

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**Determinación de Algunos Elementos en Diferentes
Bebidas Alcohólicas por los Métodos: Colorimetría,
Absorción Atómica y Flamometría.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A N

José Alberto Hernández Pacheco
Juan José Benigno Cartas Heredia
Maclovio Obeso Nieblas



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Tesis 1977
ABO M-80
FECHA _____
PROC _____



QUINJICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA.

PRESIDENTE	<u>GUILLERMO HERNANDEZ ANGELES</u>
V O C A L	<u>FRANCISCO FERNANDEZ NORIEGA</u>
SECRETARIO	<u>CARLOS ROMO MEDRANO</u>
1er. SUPLENTE	<u>PEDRO VILLANUEVA GONZALEZ</u>
2do. SUPLENTE	<u>JORGE A. CAMPOS ROBLES</u>

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA: FACULTAD DE QUIMICA.
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO.

SUSTENTANTES.	<u>JOSE ALBERTO HERNANDEZ PACHECO.</u>
	<u>JUAN JOSE BENIGNO CARTAS HEREDIA.</u>
	<u>MACLOVIO OBESO NIEBLAS.</u>

ASESOR DEL TEMA.	<u>Quím. CARLOS ROMO MEDRANO.</u>
------------------	-----------------------------------

Al Dr. Carlos Romo Medrano
nuestro agradecimiento por
su colaboración en la direc
ción de esta tesis.

Al honorable jurado.

A nuestros amigos.

A nuestros maestros.

A nuestra facultad.

INDICE.

TEMA	HOJA
I.- INTRODUCCION.	1
II.- GENERALIDADES. 3-32 (Colorimetría)	3
33-42 (Absorción atómica)	
43-59 (Flamometría)	
III.- TECNICAS Y RESULTADOS POR COLORIMETRIA.	60
IV.- TECNICAS Y RESULTADOS POR ABSORCION ATOMICA.	192
V.- TECNICA Y RESULTADOS POR FLAMOMETRIA.	255
VI.- CONCLUSIONES.	280
VII.- BIBLIOGRAFIA.	283

TEMA I.

INTRODUCCION.

Debido a que la producción de las bebidas alcohólicas es un campo muy amplio dentro de la industria, - la contaminación ó excesiva cantidad en estas bebidas de diversos elementos inorgánicos es un tema de interés, pues en las necesidades actuales en que vive la industria es necesario tener un buen control de calidad, ya que en el caso de no mantener los elementos - contaminantes en el intervalo de concentraciones permitido o la no prevención del uso ilegal ó indebido - de sus componentes tales como: agua, azúcar, alcohol, mezclas, etc, produciría cambios en la textura de las bebidas como podrían ser: su oxidación, reacción con alguno de los otros constituyentes de las bebidas (- conservadores, antioxidantes, etc) lo cual traería como consecuencia serias alteraciones en el producto final, tales como cambios en el olor, color, sabor, etc.

Considerando que el análisis químico instrumental es una de las herramientas más poderosas debido a su gran eficiencia y rapidez en la realización de un control de calidad, este trabajo fue enfocado precisa

mente a tres de estos métodos.

Hemos querido realizar un trabajo de investigación bibliográfica recopilando una serie de métodos - (técnicas) y resultados para poder determinar algunos de los elementos inorgánicos que contaminan las bebidas alcoholicas por tres métodos instrumentales de -- análisis los cuales son: colorimetría, absorción atómica y flamometría; tratando de proporcionar de este modo las correspondientes condiciones de trabajo y límites de concentración en que se determina cada metal.

TEMA II.

GENERALIDADES.

COLORIMETRIA

La colorimetría es un método de análisis que pertenece a la clase de los métodos fotométricos, los cuales se basan en la medida de las propiedades físicas de las soluciones tales como la absorción y dispersión de la energía radiante que determina la naturaleza o concentración de un elemento o compuesto en una solución.

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

La cantidad de luz absorbida por una solución está en relación directa con la energía radiante que se necesita para la excitación de los electrones. Entre más fácil se exciten los electrones de una molécula,

menor será la intensidad de energía necesaria para la excitación y mayores serán las longitudes de onda que puedan absorber esas moléculas.

Todos los compuestos coloridos cambian su color con el tiempo, unos en mayor grado que otros. Al principio, la intensidad del color aumenta con el tiempo hasta que llega un momento en que la intensidad permanece constante. A éste período se le conoce con el nombre de "tiempo de maduración del color" y está relacionado con la reacción química de formación del compuesto colorido. Esta etapa es la indicada para hacer las determinaciones colorimétricas, y entre mayor es la etapa de duración, más apropiada es la reacción. Después de la etapa de maduración del color, éste empieza a disminuir en intensidad, por lo que su absorción también disminuye. Esta etapa también toma un tiempo determinado y es debida a la descomposición del compuesto colorido por la acción de la luz, del oxígeno atmosférico y de otros factores. Debido a que en algunas reacciones se necesita un tiempo determinado para que se produzca la máxima intensidad del color, es conveniente que en cualquier determinación colorimétrica se establezca el tiempo en que se alcanza la intensidad máxima y el tiempo en que dura el perí-

odo de máxima intensidad.

Al parecer toda la energía electromagnética de absorción y de emisión se presenta en forma de paquetes discontinuos llamados fotones o cuantos, los cuales tienen energías proporcionales a la frecuencia de las radiaciones. Así:

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

donde E representa la energía en ergios, ν representa la frecuencia en ciclos por segundo, y h es la constante de Planck cuyo valor es 6.624×10^{-27} ergs-seg; λ es la longitud de onda en centímetros y c es la velocidad de la luz cuyo valor es aproximadamente 3×10^{10} cm/seg.

En el análisis colorimétrico se determinan pequeñas cantidades de sustancia; la determinación se hace rápida y no es necesario purificar completamente, en algunos casos, la sustancia que se va a determinar.

Cuando un rayo luminoso de intensidad (I_1) incide sobre una celda que contiene una solución colorida una parte de la intensidad incidente se refleja por la superficie de la celda (I_0), otra es absorbida por la solución (I) y el resto logra atravesar la celda (I_2), por lo que se deduce que cualquier clase de in-

tensidad de luz se puede obtener con la siguiente relación:

$$I_1 = I_0 + I + I_2$$

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

$$I_1 = I + I_2$$

De estas tres cantidades, la intensidad absorbida no se puede leer directamente, por lo que su valor se obtiene por diferencia entre los valores de I_1 e I_2 . Lo anterior se muestra en la Fig. A.

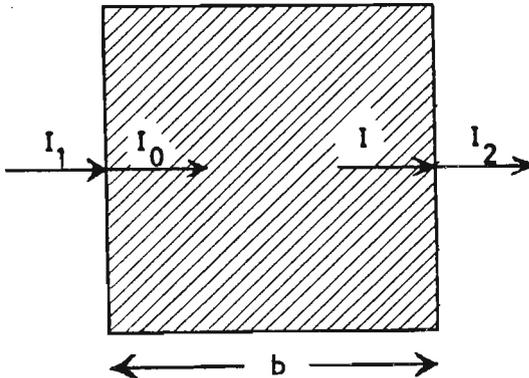


Fig. A.- TRANSMISION DE UN RAYO LUMINOSO A TRAVES DE UNA CELDA CONTENIENDO UNA SOLUCION

LEYES FUNDAMENTALES

Dos leyes fundamentales constituyen la base de la práctica colorimétrica: la ley de Bouguer (de Lambert) y la ley de Beer.

La ley de Bouguer establece que cuando un rayo luminoso penetra en un medio absorbente perpendicular al plano, paralelo a las superficies del medio, cada capa infinitesimal del medio disminuye la intensidad del rayo luminoso que penetra en la capa en una fracción constante. La representación matemática de esta ley se da por la siguiente relación:

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

donde k es una constante que depende de la longitud de onda, de la naturaleza del medio y de la concentración (si el medio es una solución). Integrando y cambiando a logaritmos base 10, sustituyendo el valor de k por K se obtiene la expresión usual de la ley de Bouguer:

$$\log \frac{I}{I_0} = -Kb \quad \text{ó} \quad \log \frac{I_0}{I} = Kb$$

donde K sigue siendo la misma constante de proporcionalidad; b es el grosor de la capa; I_0 es la intensidad incidente e I es la intensidad transmitida por la solución.

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

$$I = I_0 \cdot 10^{-Kb}$$

De gran cantidad de pruebas de laboratorio se ha encontrado que el poder absorbente de cualquier solución está determinado por completo por su coeficiente de absorptividad (K).

El coeficiente de absorptividad depende de la naturaleza del soluto y de la longitud de onda de la luz incidente como ya se mencionó anteriormente. Por lo que la ley de Bouguer-Lambert es válida únicamente para luz monocromática.

La ley de Beer establece que la intensidad de un rayo luminoso monocromático paralelo disminuye exponencialmente a medida que la concentración del material absorbente aumenta. La representación matemática de esta ley se da por la siguiente relación; obtenida en forma análoga a la ley de Bouguer:

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

donde K es una constante de proporcionalidad que depende de la longitud de onda, de la naturaleza del me

dio y del espesor.

Las dos leyes pueden combinarse y representarse por una sola ecuación, la cual considera la relación entre el poder de radiación de la luz incidente y el de la transmitida. Su representación matemática es:

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

donde K' es una constante de proporcionalidad que depende solamente de la longitud de onda de la radiación y de la naturaleza de la solución; b es el grosor de la capa (longitud del paso óptico) generalmente expresada en centímetros y c es la concentración que se puede expresar en dos formas: gramos por litro ó en moles por litro.

Cuando la concentración se expresa de la primera forma, la constante de proporcionalidad K' se llama absorptividad " a ", y cuando la concentración se expresa de la segunda forma, la constante de proporcionalidad recibe el nombre de absorptividad molar " ϵ ".

Las diferentes maneras en que se puede representar la ley de Lambert-Beer son las siguientes:

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

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

donde A es igual a la absorbancia y se define como el logaritmo base 10 negativo de la transmitancia; T es igual a la transmitancia y se define como la relación entre el poder de radiación I_2 transmitido por una solución, y el poder de radiación I_1 que incide sobre la misma.

La forma en que se puede comprobar que una solución sigue la ley de Lambert-Beer es graficando la concentración contra la intensidad de la luz transmitida, poniendo en el eje de las abscisas los valores de la concentración o los valores del espesor de la capa, y en el eje de las ordenadas se colocan los valores de la intensidad transmitida. Esta gráfica debe ser una línea recta para que se siga la ley de Lambert y Beer.

En la actualidad los errores ocasionados por los rasgos peculiares de cada observador han sido en gran parte eliminados con el empleo de células fotoeléctricas y de termopares para medir la intensidad de la energía radiante.

Las células más comúnmente empleadas son las de tipo fotoemisor y de barrera, pero también se ha hecho

uso de las celdas fotoconductoras y de pares termoe--
léctricos.

CELDA FOTOEMISORAS.

Las celdas fotoemisoras son de dos tipos principalmente: de alto vacío y de gas. En ambos tipos la superficie sensitiva es ordinariamente una lámina metálica recubierta con una capa compuesta.

Independientemente de la composición de la superficie del cátodo, si se quiere obtener una superficie sensitiva, es preciso que se cumplan los siguientes requisitos.

- 1.- Debe verificarse una absorción de luz adecuada; esto es, la superficie no deberá ser --- transparente ni muy reflectiva.
- 2.- Se debe utilizar un elemento con ligaduras atómicas débiles, tal como uno de los metales alcalinos, porque su baja energía de ionización, E_i , se disipará fácilmente con el electrón exterior.
- 3.- Las capas superficiales que los electrones deben atravesar antes de escapar deberán poseer débiles fuerzas de atracción para los electrones, es decir, baja función de trabajo.

4.- La resistencia específica del cátodo debe -- aproximarse a la de un semiconductor, puesto que los conductores metálicos son demasiado reflectores y los aisladores impiden el reemplazo de los electrones liberados por la luz.

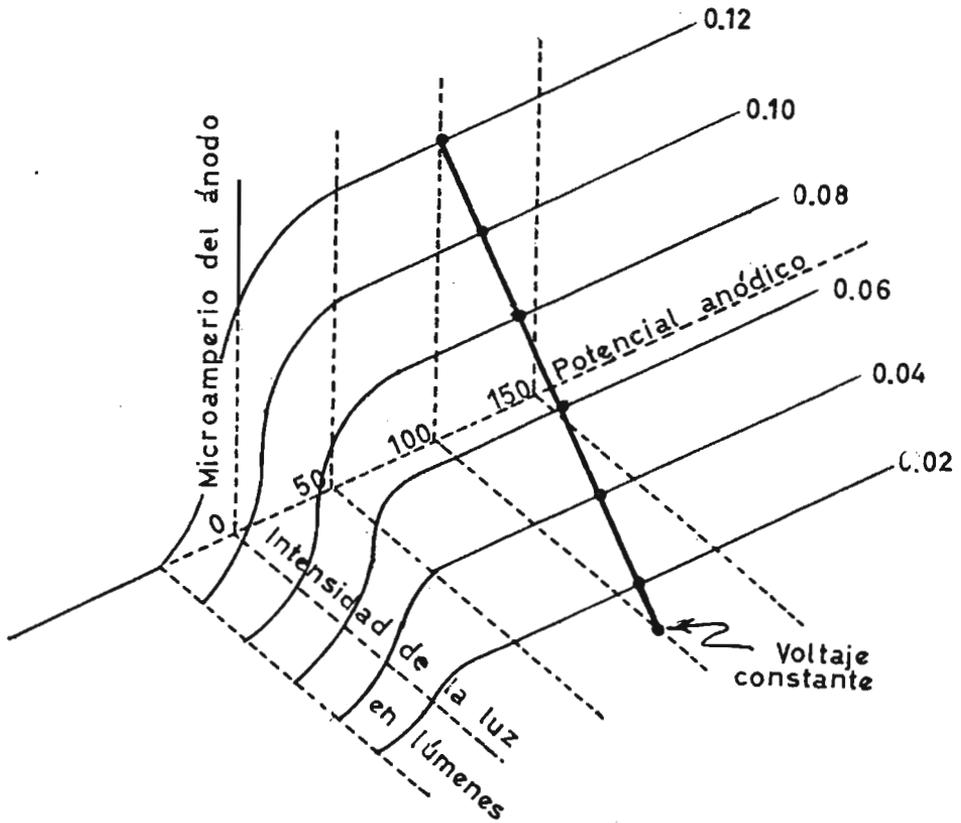
CARACTERISTICAS DE LAS CELDAS FOTOEMISORAS.

Tiene importancia la diferencia de potencial mantenida entre los dos electrodos de un fototubo. Si el potencial no es bastante alto, no todos los electrones expedidos por el cátodo pueden llegar al ánodo. - Por encima de un cierto potencial, todos los electrones serán atraídos por el ánodo y en ese momento se dice que se ha obtenido una corriente fotoeléctrica de saturación. El potencial necesario crece al aumentar así el número de electrones emitidos.

La Figura (B) es una representación tridimensional que muestra las relaciones entre corriente fotoeléctrica, potencial aplicado e intensidad para una fotocelda de alto vacío.

En la Figura (C) se puede observar las características de un fototubo de alto vacío.

Una ley fundamental en fotoelectricidad es la estricta proporcionalidad entre fotocorriente e intensi



Familia de corriente de intensidad constante - curvas de voltaje

Fig. (B).- CURVAS QUE MUESTRAN LAS CARACTERÍSTICAS DE LAS CELDAS FOTOEMISORAS.

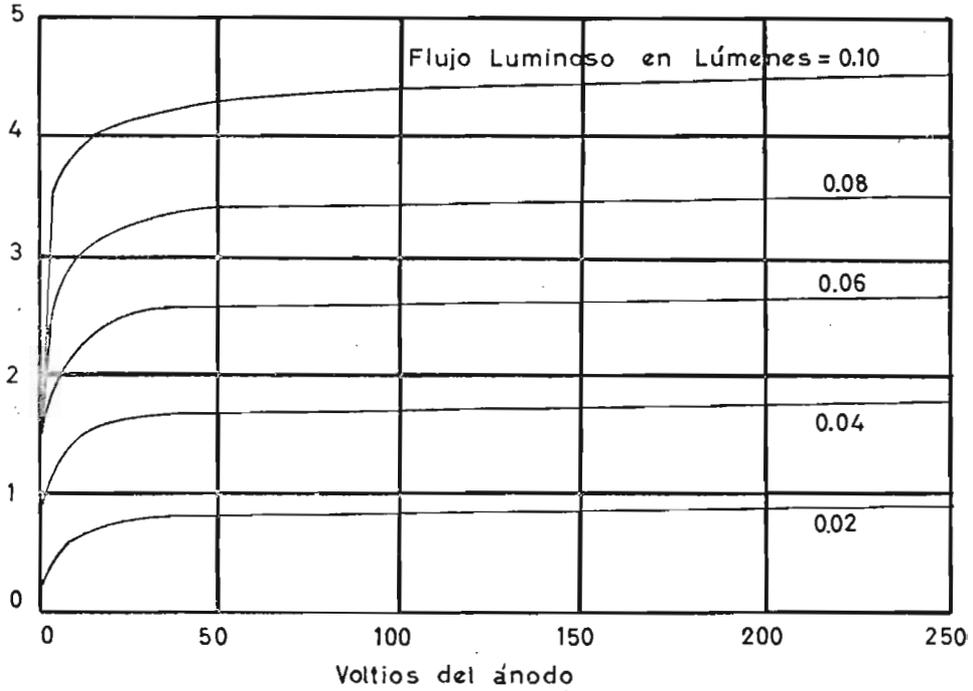


Fig. (C).- CARACTERÍSTICAS DE ÁNODO TÍPICAS DE UN FOTOTUBO DE ALTO VACÍO.

dad, pero su realización en la práctica exige un cuidadoso diseño y construcción de la celda.

CELDA FOTOEMISORAS DE GAS.

Una fotocelda llenada con gas generalmente contiene Argón a 0.2 mm de presión. En la carrera de los electrones hacia el ánodo, chocan con las moléculas del gas, y si los electrones poseen suficiente energía, las moléculas gaseosas se ionizarán. Estos iones acrecientan la corriente, y la fotocorriente primaria puede ser incrementada diez veces. Las celdas de gas no son muy utilizadas en la construcción de instrumentos porque no dan una respuesta lineal a la intensidad salvo a muy bajos voltajes en que los electrones no tienen energía suficiente para ionizar el gas. Por lo tanto, la presencia de gas no supone ventaja alguna.

FOTOMULTIPLICADORES.

Se consigue una gran amplificación de la fotocorriente primaria con la retención de la respuesta lineal mediante el uso del tubo fotomultiplicador. Este tubo está construido Figura (D) de manera que los electrones primarios sean atraídos hacia el Dinodo 1, consistente en una placa de material que al recibir el impacto de un electrón expulsa varios electrones.

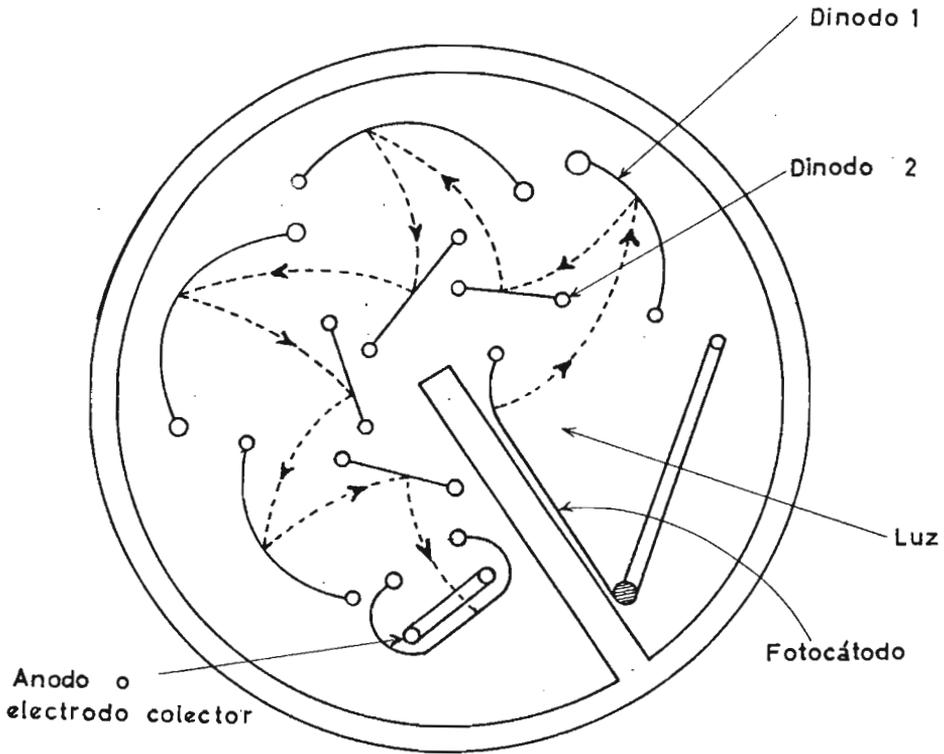


Fig. (D).- DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UN TUBO FOTOMULTIPLICADOR: LAS LINEAS DE PUNTOS REPRESENTAN LAS TRAYECTORIAS RECORRIDAS POR LOS ELECTRONES SECUNDARIOS AL IR AFOCANDO EN LOS SUCESIVOS CAMPOS DE LOS DINODOS.

Estos electrones secundarios van dirigidos al Di nodo 2 por un potencial positivo adicional y así sucesivamente hasta repetirse nueve veces en algunos tubos. La corriente final producida puede ser 10^6 veces la corriente primaria.

Las etapas sucesivas son separadas a voltajes -- crecientes por pasos iguales de aproximadamente 50 a 100 voltios.

La ganancia lograda por el fotomultiplicador se gobierna por el voltaje aplicado. Esto constituye una ventaja para el constructor de instrumentos de medida sin embargo, el voltaje aplicado debe ser cuidadosamente regulado.

Es factible compensar las fluctuaciones de la ga nancia ocasionadas por las fluctuaciones del voltaje aplicado variando el voltaje en una etapa del fotomultiplicador.

La salida del tubo fotomultiplicador es sólo de varios miliamperios. Así, aunque se produzca una gran amplificación de la fotocorriente original, es necesario que únicamente se empleen intensidades bajas de energía radiante incidente. El límite de la amplificación queda determinado por dos factores: el nivel de ruido o voltajes fortuitos que tienen lugar en el tu-

bo y la corriente de escape. Los voltajes fortuitos son menores que los que usualmente se encuentran en los fototubos ordinarios, los cuales requieren resistencia de carga alta para la medida de niveles bajos de iluminación.

El ruido Johnson, debido al movimiento arbitrario de los electrones en una resistencia alta, puede ser bastante apreciable.

La superioridad de un tubo fotomultiplicador sobre una fotocelda ordinaria y amplificador, respecto al ruido fortuito, aumenta a medida que disminuye la iluminación.

El tubo fotomultiplicador puede medir intensidades casi 200 veces más débiles que las medibles con una fotocelda ordinaria y amplificador. La corriente de escape en muchas celdas fotomultiplicadoras modernas corresponde a solo 10^{-12} amperios aproximadamente de la fotocorriente.

CELDA DE BARRERA.

Conocida también como celda fotovoltaica o de capa de bloqueo, consiste en una capa de metal sobre la que se ha depositado una delgada capa de un semiconductor. Lo más frecuente es la deposición de Sele-

nio sobre una base de hierro, aunque a veces se utiliza un depósito de óxido cuproso rojo sobre cobre. Se distribuye una capa o rejilla transparente muy delgada de un buen conductor metálico sobre el semiconductor que actúa como electrodo colector.

La placa de base metálica hace las veces de segundo electrodo, la Figura (E) muestra una celda de barrera. Cuando la energía radiante cae sobre la superficie del semiconductor, se liberan electrones que pasan al electrodo colector.

Aparentemente hay una zona de barrera próxima a la superficie de contacto entre el electrodo colector y el semiconductor, que permite a los electrones pasar fácilmente del semiconductor al electrodo colector pero que presenta una gran resistencia al flujo de electrones en la dirección opuesta.

Las celdas de barrera dan respuesta desde la región de los rayos X hasta alrededor de 10,000 ó 12,000 Å, aunque la máxima respuesta tiene lugar en la región visible del espectro.

VENTAJAS Y LIMITACIONES.

En comparación con los tubos fotoemisores, las celdas de barrera son mucho más toscas y pueden dar -

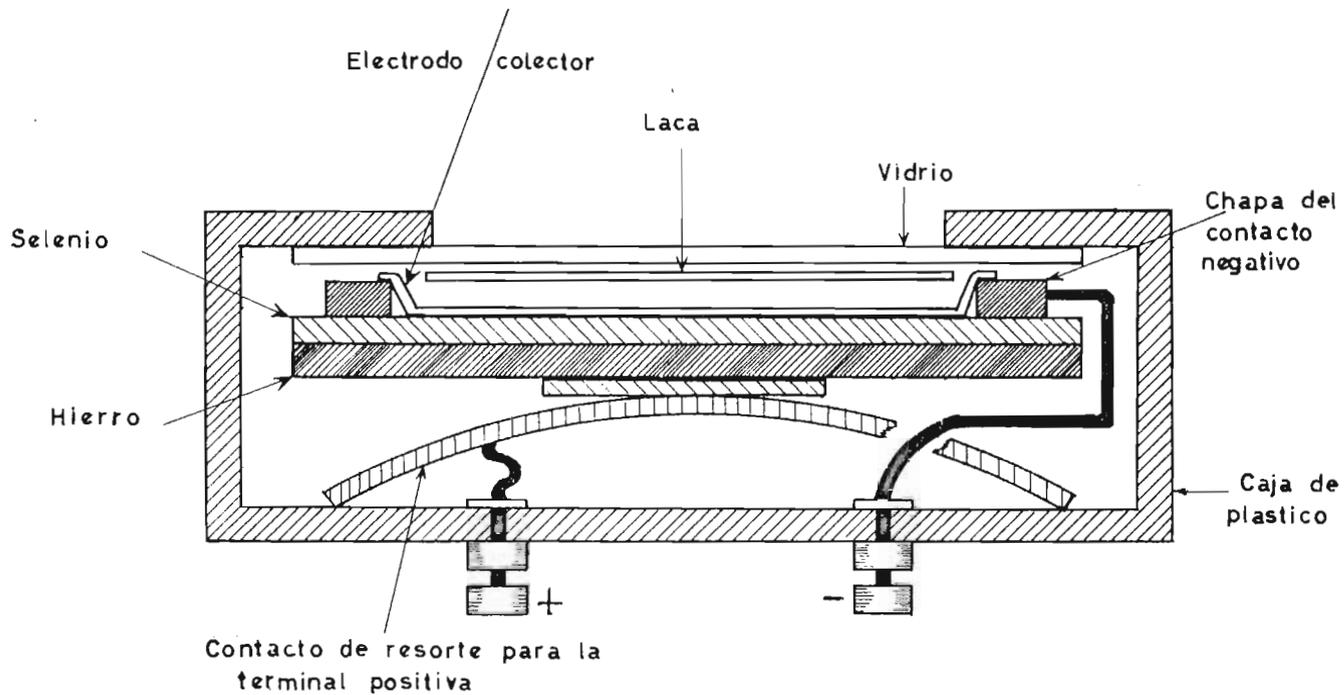


FIG. E.- CELDA DE BARRERA

corrientes tan altas como de 130 microamperios por lumen. Las mejores celdas de alto vacío, excepto el multiplicador, producen corrientes del orden de 40 a 60 microamperios por lumen; por razón de la baja resistencia interna de las celdas de barrera, la corriente producida no puede ser fácilmente amplificada, y por consiguiente, se utilizan principalmente donde se requiere maniabilidad, robustez y bajo costo. Por otra parte, las celdas fotoemisoras poseen resistencias internas muy altas y la corriente de salida es fácilmente amplificada. Así pues, se utilizan ordinariamente en los aparatos más sensibles para medir bajas intensidades de energía radiante incidente.

Las celdas de barrera muestran efectos de fatiga: por efecto de la iluminación la fotocorriente aumenta rápidamente hasta alcanzar un valor de varios porcentajes sobre el valor real del equilibrio para disminuir luego grandemente. Se restablece la sensibilidad original permaneciendo en la oscuridad.

OTROS APARATOS SENSIBLES A LA ENERGIA RADIANTE.

TERMOPARES.- Un par termoeléctrico consiste en dos alambres de metales diferentes unidos por sus extremos. Si uno de los empalmes está a mayor temperatura

ra que el otro, se origina una fuerza electromotriz y un débil flujo de corriente. Como la energía radiante debe convertirse primero en energía calorífica. Ordinariamente las uniones "calientes" se recubren de algún material negro. La utilidad del termopar es mayor para las regiones de longitud de onda larga, o sea, la región infrarroja, en donde la transformación de la energía radiante en calor es fácil. La resistencia interior del termopar es baja y, por consiguiente, la ampliación directa de la fuerza electromotriz producida es difícil.

La cantidad de ennegrecimiento en los modernos pares de respuesta rápida debe ser mínima para que la capacidad calorífica sea baja y la respuesta inmediata, puede ser ampliada la salida fraccionando primero el haz de energía radiante, de manera que el termopar produzca un voltaje de salida pulsatorio.

Los termopares van encerrados en un bulbo de alto vacío para aumentar la sensibilidad y reducir al mínimo las fluctuaciones de temperatura ocasionadas por conducción, cambios de presión, etc.

BOLOMETROS.- Se basan en el incremento de la resistencia de un metal por el aumento de temperatura - la cual es ordinariamente del orden de 0.4 por ciento

por 1°C . Está formado de un circuito de un puente de Wheatstone el cual utiliza como brazos dos láminas -- delgadas de Platino y el puente está balanceado, cuando se hace llegar energía radiante a una de las láminas de Platino, el puente quedará desequilibrado a -- causa del aumento de temperatura y del correspondiente aumento de la resistencia en el brazo iluminado.

TERMISTORES. - Es una sustancia, usualmente una mezcla fundida de óxidos de cobre, cobalto, magnesio, níquel y otros metales, que tienen un coeficiente térmico negativo de resistencia eléctrica. Este coeficiente es aproximadamente igual a 4% por 1°C , y como este valor es alrededor de diez veces mayor (pero de signo contrario) que el coeficiente de los metales, el termistor es un instrumento sensible para la determinación de cambios de temperatura. Propiamente lo -- que mide es la resistencia del aparato.

CELDA FOTOCONDUCTORAS. - La preparación se efectúa por evaporación o precipitación química de una -- delgada capa (10^{-4} a 10^{-5} cm) de sulfato de talio, -- sulfuro de plomo, seleniuro de plomo o telururo de -- plomo sobre un no conductor, que generalmente es vidrio. La resistencia de tales capas disminuye por ---

efecto de iluminación. La resistencia oscura de tal -
 capa queda comprendida entre 10^4 y 10^8 ohmios. El ---
 tiempo de respuesta suele ser de 10^{-3} a 10^{-5} segundos.
 Las celdas funcionan mejor en vacío y con frecuencia-
 son enfriadas con hielo seco o incluso con nitrógeno-
 líquido.

DETECTOR TERMICO GOLAY.- Se compone de una celdi
 lla llena de xenón que contiene una pequeña película-
 absorbente del infrarrojo. La ventana frontal transmi
 te la radiación infrarroja, la cual penetra en la celi
 da, calienta el gas y ocasiona la expansión de éste.-
 La ventana posterior consiste en un espejo distensi--
 ble. Cuando el gas se dilata, el espejo se comba un -
 poquito. La luz procedente de una fuente secundaria, -
 tal como la de una lámpara de incandescencia, pasa a-
 través de una red de líneas, da contra este espejo, -
 y es reflejada hacia atrás atravesando la red y cayend
 do sobre una celda sensible a la luz. Si el espejo no
 está distendido, el rayo de luz no puede pasar a tra-
 vés del enrejado en su camino de regreso desde el es-
 pejo. Cuando el espejo está algo distendido, la tra--
 yectoria de la luz reflejada sufre la alteración sufii
 ciente para que parte de ella pase sin tocar la red -

y llegue a la celda sensible a la luz.

FUENTES DE ENERGIA RADIANTE.

LAMPARAS DE INCANDESCENCIA.- La fuente más común en las regiones visibles, del cercano ultravioleta e infrarroja, es la lámpara incandescente ordinaria de filamento de tungsteno. La temperatura a que opera suele ser de unos 2870°K . Esta lámpara emite una porción considerable de su energía en la región infrarroja -- del espectro.

La relación entre la intensidad de radiación a una longitud de onda determinada, I , y la temperatura viene dada por la ley de Planck.

Un aumento en la temperatura de operación de la lámpara aumenta la salida total de energía y disminuye la longitud de onda, pero también acorta la vida de la lámpara.

LAMPARAS DE DESCARGA DE MERCURIO Y DE HIDROGENO.- La mejor fuente de radiación continua en la región ultravioleta, es el tubo de descarga de hidrógeno. Hay dos tipos de tubos: los que funcionan con un voltaje alto y los que emplean un voltaje bajo con la ayuda adicional de un cátodo calentado. El espectrofotómetro de Beckman utiliza el tipo de bajo voltaje con -- cátodo calentado.

Cuando se desean niveles de iluminación muy altos, como en muchos medidores fluorescentes, se utilizan lámparas de vapor de mercurio.

LAMPARA DE INCANDESCENCIA GLOBAR Y DE NERNST.-

Estas lámparas son las fuentes preferidas de radiación infrarroja porque operan en el aire sin necesidad de ampolla. La Globar es una barra de carburo de silicio calentada a alta temperatura por efecto del paso por ella de una corriente considerable, que suele ser de 5 a 6 amperios y unos 50 voltios.

La lámpara de Nernst es una pequeña barra hueca de óxido de circonio, itrio y torio. Tiene un coeficiente de temperatura negativo y requiere una resistencia de balasto o una fuente de corriente estabilizable.

INSTRUMENTOS.

INSTRUMENTOS DE UN SOLO HAZ.- Los actuales fotómetros o colorímetros de filtro fotoeléctrico se pueden agrupar en dos clases principales, instrumentos de un sólo haz y de doble haz.

Instrumentos de un sólo haz tenemos el colorímetro de Evelyn.

Instrumentos de doble haz se tienen dos tipos diferentes: el compensado ópticamente y el potenciométrico.

Las ecuaciones fotoeléctricas, Ec.(1), establece que cuando la energía de un fotón incidente es absorbida por una superficie fotoemisora, la energía cinética del electrón emitido es menor que la energía absorbida, cuya diferencia es igual a la cantidad de -- trabajo necesario para liberar el electrón de la superficie. Esto es:

$$1/2 m v^2 = h \nu - h \nu_0 \quad \text{-----}(1)$$

Donde:

$1/2 m v^2 =$ Energía cinética del fotoelectrón emitido.

$h \nu =$ Energía del fotón incidente.

$h \nu_0 =$ Energía necesaria para liberar el fotoelectrón de la superficie emisiva: puede representarse por (ϕ_e) , en donde ϕ recibe el -- nombre de función de trabajo y es el salto potencial real que efectúa el electrón al abandonar la superficie.

Energía de ionización, E_i , y función de trabajo, ϕ , de algunos elementos químicos.

ELEMENTO	E_i (electrón volts)	ϕ (electrón volts)
Na	5.1	2.5
K	4.3	2.3
Rb	4.2	2.1
Cs	3.9	1.8

Cuando la energía, $h\nu$, de un fotón incidente es menor que la función de trabajo, puede no haber fotoemisión. En el caso en que el valor de $h\nu$ sea igual al de la función de trabajo, la frecuencia del fotón es la frecuencia límite o de umbral para la fotoemisión.

Entonces:

$$h\nu - h\nu_0 = \frac{1}{2} m v^2 = 0$$

$$\delta \quad h\nu = h\nu_0$$

sustituyendo tenemos:

$$\nu = c/\lambda$$

$$hc/\lambda_0 = h\nu_0 = \phi_e$$

$$\lambda_0 = hc/\phi_e = 1.2407 \times 10^4 / \phi$$

La longitud de onda λ_0 es entonces la longitud de onda límite para la fotoemisión. La función de trabajo, ϕ , se mide en voltios; h (constante de Planck, 6.6234×10^{-27} Ergs-Seg), c (velocidad de la luz, ---

2.99776×10^{10} cm/seg) y (e) carga del electrón, ----
 4.8024×10^{10} U.S.S. absolutas, son constantes univer-
 sales. La longitud de onda, λ_0 , se expresa en unidades
 Angstroms (\AA).

Los tubos fotoeléctricos no responden a las lon-
 gitudes de onda en el infrarrojo a $12,000 \text{\AA}$.

ALGUNOS ERRORES INSTRUMENTALES IMPORTANTES QUE PUEDEN OCURRIR SON LOS SIGUIENTES.

1.- En el manejo de fototubos especialmente cuan-
 do se trata de medir bajas intensidades incidentes --
 con exactitud o de comparar la intensidad de dos ra-
 yos es posible que se produzca error porque la sensi-
 bilidad de las diferentes regiones de la superficie -
 fotosensible puede variar significativamente. Hay que
 tomar la precaución de usar cada vez la misma región-
 o repartir la iluminación sobre la superficie total.
 El tubo responde de manera diferente a la energía ra-
 diante polarizada en diferentes direcciones; dos tu-
 bos pueden dar rendimientos notablemente diferentes -
 para energía radiante de la misma intensidad.

2.- Una causa de error es la no linealidad de la
 respuesta de los dispositivos sensibles a la luz y de
 los circuitos medidores acoplados. Estos errores pue-

den evitarse mediante una cuidadosa selección y adaptación de las fotoceldas y un esmerado diseño de los circuitos de amplificación o de medida.

3.- Las variaciones de intensidad en la fuente son otras causas de error. Tales variaciones pueden ser eliminadas con un adecuado diseño en los instrumentos de doble haz y en los otros instrumentos pueden ser controladas mediante una regulación cuidadosa del voltaje aplicado a la fuente. En los instrumentos de un sólo haz se recomienda el cambio rápido de las celdas con el disolvente y verificar la lectura original.

4.- La luz dispersada sobre las celdas da lugar a una fuente importante de error. Usualmente esa luz se elimina colocando en el instrumento conductos adecuados y túneles de luz. El uso de filtros apropiados también constituye a eliminar la luz extraña.

5.- Es causa de error una elevación de temperatura en las fotoceldas de medida. Se logra eliminar parcialmente este error haciendo uso de filtros absorbentes de calor en el sistema óptico, seleccionando fotoceldas similares en los instrumentos de dos celdas y doble haz, y mediante un adecuado aislamiento térmico

de la fuente de energía radiante del resto del instrumento.

6.- Polvo, rayones e imperfecciones del sistema-óptico son otras tantas fuentes de error. Hay que tener siempre sumo cuidado de proteger al instrumento - del polvo, rayado y roturas de las partes ópticas por un mal trato a pesar de las varias fuentes posibles - de error instrumental, los instrumentos más cuidadosamente diseñados son capaces de mayor precisión en la medida que la reproductibilidad de los colores objeto - de medida. A saber: desviaciones a la ley de Beer, inexactitudes en la pesada, mediciones de volúmen, etc. inestabilidad del material colorido al color, a la -- luz, al aire, al tiempo y reacciones incompletas o reacciones secundarias incompletas; éstos y otros errores semejantes pueden ser causa de desviaciones mayores que los errores instrumentales.

Es imperativo el estudio cuidadoso de las condiciones bajo las cuales sea confiable la preparación - de un compuesto colorido; y una vez establecidas las condiciones hay que ajustarse rigurosamente a ellas.

En trabajos delicados, generalmente es necesario - construir curvas de calibración usando para ello solu

ciones conocidas en lugar de apoyarse en cálculos basados en la ley de Beer.

Con instrumentos cuidadosamente diseñados y métodos debidamente seleccionados es posible alcanzar una precisión que va desde el 1% a varias décimas del 1% en los fotómetros fotoeléctricos de filtro.(80,60).

ABSORCION ATOMICA

Los requerimientos esenciales para la espectrofotometría de absorción atómica son:

- (a).- Fuente de energía radiante.
- (b).- Instrumento para vaporizar muestras.
- (c).- Selector de longitud de onda.
- (d).- Equipo registrador y medidor de la intensidad (energía).

La absorción atómica se basa en que los átomos son excitados y elevados a un nivel de energía mayor. Cuando éstos átomos retornan a su estado basal, emiten energía en la forma de luz de una longitud de onda específica del elemento. Por lo que, la intensidad de esta luz es proporcional a la concentración de los átomos excitados.

Esta energía en forma de luz, la cual puede ser emitida por una lámpara de cátodo hueco al excitar la muestra, pasa a través de la flama y penetra al espectrofotómetro en donde una longitud de onda resonante es aislada por el monocromador, como se muestra en la Fig. 1.

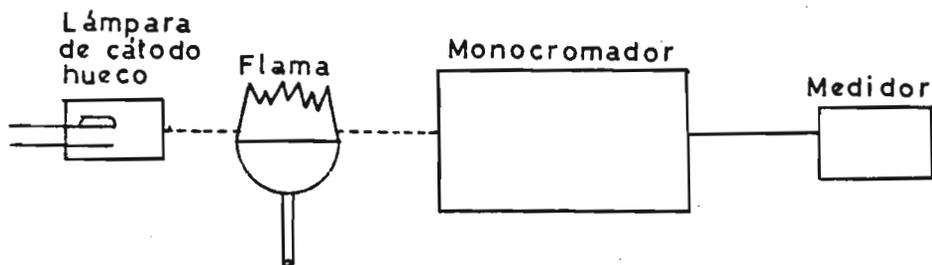


Fig 1.- DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UN INSTRUMENTO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Quando una muestra es atomizada al interior de la flama casi todos los átomos están en el estado basal y son capaces de absorber la longitud de onda resonante. Esta absorción es directamente proporcional al número de átomos que están siendo atomizados, y pueden relacionarse a su concentración.

El límite de detección depende de la intensidad de la fuente de luz primaria, de la señal resonante, del potencial de ionización y de la temperatura de flama.

La sensibilidad varía con los elementos a determinar, por ejemplo, el magnesio produce una mayor intensidad de luz que el fierro y consecuentemente pue-

de ser detectado a concentraciones mucho más bajas.

Es posible determinar casi todos los elementos por absorción atómica. Si una lámpara de cátodo hueco puede ser fabricada a partir del metal, entonces éste metal puede ser determinado por absorción atómica. Si una lámpara de cátodo hueco no puede ser fabricada a partir de un metal en particular, tal como fósforo, entonces se emplean métodos indirectos. Los no metales pueden ser determinados en ciertos casos por precipitación cuantitativa con una solución normal de metal y determinar la concentración del metal que no reacciona, en estas áreas de química analítica las aplicaciones de la absorción atómica son ilimitadas.

FUENTES DE ENERGIA RADIANTE.

Las fuentes de energía radiante emiten una radiación resonante del elemento que se está examinando por medio de la excitación de la muestra.

Entre estas fuentes de emisión tenemos: los tubos Geissler, lámparas con descarga de vapor, lámparas de cátodo hueco y de descarga sin electrodo de alta frecuencia.

Los tubos GEISLER son simples tubos con descarga a baja presión conteniendo vapor del elemento que

se está excitando, estos tubos casi no se usan en espectrofotometría de absorción atómica.

Las lámparas con descarga de vapor se encuentran disponibles en el comercio, incluyendo elementos tales como sodio, potasio, talio, rubidio, cesio, mercurio, cadmio y zinc, los cuales pueden ser usados como fuentes de luz.

Las radiaciones de cadmio y zinc, pueden ser obtenidas más convenientemente a partir de lámparas de cátodo hueco, pero para los otros elementos mencionados las lámparas con descarga de vapor son probablemente las mejores fuentes de radiación.

El uso de las lámparas de descarga sin electrodos de alta frecuencia no es muy recomendado en espectrofotometría de absorción atómica, pero éste importante método para producir espectros de línea fina -- pueden ser ventajosamente utilizados en estudios del comportamiento de elementos tales como: mercurio, cadmio, talio, zinc y bismuto.

En general la producción total de luz a partir de lámparas sin electrodos de alta frecuencia no es tan constante como las de las lámparas de cátodo hueco.

Las fuentes más útiles y más usadas para líneas de resonancia fina, son las lámparas de cátodo hueco. Estas lámparas pueden ser usadas para un amplio rango de elementos, están disponibles en el mercado, pero son relativamente fáciles de hacer.

Las lámparas consisten de un cilindro hueco hecho de un material que contiene el elemento que se va a determinar, encerrado en una atmósfera de gas raro a presión baja, y es energizado por un potencial de cerca de 400 Volts con corriente de más de 100 mA.

Tres métodos diferentes para energizar las lámparas de cátodo hueco se han utilizado normalmente: voltaje estabilizador de C.D., corriente estabilizadora de C.D., y voltaje estabilizador de C.A.

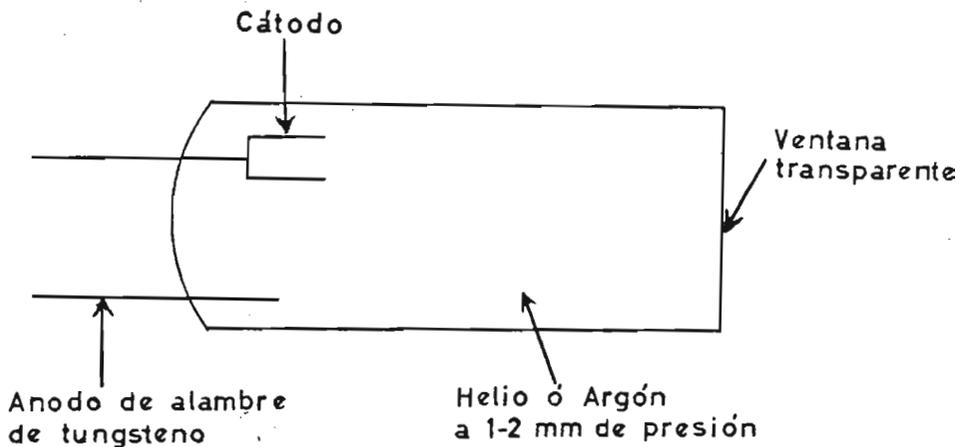


Fig 2.- DIAGRAMA ESQUEMATICO DE UNA LAMPARA DE CATODO HUECO.

MEDIOS PARA VAPORIZAR MUESTRAS.

Convencionalmente se usan mecheros y atomizadores para producir vapor atómico de la solución de la muestra.

El atomizador más efectivo producirá el mayor número de pares vaporizados dentro de la flama por unidad de tiempo.

La temperatura de la flama no influenciará las características de la absorción significativamente, tratando de que una temperatura suficientemente alta esté disponible para producir un vapor atómico del elemento que está siendo determinado. Hay elementos que no producen cantidades significativas de vapor atómico en la flama, y por ésta razón, las mediciones en absorción atómica no han sido afortunadas en la determinación de elementos tales como: aluminio, titanio y silicón.

El uso de la flama oxi-cianógeno, para la cual se han pretendido temperaturas de cerca de $4,600^{\circ}\text{K}$, o de la descarga del arco de plasma, en donde las temperaturas excedieron los $1,500^{\circ}\text{K}$, pueden incrementar la sensibilidad para algunos elementos y facilitar el vapor atómico de otros, como por ejemplo: aluminio y ti

tanio. Un factor que no debe pasarse por alto es que a estas temperaturas muy elevadas la energía promedio de la flama puede ser suficiente para ionizar, o de otro modo, excitar una gran proporción de átomos presentes, y esto puede obviamente agotar el número de átomos en el estado basal inexcitado; una transacción se pudo pretender entre la mayor concentración de vapor atómico y la proporción reducida de átomos en el estado basal.

Por varias razones la forma o proporción de la flama es importante. La absorción (densidad óptica) se define por la relación:

$$\log_{10} (I_0/I) = K_{\max} \times l$$

donde K_{\max} = coeficiente de absorción en el centro de la línea, y l = longitud de la trayectoria absorbida.

K_{\max} es proporcional a la concentración o número de átomos por cm^3 . La medición de la densidad óptica por lo tanto es proporcional a la longitud de la flama y la concentración de los átomos presentes. Con condiciones de atomización constante la concentración de átomos es inversamente proporcional al área seccio

nal cruzada horizontalmente de la flama; un incremento en la longitud del mechero puede, por lo tanto, decrecer proporcionalmente la concentración atómica, o sea que la medición de la densidad óptica puede permanecer constante. Un incremento en la densidad óptica -- puede obtenerse, por lo tanto, reduciendo el ancho de la flama, con o sin un incremento en la longitud de la flama, tal que un incremento en la concentración atómica o un incremento en la longitud de la flama, son obtenidos sin un correspondiente decremento en el otro factor.

Aunque un sistema atomizador-flama es la única fuente de vapor usada en el presente en aplicaciones prácticas de espectrofotometría de absorción atómica, otras fuentes pueden ser descubiertas en el futuro.

SELECTOR DE LA LONGITUD DE ONDA.

En su forma más simple, un vidrio colorido o un filtro de gelatina son suficientes, pero en muchos casos un buen monocromador ultravioleta es necesario para seleccionar la longitud de onda requerida. Un requerimiento básico para un selector de longitud de onda es su capacidad para separar una línea (la línea de absorción) de todas las otras líneas emitidas por-

la fuente de energía radiante. Con fuentes de energía radiante las cuales emiten la línea resonante del elemento en la región visible con gran intensidad y prácticamente sin otra radiación, por ejemplo una lámpara de vapor de sodio, la selección de la línea resonante puede hacerse con simples filtros de vidrio colorido.

En otros casos, en donde la línea resonante esta en el visible, o próxima a la región ultravioleta, -- filtros de interferencia pueden usarse como selectores sin suministrar líneas. Los filtros de interferencia no son apropiados si la fuente de energía radiante emite señales de fondo porque éstas pueden ser --- transmitidas sobre la totalidad de la banda-amplitud-del filtro.

La radiación de fondo no es absorbida en la flama y puede, por lo tanto, reducir la medición de la absorción y producir gráficas de calibración curvas.

El más común y más versátil sistema para seleccionar una longitud de onda, es un monocromador capaz de variar la longitud de onda seleccionada.

EQUIPO REGISTRADOR Y MEDIDOR DE LA INTENSIDAD.

Para medir la intensidad de la luz se emplean métodos estándares, como por ejemplo, al usar filtros -

de interferencia o filtros coloridos para seleccionar la longitud de onda, es posible usar una simple fotocelda y un galvanómetro para medir la intensidad, pero en muchos otros casos, detectores fotomultiplicadores son más útiles.

Varios métodos son utilizados para medir la producción total de corriente del fotomultiplicador, un simple galvanómetro puede ser usado previendo que corrientes muy bajas no sean medidas, y los resultados finales se indican sobre una carta registradora. (16, - 50).

FLAMOMETRIA

Al introducir una pequeña cantidad de sales de sodio en una flama, una luz amarilla característica será observada.

La emisión de tal radiación, característica de un elemento, y la correlación entre la intensidad de la emisión y la concentración de ese elemento, es la base de la FLAMOMETRIA.

La muestra a analizar, preparada en forma de solución, se introduce pulverizada en la flama bajo condiciones controladas. La luz procedente de la flama pasa por un monocromador que aísla la región deseada del espectro, y con una fotocelda y un medidor o amplificador electrónico, se mide la intensidad de la radiación aislada. Una vez calibrado cuidadosamente el fotómetro con soluciones de composición y concentración conocidas, es fácil relacionar la intensidad de una determinada raya espectral de la sustancia desconocida con la cantidad del elemento presente que emite la radiación particular. El recurso de la pulverización de la solución permite que la muestra se distribuya por todo el cuerpo de la flama introduciendo-

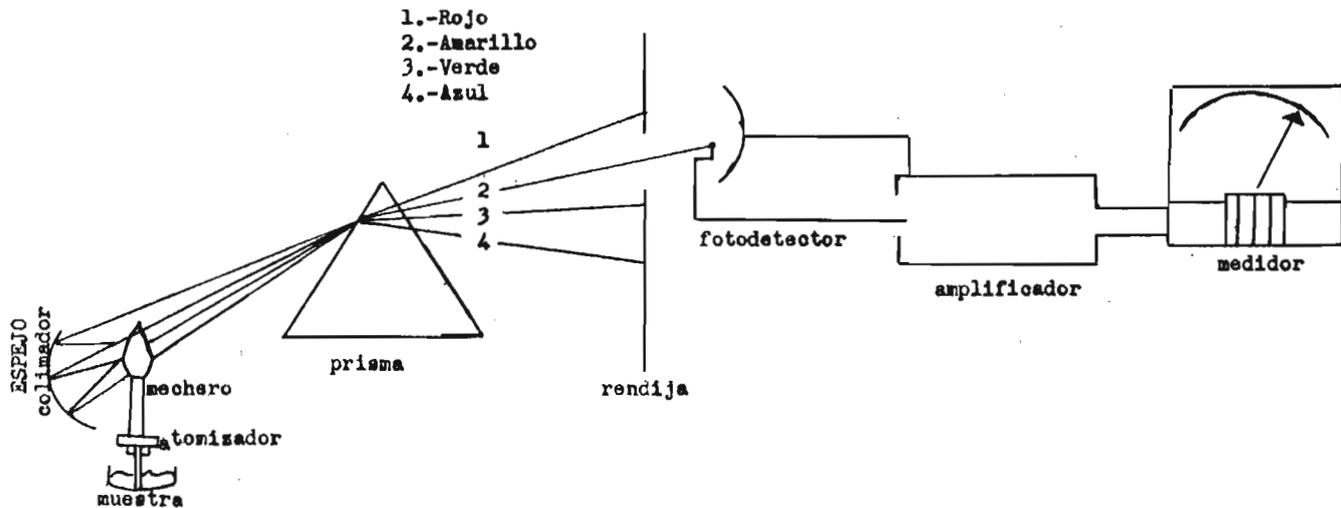


Fig 1.- DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE UN FOTOMETRO DE FLAMA.

en ella todo el problema o una porción representativa.

Un fotómetro de flama consta esencialmente de seis partes:

- (1).- Reguladores de presión o medidores de flujo para los gases combustibles.
- (2).- Atomizador.
- (3).- Mechero.
- (4).- Sistema óptico.
- (5).- Detector fotosensible.
- (6).- Instrumento para indicar o registrar la salida del detector.

REGULADORES DE PRESION Y MEDIDORES DE GASTO.

Hay que instalar calibradores adecuados, indicadores de la presión o velocidad de flujo reinante durante el funcionamiento del instrumento, que permitan efectuar los ajustes debidos, cada vez que se haya de utilizar el fotómetro.

Generalmente basta un manómetro de 10 lb para el combustible y el oxígeno, y uno de 25 lb para el aire.

ATOMIZADORES.

El problema más difícil que presenta el diseño -

de un fotómetro de flama es el atomizador. Este peque
ño artefacto en apariencia sencillo, tiene la misión-
 de introducir la muestra líquida en la flama a una --
 velocidad estable y reproducible. Ha de ser inataca--
 ble por las soluciones corrosivas, así como resistente
 y fácil de limpiar. Los atomizadores son de dos --
 clases:

- (1).- Los que introducen el rocío en una cámara-
 condensadora con el fin de separar las got-
 tas gruesas.
- (2).- Los que introducen el rocío directamente -
 en la flama.

MECHERO.

El requisito primordial del mechero es que pro--
 porcione una llama estable cuando se le suministre el
 combustible y el oxígeno o aire, a presión constante.
 Para llamas de temperatura baja se suele emplear un -
 mechero tipo Meker, FIG(2). El gas combustible sale -
 por un pequeño orificio y al pasar por una garganta -
 venturi arrastra una cantidad de aire considerable.

La mezcla del gas y del aire sube por el tubo del
 mechero y se inflama al llegar a la boca, contribuyene
 do a la combustión el aire circulante. Una malla espe

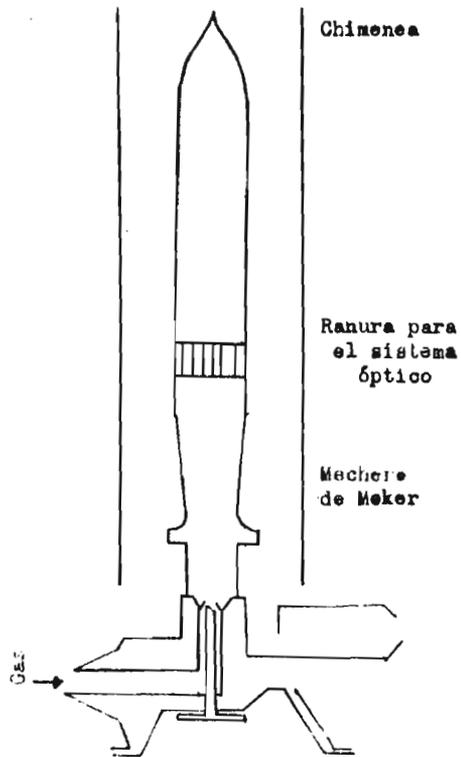


Fig. 2.- MECHERO TIPO MEKER.

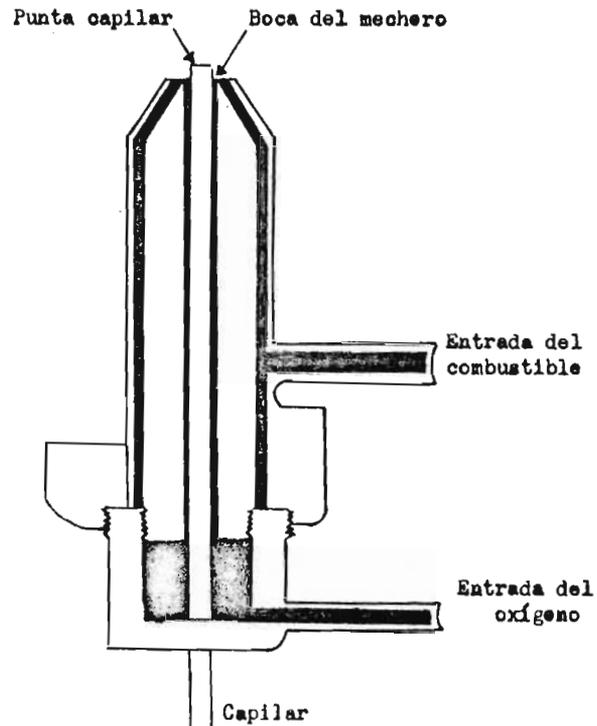


Fig. 3.- COMBINACION DE MECHERO-ATOMIZADOR.

sa de metal colocada transversalmente en la boca del mechero impide que la llama retroceda por el tubo. Algunas veces se protege a la llama de aire con una chimenea, la que también sirve para resguardar al operador.

También existe la combinación de mechero-atomizador, Fig(3), por virtud del cual, la muestra succionada por un tubo vertical de paladio se pulveriza directamente dentro de la llama. Un canal central suministra el oxígeno que actúa sobre el atomizador y la flama, y otro canal concéntrico proporciona el combustible.

SISTEMA OPTICO.

La función del sistema óptico es recoger la luz procedente de la parte estable de la llama, hacerla monocromática, y enfocarla después sobre la superficie fotosensible del detector. Algunas veces se coloca un espejo detrás de la flama. La intensidad de la emisión de la flama puede ser incrementada en un factor de dos, si se dispone de un espejo cóncavo de manera que la flama quede en el centro de la curvatura. Es importante enfocar la cara frontal de los espejos y lentes para que la luz se distribuya por todas par-

tes de la superficie del detector fotosensible.

En los flamómetros más sencillos se usa un filtro para aislar la radiación característica de un determinado elemento. El campo de aplicación de éstos - instrumentos queda limitado a aquellas muestras y elementos que al ser excitados por la flama den un espectro sencillo.

En general, el uso de los fotómetros de filtro - se limita a la determinación de sodio y potasio; algunas veces sirven también para determinar el calcio.

Los filtros de interferencia mejoran la resolución de un aparato fotométrico.

Se mejora el aislamiento de la energía espectral incorporando al instrumento un espectrofotómetro o monocromador.

Los espectrofotómetros de flama ensanchan el campo de aplicación de los métodos de flama. Con ellos - es posible separar las emisiones de una mezcla de metales, como por ejemplo, la raya del manganeso a --- 403.3 nm, del azul del potasio a 404.6 nm y obtener - altos valores para la relación entre la radiación metálica específica y la energía continua del fondo.

DETECTORES FOTOSENSIBLES.

En la fotometría de flama, cualquier aparato fotosensible sirve como detector. El detector debe dar una respuesta en la porción del espectro que se va a utilizar y tener la sensibilidad suficiente para la tarea a realizar. La celda de barrera es el medio más sencillo y menos costoso. Si llega energía suficiente a la celda, no hace falta suministrar energía exterior ni amplificación y sólo se requiere un galvanómetro sensible. Sin embargo la celda de capa de barrera tiene un coeficiente de temperatura alto. Debe ir colocada en una parte fría del fotómetro.

Se puede utilizar diversos tipos de fototubos -- siempre que se cuente con amplificadores y fuentes de poder adecuados. Con este dispositivo se logra mucha mayor sensibilidad que con el uso de la celda de capa de barrera.

El tubo fotomultiplicador es el detector preferido para los espectrofotómetros de flama. Estos tubos son mucho más sensibles que el simple fototubo y permite hacer uso de una mayor resolución espectral con el consiguiente aumento en el grado de aislamiento de

la energía radiante. La selección del tubo fotomultiplicador depende de la particular región del espectro de flama que interese.

EQUIPO DE REGISTRO.

La selección del instrumento idóneo para indicar o registrar la salida del detector fotosensible depende, en gran medida, del tipo de detector utilizado y de la sensibilidad y precisión deseadas. Un galvanómetro de mancha de luz con una sensibilidad máxima de 0.001 microamperio por milímetro de la división de la escala y período de 3 seg, es un instrumento de medición adecuado para las celdas de barrera.

Conviene usar, junto con los fototubos, un medidor multiserial en el circuito de salida del amplificador. Con un instrumento registrador, se simplifica enormemente la selección de las condiciones de operación para un tipo particular de análisis, determinando los espectros de flama de los elementos componentes. A partir de estos espectros es posible predecir entonces la interferencia a varias longitudes de onda y seleccionar las longitudes de onda de interferencia mínima o nula. Un espectro de flama proporciona también un rápido análisis semicuantitativo de la mues-

tra desconocida. Pone de manifiesto inmediatamente -- qué elementos están presentes o ausentes, y permite -- hacer una estimación de la cantidad presente que ahorra tiempo en la preparación de soluciones concentradas.

FLAMA Y TEMPERATURA DE LA FLAMA.

La temperatura de la mayoría de las flamas, comparada con la de un arco que salta entre electrodos de carbón, no es particularmente alta. La flama ordinaria de gas del alumbrado-aire, sólo tiene la energía suficiente para excitar una docena de elementos, -- principalmente los alcalinos y alcalino-térreos. La flama obtenida con la mezcla relativamente rica en -- combustible de acetileno y oxígeno, da la temperatura más alta que suele emplearse en flamometría. Con esta flama son excitados alrededor de 57 elementos, de los cuales se pueden determinar con precisión 35. Las llamas sólo excitan unas cuantas rayas de cada elemento -- y esta es una de las ventajas de la flamometría. Es -- también menos difícil establecer condiciones de excitación reproducibles con las llamas y obtener, por -- lo tanto, determinaciones cuantitativas exactas. Se -- pueden lograr temperaturas comparables a las del arco

con las mezclas de cianógeno y oxígeno o de flúor e hidrógeno. El manejo de estos gases y la ventilación de sus productos de combustión se puede decir que no está exenta de peligros.

REACCIONES QUIMICAS EN LA FLAMA.

Las evidencias teoricas y experimentales sugieren que muchos de los procesos que ocurren en la camisa de una flama estan en equilibrio termodinámico aproximado.

Como consecuencia, parece posible aplicar los gases calcinados de la flama como un solvente por medio del cual los cálculos termodinámicos pueden ser aplicados. Este proceso interesante incluye movimiento -- translacional, vibracional, y rotacional, así como -- también excitación, ionización y disociación. Los últimos dos tipos de procesos son los principales.

IONIZACION EN LA FLAMA.- La ionización de átomos y moléculas es pequeña en mezclas de combustión que involucran aire como oxidante, y generalmente puede ser despreciable. A temperaturas elevadas de flamas de oxígeno u óxidos nitrosos, no obstante, la ionización parece importante, y una significativa concentración de electrones libres se presenta como una conse-

cuencia del equilibrio:



donde M representa un átomo ó moléculas neutras y M^+ es un ión. Nos concentraremos en el equilibrio en el cual M es un átomo metálico.

La constante de equilibrio K para ésta reacción puede tomar la forma:

$$K = \frac{(M^+)(e^-)}{M} \frac{x^2}{1-x} p$$

donde los términos entre parentesis son actividades, x es la fracción de M que se ionizó, y p es la presión parcial del metal antes de la ionización en el solvente gaseoso.

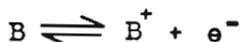
El efecto de la temperatura sobre K está dado por la ecuación de SAHA:

$$\log K = \frac{-5040 E_j}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6.50 + \log \frac{g_M g_e}{g_M}$$

donde E_j es el potencial de ionización para el metal en electron-volts, T es la temperatura absoluta del medio, y g es el peso para cada una de las tres especies indicadas por los suscritos. Para los metales --

alcalis el último término tiene un valor de cero así como para las tierras alcalinas es igual a 0.6 .

Es importante apreciar que el tratamiento del -- proceso de ionización como un equilibrio con electrones libres como uno de los productos inmediatamente -- implica que el grado de ionización de un metal será -- fuertemente influenciado por la presencia de otros me -- tales ionizables en la flama. Esto es, si el medio -- contiene no solamente especies de M, sino también es -- pecies de B, y si B se ioniza de acuerdo a la ecua --- ción:



Entonces el grado de ionización de M decrecerá -- por el efecto de acción de masa de los electrones. La determinación del grado de ionización bajo estas con -- diciones requiere un cálculo involucrando la constan -- te de disociación para B y la expresión del balance -- de masa :

$$(e^-) = (B^+) + (M^+)$$

CONSECUENCIA PRACTICA DE LA IONIZACION.- La pre -- sencia del equilibrio átomo-ión en la flama tiene un -- número de importantes consecuencias. Por ejemplo, la-

intensidad de las líneas de emisión atómicas para los metales álcalis, particularmente potasio, rubidio y cesio, son afectados en un camino complejo por la temperatura. El incremento de la temperatura causa un incremento en la población de átomos excitados; neutralizando éste efecto, no obstante, existe un decremento en la concentración de los átomos como un resultado de la ionización. Es decir, bajo algunas circunstancias un decremento en la intensidad de la emisión puede observarse en la flama.

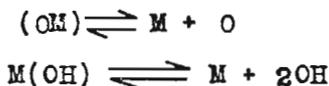
Por esta razón, temperaturas de baja excitación son usualmente especificadas para análisis de metales álcalis. Con calcio o magnesio, por otro lado, el incremento de la sensibilidad puede conseguirse por uso de mezclas de oxígeno-combustible ya que la ionización es aún débil a éstas temperaturas de flama.

La ionización puede causar también desviaciones notorias en la linealidad de las curvas intensidad-concentración. Por ejemplo, la curva de calibración para potasio es frecuentemente no lineal a concentraciones bajas y lineal a concentraciones altas. La curvatura es directamente atribuible al significativo incremento en el grado de ionización (y de este modo disminuyen las intensidades) a concentraciones bajas-

del elemento. Es interesante el que la curvatura pueda desaparecer por la adición de un elemento fácilmente ionizable (un supresor de la ionización) tal como cesio. Aquí el efecto de acción de masa de los electrones producidos a partir de la ionización del cesio reprimen la formación de iones potasio.

A partir de lo anterior es claro que la presencia de un elemento fácilmente ionizable puede interferir con la determinación cuantitativa de un segundo a menos que se tomen precauciones para reprimir completamente la ionización del elemento que se va a determinar. Tal interferencia puede frecuentemente ser evitada por la adición de un exceso de un supresor de la ionización para la muestra de calibración y normal.

DISOCIACION DEL EQUILIBRIO.- En el calor, ambiente gaseoso de una flama, una variedad de reacciones de disociación y asociación conducen a la conversión de los constituyentes metálicos a la forma elemental. Parece probable que el mínimo de algunas de éstas reacciones son reversibles y pueden ser tratadas por las leyes de la termodinámica. Es decir, en teoría, puede ser posible formular reacciones tales como:



o más generalmente:



En la práctica no es suficiente conocer acerca de la naturaleza de las reacciones químicas en la flama para permitir un tratamiento cuantitativo tal como fué descrito para el proceso de ionización. En lugar de esto, las observaciones empíricas pueden ser más seguras.

Las reacciones de disociación involucrando óxidos e hidróxidos metálicos, claramente juegan una parte importante en la determinación no sólo de la intensidad sino también de la naturaleza de la emisión de un elemento. Por ejemplo, los óxidos de tierras alcalinas son relativamente estables, con energías de disociación del orden de 5 eV. Las bandas moleculares elevándose por la presencia de óxidos u hidróxidos metálicos en la flama constituyen una forma prominente de su espectro. Excepto a temperaturas muy altas, éstas bandas son más intensas que las líneas para los átomos o iones. En contraste, los óxidos e hidróxidos de los metales alcalis son mucho más fácilmente disociados tal que la línea de intensidades para estos --

elementos son altas, precisamente a temperaturas relativamente bajas.

Parece probable que la disociación del equili---bri**o** involucrando aniones en vez de oxígeno puede tam**bién** ser de importancia en emisión de flama. Por ejem**plo**, la línea de intensidad para el sodio es marcada**mente** decreciente por adición de HCl a la flama.

Una probable explicación es el efecto de acción**de** masa sobre el equilibrio:



Los átomos de cloro formados a partir del HCl --agregado disminuyen la concentración de sodio y con --eso bajan la línea de intensidad. (60,79).

TEMA III.

TECNICAS Y RESULTADOS

POR

COLORIMETRIA.

DETERMINACION DE COBRECON CUPRETOL.

METODO I.

Este método se utiliza para analizar productos -
alcohólicos destilados claros y agua.

REACTIVOS:

- (a).- Agua bidestilada.
- (b).- Acido clorhídrico 6N.
- (c).- Dietanolamina (2,2'-iminodietanol).
- (d).- Solución de pirofosfato de sodio.- Disol-
ver 7.5 gramos de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en agua bi
destilada y diluir a 250 ml.
- (e).- Solución de acetato de sodio.- Disolver ca
lentando 240 gramos de NaOAc en 760 ml de
agua bidestilada.
- (f).- Reactivo cupretol.- Mezclar volumen es igua
les de las soluciones 1 y 2. Este reactivo
se prepara nuevo cada semana y se almacena
en un frasco con tapón.

Solución 1 : Disolver 4 gramos de dietanolamina-
en 200 ml de alcohol metílico.

Solución 2 : Disolver 3 ml de sulfuro de carbono
(CS_2) en 200 ml de alcohol metílico.

Las soluciones 1 y 2 son durables.

(g).- Acido nítrico concentrado.

INSTRUMENTOS:

(a).- Espectrofotómetro Beckman modelo DU, a una longitud de onda de 435 nm y un fotomultiplicador.

(b).- Colorímetro Klett-Summerson, con un filtro # 42, y una celda de 20 x 40 mm.

(c).- Vasos de precipitado de 250 ml y 1 litro.

Toda la cristalería deberá ser tratada con ácido nítrico concentrado y lavada con agua bidestilada.

PREPARACION DE LA CURVA PATRON.

(a).- Solución concentrada de cobre.- (0.250 mg/ml de cobre). Disolver 0.491 gramos de --- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (libre de un depósito blanco) - en agua bidestilada conteniendo 2 ml de -- H_2SO_4 y diluir hasta la marca en un frasco volumétrico de 500 ml.

(b).- Solución tipo de cobre.- Prepararla diaria mente diluyendo 5 ml de solución concentrada de cobre a 100 ml.

(c).- Procedimiento.- A una serie de frascos vo-

lumétricos de 50 ml, agregar 0.0, 1.0, 2.0, 4.0 y 6.0 ml de solución tipo (b). Estos frascos contendrán 0.0, 0.25, 0.50, 1.0 y 1.5 mg/litro (p.p.m.) de cobre respectivamente. Tratar el material de cada frasco como en DETERMINACION. Graficar p.p.m. de cobre como una función de la intensidad -- del color. Esta curva puede ser usada para ambos métodos.

DETERMINACION:

A un frasco volumétrico de 50 ml conteniendo un volumen de muestra usualmente de 30 ml y un frasco -- para el reactivo blanco conteniendo la misma cantidad de agua, agregar 0.5 ml de ácido clorhídrico 6N, 0.5-ml de solución de pirofosfato de sodio y suficiente - solución de acetato de sodio (usualmente 7 ml) para - ajustar el PH a 5-6. Mezclar y después de 5 mins agre^gar 0.5 ml de reactivo cupretol. Diluir hasta el volu^men, mezclar y en 10 mins determinar la intensidad -- del color a 435 nm, usando agua como referencia.

METODO II.

Para productos alcohólicos claros, destilados y agua destilada o desmineralizada.

REACTIVOS, APARATOS y CURVA PATRON:

Son los mismos que en el método I, a excepción de las soluciones (reactivos) (d) y (e).

DETERMINACION:

A una muestra (usualmente 30 ml) en un frasco volumétrico de 50 ml y un frasco conteniendo la misma cantidad de agua para un blanco, agregar 0.5 ml de reactivo cupretol, diluir al volumen con agua bidestilada y mezclar. Determinar la intensidad del color a 433 nm, usando agua como referencia.

CALCULOS:

Si se utiliza la curva patrón:

p.p.m. de cobre = p.p.m. de cobre a partir de la curva patrón x factor de dilución. (use la absorbancia corregida para determinar la concentración de cobre).

Si se utiliza un factor:

p.p.m. de cobre = $(A_s/A_o) \times D$,

donde:

A_s = Absorbancia correcta de la muestra.

A_o = Absorbancia de 1 p.p.m. de cobre.

D = Factor de dilución.

DISCUSION Y RESULTADOS.

El objetivo de éste trabajo fue determinar si el método del cupretol puede ser aplicado para productos alcoholicos destilados y si el método II requiere modificaciones o puede ser nuevamente simplificado. Los datos claramente muestran que el método es aplicable a estos productos y que el etanol no interfiere.

El método I se ha usado por varios años para determinar cobre en una gran variedad de materiales.

La comparación del método II, el cual utiliza como reactivo solamente el cupretol, con el método I no revela ninguna dificultad en el análisis de productos destilados claros (tablas 2-4).

Dos concentraciones de CS_2 (solución 2) son descritas en la literatura para la preparación del reactivo cupretol. De acuerdo a las referencias para determinar cobre en cervezas y agua, la solución 2 puede contener 0.5 y 1.5 de CS_2 respectivamente.

Un estudio usando muestras conteniendo 0.25 y --

1.5 p.p.m. de cobre muestran que ambas concentraciones de CS_2 pueden ser utilizadas para preparar el reactivo cupretol. Una concentración de 1.5 % de CS_2 fue seleccionada para éste trabajo.

Aunque no se observaron cambios en los resultados por la variación del volumen de reactivo cupretol desde 0.25 a 1 ml, la adición de 0.5 ml de reactivo cupretol se recomienda para ambos métodos.

Dos longitudes de onda, 430 y 435 nm son recomendadas en la literatura para el procedimiento del cupretol. Aunque ambas longitudes de onda pueden ser usadas con el método I, la absorbancia máxima se obtiene a 433 nm con el método II. La anterior longitud de onda se recomienda cuando se usa un espectrofotómetro, o un colorímetro Klett-Summerson con un filtro # 42.

Como las muestras a analizar podrían contener diferentes concentraciones de alcohol, fue necesario determinar el efecto del alcohol sobre las lecturas del color. Concentraciones de cobre preparadas con agua y etanol al 50 % desarrollaron intensidades de color similares al método I (tabla 1). Parece, a partir de los datos que las concentraciones de alcohol normalmente encontradas no afectan la intensidad del color del --

complejo cupretol-cúprico. El color desarrollado por los métodos I y II cuando fueron usadas soluciones acuosas concentradas de cobre se muestran en la tabla 2. Valores similares son obtenidos para los dos procedimientos, indicando que ambos pueden ser usados para medir concentraciones de cobre en el intervalo de 0.0-1.0 p.p.m. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos utilizando ambos métodos para medir el cobre en muestras de vinos fuertes (whiskys sin añejar), ginebra clara y vodka. Las muestras de ginebra y vodka se tomaron de botellas de diferentes fábricas. Los vinos fuertes son diferentes tipos de whiskys sin añejar -- producidos en diferentes plantas. Una comparación de estos resultados muestra aproximaciones aceptables -- entre los dos procedimientos. Aunque un estudio en colaboración aun no ha sido realizado, 3 muestras alcohólicas fueron sometidas a un análisis de cobre por el método II por tres investigadores y cuatro plantas con laboratorio de control.

Los datos de la tabla 4 muestran aproximaciones entre los analistas. (56,30,33,34,35).

cobre agregado (p.p.m.)	espectrofotómetro Beckman, modelo DU ^b (absorbancia)	colorímetro Klett (unidades Klett) ^c
AGUA		
0.25	0.048	78
0.50	0.103	153
1.00	0.204	296
1.50	0.305	419
ETANOL AL 50 %		
0.25	0.054	79
0.50	0.104	159
1.00	0.209	301
1.50	0.316	423
0	0.006	7

^aSe usó como referencia agua. Estos valores fueron corregidos para las lecturas de los blancos.

^bBeckman DU; 435 nm, 0.02 mm de ancho de rendija. 1 fotomultiplicador.

^cColorímetro Klett con un filtro # 42 y una celda de 20 x 40 mm.

TABLA 1.- INTENSIDADES DEL COLOR PRODUCIDO POR CONCENTRACIONES DE COBRE EN AGUA Y EN ETANOL AL 50 % EN EL METODO I.^a

concentración de cobre (p.p.m.)	absorbancia ^a	
	método I	método II
0.25	0.53	0.52
0.50	0.102	0.101
1.00	0.204	0.204
blanco	0.010	0.009

^a Beckman DU; 435 nm, 0.02 mm de ancho de rendija, un fotomultiplicador. Los valores fueron corregidos para las lecturas de los blancos.

TABLA 2.- COMPARACION DE LOS DOS METODOS.

muestra	cobre (p.p.m.)	
	método I	método II
VINO FUERTE		
1	0.96	1.04
2	1.26	1.29
3	1.18	1.22
4	1.08	1.04
5	0.94	0.94
6	0.34	0.34
7	0.47	0.49
GINEBRA		
1	0.16	0.13
2	0.04	0.05
3	0.07	0.05
4	0.01	0.01
VODKA		
1	0.04	0.07
2	0.01	0.04
3	0.10	0.08
4	0.05	0.04
5	0.13	0.15
6	0.65	0.73

TABLA 3.- DETERMINACION DE COBRE EN VARIAS BEBIDAS ALCOHOLICAS.

muestra	determinaciones								prom.
	1 ^a	2	3	4 ^a	5	6	7	8	
ginebra	0.12	0.12	0.10	0.13	0.16	0.25	0.26	0.17	0.16
vino fuerte	0.41	0.45	0.42	0.45	0.53	0.74	0.68	0.56	0.53
vodka	0.66	0.71	0.63	0.67	0.76	0.64	0.80	0.78	0.71

^a Intensidad de color medida con un espectrofotómetro Beckman DU. Los otros analistas utilizaron el colorímetro Klett-Summerson.

TABLA 4.- RESULTADOS DEL ANALISIS DE COBRE (p.p.m.) OBTENIDOS POR VARIOS ANALISTAS USANDO EL METODO II.

DETERMINACION DE COBRE
CON DIETILDITIOCARBAMATO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Acido nítrico concentrado (Q.P.).
- (b).- Acido clorhídrico concentrado (Q.P.).
- (c).- Acido sulfúrico diluido (1 + 6). A 6 partes por volumen de agua agregar con agitación 1 parte por volumen de ácido sulfúrico concentrado.
- (d).- Solución de 2,2'-bipiridina.- Agregar 1 ml de ácido acético glacial a 0.2 gramos de 2,2'-bipiridina (α, α' -dipiridil) contenido en un matraz, diluir con agua destilada y disolver, llevar a un volumen de 100 ml.
- (e).- Solución saturada de p-hidroxifenilglicina.- Prepararla antes de usarse agitando 0.5 gramos de p-hidroxifenilglicina en 100 ml de ácido sulfúrico 0.1N. Permite determinar y usar la solución clara superior.
- (f).- Solución de acetato de sodio.- Disolver 14 gramos de acetato de sodio trihidratado en

agua y diluir a 100 ml.

- (g).- Acetato isoamílico.- El grado con un intervalo de ebullición entre 125-140°C es satisfactorio.
- (h).- Dietilditiocarbamato de sodio.
- (i).- Solución concentrada de cobre.- Pesar 3.93 gramos de cristales de sulfato de cobre -- ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) limpios, disolverlos en agua destilada y diluir a 1 litro (1 ml = 1 mg de cobre). Para la curva de calibración -- preparar una concentración más diluida pipeteando 5 ml dentro de un frasco volumétrico de 500 ml y diluir a la marca con agua destilada (1 ml = 0.01 mg de cobre). El uso de cristales de sulfato de cobre como un estándar es suficientemente exacto para éste propósito y evita el método usual largo el cual involucra la disolución de cobre metálico.

El 2,2'-bipiridina, p-hidroxifenilglicina, acetato isoamílico y el dietilditiocarbamato de sodio se pueden obtener de la Eastman Kodak Co., Rochester N.Y.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Fotómetro de prisma neutro Aminco.
- (b).- Centrífuga.
- (c).- Frasco volumétrico de 500 ml.
- (d).- Tubos de 50 ml.

PREPARACION DE LAS CURVAS DE CALIBRACION.

Pipetear dentro de tubos cantidades de concentraciones de cobre diluidas suficientemente para cubrir el intervalo deseado. Este intervalo dependerá del espesor de la celda y de la longitud de onda de la luz que se emplee. La gráfica de calibración para el fotómetro de prisma neutro (Fig 1) indicará el intervalo de posibles concentraciones sobre este instrumento para este método. Agregar 1 ml de ácido sulfúrico, diluir a 20 ml con agua y proceda como se menciona posteriormente, agregando los diferentes reactivos y agitando con acetato de amilo; leer la solución de acetato de amilo de color claro en el fotómetro, graficar los resultados, y obtener las curvas de calibración.

La cantidad de 2,2'-bipiridina usada es suficiente para obtener cerca de 0.2 mg de hierro en la muestra. Si el contenido de hierro en la muestra es alta la cantidad de 2,2'-bipiridina se aumentará.

PROCEDIMIENTO:

Medir 100 ml de cerveza dentro de un plato de sílica limpio y agregar 5 ml de ácido sulfúrico diluido. Evaporar, y carbonizar en una mufla a 500-550°C para obtener una ceniza blanca libre de carbón, evitando la fusión de las cenizas. Enfriar, agregar 2 ml de ácido clorhídrico concentrado y 1 ml de ácido nítrico concentrado, y evaporar para secar en un baño de vapor. Si se nota algo de carbón en las cenizas en éste punto, poner nuevamente a la mufla y quemar la cenizas para dar unas cenizas completamente libres de carbón. Tratar el requemado con ácido nítrico y ácido clorhídrico concentrados y reevaporar hasta que los residuos esten completamente secos. Humedecer los residuos con un mililitro de ácido sulfúrico diluido y transferirlo con agua caliente a un tubo de 50 ml permaneciendo el volumen total abajo de 20 ml. Agregar 2 ml de la solución de biperidina, 1 ml de la solución de p-hidroxifenilglicina y 6 ml de la solución de acetato de sodio. Llevar el volumen a 30 ml, mezclar y calentar hasta 50°C durante 15 mins. Enfriar y pipetear dentro del tubo exactamente 15 ml de acetato de amilo.

Agregar 0.2 gramos de dietilditio-carbamato de so

dio, inmediatamente tapar el tubo y agitar vigorosamente 60 veces. Enfriar el tubo en agua de hielo y re-agitar por segunda vez, dando 60 agitaciones cada vez y permitiendo que el acetato de amilo se separe entre cada agitación. Centrifugar el tubo frío y vaciar la parte que se separó del acetato de amilo colorido dentro de un tubo o celda adecuada y leer en el fotómetro. Si el acetato de amilo no está perfectamente --- transparente, la turbidez se debe a una dispersión -- del agua en el solvente, lo cual se puede aclarar por calentamiento de la celda.

Las determinaciones de blancos adecuados sobre los reactivos se pueden llevar a cabo y corregir los resultados aplicados. Con buenos grados de reactivos los blancos generalmente correrán sobre cervezas y -- cervezas sin añejar sobre 0.002 mg de cobre.

DETERMINACION DEL COBRE AGREGADO.

La determinación del cobre agregado se hizo chequeando las adiciones en las diferentes muestras analizadas.

RESULTADOS:

En el presente método una digestión seca fue realizada en lugar de una digestión húmeda debido a su -

simplicidad. El cobre se determina fotométricamente-- como el complejo dietilditio, después de extraerlo -- del acetato de amilo.

El hierro es el único metal común que normalmente esta presente en cervezas y cervezas sin añejar en -- cantidades suficientes para interferir formando un -- complejo colorido con el reactivo. Esta interferencia es eliminada usando 2,2'-bipiridina.

La 2,2'-bipiridina se combina con el hierro previendo que reaccione con el cobre.

Una de las ventajas de este método es que muchas de las reacciones se llevan a cabo en un tubo el cual es centrifugado, y en el caso de cervezas y cervezas-sin añejar no es necesario filtrarlas.

Las curvas de calibración (Fig 1) se han hecho a 2 puntos separados del espectro (440 y 540 nm), con lo cual se extiende el intervalo de concentraciones de cobre cubierto sin perder la exactitud. Esto permite la selección de las lecturas de las concentraciones más adecuadas (longitud de la celda, longitud de onda de la luz y lectura óptima del instrumento) para la cantidad de cobre presente en las muestras usadas.

La tabla 1 muestra la excelente recuperación ob-

tenida en el análisis de cervezas y de cervezas sin -
añejar conteniendo cobre agregado.

El contenido de hierro en las cervezas menciona-
das fue de cerca de 0.2 p.p.m. y en las cervezas sin-
añejar fue de aproximadamente 0.5 p.p.m. (22, 10, 15, 19,
24).



SUMIDA

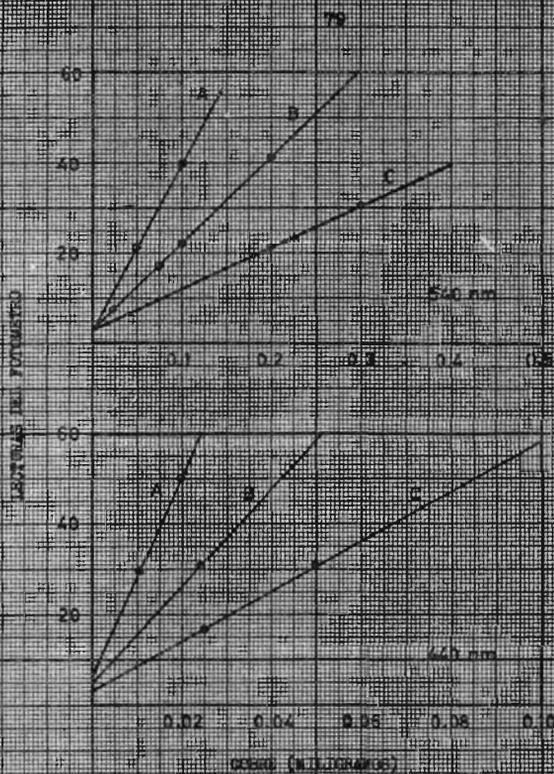


FIG. 1.- CURVAS DE CALIBRACION

- A.- Celda de 2 pulgadas
- B.- Celda de 1 pulgada
- C.- Celda de 0.5 pulgadas

muestra	cobre agregado (p.p.m.)	hierro agregado (p.p.m.)	cobre determinado		recuperación (%)
			(p.p.m.)	prom. (p.p.m.)	
cerveza A	nada	nada	0.13,0.15	0.14	...
cerveza A	0.25	nada	0.38,0.38	0.38	96
cerveza A	0.25	2.0	0.38	0.38	96
cerveza B	nada	nada	0.12,0.13	0.13	...
cerveza B	0.50	nada	0.61,0.61	0.61	96
cerveza B	0.50	2.0	0.61,0.64	0.63	100
cerveza sin añejar C	nada	nada	0.19,0.20	0.20	...
cerveza sin añejar C	0.60	nada	0.83,0.77	0.80	100

TABLA 1.- RESULTADOS DEL ANALISIS DEL CONTENIDO DE COBRE EN CERVEZAS A PARTIR DEL COBRE
AGREGADO.

DETERMINACION DE COBRE CON DIBENCILDITIOCARBAMATO DE ZINC (ZDBT).

METODO.

REACTIVOS:

(a).- Agua destilada.

(b).- Etanol.

(c).- Solución concentrada de cobre.- (1) Solución valorada.- (0.2 mg/ml de cobre). Disolver 0.393 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (libre de un depósito blanco) en un frasco de 500 ml, el cuál contenga un poco de agua destilada y 2 ml de H_2SO_4 . Diluir hasta la marca y mezclar.

(2) Solución concentrada de trabajo de cobre.- (0.004 mg/ml de cobre). Prepararla diariamente diluyendo solución valorada a 100 ml.

(d).- Solución de dibencilдитiocarbamato de zinc (ZDBT)-Tetracloruro de carbono al 0.2 %.- Disolver 2 gramos de (ZDBT) en 1 litro de tetracloruro de carbono, calentando en baño maría a no más de 77°C. Filtrar a través

de papel Whatman # 41, y ponerlo dentro de un frasco oscuro. Almacenarlo en refrigeración.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Embudos separadores.- Los embudos serán de 60 ó 125 ml en forma de pera con llave o grifo de teflón. Limpiar los separadores con una solución limpia y caliente de H_2SO_4 ~~K₂Cr₂O₇~~, y enjuagarlos con agua destilada. Antes de cada análisis, agregar a cada separador una mezcla de 10 ml de agua destilada, 0.5 ml de H_2SO_4 6 N, y 10 ml de solución ZDBT- CCl_4 y agitar durante 1 min. Limpiar la parte interna del pie o base de los separadores con un paño de algodón empapado de la solución de ZDBT- CCl_4 , enjuagar los separadores con agua destilada y escurrirlos.
- (b).- Baño maría.
- (c).- Espectrofotómetro Beckman DU a 438 nm o un Klett-Summerson, el cuál es un colorímetro equipado con un filtro # 44.

PREPARACION DE LAS CURVAS PATRON.

(a).- Muestras alcohólicas con una graduación de alcohol de 80-135°.- Poner en los separadores 5 ml de alcohol, y agregarles 0.0, 0.5, 1.0, 2.0 y 3.0 ml de solución concentrada de trabajo de cobre, y 5.0, 4.5, 4.0, 3.0 y 2.0 ml de agua destilada respectivamente y diluir a 10 ml.

Las soluciones de los separadores contienen 0.0, 0.2, 0.4, 0.8 y 1.2 micro gramos/ml de cobre (p.p.m.) respectivamente.

Continuar como se indica en DETERMINACION. Graficar (p.p.m.) de cobre contra la absorbancia.

(b).- Muestras acuosas, vinos y otras muestras con bajo grado de alcohol.- Prepararlas como en el inciso (a) excepto que se usan 5 ml de agua destilada en lugar de 5 ml de alcohol.

DETERMINACION:

En el separador, el cual contiene 10 ml de muestra (diluir la muestra si contiene una graduación de alcohol superior a 135° para dejarla en un rango de -- 80 a 135°), agregarle 0.5 ml de H_2SO_4 6 N y 10 ml de solución de ZDET- CCl_4 . Tapar y agitar brevemente, quitar el tapón para que la presión se iguale. Colocar -

el tapón nuevamente y agitar 100 veces. Si la base -- del embudo separador no está seca, se quitan las gotas del líquido con papel filtro, ésto se hace para -- prevenir el drenado de las gotas de agua dentro de la celda. Insertar un tapón de lana de vidrio fina o algodón dentro de cada base para filtrar y quitarle lo -- más posible los materiales que provocan la turbidez.

Dejar reposar durante 30 mins y determinar la ab -- sorbancia de las capas de CCl_4 a 438 nm. Dejar que al -- gunos mls de la capa de CCl_4 pasen a través del medio filtrante, antes de recoger la muestra en la celda.

Usar las capas de CCl_4 como referencia las cua -- les son idénticas a una solución de 0.0 p.p.m. de cobre (preparada como para la curva patrón del inciso -- (a) o (b)). Determinar la concentración de cobre de -- la curva patrón apropiada. Multiplicarla por el fac -- tor de dilución si la muestra fue diluida.

RESULTADOS:

En la tabla 1 se sintetizan los resultados de 12 -- analistas que usaron el método del (ZDBT) para deter -- minar la concentración de cobre en 9 bebidas alcohóli -- cas diferentes. El contenido de cobre de estas mues --

tras está en el intervalo de menos de 0.01 a 0.91 --- p.p.m. La concentración de alcohol varió de 40° a 99°.

Los colorímetros y espectrofotómetros usados por los analistas en éste estudio fueron satisfactorios para medir la intensidad del color del complejo cobre-ZDBT. Este procedimiento refleja un esfuerzo para desarrollar un método bueno para determinar cobre en una variedad de productos alcohólicos.

La intensidad del color del complejo de cobre en CCl_4 es estable más o menos durante una hora y la solución de CCl_4 -ZDBT es estable aproximadamente durante un mes, cuando se guardan en frascos oscuros.

Otras variantes del método están reportadas en la literatura. Las muestras son aciduladas con H_2SO_4 ó con HCl antes de la extracción. El complejo de cobre colorido es extraído ya sea con CCl_4 ó con CHCl_3 conteniendo ZDBT variando en concentración de 0.01 % a 0.5 %. Una investigación de ésta variación indica que la recuperación de cobre es satisfactoria cuando se hace para aproximadamente 10 ml de muestra con H_2SO_4 , 0.3N y extrayendo con 10 ml de CCl_4 conteniendo 0.2 % de ZDBT.

El extracto de CCl_4 puede ser turbio y debe ser-

clarificado por centrifugación, ó filtrado a través - de un algodón, papel ó fibra de vidrio. La filtración a través de fibra de vidrio ha sido adecuada para todas las muestras.

Usualmente la intensidad del color es medida a - una longitud de onda de 435-440 nm. (31,7,9,20,27).

muestra	grado de alcohol	determinaciones ^a												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	prom
vino fuerte	93	0.32	0.30	0.36	0.36	0.29	0.34	0.53	0.29	0.30	0.30	0.22	0.42	0.33
aguardiente	96	0	0.01	0	nada	0.02	0.16	0	0	0.01	0	0	0.01	0
ginebra	99	0	0.02	0.02	0.05	0	0	0	trazas	0.02	0	0.02	0.02	0.01
whisky americano	88	0.96	0.99	0.91	0.86	0.89	0.88	0.90 0.91	0.87	0.93	0.90	0.92	0.91	0.91
whisky escoces	85	0.41	0.40	0.40	0.42	0.43	0.48	0.40	0.43	0.44	0.43	0.43	0.32	0.42
brandy	77	0.76	0.77	0.78	0.75	0.76	0.90	0.71	0.74	0.76	1.06	0.75	0.79	0.76
ron	92	0.45	0.52	0.49	0.45	0.45	0.46	0.45	0.39	0.46	0.43	0.45	0.47	0.46
jerez	40	0.61	0.64	0.60	0.65	0.59	0.42	0.67	0.70	0.66	0.54	0.71	0.68	0.64
vermut	40	0.83	0.85	0.83	0.85	0.93	0.68	0.90	0.91	0.88	0.90	0.92	0.94	0.89

^a Las columnas 1, 2 y 3 utilizaron un espectrofotómetro Coleman Universal; las 4-7 y 9 utilizaron un Beckman DU; las 8 y 11 utilizaron un Coleman junior; la 10 utilizó un Beckman modelo B; y la 12 utilizó un espectrónico 20 Bausch y Lomb.

TABLA 1.- RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE COBRE (p.p.m.) EN BEBIDAS ALCOHOLICAS.

DETERMINACION DE COBRE POR EL
METODO DE DITIZONA MODIFICADO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Tetracloruro de carbono (con poco azufre).
- (b).- Acido sulfúrico concentrado (Q.P.).
- (c).- Acido clorhídrico 0.06 N, (en agua bidestilada).
- (d).- Metanol bidestilado a partir de vidrio de borosilicato.
- (e).- Difeniltiocarbazona (ditizona).- Una solución 0.0012 % en tetracloruro de carbono, filtrada y almacenada en frascos oscuros - bajo refrigeración.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro Universal Coleman modelo 14, con celdas cilíndricas de 19 x 15 mm.
- (b).- Una máquina con tamiz, que se mueva a 180 ciclos por min, con una caja de metal en la cual la muestra sea agitada.

(c).- Cuatro frascos con tapas roscadas con forro de aluminio u otro forro inerte.

(d).- Mechero Bunsen.

Se recomienda lavar toda la cristaleria con reactivo ditizona, etanol bidestilado y finalmente con agua bidestilada para evitar que el material contenga cobre.

PROCEDIMIENTO GENERAL.

Con digestión preliminar.- Pesar una muestra de bebida (conteniendo 0.005 mg de cobre o más) en un disco de silica. Evaporar si es necesario a una consistencia de jarabe. Agregar 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y carbonizar totalmente sobre un mechero Bunsen, hasta que no desprenda vapores. Incinerar en un horno a 500-550°C a peso constante, y la ceniza se disuelve y se transfiere a un bote con tapa roscada, con 5 porciones de 5 ml de ácido clorhídrico 0.06 N. Agregar exactamente 10 ml de reactivo ditizona y agitar durante 30 mins sobre una máquina agitadora.

Separar las capas de tetracloruro de carbono y de agua y pipetear la capa de tetracloruro de carbono a una celda, excluyendo totalmente la capa de agua.

No es necesario tomar más de la capa de tetracloruro de carbono que la suficiente para llenar la celdada arriba del nivel de la marca.

Tratar un blanco conteniendo 25 ml de ácido clorhídrico 0.06 N y la solución de ditizona de la mismamanera. Compare el blanco y la muestra en el espectrofotómetro con el blanco puesto a una transmitancia del 100 % a 525 nm. Leer el % de transmitancia de la muestra y obtener el contenido de cobre por referencia a la curva patrón para la cantidad de ditizona usada.

El color desarrollado puede estar entre el de la ditizona pura y el del ditizonato de cobre. Si la muestra contiene más cobre reaccionará con la ditizona -- presente en 10 ml de solución de ditizona, como lo indica un color violeta-rojo, y determinar el cobre en la capa de tetracloruro de carbono agregando antes 10 ml más de ditizona y reagitando la muestra, usando la curva patrón para 20 ml de ditizona. Grandes cantidades de cobre pueden ser determinadas usando incrementos adicionales de ditizona y comparando los resultados con una curva patrón correspondiente. Generalmente es más satisfactorio usar pequeñas cantidades de muestra en casos en donde el cobre está más que sufi-

ciente para reaccionar con 20 ml de solución de ditizona. 10 ml de solución de ditizona son suficientes si se tienen 0.009-0.018 mg de cobre en la muestra, y 20 ml de solución de ditizona son suficientes si hay 0.018 ó más mg de cobre presentes.

Sin digestión preliminar.- (para bebidas que no contengan color que pueda ser extraído por el tetracloruro de carbono). Pesar una muestra de 10 gramos u otra cantidad, dependiendo del contenido de cobre, introducirlo en frascos y diluirlo a 20 ml con agua bidestilada si es necesario. Llevar a una concentración aproximada de 0.06N con 0.1 ml de ácido clorhídrico concentrado, agregar reactivo ditizona y proceder como anteriormente.

CURVAS PATRON.

Diluir la solución concentrada de cobre (100 p.p.m.) a varias concentraciones con agua bidestilada para dar soluciones tipo de 0.002 a 0.008 mg por 20 ml. Determinar las lecturas espectrofotométricas por el método anterior, usando 20 ml de las soluciones de contenido de cobre conocido como muestras y 10 ml de solución de ditizona. Graficar el % de transmitan-

cia contra el contenido de cobre conocido sobre papel semilogaritmico para obtener una línea recta que pase a través del 100 % de transmitancia y una cantidad ce ro de cobre. De una manera similar determinar la curva para varias concentraciones entre 0.008 y 0.018 mg de cobre por 20 ml, usando 20 ml de solución de ditizona.

Las curvas patrón que se determinaron se mues--- tran en la Fig 1.

RESULTADOS:

El cobre reacciona con ditizona para formar un color violeta. La diferencia de color espectral (entre 400 y 650 nm) entre el color de la ditizona y el del ditizonato de cobre se muestra en la Fig 2. Un blanco de tetracloruro de carbono fue usado y el color desarrolado por varias soluciones de cobre siguieron el procedimiento dado anteriormente. La longitud de onda para la calibración se tomó a partir de estas curvas a 525 nm. La Fig 2 fue preparada usando una solución de sulfato cúprico pentahidratado con el cobre presente como ión cúprico. Sandell establece que el ditizonato cúprico en solución ácida es violeta y el ditizonato cuproso es violeta-rojo. La tabla 1 da los resul

tados del análisis de concentraciones conocidas de cobre cúprico y cuproso determinados por el método de ditizona usando curvas patrón preparadas con cobre cúprico. No se detectó diferencia alguna y por lo tanto el método puede ser usado para cobre en ambas formas. La tabla 2 da los resultados de las pruebas con adi-ción de hierro férrico y ferroso en cantidades supe-riores a 25 veces el cobre presente. El hierro ferroso fue agregado como sulfato ferroso amoniacal. El hie-rro férrico se formó a partir de sulfato ferroso amo-niacal por oxidación con peróxido de hidrógeno, seguido de un calentamiento para destruir el exceso de pe-róxido. El hierro oxidado no da reacción con 2,2'-bi-piridina, lo cuál indica completa oxidación del ión fe-roso a la forma férrica. Cantidades normales de hie-rro se encontraron en los materiales probados, por lo tanto no hubo interferencia de ellos.

En la tabla 3 se muestran los resultados de la de-terminación de cobre en tres tipos de bebidas alco-hólicas y en cerveza. (7,25,28,39,58,64,67).

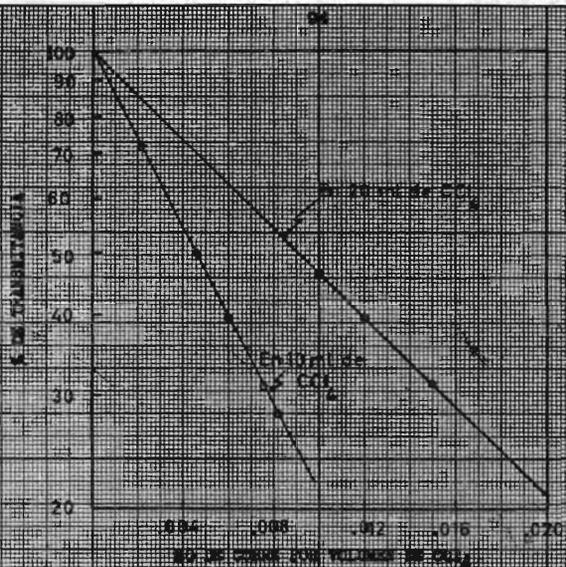


FIG. 1.- CURVAS PATRON A 505 mμ

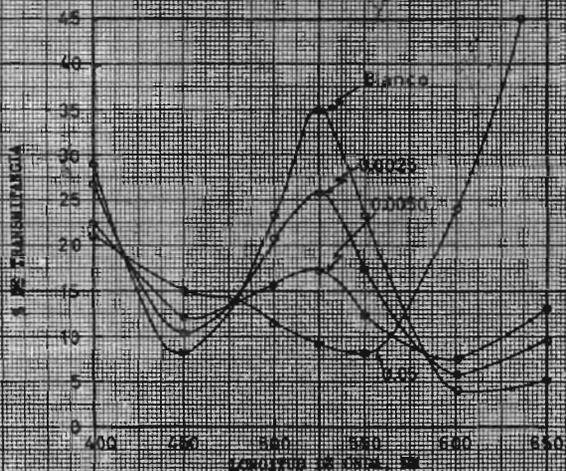


FIG. 2.- TRANSMITANCIA DE LAS REGIONES DE DISPERSION DEL FONTO DE COBRE EN FOTOMETRÍA DE LARGURA A 100 % DE TRANSMITANCIA

muestra tomada (mg)	cobre encontrado (mg)
Cu^{++}	
0.0026	0.0027
0.0040	0.0041
0.0052	0.0052
0.0080	0.0083
0.0120	0.0117
Cu^+	
0.0026	0.0026
0.0040	0.0040
0.0052	0.0053
0.0080	0.0082
0.0120	0.0117

TABLA 1.- DETERMINACION DE COBRE POR EL METODO DE DITIZONA EN
CONCENTRACIONES DE COBRE CONOCIDAS.

muestra de cobre (mg)	hierro agregado (mg)	cobre encontrado (mg)
0.0052	0.000	0.0053
	Fe ⁺⁺⁺	
	0.005	0.0052
	0.0125	0.0052
	0.125	0.0053
	Fe ⁺⁺	
	0.005	0.0052
	0.0125	0.0052
	0.125	0.0053

TABLA 2.- DETERMINACION DE LOS EFECTOS DEL HIERRO FERRICO Y FERROSO
SOBRE EL COBRE.

muestra	cobre determinado (p.p.m.)
A	0.21
B	0.14
C	0.18
cerveza	0.19

TABLA 3.- DETERMINACION DE COBRE EN MUESTRAS DE BEBIDAS.

DETERMINACION DE HIERRO
CON O-FENANTROLINA.

METODOS.

REACTIVOS:

(a).- Solución concentrada de hierro.- 1 ml = 0.1 mg de hierro. (1 ml de solución diluida a 100 ml = 1.0 p.p.m. de hierro).

(1) Alambre de hierro.- Disolver 0.5 gramos de alambre de hierro, limpio y libre de óxidos, en 5 ml de HCl al 20 %, más 1 ml de HNO₃ concentrado. Cubrir con un vidrio de reloj, calentar y evaporar hasta secado; agregar agua destilada y evaporar para secar de nuevo. Tratar el residuo con 3-5 ml de HCl concentrado, enfriar, y transferir a un frasco volumétrico de 500 ml.

Agregar 2 gotas de agua de bromo y diluir al volumen, mezclar. Esta es la solución (A). Transferir 50 ml de la solución (A) a un frasco de 500 ml volumétrico, agregarle 2 gotas de agua de bromo y diluir al volumen con agua destilada. Esta es la solución (B).

(b).- Solución de sulfato ferroso amónico hexahidratado ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).- Disolver 3.512 gramos de la sal en agua destilada, agregar 5 ml de HCl concentrado y diluir a 500 ml. Esta es la solución (C). Transferir 50 ml de solución (C) a un frasco volumétrico de 500 ml y diluir al volumen con agua destilada. Esta es la solución (D).

INSTRUMENTOS:

Fotómetro.- Cualquiera de los tipos comerciales de fotómetros será apropiado para esta determinación. Use un filtro o un pico de longitud de onda en la región azul-verde (500 a 550 nm) ó más específicamente 505 a 520 nm.

- (a).- Frascos volumétricos de 500 ml.
- (b).- Vasos de precipitado de 100 y 150 ml.
- (c).- Vidrio de reloj.

DETERMINACION CON DIGESTION.

REACTIVOS:

- (a).- Acido nítrico bidestilado.- Almacenarlo en frascos Pyrex.
- (b).- Acido perclorico al 70-72 %.- Bidestilar -

al vacío. Almacenar en frascos Pyrex.

- (c).- Solución de acetato de sodio (2M).- Disolver 270 gramos de $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con agua - destilada y diluir a 1 litro.
- (d).- Cloruro de hidroxilamina (10 %).- Disolver 100 gramos de cloruro de hidroxilamina en agua destilada y diluir a 1 litro.
- (e).- O-fenantrolina (0.3 %).- Disolver 1.5 gramos de o-fenantrolina monohidratada en 500 ml de agua destilada calentada a un máximo de 80°C (para ayudar a la solución).

CALIBRACION DEL FOTOMETRO.

Dependiendo del tamaño de la celda del fotómetro que se va a usar, preparar una serie de soluciones tipo con 25 ó 50 ml de agua conteniendo 0.0, 0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 y 3.0 p.p.m. de hierro, 2 ml de HClO_4 - al 70-72 % y 10 ml de la solución de acetato de sodio.

Desarrollar el color en estas concentraciones de acuerdo al procedimiento dado a continuación. Los valores de la transmitancia pueden ser graficados contra p.p.m. de hierro sobre papel semi-logarítmico ó - convirtiendo al valor correspondiente de densidad óp-

tica, o los valores de densidad óptica pueden ser leídos directamente y los datos usados para calcular un factor adecuado para convertir las densidades a p.p.m. de hierro.

PREPARACION DE LAS CERVEZAS.

Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas, por agitación. En el caso de cervezas embotelladas tratar todo el contenido de la botella usando 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma.

PROCEDIMIENTO:

Dependiendo del tamaño de la celda del fotómetro que se va a usar, pipetear 2 alícuotas de 25 ó 50 ml de cerveza completamente descarbonatada a 2 frascos de 100 ml y hervir hasta evaporar para obtener una consistencia de jarabe. Agregar 25 ml de HNO_3 y 2 ml de HClO_4 a cada frasco. Cubrir los frascos con un vidrio de reloj y calentar suavemente hasta que la reacción inicial empiece, punto en el cual una ebullición vigorosa se produce con el desprendimiento de vapores de nitrógeno. Después que la reacción ha disminuido, calentar de nuevo el contenido de los frascos a una

ebullición lenta y continuar la ebullición hasta que todo el HNO_3 es desalojado. (si la ebullición es rápida, la oxidación puede no ser completa). La evidencia de que todo el HNO_3 ha sido expulsado es la aparición de abundantes gases de HClO_4 . Si se enfría, los residuos pueden ser incoloros. Si éste no es el caso, un nuevo calentamiento con pequeñas adiciones de HNO_3 -- puede ser usado.

Enfriar la digestión, agregar 5 ml de agua destilada a cada frasco y calentar las mezclas hasta que las sales precipitadas esten en solución. Enfriar las soluciones a temperatura ambiente y agregar 10 ml de la solución de acetato de sodio a cada una. Diluir a 25 ó 50 ml (dependiendo del tamaño de la celda del fotómetro a usar), y mezclar.

Agregar un mililitro del reactivo cloruro de hidroxilamina a cada solución y dejar reposar durante 30 mins; entonces a una de las soluciones agregarle 2 ml del reactivo o-fenantrolina, y a la otra 2 ml de agua destilada. Después de 30 mins, comparar las soluciones coloridas en el fotómetro contra agua destilada (blanco) a una longitud de onda de 505-520 nm (ó en la región azul-verde a 500-550 nm).

Al mismo tiempo leer las soluciones coloridas de la muestra, con el blanco, en vez de agua destilada, colocado a 100% de transmisión.

DETERMINACION SIN DIGESTION.

REACTIVOS:

- (a).- Cloruro de hidroxilamina (10 %).- Disolver 100 gramos de cloruro de hidroxilamina en 1 litro de agua destilada.
- (b).- O-fenantrolina (0.3 %).- Disolver 1.5 gramos de o-fenantrolina monohidratada en 500 ml - de agua destilada calentada a un máximo de 80°C.

CALIBRACION DEL FOTOMETRO.

Dependiendo del tamaño de la celda del fotómetro que se va a usar, preparar una serie de soluciones tipo de cerveza de 25 ó 50 ml conteniendo 0.0, 0.25, -- 0.50, 1.00, 1.50, 2.0 y 3.0 p.p.m. de hierro. Desarrollar el color de estas concentraciones de acuerdo al procedimiento dado a continuación. Los valores de transmisión pueden ser leídos y graficados contra partes - por millón de hierro sobre papel semi-logarítmico ó -

pueden ser convertidos a valores de densidad óptica correspondientes, o las densidades ópticas pueden ser leídas directamente y el dato usado para calcular un factor adecuado para convertir las densidades a p.p.m. de hierro.

PREPARACION DE LAS CERVEZAS.

Todas las cervezas deberán ser rigurosamente de carbonatadas por agitación. En el caso de cervezas em botelladas tratar todo el contenido de la botella usando 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma.

PROCEDIMIENTO:

Dependiendo del tamaño de la celda del fotómetro que se va a usar, pipetear 2 alícuotas de cerveza de carbonatada de 25 ó 50 ml a 2 vasos de precipitado de 150 ml. Agregar 1 ml del reactivo cloruro de hidroxilamina a cada frasco, cubrirlos con vidrios de reloj, y dejarlos reposar durante 30 mins. Entonces a uno de los vasos agregarle 2 ml del reactivo o-fenantrolina y al otro 2 ml de agua destilada. Después de 30 mins-comparar las soluciones en el fotómetro contra agua destilada (blanco) a una longitud de onda de 505 a 520

nm (δ en la región azul-verde a 500-550 nm).

Al mismo tiempo leer la solución colorida de la muestra con el blanco, en vez de agua destilada, colocado a 100 % de transmitancia.

CALCULOS:

(1).- Si los valores de la transmitancia son leídos, y

(a) agua destilada es usada como referencia, los valores de hierro de la muestra y el blanco son leídos directamente de la curva patrón y la diferencia es la cantidad de p.p.m. de hierro en la cerveza:

(p.p.m. de hierro en la muestra) - (p.p.m. de hierro en el blanco) = p.p.m. de hierro en la cerveza, δ

(b) el blanco es usado como referencia, el valor de hierro de la muestra es leído directamente de la curva patrón y es la cantidad de p.p.m. de hierro en la cerveza:

(p.p.m. de hierro en la muestra = p.p.m. de hierro en la cerveza).

(2).- Si los valores de la densidad óptica son -

leidos o convertidos a valores de transmisión, y

(a) agua destilada se usa como referencia, la diferencia entre los valores de densidad óptica multiplicados por un factor calculado dará las p.p.m. de hierro en la cerveza:

(densidad óptica de la muestra - densidad óptica del blanco) x factor = p.p.m. de hierro en la cerveza, ó

(b) el blanco es usado como referencia, la densidad óptica de la muestra multiplicada por un factor calculado dará las p.p.m. de hierro en la cerveza:

(densidad óptica de la muestra) x factor = p.p.m. de hierro en la cerveza.

RESULTADOS:

Los instrumentos, tamaño de la celda y las longitudes de onda utilizadas se muestran en la tabla 1, - los resultados del método con digestión se muestran en la tabla 2. Todos los analistas encontraron dificultad en amortiguar el ácido perclórico con acetato-

de sodio. Un analista tituló las digestiones a un PH de 3.5 con NH_4OH y no encontró alguna dificultad nueva. Parece, a partir del comentario de los analistas, que los siguientes cambios en el método con digestión deben ser estudiados: (1) el efecto de eliminar el exceso de ácido perclórico, o substituir el procedimiento con digestión, (2) el efecto de la filtración del residuo insoluble a partir de digestiones ácidas, y, (3) el efecto de la titulación de las digestiones ácidas a PH de 3.5 con hidróxido de amonio en lugar de amortiguar con acetato de sodio.

Los resultados del método sin digestión se muestran en la tabla 3, se investigó si hubo alguna diferencia en los resultados cuando se utilizó agua destilada como referencia (ajustando el fotómetro a 100 % de transmisión contra agua destilada) y cuando se utilizó la cerveza como blanco. Los resultados de la tabla 3 indican que practicamente no hay diferencia. Además, el uso de cerveza como reactivo para blanco como referencia elimina la necesidad de sustraer las lecturas del blanco a partir de las lecturas de las muestras.

Los datos de la recuperación del hierro agregado

a las muestras, los cuales se reportan en la tabla 4, se comparan favorablemente con los datos reportados en la literatura.

El hierro se determinó en varios tipos de cervezas y los resultados se reportan en la tabla 5.

El subcomite para la determinación de hierro en cervezas ha concluido que el procedimiento directo -- sin incineración es capaz de reproducir valores suficientemente consistentes para ser usado como un método rutinario. (32,12,17).

determinador	instrumento	tamaño de celda (mm.)	longitud de onda (nm)
No. 1	espectrofotómetro Coleman, modelo 14	15	508
No. 2	espectrofotómetro Beckman, modelo DU	10	520
No. 3	colorímetro monocromático, Bausch and Lomb	1/2 pulg.	509
No. 4	espectrofotómetro Coleman, modelo 11	1/2 pulg.	515
No. 5	colorímetro Klett-Summerson	20	540
No. 6	colorímetro Lunetron, modelo 402-E	10, 50	515
No. 7	espectrofotómetro Coleman, modelo 11	19	520
No. 8	espectrofotómetro Coleman, modelo 14	40	505

TABLA 1.- INSTRUMENTOS Y LONGITUDES DE ONDA.

determinación	agua destilada como referencia.- hierro (p.p.m.)							
	hierro agregado (p.p.m.)							
	nada		0.1		0.5		2.0	
	datos	promedio	datos	promedio	datos	promedio	datos	promedio
No. 1	0.18		0.23	0.23	0.57		2.08	
	0.13	0.16	0.23	0.23	0.57	0.57	2.02	2.04
	0.18		0.26	0.23	0.57		2.02	
No. 2	0.20		0.26	0.28	0.60		2.14	
	0.15	0.18	0.24	0.28	0.60	0.61	2.14	2.14
	0.20		0.24	0.28	0.63		2.14	
No. 3	0.18	0.18	0.26		0.71	0.71	2.22	2.22
PROMEDIO		0.17		0.25		0.62		2.11

TABLA 2.- RESULTADOS DEL METODO CON DIGESTION.

determinación	reactivo para blanco como referencia .- hierro (p.p.m.)							
	hierro agregado (p.p.m.)							
	nada		0.1		0.5		2.0	
	datos	promedio	datos	promedio	datos	promedio	datos	promedio
No. 1	0.21		0.25 0.28		0.60		2.00	
	0.21	0.21	0.25 0.28	0.26	0.60	0.61	1.95	1.97
	0.21		0.24 0.28		0.63		1.95	
No. 2	0.30		0.37 0.38		0.65		2.19	
	0.25	0.27	0.38 0.38	0.38	0.65	0.65	2.08	2.12
	0.25		0.37 0.38		0.65		2.08	
No. 3	0.18	0.18	0.27	0.27	0.73	0.73	2.26	2.26
PROMEDIO		0.23		0.32		0.65		2.07

TABLA 2 (CONTINUACION).- RESULTADOS DEL METODO CON DIGESTION.

determinación	agua destilada como referencia.- hierro (p.p.m.)							
	hierro agregado (p.p.m.)							
	nada		0.1		0.5		2.0	
	datos	prom.	datos	prom.	datos	prom.	datos	prom.
No. 1	0.12 0.09 0.09	0.10	0.20 0.19 0.14 0.14 0.16 0.16	0.17	0.46 0.56 0.61	0.54	1.89 1.98 1.73	1.87
No. 2	0.04	0.04	0.10	0.10	0.44	0.44	1.79	1.79
No. 3	0.09 0.06 0.09	0.08	0.15 0.15 0.12 0.15 0.12 0.15	0.14	0.55 0.55 0.53	0.56	2.13 2.10 2.03	2.09
No. 4	0.09 0.12 0.06	0.09	0.22 0.16 0.22 0.16 0.22 0.16	0.19	0.61 0.59 0.57	0.59	1.94 2.01 1.98	1.98
No. 5	0.00 0.00 0.00	0.00	0.09 0.11 0.10 0.11 0.10 0.12	0.11	0.48 0.46 0.48	0.47	1.83 1.33 1.32	1.33
No. 6	0.10 0.14 0.09	0.11	0.14 0.13 0.13	0.13	0.49 0.48 0.49	0.49	1.96 1.90 2.06	1.97
No. 7	0.08 0.09 0.07	0.08	0.13 0.12 0.13	0.13	0.48 0.47 0.47	0.47	1.92 1.92 1.94	1.93
No. 8	0.03	0.03	0.14	0.14	0.58	0.58	2.11	2.11
PROMEDIO		0.07		0.14		0.51		1.94

TABLA 3.- RESULTADOS DEL METODO SIN DIGESTION.

determinación	cerveza como reactivo para blanco, como referencia.-hierro (p.p.m.)								
	hierro agregado (p.p.m.)								
	nada		0.1		0.5		2.0		
	datos	prom.	datos	prom.	datos	prom.	datos	prom.	
No. 1	0.14 0.12 0.11	0.12	0.18 0.18 0.18 0.16 0.15 0.18	0.17	0.64 0.67 0.67	0.66	2.15 1.93 1.73	1.94	
No. 2	0.03	0.03	0.11	0.11	0.44	0.44	1.78	1.78	
No. 3	0.10 0.10 0.10	0.10	0.18 0.18 0.15 0.18 0.15 0.18	0.17	0.58 0.58 0.58	0.58	2.08 2.13 2.13	2.11	
No. 4	0.13 0.13 0.10	0.12	0.18 0.18 0.18 0.18 0.18 0.18	0.18	0.59 0.59 0.62	0.60	1.99 2.05 2.05	2.03	
No. 5	0.00 0.00 0.00	0.00	0.09 0.12 0.10 0.12 0.10 0.12	0.11	0.48 0.46 0.48	0.47	1.79 1.79 1.78	1.79	
No. 6	0.13 0.12 0.12	0.12	0.13 0.13 0.13	0.13	0.45 0.45 0.47	0.46	1.88 1.86 1.92	1.89	
No. 7	0.07 0.10 0.05	0.07	0.12 0.12 0.14	0.13	0.49 0.47 0.48	0.47	1.91 1.92 1.95	1.93	
No. 8	0.05	0.05	0.15	0.15	0.59	0.59	2.16	2.16	
PROMEDIO		0.09		0.15		0.52		1.95	

TABLA 3 (CONTINUACION).- RESULTADOS DEL METODO SIN DIGESTION.

determinación	agua destilada como referencia.- hierro (p.p.m.)					
	hierro agregado (p.p.m.)					
	método # 1					
	0.1		0.5		2.0	
	promedio	% recuperado	promedio	% recuperado	promedio	% recuperado
1
2
3	0.08	80	0.41	82	1.88	94
4	0.08	80	0.43	86	1.96	98
5
6
7
8	0.08	80	0.54	108	2.04	108
PROMEDIO	0.08	80	0.46	92	1.96	98

método # 2

1	0.07	70	0.44	88	1.77	88.5
2	0.06	60	0.40	80	1.75	87.5
3	0.06	60	0.42	96	2.01	100.5
4	0.10	100	0.50	100	1.91	95.5
5	0.10	100	0.47	94	1.83	91.5
6	0.02	20	0.39	78	1.86	93
7	0.05	50	0.39	78	1.85	92.5
8	0.11	110	0.55	110	2.08	104.0
PROMEDIO	0.08	80	0.44	88	1.88	94

TABLA 4.- RESUMEN DEL HIERRO RECUPERADO POR LOS DOS METODOS.

determinación	blanco como referencia, - hierro (p.p.m.)					
	hierro agregado (p.p.m.)					
	método # 1					
	0.1		0.5		2.0	
	promedio	% recuperado	promedio	% recuperado	promedio	% recuperado
1
2
3	0.05	50	0.40	80	1.76	88
4	0.11	110	0.38	76	1.85	92.5
5
6
7
8	0.09	90	0.55	110	2.08	104
PROMEDIO	0.08	80	0.44	88	1.90	95

método # 2

1	0.05	50	0.54	108	1.82	91
2	0.08	80	0.41	82	1.75	87.5
3	0.07	70	0.48	96	2.01	100.5
4	0.06	60	0.48	96	1.91	95.5
5	0.11	110	0.47	94	1.79	89.5
6	0.01	10	0.34	68	1.77	88.5
7	0.06	60	0.40	80	1.86	93
8	0.10	100	0.54	108	2.11	105.5
PROMEDIO	0.07	70	0.44	88	1.88	94

TABLA 4 (CONTINUACION).- RESUMEN DEL HIERRO RECUPERADO POR LOS DOS METODOS.

muestra	hierro (p.p.m.)		
	cerveza fuerte	cerveza obscura	cerveza clara
1	0.13
2	0.29	0.15
3	0.29
4	0.13
5	2.06	0.40	0.12
6	0.07
7	0.07
PROMEDIO	2.06	0.35	0.14

TABLA 5.- DETERMINACION DE HIERRO EN CERVEZAS.

DETERMINACION DE HIERROCON 2,2'-DIPYRIDIL.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Solución concentrada de hierro.- Disolver 2.1586 gramos de sulfato doble de amonio y hierro(II), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, (grado analítico) en agua destilada, agregar 1 ml de ácido sulfúrico (grado analítico) y diluir la mezcla a 500 ml. Una alícuota de 5 ml de ésta solución es nuevamente diluida a 500 ml; 1 ml de esta última solución contiene 5 microgramos de hierro.
- (c).- Solución de cloruro de hidroxilamina.- (10 % peso/vol).
- (d).- Solución de dipiridil.- Disolver 1 gramo de 2,2'-dipiridil en ácido clorhídrico -- (0.1N) en un frasco volumétrico de 1 litro, diluir al volumen con ácido clorhídrico -- (0.1N).
- (e).- 1,2-dicloro-etano.- Bidestilarlo antes de usarse.

- (f).- Solución amortiguadora, con un PH de 4.3.-
Disolver 54.44 gramos de acetato de sodio-anhidro (grado analítico) y 5 gramos de --
cloruro de hidroxilamina (grado analítico) en agua destilada, agregar 34.3 ml de ácido acético glacial, mezclar y diluir a 1 litro. Todas las trazas de hierro son eliminadas agregando 1 ml de solución de dipiridil, 1 gota de Teepol y 20 ml de dicloro-etano, agitar. La capa de dicloro-etano -- será finalmente descargada.
- (g).- Solución de ácido sulfúrico 4N.
- (h).- Solución de hidróxido de sodio 2N.
- (i).- Teepol B.D.H., "Teepol 610", fabricado por la Shell Chemical Co. Ltd.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro con juego de celdas de vidrio de 10 mm, a una longitud de onda de 528 nm para medir la absorbancia.
- (b).- Agitador mecánico.
- (c).- Medidor de PH.
- (d).- Matraces Erlenmeyer con tapones, de 100 y 500 ml.

(e).- Frascos volumétricos de 1 litro.

CURVA PATRON.

Siete matraces Erlenmeyer de 100 ml se lavan con ácido nítrico al 50 % vol/vol y finalmente con agua - destilada. Dentro de ellos pipetear alícuotas de la - solución concentrada (5 microgramos) de 4, 8, 12, 16, 20 y 24 ml y diluir a un volumen de 25 ml con agua -- destilada. Agregar 3 ml de ácido sulfúrico 4N y 2 ml- de cloruro de hidroxilamina, agitar perfectamente, de- jar reposar las soluciones durante 1 min. La determi- nación se continúa por la adición de solución de dipi- ridil y de la solución amortiguadora de la manera que se describe en "procedimiento". Construir una gráfica de absorbancia contra microgramos de hierro.

PROCEDIMIENTO:

Pipetear dos alícuotas de 25 ml cada una, de la- muestra en dos matraces Erlenmeyer de 100 ml, lavados para que no contengan impurezas. Agregar 3 ml de áci- do sulfúrico 4N y calentar la mezcla hasta ebullición. La evaporación se puede reducir colocando un tapón (- bola de vidrio) en el cuello del matraz. Enfriar, agre- gar dos ml de solución de cloruro de hidroxilamina y-

después agitar vigorosamente, dejar reposar la solución durante 1 min. Agregar 5 ml de solución de dipiridil y 20 ml de solución amortiguadora y ajustar el PH a 4.3 con hidróxido de sodio 2N usando un medidor de PH adecuado. Agitar vigorosamente. Agregar 20 ml de dicloro-etano y 1 gota de Teepol y agitar la mezcla durante 5 mins en un agitador mecánico a una velocidad moderada. Dejar reposar los frascos hasta que las capas se separen. Una porción de la capa inferior se filtra a través de papel filtro a un frasco completamente seco y se mide la absorbancia a 528 nm contra el reactivo blanco. El contenido de cobre es determinado por referencia a la curva patrón.

RESULTADOS:

El método es rápido, exacto y comparativamente simple de operar, pero requiere que el hierro trivalente sea reducido al estado divalente para poder estimar espectrofotométricamente el complejo colorido con 2,2'-dipiridil. En la tabla 1 se muestran los resultados de la determinación de hierro en cervezas y en la tabla 2 las recuperaciones del hierro agregado a las cervezas, reportado en %. (38,24,25,26).

determinación	Fe (P.P.M.)		
	cerveza fuerte	cerveza obscura	cerveza clara
1	2.42	0.28	0.12
2	2.16	0.27	0.16
3	2.84	0.34	0.14
4	2.64	0.35	0.16
5	2.88	0.42	0.18
6	2.40	0.30	0.16
7	2.51	0.38	0.22
PRCM.	2.55	0.33	0.16

TABLA 1.- RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE HIERRO EN CERVEZA.

determinación	Fe (mg/l)					
	cerveza oscura	cerveza oscura +1.0 mg/l de Fe	recuperación	cerveza clara	cerveza clara +0.5 mg/l de Fe	recuperación
			%			%
1	0.41	1.31	92.9	0.06	0.50	89.3
2	0.57	1.57	100.0	0.11	0.63	103.3
3	0.42	1.35	95.7	0.24	0.67	90.6

TABLA 2.- RECUPERACIÓN DEL HIERRO AGREGADO A LAS CERVEZAS; RESULTADOS EN PORCIENTO.

DETERMINACION DE HIERRO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Solución de hidroxilamina-ácido clorhídrico.- Solución al 40 %. Disolver 10 gramos de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 25 ml de agua destilada.
- (b).- Solución al 10 %, de perclorato de amonio.- Disolver 10 gramos de NH_4ClO_4 en 100 ml de agua destilada.
- (c).- Carbonato de 1,2-ciclopropanodiol (carbonato de propileno). Este reactivo si no se consigue en el mercado, se puede pedir a Matheson, Coleman & Bell, 2909 Highland Ave., Norwood, OH 45212.
- (d).- Solución de 2,4,6-tripiridil-s-triazina (TPTZ).- Solución 0.001M. Agregar 0.0781 gramos de solución TPTZ (se puede pedir a G.F. Smith Chemical Co., Columbus, OH 43223) a 100 ml de agua destilada en un matraz volumétrico de 250 ml conteniendo 5 gotas de HCl , diluir al volumen con agua destilada y filtrar a través de 1 embudo -

de vidrio. Almacenar en recipientes de --- cristal.

(e).- Solución de acetato de sodio.- Solución al 40 %. Disolver 48.2 gramos de acetato de sodio anhidro en 75.7 ml de agua y 24.3 ml de HCl. Agregar 5 ml de la solución TPTZ 0.001M, 5 ml de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ al 40 %, 2 ml de NH_4ClO_4 al 10 % y 10 ml de carbonato de propileno. Agregar 5 ml de CHCl_3 , agitar y desechar la capa inferior. Agregar nuevamente 5 ml de CHCl_3 , y agregar 5 ml de solución TPTZ 0.001M. Descargar la capa más baja nuevamente; repetir las adiciones de CHCl_3 descargando en cada adición la parte inferior, hasta obtener una solución clara. Almacenar en recipientes de vidrio.

(f).- Soluciones de ácido ascórbico.- (1) Solución al 5 %. Disolver 2.5 gramos de ácido ascórbico en 25 ml de agua y diluir a 50 ml con alcohol etílico. Prepararla diariamente.

(2) Solución de ácido ascórbico en acetato de sodio al 5 % (Sol. amortiguadora).- Di-

solver 2.5 gramos de ácido ascórbico en 20 ml de agua, agregar 5 ml de solución de acetato de sodio al 40 % y diluir a 50 ml con alcohol etílico. Prepararla diariamente.

(g).- Soluciones concentradas de hierro.- (1) Solución valorada.- 10 microgramo/ml de hierro (p.p.m.). Disolver 0.0684 gramos de -- sulfato ferroso de etilendiamonio tetrahidratado ($\text{FeC}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en agua, - agregar 2.5 ml de ácido sulfúrico, diluir a 1 litro con agua y mezclar completamente.

(2) Soluciones de trabajo.- 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 p.p.m. de hierro. A frascos volumétricos de 200 ml conteniendo 50 ml - de alcohol al 43 %, agregarles 0, 1, 2, 3, y 4 ml de solución valorada y diluir cada solución al volumen con alcohol al 43 %. Mezclar bien y dejar enfriar a temperatura ambiente, ajustar el volumen a 200 ml con alcohol al 43 %.

(h).- Acido clorhídrico.

(i).- Alcohol etílico.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro Beckman DU a una longitud de onda de 593 nm o su equivalente, o un colorímetro fotoeléctrico con filtro adecuado, por ejemplo, colorímetro Klett -- con filtro # 60.
- (b).- Baño maría.
- (c).- Frascos volumétricos de 200, 250 y 1,000 ml, y uno de 100 ml.
- (d).- Embudo de vidrio.

PREPARACION DE LA CURVA PATRON.

Pipetear 50 ml de alcohol al 43 % dentro de 5 -- frascos volumétricos de 100 ml conteniendo cantidades conocidas de hierro (por ejemplo 0.0 el cual corresponde al blanco, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 p.p.m.) agregarles 2 ml de solución de ácido ascórbico al 5 % (2), y 2 ml de solución TPTZ, calentar las muestras 15 mins en baño maría a 60°C. Enfriar las soluciones a temperatura ambiente y medir la absorbancia de cada muestra en el espectrofotómetro a 593 nm ó en el colorímetro fotoeléctrico. Usar alcohol al 43 % para calibrar el colorímetro a cero.

Restar el valor de la absorbancia del reactivo - utilizado como blanco a las lecturas de las absorbancias de las muestras. Graficar las lecturas de las absorbancias contra las p.p.m. de hierro para obtener la curva patrón (una línea recta se obtiene con las concentraciones de hierro usadas).

PROCEDIMIENTO:

(a).- Para determinar hierro en bebidas alcohólicas excepto vino, cerveza y brandy.- Pipetear 50 ml de muestra en 2 frascos volumétricos de 100 ml separadamente, agregarles 2 ml de ácido ascórbico al 5 % -- (Sol. 1) a cada frasco. Agregar 2 ml de solución TPTZ a uno de los frascos y 2 ml de agua al otro (producto para blanco). Calentar durante 15 mins en baño maría a 60°C. Enfriar las soluciones y medir la absorbancia de cada solución como se hizo para la curva patrón.

Restar el valor de la absorbancia del reactivo - utilizado como blanco (en el inciso "preparación de la curva patrón) y también la absorbancia del producto para blanco a las lecturas de las absorbancias de la muestras. Determinar la concentración de hierro a partir de la curva patrón, por ejemplo, absorbancia -

contra p.p.m. de hierro.

(b).- Para determinar hierro en vinos.- Pipetear 20 ml de vino de una graduación normal de alcohol de 40° en un frasco volumétrico de 200 ml, agregar 88 ml de alcohol al 95 %, y mezclar bien. Diluir al volumen con agua y mezclar bien. Dejar que la solución alcance la temperatura ambiente, diluir a 200 ml con agua y mezclar bien. Proceder como en el inciso anterior - (a).

Multiplicar los resultados por 10 para obtener las p.p.m. en la muestra de vino original.

RESULTADOS:

En este método colorimétrico directo, ácido ascórbico es agregado para reducir cualquier ión férrico a la forma ferrosa; solución de TPTZ es agregada para formar un ión complejo ferroso-TPTZ, $Fe(TPTZ)_2$, el cual es azul-violeta. El producto utilizado como blanco consiste de un producto alcoholico al cual todos los reactivos excepto la solución de TPTZ han sido agregados.

El valor de la absorbancia del reactivo utilizado para blanco consiste de alcohol etílico de una gra

graduación normal de 86° al cual ácido ascórbico (Sol. 1) y solución TPTZ se le han agregado, debe ser sustraído ó restado del valor de la absorbancia de la muestra.

Este método colorimétrico directo no puede ser utilizado para brandy, por lo tanto un método de oxidación húmeda (digestión) se utiliza para éste producto. Hipoclorito de sodio y peróxido de hidrógeno al 30 % se utilizan para oxidar el brandy y obtener un líquido sin color, entonces la solución de TPTZ es agregada para desarrollar el color el cual es medido espectrofotométricamente de una manera similar al método colorimétrico directo.

En la tabla 1 se muestran los resultados de 6 -- analistas usando el método colorimétrico directo para determinar la concentración de hierro en 7 bebidas alcohólicas diferentes. Las muestras estaban compuestas de productos comerciales con la excepción del vino -- fuerte. El contenido de hierro de estas muestras fluctuó entre 0.0 a 1.56 p.p.m., la graduación normal de alcohol varió de 40 a 91°.

La discrepancia para jerez es debido a los valores divergentes obtenidos por los analista 3 y 6.

Es posible que el uso de pipetas no calibradas - y/o frascos volumétricos puedan haber contribuido al error.

Varias marcas de colorímetros y espectrofotómetros fueron usados por los analistas de este estudio y todos fueron satisfactorios para medir la intensidad de color del complejo Fe-TPIZ.

La versatilidad del método colorimétrico directo se muestra por el buen resultado con diferentes operadores y varios tipos de productos alcohólicos. (32,34, 35,46).

muestra	graduación normal de alcohol	determinaciones						promedio
		1	2	3	4	5	6	
vino fuerte	88	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02
jerez	40	1.60	1.48	1.15	1.55	1.55	2.06	1.56
ginebra	90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
ron	91	0.16	0.12	0.19	0.12	0.12	0.15	0.14
whisky americano	85	0.08	0.08	0.10	0.06	0.09	0.10	0.08
whisky borbon	87	0.20	0.17	0.25	0.12	0.26	0.17	0.19
whisky escoces	86	0.12	0.10	0.12	0.10	0.14	0.12	0.12

TABLA 1.- RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE HIERRO (P.P.M.) EN BEBIDAS ALCOHOLICAS.

DETERMINACION DE COBRE Y HIERRO
CON DIETILDITIOCARBAMATO DE SODIO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua bidestilada.
- (b).- 2,2'-bipiridina.- Disolver 0.2 gramos de 2,2'-bipiridina (también en el mercado como α,α' -dipiridil) en 100 ml de ácido acético al 10 %. En pocas horas la solución se torna rosa, pero esta coloración no interfiere con su uso.
- (c).- Dietilditiocarbamato de sodio.- Disolver 1 gramo de esta solución en 100 ml agua.
- (d).- p-hidroxifenilglicina.- Disolver 0.1 gramo en 100 ml de ácido sulfúrico 0.4N. Esta solución debe ser fresca, preparada el día que se va a usar.
- (e).- Acetato de amonio.- Preparar una solución concentrada disolviendo 77 gramos de acetato de amonio por litro de solución. Ajustar el PH a 6.
- (f).- Solución concentrada de cobre.- Pesar exacto

tamente 0.2 gramos de alambre de cobre(Q. P.) y disolverlos en 15 ml de ácido nítrico (1 + 4), calentando hasta la disolución completa del alambre de cobre. Expulsar el gas por ebullición y cuando se enfríe, diluir a 200 ml con agua. Una solución concentrada intermediaaria conteniendo 0.1 mg/ml (100 p.p.m.) es preparada diluyendo 10 veces la primera solución. La solución tipo conteniendo 1 microgramo/ml (1 p.p.m.), -- se prepara justamente antes de usarse, y se hace diluyendo 10 ml de solución concentrada intermediaaria a 1 litro.

- (g).- Solución concentrada de hierro.- Pesar exactamente 0.2 gramos de alambre de hierro pu ro o hierro electrolítico, disolverlo en 10 ml de ácido sulfúrico al 10 %, y diluir los a 200 ml. Nuevas diluciones se realizan como se describió para cobre en (f).
- (h).- Solución de nitrato de plomo.- Disolver -- 1.6 gramos de nitrato de plomo en agua para hacer 1 litro de solución.
- (i).- Alcohol isoamílico.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro, a una longitud de onda de 500 nm para hierro y 450 nm para cobre-para leer la transmitancia.
- (b).- Embudos separadores.
- (c).- Centrífuga.
- (d).- Vasos de precipitado de 100 y 250 ml.
- (e).- Frasco volumétrico de 100 ml.
- (f).- Baño maría.

EFEECTO DEL (PH) SOBRE LA INTENSIDAD Y ESTABILIDAD DEL COLOR.- El color desarrollado, las características y la estabilidad fueron investigadas utilizando un espectrofotómetro Universal Coleman, con un sólo tipo de monocromador y con una amplitud de banda de 35 nm.

Para establecer la influencia del PH sobre el color, 1 ml de la solución concentrada intermedia de hierro (conteniendo 0.1 mg) es diluida a 50 ml con agua y se agrega 1 ml de solución de p-hidroxifenilglicina y 2 ml de reactivo 2,2'-bipiridina. La solución se ajusta al PH deseado, medido con un electrodo de vidrio, por adición de hidróxido de amonio y luego se transfiere a un frasco volumétrico de 100 ml.

La solución se diluye a la marca y se mezcla completamente. Un blanco es preparado a partir de todos los reactivos usados con exclusión de la solución concentrada de hierro.

La solución de color rosa se lee en el espectrofotómetro contra la solución blanco.

La tabla 1 muestra que el color no es tan estable en las soluciones a PH altos. La transmitancia mayor del 90 % no representa una intensidad del color exacto, por lo que, estos valores son aproximados. El efecto de la reacción sobre el color del carbamato de cobre fue seguido ajustando al PH deseado 1 ml de solución concentrada intermediaria (100 p.p.m.) previamente diluida y tratada con 1 ml de reactivo carbamato, diluyendo a 100 ml, y extrayendo una porción de 25 ml con 10 ml de alcohol isoamílico. Los datos de la tabla 2 no revelan una diferencia significativa en la estabilidad en un intervalo del PH de 5-12.

EFEECTO DE LOS REACTIVOS SOBRE EL COLOR DESARROLLADO.-

En vista de que los complejos para hierro y cobre fueron encontrados simultaneamente en la misma solución, fue necesario conocer que influencia ejerció el reactivo sobre el color desarrollado en estos complejos.

A partir de los datos previamente obtenidos se decidió llevar la solución a un PH de 6. Dos curvas de referencia de la transmitancia espectral fueron preparadas a partir de las soluciones tipo de cobre y hierro conteniendo 1 p.p.m. (curva 1 Fig 1, y curva 1 Fig 2). La extracción con alcohol isoamílico de la solución acuosa conteniendo el complejo de hierro colorido decreció la transmitancia a 500 nm, 10 %, (curva 2, Fig 1). La adición del reactivo carbamato, con o sin la presencia de cobre, tuvo muy poca influencia sobre la transmitancia de la solución acuosa extraída a 500 nm (curva 3 y 4, Fig 1).

La curva 2 en la Fig 2 muestra que la 2,2'-bipiridina no influencia la transmitancia de la solución de alcohol isoamílico del complejo de cobre; pero a partir de la curva 4, de la misma figura, es evidente que la presencia de hierro en una cantidad igual o mayor que la de cobre interfiere con la totalidad del color desarrollado. La adición de 5 veces más de reactivo carbamato suaviza la competencia entre el cobre y el hierro, curva 5, sin influenciar en ningún caso la transmitancia de la solución de referencia como se muestra en la curva 3. Es evidente que esto es esen--

cial para tener todos los reactivos usados presentes en la determinación actual, en la preparación de las curvas patrón de referencia.

PREPARACION DE LAS CURVAS PATRON DE REFERENCIA.- Las curvas patrón de referencia para cobre y hierro fueron preparadas, utilizando la información obtenida en las pruebas preliminares.

Las soluciones tipo de cobre variaron en su contenido de 2 a 100 microgramos en 20 ml de solución -- (correspondiente a 0.1-5.0 p.p.m.) fueron tratadas en el orden dado con un mililitro de solución de p-hidro xifenilglicina, con 2 ml de solución de 2,2'-bipiridina, 4 gotas de hidróxido de amonio concentrado, 5 ml de solución de acetato de amonio y un mililitro de reactivo carbamato. Cada concentración fue extraída en un embudo separador con 15 ml de alcohol isoamílico. Este volumen de alcohol isoamílico fue suficiente para eliminar en una extracción todo el complejo de carbamato formado por 100 microgramos de cobre. La capa de alcohol amarilla se aclaró por medio de una centrifugación corta de cerca de 2,000 r.p.m., y leída en el espectrofotómetro contra un blanco en el que se in

corporaron todos los reactivos y pasos excepto para la solución de cobre. Las soluciones tipo para hierro variaron de 2 a 100 microgramos en 20 ml de solución y fueron tratadas de la misma forma que las concentraciones de cobre. Las lecturas se hicieron sobre las capas acuosas siguiendo una centrifugación corta. A concentraciones superiores de 60 microgramos en 20 ml, la solución de bipyridina llega a ser el factor limitante para el color desarrollado y fue necesario incrementar la fuerza del color del reactivo para ajustar todo el hierro presente.

Las curvas de transmitancia-concentración estandarizadas en la Fig 3 para una longitud de onda de 500 nm para hierro y una longitud de onda de 450 nm para cobre. A partir de la relación entre densidad óptica, D , y transmitancia, T , expresada y definida por Ashley, puede derivarse la siguiente ecuación:

$$D = \log 1/T = Kcl$$

en donde (c) es expresada en moles por litro y (l) en centímetros, K es el coeficiente de extinción molecular y puede ser calculado a partir de la expresión:

$$K = D/cl$$

De preferencia se le da esta forma a la ecuación

de Bouger-Beer, ya que el valor para D puede leerse directamente a partir del espectrofotómetro que se use. En la Fig 3 la densidad óptica se grafica contra la concentración para cada uno de los metales. Para las soluciones de cobre la ley de Beer se sigue en un intervalo de 2 a 60 microgramos por 20 ml de solución (0.1 a 3.0 p.p.m.), para las soluciones de hierro, la ley se restringe menos, exactamente sobre el intervalo de 20 a 100 microgramos por 20 ml de solución (1 a 4 p.p.m.).

Bajo estas condiciones impuestas y las concentraciones usadas, el procedimiento es mucho más satisfactorio para cobre que para hierro.

Para dietilditiocarbamato de cobre en alcohol isoamílico hay una proximidad aparentemente concordante con la ley de Beer a concentraciones de 3 microgramos por ml y menor. Mejor aproximación con la ley de Beer (es decir, el intervalo óptimo para hierro) es a concentraciones de 40 a 80 microgramos por 20 ml.

APLICACION A LICORES DESTILADOS.

Whisky de destilación reciente, llamado "vino fuerte", es claro, sin color, y el intervalo en conte

nido de alcohol es de 100 a 160 de graduación normal.

Cuando los reactivos fueron agregados directamente a este material dos objeciones se llegaron a manifestar: (1) la capa de alcohol isoamílico se diluyó en cerca del 50 % y (2) la capa acuosa llegó a ser turbia. Ambas objeciones fueron superadas diluyendo la muestra de whisky original (vino fuerte) a una graduación de contenido de alcohol de 50 o menos.

Una desventaja de esta dilución es la reducción de hierro y de cobre, particularmente del hierro, a un punto en donde puede resultar pobre la intensidad del color. La adición del paso de evaporación a la muestra original de whisky para disminuir el volumen sobre el baño de vapor para eliminar más alcohol, con dilución subsecuente de algún volumen deseado con agua bidestilada, reintegra el esfuerzo involucrado.

Whiskys añejados que no sean claros no pueden ser preparados directamente.

La muestra, la cual puede ser tan pequeña como 100 ml, es transferida a una cápsula de platino y evaporada para secarla sobre un baño de vapor. El residuo es quemado en una mufla restringido a un rojo escasamente perceptible.

Durante 30 mins el residuo toma la forma de un hilo finísimo gris, el cual es quitado con un mililitro de ácido clorhídrico concentrado, calentar durante 5 mins sobre el baño de vapor y pasar con agua destilada a un frasco volumétrico de 25 ml. De la solución, 20 ml se transfieren a un embudo separador y se trata con los reactivos descritos en la parte anterior para las soluciones concentradas tipo. La solución de alcohol isoamílico amarilla obtenida es leída contra la capa de alcohol a partir de un blanco llevado en el mismo tiempo, y la capa acuosa rosa es leída contra la capa correspondiente del blanco. La concentración puede ser calculada a partir de la ecuación:

$K = D/cl$, o leerla directamente de la curva patrón de referencia.

Como no hay iones interferentes en la ceniza del whisky recientemente destilado ó del añejado, el cobre y el hierro pueden ser determinados directamente sobre las soluciones así obtenidas. Cuando otros metales tales como calcio y magnesio también van a ser determinados, una separación preliminar es efectuada -- por precipitación del cobre y del hierro a partir de solución amoniacal con sulfuro de hidrógeno.

Cuando esta separación se ha llevado a cabo, antes de la precipitación se agregan 5 mg de plomo como colector (estrangulador).

DETERMINACION DE HIERRO Y COBRE EN CERVEZAS SIN GAS.

El cobre y hierro pueden ser determinados simultaneamente en cervezas sin gas pero sin tratar de otro modo, por el método directo descrito anteriormente. Gray y Stone utilizaron 2,2'-bipiridina en un procedimiento directo para cerveza, haciendo comparaciones visuales con soluciones concentradas de hierro -- permanentes en un bloque comparador. La ventaja se ha lló en el uso del espectrofotómetro.

20 ml de cerveza sin gas en un frasco Erlenmeyer de 50 ml fueron tratados con los reactivos, como anteriormente y puestos en un baño maría a 70°C durante - 30 mins. La solución se dejó enfriar y se transportó a un embudo de separación con 5 ml de agua.

El carbamato de cobre fue extraído con 15 ml de alcohol isoamílico y clarificado por centrifugación.

El color se leyó en el espectrofotómetro contra alcohol y capas acuosas de cervezas no sometidas a -- los reactivos, pero diluidas con agua a 50 ml. (28, 52, 58).

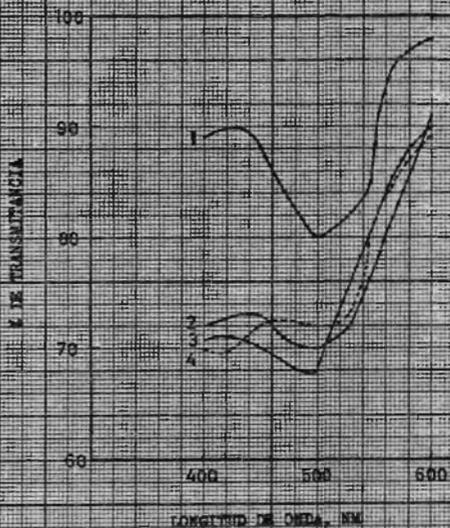


FIG. 1.- INFLUENCIA DE LOS REACTIVOS SOBRE LA CURVA DE TRANSMISIÓN DE LA BIPYRIDINA FERROSA

- 1.- 1 p.p.m. de hierro
- 2.- hierro extraído con alcohol isopílico
- 3.- hierro más carbonato más alcohol isopílico
- 4.- hierro más 1 p.p.m. de cobre más todos los reactivos

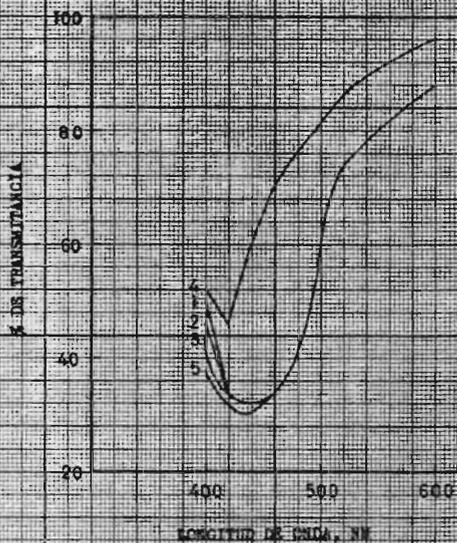


FIG. 2.- INFLUENCIA DE LOS REACTIVOS SOBRE LA CURVA DE TRANSMITANCIA DEL CARBONATO DE COBRE EN ALCOROL ISOPROPILICO

- 1.- 1 p.p.m. de cobre más carbonato
- 2.- 1 p.p.m. de cobre más todos los reactivos
- 3.- 1 p.p.m. de cobre más exceso de carbonato
- 4.- 1 p.p.m. de cobre más 1 p.p.m. de hierro más todos los reactivos
- 5.- 1 p.p.m. de cobre más 1 p.p.m. de hierro más exceso de carbonato

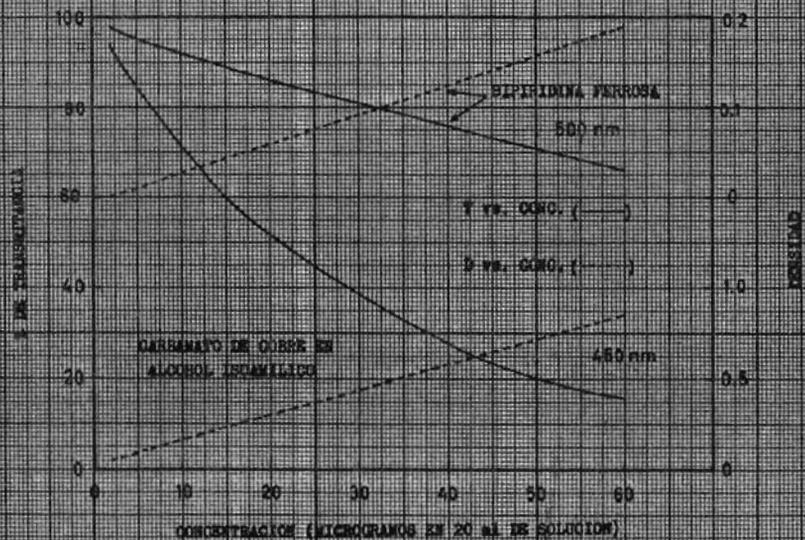


FIG. 3.- CURVA DE CONCENTRACION-TRANSMITANCIA PARA RIPIDINA FERROSA Y DIFENILDICARBAMATO DE COBRE EN ALCOROL ISOMILICO.

tiempo de mezclado (min.)	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
	%	%	%	%	%
10	81	80	84	83	82
60	81	79	88	90	96
120	81	79	90	94	98

TABLA 1.- TRANSMITANCIAS DE SOLUCIONES ACUOSAS DE BIPYRIDINA FERROSA A
 UNA LONGITUD DE ONDA DE 500 NM.

tiempo de mezclado (min.)	pH 5 %	pH 6 %	pH 7 transmitancia %	pH 8 transmitancia %	pH 9 %	pH 12 %
20	33	35	39	35	33	31
120	33	35	39	35	32	31
240	34	34	39	35	33	32

TABLA 2.- TRANSMITANCIAS DE SOLUCIONES DE ALCOHOL ISOAMILICO
 DE DIETILDITIOCARBAMATO DE COBRE A UNA LONGITUD DE
 ONDA DE 450 NM.

muestra	hierro agregado (P.P.M.)	hierro encontrado (P.P.M.)	cobre agregado (P.P.M.)	cobre encontrado (P.P.M.)
vino fuerte 1 ^a	nada	0.2	nada	0.62
2 ^a	1	1.08	1	1.67
3 ^a	2	2.10	2	2.70
4 ^b	nada	0.2	nada	0.60
5 ^b	1	1.05	1	1.57
whisky 2 ^o	nada	0.5	nada	1.76
3 ^o	nada	0.2	nada	0.82
cerveza 4 ^d	nada	0.38	nada	4.2
4 ^d	1	1.42	1	5.1

^a alcohol eliminado por evaporación, ^b concentración de alcohol reducida por dilución,

^c muestra incinerada, ^d muestra solamente descarbonatada.

TABLA 3.- CONTENIDO DE HIERRO Y COBRE EN LICORES DESTILADOS Y CERVEZA.

DETERMINACION DE ALUMINIO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Hidróxido de sodio (Q.P.).- Mezclar 5 gramos en 100 ml de agua destilada.
- (b).- Pirocatecolsulfoneftaleina (PCSP).- Al 0.1 % en agua destilada, prepararla diariamente. (se obtiene de la Eastman Kodak # 7,589).
- (c).- Hidróxido de sodio 0.01N.
- (d).- Sulfato de aluminio y potasio (Q.P.).- $(\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$. Disolver 4.3975 gramos en suficiente agua destilada en un frasco volumétrico de 1 litro, y aforar. 1 ml de esta solución es equivalente a 0.25 mg de aluminio

INSTRUMENTOS:

- (a).- Fotómetro Klett-Summerson con una celda de 13 mm y un filtro KS # 60, a una longitud de onda de 600 nm para leer la absorbancia.
- (b).- Medidor de PH.
- (c).- Frascos volumétricos de 25 ml y 1 litro, y 7 de 250 ml.

(d).- Vasos de precipitado de 50 ml.

(e).- Matraces Erlenmeyer de 150 ml.

PREPARACION DE LA CERVEZA.

Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas por agitación. En el caso de cervezas embotelladas tratar todo el contenido de la botella usando 1-2 gotas de alcohol oetílico para controlar la espuma.

PREPARACION DE LA CURVA PATRON.

2 litros de cerveza de bajo contenido de alumi--nio y hierro descarbonatados, poner dentro de cada --uno de siete frascos volumétricos de 250 ml, 100 ml -de cerveza y pipetearles 0.0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.0,-1.25 y 1.50 ml de solución de aluminio (reactivo d). Diluir al volumen con cerveza descarbonatada y mezclar bien. Estas soluciones corresponden respectivamente -a concentraciones de aluminio de 0.0, 0.25, 0.50, --0.75, 1.0, 1.25 y 1.50 p.p.m.

Ajustar las porciones de estas cervezas a un PH--de 7 y utilizar alícuotas de 10 ml para la determina--ción de aluminio como se describe en "procedimiento".

Preparar una curva de calibración graficando las

lecturas netas del fotómetro contra p.p.m. de aluminio agregado. Estos resultados en una curva de calibración lineal se llevaron hasta 1.50 p.p.m. de aluminio.

PROCEDIMIENTO:

(a).- Poner 50 ml de la muestra de cerveza preparada en un vaso de precipitado y ajustar el PH a 7 usando aproximadamente 0.5 ml de hidróxido de sodio -- (reactivo a), con un medidor de PH con electrodo de vidrio.

(b).- Pipetear 10 ml de cerveza ajustada al PH de 7 dentro de un frasco volumétrico de 25 ml. Agregar exactamente 0.5 ml de PCSP (reactivo b) y mezclar. Diluir al volumen con agua destilada y dejar reposar a la temperatura ambiente durante 30 mins para que se desarrolle el color. Transferir a la celda del fotómetro y obtener la lectura a 600 nm; usar agua para calibrar a cero el instrumento.

(c).- Obtener la corrección del color para la determinación de la cerveza (1) y del reactivo (2) como sigue:

(1) Poner una segunda porción de 10 ml de la cer

veza ajustada al PH de 7 en un frasco volumétrico de 25 ml. Diluir al volumen con agua destilada y mezclar. Dejar reposar a la temperatura ambiente durante 30 -- mins y obtener la lectura del fotómetro.

La corrección de las lecturas es normalmente baja, comparativamente, no excediendo de 20 en el fotómetro K-S.

(2) Diluir exactamente 1 ml de la solución de -- PCSP a 50 ml con agua destilada y ajustar el PH a 7 - usando una solución de hidróxido de sodio 0.01N (reactivo c), dejar reposar a la temperatura ambiente durante 30 mins y obtener la lectura del color.

CALCULOS:

Calcular el contenido de aluminio de la cerveza- por la fórmula siguiente:

$$\text{p.p.m. de Al} = (\text{P.R.} - (\text{a} + \text{b})) \text{ F}$$

en donde:

P.R. = Lectura en el fotómetro de la muestra más reactivo b.

a = Lectura en el fotómetro del color de la cerve- za ajustada al PH de 7.

b = Lectura en el fotómetro del reactivo colorido-

como se indicó en (2).

F = Factor para la conversión de la lectura en el fotómetro a p.p.m. de aluminio.

NOTAS:

(1).- Para trabajos en los cuales la precisión de una fracción de 1 p.p.m. no es necesaria, una comparación visual del color se puede usar a aproximadamente 5 p.p.m. de aluminio en cerveza. Para este propósito, la cerveza se ajusta a un PH de 7, se agrega el reactivo y el color es consecuentemente obtenido. No se necesitan determinaciones con blancos de referencia. Las concentraciones en el intervalo deseado son usadas para bajos contenidos de aluminio en cervezas y los colores pueden ser comparados en tubos grandes.

(2).- La curva de calibración bajo las condiciones del presente método es lineal hasta 1.5 p.p.m. de aluminio. A niveles de aluminio arriba de 1.5 p.p.m. los niveles de la curva se pierden. Si una cerveza -- tiene un contenido de aluminio mayor a 1.5 p.p.m., se sugiere que sea diluida con cerveza de poco contenido de aluminio antes del análisis de tal forma que las lecturas del fotómetro se comparen con la porción de la línea recta de la curva de calibración.

INTERFERENCIAS:

Posibles influencias sobre el color desarrollado por otros metales, investigados en conexión con su significado en el proceso de bebidas también se estudiaron. Para este propósito se usaron como muestras de prueba, cervezas a las cuales se les agregó 1 p.p.m. de aluminio. Nuevas adiciones de varios metales (cobalto, cobre, hierro, níquel y zinc) se realizaron en cantidades de 0.5 a 5.0 p.p.m. llevándose a cabo las determinaciones de aluminio. Como se muestra en la tabla 1, solamente el hierro interfiere de tal forma que el cobalto, cobre, níquel y zinc no muestran un efecto importante sobre la cantidad de aluminio recuperada en las cervezas probadas.

Como algo de hierro puede ser eliminado de las latas con láminas de acero y terminales de aluminio, primero intentaremos modificar el procedimiento bloqueando la interferencia de hierro. Sin embargo, encontramos que un intento de quelatación del hierro con 2,2'-bipiridina antes de agregar el PCSP no eliminó suficientemente esta interferencia; solamente parte del hierro presente se evitó que reaccionara en la prueba para el aluminio.

Se trató de encontrar una corrección para la cantidad de hierro interfiriendo con el resultado en la prueba de aluminio. Con este fin se trataron porciones de muestras de cerveza conteniendo varias cantidades de aluminio agregado con adiciones de hierro en un intervalo de 0.1 a 2.0 p.p.m., estas muestras fueron probadas por los procedimientos que se emplearon en el presente análisis, y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Como se ha visto hay un despreciable pero constante aumento en el contenido de aluminio calculado con aumento en los incrementos de hierro agregado. -- Por lo cual puede haber una considerable variación entre las diferentes cervezas, generalmente el incremento es constante. A niveles abajo de 0.25 p.p.m. las correcciones son usualmente insignificantes y menores que el error experimental del método. Con 0.5 p.p.m. de hierro presentes, los resultados de aluminio son altos para un promedio aproximadamente de 0.2 p.p.m. A una p.p.m. de hierro le es equivalente 0.4 p.p.m. de aluminio. Para trabajos precisos, es recomendable determinar el factor de corrección para la cerveza en particular bajo análisis por el procedimiento dado an

teriormente, lo mejor es utilizar un factor promedio-basado en otras cervezas. Esto eliminará la variación en los factores de corrección los cuales pueden ser - debido a cerveza de diferente composición.

RECUPERACION Y REPRODUCTIBILIDAD.

Los datos de recuperación se muestran en la tabla 3. Estos estan basados en la adición de 0.25, 0.50 y 1.00 p.p.m. de aluminio a una muestra de cerveza cuyo contenido de aluminio original fue de 0.2 p.p.m. Como se puede ver, la recuperación fue bastante buena a to dos los niveles de adición y los resultados de dos -- analistas fueron muy similares.

La reproductibilidad generalmente también es buena, como se muestra en la tabla 4. Debido a que el método no fue diseñado para tener una precisión extrema, algunas de las determinaciones concuerdan dentro del-rango de 0.1 p.p.m. ó menos.

Creemos que los resultados obtenidos por el pro-cedimiento instrumental serán reportados solamente en cerca de 0.1 p.p.m.

DISOLUCION DEL ALUMINIO EN LA CERVEZA:

Cuando la cerveza está en contacto con la super-

ficie metálica de aluminio, hay tendencia a que las trazas del metal se vayan a la solución.

Hay varios factores físicos y químicos involucrados, de tal manera que la magnitud de la recuperación puede variar considerablemente. Siendo que la disolución de aluminio parece que se incrementa durante el empacado de la cerveza, es de interés decir que ciertos experimentos mostraron que las cervezas tienen -- una habilidad potencial para disolver el aluminio.

En un experimento se tomó una cerveza la cual -- fue envasada en una lata de estaño (para evitar cualquier contenido de aluminio antes del experimento), y se transfirió la cerveza a botellas posteriormente. -- En cada uno de los grupos de botellas (dos grupos), -- uno con botellas nuevas y otro con botellas usadas y rayadas. Las botellas de cada uno de los grupos se taparon con tapones de plástico y de aluminio. Después de tapadas, las botellas se almacenaron a 30°C, las botellas tapadas con tapón de aluminio se pusieron de lado y las tapadas con tapón de plástico se dejaron -- paradas. Se usaron tres tipos diferentes de cervezas -- a las cuales se les determinó el contenido de aluminio inicialmente, y después de 2 y 4 meses de almacena--

miento. Debido a este experimento se observó si la --
cerveza disuelve el aluminio de la superficie del vi-
drio de las botellas nuevas ó de las usadas y rayadas,
y la magnitud de la solución metálica por contacto --
con los tapones de aluminio. Los resultados se mues-
tran en la tabla 5, en la cual se ve que no hay tra-
zas medibles de aluminio disuelto de la superficie de
las botellas, en cualquiera de los dos tipos. La cer-
veza que toca el tapón de aluminio disuelve aproxima-
damente 2 p.p.m. de aluminio bajo estas condiciones -
de prueba. Se nota que el aluminio disuelto después -
de 4 meses de almacenamiento es esencialmente el mis-
mo que a dos meses de almacenamiento. Esto indica la
posibilidad de que la disolución de aluminio reaccio-
na hasta un valor límite y entonces la reacción se pa-
ra.

Para investigar esto nuevamente a una escala ace-
lerada, se colocó papel aluminio de diferente area su-
perficial dentro de las botellas de cerveza y se rota-
ron las botellas. A las cervezas se les determinó el
contenido de aluminio después de diferentes períodos-
de rotación. Con papel aluminio de 8 cm^2 de area su-
perficial, la cual es aproximadamente 4 veces los --

1.8 cm^2 de superficie de aluminio expuesta en el tapon; el contenido de aluminio de la cerveza rosa es menor de 2 p.p.m. en dos semanas a 30°C y permanece alrededor de 2 p.p.m. después de 5 semanas de estar en contacto.

La tabla 6 contiene estos resultados, así como otros en un papel aluminio de 24 cm^2 y 300 cm^2 de superficie por pequeños períodos de exposición. El area del interior de unas 12 onzas de lata pueden ser aproximadamente 300 cm^2 . La cerveza expuesta a 24 cm^2 de aluminio desnudo disuelve 2.3 p.p.m. del metal en 3 semanas. Las condiciones extrañas de exposición de 12 onzas de cerveza en 300 cm^2 de papel aluminio desnudo da una disolución de 8.9 p.p.m. de aluminio en un tiempo similar, el cual sube a 24 p.p.m. en 31 dias.

Se examinaron algunas cervezas almacenadas en latas de aluminio comerciales y en latas de estaño con aluminio en los bordes de las latas. Estos resultados estan en la tabla 7 e indica que hay solamente pequeñas trazas de aluminio disuelto por las cervezas que permanecen un tiempo prolongado de almacenamiento. No en todos los casos el contenido de aluminio de las cervezas será mayor de 2 p.p.m.

EFECTOS DE LOS IONES ALUMINIO EN LA CERVEZA.

Estabilidad de almacenamiento.- Para determinar los efectos de los iones aluminio agregados en el desarrollo de turbidez en el almacenaje, tomaremos cervezas terminadas de diferentes cervecerias y les agregaremos un rango de niveles de iones aluminio. Las -- cervezas fueron almacenadas a 30°C, y a intervalos se manales fueron congeladas.

En la mayoría de las cervezas empleadas, la adición de 50 p.p.m. ó más, de iones aluminio (como sulfato de aluminio), causaron la formación rápida de -- turbidez con un precipitado moderado. Esto indudablemente fue causado por la cantidad excesiva de aluminio que reaccionó con los fosfatos u otros constituyentes para producir un sedimento de sales insolubles de aluminio.

A niveles abajo de 50 p.p.m. no hubo precipitación inmediata y los resultados se muestran en la tabla 8, como sigue: a 10 p.p.m. de aluminio no hubo efecto alguno en la estabilidad de almacenaje; a 20 p.p.m. de aluminio hubo un lento y variable decremento en la estabilidad de almacenamiento con diferentes -- cervezas; a 40 p.p.m. de aluminio dió un efecto dete-

riorante definitivo en la estabilidad. Estos efectos nos sirven para diferenciar de los obtenidos a 50 p.p.m. ó a mayores niveles de adición, ya que estuvieron aparentemente almacenados por un período de tiempo y la reacción no fue inmediata como en el caso cuando se produce un sedimento inorgánico insoluble.

Algunas cervezas de diferentes cervecías se trataron con un rango de iones aluminio, y las cervezas se prepararon por una prueba de agitación brusca.

La tabla 9 muestra los resultados de estas pruebas y se observa que su desarrollo no desvariará como un resultado de la adición de iones aluminio a la cerveza. Las pruebas de agitación brusca no mostraron persistencia de sobre-espuma por mucho tiempo.

CONTENIDO DE ALUMINIO EN LAS CERVEZAS.

La tabla 10 contiene los resultados del análisis de una serie de cervezas de diferentes países del mundo. Todas las cervezas de U.S.A. tuvieron uniformemente bajo contenido de aluminio. Las cervezas que no fueron originarias de U.S.A. tuvieron más variabilidad y un ligero aumento en el contenido de aluminio. En algunos casos esto se debe al prolongado contacto-

de la cerveza con el aluminio que contiene el tapón durante el embarque. En algunos otros casos, el alto nivel de aluminio evidentemente proviene de otras causas, pues estos recipientes no tienen tapones de aluminio.

RESULTADOS:

Se usó un método colorimétrico directo para la determinación de aluminio en cervezas, usando pirocatesolsulfoneftaleína. El color producido puede compararse visualmente contra las concentraciones o medirse fotometricamente. La única traza de metal comúnmente hallada en cerveza y que se vió que también interfiere con el aluminio, fue el hierro, y debido a esto se puede establecer un factor de corrección.

Se estudió la influencia del aluminio en varias características de las cervezas, y en general se vió que tiene poco efecto. También se observó que tiene una pequeña influencia en la velocidad de fermentación y a bajos niveles de aluminio sólo hubo menores influencias en la estabilidad coloidal, sabor y espuma.

La cerveza tiende a disolver el aluminio de las superficies metálicas desnudas de éste metal.

En empaques comerciales, cualquier botella con tapones de aluminio, o en latas de aluminio se disolvieron no más de 2 p.p.m. después de un prolongado contacto.

Una serie de cervezas embotelladas comerciales de U.S.A. y de otros países, se les determinó el contenido de aluminio, y por los resultados se encontró que generalmente contienen fracciones de 1 p.p.m. las cervezas de U.S.A. al igual que las cervezas de otros países con algunas excepciones las cuales contienen más de 1 p.p.m.

De todas las demás evidencias que se tuvieron, estos niveles de aluminio probablemente no producen cambios importantes en las propiedades de las cervezas. (71, 11, 68, 69).

cantidad de metal agre- gado	cobalto	cobre	hierro	níquel	zinc
P.p.m.					
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.5	1.0	1.0	1.4	0.9	1.0
1.0	0.9	1.0	1.6	1.0	1.0
5.0	0.9	1.0	2.1	1.0	1.0

TABLA 1.- INFLUENCIA DE OTROS METALES EN EL COLOR QUE DESARROLLA
EL ALUMINIO EN CERVEZAS QUE CONTIENEN 1 P.P.M. DE ALUMI-
NIO AGREGADO.

hierro agregado	aluminio	incremento debido al hierro	aluminio	incremento debido al hierro	aluminio	incremento debido al hierro	aluminio	incremento debido al hierro	promedio del incremento del incremento
ppm.	ppm.	ppm.	ppm.	ppm.	ppm.	ppm.	ppm.	ppm.	ppm.
aluminio agregado.- nada									
nada	0.07	0.22	0.45			0.00
0.10	0.06	0.00	0.22	0.00	0.45	0.00			0.00
0.25	0.10	0.03	0.26	0.04	0.50	0.05			0.04
0.50	0.14	0.07	0.10	0.13	0.69	0.24			0.16
1.0	0.33	0.26	0.63	0.41	0.82	0.38			0.35
1.5	0.77	0.55			0.55
2.0	0.91	0.69	1.21	0.76			0.72
	cerveza A		cerveza B		cerveza C				
aluminio agregado.- 0.5 p.p.m.									
0.00	0.65	0.57	0.77			0.03
0.19	0.70	0.05	0.62	0.05	0.77	0.00			0.08
0.25	0.73	0.08	0.67	0.10	0.83	0.06			0.16
0.50	0.76	0.11	0.79	0.22	0.92	0.15			0.35
1.0	0.93	0.28	0.95	0.38	1.17	0.40			0.60
1.5	1.12	0.55	1.42	0.65			0.77
2.0	1.39	0.82	1.5	0.73			
	cerveza A		cerveza D		cerveza E				
aluminio agregado.- 1.0 p.p.m.									
0.00	1.02	1.13	1.00	1.21
0.10	1.02	0.00	1.28	0.15	0.98	0.00	1.23	0.02	0.04
0.25	1.19	0.17	1.33	0.20	1.15	0.15	1.17	0.13
0.50	1.46	0.44	1.55	0.42	1.08	0.08	1.28	0.07	0.25
1.0	1.53	0.51	1.62	0.49	1.28	0.28	1.48	0.27	0.39
1.5	1.91	0.89	1.70	0.57	1.38	0.38	1.32	0.11	0.49
2.0	1.96	0.94	1.76	0.63	1.54	0.54	1.38	0.17	0.57
	cerveza F		cerveza G		mezcla de cervezas C D E F		cerveza H		

TABLA 2.- RESULTADOS DE LOS EFECTOS DEL HIERRO SOBRE EL ALUMINIO.

aluminio agregado	determinación A			determinación B		
	aluminio encontrado	aluminio recuperado	%	aluminio encontrado	aluminio recuperado	%
p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	%	p.p.m.	p.p.m.	%
0.00	0.19	0.22	0.18	0.18
0.25	0.15	0.42	91	0.40	0.40	88
0.50	0.75	0.77	110	0.67	0.68	100
1.00	1.17	1.19	98	1.15	1.13	96

TABLA 3.- RECUPERACION DEL ALUMINIO AGREGADO.

muestra de cerveza	aluminio		
	determinación	determinación	determinación
	A (p.p.m.)	B (p.p.m.)	C (p.p.m.)
1		0.48	0.43
2		0.37	0.50
3		0.37	0.38
4		0.15	0.14
5		0.35	0.28
6		0.21	0.10
7		0.73	0.65
8	0.06	0.04	
9	0.48	0.35	
10	0.61	0.62	
11	0.40	0.35	
12	2.00	2.20	
13	0.45	0.47	

TABLA 4.- REPRODUCTIBILIDAD DE LAS DETERMINACIONES DE ALUMINIO.

tipo de botella	tapón	contenido de aluminio								
		cerveza A			cerveza B			cerveza C		
		inicial P.P.M.	2 meses P.P.M.	4 meses P.P.M.	inicial P.P.M.	2 meses P.P.M.	4 meses P.P.M.	inicial P.P.M.	2 meses P.P.M.	4 meses P.P.M.
usada	plastico	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
nueva	plastico	0.3	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2	0.2	0.1	0.1
nueva	aluminio	0.4	1.7	1.9	0.2	1.8	1.9	0.2	2.2	1.7
nueva	plastico	0.3	0.4	0.4	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1
usada	plastico	0.3	0.3	0.4	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1
nueva	aluminio	0.3	1.6	2.2	0.2	1.9	2.1	0.2	2.4	2.2

TABLA 5.- CONTENIDO DE ALUMINIO EN CERVEZAS ALMACENADAS A 30° C EN BOTELLAS NUEVAS Y USADAS Y EN CONTACTO CON TAPONES DE ALUMINIO Y PLASTICO.

area superficial del papel aluminio (cm ²)	tiempo de rotación	aluminio	
		cerveza A (p.p.m.)	cerveza B (p.p.m.)
8	inicial	0.10	0.20
"	1 semana	1.00	1.60
"	2 semanas	1.70	1.70
"	5 semanas	2.20	2.00
24	inicial	0.10	
"	4 días	0.20	
"	8 días	0.40	
"	14 días	1.50	
"	21 días	2.30	
300	inicial	0.20	
"	1 día	0.80	
"	5 días	3.50	
"	8 días	7.00	
"	16 días	8.90	
"	24 días	19.0	
"	31 días	24.0	

TABLA 6.- ALUMINIO DISUELTO EN LA CERVEZA POR EL PAPEL ALUMINIO.

tipo de lata	tiempo aproximado de contacto de la cerveza con el aluminio	
		(p.p.m.)
toda barnizada de aluminio	2.5 años a temp. ambiente	1.2
	1 año a temp. ambiente	0.6
toda barnizada de aluminio	2.5 años; parte del tiempo a 30° C	0.7
	2.5 años; parte del tiempo a 5° C	0.5
cuerpo de metal barnizado de -- aluminio en los extremos	2 meses a temp. ambiente	0.3
	4 meses a temp. ambiente	0.3
	5 meses a temp. ambiente	0.4
con una tapa de los extremos barnizada - de aluminio	inicial	0.2
	1 semana a 30° C	0.4
	2 semanas a 30° C	0.5
	3 semanas a 30° C	0.7
	4 semanas a 30° C	0.9
	8 semanas a 30° C	1.4
	12 semanas a 30° C	1.8
toda de hojalata	3 meses a 45° C	0.3
un extremo barnizado de aluminio y cuerpo de metal	3 meses a 45° C	0.3

TABLA 7.- ALUMINIO DISUELTO EN LA CERVEZA POR LAS LATAS.

aluminio agregado (p.p.m.)	mediciones de la turbidez al congelarse						
	(semana a 30° C)						
	0	1	2	4	8	10	12
0	0.5	0.5	0.5	1	1	2	2
10	0.5	0.5	0.5	1	1	2	2
20	0.5	1	2	3	4	5	6
40	0.5	4	5	7	8	9	12

TABLA 8.- EFECTOS TIPICOS DEL ALUMINIO SOBRE LA ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO.

	prueba de agitación brusca					
	tiempo de agitado (seg.)					
	15	30	45	60	90	120
	ml.	ml.	ml.	ml.	ml.	ml.
cerveza A						
sin agregar aluminio	57	18	9	3	0	0
agregando 10 p.p.m. de Al	67	26	5	3	0	0
agregando 50 p.p.m. de Al	76	39	24	16	4	0
cerveza B						
sin agregar aluminio	57	31	4	2	0	0
agregando 10 p.p.m. de Al	42	26	6	2	0	0
agregando 50 p.p.m. de Al	54	21	9	1	0	0
cerveza C						
sin agregar aluminio	34	6	6	0	0	0
agregando 10 p.p.m. de al	37	11	2	0	0	0
agregando 50 p.p.m. de Al	35	12	7	2	0	0

TABLA 9.- RESULTADOS DE LA APLICACION DE LA PRUEBA DE AGITACION BRUSCA A CERVEZAS TRATADAS CON IONES ALUMINIO.

país de origen	tipo de tapón	aluminio (p.p.m.)
estados unidos (noreste)	plastico	0.05
" " "	aluminio	0.20
estados unidos (sureste)	"	0.05
" " "	"	0.20
" " "	"	0.10
estados unidos (oeste medio)	"	0.20
" " "	"	0.05
" " "	"	0.10
estados unidos (suroeste)	"	0.05
estados unidos (costa oeste)	"	0.20
" " "	"	0.10
canada	forado con plastico	0.10
"	" " "	0.20
" (cerveza inglesa)	" " "	0.10
méxico	aluminio	0.30
"	sin tapón en la lata	0.40
"	aluminio	0.60
venezuela	"	0.10
"	"	0.40
inglaterra	"	1.60
francia	"	0.40
alemania occidental	"	0.10
dinamarca	forado con plastico	0.80
holanda	aluminio	0.20
checoslovaquia	"	0.10
grecia	"	1.90
israel	sin tapón en la lata	0.10
australia	aluminio	0.20
japón	"	0.40
suecia	"	0.30

TABLA 10.- CONTENIDO DE ALUMINIO EN CERVEZAS EMBOTELLADAS DE DIFERENTES PARTES DEL MUNDO.

DETERMINACION DE ALUMINIO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Fosfato monoácido disódico (Na_2HPO_4).- Preparar una solución 0.2M en agua destilada.
- (b).- Pirocatecolsulfoneftaleina (catecol violeta).- Preparar una solución al 0.02 % en agua destilada.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Colorímetro Klett-Summerson, con una celda de 4 cm y a una longitud de onda de 645 nm para leer la absorbancia.
- (b).- Vasos de precipitado de 50 ml.

PROCEDIMIENTO:

En dos frascos de 50 ml pipetear en cada uno -- alícuotas de 10 ml de cerveza, y en otros dos pipetear en cada uno alícuotas de 10 ml de cerveza previamente diluida con agua destilada. A cada frasco agregarle - 25 ml del reactivo (a). A uno de los frascos que contiene la cerveza sin diluir y a otro conteniendo cerveza diluida, agregarles 2 ml de la solución del reac

tivo (b) recientemente preparada. Diluir al volumen todos los frascos y agitar, mantenerlos a 25°C durante 30 mins. Medir la densidad óptica a 645 nm usando la cerveza a la cual sólo se le agregó fosfato como blanco.

Calcular la concentración de aluminio de la siguiente fórmula:

p.p.m. de Al en la cerveza = (densidad óptica a 645 nm menos 0.295) x 2.41

El cambio de color en esta reacción varía entre-rojo-violeta en ausencia de aluminio a azul rey a aproximadamente 2 p.p.m.

RESULTADOS:

El aumento del uso de aluminio en envases para cerveza ha hecho necesario tener un método rápido para la determinación de aluminio en cervezas.

Este método para aluminio es realmente una modificación del otro método, pero una modificación la cual puede conducir a una estimación real, mucho más simple que otros métodos. (73,77).

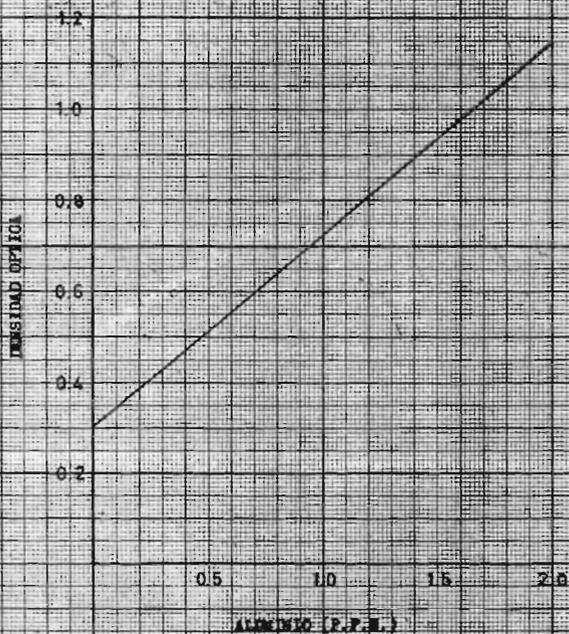


FIG. 3.- CÁLCULO DEL ALUMINIO

DETERMINACION DE NIQUEL.

METODO.

- REACTIVOS:

- (a).- Acido clorhídrico, 1 a 1 y 1 a 9. vol/vol.
- (b).- Ditizona (Difenil Tiocarbazona) al 0.05 % - en tetracloruro de carbono; guardarlo en refrigeración en botellas oscuras.
- (c).- Dimetilgloxima al 1 % en alcohol etílico - al 95 %.
- (d).- Agua de bromo; una solución de bromo saturada en agua destilada.
- (e).- Hidróxido de amonio, concentrado (amoníaco al 28 %).
- (f).- Solución concentrada de níquel, sulfato doble de amonio y níquel, $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 6.73 gramos/litro: 1 ml = 1 mg de níquel - (1,000 p.p.m.)

INSTRUMENTOS:

- (a).- Colorímetro fotoeléctrico con filtro verde de vidrio, a una transmitancia máxima de - 500 nm y una celda de 13 mm.

(b).- Centrifuga.

(c).- Mechero Bunsen.

(d).- Tubos de 15 ml.

CALIBRACION DEL FOTOMETRO.

A tubos graduados de 15 ml, agregar 1 ml de ácido clorhídrico 1 a 9 y alícuotas de las soluciones -- concentradas de níquel; preparadas reciente y apropiadamente estas soluciones de níquel, manteniendo el volumen total menor de 6 ml. Cubrir el rango de 0.0 a 0.5 mg/litro (p.p.m.) de níquel en adecuados incrementos. Diluir hasta 6 ml con agua destilada, agregar 4 ml de solución de ditizona, y continuar como se describe en PROCEDIMIENTO.

La intensidad del color desarrollado es proporcional a la concentración del níquel en el rango antes mencionado, de tal forma que si la respuesta del colorímetro o fotómetro empleado es lineal una línea-recta en la "curva" de calibración será obtenida y un factor de calibración promedio que convierta las lecturas de la escala a p.p.m., puede ser calculado.

Si la respuesta del fotómetro no es lineal, un método gráfico con una curva de calibración puede ser usado.

PROCEDIMIENTO:

Evaporar 100 ml, de cerveza sin añejar ó descarbonatada, en un plato de silica previamente limpiado por ebullición con ácido clorhídrico 1 a 1. Carbonizar con un mechero Bunsen, luego poner las cenizas en una mufla a 500-550°C, hasta que las cenizas tomen el color blanco. (En el caso de materiales secos tales como malta, pesar una carga apropiada, tal como 10 g, quemar y tratar las cenizas como se mencionó anteriormente).

A las cenizas agregarles 2 ml de ácido clorhídrico 1 a 1 y 2 ml de agua destilada, teniendo cuidado para lavar los lados y las partes bajas del plato.

Evaporar para secar en un baño maría, y mientras el plato está todavía caliente, tratar el residuo con 1 ml de ácido clorhídrico 1 a 9 y 2 ml de agua destilada. Transferir cuidadosamente la solución ácida a un tubo graduado de 15 ml, (graduado en divisiones de 0.1 ml). Lavar el plato de silica con pequeñas cantidades de agua, transfiriendola al tubo hasta que se alcance un volumen de 6 ml.

Agregar 4 ml de la solución de ditizona, tapar el tubo con corcho y agitar vigorosamente durante 30-

segundos y permitir que se separen las capas. Repetir la agitación 4 veces. Si el color de la ditizona tiende a obscuro, tirar la ditizona y agregar una porción fresca de 4 ml. Repetir las agitaciones y adiciones de ditizona hasta que no ocurra cambio en el color original de la ditizona. Usando una pipeta volumétrica de 5 ml, tomar cuidadosamente 5 ml de la capa acuosa-superficial y transferirla a un frasco volumétrico de 10 ml. Agregar 0.5 ml de solución de dimetilglioxima, mezclar, y entonces agregar 1 ml de agua de bromo saturada. Mezclar y dejar en reposo durante 10 mins (la solución tenderá a tornarse oscura, debido al exceso de bromo; si no es así agregue más agua de bromo).

Entonces agregar 0.5 ml de hidróxido de amonio, mezclar completamente, y diluir hasta el volumen de 10 ml con agua destilada. Transferir a un tubo y centrifugar durante 3 mins a aproximadamente 2,500 r.p.m. Leer dentro de 15 mins el líquido superior, en un colorímetro fotoeléctrico, usando un filtro verde y una celda apropiada. Fijar la lectura del instrumento a "cero" con agua destilada-HCl (reactivo blanco).

Este reactivo blanco se corre mezclando 1 ml de ácido clorhídrico 1 a 9 y 5 ml de agua destilada en -

un tubo y procediendo como cuando la ditizona fue agregada.

Los resultados son calculados de la manera usual para un procedimiento colorimétrico. Si los datos de calibración son una función lineal, multiplicar el factor por la diferencia obtenida restando el valor de la lectura fotométrica del reactivo usado como blanco, de la lectura fotométrica de la muestra, con lo cual se convierten las lecturas fotométricas a p.p.m.

Si una función curvilínea es obtenida para la calibración, tomar los valores para la muestra y el blanco a partir de una curva construida en papel relacionando lecturas fotométricas a p.p.m. de níquel. Restar los resultados del blanco a los valores de la muestra para obtener las p.p.m. de níquel para ser reportadas.

Para las cervezas conteniendo níquel en exceso de 0.5 p.p.m., reducir la carga de muestra usada para incinerar. Seleccione una carga de tal manera que la intensidad del color de la solución leída en el fotómetro caiga dentro de los valores de la curva de calibración y den lecturas de precisión aceptable.

DATOS DE CALIBRACION.

Una gráfica obtenida de los datos de calibración en el colorímetro fotoeléctrico Klett-Summerson dan una línea recta, indicando que la ley de Beer se sigue en éste rango de concentraciones.

DATOS SOBRE LA RECUPERACION DE NIQUEL E INTERFERENCIAS

Para determinar la precisión y lo confiable del método, una serie de pruebas midiendo el níquel recuperado del agregado se llevaron a cabo. En la tabla 1 se muestran los resultados de las pruebas para la determinación de níquel recuperado del agregado en una serie de cervezas. También se llevaron a cabo pruebas de recuperación de níquel en cervezas a las cuales se les agregaron 2 p.p.m. de cobre y 5 p.p.m. de hierro para ver si la presencia de estos metales interferían en el análisis. 2 p.p.m. de cobre y 5 p.p.m. de hierro están muy arriba del nivel de contaminación generalmente encontrado en cervezas. Una inspección de los datos muestra excelente recuperación del níquel agregado y que no hay interferencias de cobre y hierro a niveles superiores a los que se encuentran ordinariamente.

RESULTADOS:

Los resultados de la aplicación del método han sido buenos y satisfactorios.

La tabla 2 nos muestra los resultados de algunas pruebas realizadas sobre una serie de cervezas. Los resultados son satisfactorios a los niveles de níquel generalmente encontrados en cervezas (cerveza A a D), y en cervezas que contienen niveles de níquel superiores (cerveza E). (8, 17, 53, 54, 55, 65).

muestra	níquel agregado (p.p.m.)	níquel encontrado (p.p.m.)	níquel recuperado del agregado (p.p.m.)
cerveza A	0.02
	0.025	0.044	0.024
	0.05	0.07	0.05
	0.10	0.13	0.11
	0.40	0.43	0.41
cerveza B	0.01
	0.01
	0.025	0.031	0.021
	0.05	0.05	0.04
	0.05	0.06	0.05
	0.10	0.12	0.11
	0.10	0.12	0.11
	0.40	0.41	0.40
	0.40	0.41	0.40

TABLA 1.- RECUPERACION DEL NIQUEL AGREGADO.

muestra	níquel determinado (p.p.m.)			
	determinaciones			prom.
	1	2	3	
cerveza A	0.01	0.01	0.01	0.01
cerveza B	0.02	0.02	0.02	0.02
cerveza C	0.02	0.02	0.01	0.016
cerveza D	0.04	0.04	0.04	0.04
cerveza E	0.85	0.84	0.84	0.843

TABLA 2.- RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE NIQUEL EN CERVEZAS.

DETERMINACION DE COBALTO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Solución concentrada de cobalto.- Convertir cloruro de cobalto hexahidratado a la forma anhidra por calentamiento a 140°C durante 4 horas. Disolver 55.4 mg de la sal anhidra en agua destilada y diluir a 250 ml, dando una concentración de 0.004 mg/ml de cobalto. Diluir 10 ml de esta solución a 100 ml, dando una solución tipo que contiene 0.01 mg/ml de cobalto.
- (b).- 1,2,3-ciclohexanotrióna-trioxima (CHTT).- Disolver 147.3 mg en 100 ml de etanol al 95 % para dar una solución sin color al 8.6×10^{-3} M.
- (c).- Acido clorhídrico 6N, 4N, y 0.1N.
- (d).- Acido sulfúrico 18N.
- (e).- Hidróxido de sodio 0.1N.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro Beckman DU con un fototú

bo azul, a una longitud de onda de 400 nm-
para leer la absorbancia.

(b).- Vasos de precipitado de 25, 100 y 250 ml.

(c).- Vidrio de reloj.

(d).- Papel filtro; un medidor de PH.

(e).- Baño maría.

PREPARACION DE LA CURVA PATRON:

Pipetear 4 alícuotas de la solución tipo a 4 vasos de precipitado de 25 ml. Agregar a cada vaso 1.6-ml de solución de CHEPT, ajustar el PH a 3.5 usando -- HCl 0.1N, y agregar agua destilada hasta un volumen - total de 20 ml.

Como la oxidación del cobalto es necesaria para el desarrollo del color, las lecturas de la densidad-
óptica no se harán antes de media hora, a partir del tiempo en que el reactivo se mezcla. Determinar la ab
sorbancia.

Usar una mezcla similar que no contenga cloruro-
de cobalto para calibrar a cero el aparato. Los resul-
tados de la calibración se muestran en la figura 1.

PREPARACION DE LA CERVEZA:

La cerveza deberá ser rigurosamente descarbonata

da por agitación. En el caso de cerveza embotellada, tratar todo su contenido con 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma.

PROCEDIMIENTO:

Agregar 1 ml de H_2SO_4 18N a 50 ml de cerveza ya preparada en un vaso de precipitado de 100 ml. Evaporar la cerveza que se aciduló para secar, en un baño-maria. Transformar el residuo a cenizas blancas, libres de carbón, en una mufla a $650^\circ C$. Si es necesario, eliminar completamente el carbón mojando las cenizas ya frías con HCl 4N, y reincinerar. Mojar la ceniza libre de carbón con 1 ml de HCl 6N y secar sobre una flama muy baja. Agregar 10 ml de agua destilada, cubrir el vaso con un vidrio de reloj, y calentar por debajo del punto de ebullición durante 5 mins, después enfriar. Agregar 1.6 ml de solución CHIT y ajustar el PH a 3.5 usando HCl 0.1N ó NaOH 0.1N. Filtrar esta solución a través de un papel filtro dentro de un vaso de precipitado de 25 ml; lavar el vaso y el filtro -- con agua destilada y combinar los lavados con el filtrado. Llevar a un volumen total de 20 ml. Determinar la densidad óptica a 400 nm, convertir la densidad óptica

tica a concentración de cobalto a partir de la Fig 1.

ANALISIS DE CERVEZAS CONTENIENDO CANTIDADES CONOCIDAS DE COBALTO.

Se escogió una cerveza conocida sin contener cobalto agregado. Alícuotas de 10 ml de la solución de trabajo fueron agregadas a 50 ml de muestra de esta cerveza, para dar concentraciones conocidas de cobalto agregado en un intervalo de 0.5 a 1.2 p.p.m. La concentración de cobalto agregado se determinó para cada muestra por el método anterior.

RESULTADOS:

Este método sirve para determinar cobalto en cervezas, usando como reactivo principal 1,2,3-ciclohexa notriona-trioxima (CHTT) y se basa en la formación de un complejo trivalente color amarillo de cobalto con CHTT, este complejo es adecuado para precisar la medición analítica de la concentración de cobalto.

Este procedimiento requerirá del aislamiento del cobalto de otros cationes por intercambio de concentraciones, solamente cuando el hierro contenido en la cerveza sea mayor a 0.4 p.p.m. La tabla 1 muestra los resultados de la determinación de cobalto en cervezas. (72,6,23,42,43,55,78).

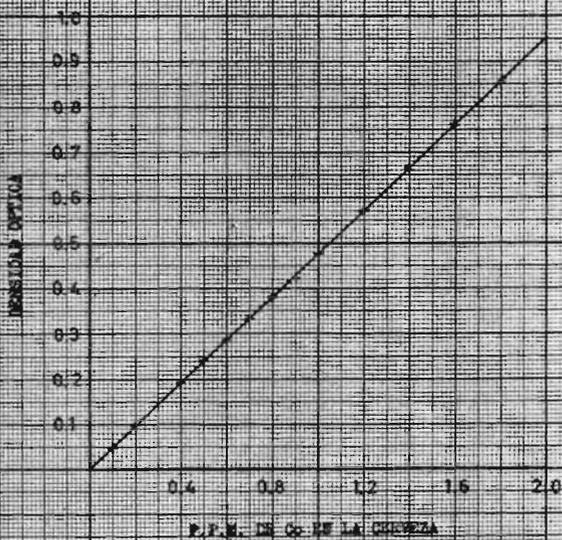


FIG. 1.- GRAFICA DE CALIBRACION

agregado a la cerveza (p.p.m.)	cobalto	
	encontrado por análisis (p.p.m.)	recuperación %
0.51	0.51	101
0.65	0.66	101
0.90	0.90	100
1.00	1.00	100
1.10	1.09	99
1.20	1.20	100

TABLA 1.- RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE COBALTO EN CERVEZAS.

TEMA IV.

TECNICAS Y RESULTADOS

POR

ABSORCION ATOMICA.

DETERMINACION DE COBRE.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Etanol.
- (c).- Alcohol octílico.
- (d).- Solución concentrada de cobre.- 1 ml = 1 mg de cobre (1,000 p.p.m.).- Disolver 3.93 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (graduación analítica) y diluir a 1 litro con agua destilada.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica con una lámpara de cátodo hueco de cobre, con flama de propano-aire, un ancho de rendija de 0.08 mm y una altura del quemador de -- 1.5 cm y una longitud de onda de 324.8 nm para determinar la absorbancia.
- (b).- Baño maría a $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$.
- (c).- Pipeta de 25 ml.
- (d).- Seis vasos de precipitado de 100 ml.

PROCEDIMIENTO:

Preparación de las soluciones tipo.- Preparar soluciones tipo de cobre conteniendo 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1.0 mg/litro (p.p.m.) de cobre, en etanol al 3 % vol/vol en agua destilada.

Preparación de las cervezas.- Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas por agitación. En el caso de cervezas de botella, tratar todo el contenido de la botella, usando 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma.

DETERMINACION:

Pipetear 25 ml de cada una de las soluciones tipo y de cerveza ya preparada, en los vasos de precipitado, y poner éstos en un baño maría a 20°C durante 30 mins, y después aspirar directamente las soluciones dentro del espectrofotómetro usando las condiciones apropiadas para el instrumento con el cuál se está trabajando.

Determinar la absorbancia a 324.8 nm y determinar el contenido de cobre de las muestras de cerveza por referencia de las absorbancias obtenidas de una curva de calibración la cuál se obtuvo de las soluciones concentradas usadas.

DETERMINACION EN VINOS.

La determinación de cobre en vinos sigue la misma técnica para determinar cobre en cerveza.

RESULTADOS:

Las primeras determinaciones de los analistas se realizaron con dos tipos diferentes de cervezas, de las cuales una fue tratada con adiciones conocidas de cobre, y la otra no fue tratada.

La curva de calibración para niveles bajos de cobre es una línea recta. Aspiraciones directas de cerveza muestran un incremento de respuesta para el cobre, comparado con concentraciones acuosas.

Los resultados para la determinación de cobre se muestran en las tablas 1 y 2.

En un segundo ejercicio, los dos tipos de cerveza fueron circuladas junto con las concentraciones de cobre para que se les agregaran justamente antes de las determinaciones. Los resultados para la determinación de cobre se muestran en las tablas 3 y 4, observándose que las recuperaciones tienden a ser bajas -- (al nivel de 0.4 mg/litro 93 %, y al nivel de 0.8 mg/litro 84.5 %).

En el caso de la determinación directa de cobre- las soluciones concentradas usadas para la calibra- ción serán preparadas en una solución apropiada de etanol o azúcar de acuerdo a la naturaleza del mate- rial, ya que se ha encontrado que el hecho de agregar le alcohol a la cerveza da mejores respuestas del ins- trumento usado.

Si una mayor sensibilidad es requerida, un proce- dimiento de extracción similar al descrito para hierro puede ser empleado.

Algunos resultados del análisis de varios vinos- se muestran en la tabla 5. (47,1,2,3,4).

determinación	cobre (mg/l)							
	cerveza A sin tratar		cerveza A + 0.2 mg/l de Cu		cerveza B sin tratar		cerveza B + 0.4 mg/l de Cu	
1	0.15	0.15	0.35	0.36	0.57	0.57	0.86	0.87
2	0.11	0.12	0.29	0.31	0.50	0.50	0.83	0.84
3	0.11	0.08	0.34	0.27	0.42	0.49	0.77	0.80
4	0.08	0.09	0.22	0.29	0.39	0.50	0.72	0.92
5	0.13	0.14	0.36	0.31	0.45	0.53	0.72	0.73
FROM.	0.116	0.116	0.312	0.308	0.466	0.518	0.78	0.836

TABLA 1.- DETERMINACION DE COBRE EN CERVEZAS POR ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORCION ATOMICA: RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 1.

determinación	recuperación del Cu agregado a la cerveza A (0.2 mg/l)		recuperación del Cu agregado a la cerveza B (0.4 mg/l)	
	promedio (mg/l)	%	promedio (mg/l)	%
1	0.20	100	0.30	75
2	0.18	90	0.34	85
3	0.20	100	0.33	83
4	0.17	85	0.37	93
5	0.20	100	0.24	60
PROM.	0.19	95	0.32	80

TABLA 2.- DETERMINACION DE COBRE EN CERVEZAS POR ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORCION ATOMICA; RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 1.

determinación	cobre (mg/l)															
	cerveza A sin tratar				cerveza A + 0.4 mg/l de CU				cerveza B sin tratar				cerveza B + 0.8 mg/l de Cu			
	dia 1		dia 7		dia 1		dia 7		dia 1		dia 7		dia 1		dia 7	
1	0.11	0.11	0.10	0.10	0.52	0.50	0.48	0.49	0.18	0.20	0.15	0.14	0.82	0.80	0.82	
2	0.17	0.13	0.14	0.12	0.50	0.50	0.47	0.47	0.19	0.18	0.22	0.18	0.86	0.84	0.79	
3	0.08	0.08	0.11	0.11	0.42	0.41	0.42	0.42	0.14	0.14	0.12	0.11	0.77	0.76	0.74	
4	0.09	—	0.07	—	0.48	—	0.48	—	0.12	0.13	0.10	0.14	0.82	0.86	0.83	
5	0.08	0.08	0.12	0.10	0.56	0.49	0.55	0.65	0.11	0.12	0.12	0.10	1.01	0.86	1.04	
6	0.18	0.16	0.17	0.17	0.62	0.63	0.55	0.55	0.23	0.21	0.17	0.17	0.60	1.02	0.91	
7	0.00	0.00	0.03	0.06	0.36	0.34	0.33	0.25	0.00	0.08	0.00	0.03	0.81	0.54	0.49	
8	0.04	0.06	0.20	0.20	0.45	0.41	0.55	0.55	0.07	0.07	0.09	0.09	0.76	0.81	0.82	
9	0.16	0.17	0.15	0.13	0.49	0.50	0.48	0.49	0.16	0.17	0.16	0.16	0.85	0.76	0.74	
PROM.	0.10	0.08	0.12	0.11	0.48	0.42	0.47	0.43	0.13	0.14	0.12	0.12	0.71	0.80	0.79	

TABLA 3.- DETERMINACION DE COBRE EN CERVEZA POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA: RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 2

determinación	cobre (mg/l)							
	cerveza A	cerveza A + 0.4 mg/l de Cu	recuperación del cobre agregado		cerveza B	cerveza B + 0.8 mg/l de Cu	recuperación del cobre agregado	
	prom.	prom.	prom.	%	prom.	prom.	prom.	%
1	0.105	0.497	0.392	98.0	0.170	0.820	0.650	81.3
2	0.140	0.485	0.345	86.2	0.193	0.823	0.630	78.8
3	0.095	0.418	0.323	80.7	0.128	0.753	0.625	78.1
4	0.080	0.480	0.400	100.0	0.120	0.840	0.720	90.0
5	0.095	0.563	0.468	117.0	0.112	0.960	0.848	106.0
6	0.170	0.588	0.418	104.5	0.195	0.963	0.768	96.0
7	0.022	0.320	0.298	74.5	0.028	0.545	0.517	64.6
8	0.125	0.490	0.365	91.2	0.080	0.815	0.735	91.9
9	0.152	0.490	0.338	84.5	0.162	0.750	0.588	73.5
PROM.	0.109	0.481	0.372	93.0	0.132	0.807	0.675	84.4

TABLA 4.- DETERMINACION DE COBRE EN CERVEZA POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA;

RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 2.

cobre	vino blanco	vino rosado	vino rojo
	<u>P.P.M.</u>	<u>P.P.M.</u>	<u>P.P.M.</u>
intervalo	0.20 - 1.7	0.40 - 1.1	0.25 - 1.4
promedio	0.71	0.73	0.74

TABLA 5.- DETERMINACION DE COBRE EN VINOS POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

DETERMINACION DE COBRE.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Etanol.
- (c).- Solución concentrada de cobre.- (1) Solución valorada.- (0.2 mg/ml de cobre). Dissolver 0.393 gramos de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (libre de un depósito blanco) en un frasco volumétrico de 500 ml conteniendo agua y 2 ml de H_2SO_4 . Diluir hasta la marca y mezclar.
- (2) Solución concentrada de trabajo de cobre.- (0.004 mg/ml de cobre). Prepararla diariamente diluyendo 2 ml de solución valorada a 100 ml.

INSTRUMENTO:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 303, con lámpara de cátodo hueco de cobre, con una flama de propano-aire, a una longitud de onda de 324.7 nm para determinar la absorción.

PREPARACION DE LA CURVA PATRON.

A una serie de frascos volumétricos de 50 ml con teniendo 26 ml de etanol, agregarles 0, 2, 4, 6, 10 y 12 ml de solución. Diluir la serie de muestras con -- agua destilada hasta obtener concentraciones de 0.0,- 0.16, 0.32, 0.48, 0.80 y 0.96 mg/litro (p.p.m.) de co bre respectivamente, llevar el volumen hasta la marca con agua destilada para obtener las soluciones tipo,- mezclar y enfriar a temperatura ambiente.

DETERMINAGIO:

Siguiendo las instrucciones de operación propor cionadas por el fabricante del espectrofotómetro o -- poniendo el equipo usado en condiciones óptimas, aju star a cero absorbancia el instrumento mientras se as pira el blanco. Leer a 324.7 nm no menos de cuatro ve ces cada solución tipo. Preparar la curva patron a -- partir del promedio de cada solución tipo.

Usar la curva para convertir los valores de ab sorbancia por muestra a p.p.m. de cobre.

RESULTADOS:

Los datos obtenidos por el uso del método de ab sorción atómica sobre varias bebidas alcohólicas se - muestran en la tabla 1.

Las muestras fueron aspiradas directamente dentro del quemador del espectrofotómetro a través de un tubo capilar. En éste estudio las muestras varían en graduación normal de alcohol desde 40° a 99°.

El cobre fue medido directamente sin preparación de la muestra en todas las bebidas alcoholicas mostradas en la tabla 1. (36,7,57,70,75).

muestra	graduación normal de alcohol	determinaciones				promedio
		1	2	3	4	
vino fuerte	93	0.29	0.22	0.29	0.32	0.28
jerez	40	0.69	0.68	0.69	0.57	0.66
vermut	40	0.86	1.02	0.86	0.87	0.90
licor	96	0	0.02	0.01	nada	0
ginebra	99	0	0.01	0	0.02	0
brandy	77	0.73	0.80	0.74	0.72	0.75
ron	92	0.38	0.35	0.38	0.42	0.38
whisky americano	88	0.85	0.80	0.87	0.83	0.84
whisky escoces	85	0.40	0.42	0.40	0.44	0.42

TABLA 1.- RESULTADOS DE LAS DETERMINACIONES DE COBRE (p.p.m.) EN BEBIDAS ALCOHOLICAS
 POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA.

DETERMINACION DE HIERRO POR
EXTRACCION CON DISOLVENTE.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Solución de ditiocarbamato de pirrolidinamonio (APDC) al 1 % peso/vol.- Disolver 1 gramo de (APDC) en agua destilada y diluir a 100 ml. Preparar diariamente la solución.
- (b).- Metil-isobutil-cetona (MIBK).- Saturada -- por agitación, con agua destilada.
- (c).- Solución concentrada de hierro.- 1 ml = 1 mg de hierro (1,000 p.p.m.).- Disolver 0.1 gramos de hierro metálico puro en una mínima cantidad de ácido clorhídrico (graduación analítica) y agregar agua destilada - hasta 100 ml.
- (d).- Agua destilada.
- (e).- Alcohol octílico.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco de hierro, con fla

ma de acetileno-aire, y a una longitud de onda de 248.3 nm para determinar la absorción, un ancho de rendija de 0.2 mm y una altura del quemador de 1.3 cm.

(b).- Centrífuga con tubos de 50 ml.

(c).- Frascos de 100 ml con tapón, pintados o cubiertos con papel aluminio para proteger su contenido de la luz.

(d).- Baño maría.

(e).- Agitador.

PROCEDIMIENTO:

Preparación de las soluciones tipo.- Preparar soluciones tipo de hierro que contengan 0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6 y 2.0 mg/litro (p.p.m.) de hierro en agua -- destilada.

PREPARACION DE LAS CERVEZAS.

Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas por agitación. En el caso de cerveza embotellada, tratar todo el contenido de la botella, -- usando 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma.

DETERMINACION:

Pipetear 25 ml de cada una de las soluciones ti-

po y de cerveza ya preparada, dentro de frascos oscuros de 100 ml. Poner los frascos en un baño maría a 20°C durante 30 mins, agregar 2 ml de solución de APDC, mezclar bien y agregar 10 ml de MIBK. Agitar durante 5 mins y luego centrifugar para separar las capas. Transferir las capas de MIBK a frascos oscuros y mantenerlos a 20°C durante 10 mins. Aspirarlos extractos de MIBK dentro del espectrofotómetro de absorción atómica usando las condiciones apropiadas para el instrumento con el cual se está trabajando. Determinar la absorbancia a 248.3 nm y asegurarse de que todas las determinaciones sean hechas dentro de los 30 mins después de la extracción. Use como referencia el solvente puro MIBK, ajustando a ratos la aspiración para obtener una flama estable.

Determinar el contenido de hierro de las muestras de cerveza por referencia a las absorbancias obtenidas de una curva de calibración de las soluciones concentradas usadas.

DETERMINACION EN VINOS.

El método empleado es similar al descrito anteriormente para cerveza, excepto que la aspiración di-

recta de la muestra es satisfactoria, (no es necesario tratar con APDC para hacer su extracción como con la cerveza).

Las concentraciones pueden ser preparadas por la adición de las soluciones tipo de hierro a las muestras de vino, pero no para controlar la determinación.

Se propone el uso de un 10 % de solución alcohólica antes de ser analizadas.

RESULTADOS:

Los análisis se hicieron en dos tipos de cervezas, de las cuales una fue tratada con adiciones conocidas de hierro, y la otra no fue tratada.

Las determinaciones de hierro se realizaron con un espectrofotómetro de absorción atómica, por el método descrito anteriormente, y también se utilizaron otros métodos comunes recomendados por el instituto de la elaboración de cerveza.

La curva de calibración es una línea recta para niveles bajos de hierro.

Los resultados de la determinación de hierro se muestran en las tablas 1 y 2.

En un segundo ejercicio, el análisis de los dos-

tipos de cerveza sólo se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica; los dos tipos de cerveza se repartieron junto con las soluciones tipo de hierro para que se les agregara justamente antes de la determinación.

Los resultados se muestran en las tablas 3 y 4.

Algunos resultados de varios análisis de vinos - se muestran en la tabla 5. (37,18,44,45,76).

determinación	cerveza A sin tratar		cerveza A + 0.3 mg/l de Fe		cerveza B sin tratar		cerveza B + 0.5 mg/l de Fe	
1	0.22	0.19	0.57	0.45	0.16	0.13	0.58	0.52
2	0.10	0.11	0.40	0.38	0.09	0.08	0.38	0.40
3	0.12	0.10	0.46	0.33	0.07	0.09	0.50	0.38
4	0.13	0.20	0.54	0.45	0.13	0.14	0.52	0.56
5	0.22		0.45		0.11		0.46	
PROM.	0.15	0.12	0.48	0.40	0.11	0.11	0.48	0.46

TABLA 1.- DETERMINACION DE HIERRO EN CERVEZAS; RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 1.

determinación	recuperación del Fe agregado a la cerveza A (0,3 mg/l)		recuperación del Fe agregado a la cerveza B (0,5 mg/l)	
	promedio (mg/l)	%	promedio (mg/l)	%
1	0.30	100	0.40	80
2	0.28	93	0.30	60
3	0.29	96	0.38	76
4	0.33	105	0.39	78
5	0.23	77	0.35	70
PROM.	0.29	96	0.36	72

TABLA 2.- DETERMINACION DE HIERRO EN CERVEZAS; RESULTADOS DEL EJERCICIO

No. 1.

determinación	Hierro (mg/l)															
	cerveza A sin tratar				cerveza A + 0.5 mg/l de Fe				cerveza B sin tratar				cerveza B + 1.0 mg/l de Fe			
	día 1		día 7		día 1		día 7		día 1		día 7		día 1		día 7	
1	0.06	0.06	0.05	0.06	0.63	0.63	0.61	0.61	0.14	0.13	0.11	0.12	1.03	1.01	1.11	
2	0.05	0.05	0.06	0.06	0.57	0.63	0.54	0.55	0.12	0.12	0.13	0.11	1.15	1.16	1.11	
3	0.07	0.08	0.09	0.07	0.75	0.75	0.61	0.60	0.15	0.15	0.12	0.12	1.23	1.24	1.12	
4	0.08	—	0.07	—	0.61	—	0.60	—	0.10	0.10	0.12	0.10	1.13	1.16	1.08	
5	0.02	0.02	0.04	0.02	0.72	0.63	0.62	0.64	0.10	0.12	0.14	0.12	1.38	1.33	1.15	
6	0.12	0.12	0.10	0.10	0.71	0.69	0.70	0.70	0.14	0.14	0.17	0.17	1.20	1.20	1.20	
7	0.01	—	0.00	0.00	0.71	—	0.59	0.39	0.17	—	0.00	0.00	1.31	—	1.13	
8	0.02	0.02	0.06	0.02	0.27	0.33	0.40	0.38	0.07	0.07	0.10	0.06	0.90	0.82	0.85	
9	0.15	0.20	0.22	0.22	1.20	1.20	0.92	1.09	0.36	0.36	0.29	0.22	1.69	1.69	1.66	
PROM.	0.06	0.07	0.07	0.06	0.68	0.69	0.62	0.62	0.15	0.14	0.13	0.11	1.22	1.20	1.15	

TABLA 3.- DETERMINACION DE HIERRO EN CERVEZAS ; RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 2.

determinación	Hierro (mg/l)							
	cerveza A	cerveza A + 0.5 mg/l de Fe	recuperación del fierro agregado		cerveza B	cerveza B + 1.0 mg/l de Fe	recuperación del fierro agregado	
	prom.	prom.	prom.	%	prom.	prom.	prom.	%
1	0.058	0.620	0.562	112.2	0.125	1.063	0.938	93.8
2	0.055	0.572	0.517	103.3	0.120	1.141	1.021	102.1
3	0.078	0.678	0.600	120.0	0.135	1.156	1.021	102.1
4	0.075	0.605	0.530	106.0	0.101	1.125	1.024	102.4
5	0.025	0.653	0.628	125.5	0.120	1.270	1.150	115.0
6	0.110	0.700	0.590	118.0	0.155	1.200	1.045	140.5
7	0.003	0.563	0.560	112.0	0.057	1.147	1.090	109.0
8	0.030	0.345	0.315	62.9	0.075	0.858	0.738	78.3
9	0.198	1.103	0.905	181.0	0.308	1.690	1.382	138.2
PROM.	0.070	0.649	0.579	115.9	0.133	1.183	1.045	104.5

TABLA 4.- DETERMINACION DE HIERRO EN CERVEZAS; RESULTADOS DEL EJERCICIO No. 2.

cobre	vino blanco	vino rosado	vino rojo
	<u>p.p.m.</u>	<u>p.p.m.</u>	<u>p.p.m.</u>
intervalo	2.8 - 9.4	3.5 - 10.9	6.5 - 15.0
promedio	5.26	5.87	9.16

TABLA 5.- RESULTADOS DE LA DETERMINACION DE HIERRO EN VINOS.

DETERMINACION DE HIERRO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Acido clorhídrico.
- (c).- Acido sulfúrico.
- (d).- Alcohol al 95 % y al 43 %.
- (e).- Solución concentrada de hierro.- (1) Solución valorada.- 10 mg/litro (p.p.m.) de -- hierro. Disolver 0.0684 gramos de sulfatoferroso de etilendiamonio tetrahidratado - ($\text{FeC}_2\text{H}_4(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en agua, agregar -- 2.5 ml de H_2SO_4 , diluir a 1 litro con agua destilada y mezclar completamente.
- (f).- Solución concentrada de hierro.- (2) Soluciones tipo.- 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 mg/litro (p.p.m.) de hierro. A frascos volumétricos de 100 ml conteniendo 50 ml de alcohol al 43 %. agregar 0, 1, 2, 3 y 4 ml de solución valorada y diluir cada solución - al volumen con alcohol al 43 %. Mezclar to talmente, dejar enfriar a temperatura am--

biente y ajustar a 100 ml con alcohol al 43 % nuevamente.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro Perkin-Elmer 303, con -- lámpara de cátodo hueco de hierro, con una flama de acetileno-aire, a una longitud de onda de 248.3 nm para determinar la absorción.
- (b).- Mechero Baling con cabeza de tres ranuras ó su equivalente.
- (c).- Frascos volumétricos de 100 y 200 ml.

Se recomienda lavar la cristaleria con HCl y agua destilada antes de usarse.

DETERMINACION:

(a).- Para bebidas alcoholicas excepto cerveza y vino.- Seguir las instrucciones de operación del fabricante, usar una flama de acetileno-aire con el medidor de flujo puesto a 9. Ajustar el espectrofotómetro a una absorbancia de cero por aspiración del blanco (0.0 p.p.m. de hierro).

Analizar las soluciones tipo antes y después de duplicar la serie de muestras.

Determinar los valores por medio de las absorban-
cias. Aspirar agua entre cada determinación para lim-
piar el mechero y volver a poner la absorbancia a un-
valor de cero con el blanco. Graficar la curva patrón
de absorbancia contra p.p.m. de hierro. Leer las ---
p.p.m. de hierro en las muestras a partir de esta cur-
va.

(b).- Vinos.- Pipetear 20 ml de vino de una gra-
duación de alcohol de 40° en un frasco volumétrico de
200 ml, agregar 88 ml de alcohol al 95 % y mezclar --
bien, diluir hasta la marca con agua destilada y mez-
clar bien. Dejar que la solución alcance la temperatu-
ra ambiente, diluir a 200 ml con agua destilada y mez-
clar bien. Proceder como en (a).

Multiplicar los resultados por 10 para obtener -
las p.p.m. de hierro en la muestra de vino original.

RESULTADOS:

Los datos obtenidos por el uso del método espec-
trofotométrico de absorción atómica en una serie de -
muestras de bebidas alcohólicas y de brandy son mos-
trados en la tabla 1.

Cuatro analistas han rendido resultados determi-

nando el hierro en bebidas alcoholicas con distinta graduación de alcohol, y se puede observar que sus determinaciones en ocasiones difieren entre si.

El hierro en bebidas alcoholicas es más rápido de determinar por espectrofotometría de absorción atómica, ya que normalmente no requiere de la preparación de muestras especiales. La muestra líquida es aspirada directamente a la flama y las lecturas se convierten a p.p.m. de hierro por comparación de una curva patrón, la cual sirve para bebidas con una graduación de alcohol de 86-90°.

Se recomienda que el método se utilice para determinar hierro en todas las bebidas alcoholicas excepto en cervezas. (32,48,59,75,76)

muestra	graduación normal de alcohol	determinaciones				promedio
		1	2	3	4	
vino fuerte	88	0	0	0	0	0
jerez	40	2.00	1.50	1.95	1.45	1.72
ginebra	90	0	0	0.01	0	0
ron	91	0.19	0.12	0.14	0.18	0.16
brandy	79	0.12	0.11	0.12	0.10	0.11
whisky americano	85	0.08	0.07	0.04	0.08	0.07
whisky borbon	87	0.17	0.14	0.14	0.16	0.15
whisky escocés	86	0.14	0.13	0.12	0.15	0.14

TABLA 1.- RESULTADO DE LAS DETERMINACIONES DE HIERRO (p.p.m.) EN BEBIDAS ALCOHOLICAS.

DETERMINACION DE PLOMO POR
EXTRACCION CON DISOLVENTE.

METODO.

REACTIVOS:

Todos los reactivos deberán ser de una calidad analítica reconocida especialmente para espectrofotometría de absorción atómica.

(a).- Agua destilada.

(b):- Solución al 1 % peso/vol de Ditiocarbamato de Pirrolidin-Amonio (APDC).- Disolver 1 gramo de (APDC) en agua destilada y diluir a 100 ml. Preparar diariamente ésta solución.

(c).- Metil-Isobutil-Cetona (MIBK).- Saturada -- por agitación con agua destilada.

(d).- Solución concentrada de PLOMO.- 1 ml = 1 mg de PLOMO.- Disolver 1.6 gramos de $Pb(NO_3)_2$ (graduación analítica) en agua destilada, agregar 10 ml de ácido nítrico concentrado (graduación analítica), y diluir a 1 litro.

(e).- Alcohol Octílico.

(f).- Acido Acético.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco de plomo; con flama de acetileno-aire, a una longitud de onda de 283.3 nm para determinar la absorción, un ancho de rendija de 0.2 mm y una altura del quemador de 1 cm.
- (b).- Centrifuga con tubos de 50 ml.
- (c).- Baño maría.
- (d).- Agitador.
- (e).- Frascos de 100 ml.

PROCEDIMIENTO:

Preparación de las soluciones tipo (estándar).- Preparar soluciones concentradas de plomo que contengan: 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mg/litro (p.p.m.), en agua destilada.

PREPARACION DE LAS CERVEZAS.

Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas por agitación. En el caso de cervezas embotelladas, tratar su contenido usando 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma.

DETERMINACION:

Pipetear 50 ml de cada una de las soluciones con

centradas en frascos oscuros de 100 ml. Agregarles 5-ml de ácido acético y 2 ml de la solución de (AFDC), -mezclar bien y agregar con pipeta 10 ml de (MIBK).

Agitar durante 5 mins. y luego centrifugar para separar las capas.

Pipetear 50 ml de cerveza ya preparada, agregar 5 ml de ácido acético. Llevar a ebullición y hervir -durante 2 mins. Enfriar, agregar 2 ml de solución de (AFDC), mezclar y agregar con pipeta 10 ml de (MIBK). Agitar durante 5 mins. y centrifugar para separar.

Transferir las capas de (MIBK) a frascos de 100 ml e inmediatamente aspirar los extractos de (MIBK)--dentro del espectrofotómetro de absorción atómica, ya que el complejo de plomo extraído no es muy estable y es por lo tanto necesario completar la determinación con la mínima demora después de la extracción, usando las condiciones apropiadas para el instrumento con el cual se está trabajando. Determinar la absorbancia a 283.3 nm.

Usar como referencia el solvente puro (MIBK) ---ajustando a ratos la aspiración para obtener una flama estable.

Determinar la concentración de plomo de las mues

tras de cerveza por referencia a las absorbancias obtenidas de una curva de calibración de las soluciones tipo usadas.

DETERMINACION EN VINOS:

El método empleado es similar al descrito anteriormente para cervezas, excepto que la aspiración directa de la muestra es satisfactoria, (no es necesario tratar con solución de APDC para hacer su extracción como con la cerveza).

RESULTADOS:

Para la determinación de plomo por la técnica de absorción atómica, ésta nos indica que un simple procedimiento de ebullición con ácido acético es suficiente para encontrar los posibles complejos de plomo en cerveza, resultando, la recuperación completa de muchas cantidades pequeñas de plomo.

Si se desea determinar hierro en ésta solución de cerveza, el mismo extracto que fue usado para plomo puede ser aspirado y comparado para concentraciones adecuadas como se describe en el método para determinar hierro. En la tabla 1 se muestran los resultados del análisis de cervezas y en la 2 de vinos. (48,74,76)

metal	cantidad agregada (p.p.m.)	% detectado
plomo	0.2	95
"	0.4	100
"	0.6	93
"	0.8	90
"	1.0	91

TABLA 1.- DETERMINACION DEL PLOMO AGREGADO A CERVEZAS.

plomo	vino blanco	vino rosado	vino rojo
	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
intervalo	0.1 - 0.28	0.05 - 0.08
promedio	0.15	0.07

TABLA 2.- DETERMINACION DE TRAZAS DE PLOMO EN VINOS.

DETERMINACION DE PLOMO SIN
EXTRACCION CON DISOLVENTE.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Nitrato de plomo (graduación analítica).
- (c).- Acido nítrico (graduación analítica).-
- (d).- Acido clorhídrico (graduación analítica).
- (e).- Solución concentrada de plomo.- 1 ml = 1 mg de plomo (1,000 p.p.m.).- Disolver 1.6 gramos de $Pb(NO_3)_2$ en agua destilada, agregar 10 ml de HCl y diluir a 1 litro. Ajustar la acidez a PH de 1 con HNO_3 diluido al 50 % vol/vol. Diluir la solución para obtener una concentración de 0.5 microgramos/ml de plomo. Ajustar la acidez de la solución a PH de 5 con HNO_3 diluido al 50 % vol/vol.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 303, con lámpara de cátodo hueco de plomo, a una longitud de onda de 217 nm, para determinar la absorción; con -----

una flama de acetileno-aire, con un ancho de rendija de 1 mm.

(b).- Vasos de precipitado de 100 ml, se recomienda lavarlos con HCl y agua destilada.

PROCEDIMIENTO:

Cuatro alícuotas de 50 ml de cada vino son pipeteadas dentro de un vaso de 100 ml cada una. A tres de las alícuotas se les agrega 1, 2 y 3 ml respectivamente de la solución concentrada de plomo. Calentar la solución hasta que el volumen se reduce a 25 ml, y enfriar; agregar 15.0 ml de agua destilada y nuevamente reducir el volumen a 25 ml calentando, y enfriar nuevamente. Diluir la muestra a 50 ml, y aspirarla directamente en el espectrofotómetro. Para el análisis de soluciones alcoholicas se usa etanol absoluto.

RESULTADOS:

Cuando etanol, a concentraciones superiores a -- 50 % vol/vol, fueron agregadas a 1 ml de solución concentrada de plomo en un volumen total de 100 ml, hubo una desviación hacia abajo en las lecturas. Ejemplo del incremento y decremento de las desviaciones de -- las lecturas con plomo se muestran en la Fig 1.

Señales de fondo de este tipo introducen errores en el análisis de metales en vinos a menos que los -- instrumentos disponibles para una relación de combustible y muestra pueda ser optimizada con concentraciones conocidas y blancos, conteniendo la misma concentración de alcohol para cada vino específico. Una aproximación simple es eliminar el alcohol por evaporación. El contenido de plomo de una clasificación de vinos se muestra en la tabla 1.

El análisis se calculó por el método de adición y se observó que la pendiente de la curva de trabajo puede variar cuando mucho 6.0 %, entre diferentes vinos, probablemente debido a la diferencia en su contenido de azúcar.

Se observa que el análisis por absorción atómica de plomo en vinos puede llevarse a cabo por una técnica de aspiración directa, después que el alcohol ha sido eliminado por evaporación.

El azúcar, a concentraciones abajo del 2 %, no afecta el análisis. (37,3,46).

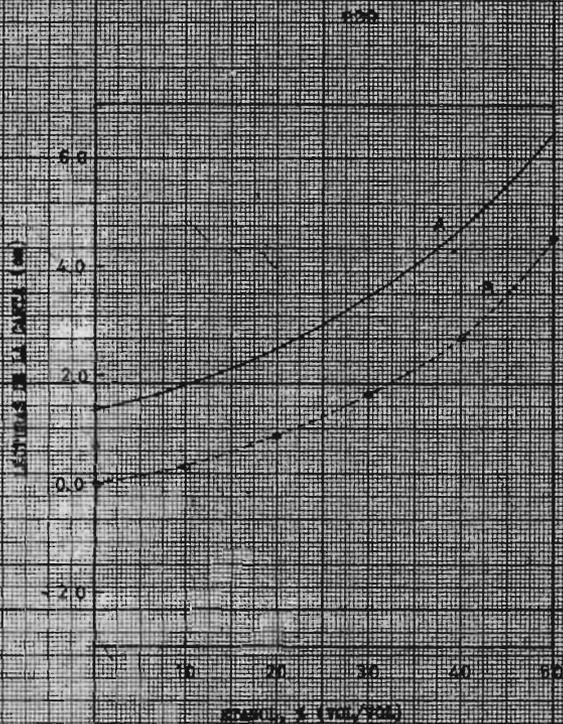


FIG. 1.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE PLOMO
SOBRE LA ABSORCION DEL PLOMO.

A.- 0,5 partes de plomo
B.- Control de fondo

tipo	país de origen	Pb
vermut seco	francia	0.19
vermut seco	canada	0.12
vermut dulce	italia	0.17
vermut dulce	canada	0.17
vino blanco seco	canada	0.14
vino blanco seco	francia	0.19
vino blanco seco	alemania	0.13
vino blanco seco	italia	0.23
vino blanco seco	yugoslavia	0.16
retsina	grecia	0.26
vino blanco dulce	canada	0.09
vino blanco dulce	canada	0.22
vino rojo seco	canada	0.19
vino rojo seco	canada	0.27
vino rojo seco	francia	0.19
vino rojo seco	francia	0.36
vino rojo seco	italia	0.22
vino rojo seco	españa	0.15
vino rojo dulce	canada	0.21
vino rosado	canada	0.22
vino rosado	canada	0.21
vino rosado	canada	0.08
vino rosado	francia	0.22
vino rosado	portugal	0.13

TABLA 1.- CONTENIDO DE PLOMO (p.p.m.) EN VINOS.

DETERMINACION DE NIQUEL.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Níquel metálico.
- (c).- Acido nítrico concentrado (graduación analítica).
- (d).- Solución concentrada de níquel.- 1 ml = 1 mg de níquel (1,000 p.p.m.).- Disolver níquel metálico libre de óxidos en ácido nítrico concentrado para obtener una solución valorada de 1,000 p.p.m. Ajustar la acidez a 1 % vol/vol con ácido nítrico. Diluir la solución para obtener una solución tipo de 0.2 microgramos/ml de zinc (p.p.m.). Ajustar la acidez de esta solución a 5 % vol/vol con HNO_3 .

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 303, con lámpara de cátodo hueco de níquel, con una flama de acetileno-aire, -

a una longitud de onda de 232 nm para determinar la absorción, un ancho de rendija de 0.3 mm.

(b).- Vasos de precipitado de 100 ml, lavarlos con agua destilada.

PROCEDIMIENTO:

Cuatro alícuotas de 50 ml de cada vino son pipeteadas dentro de un vaso de 100 ml cada una. A tres de las alícuotas, agregarles 1, 2 y 3 ml respectivamente de la solución tipo de níquel. Calentar la solución hasta que el volumen se reduce a 25 ml, enfriar; agregar 15 ml de agua destilada y nuevamente reducir el volumen a 25 ml calentando, y enfriar nuevamente. Diluir la muestra a 50 ml con agua destilada y aspirarla directamente en el espectrofotómetro.

RESULTADOS:

El contenido de níquel se muestra en la tabla 1.

El análisis se realizó por el método de adición y se observó que la pendiente de la curva de trabajo para níquel puede variar entre diferentes vinos, probablemente debido a la diferencia en su contenido de azúcar.

Se observa que el análisis por absorción atómica de níquel en vinos puede llevarse a cabo por una técnica de aspiración directa, después que el alcohol ha sido eliminado por evaporación. (3,37).

tipo	país de origen	Ni
vermut seco	francia	0.08
vermut seco	canada	0.08
vermut dulce	italia	0.08
vermut dulce	canada	0.17
vino blanco seco	canada	0.08
vino blanco seco	francia	0.08
vino blanco seco	alemania	0.05
vino blanco seco	italia	0.06
vino blanco seco	yugoslavia	0.05
retsina	greceia	0.04
vino blanco dulce	canada	0.12
vino blanco dulce	canada	0.10
vino rojo seco	canada	0.05
vino rojo seco	canada	0.10
vino rojo seco	francia	0.06
vino rojo seco	francia	0.06
vino rojo seco	italia	0.04
vino rojo seco	españa	0.04
vino rojo dulce	canada	0.05
vino rosado	canada	0.09
vino rosado	canada	0.07
vino rosado	canada	0.10
vino rosado	francia	0.06
vino rosado	portugal	0.09

DETERMINACION DE MAGNESIO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Solución concentrada de magnesio.- 1 ml = 1 mg de magnesio.- Disolver 0.10 gramos de tiras de magnesio libres de óxido en una pequeña cantidad de HCl concentrado y diluir a 100 ml con agua destilada.
- (c).- Alcohol octílico.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica con lámpara de cátodo hueco de magnesio, con flama de acetileno-aire, una longitud de onda de 285.2 nm para determinar la absorción, un ancho de rendija de 0.1 mm y una altura del quemador de 1 cm.
- (b).- Agitador.
- (c).- Frascos de 100 ml.

PROCEDIMIENTO:

Preparación de las soluciones tipo (estándar) --

para la calibración.- Preparar soluciones tipo de magnesio que contengan 0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 p.p.m. de magnesio.

Preparación de las cervezas.- Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas por agitación o por transferencia rápida de un vaso a otro varias veces. En el caso de cervezas embotelladas, el contenido total de la botella deberá tratarse con 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma si es necesario.

DETERMINACION:

Aspirar directamente las soluciones al espectrofotómetro de absorción atómica usando las condiciones apropiadas para el instrumento con el cual se está -- trabajando. La solución deberá aspirarse en el siguiente orden: el blanco para calibrar el instrumento a -- cero, enseguida aspirar las soluciones tipo seguidas -- por las muestras de cerveza adecuadamente diluidas -- con agua destilada. Normalmente uno en cincuenta y/o -- uno en cien diluciones de cerveza son adecuadas. Construir una gráfica de calibración y leer las concentra -- ciones de magnesio en las muestras de cerveza dilui -- das.

DETERMINACION EN VINOS.

La determinación de magnesio en vinos sigue la misma técnica que para determinar magnesio en cervezas.

RESULTADOS:

Entre los metales que pueden determinarse en la cerveza, el magnesio es uno de los más sensibles a la detección por absorción atómica por lo que se necesita diluir considerablemente la cerveza. La línea de calibración es algo curva. Usando una flama de acetileno-aire no hubo interferencias. El método se usó en una investigación de niveles de magnesio en cervezas y en materiales para elaborar cerveza.

En la tabla 1 se muestran los resultados de las recuperaciones del magnesio agregado a la cerveza.

La tabla 2 nos da las cantidades obtenidas para licores de malta y cervezas sin añejar. Los resultados de ésta tabla indican que la mayor parte del magnesio presente en cervezas sin añejar se deriva de la malta y que la contribución de otras fuentes es despreciable. Los resultados sugieren que hay mucho magnesio en cervezas sin añejar. (48,2).

metal	cantidad agregada (p.p.m.)	% detectado
magnesio	50	90
"	100	95

TABLA 1.- DETERMINACION DEL MAGNESIO AGREGADO A LA CERVEZA.

material analizado	magnesio (p.p.m.)
licor de malta	5.4 - 7.8
malta-extracto soluble caliante (cal- culado para malta original)	620 - 850 valores promedio
cerveza clara embotellada	79
cerveza clara de barril	86
cerveza clara embotellada	105
cerveza clara embotellada	158
cerveza fuerte	190
cerveza clara y ligera	69
cerveza clara y ligera	89

TABLA 2.- CONTENIDO DE MAGNESIO EN LICOR DE MALTA Y CERVEZAS SIN
AÑEJAR.

DETERMINACION DE ZINC.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Solución concentrada de zinc.- 1 ml = 1 mg-
de zinc (1,000 p.p.m.).- Disolver 4.398 --
gramos de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (graduación analíti--
ca) y diluir a 1 litro con agua destilada.
- (b).- Alcohol octílico.
- (c).- Agua destilada.
- (d).- Etanol.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica con
lámpara de cátodo hueco de zinc, con flama
de acetileno-aire, una longitud de onda de
213.9 nm para determinar la absorción, un-
ancho de rendija de 0.4 mm y una altura --
del quemador de 1.2 cm.
- (b).- Vasos de precipitado, es recomendable la--
varlos con HCl y agua destilada.

PROCEDIMIENTO:

Preparación de las soluciones tipo para la cali-

bración.- Preparar soluciones tipo de zinc que contengan 0.25, 0.75, 1.0 y 1.25 mg/litro de zinc (p.p.m.) - en etanol al 3 % vol/vol en agua destilada.

Preparación de las cervezas.- Todas las cervezas deberán ser rigurosamente descarbonatadas por agitación o por transferencia rápida de un vaso a otro varias veces. En el caso de cervezas embotelladas, el contenido total de la botella deberá tratarse con 1-2 gotas de alcohol octílico para controlar la espuma si es necesario.

DETERMINACION:

Aspirar directamente las soluciones al espectrofotómetro de absorción atómica usando las condiciones apropiadas para el instrumento con el cual se está -- trabajando. La solución deberá aspirarse en el siguiente orden: soluciones tipo, muestras de cerveza, soluciones tipo. Determinar la absorbancia a 213.9 nm y -- determinar el contenido de zinc de las muestras de -- cerveza por referencia a la curva de calibración de -- las soluciones tipo usadas.

DETERMINACION EN VINOS.

La detrmnación de zinc en vinos sigue la misma-

técnica que para determinar zinc en cervezas.

RESULTADOS:

En las determinaciones se trataron 8 muestras de cerveza clara. Esto consistió de 4 pares de muestras de 2 tipos similares de cervezas conteniendo zinc agregado a un nivel de 0.2, 0.5 y 1.0 mg/litro (p.p.m.) respectivamente.

Las adiciones de zinc se hicieron agregando cantidades conocidas de una solución concentrada de sulfato de zinc, para volúmenes individuales de cerveza la cual fue vaciada en botellas, tapadas y pasteurizadas.

En la tabla 1 se muestra una lista de equipos. Los resultados obtenidos en las determinaciones están dados en la tabla 2. La recuperación de zinc agregado en la cerveza tratada está indicada en la tabla 3.

Se estima que en vista de la dificultad de las especificaciones exactas de los procedimientos con diferentes equipos de absorción atómica, los resultados son satisfactorios para los bajos niveles de zinc determinados.

La curva de calibración obtenida es ligeramente curva con dirección al eje de concentración.

Se hicieron determinaciones de niveles de zinc - en cervezas embotelladas y enlatadas como se muestra en la tabla 4. Estos resultados, como se puede ver, nos dicen que las cervezas enlatadas contienen relativamente un mayor nivel de zinc que las cervezas embotelladas.

Los resultados de las determinaciones de zinc en vinos se muestran en la tabla 5. (49,3,75).

Unicam SP90	5	laboratoristas
Perkin-Elmer 303	2	laboratoristas
Eel 240	1	laboratorista
Hilger and Watts Atomspek ..	1	laboratorista
Varian Techtron 1000	1	laboratorista

TABLA 1.- EQUIPO USADO POR LOS LABORATORISTAS QUE PARTICIPARON.

	zinc (mg/l)							
	cerveza A1 sin tratar	cerveza A2 sin tratar	cerveza B1+ 0.2 mg/l	cerveza B2+ 0.2 mg/l	cerveza C1+ 0.5 mg/l	cerveza C2+ 0.5 mg/l	cerveza D1+ 1.0 mg/l	cerveza D2+ 1.0 mg/l
	0.09	0.07	0.35	0.34	0.68	0.69	1.20	1.22
	0.08	0.06	0.33	0.28	0.59	0.59	1.02	1.02
	0.01	0.01	0.21	0.21	0.47	0.48	0.97	0.97
	0.02	—	0.03	0.03	0.15	0.14	0.75	0.85
	—	—	0.19	0.18	0.43	0.43	0.83	0.83
	0.01	0.01	0.21	0.13	0.39	0.45	0.87	0.94
	0.04	0.03	0.26	0.25	0.56	0.57	1.05	1.06
	—	—	0.20	0.23	0.48	0.53	0.98	0.98
	0.06	0.02	0.14	0.13	0.42	0.40	0.87	0.84
	0.07	0.08	0.36	0.30	0.60	0.60	1.10	1.10
1.	0.038	0.028	0.250	0.228	0.513	0.527	0.964	0.981

2.- DETERMINACION DE ZINC EN CERVEZAS CLARAS; RESULTADOS DE LOS EJERCICIOS PRACTICADOS.

determi- nación	% de recuperación					
	B1	B2	C1	C2	D1	D2
1	130	135	118	124	111	115
2	125	110	102	106	94	96
3	100	100	92	94	96	96
4	5	15	26	28	73	85
5	95	90	86	85	83	83
6	100	60	76	88	86	93
7	110	110	104	108	101	103
8	100	115	96	106	98	98
9	40	55	72	76	81	82
10	145	110	106	104	103	102
PROM.	105	98	95	99	93	95

TABLA 3.- DETERMINACION DE ZINC EN CERVEZAS CLARAS; RESULTADOS DE LA
RECUPERACION DE ZINC AGREGADO.

Tipo de cerveza	p.p.m. de zinc	
	intervalo	promedio
embotellada	0.1 - 1.6	0.33
enlatada	0.1 - 4.4	0.87

TABLA 4.- RESULTADOS DEL CONTENIDO DE ZINC EN CERVEZAS EMBOTELLADAS
Y ENLATADAS.

zinc	vino blanco	vino rosado	vino rojo
	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.
intervalo	0.4 - 2.2	0.5 - 1.5	0.8 - 4.5
promedio	1.0	0.9	2.1

TABLA 5.- RESULTADOS DE LA DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ZINC EN VINOS.

DETERMINACION DE ZINC.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Zinc metálico.
- (c).- Acido clorhídrico concentrado (graduación-analítica).
- (d).- Acido nítrico concentrado (graduación analítica).
- (e).- Solución concentrada de zinc.- 1 ml = 1 mg de zinc (1,000 p.p.m.).- Disolver zinc metálico en HCl concentrado para obtener una solución valorada de 1,000 p.p.m. Ajustar la acidez a 1 % vol/vol con HCl. Diluir la solución para obtener una solución tipo de 0.2 microgramos /ml de zinc (p.p.m.). Ajustar la acidez de esta solución a 5 % vol/vol con HNO_3 .

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 303, con lámpara de cátodo hueco de zinc, con flama de acetileno-aire, una lon

gitud de onda de 213.8 nm, para determinar la absorción, un ancho de rendija de 3 nm.

(b).- Vasos de precipitado de 100 ml, se recomiendan lavarlos con HCl y agua destilada.

PROCEDIMIENTO:

Cuatro alícuotas de 50 ml de cada vino son pipeteadas dentro de un vaso de 100 ml cada una. A tres de las alícuotas se les agrega 1, 2 y 3 ml respectivamente de la solución tipo. Calentar la solución hasta que el volumen se reduzca a 25 ml, enfriar; agregar 15 ml de agua destilada y nuevamente reducir el volumen a 25 ml calentando, y enfriar nuevamente.

Diluir la muestra a 50 ml, y aspirarla directamente en el espectrofotómetro.

RESULTADOS:

El contenido de zinc de una clasificación de vinos se muestra en la tabla 1.

El análisis se calculó por el método de adición y se observó que la pendiente de la curva de trabajo para zinc puede variar entre diferentes vinos, debido a la diferencia en su contenido de azúcar.

Se observó que el análisis por absorción atómica

de zinc puede llevarse a cabo por una técnica de aspi
ración directa, después de que el alcohol ha sido eli
minado por evaporación. (37,44,48).

tipo	país de origen	Zn
vermut seco	francia	0.09
vermut seco	canada	0.40
vermut dulce	italia	0.25
vermut dulce	canada	0.67
vino blanco seco	francia	0.22
vino blanco seco	alemania	0.20
vino blanco seco	italia	0.87
vino blanco seco	yugoslavia	0.07
retsina	grecia	3.32
vino blanco dulce	canada	0.77
vino blanco dulce	canada	0.15
vino rojo seco	canada	0.17
vino rojo seco	canada	0.95
vino rojo seco	francia	0.99
vino rojo seco	francia	2.16
vino rojo seco	italia	1.91
vino rojo seco	españa	0.84
vino rojo dulce	canada	0.53
vino rosado	canada	0.32
vino rosado	canada	0.58
vino rosado	canada	0.50
vino rosado	francia	0.37
vino rosado	portugal	0.91

TABLA 1.- CONTENIDO DE ZINC (p.p.m.) EN VINOS.

DETERMINACION DE COBALTO.

METODO.

REACTIVOS:

- (a).- Agua destilada.
- (b).- Sulfato de cobalto heptahidratado (graduación analítica).
- (c).- Acido sulfúrico (graduación analítica).
- (d).- Acido nítrico (graduación analítica).
- (e).- Solución concentrada de cobalto.- 1 ml = 1 mg de cobalto (1,000 p.p.m.).- Disolver $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada para obtener una solución valorada de 1,000 p.p.m. Ajustar la acidez a 1 % vol/vol con H_2SO_4 . Diluir la solución para obtener una concentración de 0.2 microgramos/ml de cobalto. Ajustar la acidez de la solución a 5 % --- vol/vol con HNO_3 .

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de absorción atómica modelo 303, con lámpara de cátodo hueco de cobalto, a una longitud de onda de 240.7 nm

para medir la absorción, con una flama de acetileno-aire y un ancho de rendija de -- 0.3 mm.

(b).- Vasos de precipitado de 100 ml, lavarlos con agua destilada.

PROCEDIMIENTO:

Cuatro alícuotas de 50 ml de cada vino pipetearlas dentro de vasos de 100 ml cada una. A 3 de las -- alícuotas se les agrega 1,2 y 3 ml respectivamente de la solución concentrada de cobalto. Calentar la solución hasta que el volumen se reduzca a 25 ml, enfriar. Agregar 15 ml de agua destilada y nuevamente reducir el volumen a 25 ml calentando, enfriar nuevamente. Diluir la muestra a 50 ml y aspirarla directamente en el espectrofotómetro. Para el análisis de soluciones alcoholicas se usa etanol absoluto.

RESULTADOS:

Cuando etanol, a concentraciones superiores a 50 % vol/vol, se agregó a 1 ml de solución concentrada de cobalto en un volumen total de 100 ml, hubo una -- desviación hacia abajo en las lecturas. Ejemplos del incremento y decremento de la desviación de las lectury

ras se muestran en la Fig 1.

Señales de fondo de este tipo introducen errores en el análisis de metales en vinos.

Una aproximación simple para eliminar estos errores es eliminar el alcohol por evaporación.

El contenido de cobalto se muestra en la tabla 1.

El análisis se realizó por el método de adición- y se observó que la pendiente de la curva de trabajo puede variar entre diferentes vinos, debido a la diferencia en su contenido de azúcar.

Se observa que el análisis por absorción atómica de cobalto en vinos puede llevarse a cabo por una técnica de aspiración directa, después de que el alcohol ha sido eliminado por evaporación. (37,40).

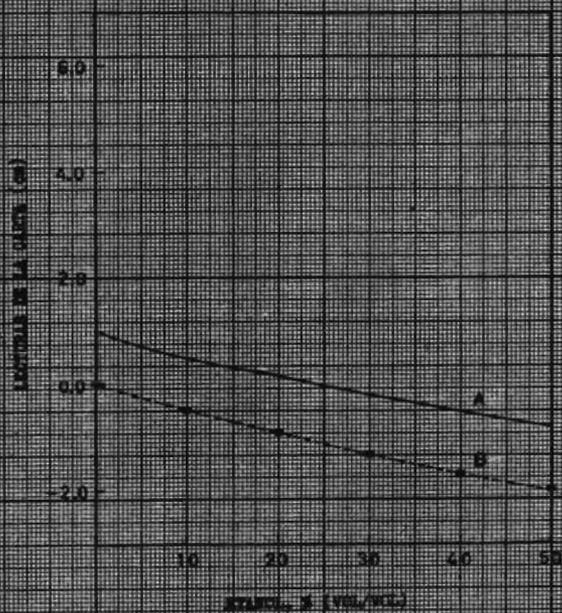


FIG. 1.- RELACION DE LA CONCENTRACION DE DEXTRINA
CON LA ABSORBANCIA DEL SOLUCIONADO

A.- D.M. p.p.m. de cobalto
B.- agua de fondo

tipo	país de origen	Co
vermut seco	francia	0.03
vermut seco	canada	0.03
vermut seco	italia	0.03
vermut seco	canada	0.03
vino blanco seco	canada	0.03
vino blanco seco	francia	0.03
vino blanco seco	alemania	0.03
vino blanco seco	italia	0.03
vino blanco seco	yugoslavia	0.03
retsina	grecia	0.03
vino blanco dulce	canada	0.03
vino blanco dulce	canada	0.03
vino rojo seco	canada	0.03
vino rojo seco	canada	0.03
vino rojo seco	francia	0.03
vino rojo seco	francia	0.03
vino rojo seco	italia	0.03
vino rojo seco	españa	0.03
vino rojo dulce	canada	0.03
vino rosado	francia	0.03
vino rosado	portugal	0.03

TABLA 1.- CONTENIDO DE COBALTO (p.p.m.) EN VINOS.

TEMA V.

TECNICAS Y RESULTADOS

POR

FLAMOMETRIA.

- lución contiene 10,000 p.p.m. de potasio.
- (d).- Cloruro de sodio.- Secar NaCl (grado reactivo) a 100°C durante la noche. Pesar --- 25.422 gramos y diluir a 1 litro. Esta solución contiene 10,000 p.p.m. de sodio.
- (e).- Solución de fosfato.- Diluir 73 ml de H_3PO_4 al 85 % a 1 litro. Esta solución contiene 100,000 p.p.m. de fosfato.
- (f).- Solución de dextrosa.- Diluir 20 gramos de dextrosa (grado reactivo) a 100 ml con agua destilada.
- (g).- Solución de ácido clorhídrico.- Diluir 84-ml de HCl (grado reactivo) a 1 litro.

INSTRUMENTOS:

- (a).- Espectrofotómetro de flama Beckman modelo-DU con flama de oxígeno-hidrógeno y un fotomultiplicador unido.
- (b).- Frascos de polietileno para almacenar reactivos y concentraciones.
- (c).- Frascos volumétricos de 50 ml y 1 litro.
- (d).- Crisol de platino.

PROCEDIMIENTO:

Espectro de flama.- El espectro de flama de cada metal, ilustrado en la Fig 1, se utiliza para seleccionar la mejor longitud de onda de trabajo. El arco de línea del potasio a 768 nm (milimicrones) y de sodio a 589 nm no presentaron línea de interferencia espectral y muy baja señal de fondo con el instrumento específico usado. La señal de fondo es casi despreciable en el arco de línea del calcio, pero es significativamente grande en las cercanías de las bandas de óxido; el espectro de flama del magnesio presenta una banda molecular máxima a 371 y 383 nm, con una señal de fondo considerable a ambas longitudes de onda. La emisión a 383 nm es preferible debido a que sus niveles de señal de fondo están antes y después de la longitud de onda de máxima brillantez. La interferencia del espectro del hidróxido envuelve el arco de línea del magnesio a 285 nm no deseables con la flama de oxígeno-hidrógeno.

Las lecturas a un punto antes y después de la máxima emisión muestran la señal de fondo de la muestra. Sacando el promedio de estas lecturas a partir de la máxima emisión, las variaciones en la señal de fondo-

pueden ser minimizadas. La diferencia se designa como "unidad ascendente".

Curva de calibración.- La curva de calibración "semipermanente" para cada uno de los elementos, ilustradas en la Fig 2, se preparan para 1-10 p.p.m. de calcio, potasio y sodio y 1-50 p.p.m. de magnesio, en presencia de 1 % de dextrosa y 100 p.p.m. de fosfato. Las lecturas se hacen a las siguientes longitudes de onda: calcio 410, 422.7 y 430 nm; magnesio 376, 383 y 389 nm; potasio 740, 768 y 790 nm; sodio 570, 589 y 610 nm. Los ajustes óptimos del instrumento para cada metal están dados en la Fig 2, y las curvas de calibración son graficadas como "unidad ascendente" contra p.p.m.

Determinación de calcio, magnesio y sodio.- Pipetear 10 ml de vino dentro de un crisol de platino y evaporar para secar a 100°C. Quemar la materia orgánica sobre una flama muy baja, transferir a una mufla e incinerar a 550°C. Eliminar las pocas trazas de carbón humedeciendo varias veces y reincinerando la muestra.

Agregar 2 ml de HCl concentrado a la ceniza y evaporar la solución hasta 0.5 ml sobre una flama muy ba-

ja. Enfriar y transferir el contenido del crisol a un frasco volumétrico de 50 ml, diluir hasta la marca -- con agua destilada y mezclar bien.

Nuevas diluciones dependen de las concentraciones del metal en consideración. El calcio, magnesio y sodio pueden generalmente ser diluidos otras 5-10 veces. Sobre la suposición de que los tres metales pueden ser diluidos otras 5 veces, pipetear una alícuota de 10 - ml dentro de un frasco volumétrico de 50 ml conteniendo 100 p.p.m. de fosfato y 2.5 ml de solución de dextrosa. Diluir hasta la marca con agua destilada y mezclar bien.

Preparar 100 ml de solución concentrada acuosa - conteniendo: 10 p.p.m. de calcio, sodio, potasio y -- magnesio; 100 p.p.m. de fosfato; y 1 % de dextrosa. Cada muestra puede ser leída inmediatamente después - de concentrarla y el proceso repetirse de 3-5 veces.

Determinación de potasio.- Diluir 10 ml de vino - a 1 litro con agua destilada, leer la muestra previamente quemada, y la concentración acuosa de potasio - de 3-5 veces a la longitud de onda usada para la preparación de la curva de calibración.

CALCULOS:

$$\text{Para concentraciones: } T_{\max} - \left[\frac{T_b + T_a}{2} \right] = \text{Unidad Ascendente A}$$

$$\text{Para muestra: } T_{\max} - \left[\frac{T_b + T_a}{2} \right] = \text{Unidad Ascendente B}$$

En donde:

T_{\max} = % de transmisión a la máxima emisión.

T_b = % de transmisión antes de la máxima emisión.

T_a = % de transmisión después de la máxima emisión.

unidad ascendente teorica a partir de la curva de calibración.

$$\text{Factor de corrección} = \frac{\text{unidad ascendente teorica a partir de la curva de calibración.}}{\text{Unidad Ascendente A.}}$$

por lo tanto:

Unidad Ascendente B x Factor de corrección = Unidad Ascendente B corregida.

a partir de la curva de calibración:

Deducir las p.p.m. equivalentes para corregir la Unidad Ascendente B.

y: p.p.m. x Factor de dilución = p.p.m. en la muestra.

DISCUSION:

Operación y corrección de la fuente.- La carga e incrustación progresiva de la fuente reduce la sensibilidad. La aspiración del ácido acético glacial seguido por etanol se sugiere para eliminar el carbón debido al azúcar presente en vinos. La variación en el grado de brillantez exhibido por un metal específico a su longitud de onda de máxima emisión se notó para 5 fuentes nuevas y dos reparadas. La presión de gas óptima se encontró que varía entre fuentes después de prolongar su uso y repetir la limpieza. Estos acontecimientos se hacen imperativos para leer una concentración con cada determinación.

En la tabla 1 se muestran los datos químicos e incrementos en donde se puede ver que estos metales alcalis y alcalinos pueden ser determinados con exactitud por la técnica de flamometría.

INTERFERENCIAS:

La emisión de estos metales es afectada por materiales orgánicos y por aniones y cationes inorgánicos. Estos efectos pueden eliminarse por los procedimientos de dilución y adición, los cuales permiten la pre

paración de concentraciones las cuales son aplicables a cualquier ceniza de vino.

Material orgánico.- Los efectos de 1-20 % de sacarosa sobre la variación de las concentraciones de calcio, magnesio, potasio y sodio se presentan en la tabla 2. Las soluciones acuosas conteniendo diferentes porcentajes de sacarosa fueron probadas para la presencia de estos metales, y los datos fueron corregidos. Concentraciones de sacarosa menores al 5 % no tienen ningún efecto significativo. La dificultad de obtener datos para estos metales en presencia de grandes concentraciones de sacarosa se atribuye a la reducción en la atomización debido a la frecuente carga y carbonización en la fuente.

Los efectos de variar las concentraciones de etanol sobre la luz emitida por estos metales se presenta en la tabla 3. Más del 50 % de etanol aumenta la luz emitida por el potasio, cuando calcio, magnesio y sodio aumentaron su emisión de 5-50 % de etanol. La emisión no fue reproducible en presencia de más del 50 % de alcohol etílico, debido a los cambios en la tensión superficial.

La destrucción de los materiales orgánicos por incineración elimina los efectos de la viscosidad y de la tensión superficial, y reduce la carbonización e incrustación de sales en la punta del quemador.

Cationes.- Los metales presentados en la tabla 4 no se esperó que se hallaran en vinos, pero debido a la variedad de vinos y la gran cantidad de localidades en donde se producen, se consideró esencial el estudio de estos metales. Soluciones acuosas de los cationes, preparadas a partir de sales puras, se checkaron para la presencia de calcio, magnesio, potasio y sodio.

La lista de cationes en la tabla 4, con la excepción de litio, no tiene efecto apreciable sobre 10 a 50 p.p.m. de potasio y sodio. Algunos metales afectan las emisiones de calcio y magnesio.

Los cationes comunmente hallados en vinos son: cobre, hierro y manganeso. Algunos estudios han encontrado que los vinos contienen menos de 1 p.p.m. de cobre y aproximadamente 1-2 p.p.m. de manganeso. El hierro metálico en algunos vinos se reporta menor a 1 p.p.m. El hierro contenido en jugos se reporta menor a 10 p.p.m. Como todos los vinos tienen menos de 100 p.

p.m. de cobre, hierro y manganeso, el estudio está limitado a estas cantidades. Concentraciones de hierro-mayores a 2 p.p.m y concentraciones de manganeso mayo-res a 10 p.p.m. inhiben la luz emitida por el calcio-y el magnesio, cuando las concentraciones de cobre me-nores de 10 p.p.m. no tienen efecto.

Los efectos de la variación de las concentracio-nes de calcio, magnesio, sodio y potasio unos con o-tros se presentan en las tablas 5, 6 y 7.

Las concentraciones de calcio superiores a 100 -p.p.m. no fueron afectadas por menos de 200 p.p.m. de potasio y 500 p.p.m. de sodio. La presencia de 100 p.p.m. de magnesio no tuvieron efecto sobre menos de 50 p.p.m. de calcio. Las concentraciones de potasio mayo-res de 50 p.p.m. inhiben la emisión de magnesio. Arriba de 100 p.p.m. de calcio no afectan a menos de 10 -p.p.m. de magnesio, pero esto aumenta ligeramente la-emisión de 10 p.p.m. ó más. Las concentraciones de po-tasio y sodio inferiores a 1,000 p.p.m. no tienen efec-to una sobre otra. Ligeras variaciones superiores a 10 p.p.m. se debieron a la inestabilidad de la aguja del galvanómetro causada por un cambio en el selector de-varilla.

Los efectos combinados de estos elementos fueron evaluados. Los metales se leyeron solos, después de la adición de cada uno separadamente, y en presencia de todos los otros. No se observaron interferencias cuando calcio, magnesio y potasio estuvieron presentes en las concentraciones mostradas en la Fig 2.

Aniones.- Las concentraciones de un anión de 500 a 5,000 p.p.m. en presencia de 10 a 50 p.p.m. de las tierras álcalis y alcalinas se investigaron y se muestran en la tabla 8. Los aniones acetato, bicarbonato, cloruro, nitrato y sulfato no tienen apreciable efecto sobre el potasio y el sodio. Más de 500 p.p.m. de fosfato disminuyen la luz emitida por el potasio pero no afectan al sodio. La luz emitida por el calcio y el magnesio disminuyó por estos aniones. Por lo tanto, más de 1,000 p.p.m. de cloruro inhiben el calcio solo ligeramente, y más de 500 p.p.m. decrecen ligeramente la luz emitida por el magnesio.

Los vinos contienen menos de 1,000 p.p.m. de aniones fosfato y sulfato. Su eliminación de estas interferencias por dilución no fueron practicadas debido a que pequeñas cantidades de estos aniones causan considerable inhibición de la luz emitida por el cal-

cio y el magnesio. La disminución de la luz emitida - por las tierras alcalinas alcanza un máximo en presencia de ciertas concentraciones de fosfato y sulfato. Nuevamente, este decrecimiento en la brillantez de la emisión a partir de las tierras alcalinas, debido al fosfato trivalente, predomina sobre el causado por -- los aniones sulfato divalente. Estos efectos se pueden observar a partir de las Figs 3 y 4.

Para minimizar el efecto del fosfato y sulfato, - varios agentes complejantes fueron usados. Se encontró que la interferencia debido a estos aniones se reduce con la presencia de dextrosa. Se observó que el 1 % de dextrosa incrementa la sensibilidad de las emisiones del calcio y del magnesio en presencia de estos aniones a aproximadamente 87 % de lo obtenido a partir de una solución acuosa de estos metales. La -- constancia de estos valores para 20 a 1,000 p.p.m. de concentraciones de fosfato y sulfato hacen posible la eliminación de concentraciones simuladas. Este efecto dextrosa-fosfato es inmediato, y es estable por un mínimo de dos días. La investigación del mecanismo exacto por el cual la dextrosa afecta al fosfato no se -- realizó, pero otros materiales tales como glicerina -

inhiben el efecto del fosfato. Esto conduce a la espe
culación de que un complejo se pudo haber formado por
la dextrosa y el fosfato. (13,14).

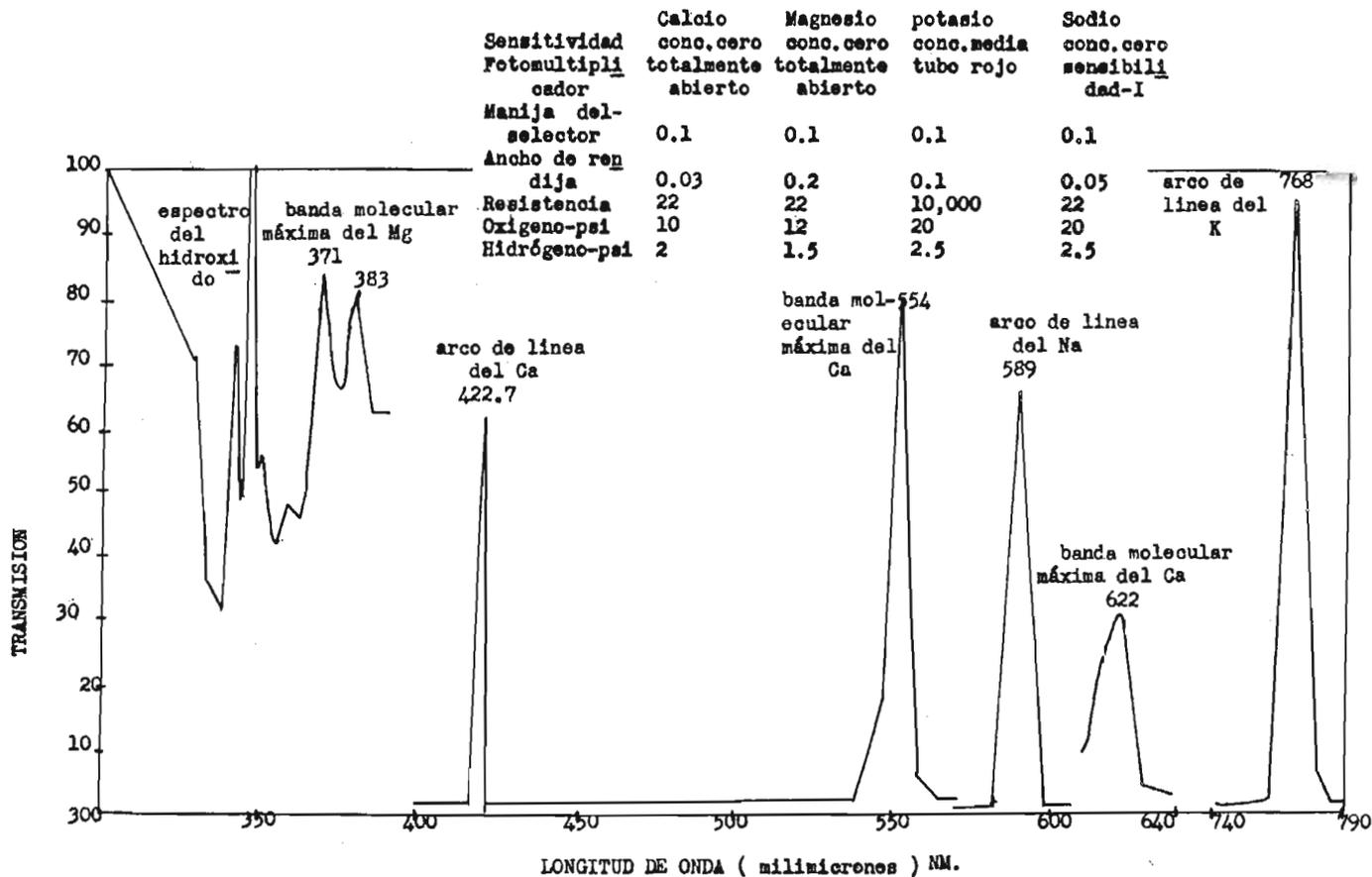
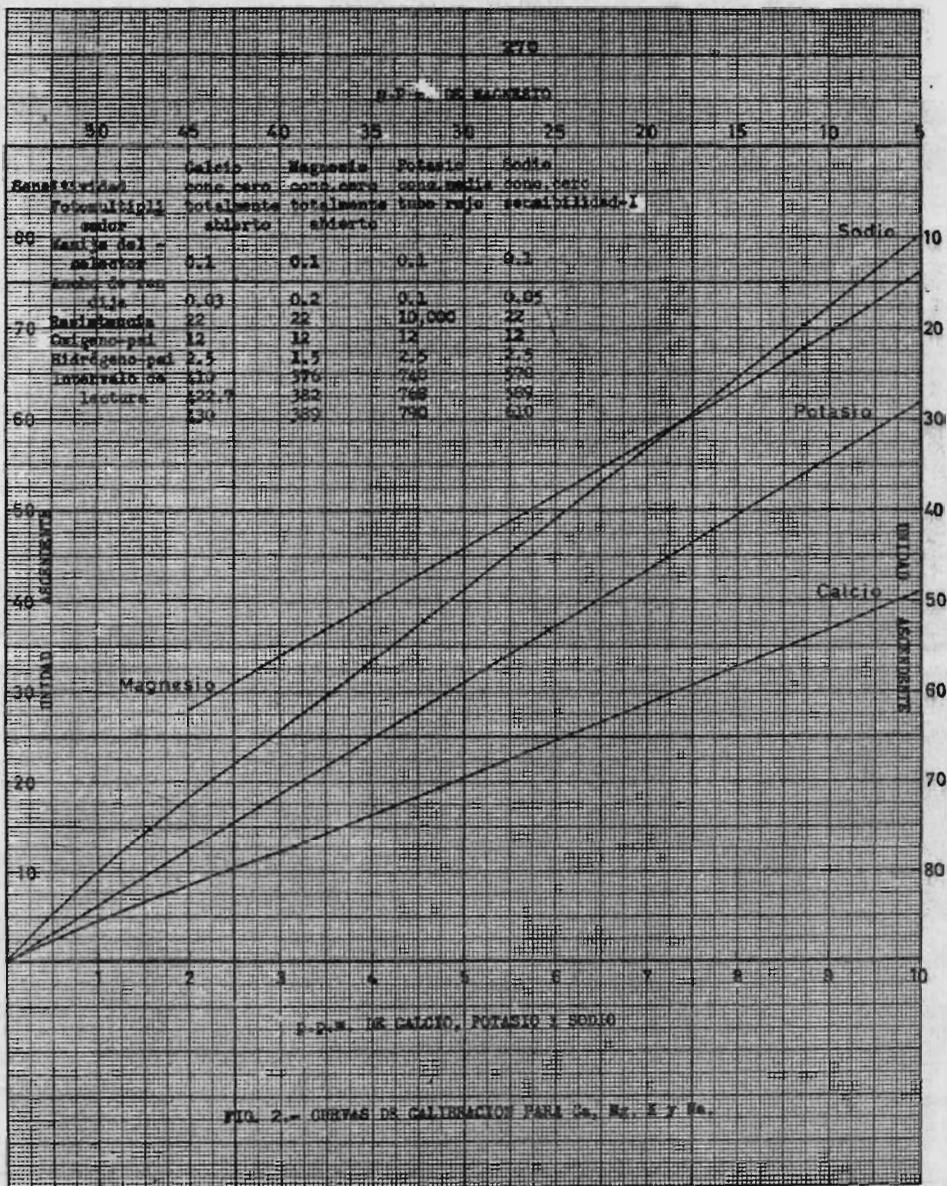


Fig. 1.- ESPECTRO DE FLAMA DEL CALCIO, MAGNESIO, POTASIO Y SODIO.



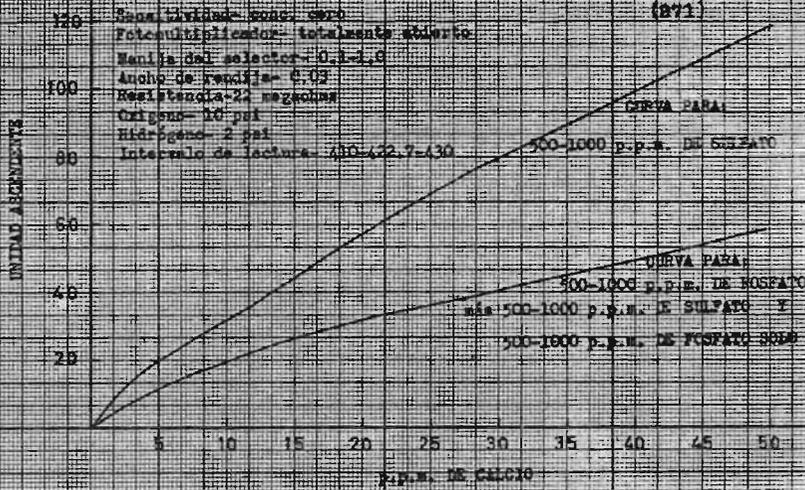


FIG. 3.- EFECTO DEL FOSFATO Y SULFATO SOBRE CALCIO.

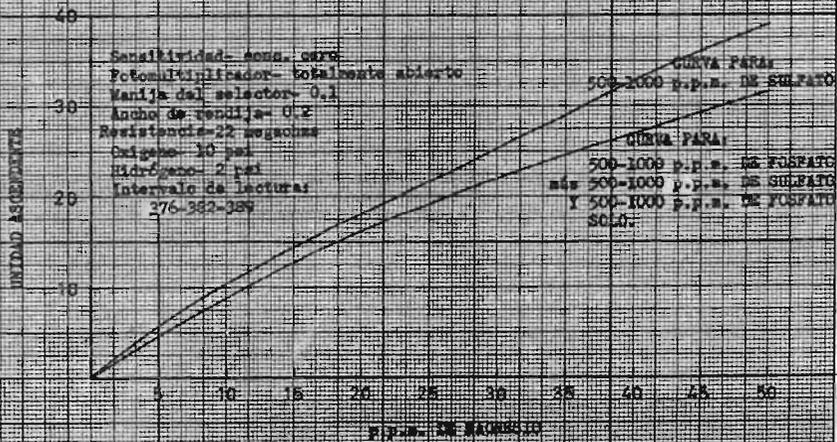


FIG. 4.- EFECTO DEL FOSFATO Y SULFATO SOBRE MAGNESIO.

Tipo de vino	vino + 100 ppm				vino + 50 ppm				vino + 20 ppm							
	Ca	Mg	Na	K	Ca, Mg, Na, K	Ca	Mg	Na	K	Ca, Mg, Na, K	Ca	Mg	Na	K		
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
zarzamora	93.2	96.3	27.3	859	195	191.3	130	960	142.5	150	80.5	910	117.5	125	48	890
mora	137.2	86	50.5	804	247.1	183.8	155	918	185.3	137.5	93.8	863	165	112.5	78.8	832
grosella	129.5	46	41	1052	227.9	151.8	148	1155	174.5	93.8	91.3	1095	149.4	65	61.7	1070
manzana	39	50	32	1125	151.8	157.5	135	1222	95	106.3	95	1175	66.3	76.3	52.6	1145
vermut	69.9	97.5	63.6	832	160	207.5	165	923	125	145	115	890	90	120	83	855

TABLA 1.- DATOS ANALITICOS

% de alcohol	sodio		potasio		calcio		magnesio	
	p.p.m.		p.p.m.		p.p.m.		p.p.m.	
	10	50	10	50	10	50	10	50
5	11	54.3	10.7	55.6	10.6	50.9	11.5	49.3
10	11.5	54.9	11	57.1	11.5	56.2	11.9	55.1
15	11.7	57.1	11.2	55.6	12.3	58.9	12.1	60.2
20	12.3	57.7	11.1	54.7	12.5	59.8	11.8	63.2
30	12.8	58.6	10.5	52.7	12.8	63.3	11.8	63.2
50	13.7	63.9	10.4	51.8	12.9	66.8	11.8	63.5
90	16.7	68.9	16.9	75	23.6	102.8	6.3	77

TABLA 3.-EFECTO DEL ALCOHOL SOBRE SODIO, POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO.

% de azúcar	sodio ppm					potasio, ppm				calcio, ppm				magnesio, ppm			
	10	20	30	50	100	10	20	50	100	10	20	50	100	10	20	50	100
1	9.8	19.8	30.2	49.7	99.8	9.8	20.6	50.4	101	9.8	19.7	47.3	99	10	20.2	49.6	97.9
2	9.8	19.8	30.2	49.8	101.3	9.8	20.4	49.5	99.2	9.7	19.6	48	96.6	10.2	19.7	53.4	97.8
3	9.5	19.5	29.1	49.5	101	10	20.5	49.7	101.1	9.9	19.8	47.6	96.6	10.2	23.2	54.1	96.5
4	9.4	19.8	30.1	50.1	101	10.1	20.3	50.1	101.1	9.9	19.5	48	96.9	10.2	21.3	54.8	99.9
5	9.5	18.7	29.8	49.4	99.4	10	19.5	49.5	100.9	9.8	19.8	48.6	99.8	10.2	21.3	53.4	94.4
10	9.3	18.1	29.3	50.4	98.9	9.7	18.7	47.8	98.7	10.1	20.4	50.8	101.9	9.5	18.4	56.1	88.2
15	8.5	17.6	28.3	48.9	99.8	9.4	18.2	47.6	98.3	10.2	20.5	52.3	104.2	8.4	19.8	52.6	88.2
20	8	17.1	27.6	47.8	99.3	8.7	15.9	46.2	98.5	10	19.8	51.1	104.5	8	19.7	49	99.7

TABLA 2.- EFECTO DEL AZUCAR SOBRE SOLUCIONES ACUOSAS DE SODIO, POTASIO, CALCIO Y MAGNESIO.

TABLA 4.-EFECTO DE CATIONES SOBRE SOLUCIONES ACUOSAS DE Na,K,Ca y Mg.

catión	ppm	sodio,ppm		potasio,ppm		calcio,ppm		magnesio,ppm	
		10	50	10	50	10	50	10	50
Al	100	10	49.5	9.9	50	4.4	34.8	4.9	40.9
B	100	10	50	9.9	49.7	5.6	25	5.8	26.5
Ba	100	9.7	48.8	9.6	50	10.3	50.4	9.7	50
Cd	100	10	50	9.9	49.7	9.2	48.6	9.2	49.3
Ca	100	10	50	10.2	50.7			9.7	57.5
Cs	100	9.5	49.7	10.3	52	8.5	49.4	8.1	50
Cr	100	9.8	50.3	10	50	4.9	31.4	6.5	35.5
Co	100	9.8	50	10	49.7	8.4	45.8		
Cu	2					10.5	50	10	49.6
	5					10.1			
	10					10	49.7	10	48.8
	50						49.5	9.1	45.5
Au	100	9.9	50.1	10.3	50.3	8.7	44.4	6.1	46
	100	10	50	9.9	49.8	10	49.6	9.2	49.4
	100	9.7	50.3	9.9	50	6.1	30.1	6.5	27.5
	Fe	2				10	50.5	9.5	50
Fe	5					9.3	49	8.8	48.7
	10					8.9	50	8	45.4
	50					6.8	50	9.8	48
	100	10.1	50.6	10	49.3	5.5	37.7	11.4	49
Li	100	8.1	47.1	9.2	48.6	8.6	44.6	5.6	37.3
Mg	100	9.7	49.6	10	49.3	9.9	49.2		
Mn	2					9.9	50	10	51
	5					10	50	9.6	52
	10					10.2	50.3	10	51
	50					9.7	49	8.6	49
Mo	100	9.7	50.2	9.8	50.3	8.4	45.6	7.5	47.9
	100	9.8	49.5	9.8	50	5.3	24.1	7.6	41.6
Nd	100	10	50	9.9	50	10.2	49.6	11.5	54
Ni	100	9.8	49.6	10	49.7	8.4	45.1	9.8	49.3
Pt	100	10.3	51.2	10	50	9.9	48.8	9.6	46.6
Pr	100	9.8	49.4	9.9	50	10	50	11.6	55.6
Rb	100	9.9	50	9.9	49.8				
Sm	100	9.9	49.5	9.9	50	10.1	49.6	11.6	55.6
Se	100	10	50	9.9	50	5.7	33.9	6	32.2
Sr	100	9.6	48.9	9.7	49.5	9.8	50	9.8	47.7
Tl	100	10	49.6	10	49.6	6.3	45.6		
Th	100	9.7	50	10	50	8.7	46.7	8.8	43.4
V	100	10.2	50.6	9.9	50	3.6	29.1	7.7	47.4
Zn	100	10.2	50.6	9.8	49.5	9.1	48.1	7.8	44.9
Zr	100	9.8	50.2	9.7	49.7	2.5	34	5.8	39.4

^aInterferencia debido a Tl a un arco de línea de 377.6 m μ .

Sodio o potasio	SODIO, ppm						POTASIO, ppm					
	10	30	50	100	500	1000	10	30	50	100	500	1000
ppm												
10	9.9	29.7	50.5	100.8	504	1005	10.1	29.7	50.5	100	504	1005
30	9.9	29.9	50.5	100.1	502	998	9.9	30.3	49.5	100.6	502	1002
50	9.9	29.9	50.2	100.8	504	1009	10	30.3	50	99.3	507	1002
100	9.8	29.4	50.5	101.5	502	991	9.9	29.7	50	100.6	502	1005
500	9.8	29.4	50.7	100.8	507	1009	10.2	30.6	50.7	101.3	507	1007
1000	10.1	29.9	50.5	103.9	509	1023	10.2	30.9	51.2	103.6	510	1015

TABLA 5.- EFECTO DE LAS SOLUCIONES DE SODIO Y POTASIO ENTRE SI.

calcio	calcio recuperado, ppm														magnesio agregado, ppm			
	sodio agregado, ppm						potasio agregado, ppm											
	10	30	50	100	500	1000	10	30	50	100	200	300	500	1000	10	30	50	100
3 ppm	2.9	2.9	3	3	2.9	3.1	3	2.9	2.9	2.9	2.7	2.7	2.9	2.8	2.9	2.8	2.8	2.9
5	5	5	5	5	5.1	5.1	4.8	4.9	4.8	4.8	4.5	4.4	4.4	4.4	5	4.9	4.9	4.8
10	9.8	9.9	9.9	9.8	9.4	9.5	10	9.8	9.9	10	9	8.6	8.4	8.4	9.9	9.9	9.7	9.7
20	19.8	19.8	19.7	19.5	19.2	18.7	19.8	19.8	20	20	19	18.1	17.9	18.1	20	19.6	19.5	19.5
30	30.3	29.8	29.5	29.8	29.9	28.6	29.8	29.8	29.8	29.8	29.3	28.3	27.2	25.3	30.3	29.4	29	29.3
50	49.4	49.4	49.6	49.1	48.9	48.4	48.9	48.5	48.3	48.5	48	47.2	46.1	43.7	49.8	48.2	48.4	47.7
100	100.2	100.4	99.8	99.1	98.6	97.6	99.6	99.1	99.4	99.6	99.6	95.3	94.1	91.9				

TABLA 6.- EFECTO DE MAGNESIO, POTASIO, Y SODIO SOBRE CALCIO EN SOLUCIONES ACUOSAS

Mag- nesio	magnesio recuperado, ppm																
	sodio agregado, ppm					potasio agregado, ppm					calcio agregado, ppm						
	10	50	100	500	1000	10	50	100	500	1000	2	3	5	10	20	50	100
ppm 2											2.1	2.1	1.9	2	2	1.9	1.8
3											3	3.1	3.2	3.2	3.3	2.9	3.1
5	4.8	4.1	3.6	3.5	3.5	5.1	5.4	5.1	5.3	3.6	5	5	5	4.9	5.3	5.1	4.9
10	9.4	8.2	7.3	6.4	6.9	9.9	10.9	11	10.5	7.9	10.1	10	9.6	10.1	10.3	10.2	9.7
20	20.9	17.7	17.9	14.5	11.5	19.8	19.8	19.5	19.5	16	19.9	20.2	19.8	21.5	22.3	23.1	23.1
30	31.2	30.3	27.5	22.5	21.9	30.3	30.3	31.4	29.7	26.6	30.5	30.2	29.9	32.9	33.2	34.8	34.1
50	48.8	49.1	48.1	40	38.8	48.3	49.2	50	48.3	40.7	50.6	52.3	53.2	52.1	53	55.5	57.5
100	100.6	100	100.6	91.5	77.9	99.5	99.8	99	98.5	80							

TABLA 7.- EFECTO DEL SODIO, POTASIO, Y CALCIO SOBRE MAGNESIO EN SOLUCIONES ACUOSAS.

ANION	sodio, ppm		potasio, ppm		calcio, ppm		magnesio, ppm		
	10	50	10	50	10	50	10	50	
	ppm								
acetato	500	10	48.8	10	49.6	7.9	45.4	6.5	48.1
	1000	10.1	50	10.2	50.4	7.9	42.7	6.1	40.6
	2000	10.1	49.3	10.4	51	7.6	40.5	6.1	35
	5000	10.3	50.5	10.3	51	7.5	38.5	7	29.1
bicar- bonato	500	10	50	10.2	49.5	8.1	39	7.6	48.1
	1000	9.9	51	10.5	50	8.1	27.9	6.8	42.3
	2000	9.9	48.8	10	50	7	20.9	7	34.6
	5000	9.8	50	10.8	50	6.4	20.9	6.9	32.7
cloruro	500	9.9	49.5	10	51.1	10	50	9.7	50
	1000	9.8	50	9.9	51.1	10	49.6	8.9	51.5
	2000	9.9	49.5	10.2	50.9	10	49.1	8.5	49.1
	5000	9.7	49.3	10	51.9	9.7	48.7	8.3	49.1
nitrato	500	10	50.4	10	49.6	6.9	33.9	10	49.7
	1000	10	50	9.8	50.1	6.9	32.9	9.6	48.9
	2000	10.2	49.6	10.1	49.6	6.9	32.3	9.8	43.2
	5000	9.9	49.6	9.8	49.6	6.9	32.5	9.8	48.9
fosfato	20					3.2		5.2	46.3
	50					3.2		5.2	34.7
	100					3.4		4.8	20.4
	200					3.4		4.7	17.7
	500	9.8	50.5	9.4	47	3.2	11.3	4.7	16.9
	1000	9.7	50.5	9.2	46.3	3.2	11.3	4.8	16.8
	2000	9.7	50.7	8.8	46.3	3.3	11.6	4.7	17.1
5000	10	50.7	8	43.8	3.6	13.5	4.8	18.7	
sulfato	20					6.1		6.6	46
	50					5.5		6.2	38.9
	100					5.5		5.4	30.8
	200					5.5		5.6	28.9
	500	10.8	49.8	9.8	49.5	5.7	23.5	5.7	21.5
	1000	10.8	50.5	9.7	49	5.7	23.5	5.5	21.1
	2000	10.8	50.7	9.8	48.5	5.7	23.5	5.7	22.1
5000	10.8	50.7	9.8	48.3	5.7	23.5	5.3	22	

TABLA 8.-- EFECTO DE LOS ANIONES SOBRE SOLUCIONES ACUOSAS DE

Na, K, Ca, y Mg.

TEMA VI.

CONCLUSIONES.

En el estudio bibliográfico sobre la determinación de algunos elementos inorgánicos que contaminan a las bebidas alcohólicas, después de una exhaustiva-revisión notamos que es un campo muy extenso en donde gran cantidad de investigaciones se han realizado, basándose generalmente en algún método primordial al cual se le hacen modificaciones ya sea cambiando reactivos, instrumentos, condiciones de trabajo ó modificando ligeramente la técnica.

De las técnicas tratadas en este trabajo se puede observar que la repetibilidad de los datos es buena, en general son sencillas y los reactivos utilizados en cada una de ellas son mínimos, algunos de los cuales son poco conocidos pero se indica el lugar en donde se pueden obtener.

Las técnicas de absorción atómica son más sencillas que las de colorimetría aún existiendo más técnicas de métodos colorimétricos que de métodos de absorción atómica, esto se debe a que el material (instrumentos) utilizados en absorción atómica es más caro.

mientras que los instrumentos requeridos en colorimetría son más simples y baratos.

De los tres métodos analizados las técnicas de flamometría son las más restringidas para su realización en un control de calidad ya que solo un número de elementos muy reducido pueden ser determinados por esta técnica.

Existen elementos que por sus características estructurales son más fáciles de determinar por técnicas específicas como es el caso de : sodio, potasio, calcio y magnesio los cuales en general son determinados por flamometría. Los otros elementos normalmente son determinados por cualquiera de los otros dos métodos.

En algunas determinaciones se observa que existen interferencias de otros elementos, tomándose en estos casos todas las precauciones posibles para separar estos elementos.

Podemos decir que el uso del contenido de este trabajo es sencillo y rápido de manejar, pudiendo proporcionar una ayuda tanto a nivel educativo como industrial, ya que podría utilizarse como un complement-

to en las prácticas en análisis instrumental, o como una herramienta para la realización de un control de calidad tan importante en la industria.

TEMA VII.

BIBLIOGRAFIA.

- 1).- Atomic Absorption Newsletter, Michael E. Varju, -
11, 2, 45 (1972).
- 2).- Atomic Absorption Newsletter, D. H. Strunk and A.
A. Andreasen, 6, 111 (1967).
- 3).- Atomic Absorption Newsletter, W. Slavin, 4, 330-
334 (1965).
- 4).- Atomic Absorption Newsletter/ Perkin-Elmer Corp.,
No. 1, March (1962) to Date.
- 5).- Analytical Methods for Atomic Absorption Spectro
photometry, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. -
(1968).
- 6).- Anal. Chem., W. J. Frierson, N. Patterson, H. Ha
rrill and N. Marable, 33, 1096-1100 (1961).
- 7).- Anal. Chem., Phillip Dec. Kratz, Jay I. Lewis --
and Arthur Feldman, 24, 3, 524-526 (1952).
- 8).- Anal. Chem., Morris Kenigsberg and Irwin Stone,
27, 8, 1339-1340 (1955).
- 9).- Anal. Chem., R. I. Marthens, and R. E. Githens,
24, 991 (1952).
- 10).- Anal. Chem., I. Stone, R. Ettinger and C. Gantz,
25, 893 (1953).
- 11).- Anal. Chem., A. Anton, 32, 725 (1960).

- 12).- Association of Official Agricultural Chemists, -
A. L. Brandon, 45, 638 (1962).
- 13).- Association of Official Agricultural Chemists, -
Maynard J. Pro and Alex P. Mathers, 37, 4, 945-
959 (1954).
- 14).- Association of Official Agricultural Chemists, -
Maynard J. Pro and Arthur D. Etienne, 36, 4, 1150-
1157 (1953).
- 15).- Anal. Chim. Acta, G. Gran, 14, 150 (1956).
- 16).- Atomic Absorption Spectrophotometry, 2nd. Ed., -
Pergamon Press Ltd, (1966), W. T. Elwell and J.-
A. F. Gidley.
- 17).- Brygmesteren, J. P. Jorgensen, 24, 1, 21-30 ---
(1967).
- 18).- Chimica, G. Kaderavek and S. Manetti, 45, 4, 186-
188 (1969).-
- 19).- Chim. Anal., R. Capelle, 43, 3, 111 (1961).
- 20).- Chim. Acta, E. I. Geiger and H. G. Muller, 26, -
996 (1943).
- 21).- Colorimetric Determination of Traces of Metals, -
E. B. Sandell, Interscience Publishers, N.Y., --
(1944).
- 22).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., Irwin Stone, 14, 6, -
479-481 (1942).

- 23).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., J. H. Yoe and C. J. -
Barton, 12, 405-409 (1940).
- 24).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., S. E. Q. Ashley, 11,-
72 (1939).
- 25).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., L. W. Conn, A. H. ---
Johnson, H. A. Trebler and V. Karpenko, 7, 15 --
(1935).
- 26).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., P. Gray and I. M. ---
Stone, 10, 415 (1941).
- 27).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., G. H. Bendix and Doris
Grabenstetter, 15, 10, 649-652 (1943).
- 28).- Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., Louis Gerber, Ralph I.
Claassen and C. S. Boruff, 14, 4, 364-366 (1942).
- 29).- Inorganic Qualitative Analysis, Richard B. Hahn-
and Frank J. Welcher, D. Van Nostrand Co., Inc.,
N.Y. (1963).
- 30).- Journal of the A.O.A.C., A. L. Brandon, 41, 122-
(1958).
- 31).- Journal of the A.O.A.C./ D. H. Strunk and A. A.-
Andreasen, 50, 2, 334-337 (1967).
- 32).- Journal of the A.O.A.C., M. K. Meredith, Sidney-
Baldwin and A. A. Andreasen, 53, 1, 12-16 (1970).
- 33).- Journal of the A.O.A.C., W. C. Stammer, 33, 607-
(1950).

- 34).- Journal of the A.O.A.C., E. J. Coulson, 19, 219-
(1936).
- 35).- Journal of the A.O.A.C., C. A. Greenleaf, 24, 337
(1941).
- 36).- Journal of the A.O.A.C., D. H. Strunk and A. A.-
Andreasen, 50, 2, 338-339 (1967).
- 37).- Journal of the A.O.A.C., J. C. Meranger and E. -
Somers, 51, 4, 922-924 (1968).
- 38).- Journal Inst. Brew., Ault, R. G., 76, 299-301 --
(1970).
- 39).- Journal Inst. Brew., E. Szobolotzky, 76, 245-249
(1970).
- 40).- Journal Inst. Brew., F. V. Harold and E. Szobo--
lotzky, 69, 3, 253-258 (1963).
- 41).- Journal Inst. Brew., J. M. M. Luykx, 66, 399(1960).
- 42).- Journal Inst. Brew., R. S. W. Thorne and E. J. --
Helm, 63, 415-435 (1957).-
- 43).- Journal Inst. Brew., J. R. Hudson and A. D. Rudin,
65, 414 (1959).
- 44).- Journal Inst. Brew., L. Chapon, pag. 299 (1965).
- 45).- Journal Inst. Brew., A. G. Clark, pag. 318(1960).
- 46).- Journal Inst. Brew., J. R. Hudson, pag. 127 ---
(1955).

- 47).- Journal Inst. Brew., P. A. Martin, 79, 289-293 -
(1973).
- 48).- Journal Inst. Brew., J. P. Weiner, F.R.I.C. and
L. Taylor, B. Sc., F.R.I.C., 75, 195-199 (1969).
- 49).- Journal Inst. Brew., J. Weiner, 80, 486-488 ---
(1974).
- 50).- Journal of the A.S.S.B.T., T. D. Carpenter and -
S. E. Bichsel, 15, 5, 369-379 (1969).
- 51).- Journal Ass. Pub. Anal., D. J. Snodin, 11, 2, --
47-51 (1973).
- 52).- Journal Inst. Brew., J. Andrews and W. J. Strin-
ger, 211 (1953).
- 53).- Journal Inst. Brew., J. Andrews and G. A. F. ---
Harrison, 60, 2, 135-145 (1954).
- 54).- Journal Inst. Brew., R. E. Essery, 51, 185-188 -
(1945).
- 55).- Journal Inst. Brew., G. Hagues, 37, 366-372 (1931).
- 56).- Journal of the A.O.A.C., D. H. Strunk and A. A. -
Andreasen, 48, 3, 478-482 (1965).
- 57).- Journal of the A.O.A.C., C. H. McBride, 48, 406-
412 (1965).
- 58).- Journal of the A.O.A.C., A. L. Brandon, 45, 638-
644 (1962).

- 59).- Methods of Analysis of the American Society of -
Brewin Chemists, Madison, Wis., (1958).
- 60).- Metodos Instrumentales de Análisis, Hobard H Wi-
llard y L. Merritt, Jr., Compañía Editorial Con-
tinental, S.A. (1972).
- 61).- Official Methods of Analysis 11Th. Ed. (1970), -
A.O.A.C. Washington, D.C., Chapter 9.
- 62).- Official Methods of Analysis (1970), Secs. 9057-
9062.
- 63).- Official Methods of Analysis 10Th. Ed., (1970), -
A.O.A.C., Washington, D.C., Secs. 10052, 10053,-
10056.
- 64).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., M. W. Brenner, M. J.
Mayer and S. R. Blick, 165-174 (1963).
- 65).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., I. Stone and P. F. -
Gray, (1965) in Press.
- 66).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., M. W. Brenner, J. L.
Owades and Jakovac, pag. 69 (1961).
- 67).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., A. L. Brandon, pag.-
228-236 (1969).
- 68).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., M. A. Jimenez y Eli-
zabeth Gauldin, 233-243 (1964).
- 69).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., R. L. Steiner and R.
T. Oliver, 111-113 (1963).

- 70).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., Helen Taachman, Carlyle S. Gantz and Leonard T. Saletan, 5-17(1970).
- 71).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., Irwin Stone, Carlyle S. Gantz and Leonard T. Saletan, 111-113 (1963).
- 72).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., Edward Segel and Albert F. Lautenbach, 49-54 (1964).
- 73).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., R. Parson, 152-154 - (1964).
- 74).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., Weissler Harold E. - and Yadav Kamal P., 51-53 (1969).
- 75).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., S. W. Frey, W. G. - Dewitt and B. R. Bellomy, 199 (1966).172-176.
- 76).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., S. W. Frey, W. G. - Dewitt and B. R. Bellomy, 199 (1967).
- 77).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., I. Stone, Carlyle S. Gantz and Leonard T. Saletan, 149-157 (1963).
- 78).- Proc. Am. Soc. Brew. Chem., Ann. Meet, M. W. Brenner, L. Bernstein, S. R. Blick et B. K. Blen--- kinshie, 187-193 (1965).
- 79).- Principles of Instrumental Analysis, Douglas H.- Skoog and Donald M. West, Holt, Rinchart and Winston, Inc., N.Y. (1971).
- 80).- Colorimetric Methods of Analysis, F. D. Snell, Vol. 2, D. Van Nostrand Co., N.Y., (1949).