

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



DETERMINACION DE VANADIO POR

METODOS FOTOCOLORIMETRICOS

MONOGRAFIA

ARTURO ANDRADE CUERVO

Q U I M I C O

México, D. F.

1979



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.

CLAS TESIS 1979

ISS M.T. 19

FECHA _____

PROC _____

NO _____



MONOGRAFIA

ACTOR

U N A M

PRESIDENTE: Profa. Alicia Benítez de Altamirano

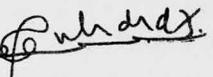
VOCAL: Prof. Alberto Obregón Pérez

Jurado asignado originalmente **SECRETARIO:** Prof. Pedro Villanueva González
según el tema

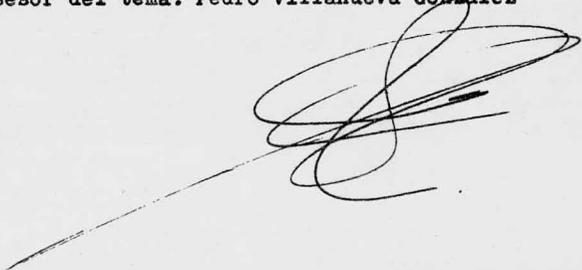
1er. SUPLENTE: Prof. Carlos Romo Medrano

2o. SUPLENTE: Prof. Jorge A. Campos Robles

Sitio donde se desarrolló el tema: Biblioteca de la Facultad de Química UNAM

Nombre completo y firma del sustentante: Arturo Andrade Cuervo 

Nombre completo y firma del asesor del tema: Pedro Villanueva González



Esto es un regalo para mis padres:

María Esther Cuervo Sosa y Ciro Andrade Flores,

por la fe, el apoyo total y la paciencia

que me dedicaron aun con sacrificios

durante más de 16 años en que fui estudiante.

INDICE

	Página
Prólogo.....	5
I.-Generalidades del vanadio.....	6
II.-Teoría de la fotometría.....	12
III.-Aparatos.....	19
IV.-Métodos analíticos.....	23
Fotométricos.....	24
Espectrofotométricos.....	43
V.-Tablas de resultados.....	116
VI.-Espectros de absorción.....	129
VII.-Conclusiones.....	161
VIII.-Bibliografía.....	165
De(in)dicatoria.....	172

PROLOGO

En el presente trabajo se ofrece una amplia variedad de reactivos que permiten -por métodos fotométricos, fotocolorimétricos y espectrofotométricos- la determinación de vanadio en muestras tan diversas, como aceros, minerales, alimentos, tejidos animales, hojas vegetales, materiales biológicos y de uranio, ya sea que el metal se encuentre en estado penta o tetra valente.

Es necesario señalar que todos los complejos formados para tal efecto, son coloridos y absorben en la región visible; por esta razón se decidió catalogar todos los métodos como fotocolorimétricos, como lo indica el título de esta monografía. Sin embargo, para facilitar la consulta de la misma, el reporte de las técnicas se dividió en fotométricas y espectrofotométricas.

También es importante indicar que la información contenida en esta monografía equivale a una fracción minoritaria de las investigaciones realizadas al respecto. Así, después de una revisión del Chemical Abstracts en el periodo 1956-1977, de un total de 201 referencias únicamente se encontraron 68 en nuestras bibliotecas. Esto se debe a que el autor se limitó a investigar en las revistas existentes en las bibliotecas de la República Mexicana.

No obstante, el presente trabajo constituye un buen directorio de métodos fotocolorimétricos para determinar el elemento número 23, vanadio, y de su estudio se desprende que en las técnicas ofrecidas sí existen reactivos que reúnen las características necesarias para efectuar un análisis rápido, sencillo, sin interferencias e, incluso, pedagógico.

I GENERALIDADES DEL VANADIO

ERITRONIO, EL VERDADERO NOMBRE DEL ELEMENTO 23

En 1801, Andrés Manuel del Río y Fernández, profesor de Mineralogía en el Real Seminario de Minería de México, descubrió en el plomo pardo de Zimapán, Hidalgo, un nuevo elemento al que inicialmente llamó pancromo y más tarde, en forma definitiva, eritronio, como referencia al color rosa de los compuestos que formaba este nuevo metal.

Asimismo, con el propósito de que su aportación fuera conocida en el medio científico de Europa, el profesor del Río aprovechó la visita que en 1802 hizo Alejandro von Humboldt a nuestro país, y le entregó algunas muestras que contenían eritronio.

De vuelta al viejo mundo, el ilustre alemán entregó los minerales al investigador M. Collet-Descotils, quien se encargaría de analizarlos y corroborar el importante descubrimiento para difundirlo entre sus colegas. Desgraciadamente, este científico realizó un torpe análisis de las muestras y de una manera escueta informó que no contenían un nuevo elemento sino cromo, metal descubierto en 1797 y que también forma compuestos coloridos. En consecuencia, la aportación del profesor Manuel del Río fue declarada sin validez.

La historia se repitió en 1830. En una mena de hierro, el sueco Sefström "redescubrió" el eritronio y lo denominó vanadio, en homenaje a Vanadis, diosa del amor en la mitología escandinava.

Ante la confusión, y luego de estrictos análisis y confrontaciones, los eminentes químicos Wöhler y Berzelius, así como Humboldt, reconocieron la

investigación que había hecho el profesor del Río 29 años antes, y le dieron la prioridad del descubrimiento.

Sin embargo, a pesar de la tardía rectificación, el nombre del elemento 23 no ha sido corregido hasta la fecha.

Al respecto, vale la pena mencionar algunas reglas sugeridas por el profesor F. A. Paneth, relacionadas con la manera en que deben nombrarse los nuevos elementos; a saber: "El derecho a poner un nombre a un elemento debe corresponder a quien dé una prueba definitiva de la existencia de uno de sus isótopos" (regla 1). "Si una pretensión a un descubrimiento de tal naturaleza ha sido aceptada en el pasado, pero es refutada por investigaciones posteriores, el nombre otorgado debe ser eliminado y sustituido por aquel que haya escogido el verdadero descubridor".

Estas reglas -como señaló el científico Manuel Sandoval Vallarta, discípulo de Einstein- son aplicables y convienen al caso del elemento 23, que consecuentemente no debe llamarse vanadio sino eritronio.

EL VANADIO, ELEMENTO DE TRANSICION

El vanadio es un metal de color gris acero, muy duro (punto de fusión: 1 700°C), cuya abundancia en la corteza terrestre es del orden de 0.02 por ciento. Sin embargo, se encuentra distribuido en cerca de 60 minerales formando redes cristalinas con otros elementos; sus fuentes más importantes son: patronita, VS_4 ; vanadinita, $Pb_5(VO_4)_3Cl$; carnotita, $K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2} H_2O$, y navajofita, $V_2O_5 \cdot 3H_2O$.

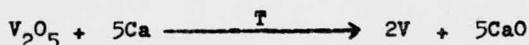
Respecto a sus propiedades, a temperatura ambiente es muy estable; no es atacado por el aire, agua, álcalis y ácidos no oxidantes; únicamente se disuelve en HNO_3 , H_2SO_4 y otros poderosos oxidantes. Pero a altas temperaturas, como las de los procesos termometalúrgicos, se combina fácilmente con oxígeno, nitrógeno y carbono, entre otros elementos.

Por lo anterior es muy difícil de obtenerlo puro, y generalmente se usa en forma de ferrovanadio (aleación que contiene de 25-50% de vanadio) en la preparación de aceros al vanadio, pues confiere ductibilidad y resistencia. Este tipo de aceros, normalmente, contienen un 3 por ciento de vanadio.

Asimismo, el vanadio que se expende en el comercio contiene de 1-2% de carbono. Es necesario señalar que cuando el vanadio llega a contener un 10% de este elemento, el punto de fusión aumenta de 1 700 a 2 700°C.

OBTENCION

El método general para obtener vanadio consiste en reducir sus óxidos con Ca, Al o Na, como se indica en la siguiente reacción:



Industrialmente se obtiene a partir de sus minerales, como la patronita. En este caso, el mineral se trata con HCl, Na_2CO_3 o NaNO_3 ; se concentra la solución y mediante NH_3 se precipita el NH_4VO_3 . En seguida, este vanadato se calienta para obtener V_2O_5 , que se reduce con carbono, en una reacción similar a la anotada anteriormente. Sin embargo, el metal se obtiene con impurezas de carburo de vanadio.

Un método adecuado para obtenerlo con un alto porcentaje de pureza consiste en purificar cuidadosamente el VI_4 , vaporizarlo y finalmente descomponerlo al vacío sobre un alambre caliente.

ESTADOS DE OXIDACION

Debido a que tiene incompleto el orbital d, el vanadio se considera un elemento de transición; sus electrones de valencia, $3d^3 4s^2$, tienen energía de ionización (EI) muy bajas: $\text{EI}_1 = 6.74$ y $\text{EI}_5 = 65.2$ ev. Por esta razón, puede haber varios arreglos electrónicos posibles en los orbitales y así el vanadio presenta varios estados de oxidación.

Así, existen varios iones del metal, cada uno con su color característico, los cuales forman complejos de geometría determinada, a saber:

V(II), de configuración $3d^3$, de color violeta, forma complejos octaédricos de poca estabilidad, fácilmente oxidables y por lo mismo carece de interés.

V(III), de configuración $3d^2$ y color verde, también reductor y fácil de oxidar con el aire a V(IV); la mayoría de los complejos que forma son aniónicos, pero de poca importancia.

V(IV), de configuración $3d^1$, de color rojo pardo, que es el más estable de todos los estados de oxidación del vanadio; su química es la misma que

la del vanadilo, VO^{+2} , de color azul, en el que el vanadio tiene el estado de oxidación IV. Los complejos que forman son catiónicos, neutros y aniónicos, dependiendo de la naturaleza de los ligantes.

Finalmente, el V(V), de configuración $3d^0$, cuyo color va de amarillo a rojo, forma complejos tanto octaédricos como tetraédricos, y es el más importante por ser el más oxidante de los iones de vanadio. El compuesto más representativo en que el vanadio tiene dicho estado de oxidación es el V_2O_5 , que en solución adquiere fácilmente el estado coloidal. Cuando este compuesto reacciona con bases forma vanadatos, y con ácidos forma sales del ion pervanadilo, VO^{+3} , de color amarillo. Existe además otro radical en que el vanadio tiene estado de oxidación V, y es el VO_2^+ , llamado dioxovanadio.

II TEORIA DE LA FOTOMETRIA

EL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO

La luz es una forma de energía radiante que presenta propiedades de partícula y onda; esto es, que le son propios los fenómenos de refracción, interferencia y reflexión; y además se absorbe y transmite en minúsculas partículas llamadas fotones.

Cuando la energía radiante se considera como un movimiento de onda continuo, la frecuencia con que se propaga un fotón es inversamente proporcional a la longitud de onda de la radiación luminosa. Con base en estas apreciaciones y la naturaleza de los cambios ocasionados por dicha radiación, se define el llamado espectro electromagnético.

Dicho espectro comprende, entre otras, dos regiones principales, muy relacionadas con el presente trabajo monográfico: la ultravioleta (UV) y la visible.

La región UV se ubica entre 200 y 380 μm o nanómetros, y la visible de 380 a 780 μm . En estos rangos, conforme aumenta la longitud de onda disminuyen la energía y la frecuencia con que se propaga la radiación luminosa.

ABSORCION DE LA ENERGIA RADIANTE

Cuando un haz luminoso interactúa con una sustancia, si los fotones tienen cantidades de energía apropiadas, pueden ocurrir los siguientes fenómenos, en el orden creciente de energía que necesitan para manifestarse: cambios translacionales, rotacionales, vibracionales, y transiciones electrónicas.

Así, cuando la radiación luminosa tiene energía comprendida entre las regiones UV y visible, al chocar con una sustancia produce en ésta transiciones electrónicas.

Este fenómeno consiste en saltos de electrones de un nivel inferior de energía a otro excitado. En la región visible estos brinco se explican por la Teoría del Campo de los Ligantes, según la cual los electrones d , en los iones complejos (octaédricos) se acomodan, pasando de un nivel energético (t_{2g}) inferior a otro de mayor energía (e_g) e incompleto, o viceversa, como en el caso de los complejos tetraédricos.

Más adelante, esta radiación absorbida se disipa en forma de calor. En el curso de este trabajo se verá que los complejos formados son estables durante un periodo temporal muy limitado.

EL ESPECTRO DE ABSORCION

Las transiciones electrónicas se manifiestan entre niveles electrónicos, cuya diferencia de energía es relativamente grande. En la región visible este cambio involucra de 35-71 Kcal/mol, pero este valor aumenta varios centenares en la zona ultravioleta.

Respecto a los cambios vibracionales, basta decir que la temperatura ambiente puede provocarlos desde un estado base a otro excitado; estos toman la forma de un grupo de líneas verticales, y a ello se debe el ancho de la banda de absorción.

El conjunto de estas radiaciones absorbida y emitida, luego de provocar los cambios mencionados, recibe el nombre de espectro de absorción. Cada sustancia tiene un espectro característico, el cual indica la longitud de onda (λ) de la radiación absorbida y la relación de la absorbancia con el complejo formado, entre otras cosas.

De lo anterior se deduce que la absorción de la energía radiante, así como la longitud de onda en que esta se realiza, dependen de la estructura de la sustancia absorbente con la cual choca el haz luminoso.

La relación de la absorbancia con la longitud del recipiente que contiene la sustancia, así como con la concentración de esta última, se explican en el siguiente apartado.

LA ABSORBANCIA

Visto en el plano cuantitativo, el choque de la energía radiante con una sustancia lleva a las siguientes consideraciones. Cuando el haz monocromático (haz que transporta radiación de una sola longitud de onda) interactúa con la materia le pueden suceder varias cosas: reflejarse; dispersarse, debido a alguna materia suspendida; refractarse; y atravesar la materia, registrándose una pequeña absorción y cierta pérdida de energía. Esto último involucra una transferencia de energía al medio, cuya cantidad depende de la estructura molecular de la sustancia.

Para comprender mejor este caso de absorción, se denomina P_0 a la energía del haz que choca contra la sustancia, y P la energía radiante transmitida, luego de haber atravesado la muestra.

La relación del poder radiante transmitido al poder incidente en la muestra se llama transmitancia (T), esto es:

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Sin embargo, la más usual medida de energía radiante es la absorbancia (A), la cual equivale al logaritmo del recíproco de la transmitancia:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad A = \log \frac{P_0}{P}$$

En los aparatos usados en fotometría lo que generalmente se mide es la absorbancia, cuya relación con los factores de la muestra está determinada por las leyes que a continuación se explican.

LEYES DE LA FOTOMETRIA

La teoría de la fotometría está basada en las leyes de Lambert y Beer, mismas que pueden ser combinadas.

La Ley de Lambert establece que cuando un haz monocromático entra en un medio absorbente, su poder radiante disminuye en forma proporcional a la longitud del medio (b) que atraviesa; es decir, si el primer espesor absorbe la mitad de la radiación, el segundo absorberá un cuarto de aquella, el que sigue un octavo, y así, en progresión geométrica.

Este enunciado se expresa en la siguiente fórmula matemática:

$$A = \log \frac{P^0}{P} = kb$$

Por otra parte, la Ley de Beer sostiene que el poder radiante de un haz decrece en la medida en que aumenta la concentración C del medio que atraviesa, o sea:

$$A = \log \frac{P^0}{P} = k'C$$

Las expresiones matemáticas de ambas leyes pueden combinarse, representando las constantes k y k' por una sola, denominada absorbencia (a). Entonces:

$$A = \log \frac{P^0}{P} = abC$$

Esta nueva constante a depende de la longitud de onda de la radiación del haz y de la naturaleza del medio absorbente. El producto de a y el peso

molecular de la sustancia que absorbe la radiación se llama absorbancia molar (ξ), que es lo que comúnmente se reporta en los estudios sobre fotometría. Sustituyendo esta constante en la expresión matemática anterior, la fórmula definitiva es:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \xi b C \quad A = \xi b C$$

Esto nos dice que la absorbancia es el producto de la absorbancia molar, la longitud del medio que atraviesa el haz y la concentración de la muestra; es decir, A depende de la estructura de la sustancia, de la concentración de la muestra, y de la longitud del recipiente que contiene la muestra.

MEDICION DE LA ABSORBANCIA

El principio básico de la mayoría de los métodos cuantitativos al respecto, consiste en comparar la extensión de la absorción de la energía radiante a una longitud de onda particular, con una solución del material de prueba y una solución estándar.

Para tal efecto, los fotómetros de filtro son adecuados en el caso de métodos de rutina que no involucran un espectro complejo; trabajos más precisos se realizan con un espectrofotómetro, que es capaz de emplear anchuras de banda de energía radiante angostas.

La composición y el mecanismo de estos aparatos se describen en el capítulo siguiente.

III APARATOS

FOTOMETRO

Para medir la potencia radiante relativa o alguna función de esta cantidad, se utiliza el fotómetro. Asimismo, cuando se desea medir la absorban-
cia de dos soluciones coloridas, una de referencia y otra desconocida, se
denomina fotocolorímetro.

Los componentes principales de este aparato son los siguientes:

1.-Una fuente de energía radiante, que provee luz de suficiente intensi-
dad para efectuar la medición; según el tipo de lámpara, ésta emite radia-
ción comprendida en toda la región UV o visible.

2.-Un filtro para absorber la radiación que perjudicaría la validez de la
medición, y así seleccionar la banda de longitudes de onda que son absor-
bidas por la sustancia en estudio. Antes del filtro se pueden colocar len-
tes colimadores, cuya función es reforzar la protección del portamuestra
ante el calor recibido.

3.-Portamuestra, cubeta o celda de absorción, hecha de un material que ab-
sorbe radiación a una longitud de onda menor que la seleccionada, para que
la luz que atraviesa el filtro entre en contacto con la sustancia.

4.-Detector, para captar la energía radiante que no absorbe la sustancia.
Para este fin se puede usar cualquier aparato fotosensible que tenga una
respuesta lineal en la parte del espectro que se trabaje.

Así, la radiación que emite la lámpara pasa por dos lentes colimadores,
formándose dos haces paralelos. Estos atraviesan el filtro; una porción en-
tra en contacto con la muestra, se absorbe un porcentaje, y el resto llega
al detector. La otra porción de luz es desviada mediante un espejo hacia

un detector de referencia.

Ambos detectores están unidos de modo que un galvanómetro recibe las dos corrientes producidas en cada detector, las cuales en balance son iguales. La lectura es directa, pues la escala del galvanómetro está graduada en 0-100 unidades de T , o en unidades logarítmicas de ésta (Absorbancia).

ESPECTROFOTOMETRO

Este aparato se diferencia del anterior en que el filtro es sustituido por un sistema dispersor, con el objeto de hacer una selección más fina de la banda del espectro que se requiere para efectuar la medición.

En el espectrofotómetro la luz de la fuente es dirigida a través de una lente convergente hacia una abertura de entrada, de aquí pasa a un prisma y a una segunda lente.

El prisma se usa para dispersar el haz policromático de radiación, y la separación de longitudes de onda depende del índice de refracción del material; es decir, según se trabaje en la región UV o visible, se escoge un tipo específico de prisma.

Para este propósito se utilizan también una serie de rejillas de difracción, con un monocromador al final, que funciona como filtro.

Una vez que se ha seleccionado la porción de radiación deseada, los rayos refractados en el prisma se proyectan al mismo lente o espejo colimador, pero a una altura distinta. De aquí se transmite al portamuestra y el detector. La lectura también es directa.

¿CUAL ES EL MAS PRECISO?

Considerando que la precisión del aparato radica en una mejor selección de la banda del espectro en que se desea trabajar, resulta más ventajoso el espectrofotómetro por las razones que se dan a continuación.

Como se sabe, las características importantes de un filtro son la anchura de paso de banda, la longitud de onda nominal en la banda del centro y su porcentaje de T en el pico de la banda.

La selección del filtro determina la T de la cresta, que se prefiere alta, y la anchura de paso de banda, que se desea lo más angosta posible.

Los filtros de vidrio que forman parte del fotómetro tienen anchuras de paso de banda de 35-50 μ , y su T en el pico es de 5-20 por ciento. Con otros filtros, como los de interferencia, se obtiene una anchura de banda de 10-17 μ , y un pico de 40-60 por ciento.

Asimismo, se puede montar una serie de filtros de interferencia con uno de vidrio al final, y con ello se reduce la anchura de banda a 8 μ , con valores de T entre 60-95 por ciento.

Sin embargo, es más preciso el espectrofotómetro; esto se debe a que el sistema dispersor de este aparato, que incluye un prisma, una serie de rejillas de difracción con un monocromador doble al final de la serie, se obtienen bandas de paso mucho más angostas.

En este caso, la anchura de banda espectral depende de la medida de la ranura de salida del monocromador. Así, cuando la ranura de salida es de 0.2 mm, la anchura de paso de banda es de 3.4 μ ; para 0.02 mm corresponde una banda de 1.3 μ ; y en el caso de que la ranura mida 0.01 mm, el ancho de paso de banda es de 1 μ . Además, con el uso de estos dispositivos se obtienen picos de T con valores altos y el espectro es más definido.

IV METODOS ANALITICOS

METODOS FOTOMETRICOS

ACIDO PEROXIVANADICO

En este informe (59) se indica que cuando reacciona el vanadio (V) con el H_2O_2 en solución ácida, se forma un color café-rojizo que probablemente se debe al ácido peroxivanádico, aunque también se ha sugerido la formación de un sulfato peróxido, $(VO_2)_2(SO_4)_3$.

El complejo formado absorbe tanto en la región visible (460 nm) como en la ultravioleta (290 nm); la técnica que se describe a continuación es para trabajar en ésta última región.

REACTIVOS

Solución de vanadato de amonio (1mg/ml): se disuelven 1.1475 g de la sal en 50 ml de ác. sulfúrico y se diluye a 500 ml con agua bidestilada.

H_2O_2 al 3%

$HClO_4$ al 72%

H_3PO_4 al 85%

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se transfiere una alícuota de la solución de vanadio a un matraz de 50 ml; después de agregar 5 ml de ác. perclórico y 5 ml de ác. fosfórico (o sulfúrico) se ajusta el volumen a 50 ml con agua bidestilada.

En seguida se añade 1 ml de peróxido, se agita vigorosamente la solución, y se mide la absorbancia a 250-500 nm, a intervalos de 2 nm. El color café-rojizo es estable 12 horas.

Interfieren los iones férrico y nitrato.

En la figura 1 se muestran los espectros de absorción del ácido peroxivanádico, correspondientes a distintas concentraciones del metal.

Asimismo, con el H_2O_2 se puede determinar vanadio (V) en aguas naturales (15), por combinación de los métodos fotométrico catalítico-intercambio de iones.

En este caso, el metal se separa y concentra por medio de una columna de intercambio iónico, en medio HCl 0.05 M- H_2O_2 al 0.1% , y se determina por el método catalítico, basado en la oxidación de ácido gálico por bromato.

El complejo formado mediante dicha técnica absorbe a 430 nm y así se pueden determinar hasta 0.8 ppb de vanadio en agua de ríos.

Interfieren Fe y Ti.

ACIDO TIOSALICILICO

El uso de este compuesto como reactivo para determinar vanadio (IV) se basa en un informe previo (44), donde se señala que el ion vanadilo forma un complejo de color verde con el ácido tiosalicílico (ác. o-mercaptobenzoico) en medio etanol acuoso. También se apoya en otra investigación (42), que demuestra que la adición de piridina a dicho complejo favorece un gran incremento en la absorbencia molar y facilita su extracción en cloroformo.

Estas observaciones, aunadas al hecho de que la química del vanadio (IV) es muy similar a la del ion vanadilo (VO^{+2}), han estimulado estudios para determinar al metal en ésta segunda forma. Así, han sido reportados (50) compuestos que tienen la unidad vanadilo, de naturaleza catiónica, neutral y aniónica, dependiendo de la clase de los ligantes. Estos complejos pueden ser penta o hexacoordinados.

Además, los complejos pentacoordinados pueden aceptar muy fácilmente un sexto ligante, con donadores como piridina; algunos investigadores han informado que el complejo verde-oliva, formado con el ion vanadilo y 3-hidroxil-1,3-difeniltriaceo en etanol acuoso, se torna verde-dorado cuando se le agrega piridina. Este complejo es soluble en benceno, pero sus aplicaciones analíticas no han sido informadas.

En el método que se describe a continuación, los autores (43), apoyándose en la información anterior, así como en el hecho de que el uso de piridina facilita la extracción del quelato en disolventes orgánicos, agregan dicha base al quelato pentacoordinado ion vanadilo-ácido tiosalicílico, y forman un aducto que se extrae fácilmente en cloroformo, que absorbe a 470 nm.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio 0.01 M, que se prepara con sulfato de vanadilo.

Piridina bidestilada

Acido tiosalicílico recristalizado.

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500.

PROCEDIMIENTO

En un tubo de ensayo se vacía un volumen medido de la solución de vanadilo, se agregan 5 ml de solución de ác. tiosalicílico 0.1 M en etanol y 5 ml de piridina. Después se diluye a 50 ml con etanol y agua, hasta que la solución resultante contenga 50% de etanol y se haya disuelto el ácido.

Más adelante, se ajusta el pH a 5.6 con NaOH y HCl 0.1 M, se toma una alícuota de 5 ml de la mezcla resultante y se agita vigorosamente con 5 ml de cloroforme, para extraer el aducto de color amarillo verdoso. La absorbancia permanece constante 4 horas y se mide a 470 nm.

En la figura 2 se muestra el espectro de absorción del aducto de piridina-vanadilo-ácido tiosalicílico.

Interfieren: Co(II), Cu(II), Fe(II) y Cr(III).

2-NITROSO-5-DIMETILAMINOFENOL

Este compuesto, que es usado para determinar colorimétricamente al Co, forma un color rojo-amarillo con el vanadio (V), que en el presente método (60) se propone para determinar dicho metal en rocas.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio, 0.01 M

Solución de 2-nitroso-5-dimetilaminofenol 0.002 M; se disuelven 40.5 mg de éste compuesto en 100 ml de agua destilada.

APARATO: Espectrofotómetro Hitachi Perkin-Elmer 139.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de 25 ml se vacían 5 ml de la solución muestra acidificada y se agregan 3 ml de la sol. del reactivo; en el análisis de rocas se añade también 1 ml de NaF 0.5 M.

Después de ajustar el pH a 4.0 con solución reguladora de acetato, se diluye a 25 ml con agua destilada y se mide la absorbancia a 410 nm, la cual permanece constante un día.

Interfieren los iones silicato y cromato, así como los metales pesados.

4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL (PAR)

En este informe (4), los autores hacen uso del PAR no tan sólo para determinar fotométricamente al vanadio (IV), sino también al Nb y Ta.

En el caso que interesa, el PAR forma un complejo con el vanadio en el rango de pH 3-7, cuyo color se desarrolla lentamente, luego de una hora de reposo en que alcanza el equilibrio.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (IV): se disuelve vanadato de amonio en agua caliente.

Solución de PAR 0.005 M en agua.

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500.

PROCEDIMIENTO

La medición de la absorbancia se efectúa a 25°C y el volumen total de la solución no debe ser mayor de 25 ml. El orden en que se mezclan la muestra y el reactivo no afecta el valor de la absorbancia, que es máxima a pH 5.0. El color del quelato es rojo y la absorbancia se mide a 550 nm, luego de una hora de reposo de la solución.

Interfieren la mayoría de los elementos de transición y todos los que integran la serie de los lantánidos.

En la figura 3 se presenta el espectro de absorción del quelato, formado a pH 5.0, para el caso en que la concentración de vanadio es 0.00008 M.

NARANJA DE XILENOL

Inicialmente, este compuesto fue usado para la determinación colorimétrica de varios metales, entre ellos: Hf, U, Fe, Bi, Zn, Ce, Nb, elementos de las Tierras Raras y F, obteniéndose en todos los casos una selectividad muy amplia, excepto para el Zr.

Por otra parte, también se ha informado (38) de la reacción de este compuesto con vanadio (V) a pH 4.0, después de haberlo separado de una mezcla de iones. Asimismo, ha sido estudiada la reacción entre el naranja de xilenol y vanadio (IV) a pH 2.8, en presencia de ácido ascórbico; de dicho estudio se concluyó que algunos elementos pueden ser enmascarados con el ion fluoruro, pero que una alta concentración del mismo interfiere la reacción colorida.

En el presente informe (8), los autores demuestran que el ácido 1,2-diaminociclohexanotetraacético (DCTA) tiene un pequeño efecto positivo en el color de la reacción y aumenta la selectividad para determinar vanadio (V).

Al respecto, se indica que en medio ligeramente ácido y usando el reactivo en baja concentración, es decir, cuando la relación vanadio-naranja de xilenol es 1:1, aparece un intenso color violeta que absorbe a 590 nm, cuya absorbencia molar es 20 000; en cambio, cuando el reactivo está en exceso y su relación al metal es 2:1, el color es rojo-naranja, el complejo absorbe a 520 nm y la absorbencia molar es 13 000. El punto en que se cruzan las curvas de los dos espectros obtenidos se ubica a 550 nm.

Sin embargo, en presencia de DCTA y manteniendo el pH a 4.5 se forma un solo complejo, cuya relación reactivo-vanadio es 2:1. El EDTA actúa como

enmascarante de los iones que comúnmente interfieren.

Otra observación de los autores es que con un exceso de 50 veces de naranja de xilenol, la absorbancia alcanza el mismo valor que en ausencia de DCTA; en este caso la medición también se efectúa a 550 nm.

REACTIVOS

Solución de naranja de xilenol 0.001 M: se disuelven 0.83 g del reactivo y se diluye a un litro con agua destilada.

Solución DCTA 0.05 M: se disuelven 17.73 g del ácido en 130-150 ml de NaOH caliente; se enfría y diluye a un litro de agua destilada.

Solución EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) 0.05 M: se disuelven 18.6g del ácido, como sal disódica, en un litro de agua destilada.

Solución de metavanadato de amonio 0.0002 M: se disuelven 0.0234 g de la sal en un litro de agua destilada.

Solución reguladora (pH 4.5): se disuelven 200 g de acetato de amonio en 200 ml de ácido acético y se diluye a un litro de agua destilada.

APARATO: Espectrofotómetro Leres Tipo T2D.

PROCEDIMIENTO

A un volumen de una solución ligeramente ácida que contiene 5-50 ppm de vanadio (V) se agregan 5 ml de DCTA, 5 ml de la solución reguladora, 5 ml de la solución de naranja de xilenol y 5 ml de EDTA. La solución resultante se diluye a 50 ml y se deja reposar 10 minutos. La absorbancia se mide a 550 nm y es constante un día.

En la figura 4 se muestra el espectro de absorción del complejo formado, con distintas concentraciones de naranja de xilenol.

ERIOCROMO-CIANINA R

Este compuesto, derivado sódico del ácido sulfo-hidroxi-dimetil-fucsona-dicarboxílico, forma con el vanadio (IV) un quelato de color violeta a pH 4.2, que absorbe a 550 nm. Los autores de este método (37) indican que la medición de la misma se debe efectuar a 25°C y el volumen total de la solución no debe ser mayor de 25 ml.

El complejo formado es estable en el rango de pH 3.0-5.5 y se regula añadiendo pequeñas cantidades de HCl y NaOH.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (IV): se disuelve sulfato de vanadilo en agua bidestilada.

Solución de eriocromo-cianina R: se disuelve una pequeña cantidad de este reactivo en agua bidestilada.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan la muestra y el reactivo, sin importar el orden de adición, a 25°C; después se ajusta el pH a 4.2 y el color violeta del quelato aparece instantáneamente. La absorbancia se mide a 550 nm y es estable un día.

Interfieren los cationes de los 4o., 5o., y 6o. grupos, en cualquier concentración que se presenten.

HEMATOXILINA

En el uso de este compuesto, benzo(b)indeno 1,2-d-pirano-3,4,6a,9,10(6H)-pentol,7,11b dihidro, los autores (37) tienen las mismas consideraciones que con el eriocromo-cianina R; es decir, recomiendan trabajar a 25°C, cuidando que el volumen de la solución no sea mayor de 25 ml.

REACTIVOS

Solución de óxido de hematoxilina: se disuelven 0.320 g de este compuesto en 200 ml de etanol y 500 ml de agua bidestilada; se agregan 20 ml de H₂O₂ al 5% y la solución resultante se mantiene durante 30 minutos en baño maría. Después de enfriar dicha solución, se diluye a un litro con agua destilada. Esta solución es estable de 3 a 4 días.

Solución estándar de vanadio (IV): se disuelve sulfato de vanadilo en agua bidestilada.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan la muestra y el reactivo, sin importar el orden de adición, a 25°C; se ajusta el pH a 4.0 y se mide la absorbancia a 550 nm, misma que es estable un día.

Interfieren los cationes de los 4o., 5o. y 6o. grupos, en cualquier concentración que se presenten.

ACIDO NICOTINOHIDROXAMICO

Con este compuesto, el vanadio (V) forma distintas soluciones coloridas, dependiendo del medio en que se efectúe la reacción.

Así, en medio acuoso se desarrollan un color púrpura opaco, que absorbe a 500 nm (pH 3.0), y un púrpura brillante que absorbe a 500-510 nm (pH 8.0). Sin embargo, ambos métodos no se recomiendan por su baja sensibilidad.

En el presente informe (11) los autores del método prueban en medio etanólico y en un rango de pH 2.5-4.5, y forman un complejo amarillo oro, con el reactivo en exceso, que absorbe a 440 nm.

Además, se indica que en presencia de Mo y U, la medición se efectúa a 500-520 nm.

REACTIVOS

Solución de vanadato de amonio 0.0025 M

Solución del reactivo ácido 0.0025 M

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 600.

PROCEDIMIENTO

Sin importar el orden de adición, se mezclan el reactivo, en etanol al 50%, y la solución de vanadio hasta completar un volumen de 40 ml. Después se ajusta el pH a 3.0, cuidando que el volumen total no exceda de 50 ml. y se mide la absorbancia a 440 nm. El complejo se extrae con 5 ml de alcohol amílico.

Interfieren los iones férrico y citrato.

En la figura 5 se muestra el espectro de absorción del nicotinhidroxiato de vanadio, en el caso de una muestra que contiene 3 ppm del metal.

ACIDO ISONICOTINOHIDROXAMICO

Este compuesto se comporta de manera similar al ácido nicotino-hidroxámico, ya que, dependiendo del medio, forma varios colores al reaccionar con el vanadio (V).

Así, los autores (12) informan que en medio acuoso se forma una solución púrpura azulada, que absorbe a 500 nm; en cambio, cuando el pH es ligeramente ácido se desarrolla un púrpura que absorbe a 500-510 nm. Sin embargo, ambos métodos son poco sensibles.

El presente método se basa en efectuar la reacción en medio etanólico, a un pH entre 2.5-3.9, lo que da lugar a la formación de un color amarillo-café, que absorbe a 440 nm. Asimismo, en presencia de pequeñas cantidades de Ti, U y Mo, la medición de la absorbancia se realiza a 500-520 nm.

REACTIVOS

Solución de vanadato de amonio 0.0025 M

Solución del reactivo ácido 0.0025 M

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 600.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan el ácido isonicotino-hidroxámico, en etanol al 50%, y la solución de vanadio hasta completar un volumen de 40 ml; se ajusta el pH a 3.0, cuidando que el volumen no exceda de 50 ml. El complejo se extrae con 5 ml de alcohol amílico y se mide la absorbancia a 440 nm.

Interfieren los iones férrico y citrato.

ACIDO BENZOHIIDROXAMICO

Este compuesto reacciona con el vanadio (V), en medio etanol acuoso, a pH 2.5, formándose una solución colorida que absorbe a 450 nm. El color también aparece en solventes orgánicos oxigenados, como hexanol, acetato de etilo y otros alcoholes pesados.

El método es preciso, aun en presencia de otros iones que comúnmente interfieren, y los autores (51) lo recomiendan para extraer vanadio de muestras minerales que lo contengan en un rango de 0.1 a 1%.

Por otra parte, a pH 2.0 se puede extraer el complejo con metilisobutil cetona para determinar la cantidad de metal espectrofotométricamente. Este apartado se mencionará más adelante.

REACTIVOS

Solución de ácido benzohidroxámico 1% (p/v): se disuelve 1 g del ácido en 100 ml de etanol absoluto.

Solución reguladora (pH 2.5): se disuelven 19 g de ácido monocloroacético en 50 ml de agua destilada; se neutralizan 25 ml de esta solución con NaOH 2N y se agregan los restantes 25 ml de la solución ácida.

Solución estándar de vanadio (V): se prepara una solución que contenga 0.5 mg/ml del metal, con vanadato de amonio y agua destilada; de aquí se diluye la concentración a 0.01 mg/ml.

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500.

PROCEDIMIENTO

Se funden 0.5 g de la muestra con 3 g de carbonato de sodio en un crisol

de platino, durante una hora. Se enfría la pasta, se aparta la fritada y se transfiere a un vaso de 250 ml. Se añaden 25 ml de agua, se pulveriza la fritada con un rodillo de vidrio y se mantiene en un plato caliente durante una hora.

La solución se filtra, se lava el residuo cinco veces con porciones de 10 ml de solución caliente de carbonato de sodio al 1%; se acidifica con 15 ml de ácido sulfúrico 4N y se calienta agitando hasta eliminar el CO_2 .

En el caso de que haya mucho Cr presente, se agregan 5 ml de H_2O_2 (100 vol.) y la solución se hace alcalina con NaOH. Después se calienta para decomponer totalmente el peróxido, se acidifica con ác. sulfúrico 4N, se enfría, se transfiere la solución a un matraz de 100 ml y se diluye a la marca con agua destilada.

Se miden con una pipeta 20 ml de la solución anterior y se vacían en un matraz de 50 ml; se agregan 2 ml de la solución reguladora, 1 ml de la solución de ác. benzohidroxámico y 20 ml de etanol absoluto. Se agita la mezcla y se diluye a la marca con agua destilada. El color aparece instantáneamente y la absorbancia se mide a 450 nm, misma que es estable un día.

8-HIDROXIQUINOLINA

En un principio, este reactivo fue propuesto para determinar colorimétricamente el vanadio, midiendo la absorbancia del quelato que se formaba y se extraía en cloroformo. Sin embargo, este método se consideró obsoleto debido a las diferentes tonalidades que se obtenían.

Otros investigadores sustituyeron el cloroformo por alcohol isoamílico para extraer el complejo, pero esta variación resultó ser más sensible a las interferencias. En medio cloroformo se obtiene un color negro-magenta, y en medio alcohol isoamílico un tono rojo, pero ambos procedimientos se consideran ineficaces.

Más adelante, otros investigadores (57) informaron que las distintas variaciones obtenidas en medio cloroformo se debían a pequeñas cantidades de alcohol que se le agregaban como preservativo. Señalaron que en medio cloroformo ordinario se obtenía un color más o menos rojizo, dependiendo de la cantidad de alcohol. En cambio, en cloroformo libre de etanol, se producía un color negro-magenta a bajas concentraciones de vanadio, y un color negro cuando el metal se encontraba en mayor concentración. Este complejo absorbe a 365 y 550 nm, pero los mismos investigadores indican que la absorción a 365 nm no tiene aplicaciones analíticas.

De esta manera se escogió el punto de 550 nm para determinar vanadio (V), luego de separar el Fe por otro método. Así, haciendo reaccionar la 8-hidroxiquinolina con vanadio, a pH 4.0, determinaron hasta 50 ppm del metal en materiales biológicos, como orina humana, de conejo; huesos, alimentos, sangre y tejidos delgados.

Más recientemente, un estudio (31) demostró que existe una marcada diferencia en el espectro de absorción cuando se usan distintas cantidades de reactivo. Así, cuando se agrega un pequeño exceso de 8-hidroxiquinolina, el color de la fase orgánica es violeta con una ligera sombra azul, la que se hace más intensa a medida que se incrementa la cantidad de reactivo. Esto, además, aumenta la absorbancia del complejo. En este caso el aducto absorbe únicamente a 550 nm. Se procede como sigue.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (V) 0.0007 M: se disuelven 40.8 mg de vanadato de amonio en 500 ml de HClO_4 0.5 M

Benceno: se agita este disolvente con NaOH diluido, luego con HCl diluido y finalmente con agua destilada; se almacena sin deshidratación.

Cloroformo: se agita con HCl y NaOH diluidos, posteriormente con agua destilada, antes de usarse.

Solución de 8-hidroxiquinolina 0.014 M

Sulfato de sodio anhidro, cuyas impurezas metálicas se desplazan mediante sucesivos lavados con una solución bencénica de 8-hidroxiquinolina. Una vez que se ha purificado, se guarda en una botella bien tapada.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan 5 ml de la solución estándar de vanadio con 5 ml de la solución de 8-hidroxiquinolina, y la solución resultante se ajusta a un pH en-

tre 3.8-4.3 con acetato de sodio 1 M. Después se diluye a 25 ml con agua destilada, se agita durante 5 minutos con 25 ml de cloroformo o benceno, que contiene 8-hidroxiquinolina 0.2M.

Luego de la separación de las fases y la deshidratación de la capa orgánica con sulfato de sodio anhidro, se mide la absorbancia del aducto a 550 nm.

En la figura 6 se muestra el efecto de la concentración del reactivo en el espectro de absorción del 8-hidroxiquinolinato de vanadio.

EXTRACCION CON NITROBENCENO

Por otra parte, a fin de aumentar la sensibilidad del método anterior, otros investigadores (2) extraen el complejo con nitrobenceno, en presencia de perclorato. Así, el color negro magenta, característico del complejo, se torna verde.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio en agua bidestilada, 0.01 M

Nitrobenceno destilado

Solución de 8-hidroxiquinolina 0.1 M, en nitrobenceno

NaClO_4 2M

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU-2.

PROCEDIMIENTO

Una alícuota de 15 ml de la fase acuosa que contiene el ion metálico y suficiente sulfato de sodio, se ajusta a un pH en el rango de 1.5-3.0

con ácido sulfúrico y NaOH. Se agregan 5 ml de perclorato de sodio 2M, 15 ml de la solución de 8-hidroxiquinolina; se deja reposar 2 minutos, y luego de secar la fase orgánica se mide la absorbancia del complejo a 620-640 nm.

Interfieren: Fe, EDTA, oxalato, Ni y Mo.

En la figura 7 se muestra el espectro de absorción del 8-hidroxiquinolinato de vanadio, extraído en nitrobencono.

Por último, existe una variante de estos métodos, que consiste en reducir el vanadio (V) al estado trivalente, y así combinarlo con una solución de 8-hidroxiquinolina en CCl_4 . En este caso, el complejo absorbe a 420 y el método es espectrofotométrico, por lo que se tratará más adelante.

METODOS ESPECTROFOTOMETRICOS

FOSFOTUNGSTATO

En el presente informe (52) los autores proponen un método que, en realidad, es una modificación a la técnica usada para determinar vanadio (V) como ácido fosfotungstovanádico, de color amarillo.

Así, en lugar de oxidar el metal con persulfato de amonio, en este caso se utiliza agua de bromo en medio alcalino, por tener un efecto más rápido. El Fe se elimina por electrólisis con un cátodo de Hg y el complejo de vanadio se extrae con isobutanol, lo cual aumenta la sensibilidad y evita eliminar el bromo por calentamiento, ya que el color del bromo se elimina con el alcohol.

Los autores recomiendan el método para determinar vanadio en aceites, catalizadores, así como otros metales.

REACTIVOS

Acido fosfórico 5 M

Isobutanol

Tungstato de sodio 0.5 M

APARATO: Espectrofotómetro Beckman modelo B.

PROCEDIMIENTO

Una alícuota de la solución de vanadio se electroliza con un cátodo de Hg (la solución puede contener 1 ml de H_2SO_4 por cada 50 ml), a un potencial de 4 v y 1 A, durante unas horas, para eliminar el Fe.

La solución se alcaliniza con NaOH 1 N, se agregan unas gotas de agua

de bromo saturada y se calienta durante 5 minutos. Se agrega ácido sulfúrico y se continúa calentando hasta expeler todo el bromo. Después de enfriar la solución, se transfiere a un embudo de separación, se diluye a 70 ml; se añaden 15 ml de ác. sulfúrico 5 N, 10 ml de ácido fosfórico y 5 ml de tungstato de sodio. En seguida se agita.

El color amarillo se extrae con porciones de 20 ml de isobutanol, luego el extracto se diluye a 100 ml y se mide la absorbancia a 400 nm.

ACIDO 3-TUNGSTOVANADICO

La técnica descrita en este informe (63) se basa en la observación de que el ácido tungstico se condensa con el ácido vanádico, para producir ácidos heteroatómicos que difieren en la relación de los grupos coordinados al átomo central.

Así, se forma un complejo cuya relación W-V(V) es 3:1, que absorbe a 392 nm y resulta útil para determinar el metal.

REACTIVOS

Solución de tungstato de sodio al 2%: se disuelven 20 g de la sal en agua y se diluye a un litro.

Solución de vanadio 0.1 mg/ml: se disuelven 0.1785 g de V_2O_5 en 300 ml de NaOH 0.1 N; después la solución se neutraliza con ác. sulfúrico a pH 6.0 y se diluye a un litro.

APARATO: Espectrofotómetro Cary modelo 10-11.

PROCEDIMIENTO

Una vez que se ha disuelto la muestra, la solución se trata con métodos estándar para eliminar los iones que interfieren. La solución resultante se concentra a un volumen de 20-25 ml. se ajusta el pH a 2.0 y se agregan 5 ml de tungstato de sodio al 2%. Se reajusta el pH a 2.0 con ácido o base.

La solución se transfiere a un vaso de 50 ml, se diluye a la marca, se agita y deja reposar 30 minutos. La absorbancia se mide a 380 nm y es esta

ble un día.

Interfieren: Cr, Bi, Pb, Ba y Ag, a cualquier concentración.

En la figura 8 se muestra el espectro de absorción del complejo formado, en el caso de la presencia de 1 mg de vanadio.

ACIDO 5-MOLIBDOVANADICO

El uso de este reactivo tiene como antecedente su empleo para precipitar morfina y la observación de que, en ciertas condiciones, se desarrolla un color amarillo al reaccionar ácidos molibdicos y vanádicos.

Los autores del presente método (62) lo recomiendan para determinar vanadio en aceros, midiendo la absorbancia del complejo a 360 nm.

REACTIVOS

Solución de molibdato de sodio: se disuelven 20 g de la sal dihidratada en 500 ml de agua y se diluye a un litro.

Solución estándar de vanadio: se disuelven 0.1785 g de V_2O_5 puro en 300 ml de NaOH 1N, se acidifica con ác. sulfúrico a pH 6.0 y se diluye a un litro.

APARATO: Espectrofotómetro Cary modelo 10-11.

PROCEDIMIENTO

Una vez que se ha preparado la solución de la muestra, se trata con los métodos estándar para eliminar los iones que interfieren.

Después se concentra la solución a un volumen no mayor de 25 ml, se agregan 10 ml de molibdato de sodio al 2%; se ajusta el pH a 3.0 y se transfiere la solución a un vaso de 50 ml. Se diluye a la marca, agita y deja en reposo 30 minutos. La absorbancia se mide a 360 nm y es estable un día.

Interfieren numerosos iones.

ACIDO 12-MOLIBDOVANADOFOSFORICO

Con base en el hecho de que el vanadio (V) es capaz de reemplazar uno de los 12 átomos de Mo(VI) del ácido 12-molibdofosfórico, y así formar un complejo de ác. 12-molibdovanadofosfórico, los autores del presente informe (22) usan una mezcla de reactivos que contienen fosfato y molibdato. Luego de la formación del ácido molibdovanadofosfórico, el exceso de ác. molibdofosfórico es extraído con éter.

Asimismo, el ácido molibdovanadofosfórico se extrae con una mezcla de pentanol-éter (1:4), y el exceso de Mo se elimina lavando el extracto con una solución ácida acuosa. Finalmente, el ác. molibdovanadofosfórico ya purificado se extrae con una solución amoniacal. El complejo absorbe a 228 nm.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio: se disuelven 0.3460 g de metavanadato de amonio en 500 ml de agua destilada; se agregan 28 ml de HCl conc. y se diluye a un litro con agua. Se transfiere una alícuota de 20 ml a un matraz de un litro y se diluye hasta la marca con agua destilada.

Solución estándar de fosfato: se disuelven 0.2891 g de KH_2PO_4 en agua destilada y se diluye a un litro.

Solución estándar de molibdato: se disuelven 2.60 g de molibdato de amonio en 100 ml de agua destilada.

Mezcla de reactivos: se mezclan 50 ml de la sol. estándar de fosfato con 12.5 ml de HCl 2N; se agregan 20 ml de la sol. de molibdato, y se

diluye a un litro con agua destilada. La solución final es estable dos semanas.

Solución lavadora ácida: se mezclan 115 ml de HCl conc. con 500 ml de agua destilada. Se transfiere a una botella de vidrio y se agregan 100 ml de éter; después se agita hasta disolver el éter.

Solución extractante: se mezcla 1 volumen de pentanol con 4 volúmenes de éter, y se almacena en una botella de vidrio.

Solución amoniacal: se disuelven 53.5 g de cloruro de amonio en agua destilada, en un matraz de un litro; se añaden 70 ml de amoníaco conc. y se diluye a la marca con agua destilada.

Todos los reactivos se almacenan en botellas de polietileno, a excepción de los dos últimos.

APARATO: Espectrofotómetro Cary modelo 14.

PROCEDIMIENTO

Una alícuota de la solución muestra, que contenga no más de 50 ppm de vanadio, se ajusta a un pH entre 1.5-2.0 y se diluye a 50 ml. Se transfiere una alícuota de 25 ml de esta solución a un embudo de separación de 125 ml, se agregan 10 ml de la mezcla de reactivos y se agita.

Después se añaden 20 ml de éter y 40 ml de la sol. lavadora; se agita automáticamente durante 30 segundos; se deja reposar 10 seg. para que se separen las fases, y se transfiere la capa acuosa a un embudo de separación. Se enjuaga a fondo el primer embudo con 2 ml de la solución lavadora, se colectan los residuos de la capa acuosa y se agregan al segundo embudo.

Se descarta la capa etérea; se agregan 10 ml de la solución extractante a la solución acuosa en el embudo y se agita automáticamente durante 30 segundos; se deja reposar 5-10 minutos para la separación de las capas. La solución acuosa puede ser enfriada después de la separación; se inserta un algodón en el embudo y se drena la capa acuosa a una velocidad constante.

Después de lavar el embudo con agua se agregan 40 ml de la solución lavadora y se agita 30 segundos; se deja reposar 5-10 minutos, se drena la capa acuosa separada y se lava a fondo el embudo con agua.

En seguida se añaden 10 ml de la solución amoniacal al embudo y se agita 30 segundos; luego de separar las capas se drena el extracto acuoso a través del algodón original en un matraz de 25 ml. Se agregan 10 ml de la sol. amoniacal al embudo y se agita durante 5 segundos.

Finalmente, luego de la separación de las fases, se agrega la solución acuosa al matraz, se lava el embudo con agua destilada y se colectan los lavados en el matraz. Se diluye hasta la marca con la sol. amoniacal y se mide la absorbancia a 228 nm.

Interfieren los iones silicato, hierro di y trivalente, Ti.

En la figura 9 se muestra el espectro de absorción UV del complejo, en el caso de que estén presentes 0.24 ppm de vanadio.

Por otra parte, existe una modificación de la técnica anterior, que consiste en prescindir de algunas soluciones. En este caso (23) se trabaja más rápidamente y el complejo absorbe a 323 nm.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio: se disuelven 0.3460 g de metavanadato de amonio en 500 ml de agua destilada; se agregan 28 ml de HCl conc. y se diluye a un litro con agua destilada. Se toma una alícuota de 50 ml y se transfiere a un matraz de 500 ml; se diluye a la marca con agua destilada.

Solución estándar de fosfato: se disuelven 0.2891 g de KH_2PO_4 en agua destilada y se diluye a un litro.

Solución estándar de molibdato: se disuelven 2.60 g de molibdato de amonio en 100 ml de agua destilada.

Mezcla de reactivos: se combinan 50 ml de la solución de fosfato con 12.5 ml de HCl 2.5 N; se agregan 20 ml de la sol. de molibdato y se diluye a un litro con agua destilada. La solución es estable dos semanas.

Todos los reactivos se deben almacenar en botellas de polietileno.

APARATO: Espectrofotómetro Cary 14.

PROCEDIMIENTO

Se pesa o mide una alícuota de la solución muestra que contenga no más de 9 ppm de vanadio, y se transfiere a un matraz de 25 ml; se agregan 10 ml de la solución mezcla de reactivos y se agita.

Después de añadir 2 ml de HCl 1N, se diluye a la marca con agua destilada y se agita. Se deja reposar 10 minutos y se mide la absorbancia a 323 nm. El complejo es estable 80 minutos.

Interfieren los iones silicato, hierro di y trivalente, y Ti.

En la figura 10 se presenta el espectro de absorción del complejo, en el caso de una muestra que contiene 3 ppm de vanadio.

ACIDO 2,6-PIRIDINDICARBOXILICO

Este reactivo se usa para la complejación de vanadio (IV), como una especie soluble colorida que absorbe a 430 nm. El complejo se forma con la adición de H_2O_2 al 30%.

Los autores del método (40) indican que es adecuado para determinar el metal en una mezcla de iones. El Fe y el Ti se eliminan enmascarándolos con NaF, y aunque el Mo forma un complejo con el peróxido, no interfiere pues absorbe a distinta longitud de onda, al igual que otros metales de transición.

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo.

Solución de ác. 2,6-piridindicarboxílico 0.01 M, en agua destilada, que es estable dos meses.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se disuelve la muestra por medios apropiados y se diluye a un volumen conocido; mediante una pipeta se transfiere una alícuota que contenga de 5-50 mg de vanadio a un matraz de 50 ml y se ajusta el pH entre 2-4.

En seguida se agregan 5 ml de HF al 48%, 1 ml de la sol. del reactivo ácido por cada mg de vanadio, 5 ml de H_2O_2 al 30%, y se deja reposar 15 minutos para que se desarrolle el color. Se diluye a la marca con agua destilada y se mide la absorbancia a 430 nm. El complejo es estable 4 horas.

ACIDO TIOGLICOLICO-TANICO

El método presente lo recomiendan los autores (5) para determinar vanadio en materiales de turbinas de gas y aceites combustibles, ya que en estos actúa como corrosivo, aun en pequeñas cantidades. El hecho se debe, según el informe, a que forma V_2O_5 , el cual ataca las aleaciones. Así, cuando este compuesto está presente en cantidades superiores a 10 ppm, la oxidación se triplica, en cuanto al volumen del material. Señalan además, que el vanadio es tolerable en dichos materiales a menos de 2 ppm.

Asimismo, indican que la estabilidad del color del complejo que se forma decrece con el aumento de pH y la concentración del metal. Cuando el vanadio alcanza una concentración de 10 ppm, a pH 5, el complejo coagula en 10-15 minutos. Por ello recomiendan trabajar a pH 4.0, ya que en este caso el complejo formado con 5 ppm es estable una hora.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio 0.5 mg/ml: se disuelven 1.141 g de vanadato de amonio en agua destilada y se diluye a un litro; de aquí se prepara una solución 0.025 mg/ml.

Solución de ácido tioglicólico-tánico: se mezclan volúmenes iguales de ácido tioglicólico al 10% y ác. tánico al 5% ; se filtra y guarda en una botella de color ámbar. La solución es estable una semana.

Solución reguladora de acetato (pH 4.0): se disuelven 25 g de acetato de amonio y 200 ml de ác. acético glacial en un litro de agua destilada.

No se indica la marca del aparato.

PROCEDIMIENTO

En un matraz de 100 ml se vacía una muestra de la solución y se agregan 5 ml de ác. sulfúrico conc. (para una muestra de 10 g se usa un matraz de 250 ml y se requieren 10 ml de ácido).

Se coloca el matraz sobre una plancha caliente, con cuidado para evitar salpicaduras, hasta que cesa la evaporación de gases sulfurosos; después se enciende cuidadosamente para eliminar los vapores de hidrocarburos, y se continúa calentando hasta obtener un coque seco.

En seguida se aplastan los terrones del producto, se introduce el matraz en el horno de una estufa y se calienta hasta 600-650°C para eliminar toda la materia carbonosa.

Una vez que se ha enfriado el recipiente, se añaden 5 ml de HCl conc., unas gotas de ácido nítrico y se concentra el residuo en un plato caliente, hasta disolverlo; se calienta para eliminar los vapores nitrosos, hasta que haya 1 ml de ácido en la solución.

Cuando esté frío el matraz, se agregan 5 ml de agua destilada y solución de amoníaco gota a gota, hasta obtener un pH entre 5-5.8; luego se transfiere la solución a un matraz de 50 ml, se agregan 20-25 ml de la solución reguladora y 5 ml de la solución de ác. tioglicólico-tánico. Por último, se diluye con agua destilada, deja reposar 10 minutos y la absorbancia se mide a 600 nm.

Interfiere el EDTA.

ACIDO CITRICO

Con este reactivo se pueda determinar vanadio (V), ya sea directamente o en presencia de W y P, mediante la reducción del metal al estado tetra-valente. En este informe (54) se incluye además la técnica para efectuar el análisis mediante una titulación potenciométrica.

REACTIVOS

Solución estándar de metavanadato de amonio

Solución de ácido cítrico 0.50 mg/ml, que es estable un mes

APARATO: Espectrofotómetro Cary 14.

PROCEDIMIENTO

Se disuelve una muestra que contenga de 4-5 mg de vanadio en 5 ml de agua; después se agregan 4 ml de NaOH 6M y se calienta hasta que la solución es incolora.

Luego de añadir 2 ml de ácido cítrico, el pH se ajusta entre 4-5 con ácido sulfúrico 1M. La solución se tapa y calienta durante 10 minutos.

La solución resultante, de color azul intenso, se enfría; se ajusta cuidadosamente el pH a 7.0 con NaOH, se diluye a 50 ml con agua y se mide la absorbancia a 302 nm.

TIRON

En el presente informe (61) se establece que la condición para que este compuesto (ácido 4,5-dihidroxi-1,3-bencanidisulfonato) forme un quelato con el vanadio (IV) es necesaria la presencia de la sal 1,3-difenilguanidinio. El complejo se forma a pH 3.5 y absorbe a 585 nm.

Además, el tirón reacciona con vanadio (V), pero en este caso es poco sensible.

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo 0.01 M

Sol. de 1,3-difenilguanidinio 0.34 M

Solución de tirón 0.2 M

No se menciona la marca del aparato utilizado.

PROCEDIMIENTO

Se vacía una solución muestra que contenga de 0-36 ppm de vanadio en un embudo de separación de 50 ml; se agrega 1 ml de ácido ascórbico 0.56 M, 4 ml de la sol. de tirón y 10 ml de la solución de 1,3-difenilguanidinio, la cual se ajusta a un pH 3.5 con ácido monocloroacético 0.2M y acetato de sodio 0.2 M.

La solución resultante se diluye con agua a 20 ml, se deja reposar 20 minutos y se agita durante 10 minutos con 10 ml de una mezcla de isopentanol-cloroformo (1:4). La absorbancia se mide a 585 nm y es constante 5 horas.

Interfieren EDTA y CDTA.

En la figura 11 se muestra el espectro de absorción del complejo, en el caso de que la concentración de la sal 1,3-difenilguanidinio es 0.17 M, la de tirón 0.04 M, la de ácido ascórbico 0.028 M, y están presentes 28 ppm de vanadio.

3-METILCATECOL

Con base en la observación de que el vanadio (IV) forma un complejo con este compuesto a pH 7.0 en solución acuosa, que se puede extraer en sales de amonio de 1,2-dicloroetano, los autores de la presente información (36) comparan tres procedimientos distintos para la determinación de vanadio en aceros.

Estas técnicas consisten en la determinación de dicho metal después de:

- a) efectuar una hidrólisis de la solución para eliminar los iones que interfieren;
- b) luego de enmascarar los iones interferentes con KCN; y c) de una manera directa, en solución acuosa, después de enmascarar los iones que interfieren. Los autores consideran esta última como la más adecuada.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio, misma que se reduce haciéndola burbujear con SO_2 en medio ácido sulfúrico 0.1 M e hidrosulfito de sodio (5g/l), que se agrega al final.

APARATO: Espectrofotómetro Spectronic 600.

PROCEDIMIENTO

Disolución de aceros: se disuelven 0.5 g de la muestra con 3-4 ml de HF al 40%, 10 ml de HCl conc. y 15 ml de agua; después se calienta suavemente hasta formar una solución clara.

En seguida se agregan unas gotas de HNO_3 conc. y 10 ml de ác. sulfúrico conc.; se calienta para eliminar los gases; se enfría y diluye con agua.

Después de agregar 2.5 g de ácido tartárico y amoniaco acuoso, hasta obtener una solución básica, se diluye con agua en un matraz de 25 ml. Esta solución final se denomina "solución amoniaca".

Método a.- Determinación después de la electrólisis con cátodo de Hg.

Se acidifica una alícuota de 25 ml de la "solución amoniaca" a pH 4.0 con ácido sulfúrico, y se electroliza a baja densidad de corriente (5-8 v) durante 4-8 horas (hasta que resulta negativa la prueba de Fe II con hexacianoferrato III).

La solución acuosa resultante se filtra a través de un filtro Milipore 0.3 μ m y se diluye a 100 ml. A una alícuota de 10 ml de esta solución se agrega ácido tartárico, hasta obtener una concentración de 0.8% (p/v), y en seguida 0.5 g de 3-metilcatecol y suficiente sulfito de sodio para obtener un pH de 7.0. Después se añaden 62 mg de bromuro de dodeciltrimetilamonio y 10 ml de 1,2-dicloroetano.

Por último, luego de agitar durante 6 minutos, la solución se centrifuga y se separa la fase orgánica (el sulfato de sodio anhidro se puede usar para romper la posible emulsión formada); después se mide la absorbancia a 625 nm, la cual es constante 3-4 horas.

Método b.- Determinación después de enmascarar otros iones.

A una alícuota de la "solución amoniaca" que contenga 120 ppm de vanadio, se agregan 40 ml de agua, un pequeño volumen de ácido sulfúrico y 1 g de hidrosulfito de sodio; se deja reposar 10-15 minutos para asegurarse de la reducción del Fe III.

Después de enfriar la solución se agregan 0.65 g de KCN y NaOH sólido para obtener un pH mayor de 12; se calienta a 90°C durante una hora para formar el hexacianoferrato II.

Nuevamente se enfría y agrega suficiente ácido tartárico para obtener una concentración de 0.8% (p/v), 2.5 g de 3-metilcatecol, y se ajusta el pH a 9.0 con ác. sulfúrico. Por último, se diluye a 50 ml, y una alícuota de 10 ml se trata como se describió en el método anterior.

Método c.- Determinación en solución acuosa después de enmascarar.

Se procede como en el método anterior hasta obtener 50 ml de la solución a pH 7.0, pero se incrementa la concentración final de ác. tartárico a 3% (p/v). Después se mide directamente la absorbancia, misma que es estable 6 horas.

VIOLETA DE PIROCATECOL

Con este compuesto, ácido 3,3',4'-trihidroxifucsona-2"-sulfónico, el vanadio (IV) forma un quelato colorido en medio acuoso, que absorbe a 600 nm.

El informe (37) señala que el reactivo también ha sido usado para la determinación de Ti, Mo, U y Pt.

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo 0.00008 M: la sal se disuelve en agua bidestilada.

Solución de violeta de pirocatecol 0.00004 M, en agua bidestilada.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

El orden en que se mezclan los reactivos no afecta el valor de la absorbancia; el pH se ajusta a 4.2 con HCl o NaOH, cuidando que el volumen total no sea mayor de 25 ml.

El color aparece instantáneamente y es estable un día, en el rango de temperatura 5-60°C; la medición se efectúa a 25°C, a 600 nm.

Interfieren los iones de los 4o., 5o. y 6o. grupos, a cualquier concentración.

En la figura 12 se muestra el espectro de absorción del complejo de vanadio (IV)-violeta de pirocatecol.

ROJO DE PIROGALOL

Este compuesto (4,5,6-trihidroxi-3-oxo-9-fenil-orto ác. sulfónico-xanteno), forma un quelato violeta con el vanadio (IV) a pH 4.4, muy estable a temperatura ambiente. Además, en el presente informe (33) también se indica que el reactivo es usado para determinaciones potenciométricas del metal.

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo 0.00008 M: se disuelve la sal en alcohol y se diluye en agua

Solución de rojo de pirogalol 0.00004 M

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

El volumen total de la muestra no debe ser mayor de 25 ml. Los reactivos se mezclan sin importar el orden de adición, y el pH se ajusta a 4.4 con HCl o NaOH.

El color violeta aparece al instante y es estable un día; las mediciones se efectúan a 25°C, a 540 nm.

Interfieren los iones de los 4o., 5o. y 6o. grupos, a cualquier concentración.

ROJO S ALIZARINA

En este informe (45) los autores indican que por medio de este compuesto (1,2-dihidroxiantraquinona-3-sulfonato de sodio) se forman varios complejos con vanadio (IV), a diferentes valores de pH.

Además, con el incremento de pH también aumenta la longitud de onda de la absorción máxima del complejo; así, a un pH entre 1.4-5.3, el color amarillo absorbe a 420 nm; trabajando a un pH entre 5.9-9.5 se forma un complejo rojo que absorbe a 525 nm; y a pH 10.6 el complejo violeta absorbe a 560 nm.

Los autores recomiendan hacer la determinación a pH 4.0 y medir la absorbancia del complejo amarillo a 490 nm.

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo

Solución de rojo S alizarina

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500.

PROCEDIMIENTO

El orden en que se mezclan los reactivos no importa; la formación del color es instantánea a temperatura ambiente. El pH se ajusta a 4.0 con NaOH o ác. sulfúrico diluidos. La absorbancia se mide a 490 nm y es estable dos días.

En la figura 13 se presenta el espectro de absorción del complejo.

KAMPFEROL

En el presente informe (16) los autores señalan la formación de un quelato amarillo, producto de la reacción del kampferol (3,5,7,4-tetrahidroxiflavona) y el vanadio (IV). La extracción se realiza en medio etanol al 50% para mantener en solución el complejo y el ligante. Los cambios en la concentración de alcohol no afectan la absorbancia del sistema.

Asimismo, los estudios demostraron que en el rango de pH 2-7.0 se forma un solo complejo, sin que haya cambio en la longitud de onda; todos absorben a 425 nm, pero la máxima absorbancia se produce a pH 4.0

El reactivo también reacciona con vanadio (V), pero el método es poco sensitivo.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio: se disuelve sulfato de vanadilo en agua bidestilada.

Solución de kampferol 0.001 M: se disuelven 0.286 g de este compuesto en un litro de etanol

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 600.

PROCEDIMIENTO

El complejo se forma con una solución que contiene 2.1 ml de sulfato de vanadilo y 8.2 ml del reactivo, a pH 4.0. La formación del color es instantánea y permanece constante varias horas. La absorbancia se mide a 425 nm.

Interfieren numerosos iones.

En la figura 14 se presenta el espectro de absorción, obtenido a pH 4.0

TIOTENILTRIFLUOROACETONA

Con este compuesto (1,1,1-trifluoro-4-(2-tenil)-4-mercaptobut-3-en-2-ona), el vanadio (IV) forma un complejo amarillo verdoso a pH 5.0, que absorbe a 450 nm.

El método (55) es recomendado por los autores para determinar pequeñas cantidades del metal.

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo: se disuelven 1.70 g de la sal en 100 ml de agua destilada, que contienen 1% de ác. sulfúrico; de aquí se diluye 10 veces su volumen de concentración.

Solución de tiotenciltrifluoroacetona (6) 0.001 M en CCl_4 y se conserva en refrigerador; esta solución es estable seis meses.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se diluye una alícuota de 1 ml de la solución de vanadilo y se ajusta el pH a 5.0 con ác. sulfúrico 0.01 M y sol. de amoníaco 0.01 M hasta completar un volumen de 25 ml.

Después de agitar durante 10 minutos con 5 ml de la sol. de tiotenciltrifluoroacetona y 5 ml de butanol, se dejan separar las capas; la absorbancia del complejo se mide a 450 nm y es estable 80 horas.

Interfieren: Cd, Hg, Mn y EDTA. El ácido oxálico enmascara al Au y Al; el ác. cítrico al Fe, Ce y Zr; el fosfato de tributilo al Pb y Ag; y la

acetilacetona al Cu.

En la figura 15 se muestra el espectro de absorción del complejo extraído en una mezcla de CCl_4 -butanol (1:1).

ACIDO BENZOHIIDROXAMICO

La aplicación de este método para determinar pequeñas cantidades de vanadio (V) fueron precedidas del informe de otros investigadores, que estudiaron la reacción del metal con ácido salicilohidroxiámico, en la que se forma un producto colorido.

En el presente informe (64) los autores extraen el complejo colorido con hexanol, a pH 2.0 y miden la absorbancia a 450 nm. Eliminando el Fe, la técnica es útil para determinar vanadio en aceros, aleaciones, aceites y materiales de uranio.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio 0.001 M

KOH

NaOH 2M

H₂SO₄ 6M

El hexanol debe destilarse cada dos semanas.

Solución de ácido benzohidroxiámico: la cantidad requerida se disuelve en agua destilada, se ajusta el pH a 5.0 y se diluye; de aquí se prepara una solución 0.2 M, que es estable un mes.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman modelo B.

PROCEDIMIENTO

A una solución que contiene no más de 5 mg de vanadio se agregan 10 ml de la sol. de ácido benzohidroxiámico; se ajusta el pH a 2.0 con ác. sul-

fúrico 6M y se diluye a 50 ml con agua destilada; se extrae la solución con 20 ml de hexanol y se centrifuga, para luego medir la absorbancia a 450 nm.

El complejo también se puede extraer en agua, con 20 ml, pero en este caso la absorbancia molar tiene un valor de 1 000 contra uno de 3 500, que alcanza cuando se extrae en hexanol.

Interfieren fuertes agentes oxidantes que afectan al reactivo, y reductores que perjudican al vanadio; un exceso de ácido benzohidroxámico elimina la interferencia de los iones coloridos.

En la figura 16 se muestran los espectros de absorción del complejo, correspondientes a la extracción en agua y hexanol.

Este método es recomendado por los autores para determinar vanadio en aceros, con la previa eliminación de Fe, que únicamente se logra por electrólisis de la solución muestra, usando un cátodo de mercurio.

EXTRACCION CON OCTANOL

Al respecto, una investigación posterior (21) indica que la eliminación de Fe se logra fácilmente preextrayendo el complejo que forma el Fe con el ácido benzohidroxámico en solución acuosa, a pH 8.5

Una vez que se ha eliminado el Fe, se cambia el pH a 3.0 y el vanadio que ha permanecido en la solución acuosa es extraído con octanol.

En este caso, el complejo absorbe a 450 nm y pueden determinarse de 1-150 ppm de vanadio en alimentos y tejidos animales.

MATERIALES DE URANIO

Por otra parte, dentro de los estudios realizados para eliminar el Fe, otros autores (25) proveen de una técnica precisa para medir la cantidad de vanadio y Mo en UF_6 y óxidos de uranio, con una sola extracción en hexanol.

Esto se lleva a cabo mediante la adaptación del método de ácido benzo-hidroxámico para determinar vanadio y la técnica para cuantear Mo mediante el uso de tiocianato.

La eliminación de Fe se realiza con un lavado con fosfato al extracto de hexanol; el complejo formado absorbe a 450 nm y pueden determinarse de 5-20 ppm de vanadio.

EXTRACCION CON METILISOBUTIL CETONA

Se procede de la forma indicada en el caso del método fotométrico, hasta tener preparada la solución muestra en un matraz de 100 ml. diluida con agua.

En seguida, se miden con una pipeta 20 ml de esta solución y se vacían en un vaso de 100 ml; se agregan 2 ml de la solución reguladora y se ajusta el pH a 2.0.

Después se transfiere la solución a un embudo de separación de 100 ml, se agrega 1 ml de ácido benzo-hidroxámico y se extrae el complejo colorido con 10 ml de metilisobutil cetona.

Una vez separada la capa orgánica, se introduce en un tubo de ensayo que contiene sulfato de sodio anhidro, y ya seca se mide la absorbancia a 450 nm.

ACIDO N-o-TOLIL-N-HIDROXISUCCINAMICO

Con este compuesto, el vanadio (V) forma dos compuestos coloridos; uno violeta, en medio HCl 1N, que es poco estable; y otro naranja, a pH 2.5-5.0. En el presente informe (17) se describe la técnica para extraer el complejo formado a pH 4.65, ya que es el más estable.

REACTIVOS

Solución de vanadato de sodio acidificada

Solución del reactivo ácido 0.1% en cloroformo

Solución reguladora (pH 4.65) de KH_2PO_4 al 10%

APARATO: Espectrofotómetro UVISPEK.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación se vacía una alícuota de la solución acuosa, que contenga 0.1 mg de vanadio; el pH se ajusta a 3-6 con 5 ml de la solución reguladora, se agregan 5 ml de la sol. del reactivo ácido y se diluye a 25 ml con agua.

La capa acuosa se colecta en un matraz y la orgánica en un recipiente cónico que contiene 2 g de sulfato de sodio anhidro; la fase acuosa se lava dos veces con porciones de 5 ml de alcohol isoamílico, y se transfieren los lavados al matraz cónico. Se seca el extracto y se pasa a un matraz de 25 ml.

Se lava el matraz cónico con cloroformo, se mezcla el lavado con la solución principal y se diluye a 25 ml con alcohol isoamílico. El complejo es estable 12 horas y la absorbancia se mide a 440 nm.

N-2-TIOFENOCARBONIL-N-p-TOLILHIDROXILAMINA

Basados en la observación de que los derivados de ácidos hidroxámicos son más sensitivos cuando se sustituye un hidrógeno por radicales arilos, en el presente informe (58) los autores emplean el reactivo mencionado, así como la N-2-tiofenocarbonil-N-fenilhidroxilamina, para la determinación de pequeñas cantidades de vanadio (V).

Es necesario señalar que el compuesto citado a la cabeza también puede llamarse ácido N-p-tolil-2-tenohidroxámico.

Los dos reactivos forman un complejo de color violeta en soluciones HCl 2.8-5.0 N, que se extrae en cloroformo y absorben a 530 nm; el método no requiere de un rígido control de otras variables y resulta ser más adecuado el derivado p-tolil.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio

Solución del reactivo ácido 0.1% en cloroformo libre de etanol; se guarda en botella ámbar y es estable varios días.

Cloroformo: para purificarlo se elimina el alcohol, lavándolo 5 o 6 veces con agua y secándolo con cloruro de calcio. Se guarda en botella ámbar y lugares fríos.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

La muestra se oxida con unas gotas de agua de bromo y el resto de oxi-

dante se elimina por calentamiento. Una alícuota de la solución se enfría y transfiere a un embudo de separación; se ajusta el volumen a 25 ml y la acidez entre 2.5-5.0 N con HCl 6N y agua destilada.

Se agregan 8-10 ml de la solución del reactivo ácido en cloroformo y se agita vigorosamente; se deja reposar dos minutos y se colecta la capa de cloroformo en un vaso cónico que contiene 1.5 g de sulfato de sodio anhidro.

La fase acuosa se lava dos veces con 5 ml de cloroformo para recuperar los residuos de color violeta; se decanta la sol. violeta del vaso cónico en un vaso de 25 ml, se mezclan los lavados que se hacen a los cristales de sulfato de sodio con cloroformo con la solución principal y se diluye a la marca. La absorbancia se mide a 530 nm y es estable un día.

En la figura 17 se muestran los espectros de absorción de los complejos que forma el vanadio con los dos compuestos, cuando la concentración del metal es 5.6 ppm.

Por otra parte, el mismo derivado p-tolil, en solución alcohólica, forma dos complejos insolubles de color rojo y violeta con vanadio (V), en medio débilmente ácido (pH 1.1-6.5) y fuertemente ácido (HCl 2-10N) respectivamente. Sin embargo, estos complejos no son adecuados por su difícil filtración.

N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINA

Este compuesto forma con el vanadio (V) en soluciones fuertemente ácidas (HCl 2-10 M), un complejo de color violeta que se extrae en cloroformo y absorbe a 510 nm; es decir, dentro del rango en que se miden los complejos obtenidos con ácidos arilhidroxámicos.

El método es recomendado por los autores (41) para determinar vanadio en rocas, aleaciones, productos de petróleo y materiales biológicos, en presencia de numerosos iones.

Al igual que los ácidos hidroxámicos, el color del complejo depende de la concentración de HCl; así, cuando la concentración de este es 3.6 M, el complejo es violeta y absorbe a 510 nm; en cambio a menor concentración, HCl 0.01 M, el color es rojo caoba y absorbe a 440 nm.

Asimismo, otros investigadores (53) han informado que el reactivo forma un complejo de color rojo caoba en medio alcohólico acuoso, que fue aplicado a la determinación de vanadio (V) en un rango de pH 1.9-2.8, pero el método sufre muchas interferencias y requiere el control de algunas variables y por ello no es adecuado.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio en agua destilada

Solución de N-benzoil-N-fenilhidroxilamina 0.1% en cloroformo libre de etanol; esta solución es estable varios días si se guarda en botella oscura.

Cloroformo: se purifica eliminando el alcohol por medio de seis lavados

con agua y secándolo con cloruro de calcio; luego se destila y se almacena en una botella de ámbar en un lugar frío.

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500 modelo A.

PROCEDIMIENTO

Se transfiere una alícuota de la solución muestra, que contenga hasta 0.2 mg de vanadio, a un embudo de separación; se ajustan el volumen de la solución a 25 ml y la acidez a un valor entre 2.8-4.3 M (regularmente se escoge 3.6 M). Se agregan 10 ml de la solución del reactivo principal y luego de agitar vigorosamente durante dos minutos, se deja reposar para la separación de las capas.

Se colecta la fase de cloroformo en un vaso de 50 ml que contenga 1.5 g de sulfato de sodio anhidro; se lava dos veces con porciones de 5 ml de cloroformo para remover algún residuo de color. Luego se decanta la solución violeta en un vaso de 25 ml y se lava el color adherido a los cristales del sulfato de sodio con pequeñas cantidades del disolvente.

Después se mezclan los lavados con la solución principal y se diluye a la marca; la absorbancia se mide a 510 nm y es constante varios días.

En la rutina, el extracto de cloroformo puede centrifugarse para eliminar el agua, en vez de usar sulfato de sodio anhidro.

Interfieren: Mo, Ti, Zr, oxidantes y reductores fuertes.

En la figura 18 se muestra el espectro de absorción obtenido cuando la concentración del HCl es 3.6 M.

N-BENZOIL-o-TOLILHIDROXILAMINA

En este informe (27) se estudia el comportamiento de cuatro compuestos cuando se les hace reaccionar con soluciones de vanadio (V). Estos reactivos son: N-benzoil-o-tolilhidroxilamina; N-benzoil-m-tolilhidroxilamina; N-benzoil-p-tolilhidroxilamina, y N-fenilacetilfenilhidroxilamina. Los derivados orto, meta y para producen complejos violetas, mientras que el restante forma un color violeta-rojizo.

Estos complejos se extraen con cloroformo, de soluciones fuertemente ácidas, y la intensidad del color adquiere diferentes matices en presencia de algunas trazas de alcohol; por ello, el cloroformo debe estar libre de etanol.

Asimismo, en medio alcohólico los cuatro compuestos forman complejos amarillos a pH 4.8-6.0, que se extraen con cloroformo; pero en este caso el método sufre muchas interferencias.

Por ello es más conveniente efectuar la extracción en medio ácido, HCl 4-8 N, para evitar la interferencia de iones; en este caso, a excepción de cuando se usa el derivado orto, es necesario agregar 0.2 ml de H_2O_2 (20 vol.) con exceso de reactivo; asimismo, cuando se emplea el derivado para, si hay Mo presente, son necesarias hasta cinco extracciones con cloroformo.

Debido a estas razones, los autores consideran como más adecuado el derivado orto, y efectuar la determinación en medio ácido.

Otros autores (28), aunque usaron el derivado orto en medio ácido, experimentaron con el CCl_4 para extraer el complejo y reoxidaron el metal

antes de mezclarlo con el reactivo. Los resultados no fueron satisfactorios, ya que con este disolvente se requieren hasta cuatro extracciones y además el método es menos sensitivo.

Los resultados obtenidos con los cuatro compuestos, cuando se extrae con cloroformo y se trabaja en medio ácido (26) se reportan en la tabla correspondiente.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio: se disuelve la sal en amoníaco diluido y luego se diluye a un volumen conocido en agua.

Solución de N-benzofl-o-tolilhidroxilamina 0.5% en cloroformo.

Cloroformo: se purifica lavándolo sucesivamente con ácido sulfúrico diluido, amoníaco diluido y agua.

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 600.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación se mezclan una alícuota de la solución de metavanadato, 10 ml de HCl 4-8N, 4 ml de la solución del reactivo en cloroformo y 4 ml de cloroformo puro.

La mezcla se agita, y la capa violeta rojizo se transfiere a un vaso de 25 ml; la capa acuosa es nuevamente tratada con 5 ml de cloroformo, se combinan los extractos y se diluye a la marca con el disolvente. La absorbancia se mide a 510 nm y es estable durante 5 días.

En la figura 19 se muestra el espectro de absorción del complejo formado por el reactivo con el vanadio a distintas concentraciones.



N-ACETILSALICILOIL-N-FENILHIDROXILAMINA

En el presente informe (48) se estudia el comportamiento de 11 compuestos, cuya estructura es similar a la N-benzoil-N-fenilhidroxilamina, frente a soluciones de vanadio (V) en medio HCl concentrado. De todos ellos, se consideran adecuados para la determinación sólo 7, ya que el color de los demás es inestable.

Los compuestos son: N-acetilsaliciloil-N-fenilhidroxilamina y N-acetilsaliciloil-N-p-tolilhidroxilamina (los derivados orto y meta tolii no forman complejos coloridos con el vanadio; en el primer caso se debe al carácter repelente de electrones del grupo metilo. Los derivados meta son inertes, sin que haya una explicación satisfactoria).

N-acetilsaliciloil-o-clorofenilhidroxilamina (el derivado meta cloro es inerte); N-acetilsaliciloil-p-clorofenilhidroxilamina; N-acetilsaliciloil-o-bromofenilhidroxilamina; N-acetilsaliciloil-p-yodofenilhidroxilamina (el derivado orto yodo no reacciona debido al tamaño del yodo que impide la entrada del ion metálico), y la N-p-nitrobenzoil-N-fenilhidroxilamina, que es el más sensitivo por el efecto batocrómico del grupo nitro.

Todos los complejos son de color violeta y absorben a 530 nm; en la tabla de resultados se consignan las particulares condiciones que requiere la formación del complejo con cada uno de los reactivos, a excepción del citado a la cabeza, cuya técnica se describe a continuación.

REACTIVOS

Solución de vanadato de amonio

Solución de N-acetilsalicilóil-N-fenilhidroxilamina 0.25% en cloroformo

No se menciona la marca del aparato usado.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación se mezclan una alícuota de la solución de vanadio y HCl 10 M, hasta que la acidez esté en el rango de 5-8M.

Se agregan 5 ml de la solución del reactivo principal, se agita suavemente durante dos minutos y la capa rosa de cloroformo se transfiere a un vaso de 25 ml, después de secar el extracto con sulfato de sodio anhidro. Se repite la extracción con 5 ml de cloroformo y se colecta en el mismo recipiente; se diluye a la marca y se mide la absorbancia del quelato a 530 nm.

Interfieren: W, Fe(II), permanganato y dicromato. La interferencia de Mo se elimina reduciendo el vanadio con 0.5 g de sulfito de sodio y extrayéndolo varias veces con la solución del reactivo en cloroformo; después el vanadio es oxidado en la solución acuosa con exceso de yodato de potasio.

Asimismo, el NaF enmascara al Ti y Nb; y el EDTA a Ce y Zr.

N-O-TOLUOIL-O-TOLILHIDROXILAMINA

Los autores de este informe (39) señalan que el compuesto citado forma con el vanadio (V) en medio HCl 2-6 M, un complejo de color violeta-rojizo, que se extrae fácilmente en cloroformo.

Apuntan, además, que la estabilidad del quelato (4 días) se atribuye al incremento de la basicidad del átomo donador de electrones; mientras que la selectividad se explica por el impedimento estérico causado por el grupo metilo en la posición orto en cada anillo fenilo.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio: se disuelve la sal en amoníaco diluido y luego se diluye con agua destilada a un volumen conocido.

Solución de N-o-toluoil-o-tolilhidroxilamina 0.4% en cloroformo libre de etanol.

Cloroformo: se limpia con unas gotas de ácido sulfúrico, amoníaco diluido y agua, luego se destila y seca con sulfato de sodio anhidro.

No se indica la marca del aparato.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación se mezclan una alícuota de la solución de vanadio con un volumen igual de HCl 8 M, 5 ml de la solución del reactivo en cloroformo y 5 ml de cloroformo puro.

Se agita vigorosamente durante unos minutos; luego de separar la fase orgánica se seca con sulfato de sodio anhidro y se transfiere a un matraz

de 25 ml.

Similarmente, la capa acuosa se extrae con dos porciones de 5 ml de cloroformo; se separa, seca y transfiere al mismo matraz. Una vez combinados los extractos, se diluye a 25 ml con cloroformo y se mide la absorbancia a 510 nm.

Interfieren los iones tiocianato y peróxido.

ACIDO N-m-TOLIL-p-METOXIBENZOHIROXAMICO

En esta investigación (10) los autores describen las reacciones de 52 derivados del ácido benzohidroxámico, tanto alifáticos como aromáticos, con distintos grupos sustituyentes unidos al grupo funcional, a fin de estudiar la selectividad y sensibilidad de cada compuesto. El comportamiento de los mismos se estudia en soluciones de HCl concentrado.

Así, los investigadores concluyen que los 26 ácidos hidroxámicos derivados de ácidos alifáticos carboxílicos no son recomendables para aplicaciones analíticas, debido a que el color se desarrolla lentamente y después de repetidas extracciones, ya que son poco solubles en cloroformo.

En lo que toca a los ácidos N-arilhidroxámicos, de los 26 compuestos investigados resulta ser más sensitivo el ácido N-m-tolil-p-metoxibenzo-hidroxámico, cuya absorbencia molar (5 750) es mucho mayor que la del resto.

Señalan, además, que el color del complejo formado depende de la concentración de HCl en la fase acuosa; así, cuando el rango de pH es 1-6.5, el color es rojo caoba; cuando la solución acuosa contiene HCl más de 2M son violeta-rojizos, violeta o violeta-azulados. Generalmente, se escoge una concentración de HCl 4M.

Todos los complejos se comportan similarmente y pueden ser extraídos en disolventes orgánicos, como benceno, cloroformo, CCl_4 y éter, pero el más recomendable es el cloroformo libre de etanol.

La banda de absorción de los 26 ácidos recomendados se ubica alrededor de 510 nm.

Los resultados obtenidos con estos 26 compuestos son tabulados al final y a continuación se describe la técnica para trabajar con el reactivo citado a la cabeza.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio: se disuelve la sal en agua destilada.

Solución del reactivo ácido 0.1% en cloroformo libre de etanol; esta solución es estable varios días si se guarda en una botella oscura.

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500.

PROCEDIMIENTO

Para asegurarse que el vanadio está en estado pentavalente, se agregan a la muestra unas gotas de KMnO_4 diluido, hasta que persiste el color rosa; se transfiere una alícuota que contenga no más de 0.12 mg del metal a un embudo de separación y se agrega agua destilada hasta que el volumen sea cercano a los 25 ml.

Se ajusta la acidez entre HCl 2.8-7.5 M (de preferencia 4M); se añaden 8-10 ml de la sol. del reactivo ácido 0.005 M en cloroformo y se agita vigorosamente durante unos minutos. Después de que las capas se han separado, se colecta la capa colorida en un vaso picudo que contenga 1.5 g de sulfato de sodio anhidro; se lava la capa acuosa tres veces con porciones de 3-5 ml de cloroformo para recoger algún residuo de color, y se agregan los lavados al vaso picudo.

Después de decantar la solución colorida en un matraz de 25 ml, se lavan los cristales de sulfato de sodio con pequeñas cantidades de cloroformo; se combinan estos lavados con la solución principal y se diluye a la marca con cloroformo.

El complejo es de color violeta-azulado y su absorbancia se mide a 530 nm, misma que permanece constante un día, o varios si se guarda el complejo en un lugar oscuro y frío.

Interfieren: Mo, Ti y Zr.

En la figura 20 se muestra el espectro de absorción del complejo, en el caso de que la concentración de vanadio es 9.3 ppm.

ACIDO N-(p-N,N-DIMETILANILINO)-3-METOXI-2-NAFTOHIDROXAMICO

Con base en un estudio sobre la sensibilidad y selectividad de los ácidos arilhidroxámicos, los autores del presente método (1) deducen que la presencia de algunos sustituyentes en la posición para del n-fenil del ácido p-benzohidroxámico incrementa la conjugación, y que los grupos donadores de electrones al ser introducidos en la posición orto al grupo carbonilo aumentan la sensibilidad y selectividad del compuesto.

Así, demuestran que en medio HCl 2-6M, este ácido forma con el vanadio (V) un complejo de intenso color violeta, cuya absorbencia molar es dos veces mayor que la de todos los ácidos arilhidroxámicos tratados hasta entonces.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio en agua destilada

Solución del reactivo ácido 0.1M en cloroformo libre de etanol.

APARATO: Espectrofotómetro Perkin-Elmer 492-5000.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación de 100 ml se mezclan 5 ml de la solución de vanadio, 5 ml de HCl (4-10M) y 5 ml de la sol. del reactivo ácido; se deja reposar 5 minutos.

Luego de separar la fase orgánica, se seca con sulfato de sodio anhídrido y transfiere a un matraz de 25 ml. La fase acuosa se trata con 5 ml de la solución del reactivo ácido para recuperar todo el metal; se sepa-

ra el segundo extracto, se seca y combina con el primero. También se lavan los cristales de sulfato de sodio, se mezclan con la solución principal, se diluye a la marca con la solución del reactivo ácido y se mide la absorbancia a 570 nm.

En la figura 21 se presenta el espectro de absorción del complejo del ácido con vanadio (V).

FORMALDOXIMA

Este reactivo forma un complejo soluble con vanadio (V), tanto en solución ácida como alcalina.

Sin embargo, los autores del presente informe (29) señalan que en solución ácida el método es menos adecuado, ya que el compuesto pierde actividad conforme decrece la concentración; así, una solución 1M es activa en un 55%, mientras que otra 0.1M sólo es activa en un 0.5%

Por ello se recomienda alcalinizar rápidamente la solución y usar el reactivo en exceso; en estas condiciones se forma un complejo naranja, cuya intensidad es mayor cuando la relación reactivo-vanadio es 3:1.

El medio más favorable se logra con NH_3 1N, que además elimina los iones Fe, Al, Ti, a pH 6-7.

REACTIVOS

Solución de formaldoxima 1M: se mezclan 79 g de formaldehído al 38% con una sol. de 70 g de clorhidrato de hidroxilamina, y se diluye a un litro con agua.

Clorhidrato de formaldoxima: se disuelven 105 g de clorhidrato de hidroxilamina en 110 ml de agua y se agregan 45 g de p-formaldehído; se agita a 40°C, hasta obtener una solución cristalina. Cuando se comienzan a formar los cristales se añaden 80 ml de etanol anhidro; se filtra y recristaliza en etanol anhidro.

Solución estándar de vanadio (V) 0.1 mg/ml

APARATO: Espectrofotómetro Unicam SP 500.

PROCEDIMIENTO

La solución muestra se calienta a 70°C , luego se agrega amoníaco gota a gota hasta obtener un pH entre 6-7; si no están presentes los iones Fe, Ti y Al, se añaden 2 mg de Fe (III) como vehículo.

Después se calienta ligeramente hasta la coagulación del pp, se filtra y lava con una solución de nitrato de amonio caliente y diluido; se calienta el pp en un crisol de platino; se funde con 2 g de carbonato de sodio, se recolectan los residuos de la fusión con 25 ml de agua que contienen 3 gotas de etanol, y se mantiene la suspensión a una temperatura de 60°C durante 30 minutos.

Se filtra el pp, se lava con agua caliente y se deja enfriar; la solución se acidifica débilmente con HCl y se calienta hasta eliminar el CO_2 ; se enfría, se agregan 0.5 g de tartrato de sodio y 0.1 g de clorhidrato de hidroxilamina, 3 ml de formaldoxima y se alcaliniza inmediatamente con amoníaco hasta completar 50 ml.

Después de 1 hora se mide la absorbancia a 403 nm; el complejo es estable dos días.

1,2,3-FENILOXTAMIDINA

Por medio de este reactivo, los autores del presente informe (47) forman un precipitado azul-violeta con vanadio (V), en medio ácido acético 1-10 M, que extraen en cloroformo y absorbe a 560 nm.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (V).

Los autores no señalan la concentración en que se requiere la 1,2,3-feniloxiamidina.

No se indica la marca del aparato usado.

PROCEDIMIENTO

La solución muestra, que puede contener entre 2.4-8.8 ppm de vanadio, se mezcla con el reactivo principal y ácido acético 1-10 M. Se forma un precipitado azul-violeta, que se extrae en cloroformo. La absorbancia se mide a 560 nm.

N-HIDROXI-N,N'-DIFENILBENZAMIDINA

Este reactivo forma con el vanadio (V) un complejo insoluble en agua, de color violeta-azulado, que precipita en medio ácido acético 1-10 M y se extrae en cloroformo, formándose una solución violeta-azul. La absorbancia comprende de 550-575 nm, pero los autores de este método (46) recomiendan medirla a 560 nm.

REACTIVOS

Solución de metavanadato de amonio, que contenga de 0.003-0.006 mg/ml

Solución del reactivo principal 0.1% (0.003 M) en cloroformo.

APARATO: Espectrofotómetro Universal VSU I.

PROCEDIMIENTO

Para asegurarse que el vanadio se encuentra en estado pentavalente, la muestra se oxida con agua de bromo, cuyo exceso se elimina calentando.

En un embudo de separación se vacía una alícuota de 10 ml de la muestra, se agregan 8.6 ml de ácido acético glacial y se diluye con agua a 25 ml. Después se añaden 6 ml de la sol. del reactivo principal, se agita durante un minuto y se deja en reposo.

La fase orgánica se transfiere a un matraz de 50 ml; la fase acuosa se lava con porciones de 2 ml de cloroformo; se mezclan los lavados y se seca con 2 g de sulfato de sodio anhidro.

Se decanta la solución violeta en un matraz de 25 ml; se lavan los cristales de sulfato de sodio con cloroformo, se mezclan los lavados con la

solución principal, se diluye al volumen marcado y se mide la absorbancia a 560 nm. El color es estable 60 horas.

Interfieren W y Ti.

DIFENILBENCIDINA

Por medio de este método (13) se obtiene un pp verde oscuro, cuando el vanadio (V) se encuentra muy concentrado; mientras que a bajas concentraciones la coloración es amarilla, aunque haya un exceso de reactivo.

Otros autores (20) han señalado que el aumento de acidez produce una coloración más intensa, pero el complejo es menos estable.

Asimismo, una variante de esta técnica, es que si los reactivos se mezclan a una temperatura de 55°C, sólo hay que dejar reposar la solución 5 minutos (normalmente se deja reposar 40 minutos), luego de enfriar.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio 1 mg/ml: se disuelve metavanadato de amonio en agua bidestilada.

Solución de difenilbencidina en ác. acético 0.08% (p/v)

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

En un tubo de ensayo se vacía 1 ml de la sol. de vanadio, se oxida con unas gotas de KMnO_4 0.005N, cuyo exceso se elimina calentando; se agregan 10 ml de la sol. del reactivo principal y se agita durante 2 minutos.

Si la concentración del metal es alta se deja reposar 5-10 minutos, pero si es baja hay que esperar de 30-40 minutos antes de medir la absorbancia a 480 nm.

Para eliminar los iones de interferencia se recomienda efectuar una electrólisis, antes de agregar el reactivo, usando un cátodo de Hg.

TIOCIANATO

El complejo formado por el tiocianato de sodio y vanadio (IV) ha sido estudiado en soluciones acuosa y acetona-agua, demostrándose que es poco sensible. Más adelante se observó que en ciertas condiciones también se forma un complejo con tiocianato-piridina, mismo que en el presente informe (3) se aprovecha para la determinación del metal.

Asimismo, se puede determinar vanadio (V), reduciéndolo con exceso de reactivo al estado tetravalente.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (IV): se disuelve sulfato de vanadilo en agua destilada.

Solución de vanadio (V): se disuelven 0.2296 g de vanadato de amonio en un pequeño volumen de H_2SO_4 2M y se diluye a 100 ml con agua destilada

Solución de NaSCN 9M

Solución de piridina en cloroformo (50%): se mezclan dos volúmenes iguales de ambos líquidos

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación de 30 ml se vacía una muestra de la solución de vanadio y se agrega la cantidad de agua necesaria para obtener 5 ml de la solución acuosa.

Se agrega 1 ml de HCl 1M y 5 ml de la sol. de tiocianato; después de

agitar, se añaden 5 ml de la sol. de piridina y se tapa el embudo; se agita durante 15 segundos y luego de la separación de las fases se drena la capa de cloroformo, a través de un pedazo de algodón, en la punta del embudo para que escurra directamente en la celda de absorción; la Abs. se mide a 740 nm y es estable 3 horas.

Para determinar vanadio (V) se procede de la misma manera, y el espectro de absorción resulta ser idéntico al obtenido con vanadio (IV).

El Fe (III) se elimina mediante una electrólisis de la solución, usando un cátodo de mercurio.

En la figura 22 se muestran los espectros de absorción correspondientes a diversas soluciones en las que varía la concentración de vanadio.

EXTRACCION CON TRIBENCILAMINA

Por otra parte, existe una variante de este método, en la que los autores (65) recomiendan usar solución de tiocianato de sodio 5M para, una vez formado el complejo, extraerlo con tribencilamina al 2% (p/v).

En este caso, el medio es HCl 4M y el complejo absorbe a 410 nm.

8-HIDROXIQUINOLINA

En la presente información (67) los autores indican que los pocos estudios tendientes a determinar el vanadio en estado trivalente, obedecen a la poca estabilidad de los complejos cuando el metal se encuentra en dicho estado de oxidación.

No obstante, proponen un método que consiste en reducir el vanadio (V) al estado trivalente y combinarlo con 8-hidroxiquinolina, para formar un complejo amarillo que aunque es estable sólo 45 minutos puede dar buenos resultados si se enmascaran los iones que comúnmente interfieren.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (10 mg/ml), que se prepara con metavanadato de sodio

Solución de 8-hidroxiquinolina al 2%, en tetracloruro de carbono

Ditionito de sodio sólido

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación de 150 ml se vacían 20 ml de la solución de vanadio, cuyo pH se ubique entre 3-10; se agregan 0.5-2.0 g de ditionito de sodio y se deja reposar 2 minutos.

Después de agregar 10 ml de la sol. de 8-hidroxiquinolina, se tapa el embudo y agita durante 2 minutos. Una vez que las capas se han separado, la fase orgánica se hace pasar a través de un papel filtro humedecido con

CCl_4 , en un matraz de 25 ml. La extracción se repite con 10 ml de la solución del reactivo principal, se diluye a la marca con CCl_4 y se agita. Finalmente, se mide la absorción del complejo amarillo a 420 nm, el cual es estable 45 minutos.

Únicamente el Mo interfiere seriamente; los demás iones extraños pueden ser enmascarados con los ácidos ascórbico, tioglicólico y sulfosalicílico; y tartrato.

5,7-DIYODO-8-HIDROXIQUINOLINA

Normalmente, este reactivo forma un complejo de color verde-azul, que es insoluble en agua; sin embargo, en el presente informe (19) los autores mezclan el compuesto con una solución ácida de vanadio (V) y hacen que el complejo sea fácilmente soluble en disolventes orgánicos, produciendo colores muy intensos.

Además, se indica que el color de la solución varía de verde, en medio cloroformo; a rojo púrpura, en alcoholes pesados.

Aunque es mejor disolvente el cloroformo, así como el xileno y alcohol amílico, las soluciones son inestables debido a la descomposición del reactivo y la liberación de yodo; asimismo, el hexanol tiene un olor muy pronunciado, y por ello se prefiere usar el alcohol heptílico, ya que además es menos miscible en agua.

El complejo formado absorbe a dos valores distintos, pero un 30% más a 420 nm que a 475 nm.

REACTIVOS

Solución acuosa de metavanadato de amonio

Solución del reactivo principal al 2% en heptanol: se disuelve por agitación durante una hora; el reactivo no disuelto se separa por filtración y se guarda en una botella oscura.

Agua tridestilada

APARATO: Espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 137 UV.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan 500 ml de la solución acuosa de vanadio con suficiente ácido fosfórico 4M hasta alcanzar la concentración ácida de 0.1M (si la solución contiene además Fe III se requieren 3 ml de ácido por cada 2-3 mg del ion presente).

Después se agregan 5 ml de la solución del reactivo principal y la mezcla se agita durante 1 hora; se separan las capas y se mide la absorbancia del complejo rosa, que es estable un día. Se mide a 420 nm.

En la figura 23 se muestra el espectro de absorción, en el que se señalan los dos puntos en que absorbe el complejo formado.

ACIDO 8-HIDROXIQUINOLINA-5-SULFONICO

Este reactivo, junto con zefiramina (cloruro de tetradecil-dimetil-bencil-amonio), forman un complejo ternario con vanadio (V) a pH 4.8 y 2.8; en el primer caso, en medio débilmente ácido, el complejo es de color amarillo, muy estable y absorbe a 375 nm.

En medio ácido (pH 2.8), el complejo es de color verde oscuro, pero el método resulta ser menos sensitivo; el complejo absorbe a 375 y 580 nm.

Los autores del presente informe (24) recomiendan trabajar a pH 4.8

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (V): se disuelven 0.177 g de metavanadato de amonio en 25 ml de ác. sulfúrico 2M y se diluye a un litro con agua.

Solución del reactivo ácido 0.001 M en agua

Solución de zefiramina 0.005 M en agua

Solución reguladora (pH 4.8) de acetato-ác. sulfúrico: se mezclan soluciones 0.5 M de acetato de sodio y ác. sulfúrico.

Cloroformo: se purifica lavándolo con ác. sulfúrico, NaOH diluida y agua; luego se destila.

APARATO: Espectrofotómetro Shimadzu QV-50.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación de 100 ml se mezclan una alícuota de la solución de vanadio, 6 ml de la solución del reactivo ácido y 2.5 ml de zefi-

ramina; se ajusta el pH en un rango de 4.5-5.4 con 15 ml de la solución reguladora y se diluye con 50 ml de agua.

Se agregan 10 ml de cloroformo puro, se agita durante 10 minutos y se deja reposar durante 5 minutos para la separación de las capas; la porción de color amarillo se transfiere a un vaso picudo que contiene sulfato de sodio anhidro y se mide la absorbancia a 375 nm. El color es estable seis horas.

En la figura 24 se presentan los espectros de absorción correspondientes al complejo obtenido, cuando se trata en distintos valores de pH.

ACIDO 7-YODO-8-HIDROXIQUINOLINA-5-SULFONICO

Por medio de este reactivo se forma un complejo con vanadio (V), que se extrae en butanol, pero cuya sensibilidad es muy pequeña.

Por ello, en el presente informe (66) los autores reducen el metal al estado trivalente con ditionito de sodio, y de esta manera lo mezclan con el reactivo. El resultado es que se forma un complejo más estable, el método es más preciso y además se eliminan los iones que comúnmente interfieren.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (V) 10 mg/ml

Solución de tribencilamina al 2% en cloroformo destilado

Solución del reactivo ácido al 0.15%

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

En un embudo de separación de 150 ml se vacía una muestra de la solución de vanadio, se agregan 12 ml de la sol. del reactivo ácido, 1 ml de ácido sulfúrico 1M, y suficiente agua destilada para obtener un volumen de 20 ml.

Después de añadir 0.75-0.9 g de ditionito de sodio, se tapa el embudo y se agita durante 1 minuto; se extrae la fase acuosa con dos porciones de 10 ml de la solución de tribencilamina, agitando 1 minuto cada vez.

Se separan las fases, se mezclan en un matraz de 25 ml y se diluye a la marca con cloroformo. El complejo es estable 30 minutos. La absorbancia

se mide a 430 nm.

Si el Fe está presente, se debe hacer pasar CO_2 a través de la fase acuosa durante 1 minuto, antes de agregar el ditionito.

En la figura 25 se muestra el espectro de absorción del complejo obtenido, cuando están presentes 2 ppm de vanadio (III).

1,10-FENANTROLINA

Este compuesto reacciona con el vanadio en varios estados de oxidación. Inicialmente, se consignó en un informe (49) la formación de un quelato azul formado por el reactivo y vanadio (II), el cual fue usado como indicador en la titulación de reductores fuertes; este complejo absorbe a 645 nm y tiene una absorbancia de 8 000.

Más adelante, se informó (14) de la formación de un complejo color azul-violeta, así como otro azul intenso, cuando el reactivo se agrega en exceso. Ambos se formaban con el vanadio (II).

Por otra parte, la 1,10-fenantrolina forma precipitados con el vanadio (III) y (V), mientras que con el vanadio (IV) forma complejos mono y di-fenantrolina.

Incluso, otros autores (30) informan que se puede determinar pequeñas cantidades de Fe (II) y vanadio (V) con buenos resultados.

Con base en las anteriores observaciones, los autores del presente método (7) utilizan el reactivo para la determinación de vanadio (II), obtenido por la reducción del vanadio con ditionito de sodio en medio amoniacal.

En este caso, el rango de pH óptimo es 6.8-9.0, pero si la absorbancia se mide en un periodo de 3-4 horas se permite un pH de 10.5; sin embargo, se debe impedir un pH menor de 6.5, por la inestabilidad del ditionito.

La absorbancia decrece cuando se calienta a más de 30°C, después de la adición del ditionito de sodio.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio (V): se calientan 1.785 g de V_2O_5 a una temperatura de $500^\circ C$ y se disuelven en un ligero exceso de NaOH; se agrega un exceso de ácido sulfúrico y se diluye a un litro.

Solución de 1,10-fenantrolina al 0.2%

Solución de ácido fluorobórico: el ác. bórico, sólido, se agrega al ácido fluorhídrico concentrado en un vaso picudo de polietileno, con agitación, hasta que se disuelve; se deja reposar una noche y el líquido se filtra en una botella de polietileno.

Solución de NH_4Cl al 20%

Solución de ditionito de sodio al 20%, fresca

No se indica la marca del aparato usado.

PROCEDIMIENTO

En un vaso de 100 ml se vacía una alícuota de la solución de vanadio; se agregan 2-3 ml de ác. fluorobórico, 5 ml de NH_4Cl y 20 ml de la sol. del reactivo principal.

Se diluye a 60 ml, se calienta durante 5-10 minutos a $80-90^\circ C$; se agregan 5 ml de ditionito de sodio. Se enfría la solución rápidamente y se transfiere a un matraz de 100 ml; se añade una pequeña cantidad de ditionito, se diluye a la marca, se agita y deja reposar 1 hora a la temperatura ambiente. La absorbancia se mide a 645 nm.

El color azul del complejo permanece un día si se evita el contacto con el aire, y 3-4 horas en caso contrario.

Interfieren: Fe (III), Ti, U, Mo, Cr, F, CN, EDTA, citrato, tartrato y oxalato.

En la figura 26 se presenta el espectro de absorción del complejo formado con vanadio (II), cuando este metal tiene una concentración de 2 ppm.

ERIOCROMO NEGRO T

Este compuesto, al igual que el Solocromo Negro 6 BN, inicialmente se usaron para determinar U.

En este informe (35) se describe la técnica para aplicarlo a la determinación de vanadio (IV).

REACTIVOS

Solución acuosa de sulfato de vanadilo

Solución de eriocromo negro T en agua bidestilada

Solución reguladora de acetato (pH 3.8)

Solución de solocromo negro 6 BN en etanol al 30%

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Sin importar el orden en que se mezclen el eriocromo negro T (o el solocromo negro 6 BN) y la muestra que contiene vanadio, a pH 2.0 se forma un quelato violeta azulado, que es estable en el rango de pH 2.4-4.0, aunque la intensidad del color es máxima a pH 3.8 para ambos casos.

La absorbancia del quelato eriocromo negro T-vanadio se mide a 570 nm, mientras que la del solocromo negro 6 BN-vanadio a 580 nm.

En la figura 27 se muestran los espectros de absorción correspondientes a los complejos que forma el vanadio con ambos reactivos.

AZUL DE METILTIMOL

Este compuesto (bis-(N,N-di-(carboximetil)aminometil]-3,3'-sulfoftalefina timol) forma dos complejos con el vanadio (V), de distinta composición y a diferentes valores de pH.

Así, el complejo cuya relación reactivo-metal es 1:1, es de color azul, estable en medio ácido. Se forma en el rango de pH 4-4.7 y absorbe a 590 nm; sin embargo, la absorbancia decrece cuando la temperatura aumenta de 30 a 60°C.

Por ello, los autores del presente informe (56) consideran más adecuado la formación del complejo cuya relación reactivo-vanadio es 2:1; este es de color rojo en medio ligeramente ácido, se forma a un pH 6-6.5 y absorbe a 520 nm.

El Fe (III) se enmascara con exceso de pirofosfato.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadio 0.001 M: se disuelve vanadato de amonio en agua destilada.

Solución de azul de metiltimol 0.001 M, que es estable 3 días.

NaClO_4 1M

Solución reguladora: se prepara una mezcla de ácido perclórico-urotropina, disolviendo 4 g de urotropina en 100 ml de agua; luego se agrega ác. perclórico para obtener el pH deseado.

APARATO: Espectrofotómetro Hilger UV I.

PROCEDIMIENTO

El orden en que se mezclan el reactivo y la solución de vanadio no importa; una vez combinados, se ajusta el pH a 6.0 y el color aparece instantáneamente.

Se deja reposar 2 horas para alcanzar el equilibrio y se mide la absorbancia a 520 nm.

Interfieren numerosos iones.

En la figura 28 se muestra el espectro de absorción que forma el vanadio con este reactivo a pH 6.0

1-(2-PIRIDILAZO)-2-NAFTOL (PAN)

En el presente informe (32) los autores describen el comportamiento del reactivo mencionado, así como el de PAR (que se anota en seguida), frente a soluciones que contienen el ion vanadilo.

Señalan que a un pH mayor de 2, se empieza a formar un quelato al combinar PAN y vanadio (IV), el cual adquiere un color rojo violeta a pH mayor de 3.5; los autores recomiendan trabajar a un pH entre 4-7.0

REACTIVOS

Solución de sulfato de vanadilo: se disuelve la sal en agua y se limpia con nitrógeno puro, para evitar la oxidación del metal.

Solución de PAN 0.00004 M en etanol al 30%

Solución reguladora de acetato (pH 4.4)

Todas las soluciones son limpiadas con nitrógeno puro y almacenadas a 12°C en un baño de agua durante 15 minutos antes de usarse.

APARATO: Espectrofotómetro Beckman DU.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan el PAN, sin exceso, con la solución de vanadio y se fija el pH a 4.4 con la solución reguladora; la absorbancia se mide a 560 nm.

Interfieren numerosos iones.

En la figura 29 se muestran los espectros de absorción obtenidos con vanadio al combinarlo con PAN y PAR.

4-(2-PIRIDILAZO) RESORCINOL (PAR)

El quelato que forma este compuesto con el vanadio (IV) se empieza a formar a un pH mayor de 3 y adquiere un color rojo violeta, que se intensifica con el aumento de la concentración del metal, en el rango de pH 5-7.0

Así, el complejo absorbe a 550 nm, pero se requiere de un gran exceso de PAR.

REACTIVOS

Las soluciones son las mismas que las del caso anterior inmediato, con la excepción de que el PAR se disuelve en agua destilada.

Solución reguladora de acetato (pH 5.0)

Se utiliza el mismo aparato.

El procedimiento es el mismo. La absorbancia se mide a 550 nm.

Interfieren numerosos iones.

DETERMINACION DE VANADIO (V) CON PAR

Por otro lado, con este mismo reactivo y usando DCTA como agente enmascarante de los iones que interfieren, se pueden determinar hasta 20 ppm de vanadio (V).

En este caso, como se indica en el informe (68), el rango de pH es 5.7-7.1, y la absorbancia máxima se registra a 545 nm.

El procedimiento es como sigue: se mezclan una alícuota de una solución de vanadio, 4 ml de DCTA 0.01 M y 5 ml de la solución reguladora de fosfato 0.05 M para fijar el pH a 6.5

Después se añaden 2 ml de PAR al 1%, y se diluye a 50 ml. Se deja reposar 5 minutos y se mide la absorbancia a 545 nm.

3-HIDROXI-1,3-DIFENILTRIACENO

Con base en el hecho de que la introducción de un grupo sulfónico (como sal de sodio) a un grupo quelante logra que éste sea soluble en agua, sin alterar sustancialmente sus otras propiedades, en este informe (10) se describen los efectos de la adición de un grupo sulfónico, solo y con un grupo metilo, a una serie de compuestos, de los cuales 4 fueron utilizados como reactivos para la determinación de vanadio (V).

Estos compuestos son: 3-hidroxi-1,3-difeniltriaceno (I); 3-hidroxi-(1-p-sulfonatofenil)-3-feniltriaceno (II); 3-hidroxi-(1-m-sulfonato)-3-feniltriaceno (III); y 1-(4-sulfonato-5-metilfenil)-3-hidroxi-3-feniltriaceno(IV).

De esta investigación se concluyó que la introducción de un grupo sulfónico al reactivo I lo hace soluble en agua, y que dicha solubilidad aumenta cuando además contiene un grupo metilo; es decir, es más soluble el IV que el III y el I.

Los cuatro compuestos son muy sensitivos al vanadio y su reacción es muy similar; todos ellos forman un complejo verde amarillento que absorbe a 400 nm.

Sin embargo, el más sensible es el reactivo IV, y además provee de un amplio rango de pH. La forma en que se trabaja con este compuesto se anota más abajo, mientras que los resultados obtenidos con los otros se enlistan al final.

Una interesante observación es que el reactivo I en acetona, a pH 2-3,

produce con el vanadio un precipitado verde, que se extrae en cloroformo y absorbe a 640 nm; desafortunadamente, el complejo se descompone rápidamente.

REACTIVOS

Solución estándar de vanadato de amonio

Solución del reactivo IV al 0.1% en agua

Agua bidestilada

No se indica la marca del aparato.

PROCEDIMIENTO

En un vaso de 50 ml se vacía una alícuota de una solución de vanadio; se agregan 4 ml de la sol. del reactivo IV, HCl diluido y se ajusta el pH a 3-4.

Se diluye con agua en un matraz de 25 ml y se mide la absorbancia del complejo a 400 nm, misma que es estable un día.

Interfieren: EDTA, oxalato, fluoruro, Fe(III), Pd, Mo, Cr y Ti.

En la figura 30 se muestran los cuatro espectros de absorción que forman estos reactivos con el vanadio, cuando están presentes 4 ppm del metal.

1-(2-CARBOXI-5-SULFONATOFENIL)-3-HIDROXI-3-FENILTRIACENO

En la presente investigación (9), los autores indican que con este reactivo se pueden determinar hasta 5 ppm de vanadio (V), en presencia de Fe(III), Cu y Pd, usando tiosulfato de sodio como agente enmascarante. El complejo absorbe a 410 nm.

REACTIVOS

Solución de vanadato de amonio

Solución del reactivo triaceno 0.025% en agua

No se indica la marca del aparato usado.

PROCEDIMIENTO

Se mezclan una solución que contenga de 50 a 100 ppm de vanadio con 6 ml de la sol. del reactivo triaceno al 0.025% (o 4 ml al 0.1%) y 10 ml de agua destilada.

Luego de ajustar el pH a 4.0, se diluye a 25 ml en un matraz y se mide la absorbancia a 410 nm. El color permanece 36 horas.

En la figura 31 se presentan los espectros de absorción correspondientes al complejo que se forma con el vanadio, a distintas concentraciones del metal.

v TABLAS DE RESULTADOS

TABLA I
METODOS FOTOMETRICOS

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en m μ	ϵ	[v] en ppm	Número de referencia
1.-Acido peroxivanádico	V	HClO ₄ 72%	290 y 460	-	0-125	15,59
2.-Acido tiosalicílico	IV	5.6	470	1 170	10-60	42,43, 44,50
3.- 2-nitroso-5-dimetilfenol	V	4.0	410	14 000	0-2	60
4.- 4-(2-piridilazo) resorcinol (PAR)	IV	5.0	550	-	0.1-7.3	4
5.-Naranja de xilenol	V	4.5	550	13 000	0-20	8, 38
6.-Eriocromo-cianina R	IV	4.2	550	-	1.4-8.0	37
7.-Hematoxilina	IV	4.0	550	-	3.5-9.5	37
8.-Acido nicotinohidroxámico	V	3.0	440	-	0.5-10	11
9.-Acido isonicotinohidroxámico	V	2.5-3.9	440	-	1-8.0	12
10.-Acido benzohidroxámico	V	2.5	450	-	0.1-1%	51

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en $m\mu$	ϵ	[V] en ppm	Número de referencia
11.- 8-hidroxiquinolina	V	4.0	550	3 200	-	31,57
	V	1.5-3.0	620-640	6 015	0.5-8.0	2

MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ m	ϵ	[V] en ppm	Número de referencia
1.-Fosfotungstato	V	H ₂ SO ₄ 5N	400	2 190	0-1.0	52
2.-Acido 3-tungstovanádico	V	2.0	392	-	0.2.0	63
3.-Acido 5-molibdovanádico	V	3.0	360	-	0-15	62
4.-Acido 12-molibdofosfórico	V	1.5-2.0	228	-	0.2-1.0	22
	V	0-0.3	323	11 400	0.9-3.8	23
5.-Acido 2,6-piridin-dicarboxílico	IV	2-4.0	430	-	0.5.0	40
6.-Acido tioglicólico-tánico	V	4.0	600	-	0.5-5.0	5
7.-Acido cítrico	V	7.0	302	-	-	54
8.-Tirón (ác. 4,5-dihidroxi-1,3-bencendisulfonato)	IV	3.5	585	10 300	0.36	61
9.- 3-metilcatecol	V	7.0	625	-	-	36

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ m	ξ	[v] en ppm	Número de referencia
10.-Violeta de pirocatecol	IV	4.2	600	-	1.2-11.4	34
11.-Rojo de pirogalol	IV	4.4	540	-	0.2-8.0	33
12.-Rojo S alizarina	IV	4.0	490	-	-	45
13.-Kampferol	IV	4.0	425	13 800	1-2.3	16
14.-Tioteniltrifluoroacetona	IV	5.0	450	3 500	0-11.0	6, 55
15.-Acido benzohidroxámico	V	3.0	450	3 500	1-150	21, 25, 64
16.-Acido N-o-tolil-N-hidroxisuccinámico	V	4.6	440	3 725	3-10.0	17
17.- N-2-tiofenocarbonil-N-fenilhidroxilamina	V	HCl 2.8-5N	530	5 450	44-150	58
18.- N-2-tiofenocarbonil-N-p-tolilhidroxilamina	V	"	"	5 750	"	"

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ	ϵ	[ν] en ppm	Número de referencia
19.- N-benzofl-N-fenilhidroxilamina	V	HCl 3.6M	510	4 650	2-8.0	41,53
20.- N-benzofl-o-tolilhidroxilamina	V	HCl 4-8N	510	4 775	0.5-10	26, 27, 28
21.- N-benzofl-m-tolilhidroxilamina	V	HCl 2.7-8N	530	-	2-10	"
22.- N-benzofl-p-tolilhidroxilamina	V	HCl 2.7-7.5M	530	-	"	"
23.- N-fenilacetil-N-fenilhidroxilamina	V	HCl 2.8-7N	510	-	2-8.0	"
24.- N-acetilsalicilofl-N-fenilhidroxilamina	V	HCl 4-8M	530	4 400	1.5-9.5	48

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ	ϵ	[v] en ppm	Número de referencia
25.- N-ácetilsalicilofl-N-p-tolilhidroxilamina	V	HCl 5-8M	530	4 170	1.5-9.5	48
26.- N-acetilsalicilofl-N-o-clorofenilhidroxilamina	V	HCl 4.5-8M	"	"	2-10	"
27.- N-acetilsalicilofl-N-p-clorofenilhidroxilamina	V	HCl 4-8M	"	4 400	1.5-9.5	"
28.- N-acetilsalicilofl-N-o-bromofenilhidroxilamina	V	HCl 3.5-8M	"	4 630	1-9.0	"
29.- N-acetilsalicilofl-N-p-yodofenilhidroxilamina	V	HCl 4-8M	"	3 704	2-10	"
30.- N-p-nitrobenzofl-N-fenilhidroxilamina	V	HCl 5-8M	"	4 750	1.5-9.0	"

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ	ϵ	[ν] en ppm	Número de referencia
31.- N-o-tolil-o-tolilhidroxilamina	V	HCl 2-6M	510	4 750	2-8.0	39
32.- Acido N-m-tolil-p-metoxibenzohidroxámico	V	HCl 4M	530	5 750	1.8-6.2	18
33.-Acido N-p-tolil-m-nitrobenzohidroxámico	V	"	515	4 700	"	"
34.-Acido N-l-naftil-p-nitrobenzohidroxámico	V	"	505	4 500	"	"
35.-Acido N-o-tolil-o-metilbenzohidroxámico	V	"	510	4 500	"	"
36.-Acido N-m-tolil-o-metilbenzohidroxámico	V	"	530	4 700	"	"
37.-Acido N-l-naftil-o-metilbenzohidroxámico	V	"	515	4 300	"	"
38.-Acido N-o-tolil-m-metilbenzohidroxámico	V	"	510	5 100	"	"

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ	ϵ	[v] en ppm	Número de refe rencia
39.-Acido N-m-tolil-m-metil benzohidroxámico	V	HCl 4M	520	4 900	1.8-6.2	18
40.-Acido N-o-tolil-p-me- tilbenzohidroxámico	V	"	510	5 500	"	"
41.-Acido N-m-tolil-p-me- tilbenzohidroxámico	V	"	520	5 350	"	"
42.-Acido N-1-naftil-p-me- tilbenzohidroxámico	V	"	510	4 900	"	"
43.-Acido N-1-naftil-p-clo- robenzohidroxámico	V	"	510	4 350	"	"
44.-Acido N-o-tolil-p-clo- robenzohidroxámico	V	"	505	5 200	"	"
45.-Acido N-o-tolil-benzo- hidroxámico	V	"	510	5 000	"	"
46.-Acido N-m-tolil-benzohi- droxámico	V	"	525	4 850	"	"
47.-Acido N-o-tolil-o-clo- robenzohidroxámico	V	"	505	3 800	"	"

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en mp	ξ	[V] en ppm	Número de referencia
48.-Acido N-m-tolil-e-òlo-robenzohidroxiámico	V	HCl 4M	530	4 150	1.8-6.2	18
49.-Acido N-o-tolil-o-yodo benzohidroxiámico	V	"	510	4 750	"	"
50.-Acido N-m-tolil-o-yodo benzohidroxiámico	V	"	530	3 800	"	"
51.-Acido N-fenil-e-metoxi benzohidroxiámico	V	"	530	4 200	"	"
52.-Acido N-o-tolil-o-metoxi benzohidroxiámico	V	"	520	5 000	"	"
53.-Acido N-m-tolil-o-metoxi benzohidroxiámico	V	"	520	4 900	"	"
54.-Acido N-p-tolil-o-metoxi benzohidroxiámico	V	"	530	4 700	"	"
55.-Acido N-1-naftil-o-metoxi benzohidroxiámico	V	"	525	4 400	"	"
56.-Acido N-1-naftil-p-metoxi benzohidroxiámico	V	"	520	5 400	"	"

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en mp	ξ	[v] en ppm	Número de referencia
57.-Acido N-fenilbenzohidroxámico	V	HCl 4M	510	4 650	1.8-6.2	18
58.-Acido N-(p-N,N-dimetil anilino-3-metoxi-2-nafto)hidroxámico	V	HCl 4M	570	12 000	0.1-8.5	1
59.-Formaldoxima	IV	NH ₃ 1M	403	6 600	0-5.0	29
60.- 1,2,3-feniloxiamidina	V	CH ₃ COOH 1-10M	560	4 210	2.4-8.8	47
61.- N-hidroxi-N,N'-difenilbenzamidina	V	CH ₃ COOH 1-10M	560	4 210	2.4-8.8	46
62.-Difenilbencidina	V	CH ₃ COOH 0.8M	480	3 060	1-10	13,20
63.-Tiocianato	IV	HCl 1M	740	-	80-160	3, 65
64.- 8-hidroxiquinolina	V	3-10	420	-	0-7.0	67

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ	ϵ	[V] en ppm	Número de referencia
65.- 5,7-diyodo-8-hidroxiquinolina	V	H ₃ PO ₄ 0.1M	420 y 475	6 000	2.5-25	19
66.-Acido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico	V	4.8	375	9 900	1.3-35	24
67.-Acido 7-yodo-8hidroxiquinolina-5-sulfónico	V	H ₂ SO ₄ 0.05M	430	-	0-5.0	66
68.- 1,10-fenantrolina	II	6.8-9	645	8 000	30-400	7, 14, 30, 49
69.-Eriocromo negro T	IV	3.8	570	-	0.4-2.0	35
70.-Solocromo 6 BN	IV	3.8	580	-	0.4-2.0	35
71.-Azul de metiltimol	V	6-6.5	520	15 000	0-51.0	56
72.- 1-(2-piridilazo)-2-naftol	IV	4.4	560	10 200	0.6-3.0	32

REACTIVO	Edo. de oxid.	pH	λ en μ	ϵ	[V] en ppm	Número de referencia
73.- 4-(2-piridilazo)resorcinol	IV	5.0	550	25 400	0.2-3.0	32
	V	5-7.0	545	-	0-20	68
74.- 3-hidroxi-1,3-difeniltriaceno	V	3-4	410	5 875	0.5-10	10
75.- 3-hidroxi-(1-m-sulfonatofenil)-3-feniltriaceno	V	3.6-4.6	400	5 250	0.5-10	"
76.- 3-hidroxi-(1-p-sulfonatofenil)-3-feniltriaceno	V	3.3-4.3	400	5 875	0.5-10	"
77.- 1-(4-sulfonato-5-metilfenil)-3-hidroxi-3-feniltriaceno	V	3-4.4	400	6 625	0.5-8.0	"
78.- 1-(2-carboxi-5-sulfonatofenil)-3-hidroxi-3-feniltriaceno	V	2-6.0	410	9 180	0.2-5.0	9

VI ESPECTROS DE ABSORCION

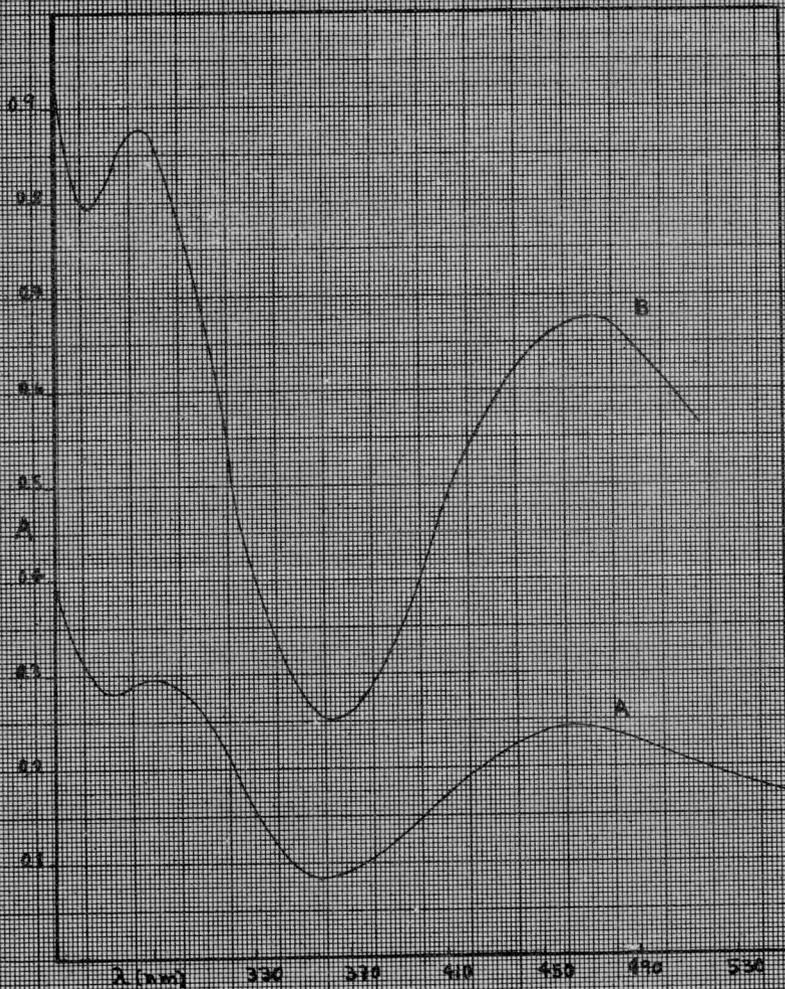


Fig. 1.- Acido peroxivanádico. A)40 ppm de V, B)120 ppm de V.

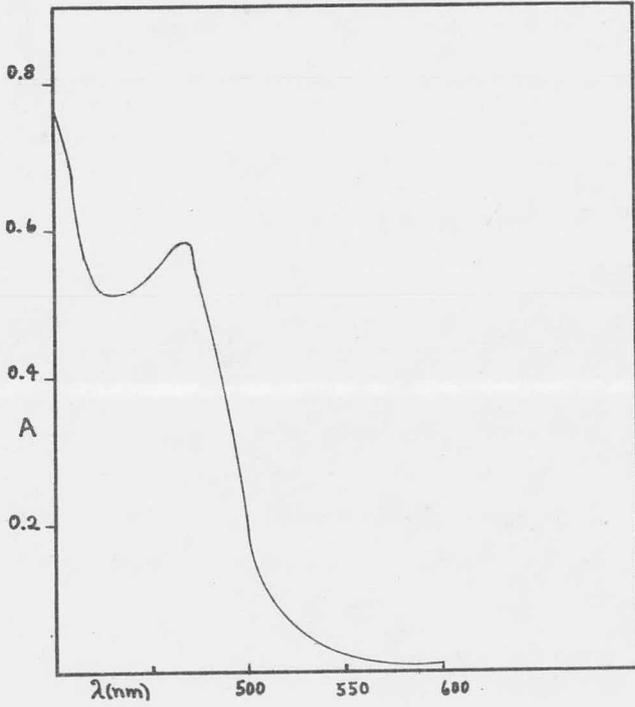


Fig. 2.- Complejo de VO-py-tiosalicilato.

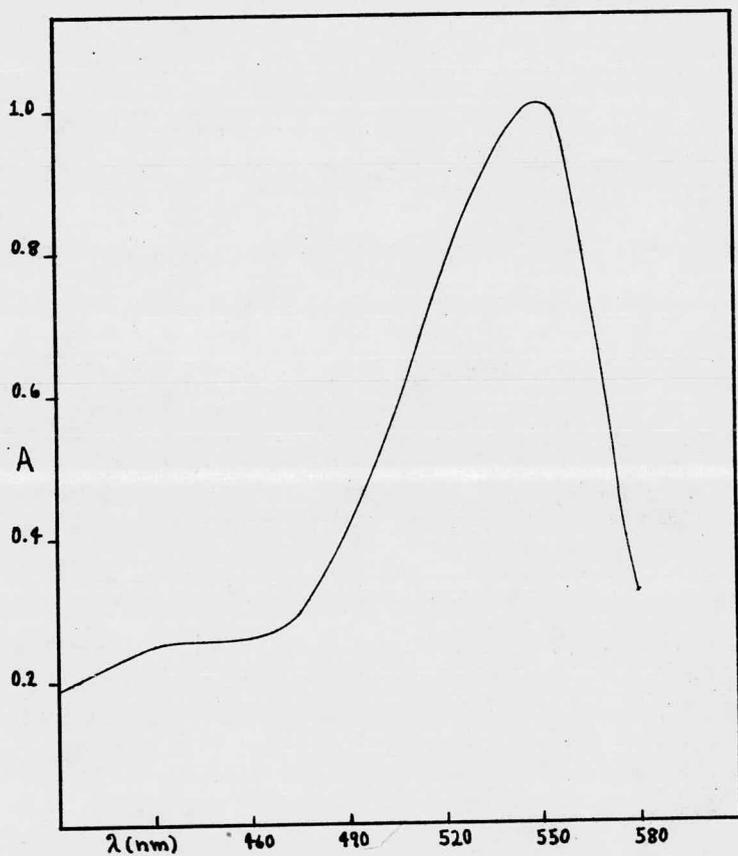


Fig. 3.- Quelato 4-(2-piridilazo) resorcinol-V(IV), a pH 5.0

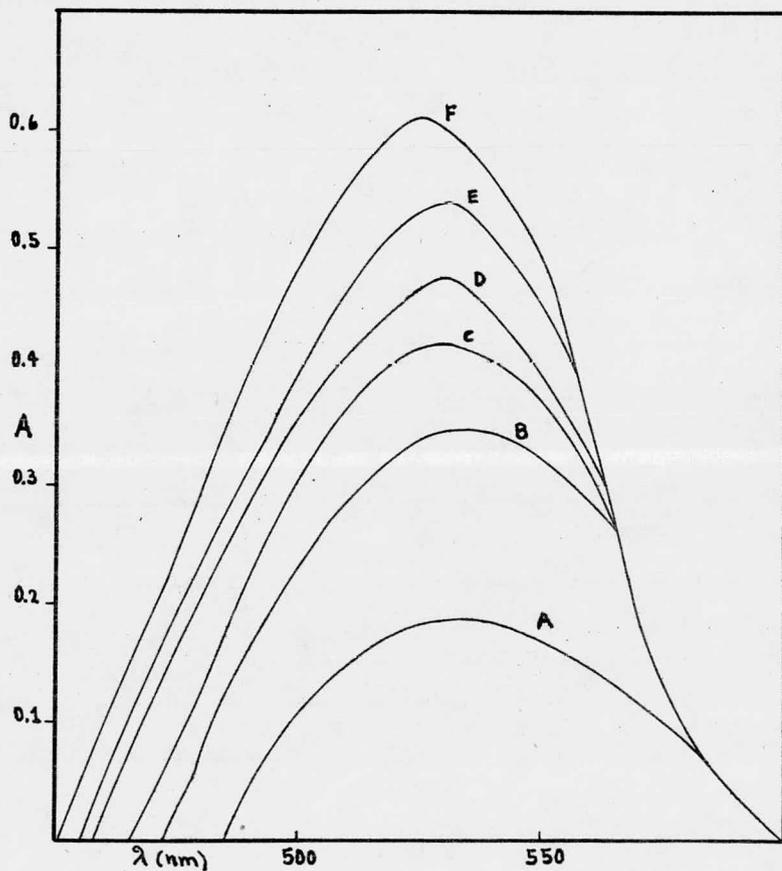


Fig. 4.- Complejo de Naranja de Xilanol-V(V).
Relación reactivo-metal: A)1:1, B)3:1,
C)5:1, D)10:1, E)20:1, F)50:1

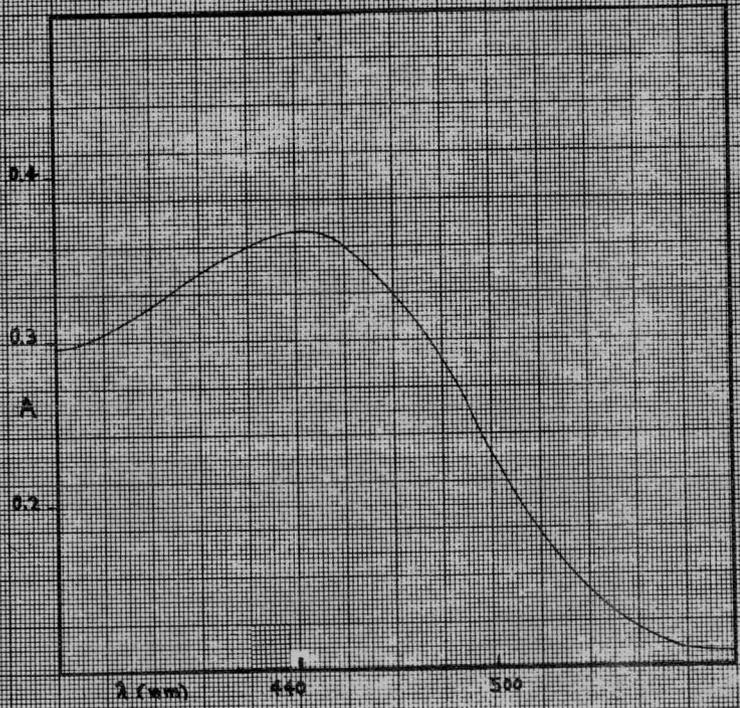


Fig. 5.- Nicotino-hidroxihamato de vanadio (V), a pH 3.0

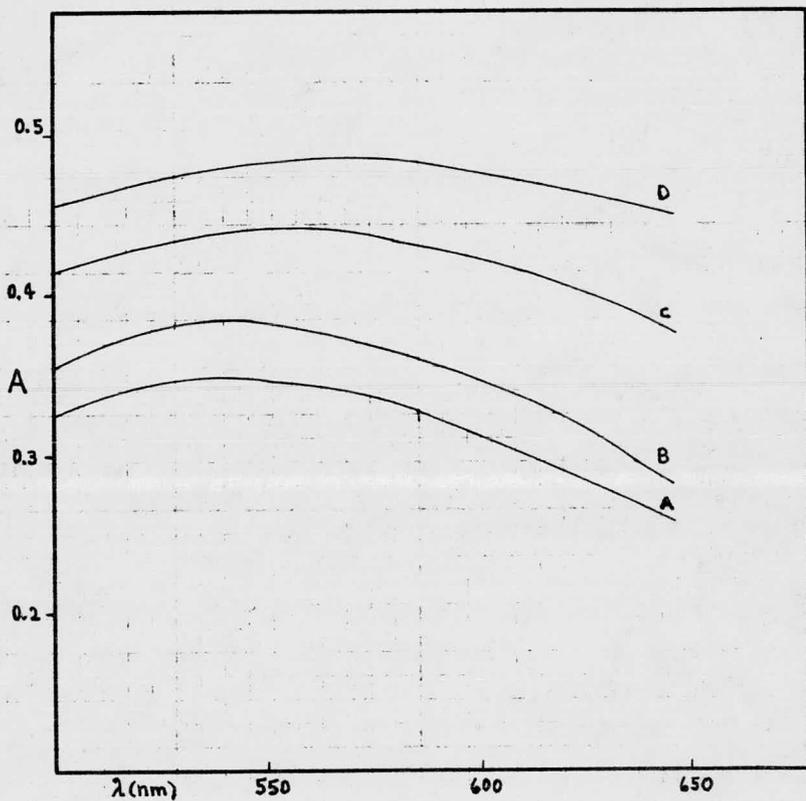


Fig. 6.- Aducto de 8-quinolinato-V, en CHCl_3 . Concentración del reactivo: A) 0.00011M, B) 0.005M, C) 0.1M, D) 0.5M

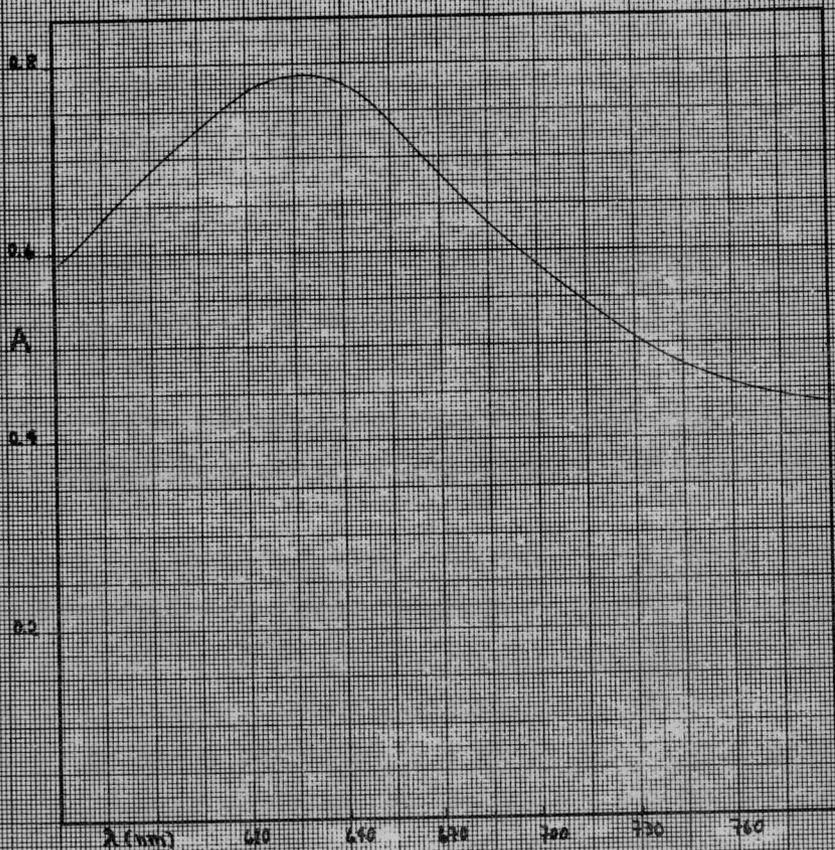


Fig. 7.- Complejo de 8-quinolinato de V(V), en nitrobenzono.
Concentración del reactivo: 0.1M

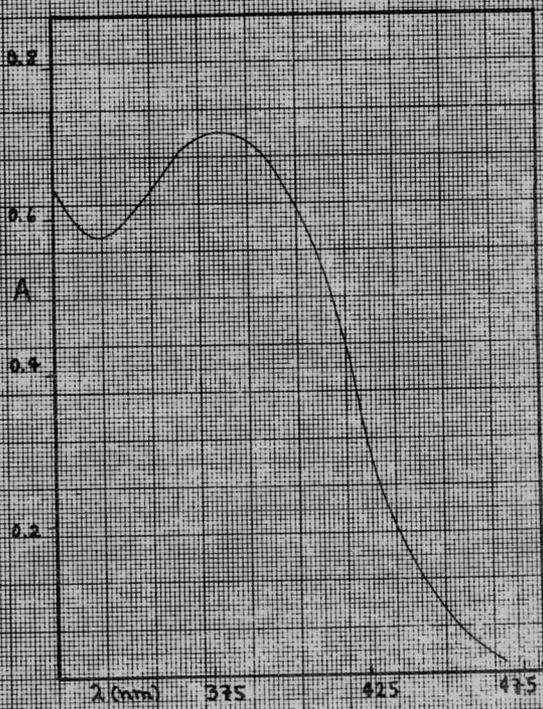


Fig. 8.- Acido 3-tungstovanádico.

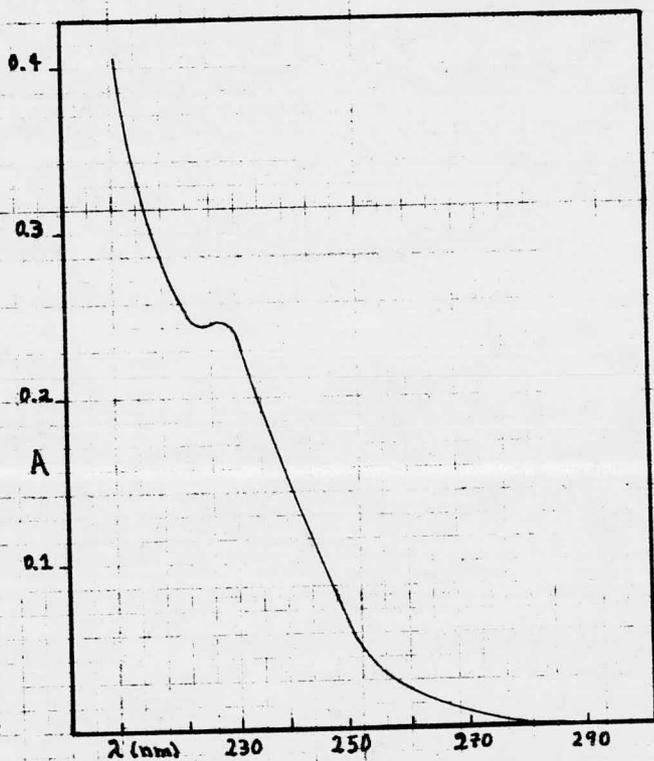


Fig. 9.- Acido 12-molibdovanadofosfórico,
en pentanol-éter.

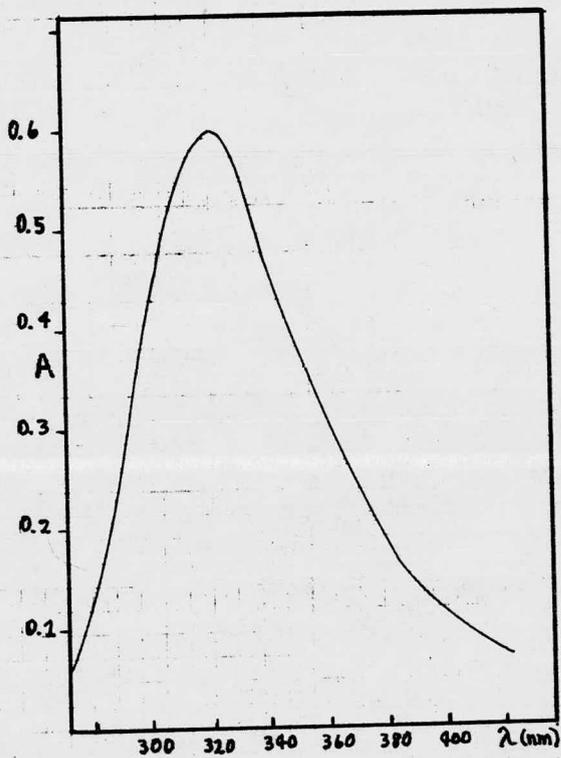


Fig. 10.- Acido 12-molibdovanadofosfórico,
en HCl 1N.

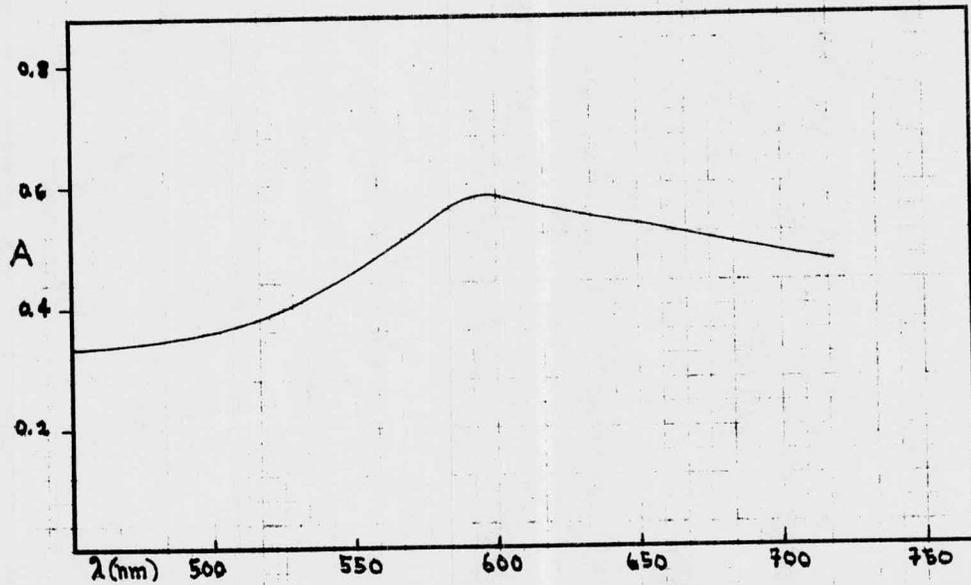


FIG. 11.- Tirón-vanadio (IV).

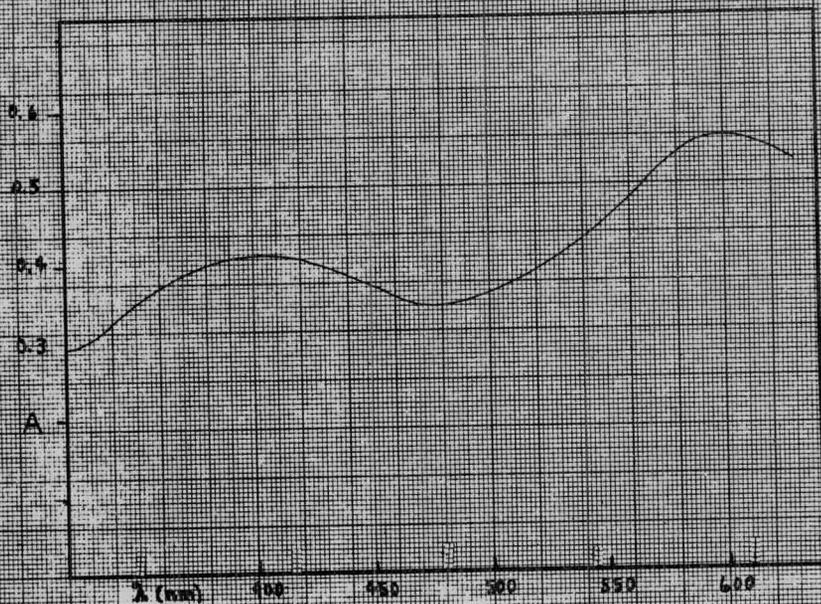


Fig. 12.- Violeta de pirocatecol-V(IV).

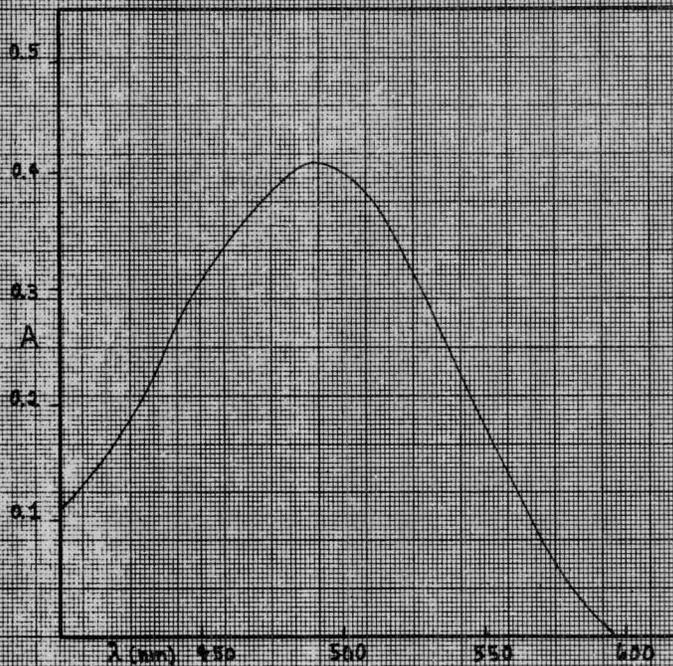


Fig. 13.- Rojo S Alizarina-V(IV), a pH 4.0

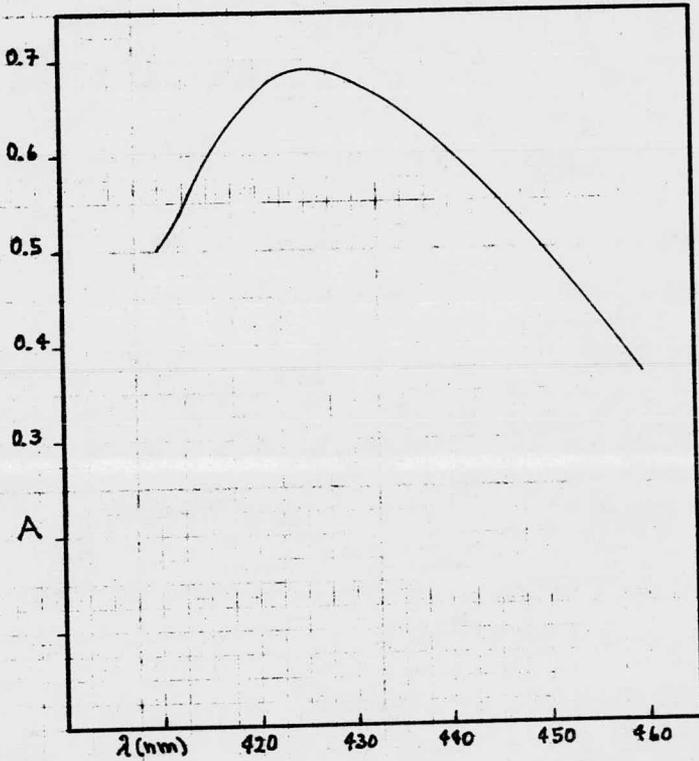


Fig. 14.- Kampferol-V(IV), a pH 4.0

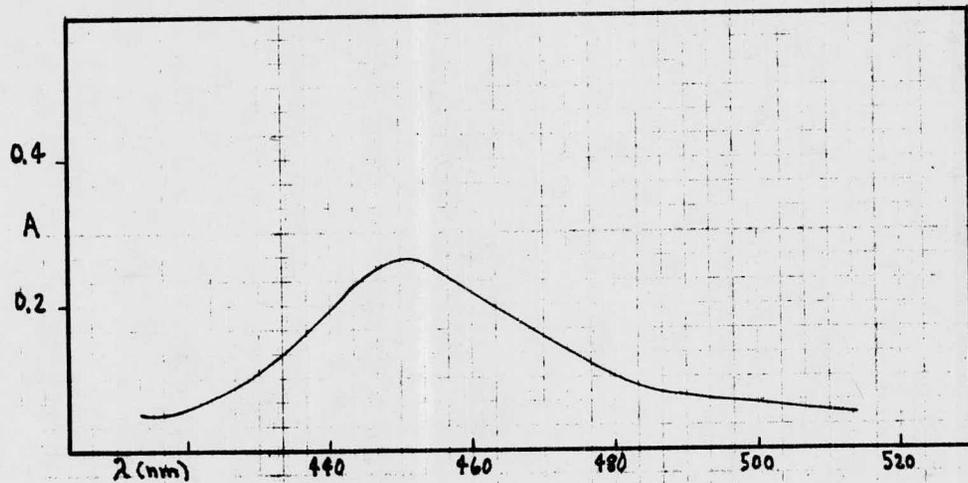


Fig. 15.- Tioteniltrifluoroaceton-V(IV).



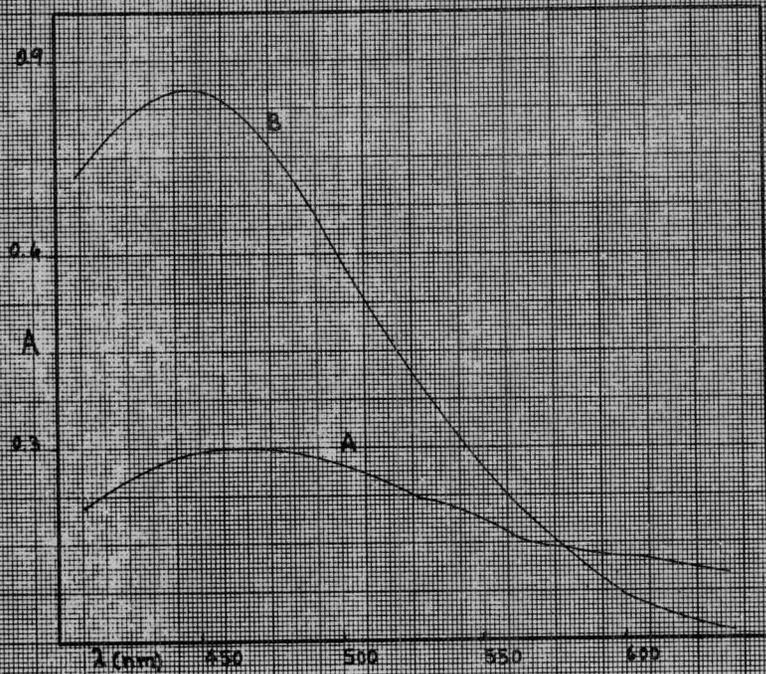


Fig. 16.- Benzohidroxamato de V(V), A) en agua y B) en hexanol.

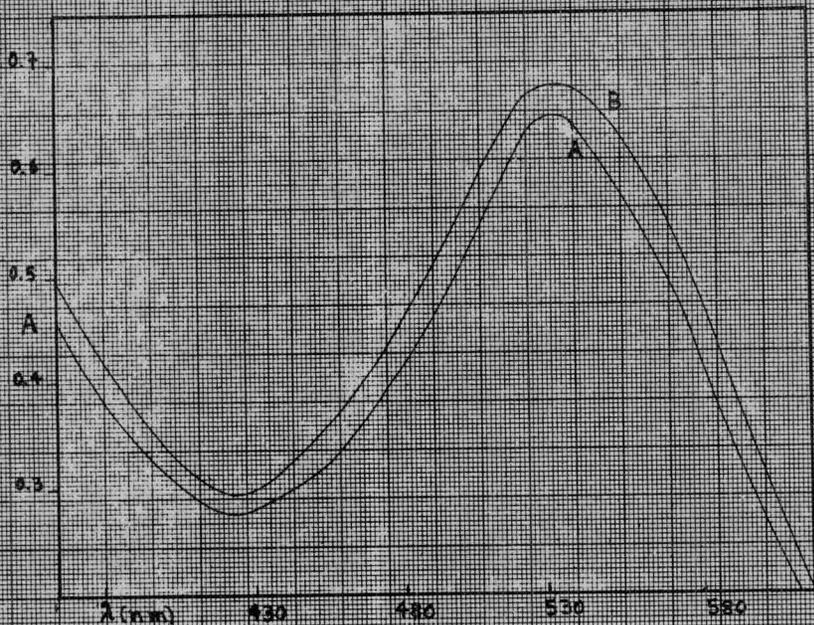


Fig. 17.- A) N-2-tiofenocarbonil-N-fenilhidroxilamina-V(V).
B) N-2-tiofenocarbonil-N-p-tolilhidroxilamina-V(V).

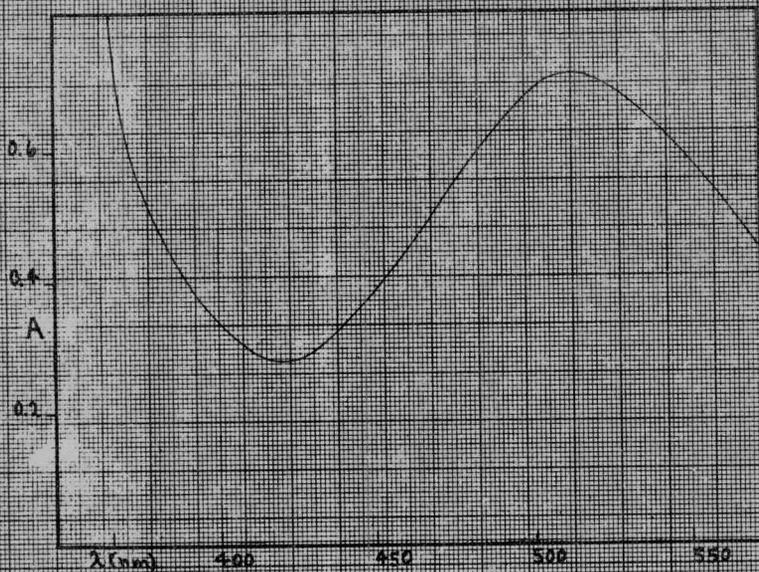


Fig. 18.- N-benzofl-N-fenilhidroxilamina-V(V).

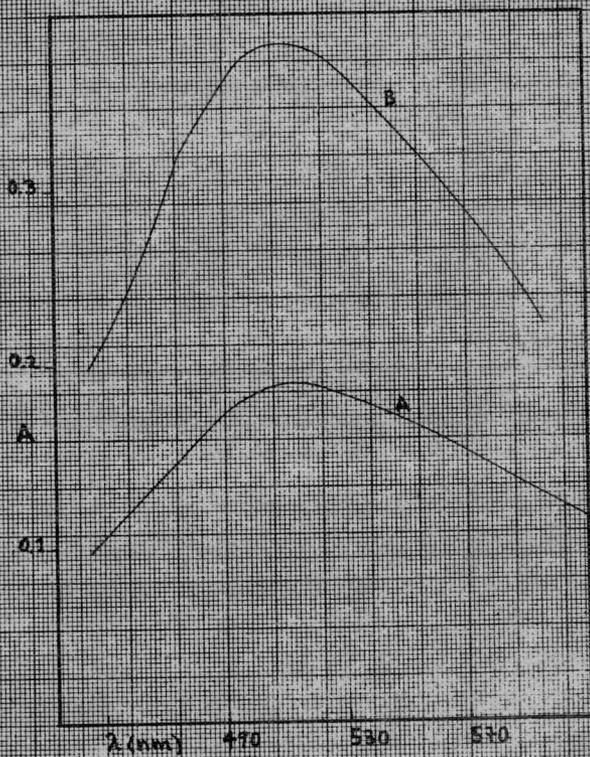


Fig. 19.- N-benzoyl-o-tolylhydroxylamina-V(V), en HCl 4-8N. A) 2 ppm de V, B) 4 ppm de V.

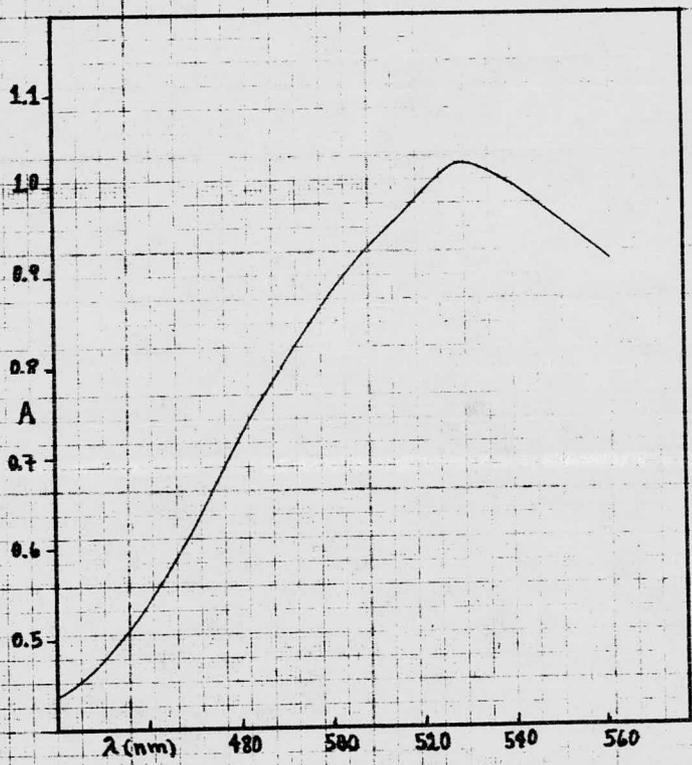


Fig.20.- N-m-tolil-p-metoxibenzohidroxamato de V(V).

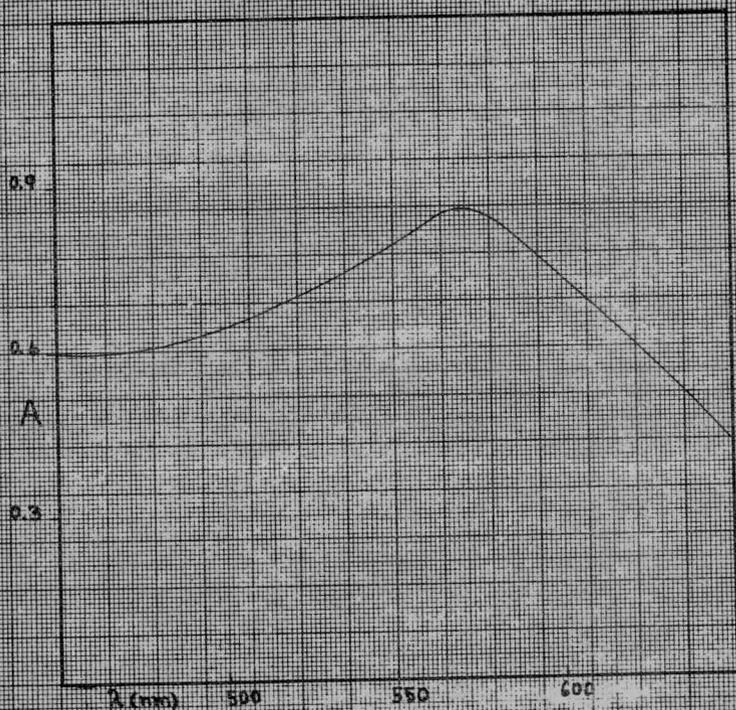


Fig. 21.- N-(p-N,N-dimetilanilino)-3-metoxi-2-nafto-hidroxiato de vanadio (V).

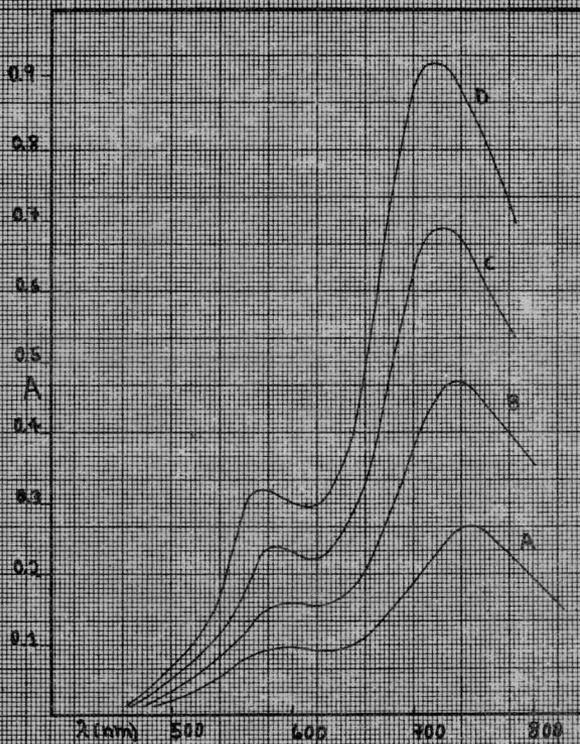


Fig. 22.- Complejo de VO-py-tiocianato.
ppm de V(IV): A)412, B)824,
C)1236, D)1648.

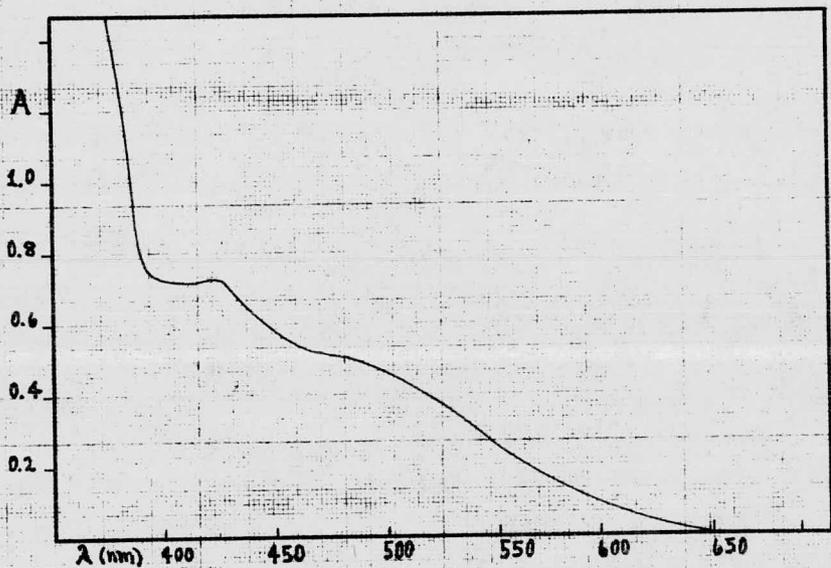


Fig. 23.- Complejo de 5, 7-diiodo-8-hidroxiquinolinato de V(V).

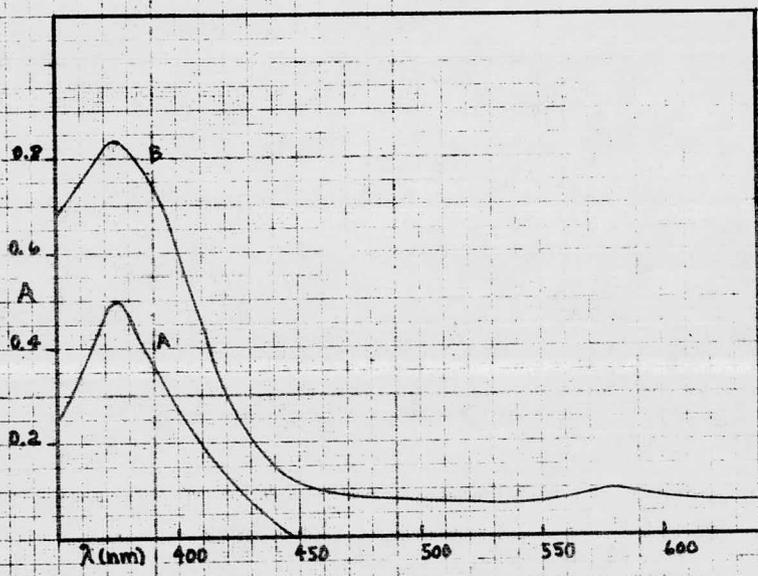


Fig. 24.- Complejo de $\text{Hc. 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico-V(V)-Zefiramina. A) pH 4.8, B) pH 2.8}$

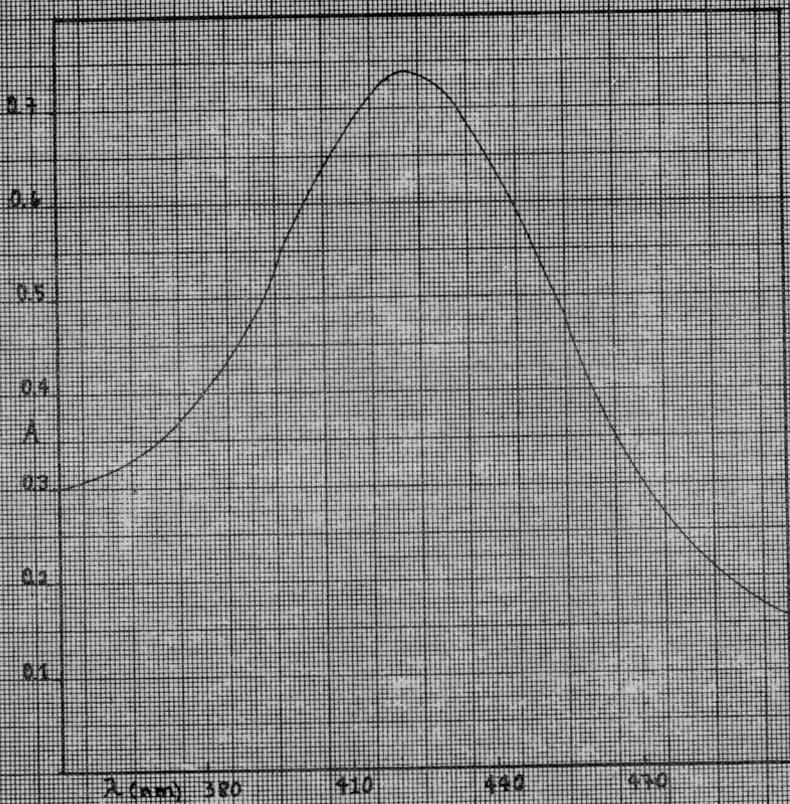


Fig. 25.- Complejo de ác. 7-yodo-8-hidroxiquinolina-5-sulfónico-tribencilamina-vanadio (III).

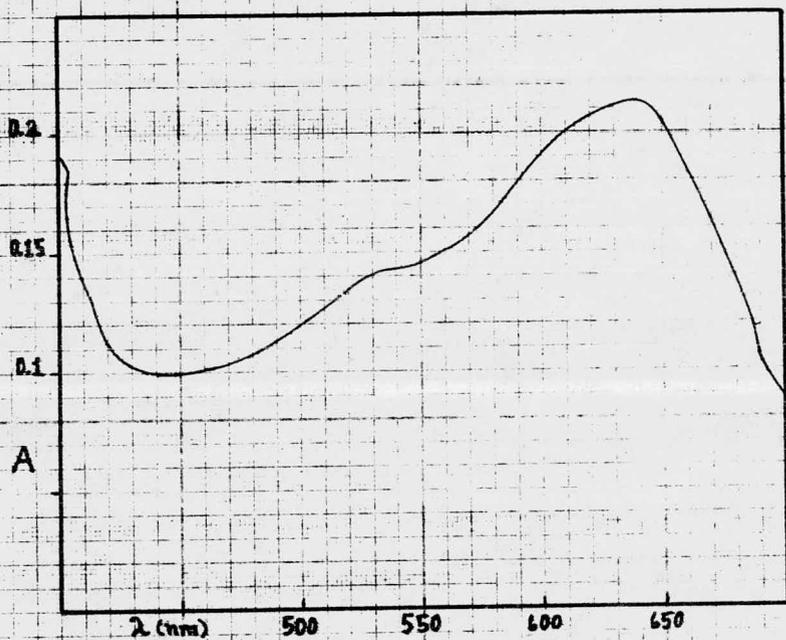


Fig. 26.- Complejo tris-1,10-fenantrolina-V(II).

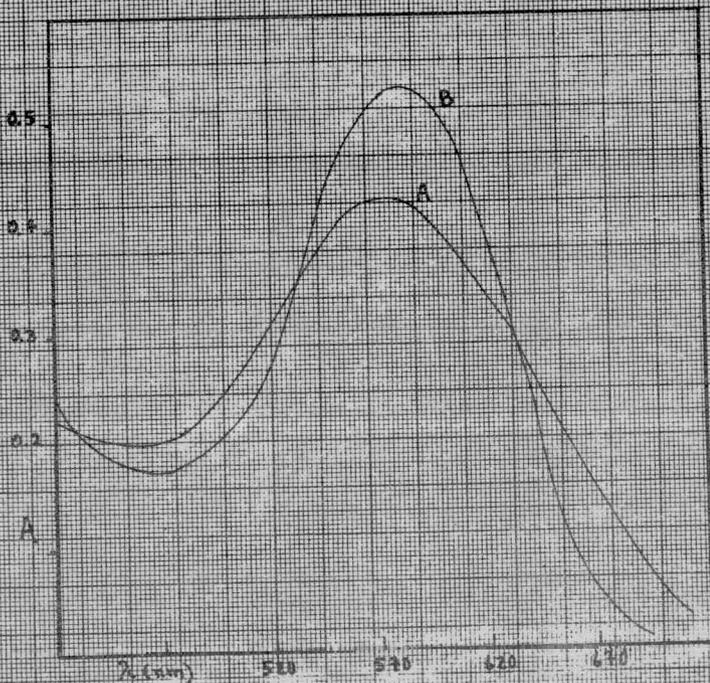


Fig. 29.- A) Eriocromo Negro T-V(IV).
B) Solocromo Negro 6 BN-V(IV).

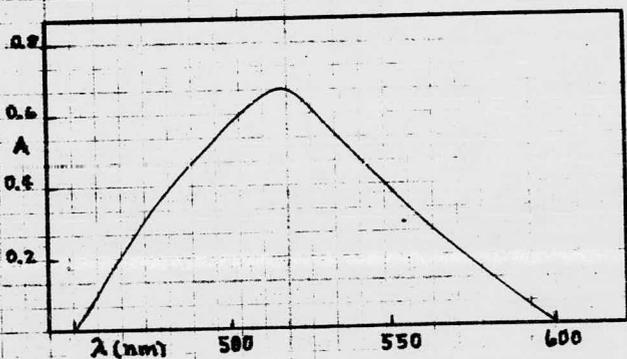


Fig. 28.- Azul de metiltimol-V(V), a pH 6.0

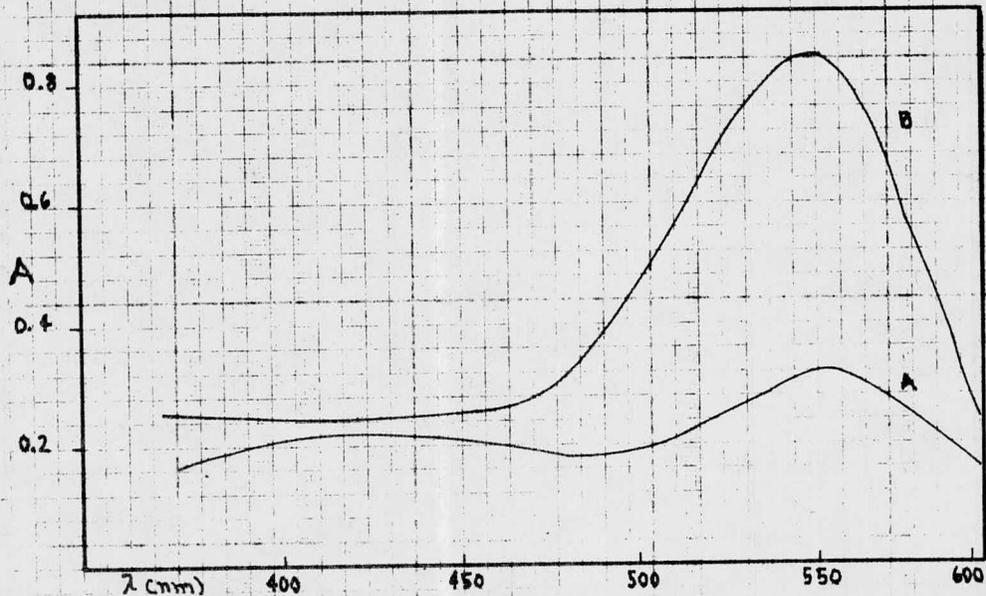


Fig. 29.- A) 1-(2-piridilazo)-2-naftol-V(IV).
B) 4-(2-piridilazo)-resorcinol-V(IV).

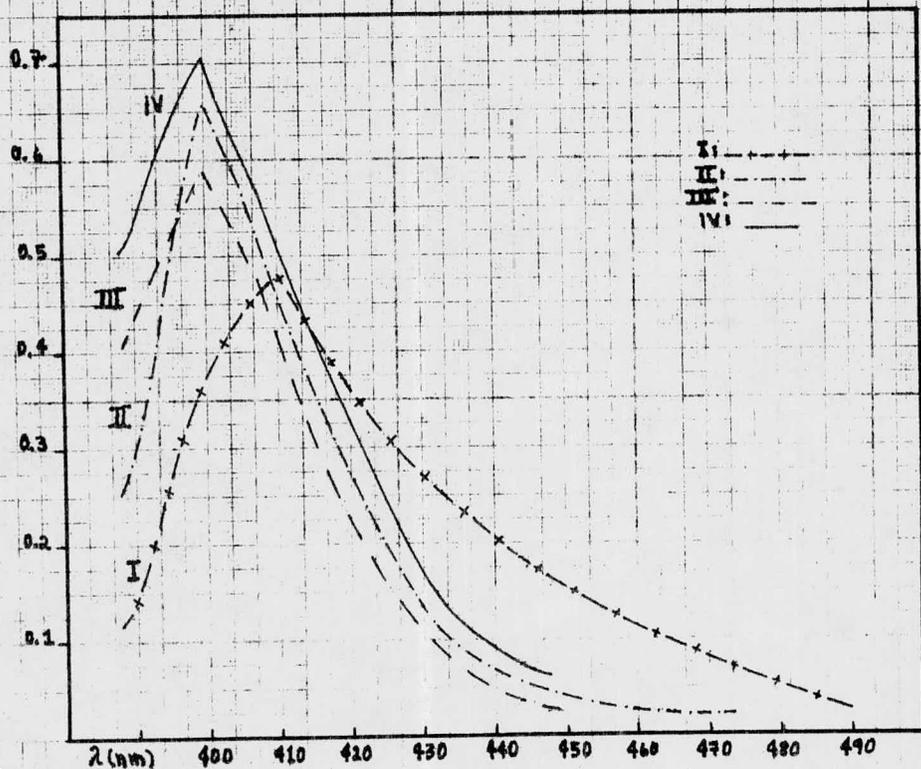


Fig. 30.- 3-hidroxi-1,3-difeniltriaceno-V(V) y derivados.

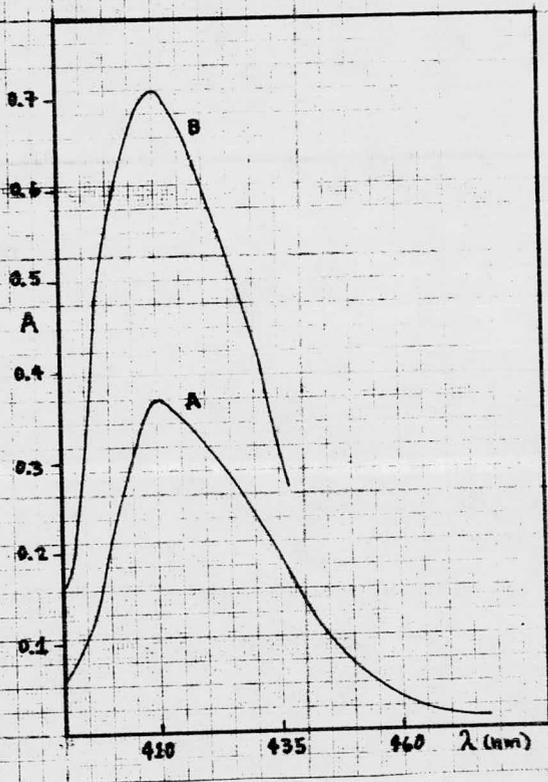


Fig. 31.- 1-(2-carboxi-5-sulfonatofenil)-
3-hidroxi-3-feniltriaceno-V(V).
A) 2 ppm de V, B) 4 ppm de V.

VII CONCLUSIONES

METODOS FOTOMETRICOS

Dentro de las técnicas investigadas para la formación de un complejo sencillo y determinar el vanadio fotométricamente, existen pocos reactivos que el autor considera adecuados y se permite recomendar; estos compuestos son:

1.-Naranja de xilenol, con el cual se trabaja de una forma sencilla, rápida y objetiva; por estas razones, el método se considera adecuado para propósitos académicos.

2.-Acido benzohidroxámico, cuya técnica es simple, rápida y selectiva; es muy útil, sobre todo cuando se desean analizar rocas o minerales.

3.- 8-hidroxiquinolina. Este compuesto es muy recomendable por su amplia utilidad en muestras de diverso género; así, siguiendo las indicaciones correspondientes, es adecuado para analizar tejidos animales, alimentos y componentes del organismo humano.

Estos tres reactivos tienen las ventajas de que no sufren serias interferencias, sus complejos absorben en la región visible y permiten trabajar a distintos valores de pH. Los tres se usan para determinar vanadio en estado pentavalente.

En cuanto a la determinación fotométrica de vanadio tetravalente, ningún reactivo de los investigados es completamente satisfactorio; sin embargo, para un análisis no del todo riguroso se recomienda el ácido tiosalicílico.

MÉTODOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS

En este caso, del conjunto de reactivos propuestos para determinar vanadio, se distinguen varios grupos formados por: ácidos heteroatómicos inorgánicos, ácidos hidroxámicos, ácidos que contienen quinolina, el grupo azo y triacenos, entre otros. De ellos se consideran adecuados para nuestro propósito los que se citan a continuación.

1.-Ácido, 2,6-piridín-dicarboxílico, para vanadio tetravalente.

2.-Tirón, aunque su uso implique el de muchos reactivos, por lo cual pudiera ser desventajoso económicamente.

3.-Ácido benzohidroxámico. Por medio de este compuesto se forma un complejo estable, muy conveniente para determinar vanadio (V) en tejidos animales, humanos, alimentos, aceros, rocas y materiales de uranio, siempre que se elimine el Fe antes de formar el complejo.

4.-Ácido N-m-tolil-p-metoxibenzohidroxámico, derivado del anterior, que resulta ser el más sensible de más de 52 compuestos similares.

En general, cualquier derivado del ácido benzohidroxámico es útil para determinar vanadio, aunque claro, algunos reactivos son más sensibles que otros. Pero considerando que la preparación de algunos compuestos de este tipo es tediosa, el autor considera trabajar con los dos anteriormente mencionados, con los cuales no hay problema de interferencias serias.

Por otra parte, respecto a las hidroxilaminas se puede decir lo mismo de ácidos benzohidroxámicos; son sensitivos, los métodos son rápidos, pero algunos compuestos son difíciles de preparar. De un total de 15 reactivos de este tipo, son recomendables los siguientes.

- 5.- N-benzofl-o-tolilhidroxilamina y
- 6.- N-p-nitrobenzofl-N-fenilhidroxilamina.

Otros compuestos con características similares y que dan buenos resultados son:

- 7.- N-hidroxi-N,N'-difenilbenzamidina y
- 8.- 1,2,3-feniloxiamidina.

Asimismo, de entre los derivados de la 8-hidroxiquinolina son convenientes los que siguen:

- 9.- 8-hidroxiquinolina y
- 10.-Acido 8-hidroxiquinolina-5-sulfónico.

Con el resto de los compuestos investigados se corre el riesgo de sufrir interferencias, los métodos son lentos, poco estables y sensitivos. En el caso de los ácidos heteroatómicos se tiene el inconveniente de que es necesario separar por electrólisis el Fe antes de formar el complejo, así como otros iones que interfieren, por otros métodos.

Finalmente, también se recomienda el PAR, cuyo método es rápido, sensitivo y está libre de interferencias, cuando se usa el DCTA como agente enmaacarante. Al respecto, es útil señalar que se encontró el dato (indicando una referencia no existente en las bibliotecas del país) de que cuando este reactivo se emplea en combinación con zefiramina se forma un complejo que se extrae en cloroformo y absorbe a 560 nm; en este caso, el complejo tiene una absorbencia molar de 43 000.

De estos métodos espectrofotométricos, el autor considera adecuados para objetivos pedagógicos el uso del PAR y el ácido benzohidroxámico, pues permiten determinar el metal en diversas sustancias.

VIII BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS

- 1.- Abbasi S., Anal. Chem., 48 (4), 714 (1976)
- 2.- Anjaneyulu K. et al, Anal. Chim. Acta, 86, 313 (1976)
- 3.- Ayres G. W. et al, Anal. Chim. Acta, 26, 470 (1962)
- 4.- Badri V. A. et al, Microchem. J., 12, 162 (1967)
- 5.- Banerjee S. et al, Talanta, 22 (8), 689 (1975)
- 6.- Berg E. W. et al, Anal. Chim. Acta, 36, 372 (1966)
- 7.- Bhadra A. K., Talanta, 20, 13 (1973)
- 8.- Budevsky O. et al, Talanta, 11, 1313 (1964)
- 9.- Chakraborti D., Anal. Chim. Acta, 70, 207 (1974)
- 10.- Chakraborti D., Anal. Chim. Acta, 71, 196 (1974)
- 11.- Dutta R. L., J. Indian Chem. Soc., 35, 243 (1958)
- 12.- Dutta R. L., J. Indian Chem. Soc., 36, 285 (1959)
- 13.- Eeckhout J. et al, Anal. Chim. Acta, 15, 145 (1956)
- 14.- Fujita I. et al, Bull. Chem. Soc. Jap., 41, 537 (1968)
- 15.- Fukasawa T. et al, Anal. Chim. Acta, 88, 147 (1977)
- 16.- Garg B. S. et al, J. Indian Chem. Soc., 48 (12), 1119 (1971)
- 17.- Ghosh N. et al, J. Indian Chem. Soc., 53 (12), 1198 (1976)

- 18.- Gupta V. K. et al, Anal. Chim. Acta, 66, **39**(1973)
- 19.- Heitner-Wirguin C. et al, Talanta, 14, 671 (1967)
- 20.- Hoste J., Anal. Chim. Acta, 3, 36 (1949)
- 21.- Hulcher F. H., Anal. Chem., 32 (9), 1183 (1960)
- 22.- Jakubiec R. et al, Anal. Chem., 40 (2), 496 (1968)
- 23.- Jakubiec R. et al, Anal. Chim. Acta, 43, 137 (1968)
- 24.- Kambara T. et al, Bull. Chem. Soc. Jap., 46, 500 (1973)
- 25.- Kuehn P. R. et al, Anal. Chem., 33 (6), 740 (1961)
- 26.- Majumdar A. K. et al, Anal. Chim. Acta, 31, 147 (1964)
- 27.- Majumdar A. K. et al, Anal. Chim. Acta, 36, 454 (1966)
- 28.- Majumdar A. K. et al, **Analyst**, 96, 127 (1971)
- 29.- Marczenko Z., Anal. Chim. Acta, 31, 224 (1964)
- 30.- Marguerum D. W. et al, Anal. Chem., 26, 200 (1954)
- 31.- Motoharu T. et al, Anal. Chim. Acta, 36, 522 (1966)
- 32.- Mushran S. P. et al, Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 1709 (1972)
- 33.- Mushran S. P. et al, Microchem. J., 14, 29 (1969)
- 34.- Mushran S. P. et al, Anal. Chem., 39 (11), 1307 (1967)
- 35.- Mushran S. P. et al, Microchem. J., 21 (2), 149 (1976)
- 36.- Nardillo A. et al, Anal. Chim. Acta, 86, 299 (1976)

- 37.- Om Prakash et al, *Chimie Analytique*, 51 (3), 125 (1969)
- 38.- Otsuno M., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 36, 137 (1963)
- 39.- Pal Bijoli et al, *Talanta*, 23 (7), 554 (1976)
- 40.- Pearse G., *Anal. Chem.*, 34 (4), 536 (1962)
- 41.- Priyadarshini U. et al, *Anal. Chem.*, 33 (3), 435 (1961)
- 42.- Ramakrishna R. S. et al, *Talanta*, 20, 21 (1973)
- 43.- Ramakrishna R. S. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 741 (1974)
- 44.- Ramakrishna R. S. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2071 (1971)
- 45.- Sanyal P. et al, *Anal. Chim. Acta*, 35, 400 (1966)
- 46.- Satyanarayana K. et al, *J. Indian Chem. Soc.*, 53 (9), 928 (1976)
- 47.- Satyanarayana K. et al, *Anal. Chem.*, 46 (11), 1609 (1974)
- 48.- Savariar C. P. et al, *J. Indian Chem. Soc.*, 50, 14 (1973)
- 49.- Schaefer W. P., *Anal. Chem.*, 35, 1746 (1963)
- 50.- Selvin J. et al, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1111 (1962)
- 51.- Sen Gupta N. et al, *J. Indian Chem. Soc.*, 50, 112 (1973)
- 52.- Sherwood R. M. et al, *Anal. Chem.*, 27, 88 (1955)
- 53.- Shome S. C., *Anal. Chem.*, 23, 1186 (1951)
- 54.- Smith D. P. et al, *Anal. Chem.*, 40 (12), 1906 (1968)
- 55.- Solanke K. R. et al, *Talanta*, 21, 245 (1974)

- 56.- Srivastava K. C. et al, *Chimie Analytique*, 52 (9), 973 (1970)
- 57.- Talvitie N. A., *Anal. Chem.*, 25, 604 (1953)
- 58.- Tandon S. G. et al, *Anal. Chem.*, 33 (9), 1267 (1961)
- 59.- Telep G. et al, *Anal. Chem.*, 23, 901 (1952)
- 60.- Uchida F. et al, *Anal. Chim. Acta*, 83, 427 (1976)
- 61.- Wakamatsu Y. et al, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 47 (3), 761 (1974)
- 62.- Wallace G. W. et al, *Anal. Chim. Acta*, 23, 355 (1960)
- 63.- Wallace G. W. et al, *Anal. Chem.*, 32 (2), 204 (1960)
- 64.- Wise W. M. et al, *Anal. Chem.*, 27 (9), 1392 (1955)
- 65.- Yatirajam V. et al, *Talanta*, 22 (9), 760 (1975)
- 66.- Yatirajam V. et al, *Anal. Chim. Acta*, 86, 209 (1976)
- 67.- Yatirajam V. et al, *Talanta*, 23 (8), 596 (1976)
- 68.- Yotsuyanagi T. et al, *Talanta*, 16, 1611 (1969)

El nombre del elemento 23; Vallarta, M.S., y Arnáiz y Freg, A.
Diorama, suplemento cultural de Excélsior, 3, 30 de abril de 1977,
México, D.F.

Cada quien a lo suyo y nadie copie; Andrade, C.A.; Los Univer-
sitarios, Dirección General de Difusión Cultural de la UNAM, 89-
90, 22, 1977, México, D.F.

TEXTOS DE CONSULTA

Catálogo colectivo de publicaciones periódicas
existentes en bibliotecas de la República Mexicana

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

2a. edición

México, D.F.

(1976)

Bargalló M.

Tratado de Química Inorgánica

Cap. 27

831-40

Ed. Porrúa, S.A.

México, D.F.

(1962)

Cotton y Wilkinson

Química Inorgánica Avanzada

Cap. 29

829-33; 841-50

Ed. Limusa-Wiley, S.A.

México, D.F.

(1971)

Willard H. H. et al

métodos instrumentales de análisis

Caps. 3 y 4

4a. edición

Compañía Editorial Continental, S.A.

México, D.F.

(1968)

DE(IN)DICATORIA

CADA QUIEN A LO SUYO Y NADIE COPIE

Universidad: lugar al que se va a estudiar ingeniería y se termina siendo novelista.

Eduardo del Río, Rius. Pequeño Rius Ilustrado.

Dos pupitres abajo y a mi izquierda, aquí tenemos a Téllez: campeón estatal de salto de altura hace dos años, y hace uno nacional; olímpico, de plata, compitió en Bogotá, Los Angeles y Múnich '72. Vino porque ahora no es día de entrenamiento. A su lado y encendiendo un cigarro, Guadalupe: salió de la preparatoria hace tres años e ingresó a Enfermería, donde descubrió que era hipocondriaca; probó en Odontología, y ahora está asilada entre nosotros (ella lo que quiere es traer bata, ¡le fascinan!). Dos pupitres bajo ella y formando un equilátero, Joaquín: ése nada más viene a los exámenes y algunas veces, con "La Peña Móvil", en plan de cantador de protesta. A su derecha, diametral a mí, apartando su pelo de la frente, "La Tigresa" (iguau!): siempre está leyendo, lleva ocho materias porque quiere acabar en tres años la carrera, para seguir con la maestría y el doctorado; dice que piensa dedicarse en cuerpo y alma a la investigación científica, y lo logrará seguramente: no tiene ningún vicio, no le interesan los deportes, no le gustan las mujeres... A su lado, en diagonal a Lupita, telegrafando en el pupitre con los dedos una canción de moda, Alberto Sánchez (a) "El Caburrias": la más fuerte promesa, según peritos deportivos, del equipo de reservas, de fútbol; ya ha jugado en campeonatos, contra el Cruz Azul, cuando el Rector (Arquitecto, por cierto) amenazó con retirar el cuadro

debido a la apatía del alumnado. Más adelante, hasta la orilla izquierda, aislado, Xorge: literato innato, estudia esta carrera porque sus poemas sólo le dan satisfacción moral. Al otro extremo, borrando, Marcos: entró en 68 a Ingeniería, en 69 saltó a Leyes, en 70 a Contaduría, 71: Arquitectura, y párate de contar. En la siguiente hilera, al centro, Aarón: estudió arte dramático dos años y llegó a doblar algunas voces de actores extranjeros, dada su capacidad mimética y estética; no está sordo, como cree la profesora: lo que tiene en la oreja es el audifono de una pequeña grabadora oculta en su chaqueta. A su izquierda, coqueteando a todos lados, Ana: entró hace cuatro años con su novio, se casó y dejó los libros; se divorció y estudió decoración de interiores; volvió a la Facultad, duró un semestre soltera y se volvió a casar; se volvió a divorciar y tomó un curso para gufa de turistas, que dejó a medias; y regresó este año a comenzar la carrera antes que acabe trivorciada. Delante de ella, a la izquierda, irreconocible casi, "Fantomas": le apodamos así porque su negocio es presentar exámenes ajenos; seguro que hoy suple a Sedano, quien debe competir en judo por el campeonato nacional. Entre Marcos y "El Caburrias", Eva: no estudió Medicina porque se desmaya ante la sangre, descartó Arquitectura porque el dibujo es muy pesado ("Ay, qué pesado..."), la economía y la política la aburren, ¿matemáticas? ¡Ni loca que estuviera! Veterinaria, menos, porque es alérgica a los animales; Letras se le hace inútil, así que nada más le quedó esta carrera. A la derecha de "Fantomas", cuatro pupitres intermedios, Mario: extraordinario ajedrecista, mató en cuatro jugadas al campeón nacional, Willy de Winter, cuando vino en plan de exhibición, y se quedó con las entradas. Hasta adelante, en la primera hilera, casi al fondo, Cecilio:

seis años en la Facultad, quince materias aprobadas con seis; van tres veces que cursa esta materia, aparte los extraordinarios, y no ha podido aprobarla. ¡No puedo, no puedo!, es todo lo que dice a señas, y golpea la pared con el anillo de su generación ya perdida. Dos pupitres a la izquierda, nada más que un pañuelo rojo extendido en el respaldo de la silla; es propiedad privada de Francisco, quien de seguro está en el mitin frente a la Rectoría, exigiendo el alargamiento del semestre de tres meses. Atrás y casi junto a Mario, Artahuro: extraviado arqueólogo, conocedor de todas las culturas antiguas, merced a su fortuna hecha con las ganancias del pókar y la cartomancia; no se muerde las uñas ni tampoco mira su reloj: extrae fugazmente los "acordeones" de las mangas. A su derecha un hueco largo: faltaron Toña, Columba, "La Tijuana", Víctor Cuevas, "El Negro", Abdón, "El Acapulco" y Araceli; seguro que se fueron a ver la película de Fellini, o a las finales de natación, o a la exposición de Escher, o a la conferencia sobre contaminación, o a tomar fotografías en donde se anunció el eclipse, o a lo mejor están de intrusos en algún saloon de Siclogía. En el centro de ese hueco, circunspecto, Luis: aparte de esta carrera estudia para director de orquesta, sí, en el Conservatorio Nacional. Enfrente de Luis, ocupando el escritorio de la profesora, Enrique: será muy bueno repartiendo propaganda, pero siempre lo descubren justo en el momento en que recibe un anónimo con las respuestas. Faltó también José Luis, quien opina que más vale hacer tiempo en la escuela y recibirse hasta que pase la crisis económica, y Yuli, que nunca viene a clases por andar de gira con el grupo de ballet folclórico. La profesora Vélez está recargada en la puerta del salón, amenazándonos con su mirada republicana de "¡No Pasarán!", y atrás de todos ellos, hasta atrás, como alpinista, yo, que en vez de contestar el examen de Bioquímica escribo este cuento dedicado a mis maestros. Milagrosos.