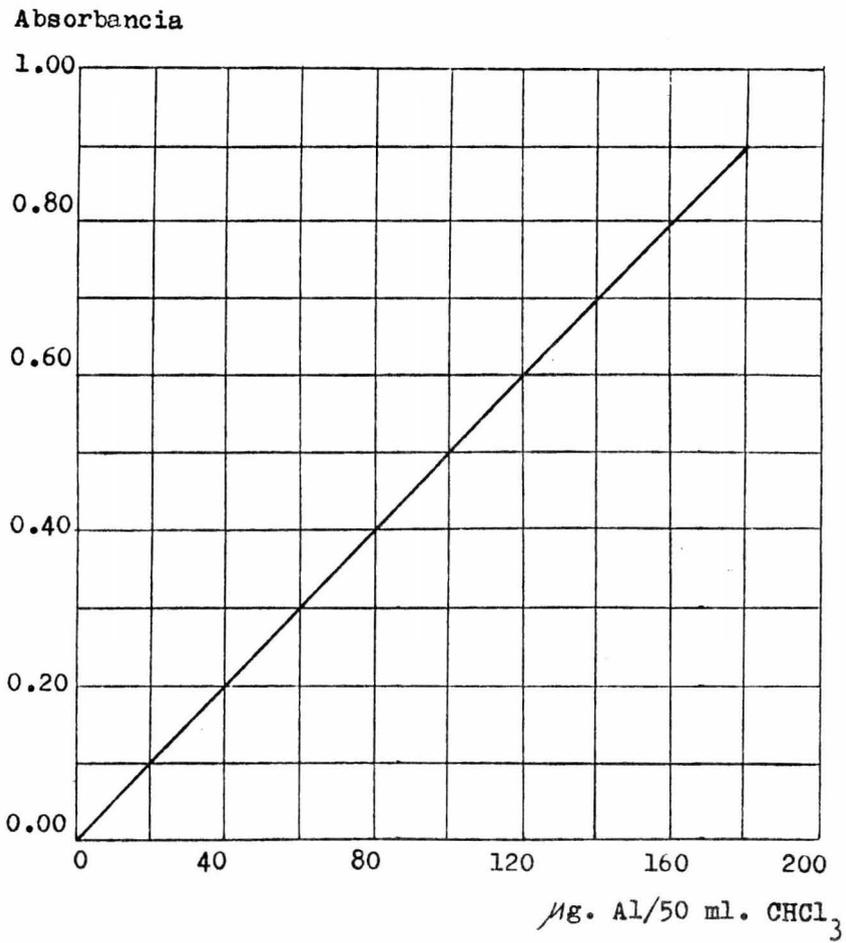


FIGURA 5

Concentración de aluminio contra
absorbancia



CONCLUSIONES:

El método reportado puede tener importantes aplicaciones en la determinación del aluminio debido a su exactitud y su sensibilidad, además de poder trabajar en un amplio ámbito de pH lo cual puede favorecer las separaciones de elementos por medio de extracciones selectivas.

También se recomienda el método por sencillez, además de poder disponer fácilmente de los reactivos y aparatos.

TEMA VII

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 duda 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 comple--jan con el mismo agente precipitante. Si a esto se agrega que los iones contaminan al problema durante la extrac--ción, la determinación se complica más. Por lo expuesto anteriormente, es necesario que en el análisis colorimétrico y en particular el de cationes complejados con 8--hidroxiquinolina se realice con muestras que contengan im--purezas que no interfieran en la determinación del elemen--to 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 este 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 (31) -- con reactivos como ácidos e hidróxidos u otros. Otra forma de eliminar las interferencias es usando agentes en--mascarantes, 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 (32) 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 y puede determinar el cobre en muestras que inicialmente contienen cadmio, zinc, o ambos, si las 2 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 solo 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 disolvente 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 este 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 intimamente relacionadas con la precipitación del hidróxido. Sin embargo, en la tabla 17, 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. (33).

Stary (34) al encontrar que en la ausencia de agentes enmascarantes en la fase acuosa, la distribución del equilibrio de muchos 8-hidroxiquinolinatos metálicos se establece en pocos minutos, concluye que los enmascarantes también llegan a interferir en las determinaciones co

lorimétricas.

Moeller al estudiar la posibilidad de determinar el cobre con este método, necesitó determinar las longitudes de onda en donde se lleva a cabo la mayor absorban--cia. Por los resultados que se dan en la figura 6 y en - la tabla 16 se observa que la longitud de onda de mayor absorban--cia 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 necesi--dad 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. tuvie--ran una cantidad equivalente a 20 mg. de cobre/litro de cloroformo, el pH lo ajustó sin interferencias con solu--ciones 0.1 N de ácido sulfúrico o acetato de sodio, des--pués hizo 4 extracciones cada una con 5 ml. de una solu--ción de 8-hidroxiquinolina en cloroformo 0.01 M. Los ex--tractos después de combinarlos y diluirlos a 50 ml. los examinó a la longitud de onda apropiada (410 nm.) en un espectrofotómetro. El por ciento de cobre extraído se de--terminó con ayuda de la figura 8 en donde se grafica la absorban--cia contra concentración.

La determinación del cobre por este método consiste básicamente en lo siguiente: se selecciona una muestra - 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 disolvent
te orgánico, se agita la solución resultante y se hacen-
las extracciones necesarias. Luego se combinan los extract
tos, se diluyen o concentran para llevar al volumen de--
seado la solución colorida resultante y se determina la-
absorbancia. Con la ayuda de la curva estándar de calibrac
ción, se determina la concentración del elemento en la sol
ución. El cobre al reaccionar con la 8-hidroxiquinolina
produce un complejo de color amarillo, y en función de est
e color se determina la concentración de cobre.

Otras determinaciones de cobre con la 8-hidroxiqui-
nolina usando los métodos colorimétricos se han reporta-
do, en ellas se introducen variaciones entre las que dest
tacan los disolventes usados (35), (36), (37). Los result
tados que se obtienen en estas determinaciones no se re-
portan por completo, pero sí 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 ácid
o clorhídrico-piririna-agua o naftaleno fundido en la -
misma.

Se reporta el siguiente método para la determinación
del 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 de 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 un minuto y se agita durante otros dos minutos. Se deja reposar la solución hasta que se separen las 2 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 o 100 ml. dependiendo del color obtenido, se deja escurrir la solución cuidadosamente a través de un pedazo de algodón humedecido con cloro

formo 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, 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 (38) 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 16

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolinato de cobre

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
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 17

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 18

Concentración de cobre contra absorbancia

Concentración Mg. de Cu/l. 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

FIGURA 6

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolinato de cobre
10 mg./l. CHCl_3

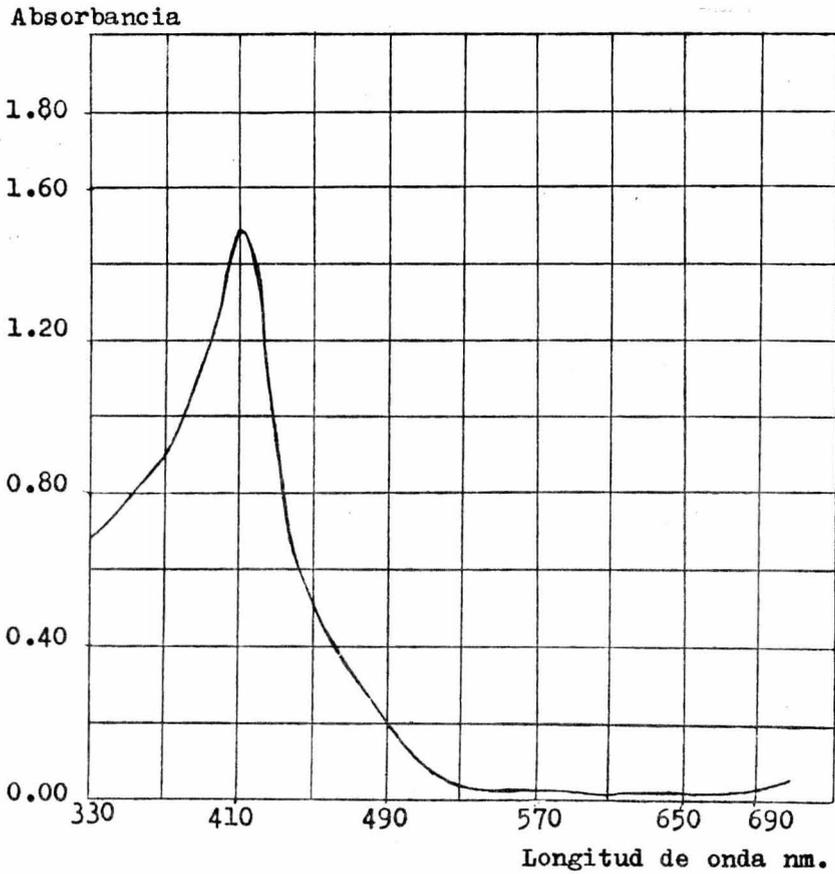
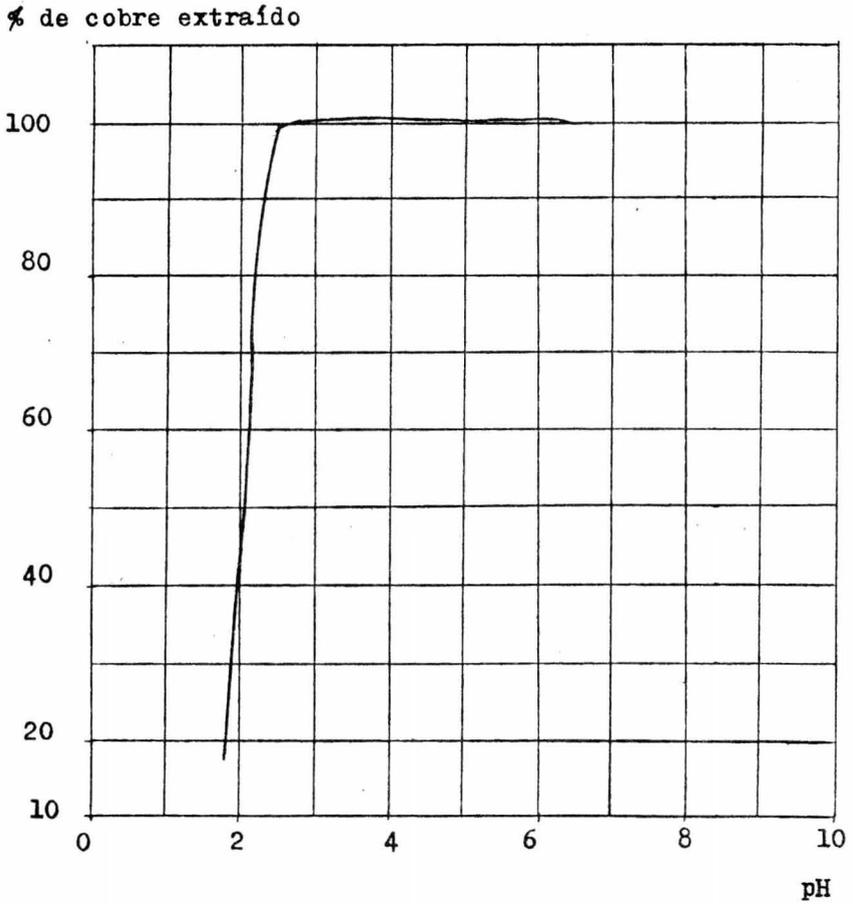


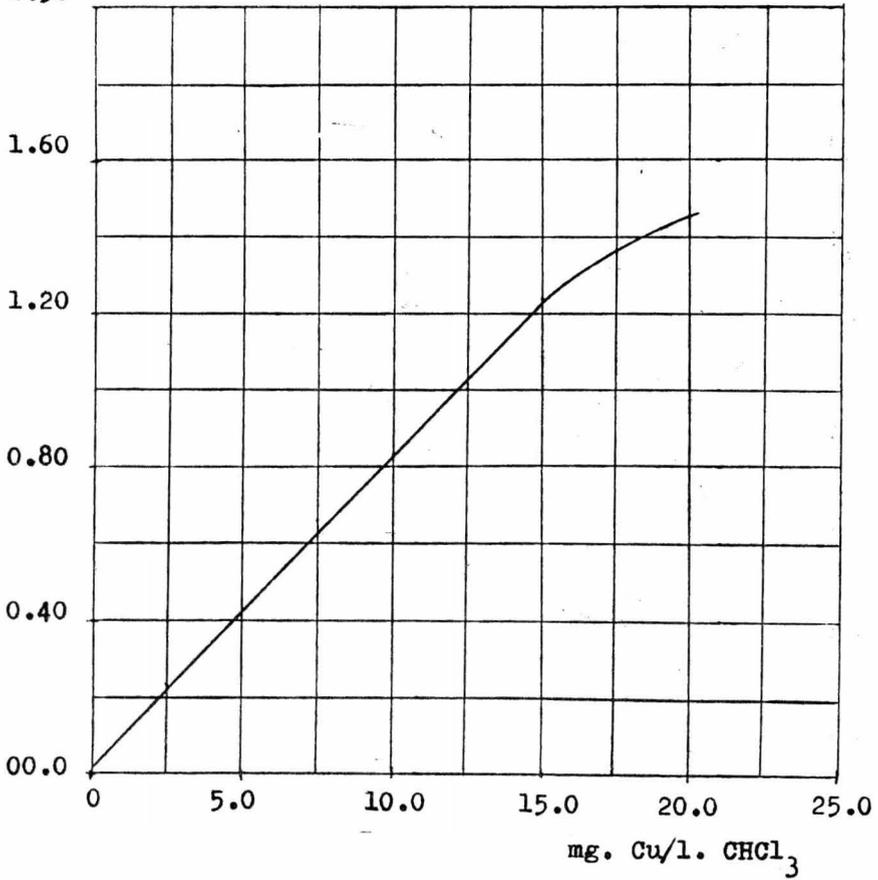
FIGURA 7

Efecto del pH en la extracción del
8-hidroxiquinolinato de cobre
10 mg./l. CHCl_3



Concentración de cobre contra
absorbancia

Absorbancia
1.90



CONCLUSIONES:

La determinación del cobre por este método es fácil y efectiva. Presenta como ventajas el amplio ámbito de pH en el cual el cobre puede ser extraído, lo cual puede servir para separar interferencias precipitándolas o extrayéndolas a un pH en el que el cobre no sea afectado.

Se observa la sensibilidad del método la cual llega hasta aproximadamente 15 mg. de cobre/l. de cloroformo.

TEMA VIII

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 dimetilglioxima 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 dimetilglioxima, que es bastante alta. Debido a esto, el uso de la 8-hidroxiquinolina implica la separación de los iones metálicos interferentes 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 (39).

La separación de los elementos interferentes 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 (40).

La determinación del níquel por este método puede ser llevada a cabo por dos caminos básicos que son: a) - puede ser hecha 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 de terminar 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 (41) han reportado una determinación de níquel con la 8-hidroxiquinolina cuando éste se encuentra con cobalto. El método se basa en la diferencia de espectros de absorción que presentan el 8-hidroxi quinolinato de níquel y el de cobalto en ácido clorhídrico 1 N acetona como disolvente, en donde el cobalto presenta dos máximos de absorción a 365 y 700 nm., y el níquel solo presenta un máximo a 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 solo 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 fué cristalizada a partir de una mezcla al 20 % de alcohol-agua y secada al vacío (p.f. 73^oC). 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 disolvente 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 alicuota de la muestra conteniendo aproximadamente de 30 a 500 μ g. 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^oC por 30 minutos y se centrifuga. El exceso del reactivo se elimina por lavados sucesivos del precipitado con la solución regulado

ra 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 absorptividad 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 y 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 19

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

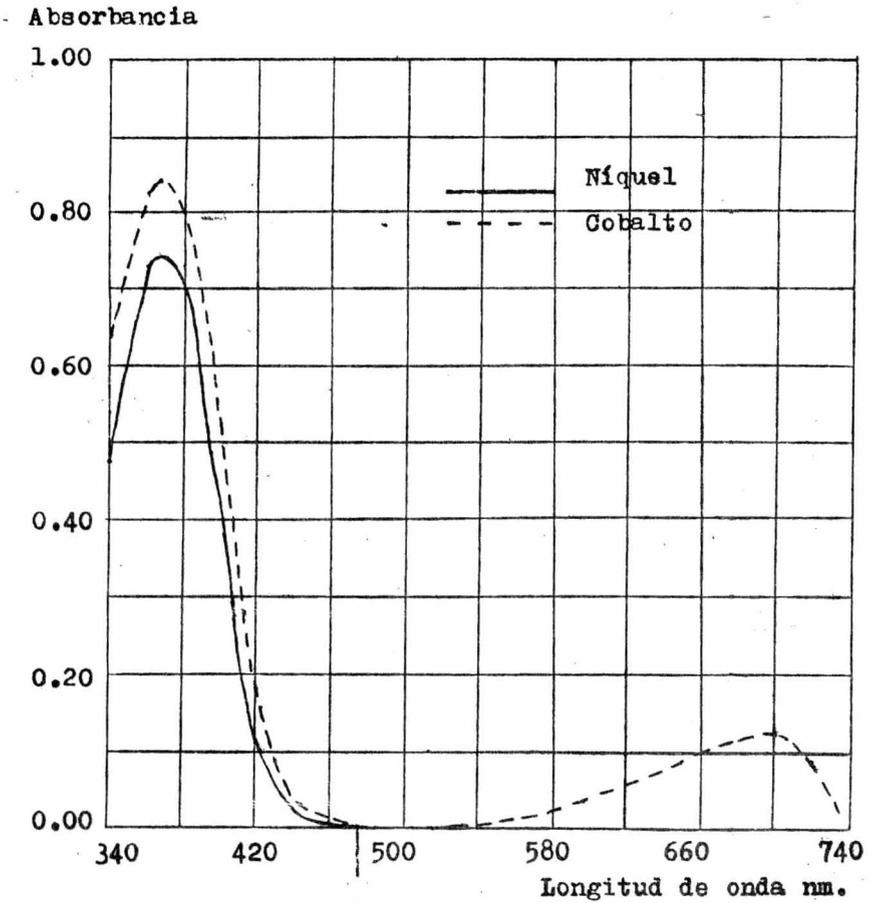
TABLA 20

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

Muestra	Co, Mg./10 ml.		Ni, Mg./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

FIGURA 9

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



CONCLUSIONES:

Aunque el método general para analizar el níquel con 8-hidroxiquinolina por esta técnica ofrece la desventaja de falta de selectividad, aplicando el método propuesto por Mukhedkar se logran buenos resultados cuando se encuentra cobalto presente, además de eliminar por esta técnica las extracciones que comunmente se realizan por otros métodos.

TEMA IX

DETERMINACION COLORIMETRICA DE PLATA
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

La determinación de plata por este método con 8-hidroxiquinolina se basa en la formación del compuesto que lato 8-hidroxiquinolinato de plata y en la determinación de la absorción de un rayo de luz por dicho complejo. La determinación se estudió en las regiones ultravioleta y visible del espectro.

Stary (42), ha reportado que el ión Ag^{+1} formador del compuesto quelato con 8-hidroxiquinolina sufre una reducción a Ag^0 en la determinación colorimétrica, lo cual impide el uso de este método. Basándonos en este 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, además de que el ácido nítrico permite mantener los iones Ag^{+1} en este estado de oxidación, ya que se ha reportado (43) que en el 8-hidroxiquinolinato de plata, los iones plata pueden tener varios estados de oxidación (+1 a +2) dependiendo del medio en que se trabaje, además de que los estados de oxidación superiores a +1 son muy inestables en medios acuosos (44) y solo pueden ser obtenidos con oxidantes muy fuertes como son ácido perclórico, persulfato de sodio u ozono (45).

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 g. 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 g. 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 (46). La solución de nitrato de plata contiene 1.0611 g. de plata/l.

Solución D: Se pipetea 10 ml. de la solución ante-

rior 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 un cm.

Medidor de pH con electrodos de calomel y vidrio.

PROCEDIMIENTO:

Espectro de absorción del 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 diluidos 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 diluidos 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 diluidos 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 espectro fotómetro con circuito compensador de corriente oscura, tomando en cuenta que esta técnica no sigue la Ley de Lambert y Beer (47). En este caso no fué 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 soluciones, por lo que se recomienda esperar este tiempo antes de tomar la lectura.

En la figura 13 se observa que en la determinación en ultravioleta del 8-hidroxiquinolinato de plata, la Ley de Lambert y Beer se sigue hasta aproximadamente 25 p.p.m. sufriendo una desviación después de esta concentración.

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

FIGURA 10

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolinato de plata
10.61 mg./l.

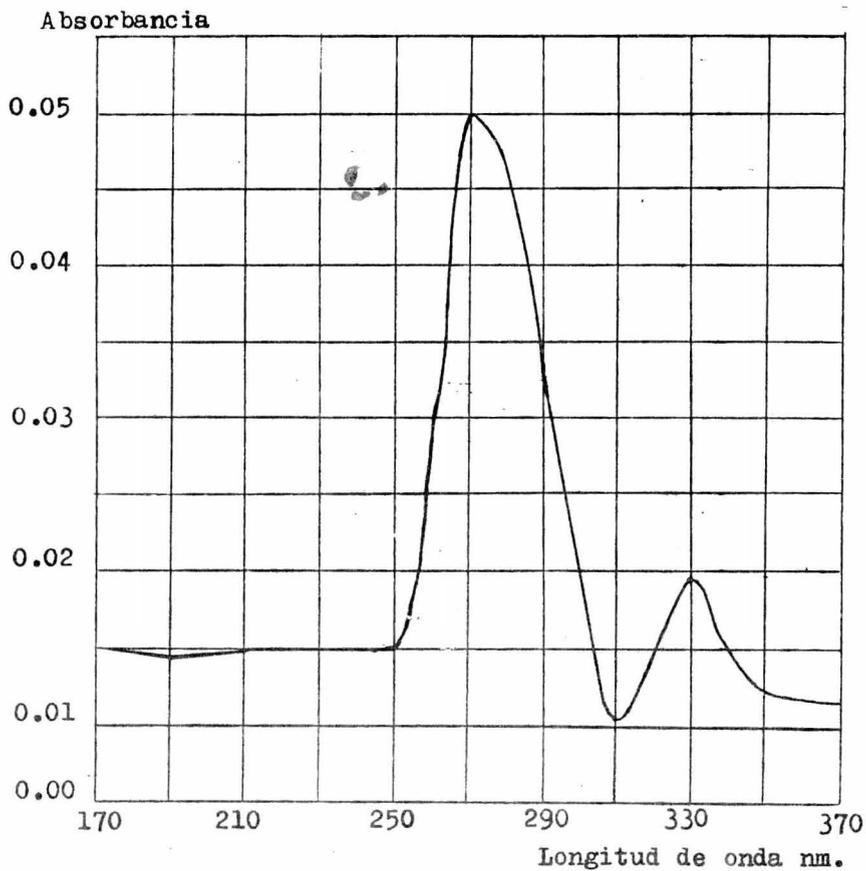


FIGURA 11

Absorbancia contra longitud de onda de
la 8-hidroxiquinolina

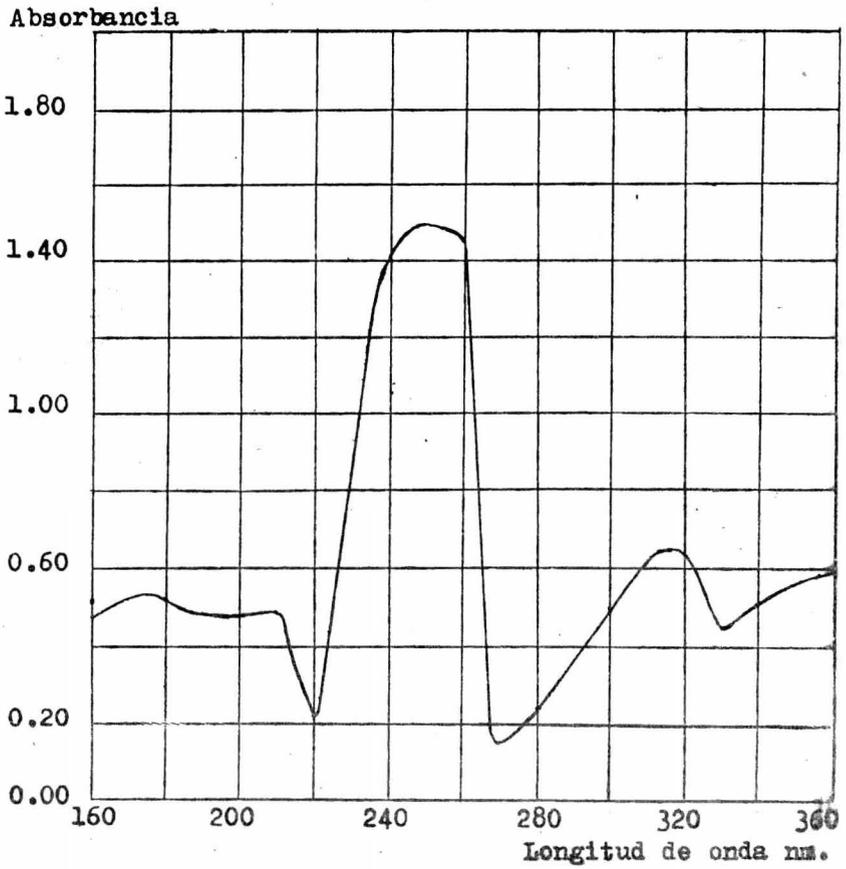


FIGURA 12

Efecto del pH en la absorción del
8-hidroxiquinolinato de plata
10.61 mg./l.

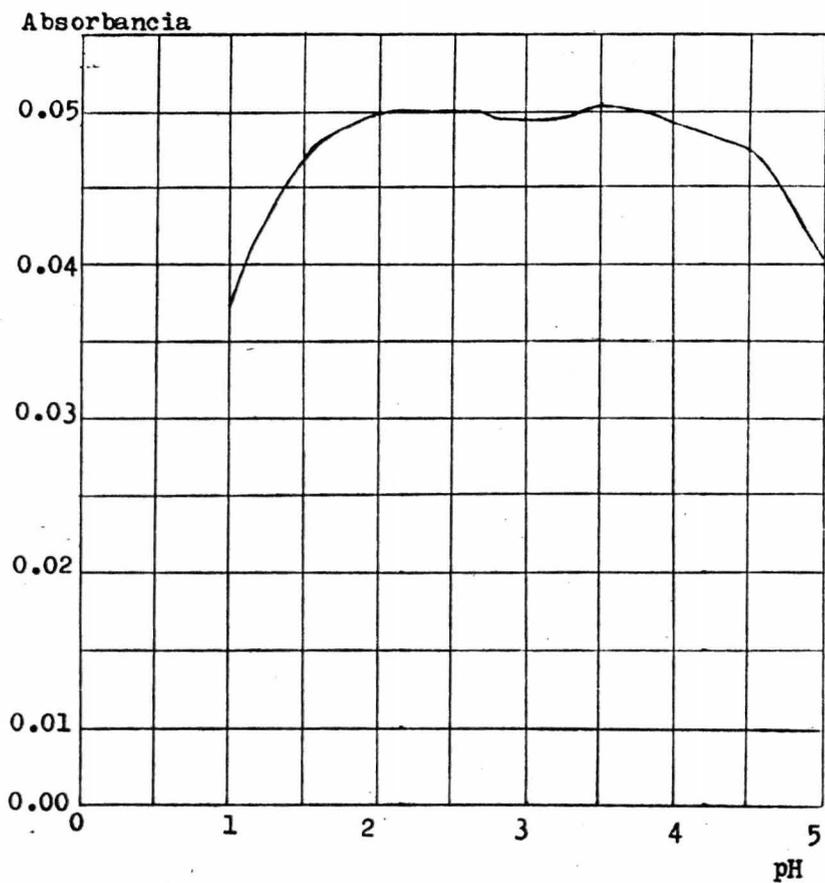
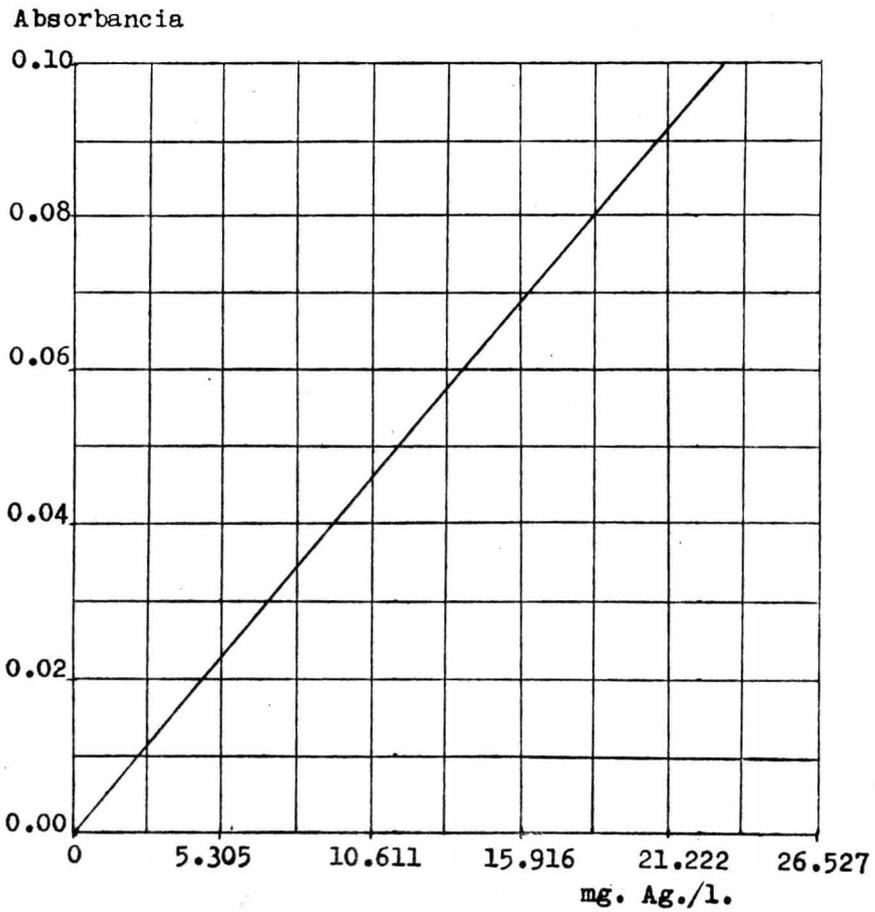


FIGURA 13

Concentración de plata contra
absorbancia



CONCLUSIONES:

La determinación de plata por este método presenta como inconvenientes la baja absorción del quelato, lo que puede causar errores, además del tiempo que es necesario que transcurra para poder determinar las lecturas. Por lo demás, el problema de la reducción de los iones Ag^{+1} a Ag^0 parece que con el ácido nítrico como agente oxidante queda resuelto. Creemos que por todas estas razones, existen mejores métodos para determinar la plata con este tipo de análisis.

TEMA X

DETERMINACION COLORIMETRICA DE ZINC
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

Los mejores métodos conocidos para la determinación de zinc colorimétricamente son los que usan la ditizona como el reactivo formador de color. Sin embargo, la 8-hidroxiquinolina también ha sido estudiada en la determinación de este metal.

Para la determinación de zinc, la muestra debe estar considerablemente pura y las impurezas que contenga no deben interferir en la determinación. Entre los agentes principales que interfieren se encuentran el fierro, cobre, vanadio, aluminio, plomo, galio, titanio, calcio, magnesio y manganeso.

La forma más importante en que interfieren los elementos mencionados es que reaccionan con la 8-hidroxiquinolina para producir un compuesto colorido que puede aumentar o disminuir la intensidad producida por la solución del 8-hidroxiquinolinato de zinc, lo que ocasionará que las lecturas de absorbancia no sean proporcionales a la concentración de zinc.

Para eliminar o disminuir las interferencias se pueden seguir dos caminos: 1.- antes de complejar a la muestra que contenga el zinc, se deben eliminar los elementos que interfieren; o 2.- cuando el zinc ya está complejo, se pueden eliminar o reducir las interferencias ya sea enmascarándolas, controlando la extracción del com

plejo de zinc por medio del pH o por la selección de la longitud de onda más apropiada.

La primera forma de eliminar o disminuir interferencias consiste en separar impurezas de la muestra, transformándolas en compuestos que se puedan separar por las técnicas más adecuadas. Por ejemplo: el fierro y el aluminio se pueden separar del zinc por electrólisis.

En algunas publicaciones (48), (49), se dan los procedimientos a seguir para preparar muestras de zinc partiendo de materiales de diferente naturaleza (minerales, aleaciones, materia orgánica, agua, alimentos, etc.). Por ejemplo: la separación de zinc en forma de sulfuro en solución amoniacal se efectúa fácilmente, y si están presentes tartratos o citratos se eliminan interferencias - de fierro, aluminio, titanio; en cambio, el manganeso, níquel y cobalto no se separan debido a que también precipitan en forma de sulfuros.

La precipitación de trazas de zinc cuando se hace en forma de sulfuro en medio ácido débil, no procede en la forma óptima que tiene lugar en el análisis ordinario, - puesto que se obtiene una precipitación incompleta de zinc. La precipitación se puede llevar a cabo en una forma completa usando las mismas condiciones, solamente con agregar un colector (colector es una sustancia química que ayuda a la separación de minerales alterando la tensión superficial de las moléculas en las que se deposita, ejemplo, flotación). Los principales colectores de sulfuro de zinc son el cobre y el sulfuro de mercurio. Con el primero bastan 0.5 mg. de cobre para depositar zinc en canti-

dades hasta del orden de 0.01 mg. de una solución neutra de acetato-ácido acético en 10 ml. Una vez que el colector ha cometido su función, se puede eliminar el cobre por precipitación con ácido clorhídrico 0.3 N y el sulfuro de mercurio por ignición.

Otras técnicas que se pueden usar para evitar o reducir interferencias son: a) separación usando resinas - intercambiadoras de cationes; b) usando ditizona en solución amoniacal para hacer extracciones. Por este método se pueden separar fierro, aluminio y otros.

La eliminación o disminución de interferencias por medio del control del pH y selección de la longitud de onda de análisis más adecuada, se usa en todos los casos en que es posible, debido a que simplifica las determinaciones colorimétricas puesto que se evitan las laboriosas purificaciones que implican reacciones y separaciones que pueden ocasionar errores en la determinación. La ventaja de este método de eliminación o disminución de interferencias se muestra en el caso en que se separa el aluminio, vanadio, indio y titanio en forma de 8-hidroxi-quinolinatos con el solo control de los valores de pH. Además de separar los metales mencionados unos de otros, se separan del zinc, ya que el zinc precipita a pH entre 8.8-9.5 y los demás metales precipitan en medio ácido. Sin embargo, hay interferencias que no se pueden eliminar en esta forma, por lo que se tiene que recurrir a los primeros métodos de purificación o al uso de enmascarantes.

Cuando se va a determinar zinc por métodos colorimé

tricos es porque el método es más adecuado desde varios puntos de vista (económico, facilidad, rapidez, exactitud, cantidades, etc.). Además los métodos colorimétricos se pueden hacer con varios reactivos coloridos. Para el caso del zinc, se puede usar zincón, 8-hidroxiquinolina, ditizona y otros. Sin embargo, cada uno de los reactivos anteriores puede ser mejor bajo determinadas condiciones. Por ejemplo: la 8-hidroxiquinolina es superior a todos los reactivos mencionados anteriormente cuando se trata de determinar el zinc en muestras que contienen altas cantidades de calcio, en cambio, en otras condiciones puede ser que el uso de este reactivo no sea recomendable.

Los diferentes métodos que se han desarrollado para determinar el zinc con la 8-hidroxiquinolina por esta técnica difieren básicamente en la forma de disolver el precipitado que se obtiene al reaccionar el zinc con este reactivo el cual tiene la siguiente composición: $Zn(C_9H_6ON)_2$. Así tenemos el método en que el precipitado se disuelve con ácido sulfanílico diazotizado y que produce una coloración que va del amarillo al rojo. Este color también se puede desarrollar al disolver el precipitado con ácido naftoico diazotizado. Si se emplea el ácido fosfomolibdotungstico (reactivo de Folen) para disolver el precipitado se produce un color azul que también sirve para determinar el zinc, solamente que la muestra debe estar libre de aluminio y bismuto.

Medlin (50) al determinar el zinc colorimétricamente vió que el reactivo más adecuado era la 8-hidroxiquinolina debido a que la muestra que analizaba contenía altas-

cantidades de calcio y este catión también reacciona con el reactivo. El zinc se puede separar del calcio solamente a pH entre 8-10, solo que para llevar la solución a ese pH es necesario usar soluciones reguladoras efectivas en esos ámbitos, tales como boratos, fosfatos y otros, pero su uso no se recomienda debido a que forman precipitados con el calcio en medio básico. Sin embargo, quedaba el uso de reguladores de hidróxido de amonio y cloruro de amonio, pero se vió que no se pueden usar debido a que al pH entre 8-9.5, el ión amonio tiene la propiedad de destruir el color producido por el zinc ya que reacciona -- con el reactivo complejante para formar $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}$. La única alternativa que queda para ajustar el pH al valor deseado es usar soluciones más y más diluidas sucesivamente de hidróxido de sodio y ácido clorhídrico, pero esto no es práctico.

El procedimiento para obtener el pH deseado se logra fácilmente con cantidades de hidróxido de amonio que no lleguen a reaccionar con la 8-hidroxiquinolina.

En presencia de la 8-hidroxiquinolina, el zinc forma el complejo $\text{Zn}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ que es insoluble en solución acuosa pero que se extrae en cloroformo. En cloroformo, el complejo extraído tiene una absorción a 390-400 nm.

Se propone la técnica reportada por Medlin por tener exactitud y su fácil aplicación.

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Solución patrón de zinc: Se disuelven exactamente 0.1

g. de zinc puro en 5 ml. de ácido clorhídrico de peso específico 1.19 y se diluye a 1000 ml. con agua destilada. Esta solución contiene 0.1 mg. de zinc/ml.

8-hidroxiquinolina: 5.0 g. de 8-hidroxiquinolina se disuelven en 15 ml. de ácido acético glacial y se diluyen a 100 ml. con agua destilada.

Cloroformo grado reactivo.

Hidróxido de amonio: Solución concentrada de hidróxido de amonio.

Acido clorhídrico al 7 %.

Espectrofotómetro. Celdas de un cm.

Medidor de pH.

PROCEDIMIENTO:

Se coloca una muestra que contenga aproximadamente 100 μ g. de zinc en un matraz volumétrico de 10 ml. y se llena hasta la marca con ácido clorhídrico a 7 %. Se agita hasta que todo el sólido se disuelva. Se transvasa el contenido a un embudo de separación de 60 ml., se lava el matraz volumétrico 2 veces con proporciones de 5 ml. de agua destilada y se agregan los lavados al embudo de separación para asegurar una transferencia cuantitativa. Se agregan 2.5 ml. de hidróxido de amonio concentrado y se agita. Esto puede llevar a la solución hasta un pH de 8.8-9.5. Después se agregan 2 ml. del reactivo colorido y se agita otra vez. La formación de precipitados amarillos de $Zn(C_9H_6ON)_2$, $NH_4C_9H_6ON$ y $Ca(C_9H_6ON)_2$ se observa inmediatamente. Rápidamente se agregan 10 ml. de cloroformo y se agita durante 60 segundos. Se filtra el extrac

to de cloroformo para eliminar partículas coloidales de 8-hidroxiquinolinato de calcio y se mide la absorbancia a 400 nm. Se determina la concentración de zinc con ayuda de la curva estándar que se determinó previamente con la misma técnica en un ámbito de 1 a 12 p.p.m.

La extracción consiste simplemente en agitar el complejo precipitado con porciones de 10 ml. de cloroformo durante 60 segundos.

RESULTADOS:

Se encontró que por el método anterior la Ley de -- Lambert y Beer se sigue en un ámbito de 1-12 p.p.m.

En la figura 14 se muestra el espectro de absorción de una muestra que contiene 12 p.p.m. de zinc y del blanco.

Se observó que con el uso de la solución reguladora de pH de hidróxido de amonio-cloruro de amonio para mantener éste entre 8.8-9.5 se obtiene una pérdida en la precisión. Sin embargo, el pH se puede controlar fácilmente con pequeñas cantidades de hidróxido de amonio sin que afecte el método.

A continuación se muestran los resultados y las figuras obtenidas para este método:

TABLA 21

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolinato de zinc

Longitud de onda nm.	Absorbancia
248	0.075
269	0.080
290	0.100
300	0.420
320	1.600
340	1.850
360	2.210
368	1.320
380	0.700
392	0.630
400	0.600
420	0.400
440	0.200

TABLA 22

Efecto del pH en la extracción del metal

pH	Absorbancia
4.40	0.10
4.60	0.25
5.00	0.30
5.50	0.34
6.00	0.34
7.00	0.34
7.75	0.35
8.20	0.36
8.40	0.38
8.60	0.52
8.80	0.68
8.90	0.70
9.30	0.72
9.60	0.58
9.80	0.24
10.00	0.17

TABLA 23

Concentración de zinc contra absorbancia

Concentración mg. de Zn/l.	Absorbancia
1	0.10
2	0.13
3	0.19
4	0.22
5	0.25
6	0.29
7	0.31
8	0.38
9	0.40
10	0.45
11	0.48
12	0.58

TABLA 24

Precisión del método

Zinc presente µg	Zinc encontrado µg.	Desviación estándar
2.00	2.22	0.12
	2.00	
	2.18	
4.00	3.79	0.12
	4.00	
	3.98	
6.00	6.02	0.08
	5.87	
	5.94	
8.00	7.90	0.08
	7.80	
	7.75	

FIGURA 14

Absorbancia contra longitud de onda del
8-hidroxiquinolato de zinc
12 mg./l. CHCl₃

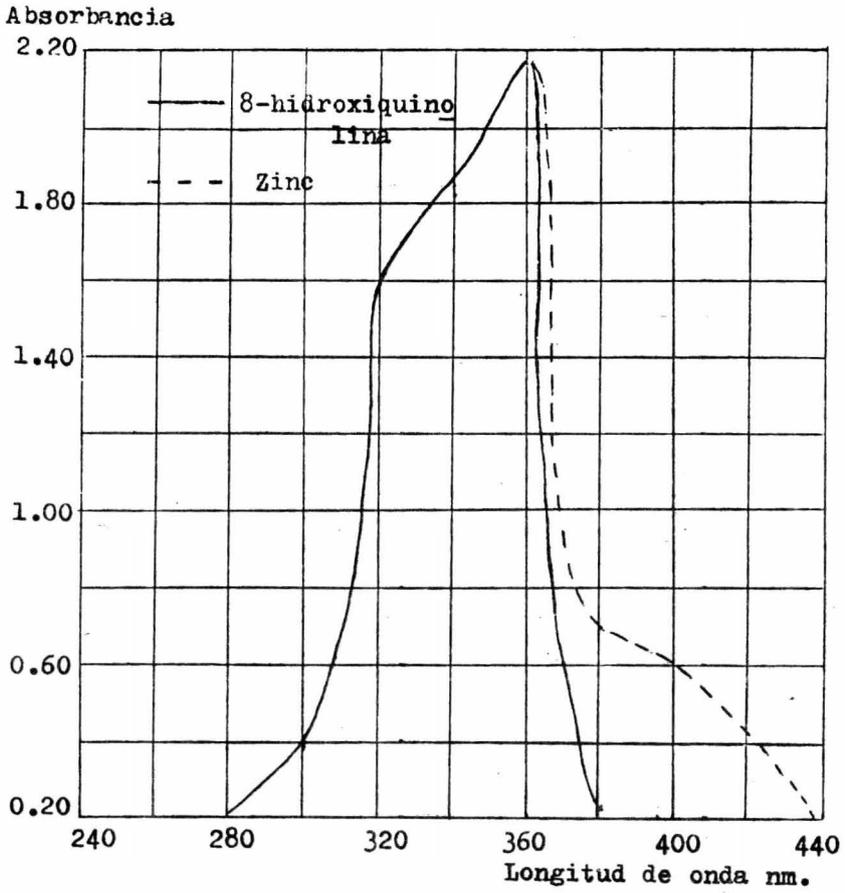


FIGURA 15

Efecto del pH en la extracción del
8-hidroxiquinolinato de zinc

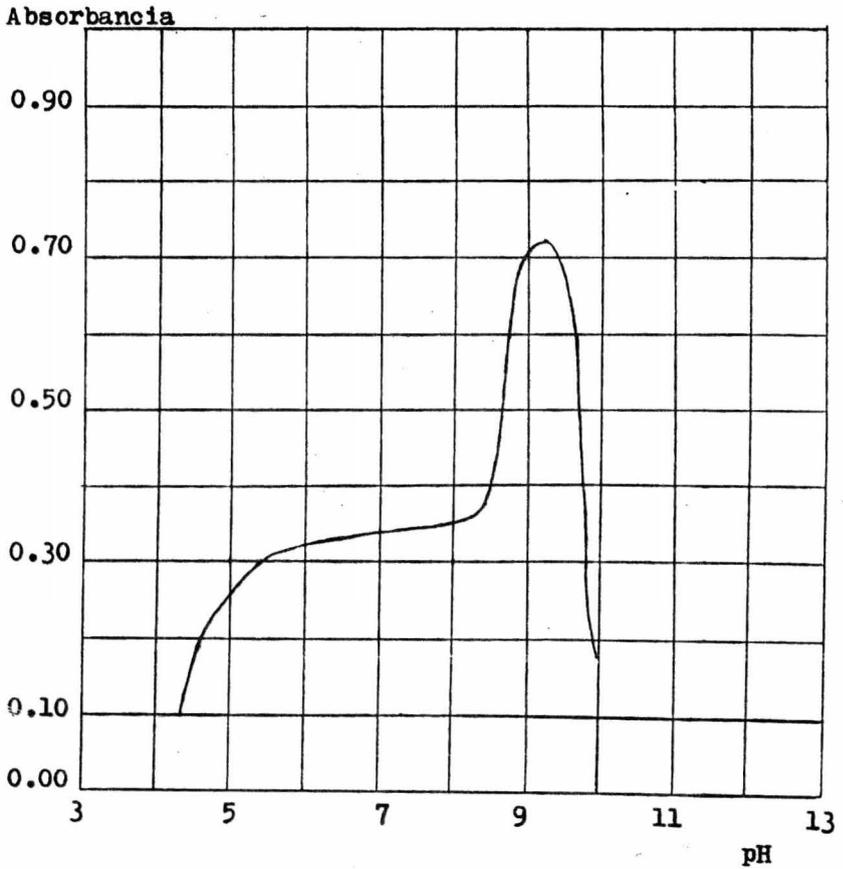
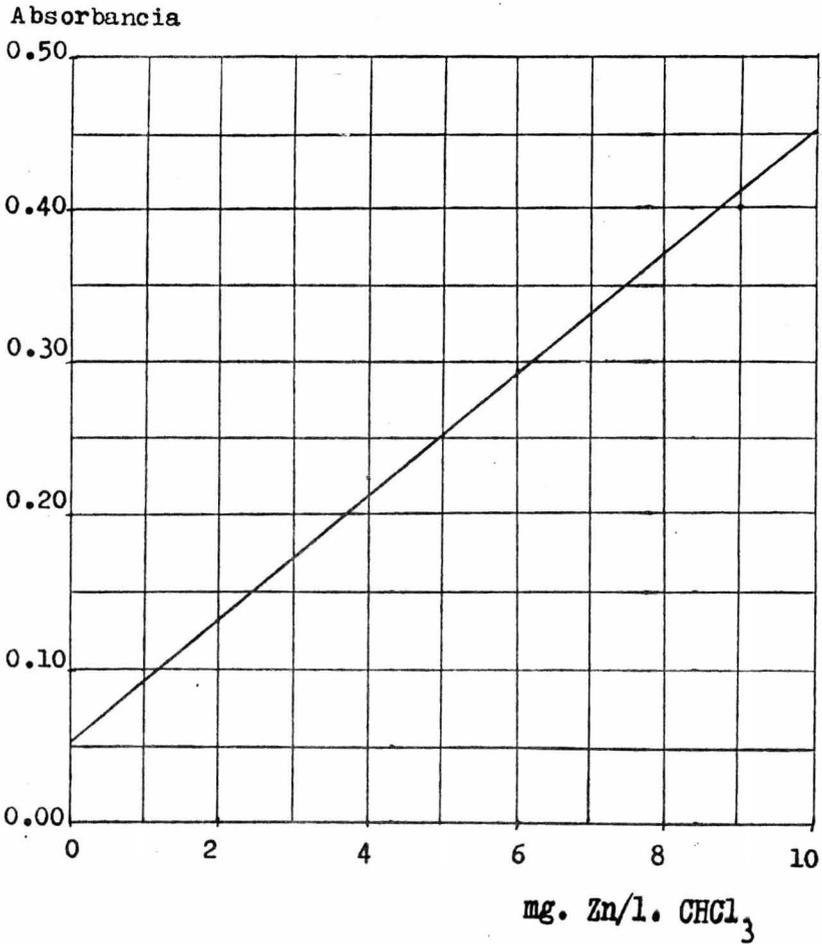


FIGURA 16

Concentración de zinc contra
absorbancia



CONCLUSIONES:

La 8-hidroxiquinolina es uno de los reactivos más exactos para determinar el zinc colorimétricamente en presencia de grandes cantidades de calcio. Para otras aplicaciones, el reactivo es menos sensitivo que el zincón.

Al igual que para otras determinaciones de elementos metálicos, en este caso, también es necesario efectuar separaciones de elementos que interfieren en el método, lo que puede significar una desventaja.

TEMA XI

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE ALUMINIO
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

El uso analítico de la fluorescencia se ha basado por completo en la medida de la luz fluorescente emitida por una muestra sometida a excitación por una o más líneas de mercurio seleccionadas por medio de filtros de vidrio. Se prefiere usar la línea de emisión de 365 nm. debido a que esta emisión puede atravesar los lentes ópticos, mientras que longitudes de onda mayores necesitarían lentes de cuarzo o sílica fundida.

El análisis de aluminio por métodos fluorimétricos con 8-hidroxiquinolina, se ha desarrollado debido a su mayor selectividad, ya que aunque muchos 8-hidroxiquinolinatos metálicos son coloridos, relativamente pocos son los que muestran fluorescencia; así, solamente el aluminio, galio e indio muestran una fuerte emisión fluorescente. Por lo tanto, la emisión fluorescente del extracto de cloroformo tiene dos grandes ventajas sobre las determinaciones colorimétricas para determinar el aluminio con este reactivo: a) la determinación está menos sujeta a interferencias y b) es mucho más sensible, por lo que las cantidades de aluminio que se pueden determinar son del orden de partes por billón.

Las principales interferencias que se deben eliminar son las causadas por el indio y el galio, pero se han desarrollado métodos en los que el galio y el aluminio se pueden determinar al mismo tiempo, puesto que aunque tie

nen casi el mismo espectro de emisión fluorescente, la determinación de cada elemento se puede basar en la diferencia de sensibilidad de cada uno a diferentes longitudes de onda de la radiación de excitación. Un cambio en la longitud de onda de excitación producirá un cambio en la intensidad de la fluorescencia, sin embargo, no cambia la forma del espectro.

Como en cualquier método de análisis, ya sea óptico, colorimétrico u otro, la determinación de trazas de material se debe hacer tomando en cuenta toda clase de precauciones para evitar cualquier clase de contaminantes en los reactivos o en la muestra.

Entre las precauciones y procedimientos más adecuados en la determinación fluorimétrica del aluminio están los dados por Goon (51) en su reporte. El ha encontrado la ausencia de fluorescencia detectable en extracciones de soluciones de berilio (si están libres de aluminio), bismuto, calcio, cerio, cromo, cobalto, cobre, fierro, plomo, manganeso, magnesio, mercurio, molibdeno, níquel, talio, torio, tungsteno, estaño, uranio y vanadio, demostrando con esto que estos metales no producen compuestos fluorescentes con la 8-hidroxiquinolina. Además se observa que el cadmio y zinc producen fluorescencia con una intensidad de $1/25$ en relación a la producida por la misma cantidad de aluminio. El titanio, vanadio y fierro, que forman 8-hidroxiquinolinatos fuertemente coloridos causan interferencias que aparentemente se deben a la absorción, ya sea de la radiación de la energía de excitación o de la energía de emisión, o de ambas.

De las interferencias anteriores (fierro, vanadio y titanio), solamente el fierro se puede separar electrolíticamente con cátodo de mercurio, sin embargo, con cantidades iguales a la concentración de aluminio, el fierro, vanadio y titanio no interfieren seriamente. Cantidades relativamente grandes de citrato o tartrato interfieren en la determinaciones fluorimétricas de aluminio. Entre los otros aniones probados están el acetato, cloruro, nitrato, perclorato y sulfato aunque éstos no afectan en este tipo de determinaciones. Sin embargo, a concentraciones en que los aniones acetato, cloruro, nitrato y sulfato causan una conductancia que exceda a los 2500 microhms, se nota una variación en los resultados.

Noll y Stefanelli (52) proponen un método para eliminar las interferencias en la determinación fluorimétrica del aluminio con 8-hidroxiquinolina, el cual consiste en acomplejar el aluminio con el ión fluoruro para evitar su reacción con la 8-hidroxiquinolina; en seguida se procede a eliminar las interferencias usando resinas intercambiadoras de iones catiónicos débiles. Los cationes que quedan en la solución se extraen usando una solución de 8-hidroxiquinolina-cloroformo. Después de esta etapa se agregan sobre la muestra grandes cantidades de solución reguladora de amonio-acetato, para hacer que el aluminio acomplejado con el ión fluoruro reaccione con la 8-hidroxiquinolina.

Otros factores que afectan la determinación fluorimétrica del aluminio con este reactivo se han determinado por Goon. Entre los más importantes se encuentran: el

pH de extracción, el efecto del tiempo sobre la fluorescencia, el efecto de la cantidad de reactivo y el efecto de la temperatura y luz ultravioleta.

En primer lugar, se ha encontrado que la extracción completa se logra en un ámbito de pH de 5.7-10.0. Si el ámbito de pH es controlado a 8.0 ± 1.5 , el error en el ajuste de pH no afecta la extracción. Al analizar el efecto del exceso de reactivo se ve que la intensidad de la fluorescencia varía inversamente con la cantidad de reactivo agregado. Después de una serie de pruebas en las que se agregaron cantidades variables de la 8-hidroxiquinolina a una muestra de aluminio, se llegó a la conclusión - que aunque la sensibilidad es menor, la mayor precisión obtenida justifica el uso de 2 ml. de soluciones de 8-hidroxiquinolina al 2 % en soluciones de aluminio que contienen cantidades de 1-10 μ g.

Para determinar la acción del tiempo, se usaron extractos de la misma concentración de aluminio y se sometieron a un análisis en un fluorímetro a diferentes tiempos, una muestra inmediatamente, las otras a las 4, 8 y 24 horas, y se obtuvo que la fluorescencia aparece inmediatamente y no cambia durante 24 horas.

El efecto de la temperatura se determina al leer la fluorescencia de 4 muestras preparadas a la misma concentración y bajo las mismas condiciones, pero poniendo cada una a temperatura diferente (10, 20, 34 y 40°C). Se observa que la fluorescencia emitida disminuye conforme aumenta la temperatura, pero cuando una corrección fué aplicada para el cambio de volumen de la solución de clo

roformo el decremento fué insignificante. El mismo compuesto fluorescente al someterlo a radiación ultravioleta durante una hora, sufre una disminución en la fluorescencia tal como se muestra en la tabla 25.

Aunque en la excitación de la muestra se usa luz ultravioleta, como el tiempo al que se expone es corto (aprox. un minuto), el efecto durante el análisis es despreciable.

Entre las observaciones importantes que se deben tomar para obtener los datos lo más exactos posible, están: que la 8-hidroxiquinolina se disuelve en ácido acético; aunque el etanol también disuelve a la 8-hidroxiquinolina no se usa en el análisis de aluminio por este método debido a que el etanol disuelve parcialmente al 8-hidroxiquinolinato de aluminio. A la solución de cloroformo de los extractos se le debe agregar sulfato de sodio para evitar turbidez debido a la presencia de agua.

A concentraciones de 10 a 12 μ g. de aluminio/50 ml. de cloroformo, se observa una relación lineal entre la escala de lecturas (aproximadamente proporcional a la intensidad) y la concentración del aluminio; en cambio, a mayores concentraciones se observa una desviación de esta relación lineal. La sensibilidad de las medidas depende de la intensidad y estabilidad de la fuente luminosa que produce la excitación, también depende de la exactitud con que se lea la intensidad fluorescente relativa.

Debido a la disminución de la fluorescencia con el tiempo, cuando se van a analizar muchas muestras durante períodos grandes de tiempo, conviene que durante la prepa

ración de la curva de calibración se lea la fluorescencia de la solución de una sustancia fluorescente estable (sulfato de quinina) para usar estas soluciones en la calibración del aparato. Con esto se ahorra tiempo y trabajo.

La longitud de onda de máxima intensidad de fluorescencia se ha obtenido a 520 nm. para el aluminio cuando la muestra es excitada con una longitud de onda de 365 nm. como se puede observar en la figura 17, como lo reportan Collat y Rogers (53).

A continuación se reporta el método propuesto por Goon, Petley, McMullen y Wiberley (54):

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Solución A, solución reguladora: 200 g. de acetato de amonio grado reactivo y 70 ml. de hidróxido de amonio concentrado (15 M) se disuelven en un volumen total de un litro con agua destilada.

Solución B, 8-hidroxiquinolina al 2 % en ácido acético 1 N: 20 g. de 8-hidroxiquinolina grado reactivo se disuelven en un volumen total de un litro de ácido acético 1 N (60 ml. de ácido acético glacial diluidos a un litro).

Solución C, solución patrón de aluminio: Nitrato de aluminio grado reactivo (13.9 g.) se disuelve en agua, - se lleva a un litro y se valora por una precipitación con amoníaco e ignición al óxido. La solución contiene 1.000 mg. de aluminio/ml.

Solución D: 100 ml. de la solución anterior se pipetean en un matraz volumétrico de un litro y se diluyen a

la marca. Se toma una alícuota de 100 ml. de esta solución y se diluye a un litro en un matraz volumétrico. Una alícuota de 200 ml. de esta segunda dilución se toma y se diluye a un litro para producir una solución final que contenga 2 μ g. de aluminio/ml.

Solución E, solución patrón de sulfato de quinina:
Se disuelven 0.1000 g. de sulfato de quinina grado reactivo en agua y se diluyen a un litro con ácido sulfúrico 1 N. 100 ml. de esta solución se llevan a un matraz volumétrico de un litro y se diluyen a la marca con ácido sulfúrico 1 N. Este procedimiento se repite para dar una solución que contenga un μ g. de sulfato de quinina/ml.

Cloroformo grado reactivo.

Fluorímetro Klett, modelo 2070. Un filtro Corning No. 5970 se usa para aislar la radiación ultravioleta, y una combinación de filtro de vidrio que corta desde 410 nm. y transmite sobre el 80 % en la región visible arriba de 450, se usa para aislar la fluorescencia verde producida por el complejo de aluminio en cloroformo.

Medidor de pH.

PROCEDIMIENTO:

Preparación de la curva de calibración: Se agregan en 9 embudos de separación de 250 ml., 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 y 16 μ g. de aluminio respectivamente, los cuales están contenidos aproximadamente en 100 ml. Se tratan con 2 ml. de la solución B, después se agregan 2 ml. de la solución A para ajustar a un pH de 8.0 ± 1.5 y se extrae con 2 porciones de 15 a 20 ml. de cloroformo. Los extractos de cloroformo se pasan a través de un papel filtro What-

man No. 40 y el filtrado se recibe en un matraz volumétrico de vidrio borosilicato de 50 ml. y se lleva a la marca con cloroformo. El fluorímetro Klett se estandariza con la solución de sulfato de quinina conteniendo un $\mu\text{g.}/\text{ml.}$ poniendo la escala del medidor de pH a 200, y después dando vuelta la perilla de ajuste de la abertura hasta que el galvanómetro esté en un punto nulo. Después las soluciones de cloroformo se miden llevando el galvanómetro al mismo punto nulo con el cuadrante del medidor de pH y leyendo la escala de éste último.

RESULTADOS:

En la figura 18 se muestra una curva de calibración que es lineal hasta los 12 $\mu\text{g.}$ de Al./50 ml. de cloroformo, la mínima cantidad que se puede detectar es de 0.2 $\mu\text{g.}$ de aluminio/50 ml. de cloroformo.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para este método.

TABLA 25

Lectura de fluorescencia en unidades arbitrarias
a diferentes longitudes de onda para el 8-hidro-
xiquinolinato de aluminio en cloroformo

Fluorescencia (Unidades arbitrarias)	Longitud de onda nm.
2	420
12	440
20	450
41	461
69	472
94	481
106	492
109	500
112	516
111	521
107	527
95	536
70	550
56	560
41	570
28	580
13	600

TABLA 26

Concentración contra fluorescencia del
8-hidroxiquinolinato de aluminio

Concentración mg. Al./50 ml. CHCl ₃	Fluorescencia (Unidades arbitrarias)
0	0
2	40
4	80
6	100
8	155
10	190
12	230
14	260
16	280

FIGURA 17

Espectro fluorescente del 8-hidroxiquinolinato de aluminio
365 nm. de excitación

Fluorescencia (unidades arbitrarias)

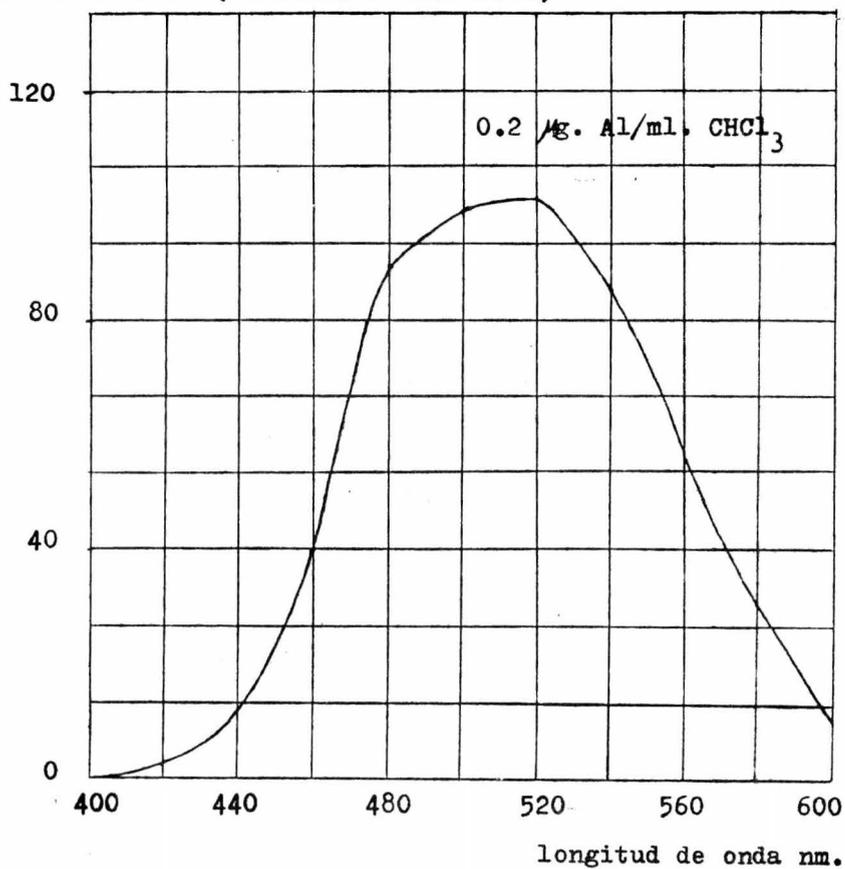
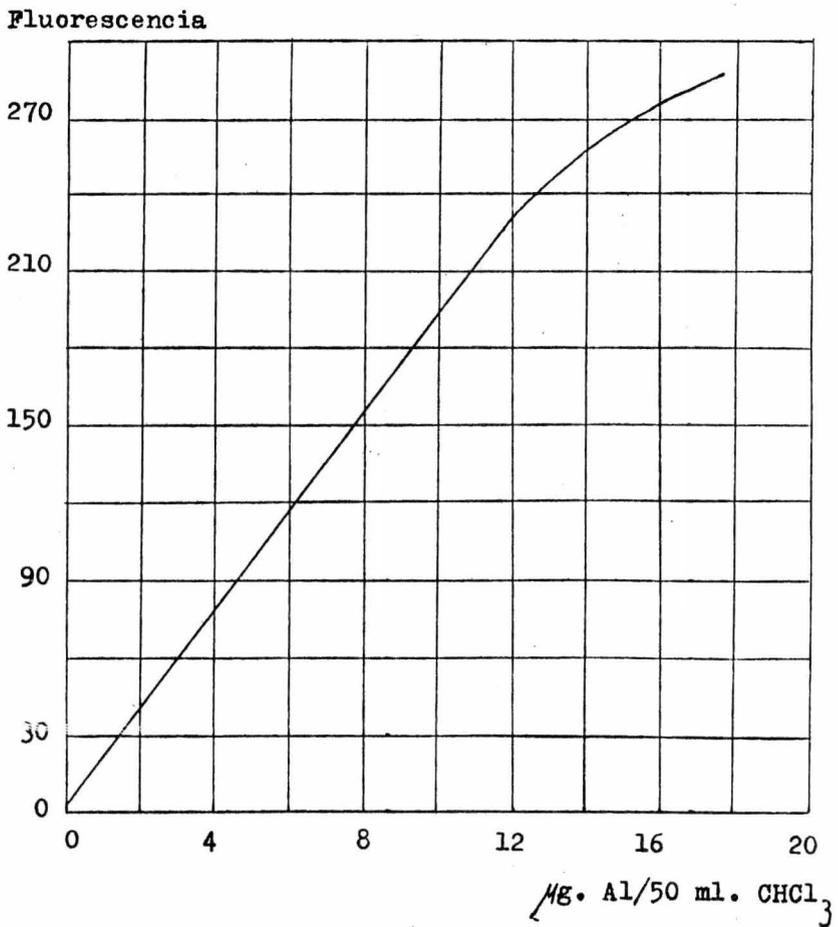


FIGURA 18

Concentración de aluminio contra fluore
rescencia en unidades arbitrarias



CONCLUSIONES:

El método propuesto puede ser aplicado a cualquier material en el que el aluminio pueda ser aislado a partir de iones interferentes que también produzcan fluorescencia. Este método tiene como ventajas sobre los colorimétricos que una pequeña muestra puede ser usada debido a lo sensitivo del método, además que en cantidades iguales a la concentración de aluminio, el fierro, titanio y vanadio no interfieren seriamente.

TEMA XII

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, Ohnesorge, Rogers, Popovych y otros (55), (56). 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 fluoresce a temperaturas ambientes. Por estos razonamientos se ve

que esta no es la causa de que no fluoreszca el complejo (57).

La relación entre la fluorescencia y la estructura química en el espacio ha sido también estudiada. La in-- formación estereoquímica de los 8-hidroxiquinolinatos me-- tállicos es escasa. Se ha reportado (58) que el zinc forma complejos tetrahédricos con la 8-hidroxiquinolina (or-- bitales- sp^3), y que el cobre forma un complejo cuadrado planar (orbitales- dsp^2) (59). Los complejos de plomo, mag-- nesio y cadmio son a menudo tetrahédricos mientras que -- los complejos de los metales divalentes de transición co-- mo níquel, cobalto y manganeso forman generalmente com-- plejos cuadrados planos. Los 8-hidroxiquinolinatos triva-- lentes como el del aluminio se ha encontrado que tienen un arreglo octahédrico (d^2sp^3) de los ligandos. Debido a estas razones, se supone que una carencia de la fluorescencia en los complejos de la 8-hidroxiquinolina con el cobre, níquel, cobalto y manganeso a temperatura ambien-- te sea provocada por la configuración cuadrada planar de los ligandos.

Suponiendo Ohnesorge y Rogers (60) que la "satura-- ción coordinativa" que ofrecen los complejos de estructu-- ra tetrahédrica u octahédrica pudiera ser la causa de la fluorescencia, intentaron formar un compuesto de 8-hidro-- xiquinolinato 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 fué 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 realzado por la presencia de átomos paramagnéticos en la molécula. Wehry (61) 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 puedan formar enlaces de hidrógeno. Además de que a menor temperatura las eficiencias son mejores para la fluorescencia (62).

Se puede observar en la tabla 27 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.

Se intentó un método en el laboratorio para determinar la fluorescencia del complejo y tratar de comprobar lo reportado sobre la no fluorescencia a temperatura ambiente.

PARTE EXPERIMENTAL:

Se hicieron las determinaciones fluorimétricas a extractos de 8-hidroxiquinolinato de cobre en cloroformo - preparados como lo reporta Moeller (63), a 3 diferentes temperaturas que fueron 10^o, 15 y 23^oC en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer, modelo 203 y se obtuvieron los siguientes resultados:

A diferentes concentraciones que variaron desde 50 p.p.b. hasta 127 p.p.b. 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 fluoresce a temperatura ambiente. No se hicieron las determinaciones a las temperaturas reportadas por los autores anteriores, 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 27

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 solución 0.10 mM. de Al(Ox) ₃ a temperatura ambiente.
Al	488	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

CONCLUSIONES:

Se encuentra que el 8-hidroxiquinolinato de cobre no fluorece a temperatura ambiente probablemente debido a alguno de los factores mencionados anteriormente o a la suma de todos. La poca fluorescencia obtenida a bajas temperaturas como método analítico no sirve debido a lo impráctico de las temperaturas y a lo bajo de las fluorescencias, además de que un método analítico debe ser siempre rápido, exacto y económico.

TEMA XIII

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 (64) 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 plana; 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-hidroxiquinolinato 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 que el paramagnetismo producirá un cruce miento 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 ca denas laterales en la molécula fluorescente que disipen gran parte de la energía de excitación en forma de ener gía 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 di solventes 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 la que se disipa mucha energía que causa la no fluorescencia de la molécula. Además, cuando se tiene el complejo en solu ción se obtiene una menor energía y eficiencia de la flu rescencia que cuando se tiene al complejo en un medio rí-

gido, 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 (65).

PARTE EXPERIMENTAL:

Se toma una cantidad adecuada de la solución acuosa de sulfato de níquel hexahidratado, de tal manera que -- contenga 5 μ g. 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 reacciones 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.

CONCLUSIONES:

Se ve que probablemente el 8-hidroxiquinolinato de níquel sí podría emitir fluorescencia bajo condiciones normales, si la pérdida por colisiones entre soluto y disolvente por cruzamiento de sistemas y por efecto del disolvente no fueran tan importantes para este compuesto. Por lo tanto, el método no es útil para el análisis porque las condiciones para que el complejo flourezca no -- son ni económicas ni sencillas (80°K y estado rígido con EPA).

TEMA XIV

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 I, 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 plata (66). 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 (67), nos proponemos 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 flourece con la 8-hidroxi-quinolina; 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 p.p.b.).

Se puede decir que la condición principal para la determinación 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-hidroxi-quinolina y la solución de plata se hacen como la recomiendan Goon (68) y Colatt (69).

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Solución patrón de nitrato de plata: Se pesa una cantidad de nitrato de plata grado reactivo de tal manera que contenga aproximadamente un gramo de plata. Se lleva a un matraz volumétrico de un litro y se diluye a la marca con agua destilada. Esta solución tiene una concentración de 1 mg. de Ag/ml. La solución se titula para saber la cantidad exacta de plata.

Solución de 8-hidroxiquinolina al 2 % en cloroformo: Se pesan 2 g. 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 g. 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 alícuota 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 llevan a un matraz de un litro, llevándolo a la marca con agua destilada. La solución obtenida de esta forma tendrá una concentración de 2 μ 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 5 embudos de separación de 250 ml. se agrega una cantidad de nitrato de plata que contengan 2,4,6,8 y 10 μ 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 de 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 p.p.b. y se puede aplicar -- cuando se tienen aparatos de alta sensibilidad como el utilizado en esta técnica, el que puede detectar la 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 la de aproximadamente 60 minutos.

A continuación se muestran los resultados obtenidos:

TABLA 28

Lectura de fluorescencia en unidades arbitrarias
a diferentes longitudes de onda para el 8-hidro-
xiquinolinato 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
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 29

Concentración contra fluorescencia del
8-hidroxiquinolinato de plata II

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

FIGURA 19

Espectro fluorescente del 8-hidroxiquinolinato de plata II
365 nm. de excitación

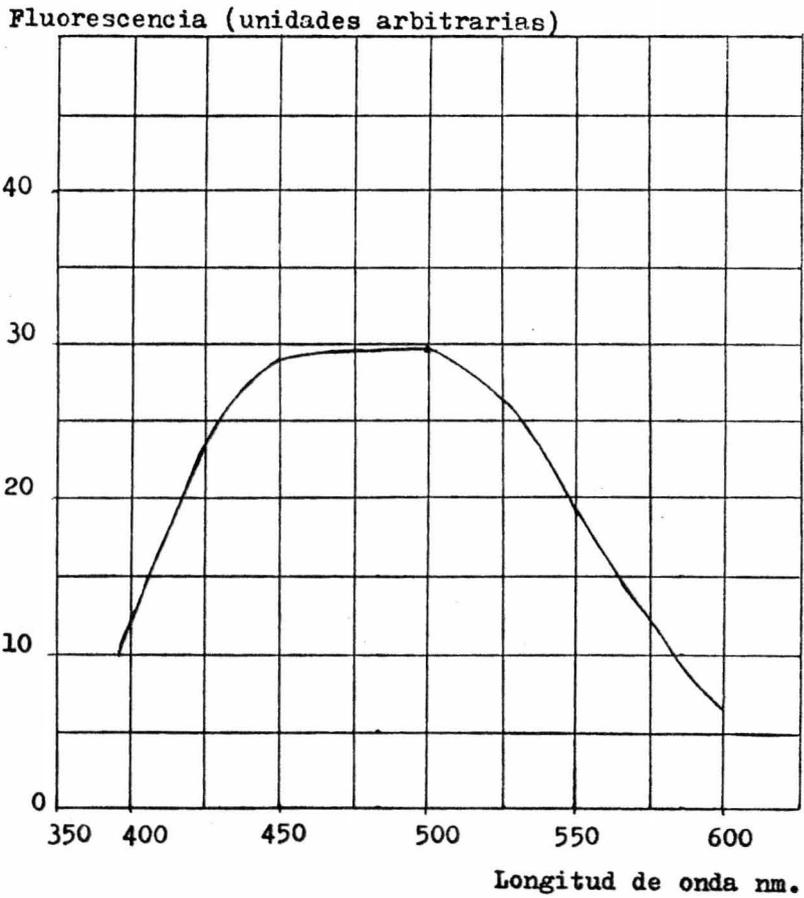
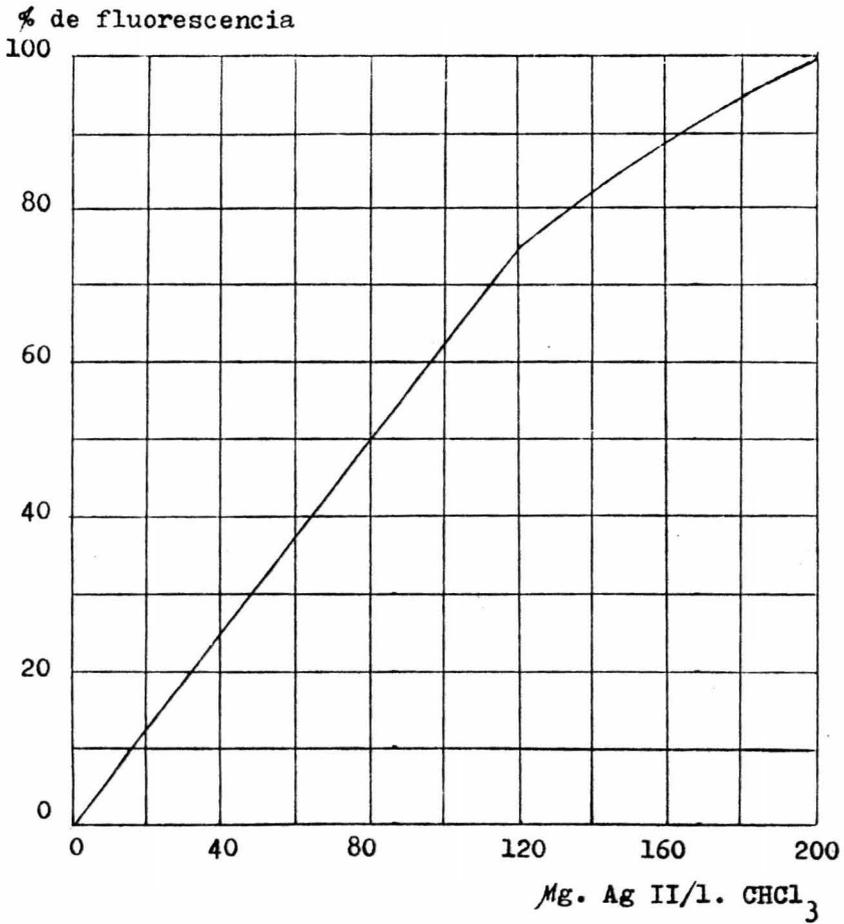


FIGURA 20

Concentración de plata II contra fluo
rescencia en unidades arbitrarias



CONCLUSIONES:

Se observa que el método en este caso fué útil hasta 200 p.p.b.

De la oxidación de los iones plata I a plata II, se debe probablemente que el complejo se vuelva fluorescente pudiendo con este hecho hacerse la determinación, que es bastante selectiva debido a que solo pocos iones metálicos forman complejos fluorescentes con la 8-hidroxiquinolina.

TEMA XV

DETERMINACION FLUORIMETRICA DE ZINC
CON 8-HIDROXIQUINOLINA

Al igual que el aluminio, galio, plata, indio, el zinc puede ser determinado al medir la fluorescencia que produce al ser complejado por la 8-hidroxiquinolina.

Por el método tradicional, el zinc es extraído a partir de la solución acuosa con una solución de 8-hidroxiquinolina en un disolvente orgánico (generalmente cloroformo), a un pH superior a 4.5 y posteriormente a los extractos clorofórmicos se les determina su fluorescencia. Este procedimiento presenta algunas desventajas como son: que la intensidad de la fluorescencia es dependiente del disolvente usado.

Popovych y Rogers (70) han encontrado que altas intensidades de fluorescencia se obtienen con éter dietílico y con tetrahidrofurano, y un decremento en la fluorescencia se reporta con cloroformo y etanol, lo cual en el caso del cloroformo puede ser debido a la influencia desactivadora que tienen los halógenos y en el caso del alcohol puede ser interpretada como una desactivación debida a los enlaces de hidrógeno con el disolvente, lo cual implica una pérdida de energía por el sistema (71).

Los disolventes recomendados para obtener altas intensidades de fluorescencia poseen las siguientes desventajas: el tetrahidrofurano presenta miscibilidad con el agua, por lo cual no puede ser usado para extraer quela-

tos a partir de soluciones acuosas; y el éter dietílico, el cual permite alta intensidad de fluorescencia, es muy poco usado debido a su propiedad de poca solubilidad para los quelatos. Por estas razones y otros factores como son tiempo, uso de reactivos, etc. se ve la conveniencia que ofrece el método que propone Merritt (72), el cual se basa en medir la fluorescencia producida por una turbidez del complejo formado entre el zinc y la 8-hidroxi-quinolina en medio acuoso.

La mayoría de los métodos fluorescentes desarrollados con anterioridad se basaban en soluciones verdaderas, pero la fluorescencia no solo puede ser aplicada a soluciones sino también a vapores atómicos como en el caso del sodio, o puede ser aplicada como en este caso, a la turbidez de un compuesto. Este método ofrece como ventajas el no hacer uso de extracciones o filtraciones, el no tener que emplear cloroformo lo cual puede ser caro o no contar con él en el momento de la determinación. Ofrece como desventajas la de que el reactivo, el cual debe ser añadido en un ligero exceso, absorbe la luz que excita a la molécula para que fluoreszca, lo que obliga a usar filtros adecuados en el fluorímetro, además de que la concentración del reactivo debe ser controlada.

A continuación se describe el método empleado por Merritt:

PARTE EXPERIMENTAL:

REACTIVOS:

Una solución patrón de cloruro de zinc se prepara -

al disolver 4.0982 g. de zinc metálico puro (bajo en contenido de fierro, plomo y arsénico) en 35 ml. de ácido clorhídrico concentrado y diluir la solución a 2 litros con agua destilada. Una solución conteniendo 0.02049 mg. de zinc/ml. se prepara al diluir 10 ml. de la solución anterior a un litro.

Una solución al 5 % de 8-hidroxiquinolina se prepara al disolver 5 g. de 8-hidroxiquinolina pura en 12 g. de ácido acético glacial y diluir a 100 ml. con agua destilada.

Una solución al 2 % de goma arábiga se prepara al moler 2 g. de goma arábiga en un mortero hasta que esté fina y disolverla en agua destilada hasta 100 ml. de solución. La solución se filtra si no está clara.

Una solución de acetato de amonio 2 N se obtiene al disolver 154 g. de acetato de amonio puro en agua destilada y llevar a un litro.

Una solución patrón de fluoresceína se prepara de la siguiente manera: una solución alcohólica al 0.1 % de fluoresceína se agrega gota a gota a un litro de agua hasta que la solución resultante tenga una fluorescencia igual a la de una turbidez producida por 0.30 mg. de zinc. Alrededor de 0.35 ml. de fluoresceína es requerida.

PROCEDIMIENTO:

Cantidades de solución patrón de zinc conteniendo entre 0.05 y 0.50 mg. de zinc se ponen en un matraz volumétrico de 50 ml. y 5 ml. de acetato de amonio 2 N y 2 ml. de la solución de la goma arábiga se añaden. La mezcla -

se diluye con agua destilada a aproximadamente 45 ml. y se agita. Usando una pipeta serológica se agregan 0.20 ml. de 8-hidroxiquinolina al 5 % y la solución se diluye a la marca con agua destilada y se agita fuertemente. La solución turbia se pone en una celda del fluorímetro y se mide la fluorescencia lo más rápido posible.

Se emplea un fluorímetro Lumetrón modelo 402 BF. El instrumento se iguala a 100 con la solución de fluoresceína y a 0 con el blanco que contiene todos los reactivos menos el zinc. Un filtro de banda estrecha de 420 nm. de máxima transmisión se emplea en el rayo primario. Ya que la luz fluorescente producida es amarillo-verdosa, el filtro secundario amarillo proporcionado con el instrumento para las determinaciones de riboflavina se emplea en el frente de las celdas.

Las determinaciones se hacen 2 o 3 minutos después de que el reactivo ha sido agregado. El tiempo exacto no es crítico. La turbidez permanece igual por lo menos 25 minutos.

RESULTADOS:

La fluorescencia del complejo de zinc es más intensa cuando es excitado por luz de longitud de onda corta en la región de 350 nm. a 460 nm. Después de 460 nm. la fluorescencia desaparece o es muy pequeña para ser medida. La 8-hidroxiquinolina tiene fuertes absorciones en el cercano ultravioleta y tiene absorción aún medible a 460 nm. En la figura 21 se muestra el porcentaje de transmisión para los filtros y el reactivo.

En la figura 22 se muestran las lecturas del fluo-

rímetro contra la cantidad del reactivo, usando tres filtros primarios diferentes. Se usa una cantidad intermedia de zinc y se observa el efecto de añadir 0.1 y 0.3 ml. de la solución de 8-hidroxiquinolina en lugar de los 0.2 ml. usados. También se muestra en esta figura el método de cálculo para el filtro de 440 nm. A 440 nm. el error en mg. Zn/0.1 ml. de variación en la cantidad del reactivo añadido es 0.08 mg.; a 420 nm. el valor es de 0.06 mg. y a 390 nm. el valor es de 0.13. El mejor filtro es el que presenta la más grande sensibilidad para el zinc con la menor variación debida al cambio en la concentración del reactivo. De aquí se concluye que el filtro de 420 nm. es el más usado.

La goma arábica influencía la intensidad de la fluorescencia. La fluorescencia es más intensa cuando no se añade goma arábica pero la estabilidad es menor.

El uso de 4 ml. de goma arábica en lugar de 2 ml. causa un decremento en la fluorescencia correspondiente a un error de tan solo 0.005 mg. de zinc.

El método es aplicable para 0.4 mg. a 12 mg. de zinc por litro de solución, con una exactitud de aproximadamente 0.02 mg., o sea, se pueden determinar cantidades hasta de 400 p.p.b.

FIGURA 21

Transmisión de filtros y reactivo

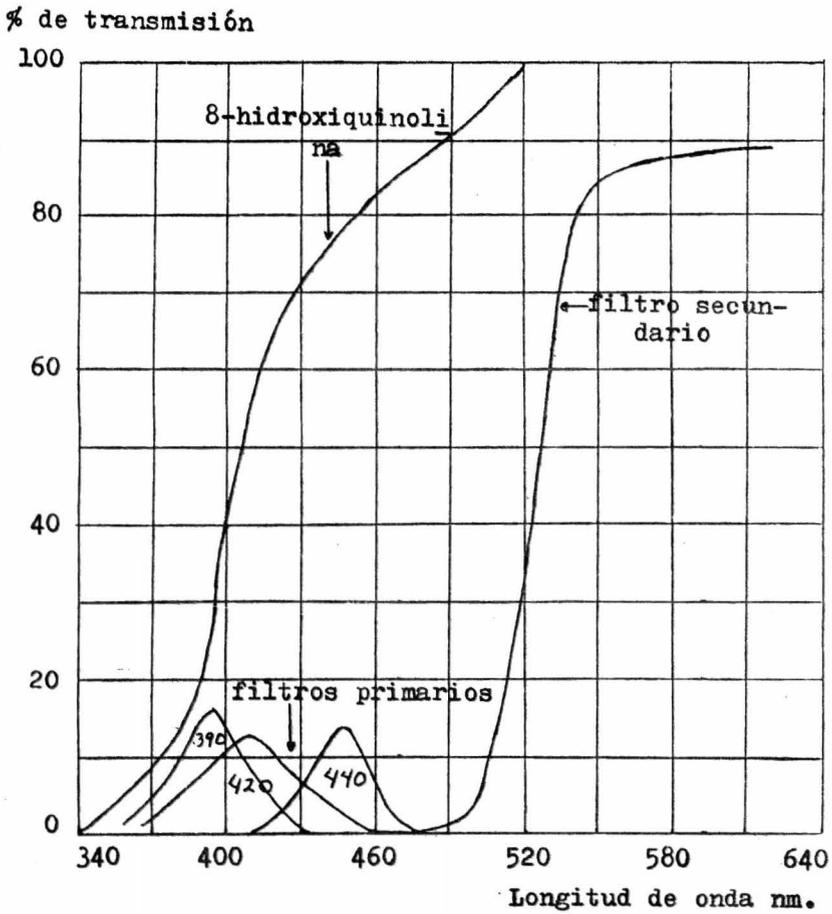
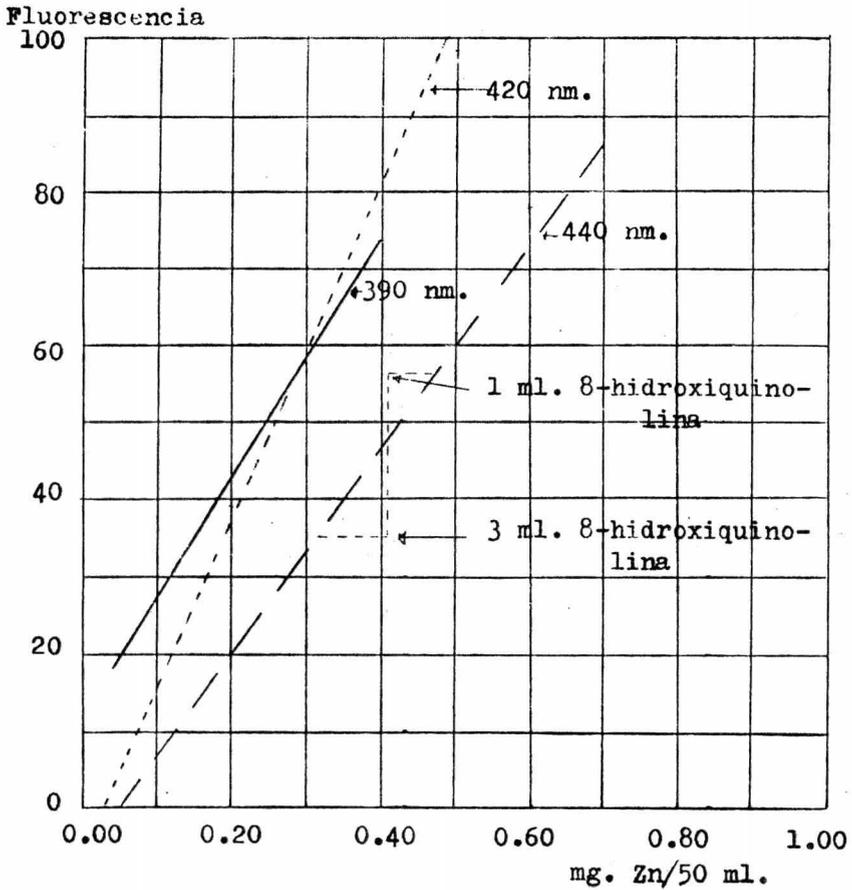


FIGURA 22

Concentración de zinc contra fluo
rescencia en unidades arbitrarias



CONCLUSIONES:

De la rapidez y exactitud del método se concluye que puede tener grandes aplicaciones además de no ser necesarias para las extracciones con disolventes orgánicos. Este método ofrece como pequeñas desventajas, que la determinación debe efectuarse lo más rápidamente posible y la curva de calibración debe ser hecha bajo las mismas condiciones en que se tratan las muestras problema.

CAPITULO III

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

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

El estudio sobre la determinación de aluminio, cobre, níquel, plata y zinc por los métodos gravimétrico, colorimétrico y fluorimétrico usando como reactivo la 8-hidroxi quinolina, se pudo llevar a cabo después de hacer una investigación y revisión de los trabajos reportados en la literatura química sobre el tema. Los métodos de análisis que no se encontraron fueron diseñados por nosotros con ayuda de los maestros asesores y se realizaron en el laboratorio de análisis instrumental de la Facultad de Química.

De las técnicas reportadas en la literatura se hizo un estudio comparativo para encontrar la más adecuada, además de que en algunos casos, comprobar su utilidad.

Del trabajo en el laboratorio se lograron obtener 3 técnicas de análisis que no habían tenido gran desarrollo, con un buen grado de exactitud. Estas técnicas son: la gravimétrica, colorimétrica y fluorimétrica para plata usando 8-hidroxiquinolina como reactivo complejante. Para el níquel y el cobre se trataron de encontrar condiciones adecuadas para su determinación fluorimétrica con el mismo reactivo, sin embargo, no se obtuvo éxito debido a que las condiciones para las determinaciones no son prácticas ni se pueden conseguir en un laboratorio más o menos bien equipado.

La forma en que el contenido de esta tesis puede ayudar, ya sea a nivel educativo o industrial, es ahorrando tiempo y dinero, debido a que si se trata de determi-

nar un elemento en diferentes ámbitos de concentración, se puede usar un solo reactivo y con solo variar el método se pueden obtener las condiciones requeridas.

Por otro lado, cuando se trata de determinar a todos o a alguno de los elementos que se estudiaron en este trabajo, se puede usar el mismo reactivo base (8-hidroxiquinolina), tomando solamente como precauciones separar los elementos que puedan interferir en la determinación. Por esta razón, se ahorrará el tiempo que se emplea en la preparación de un reactivo base para cada elemento y las determinaciones serán más rápidas debido a que esencialmente se sigue el mismo mecanismo.

Tratamos de combinar en este trabajo la obtención de datos bibliográficos, su estudio y el trabajo de laboratorio, y no enfocar la tesis a uno de estos campos solamente, debido a que creemos que en la vida profesional se deben de complementar y auxiliar las dos clases de investigación.

CAPITULO IV

BIBLIOGRAFIA

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

- 1.- BERG, R. Z. Analyt. Chem. 71, 369, (1927).
- 2.- HAHN. Z. Analyt. Chem. 71, 122, (1927).
- 3.- KOLTHOFF, I.M. Chem. Weekblad. 24, 606, (1927).
- 4.- KNOWLES, H.E. Journal of Research of the National Bureau of Standards. 15, 87, (1935).
- 5.- CHALMERS, R.A. and BASIT, M.A. Analyst. 92, 680, (1967).
- 6.- MAREC, D.J., SALESIN, E.D. and GORDON, L. Talanta. 8, 293, (1961).
- 7.- HOWICK, L. C. and JONES, J.L. Talanta. 9, 1037, (1962).
- 8.- CLASSEN, A. and BASTINGS, L. Analyst. 92, 614, (1967).
- 9.- SWIFT, E.H. A System of Chemical Analysis. Prentice-Hall Inc. New York. 1958.
- 10.- HOWICK, L.C. and JONES, J.L. Talanta. 10, 197, (1963).
- 11.- WELCHER, F.J. Organic Analytical Reagents. D. Van Nostrand. New York. 1947.
- 12.- HOWICK, L.C. and JONES J.L. Talanta. 10, 189, (1963).
- 13.- STARY, J. Analytica Chimica Acta. 28, 144, (1963).
- 14.- WELCHER, F.J. Organic Analytical Reagents. D. Van - Nostrand. New York. 1947.
- 15.- WELCHER, F.J. Organic Analytical Reagents. D. Van - Nostrand. New York. 1947.
- 16.- JONES, J.P., HILEMAN, O.E. and GORDON, L. Talanta - 10, 111, (1963).
- 17.- FRISCHING, F.H. and BREWER, J.G. Analytical Chemistry. 35, 1630, (1963).
- 18.- VANCE, J.E. and BORUP, R.E. Analytical Chemistry. 25, 614, (1953).

- 19.- MOYER, H.V. and REMINGTON, W.J. Industrial and Engineering Chemistry. Anal. Ed. 10, 212, (1938).
- 20.- WELCHER, F.J. Organic Analytical Reagents. D. Van Nostrand. New York. 1947.
- 21.- WELCHER, F.J. Organic Analytical Reagents. D. Van Nostrand. New York. 1947.
- 22.- GENTRY, C.H.R. and Sherrington, L.G. Analyst. 71 432, (1946).
- 23.- SANDELL, E.B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3 ed. Interscience Publishers. New -- York. 1959.
- 24.- BURKE, K.E. Analytical Chemistry. 38, 1608, (1966).
- 25.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 346, (1943).
- 26.- GENTRY, C.H.R. and Sherrington, L.G. Analyst. 71 432, (1946).
- 27.- MARGERUM, D.W., SPRAIN, W. and BANKS, CH.V. Analytical Chemistry. 25, 249, (1953).
- 28.- WIBERLEY, S.E. and BASSETT, L.G. Analytical Chemistry. 21, 609, (1949).
- 29.- GOTO, H. Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.; First Ser. 26, 418, (1938).
- 30.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 346, (1943).
- 31.- SNELL, F.D. and SNELL, C.T. Colorimetric Methods of Analysis. Vol. II y II A. D. Van Nostrand. New York. 1959.
- 32.- KOLTHOFF, I.M. Treatise on Analytical Chemistry. Interscience Encyclopedia. New York. 1959.

- 33.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 348, (1943).
- 34.- DILTS, R.V. Journal of Chemical Education. 47, 661, (1970).
- 35.- GOTO, H. Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ.; First Ser. 26, 418, (1938).
- 36.- MOELLER, T. Journal of American Chemical Society. 63, 2625, (1941).
- 37.- DILTS, R.V. Journal of Chemical Education. 47, 661, (1970).
- 38.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 348, (1943).
- 39.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 346, (1943).
- 40.- OKI, S. and TEKADA, I. Analytica Chimica Acta. 66, 201, (1973).
- 41.- MUKHEDKAR, A. J. and DESPHANDE, N.V. Analytical -- Chemistry. 35, 47, (1963).
- 42.- STARY, J. Analytica Chimica Acta. 28, 132, (1963).
- 43.- RYAN, D.E. and PAL, B.K. Analytica Chimica Acta. 44, 387, (1969).
- 44.- COTTON, F.A. y WILKINSON, G. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley. México. 1971.
- 45.- COTTON, F.A. y WILKINSON, G. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley. México. 1971.
- 46.- KOLTHOFF, I.M. and SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. MacMillan. New York. 1962.
- 47.- SKOOG, D.A. and WEST, D.M. Principles of Instrumental Analysis. Holt Rinehart and Winston. New York. 1971.

- 48.- SANDELL, E.B. Colorimetric Determination of Traces of Metals. Interscience Publishers. New York. 1959.
- 49.- SNELL, F.D. and SNELL C.T. Colorimetric Methods of Analysis. 3 ed. D. Van Nostrand. New York. 1948.
- 50.- MEDLIN, W.L. Analytical Chemistry. 32, 632, (1960).
- 51.- GOON, E.; PETLEY, J.E; McMULLEN, W.H. and WIBERLEY, S.S. Analytical Chemistry. 25, 608, (1953).
- 52.- NOLL, CH. A. and STEFANELLI, L.J. Analytical Chemistry. 35, 1914, (1963).
- 53.- COLLAT, J.W. and ROGERS, L.B. Analytical Chemistry. 27, 961, (1955).
- 54.- GOON, E.; PETLEY, J.E.; McMULLEN, W. H. and WIBERLEY, S.S. Analytical Chemistry. 25, 608, (1953).
- 55.- OHNESORGE, W.E. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 14, 27, (1959).
- 56.- POPOVYCH, O. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 15, 584, (1959).
- 57.- POPOVYCH, O. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 15, 585, (1959).
- 58.- LIU, J.C.L. and BAILAR, J.C. Jr. Journal of American Chemical Society. 73, 5432, (1951).
- 59.- KRUH, R. and DWEGGENS, C.W. Journal of American Chemical Society. 77, 806, (1955).
- 60.- OHNESORGE, W.E. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 14, 37, (1959).
- 61.- WEHRY, E.L. Fluorescence. Guilbault. Pág. 98. Mar cil Dekker. New York. 1967.
- 62.- HERCULES, D.M. Fluorescence and Phosphorescence Analysis. Interscience Publishers. New York. 1966.

- 63.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 347, (1943).
- 64.- OHNESORGE, W.E. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 14, 30 (1959).
- 65.- MOELLER, T. Industrial and Engineering Chemistry. 15, 347, (1943).
- 66.- STARY, J. Analytica Chimica Acta. 28, 134, (1963).
- 67.- RYAN, D.E. and PAL, B.K. Analytica Chimica Acta. — 44, 385, (1969).
- 68.- GOON, E.; PETLEY, J.E.; McMULLEN, W.H. and WIBERLEY, S.S. Analytical Chemistry. 25, 608 (1953).
- 69.- COLLAT, J.W. and ROGERS, L.B. Analytical Chemistry. 27, 961, (1955).
- 70.- POPOVYCH, O. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 16, 49, (1960).
- 71.- POPOVYCH, O. and ROGERS, L.B. Spectrochimica Acta. 16, 52, (1960).
- 72.- MERRITT, L.L. Jr. Industrial and Engineering Chemistry. 16, 758, (1944).
- 73.- FLAGG, J.F. Organic Reagents used in Gravimetric and Volumetric Analysis. Interscience Publishers. New York. 1948.
- 74.- WILLARD, H.H.; MERRITT, L. y DEAN, J.A. Métodos Instrumentales de Análisis. Continental. México. 1972.
- 75.- LYALIKOV, Y. Physicochemical Analysis. Mir Publishers. Moscow. 1968.
- 76.- KOLTHOFF, I.M. and STENGER, V.A. Volumetric Analysis. Vol. I. 2 ed. Interscience Publishers. New York. 1942.

- 77.- FLASCHKA, H.A.; BARNARD, A.J. Jr. y STURROCK, P.E.
Química Analítica Cuantitativa. Vol. I y II. Comp
paña Editorial Continental S.A. México. 1973.
- 78.- SCOTT, W.W. Standard Methods of Chemical Analysis.
5 ed. D. Van Nostrand. New York. 1940.