

Tesis de Posgrado

Determinación colorimétrica del magnesio en aguas por medio del amarillo de titanio

Rava, Italia A. L.

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rava, Italia A. L.. (1946). Determinación colorimétrica del magnesio en aguas por medio del amarillo de titanio. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0425_Rava.pdf

Cita tipo Chicago:

Rava, Italia A. L.. "Determinación colorimétrica del magnesio en aguas por medio del amarillo de titanio". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0425_Rava.pdf

**DETERMINACIONES COLORIMETRICAS DEL
MAGNESIO EN AGUAS POR MEDIO
DEL AMARILLO DE TITANIO**

**Trabajo de Tesis presentado por Italia A.L.Rava,
para optar al título de Doctora en Química.**

Fes. W. 425

Mi agradecimiento al Sr. Director de los Laboratorios de la Administración Nacional del Agua, Profesor Dr. Rogelio A. Trelles, quien me facilitó el material necesario para realizar este trabajo. Al Profesor Dr. Daniel J. Bengolea, bajo cuya dirección se efectuaron las experiencias, mi más sincero reconocimiento por sus valiosas enseñanzas.

MÉTODOS PARA LA DETERMINACION DE MAGNESIO EN AGUAS

Entre los métodos graviastricos el mas comunmente usado es el método del pirofosfato, que consiste en precipitarlo como fosfato amónico-magnésico; como otros elementos tambien dan lugar a fosfatos insolubles, la precipitación debe hacerse después de la eliminación correspondiente. Se procede primero a eliminar la sílice insolubilizándola por tratamiento con ácido clorhídrico y en el filtrado se precipita el hierro (férrico), aluminio, manganeso y fosfatos, por doble precipitación con amoniaco en presencia de cloruro de amonio y bromo. Si el calcio se halla presente en cantidades suficientemente grandes como para interferir, se elimina precipitándolo como oxalato. Debe tenerse en cuenta que parte del magnesio puede perderse durante estas operaciones, particularmente si se halla presente fósforo e si se realiza una sola precipitación con hidróxido de amonio y oxalato de amonio.

Uno de los inconvenientes del método es que el precipitado puede hallarse contaminado por otros fosfatos de magnesio como $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3$ ó $(\text{PO}_4)_2(\text{NH}_4)_4\text{Mg}$ y los tres fosfatos de amonio; también debe tenerse en cuenta que las sales de sodio y especialmente las de potasio, impurifican el precipitado, sustituyendo el radical amonio por metales alcalinos. (1)

El método gravimétrico de la oxina se basa en la propiedad de varios metales, como aluminio, zinc, hierro, níquel, cobalto, cobre, manganeso y magnesio, de precipitar bajo forma bien definida y cristalina, con la 8-hidroxiquinolina. (2)

El magnesio puede ser precipitado cuantitativamente con 8-hidroxiquinolina a pH 9,5 a 13, realizándose mejor la precipitación por adición de la solución de oxina a la solución amoniacal de magnesio; la oxina tiene tendencia a ser arrastrada por el precipitado, debiendo evitarse un gran exceso de reactivo. El precipitado tiene la siguiente composición : $Mg(C_9H_6OH)_2 \cdot 2H_2O$ después de desecado a 105° ; se hace rápidamente anhidro cuando se calienta a 160° , pero a esta temperatura se descompone débilmente.

La precipitación del magnesio como quinolato requiere la ausencia de otros metales, a excepción de los alcalinos; casi todos ellos dan hidroxiquinolatos débilmente solubles en solución amoniacal. Pequeñas cantidades de calcio pueden estar presentes; pero comunmente debe hacerse la doble precipitación, o mejor aún, precipitarlo como oxalato. En presencia de grandes cantidades de metales alcalinos conviene efectuar la doble precipitación.

El método del hidroxiquinolato tiene ventajas con respecto al método clásico del fosfato : entre ellos, la de secar el precipitado hasta peso constante, a baja temperatura,

en lugar de calcinar y la rapidez del mismo.

Carruthers (3) describe un método polarográfico para la determinación del magnesio, precipitándolo con 8-hidroxiquinolina y reduciendo el precipitado en presencia de un buffer de fosfato. Stone y Furman modifican el método polarográfico valorando el exceso de oxina sin eliminar el precipitado, evitando así las dificultades que se producen al realizar la filtración. El método se basa en la disminución de la altura de la onda de una solución de concentración dada de 8-hidroxiquinolina, por precipitación de una parte de la misma con magnesio, en una solución buffer de pH 10, sin eliminación del precipitado. Los cationes que precipitan bajo estas condiciones deben ser eliminados.

Entre los métodos volumétricos citaremos el de Stolba, que fué modificado por Handy y que se basa en la siguiente reacción



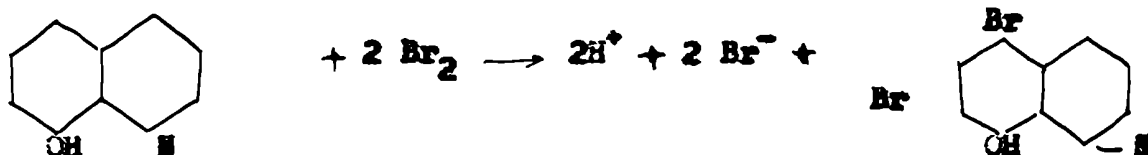
Los puntos más importantes del método son : precipitar y lavar el fosfato de acuerdo con la práctica usual, eliminar el líquido amoniacal de lavado, disolver el precipitado con un exceso medido de ácido sulfúrico en presencia de naranja de metilo y valorar con hidróxido de sodio hasta color amarillo. Si las soluciones son equivalentes, la diferencia de volúmenes usados representa el ácido sulfúrico necesario para convertir el

fosfato terciario : $Mg NH_4 \cdot PO_4$ en fosfato primario : $NH_4 \cdot H_2PO_4$ ó $Mg(H_2PO_4)_2$. El exceso de fosfato secundario precipitante y el líquido amoniacal de lavado deben ser eliminados, porque ambos pueden conservar ácido sulfúrico : el primero en formar la sal primaria y el segundo en la neutralización. (4)

La valoración del magnesio con palmitato de potasio se emplea en el análisis técnico de aguas naturales; no da buenos resultados cuando se elimina el calcio como oxalato, siendo preferible eliminarlo como carbonato. Una vez precipitado el calcio, se filtra y al filtrado se le agrega el indicador compuesto por heliantina y xileno cianol FF en alcohol metílico; se añade ácido clorhídrico 0,1 N hasta viraje del indicador, se alcaliza en presencia de fenolftaleína y se valora con palmitato de potasio hasta color rosado permanente. (5) Se han obtenido excelentes resultados en los análisis de aguas cuyo contenido en calcio y magnesio se conocía aproximadamente.

El método volumétrico de la oxina consiste en precipitar el magnesio como hidroxiquinolato y determinar la oxina en el precipitado con bromato en presencia de bromuro. El método tiene especial ventaja para determinar pequeñas cantidades de este metal.

En la determinación de la oxina en medio ácido, un mol de la última requiere cuatro equivalentes de bromo.



Por lo tanto, un mili-mol de un metal bivalente en el precipitado de oxina, requiere 8 mili-equivalentes de bromo y un milimol de un metal trivalente, 12 mili-equivalentes.

Una vez precipitado el magnesio como oxinato, se disuelve en ácido clorhídrico y se valora con bromato. La valoración directa de los precipitados disueltos, con bromato, no da resultados satisfactorios porque es muy difícil ver el punto final; de cualquier manera, el agregado de indicador es recomendable porque permite la investigación de un ligero exceso de bromo. La adición de yoduro de potasio a la solución, da lugar a la aparición de un precipitado pardo por formación de un compuesto de adición del yodo con la dibromo-hidroxiquinolina, el cual se descompone rápidamente durante la valoración con tiosulfato. En lugar de la valoración por retorno iodométricamente, se puede agregar un exceso de solución de arsenito de sodio de título conocido y valorar este exceso con bromato.

Este procedimiento permite determinar con precisión suficiente 0,1 mg de magnesio.

Pasaremos a revisar los métodos colorimétricos

cos que son los más numerosos y convenientes por su rapidez.

Muchos procedimientos han sido descritos para la determinación colorimétrica del magnesio después de su precipitación como 8-hidroxiquinolato en solución amoniacal. La hidroxiquinolina en el precipitado puede ser determinada con el reactivo fenol de Folin, con hierro (férrico) en medio acético o clorhídrico muy diluido (coloración azul verdosa debida al hidroxiquinato férrico) o por conversión, en un colorante azoico, mediante el uso del ácido diazo-benceno-sulfónico. Teniendo en cuenta que la oxina da precipitado con varios metales en solución amoniacal, estos deben ser completamente separados antes de aplicar el método. Cuando se trabaja en medio acético, pequeñas cantidades de Al, Fe (férrico), cobre y otros metales pueden ser precipitados con la 8-hidroxiquinolina. El calcio, a menos que se halle presente en muy pequeña concentración, debe ser separado como oxalato, ya que el quíholato de calcio no es muy soluble y puede precipitar conjuntamente con el magnesio.

De acuerdo con Sideris, es posible separar el magnesio del aluminio, hierro, manganeso, plomo y zinc, precipitando estos metales como hidroxiquinolatos en solución amoniacal y extraerlos con cloroformo: el quinolato de magnesio, que no está disuelto, puede ser separado por filtración. Este procedimiento parece dar buenos resultados, pero no existen suficientes datos para demostrar su aplicación para trazas de magnesio.

Otros métodos han sido usados para determinar colorimétricamente pequeñas cantidades de magnesio; incluyen :

La formación de una laca anaranjada con la curcumina, en solución alcalina, en presencia o ausencia de fosfato.

El procedimiento turbidimétrico o nefelométrico, basado en la formación de suspensiones con fosfato trisódico o ferrocianuro de amonio.

La precipitación del magnesio como fosfato amónico y valoración del precipitado comparándole con tipos de color amarillo, después del agregado de solución de nitrato de amonio; el color es proporcional a la cantidad de fosfato y por lo tanto al contenido en magnesio. La presencia de otras sales en cantidades moderadamente grandes no tiene influencia en la exactitud del método, dentro del error propio del mismo. (6)

La determinación colorimétrica del magnesio como oleato (7) se basa en la formación de una coloración amarilla pálida debida a la suspensión coloidal del oleato de magnesio; teniendo en cuenta que el calcio produce coloración análoga, este debe ser eliminado.

El método del amarillo de titanio consiste en la adsorción de este colorante por el hidróxido de magnesio; de él nos ocuparemos en detalle más adelante.

No insistiremos sobre los métodos gravimétricos ya consagrados, pues nuestro propósito es experimentar con un método rápido que posea suficiente sensibilidad y exactitud para ser usado en determinaciones de rutina.

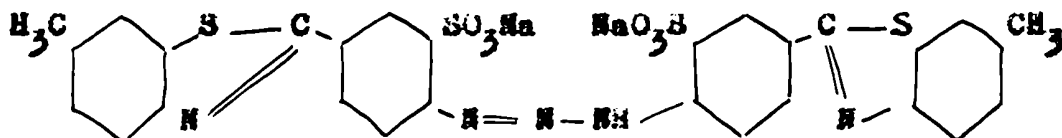
Entre los métodos colorimétricos elegiremos el del amarillo de titanio, que tiene sobre los otros la ventaja de que puede ser aplicado en presencia de cantidades relativamente grandes de calcio, pero requiere la ausencia de cualquier cantidad apreciable de sales de amonio.

Trataremos de ver si el método del amarillo de titanio permite desarrollar un procedimiento espectrofotométrico rápido, comparable en exactitud al método gravimétrico oficial, y menos sujeto a inexactitudes que los métodos volumétricos.

DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DEL MAGNESIO

POR EL AMARILLO DE TITANIO

Cuando se precipita (8) hidróxido de magnesio en presencia de amarillo de titanio por medio del hidróxido de sodio ($\text{pH} > 12$), el color del reactivo varía del amarillo al rojo anaranjado. El amarillo de titanio es la sal de sodio del ácido dihidrotio-*p*-toluidin-sulfónico :



Existe un equilibrio entre el colorante y la laca, siguiendo la formación de ésta las leyes simples de la adsorción.

Cuando se usan soluciones diluidas de magnesio, la laca formada permanece dispersa por un periodo bastante largo, particularmente en presencia de coloides protectores como el almidón, agar ó dextrina. La suspensión aparece clara y tiene el mínimo de transmisión a una longitud de onda de 525 milimicrones; se la compara espectrofotométricamente con un blanco conveniente. Las lecturas de las transmisiones son reproducibles y suficientemente constantes como para realizar observaciones preci-

sas.

La laca es mantenida en suspensión por fuerzas electrostáticas creadas por las sales de calcio y el coloide protector; las suspensiones preparadas sin sulfato de calcio y almidón o productos similares, floculan o dan lecturas de transmisión que no son reproducibles.

La reacción está sujeta a la interferencia de varios metales : ciertos hidróxidos (ej. cadmio) adsorben el amarillo de titanio y producen un cambio de color ⁽⁹⁾ . Algunos metales que dan hidróxidos solubles en exceso de hidróxido de sodio, particularmente el aluminio y el estaño, interfieren disminuyendo el color; aún cantidades tan pequeñas como 4 p.p.m. de aluminio reducen la intensidad del color. Esta interferencia resulta de la adsorción, por el hidróxido de magnesio, del aluminio ó estagnato.

El ión fosfato destruye el color cuando está presente en cantidades superiores a 100 p.p.m.. El calcio puede encontrarse en cantidades superiores a 100 p.p.m.; habiéndose demostrado que en concentraciones muy grandes produce un aumento en la intensidad del color, debe ser eliminado cuando la relación de calcio a magnesio es mayor de 50.

PARTE EXPERIMENTAL

La técnica adoptada para la reacción es la siguiente : en un matraz aforado de 100 ml se mide el volumen necesario de muestra que debe contener entre 0,1 y 1,1 mg de magnesio. Para aguas que requieran muestras menores de 10 ml se usa una microbureta que permite apreciar 0,001 ml. La mayor cantidad de muestra que puede emplearse es de 49 ml, y si el agua contiene menos de 2 p.p.m. de magnesio deben ser acidificadas ligeramente con ácido clorhídrico y concentradas por evaporación, preferiblemente en recipientes de platino, teniendo en cuenta que se observan algunas anomalías al usar vidrio o porcelana.

Se añade a cada matraz 1 ml de ácido sulfúrico normal, 10 ml de solución de almidón ^X al 1 %, 20 ml de solución saturada de sulfato de calcio, 10 ml de solución de amarillo de titanio al 0,05 % y 10 ml de solución 2 N de hidróxido de sodio.

La solución se lleva exactamente a 100 ml con agua destilada, se vierte en un frasco Erlenmeyer de 250 ml con tapón esmerilado y se agita vigorosamente durante cinco minutos.

X En esta etapa de la técnica se puede introducir la siguiente modificación: sustituir el almidón por Aponol, que como aquel tiene por objeto, mantener en suspensión el hidróxido de magnesio. La forma de emplearlo sería disolviendo el amarillo de titanio en Aponol al 2 % (S. Saifer y F. Clark, Ind. and Eng. Chem. 12:759) (1945).

Una porción de la suspensión se lleva a un tubo del espectrofotómetro y tan pronto como las burbujas de aire hayan desaparecido, se determina la transmisión referida al blanco, con una longitud de onda de 525 milimicrones. El ensayo en blanco se realiza utilizando los mismos reactivos y solo sirve para determinaciones que se efectúan en el día. Los miligramos de magnesio de las muestras tomadas se leen en la curva de calibración del aparato, reduciéndolas a p.p.m.; la construcción de la misma se verá más adelante.

El método resulta cómodo, puesto que el tiempo que requiere la ejecución del análisis completo es de 20 minutos, en tanto que la intensidad del color es constante durante 1 hora.

Reactivos

- a) Solución acuosa de amarillo de titanio al 0.05 %
- b) Solución saturada de SO_4Ca : se prepara disolviendo 5 g del reactivo en 1 litro de agua destilada y agitando durante 4 horas.
- c) Solución de almidón al 1 % : debe prepararse diariamente partiendo del almidón soluble.
- d) Solución N de ácido sulfúrico
- e) Solución 2 N de hidróxido de sodio
- f) Solución estándar de magnesio al 0.01 % : 1 ml = 0.1 mg Mg

Construcción de la curva de calibración

La coloración obtenida en esta reacción sigue la ley de Lambert-Beer (trabajando entre 0,1 y 1,1 mg de magnesio). Para comprobar esta afirmación efectuamos la representación gráfica de las extinciones obtenidas con cantidades crecientes de magnesio, en función de dichas cantidades.

Si llamamos

- I_t : intensidad de la luz transmitida
- c = concentración de magnesio puesto en reacción
- I_0 : intensidad de la luz incidente
- l : espesor de la capa absorbente en cm
- e : base de los logaritmos naturales
- k : índice o coeficiente de absorción

La ley de Lambert-Beer expresa :

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l} = I_0 \cdot 10^{-0,4343 k \cdot c \cdot l}$$

el valor $0,4343 \cdot k$ es una constante que llamaremos ϵ (coeficiente de extinción)

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$$

$$\therefore -\lg \frac{I_t}{I_0} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

Se llama

$$\frac{I_t}{I_0} = T = \text{transparencia}$$

$$y \quad - \lg \frac{I_t}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I_t} = E \quad (\text{extinción})$$

por lo tanto la ley se puede expresar :

$$E = \epsilon \cdot c \cdot l$$

y llamando coeficiente de extinción $K_h = \frac{E}{l} = \epsilon \cdot c$ queda

$$K_h = \epsilon \cdot c \quad (1)$$

Cuando la concentración se hace igual a uno, se llega finalmente a la definición del coeficiente de extinción específico ϵ_0 , que es el coeficiente de extinción de una solución que contiene la unidad de peso (expresada en gramos o miligramos) en el volumen de líquido usado.

De la fórmula (1) se deduce que : si la reacción sigue la ley de Lambert-Beer, la representación gráfica de los coeficientes de extinción en función de las concentraciones respectivas será una recta que pase por el origen ($K_h = 0$ para $c = 0$) y cuya inclinación estará dada por el valor de ϵ .

tes de magnesio, de 0,1 en 0,1 mg y se efectúa la reacción como se indicó anteriormente. Se obtiene una escala del anaranjado al rojo.

Las determinaciones se hicieron empleando el fotómetro de Pullfrich.

Para construir la curva de calibración correspondiente se ha utilizado el filtro 8 53 y las cubetas de 3 cm de espesor, repitiéndose las determinaciones con otras de 2 cm, a los efectos de establecer, por comparación de ambas curvas, el tipo más conveniente de cubeta a utilizar en las determinaciones subsiguientes.

Reproducimos en los cuadros 1 y 2 los valores de las transparencias obtenidas.

- CUADRO 1 -

Cantidad de magnesio presente mg	Transparencia %	Extinción E	Coficiente de extinción $E_d = \frac{E}{C}$
0,0	100	0	0
0,1	62,3	0,21	0,070
0,2	43,8	0,36	0,120
0,3	29,0	0,54	0,180
0,4	20,3	0,69	0,230
0,5	14,5	0,85	0,283
0,6	8,3	1,09	0,363
0,7	6,7	1,18	0,393
0,8	4	1,40	0,466
0,9	4	1,40	0,466

Estos valores han sido obtenidos utilizando la cubeta de 3 cm.

Gráfico No 1. - Cubeta l=3cm.

Mg mg.	T %
0	100
0.1	62.3
0.2	43.8
0.3	29
0.4	20.3
0.5	14.5
0.6	8.3
0.7	6.7
0.8	4
0.9	4

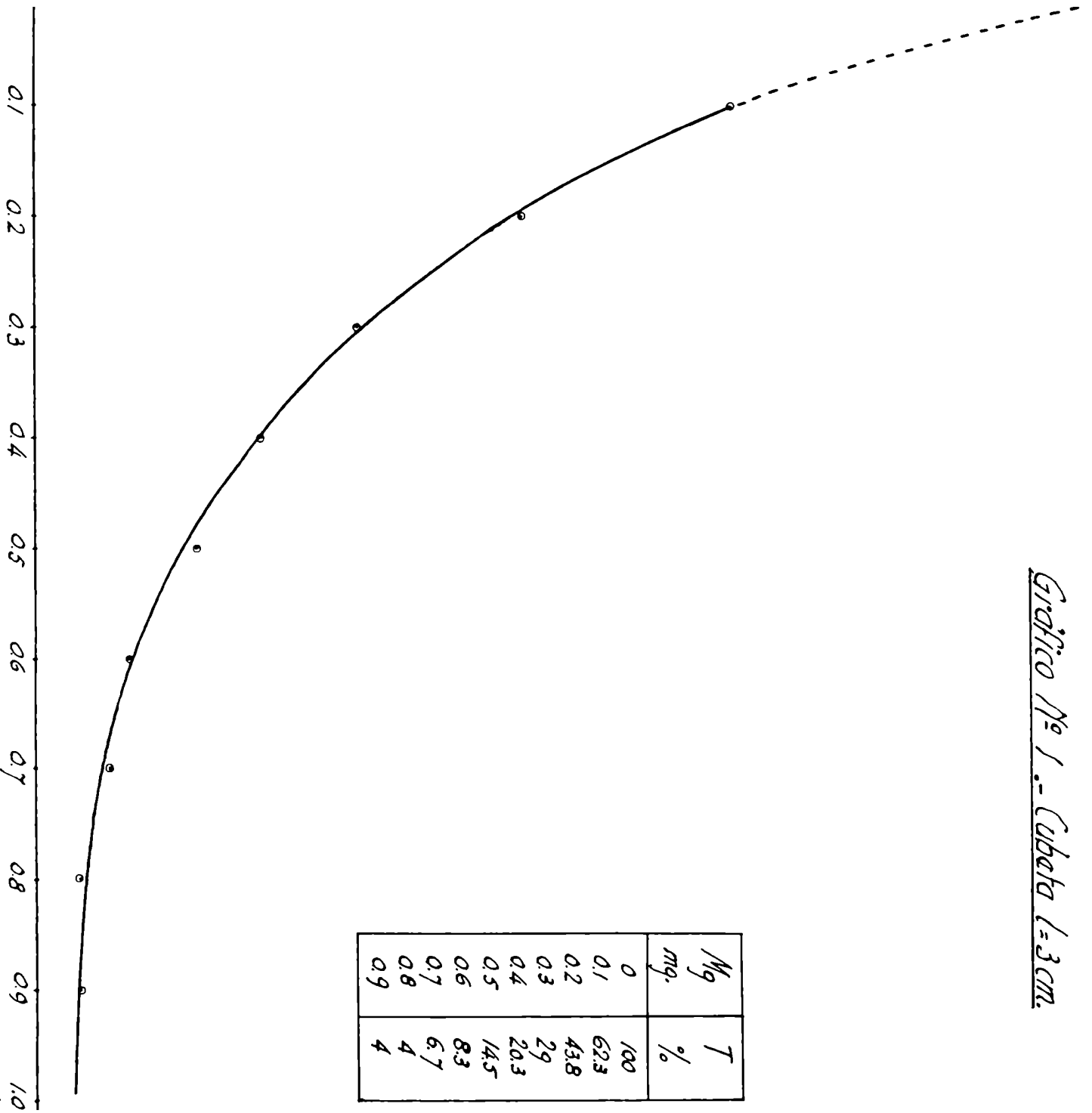
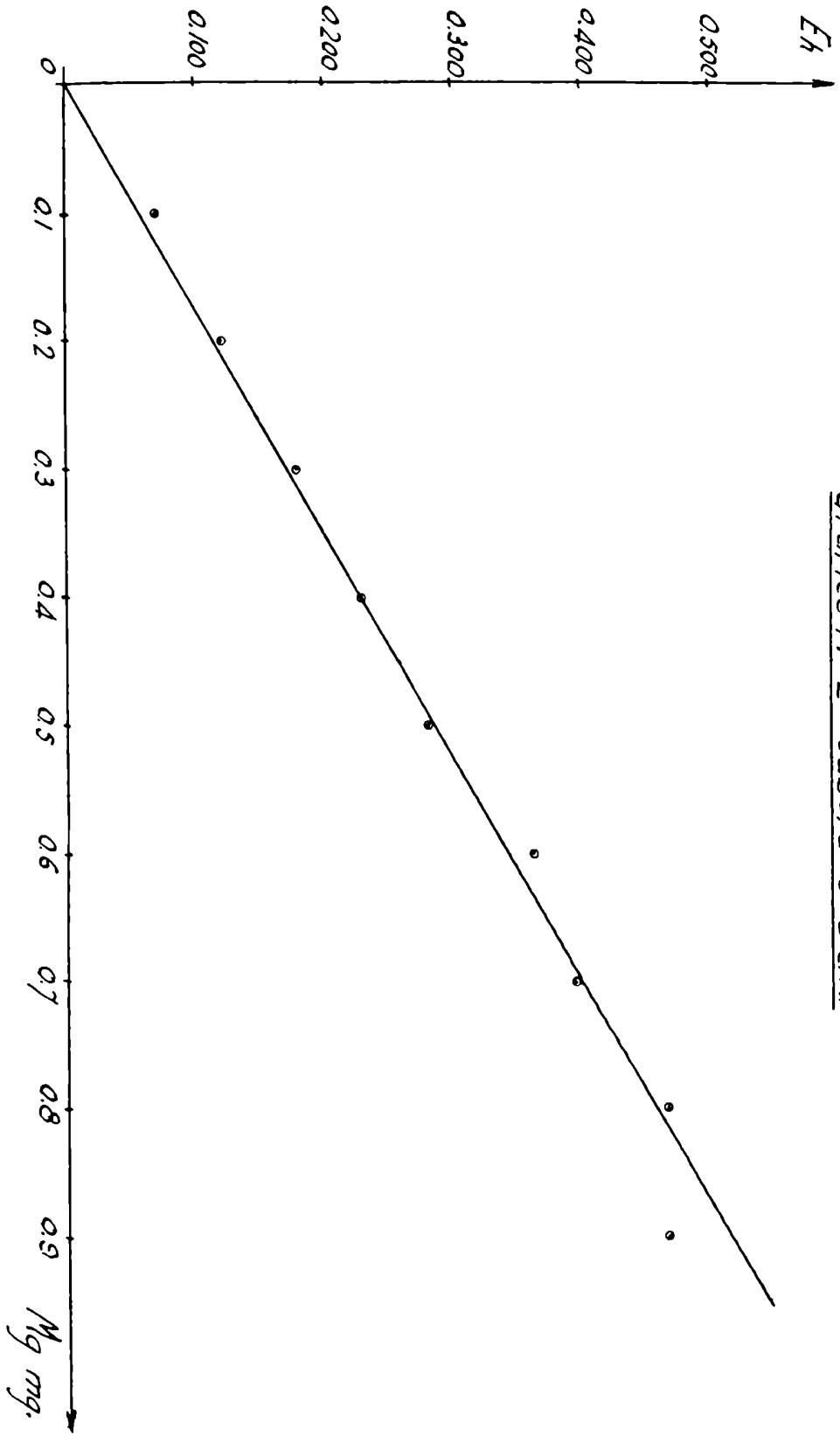


Gráfico N° 2 - Cubeta l = 3 cm.



- CUADRO 2 -

Determinaciones efectuadas empleando la cubeta de 2 cm.

Cantidad de magnesio presente mg	Transparencia %	Extinción E	Coefficiente de extinción $E_d = \frac{E}{I}$
0,0	100	0	0
0,1	79,3	0,10	0,050
0,2	59,7	0,22	0,110
0,3	48,3	0,32	0,160
0,4	39	0,41	0,205
0,5	27,7	0,56	0,280
0,6	19,5	0,71	0,355
0,7	13,7	0,86	0,430
0,8	10	1,00	0,500
0,9	9,2	1,04	0,520

Estos valores han sido representados en los gráficos 1 y 3 respectivamente, donde figura las transparencias en función de las concentraciones. Comparando ambas curvas se observa que la primera tiene mayor pendiente y por lo tanto ofrece menor indeterminación en las lecturas que se hagan sobre ella.

Por lo tanto, utilizaremos en adelante las cubetas de 3 cm de espesor.

En los gráficos 2 y 4 se han representado los coeficientes de extinción K_d en función de las concentraciones : los puntos obtenidos están prácticamente sobre una línea recta ya que las desviaciones que se observan se pueden considerar comprendidas dentro del error experimental. Con esto hemos comprobado que la reacción sigue - entre concentraciones de 0,1 a 1,1 mg - la ley de Lambert-Beer; por consiguiente solo es necesario, para obtener la curva de extinciones en función de las concentraciones, determinar un solo punto de ella.

Gráfico No 3 - Cibeta l=2cm.

Mg mg.	T %
0	100
0.1	79.3
0.2	59.7
0.3	48.3
0.4	39
0.5	27.7
0.6	19.5
0.7	13.7
0.8	10
0.9	9.2

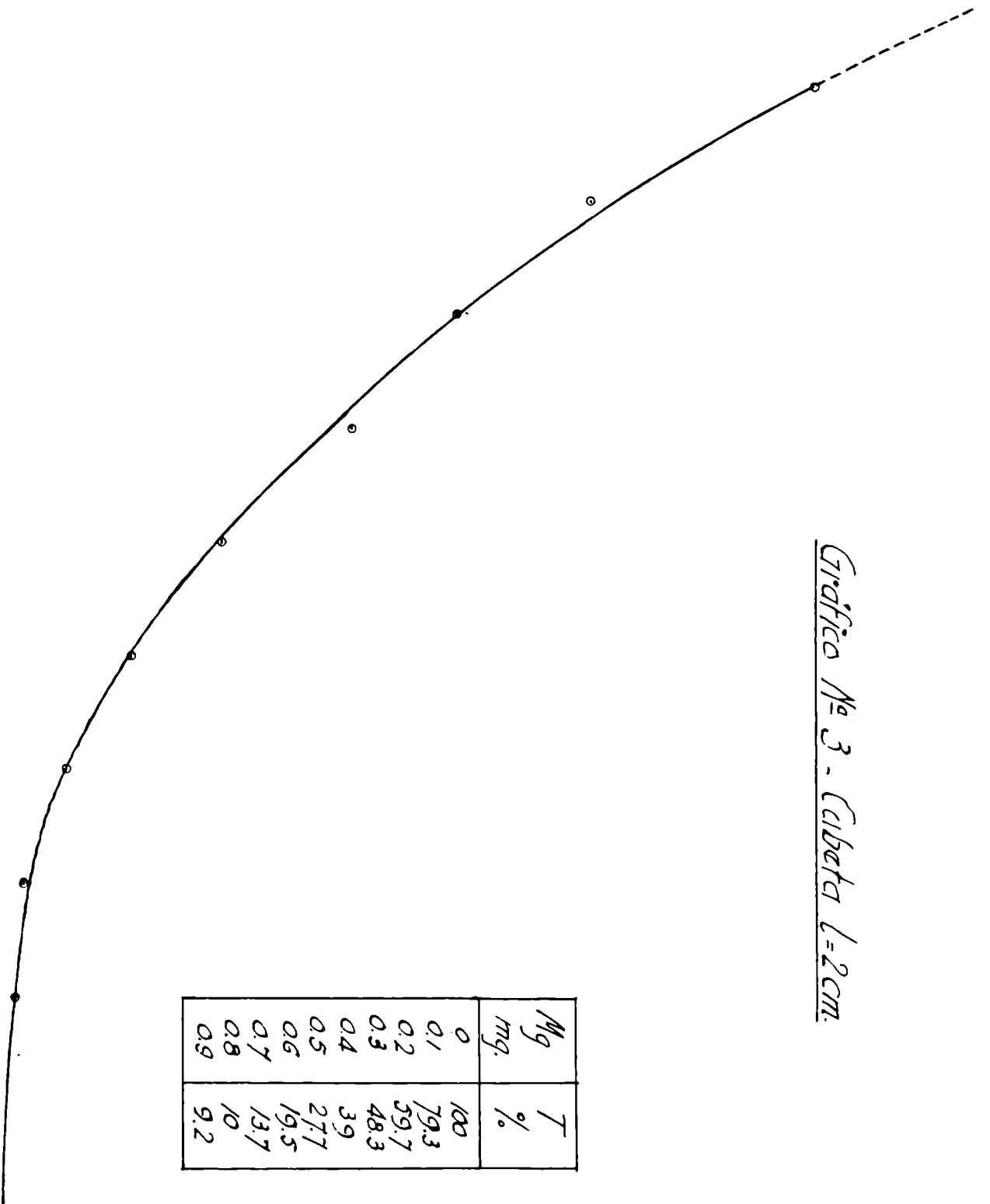
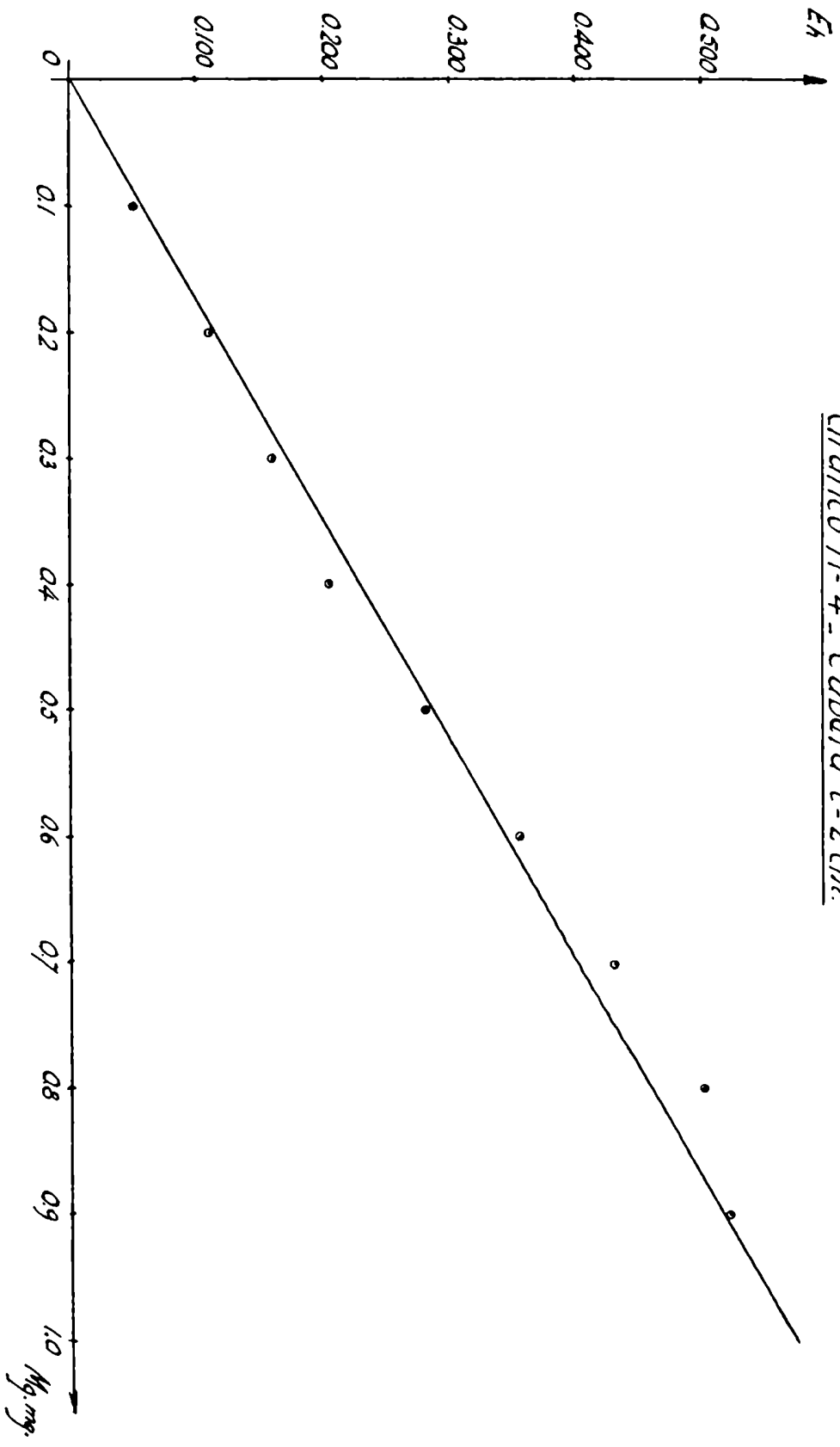


Gráfico No 4. - Cubeta l = 2 cm.



Las determinaciones siguientes fueron hechas utilizando el espectrofotómetro "Amisco tipo F", por resultar mas cómodo en su manejo y permitir una mayor exactitud en las lecturas.

DESCRIPCION DEL APARATO

El fotómetro de este aparato consiste en dos células fotoeléctricas autogeneradoras conectadas en un circuito potenciométrico, de tal manera que las lecturas obtenidas son directamente por ciento de transmisión. Posee dos lámparas : incandescente y a vapor de mercurio; el tiempo de calentamiento de esta última ha de ser siempre, por lo menos, de 15 minutos.

El tablero frontal contiene todos los controles excepto el control de filtro. En la parte superior está el dial de cuatro pulgadas, en el que se lee directamente por ciento de transmisiones con un error de más o menos 1 %. Por debajo de la perilla grande hay una pequeña perilla para ajustes lentos del dial. Las dos perillas de la parte baja del tablero son los ajustes grueso y fino del cero; el grueso es el de la derecha y el fino el de la izquierda. Los dos toques que se encuentran en la parte inferior, se conectan con el galvanómetro por medio de los conductores correspondientes.

El control de filtros consiste en un disco

que sobresale del lado izquierdo del aparato; para colocar en posición el filtro deseado se hace girar el disco, que tiene en la periferia números que indican la longitud de onda correspondiente a cada uno de ellos. Los filtros para la lámpara incandescente están designados por números de dos cifras, que multiplicados por 10 dan la longitud de onda correspondiente a la máxima transmisión. Para la lámpara de mercurio se designan por números de 3 cifras.

En el lado derecho del instrumento hay dos puertas : la de abajo permite el acceso a una pequeña cámara para guardar las células de absorción. La cámara de las células de absorción propiamente dicha se comunica por la puerta superior; posee una plancha acandilada movable que se saca cuando se usan los tubos en lugar de las células. En este caso hay que insertar los dos tubos negros de bakelita a través de las aberturas de la parte superior del aparato, asegurándose que los tornillos encajen dentro de las impresiones de éstos en las aberturas.

En la parte posterior del instrumento se encuentra la fuente de luz que consiste en una lámpara de proyección de 100 Watt ó una lámpara a vapor de mercurio. Para el presente trabajo se usa la lámpara incandescente.

Es conveniente probar el aparato como sigue: conectar el galvanómetro, colocar el dial en 100 y girar las perillas gruesa y fina completamente hacia la derecha. Se coloca

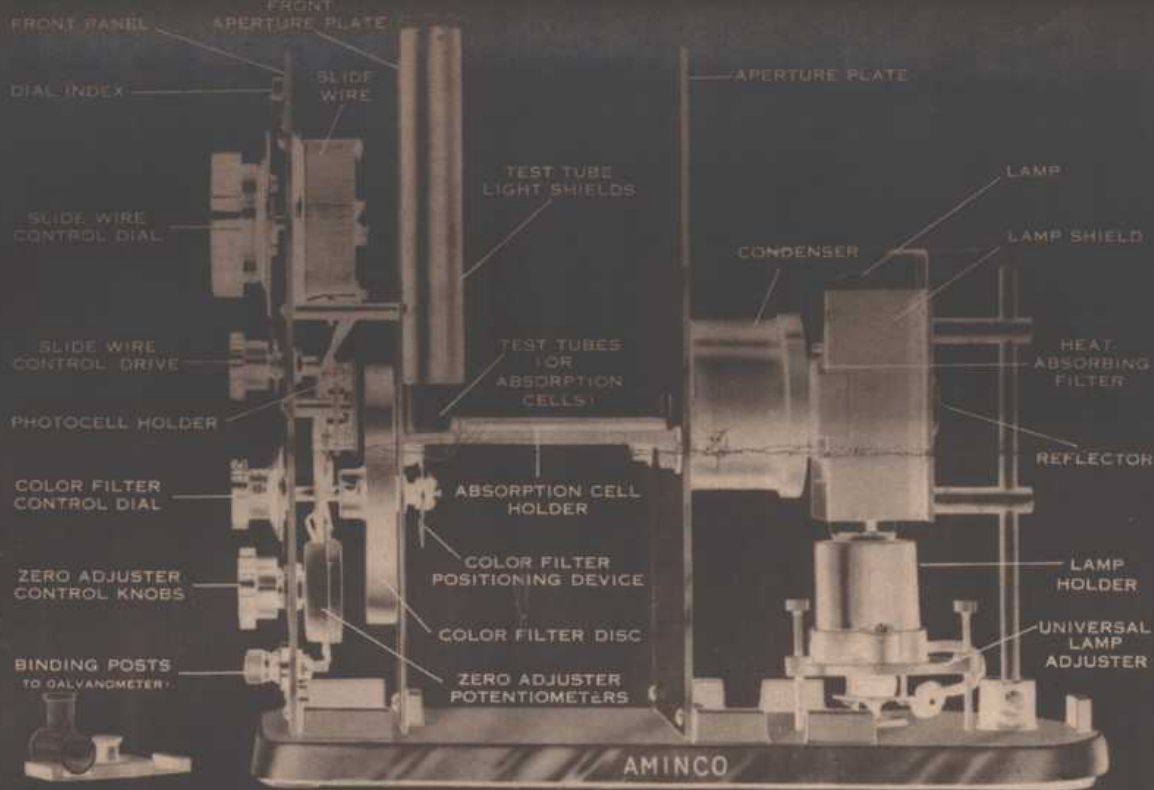


Fig. 9. Interior View of Aminco Type F Photometer

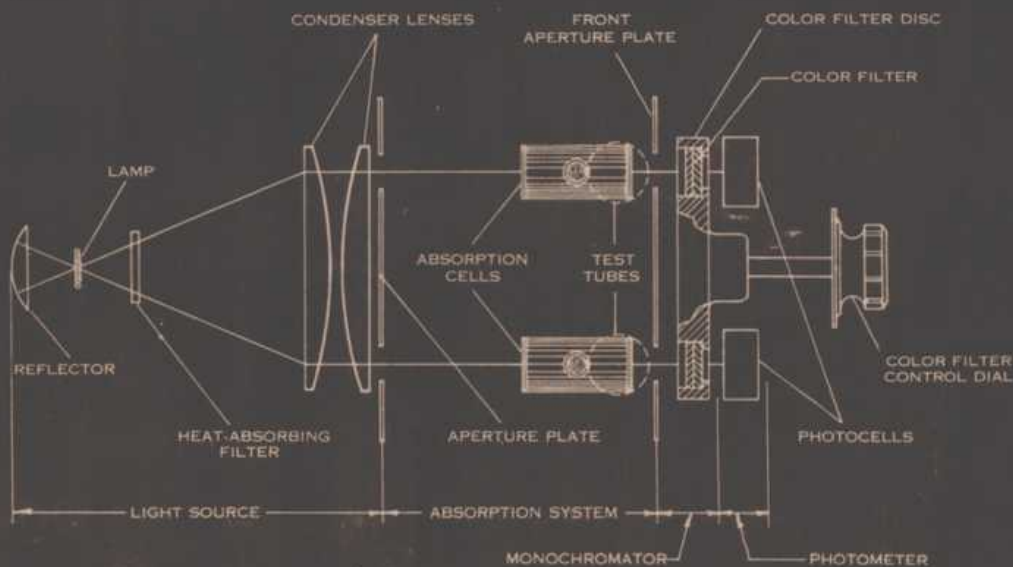


Fig. 10. Schematic Diagram Showing Plan View of Aminco Type F Photometer

en posición uno de los filtros, se gira la perilla gruesa hacia la izquierda y se observa la dirección de movimiento del galvanómetro; se vuelve a girar esta perilla totalmente hacia la derecha y se coloca cada filtro en el camino de los rayos. El galvanómetro se desviará hacia el lado opuesto del cero con respecto a la deflexión obtenida anteriormente. Esta condición debe ser cierta para todos los filtros que se van a usar con una lámpara; en caso contrario será imposible obtener el ajuste del cero.

Manejo del aparato. Colocar el filtro en la longitud de onda deseada que deberá ser la misma que la longitud de onda de máxima absorción de la solución que se mide.

Limpia los tubos ó las células de absorción sumergiéndolas en una solución de dicromato durante 15 minutos y luego lavarlos con agua destilada.

Colocar el dial en 100 y por medio de los ajustes grueso y fino del cero, ajustar el galvanómetro a la lectura oscura; esta es la que se obtiene cuando no se conecta el galvanómetro al aparato. Disponer los dos tubos o células de absorción elegidos, conteniendo el blanco, en el camino de los rayos y siempre con el dial en 100 ajustar el 0 del galvanómetro. En el tubo o célula de la derecha, reemplazar el blanco por la solución a medir: el galvanómetro se desviará y debe ser llevado nuevamente a 0. La lectura obtenida en el dial da la transparencia por ciento de la solución.

Colocar siempre las células o los tubos en la misma posición; la rotación de las células no introduce tanto error como la rotación de los tubos.

Aunque el aparato ha sido proyectado para proteger la solución del sobrecalentamiento, no es conveniente dejarla más de 4 ó 5 minutos.

El espectrofotómetro posee 2 escalas : con el tope en 1 el alcance del dial es de 50 % a 100 % de transmisión y con el tope en 2 el alcance es de 0 % a 50 %.

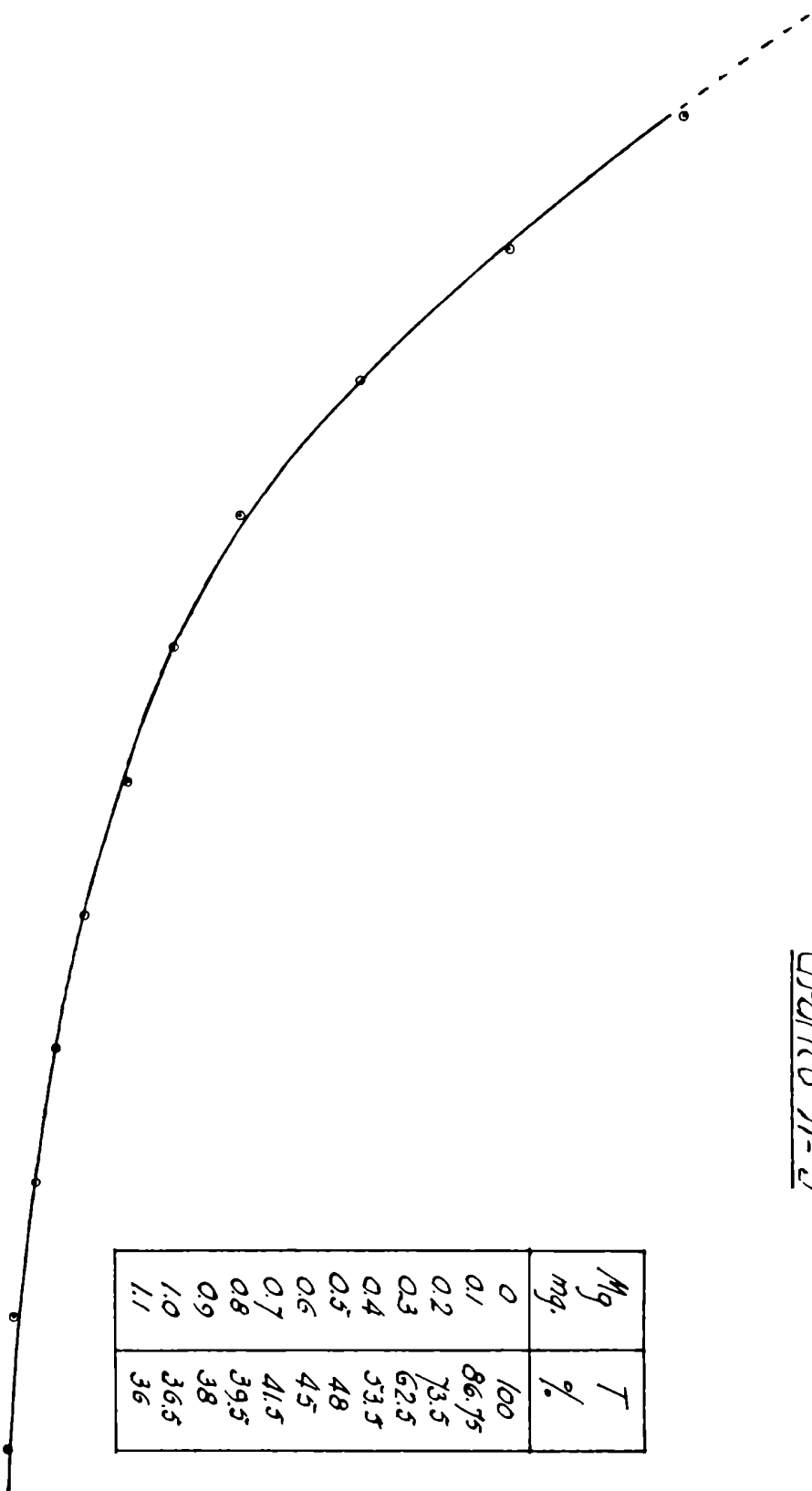
La curva de calibración utilizando el fotómetro eléctrico fué construída de la misma manera que las anteriores. En el cuadro 3 reproducimos los valores de las transparencias obtenidas.

- CUADRO 3 -

Cantidad de magnesio presente mg	Transpa- rencia %
0,0	100
0,1	86,75
0,2	73,5
0,3	62,5
0,4	53,5
0,5	48,0
0,6	45,0
0,7	41,5
0,8	39,5
0,9	38,0
1,0	36,5
1,1	36,0

El gráfico 5 obtenido con estos valores, es el que usaremos en el transcurso del presente trabajo para efectuar todas las lecturas; la curva fué repetida, como control, cada vez que se renovó la solución standard de magnesio, obteniendo siempre, prácticamente, los mismos valores.

Gráfico No 5



Mg mg.	T %
0	100
0.1	86.75
0.2	73.5
0.3	62.5
0.4	53.5
0.5	48
0.6	45
0.7	41.5
0.8	39.5
0.9	38
1.0	36.5
1.1	36

ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS

Se estudiarán a continuación las interferencias posibles dentro de los límites siguientes :

- a) Calcio en forma de Ca^{++} hasta 140 p.p.m.
- b) Hierro en forma de Fe^{+++} hasta 0,5 p.p.m.
- c) Aluminio en forma de Al^{+++} hasta 3 p.p.m.
- d) Fosfatos en forma de $\text{PO}_4^{=}$ hasta 5 p.p.m.
- e) Silicatos en forma de SiO_2 hasta 50 p.p.m.
- f) Fluoruros en forma de F^- hasta 3 p.p.m.

Se verá en detalle estas interferencias con el objeto de determinar, en caso necesario, la forma de eliminarlas.

a) Interferencia del calcio.

Como se dijo anteriormente, el calcio, cuando se halla presente en grandes cantidades, produce un aumento en la intensidad del color.

El límite máximo de las concentraciones de calcio establecida en base a la dureza permitida en aguas de consumo es aproximadamente de 140 p.p.m., determinándose por lo tanto, si cantidades de ese orden, presentes en la reacción, modifican los resultados.

FOFBA

Para estudiar esta interferencia se utilizó una solución de cloruro de calcio (1 ml = 1 mg Ca^{++}) y se procedió de la siguiente manera : se midió en cada matras 0,3 mg de magnesio y cantidades crecientes de calcio hasta el límite ya indicado; se efectuó la reacción de acuerdo con la técnica habitual y se leyeron las transparencias correspondientes.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro 4.

- CUADRO 4 -

Mg agregado mg	Ca^{++} agregado mg/100	Transparencia %	Mg leído mg
0,3	0	62,5	0,300
0,3	2	63	0,295
0,3	4	62	0,305
0,3	6	63,25	0,295
0,3	8	62,25	0,300
0,3	10	63,5	0,290
0,3	12	62	0,305
0,3	14	63	0,295

Se observa que dentro de los límites prefijados, el calcio no interfiere.

b) Interferencia del hierro.

Para determinarla se utilizó una solución patrón de hierro que se preparó a partir del $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oxidándola con permanganato de potasio (1 ml = 0,1 mg Fe^{+++}). Siguiendo la misma técnica observada en el caso anterior, se obtuvieron los resultados que se consignan en el cuadro 5, de los que se deduce que el hierro no interfiere.

- CUADRO 5 -

Mg agregado mg	Fe^{+++} agregado mg/100	Transparencia %	Mg leído mg
0,3	0	62,75	0,300
0,3	0,01	63	0,295
0,3	0,02	62,75	0,300
0,3	0,03	63,25	0,295
0,3	0,04	62,5	0,300
0,3	0,05	63	0,295

e) Interferencia del aluminio.

Para determinarla se utilizó una solución de alumbre de potasio (1 ml = 0,1 mg Al^{+++})

- CUADRO 6 -

Mg agregado mg	Al^{+++} agregado mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído mg
0,3	0	62,75	0,300
0,3	0,1	69	0,240
0,3	0,2	73	0,205
0,3	0,3	74	0,195

De acuerdo a los valores consignados en el cuadro anterior, se ve que el aluminio interfiere en forma creciente, observándose un aumento en la transparencia a causa de la disminución del color que ocasiona la adsorción del aluminato por el hidróxido de magnesio.

Se repitieron las determinaciones con cantidades crecientes entre 0 y 1 p.p.m. de aluminio, con el objeto de determinar si existe un límite por debajo del cual no se observa interferencia. Los valores reproducidos en el cuadro 7 demuestran que aún cantidades tan pequeñas como 0,4 p.p.m. interfieren.

- CUADRO 7 -

Mg agregado mg	Al ⁺⁺⁺ agregado mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído mg
0,3	0	62,5	0,300
0,3	0,02	62,5	0,300
0,3	0,04	64,25	0,280
0,3	0,06	65	0,275
0,3	0,08	67,5	0,250
0,3	0,1	69,25	0,240

Teniendo en cuenta que al pH que generalmente tienen las aguas naturales (6,5-8,5) el aluminio se encuentra en forma insoluble, se realizaron ensayos con el objeto de comprobar si es posible eliminarlo por filtración. A tal fin se preparó agua sintética conteniendo 2 g/l de CO_3H^- , 1 g/l de Cl^- y 2 g/l de $\text{SO}_4^{=}$, agregándosele una cantidad conocida de magnesio y las concentraciones máximas de hierro, calcio y fosfatos (pH 7,2); se efectuaron determinaciones de magnesio sobre tres muestras, en la siguiente forma :

- 1^a) Sin aluminio
- 2^a) Con aluminio sin filtrar la solución
- 3^a) Con aluminio, filtrando

La filtración se hace utilizando papel Whatman N° 40.

- CUADRO 8 -

Valores obtenidos sin filtrar la solución.

Mg agregado mg	Al ⁺⁺⁺ agregado mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído mg
0,2	0	73	0,200
0,2	0,1	80	0,150
0,2	0,2	82	0,135
0,2	0,3	83	0,125

- CUADRO 9 -

Valores obtenidos filtrando la solución.

Mg agregado mg	Al ⁺⁺⁺ agregado mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído mg
0,2	0	73	0,200
0,2	0,1	73,75	0,195
0,2	0,2	73,5	0,200
0,2	0,3	72,75	0,205

Los resultados anteriores comprueban que el aluminio se elimina por filtración.

d) Interferencia de fosfatos.

La solución que se utilizó en este caso se obtiene a partir del $\text{PO}_4\text{HNa} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1 ml = 1 mg PO_4^{\equiv}). En el cuadro 10 figuran las transparencias obtenidas, observándose, que dentro de las cantidades que se encuentran en aguas naturales, los fosfatos no interfieren.

- CUADRO 10 -

Mg agregado mg	PO_4^{\equiv} agregado mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído mg
0,3	0	62,5	0,300
0,3	0,1	63	0,295
0,3	0,2	62,75	0,300
0,3	0,3	63	0,295
0,3	0,4	62	0,305
0,3	0,5	62,75	0,300

e) Interferencia de silicatos.

Se realizan ensayos con cantidades crecientes de sílice hasta 50 p.p.m. utilizando una solución de silicato de sodio.

Los valores que se consignan en el cuadro 11 indican que la sílice interfiere produciendo un aumento en la transparencia; como consecuencia, en las determinaciones de magnesio se obtienen errores por defecto.

- CUADRO 11 -

Mg agregado mg	SiO ₂ agregada mg	Transparencia %	Mg leído mg
0,3	0	62,75	0,300
0,3	1	65	0,275
0,3	2	67	0,255
0,3	3	69	0,240
0,3	4	70,5	0,225
0,3	5	72	0,210

Repetir los ensayos variando la cantidad de magnesio; los datos obtenidos son los siguientes :

- CUADRO 12 -

Mg agregado mg	SiO ₂ agregada mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído mg
0,6	0	44,75	0,600
0,6	1	46	0,560
0,6	2	47,5	0,530
0,6	3	49,75	0,480
0,6	4	51	0,450
0,6	5	52,75	0,425

Para comprobar que la interferencia se debe a la presencia de sílice se determinó magnesio en tres muestras de agua; se repitieron las determinaciones sobre las mismas muestras eliminando la sílice por insolubilización con ácido clorhídrico y después de llevar el filtrado a pH conveniente (≈ 7) efectuar la reacción. Los valores obtenidos figuran en los cuadros 13 y 14.

- CUADRO 13 -

Determinaciones efectuadas sin eliminar la sílice.

Procedencia	Volumen tomado	Transp. %	Mg leído mg	Mg en 1 litro mg/l	Dato gravimétrico de mg/l	Error %
Tucumán (Pozo 1)	40	46	0,56	14	17	-17,6
Tucumán (Pozo 3)	40	43	0,655	16,3	19	-14,2
Tucumán (Pozo 6)	40	44,5	0,6	15	17	-11,8

- CUADRO 14 -

Determinaciones efectuadas eliminando la sílice.

Procedencia	Volumen tomado	Transp.	Mg leído	Mg en 1 litro	Dato gravimétrico de Mg	Error
		%	mg	mg/l	mg/l	%
Tucumán (Pozo 1)	50	40	0,775	15,5	17	-8,8
Tucumán (Pozo 3)	50	38	0,9	18	19	-5,2
Tucumán (Pozo 6)	50	38,5	0,865	17,3	17	+1,6

Ahora bien, la sílice en las aguas se encuentra bajo dos formas : soluble y coloidal; se trata de determinar cual de ellas interfiere. Con ese objeto se efectuaron ensayos para separar la sílice coloidal, por filtración de la muestra a través de bujía. Los valores obtenidos que figuran en el cuadro 15, indican que la interferencia se mantiene; pero esto no nos permite afirmar que ella sea producida por la sílice soluble ya

que la filtración por bujía no asegura la eliminación total de la sílice coloidal.

- CUADRO 15 -

Procedencia	Volumen tomado	Transp.	Mg leído	Mg en 1 litro	Dato gravimétrico de Mg	Error
		%	mg	mg/l	mg/l	%
Tucumán	40	53,75	0,405	10,1	18	43
Rosario de la Frontera	40	39,25	0,82	20,5	25	18
Mar del Plata	40	44	0,615	15,3	21	27,1

Basándonos en la propiedad del hidróxido férrico coloidal de adsorber coloides de signo contrario, trataremos de eliminar la sílice por precipitación del hierro. Para esto se añade a la muestra solución de cloruro férrico y se precipita en caliente con bicarbonato, usando como indicador papel rojo congo : el precipitado de hidróxido férrico arrastra la sílice coloidal. En el filtrado se determina el magnesio.

- CUADRO 16 -

Cantidad de Fe agregado: 3mg.

Procedencia	Volumen tomado	Transp. %	Mg leído mg	Mg en 1 litro mg/l	Dato gravimétrico de Mg mg/l	Error %
Tucumán (Pozo 1)	40	41,5	0,71	17,7	17	-4,1
Tucumán (Pozo 3)	40	40	0,775	19,3	19	-1,5
Tucumán (Pozo 6)	40	41,5	0,71	17,7	17	+4,1
La Paz (E. Ríos) Administración	40	58	0,35	8,75	8	+9,3
Tinogasta Decantador 1	40	38,25	0,875	21,8	22	-0,99
Mar del Plata (Pozo 24)	40	48	0,51	12,7	12	+5,8

Estos valores indican que la interferencia ha

desaparecido y que se debía a la sílice coloidal.

Otra comprobación de que la interferencia se debe a la sílice coloidal, se hace de la siguiente manera : se preparan dos muestras conteniendo 0,2 mg de Mg + 2,64 mg SiO₂ + 4 mg Fe; se precipita el hierro de ambas muestras, determinando en una el magnesio y en la otra la sílice por insolubilización con ácido clorhídrico.

Realizada la determinación se obtuvo :

Mg (en mg/l) = 0,205

Peso de sílice soluble = 1,8 mg

Estos datos comprueban que la sílice soluble no interfiere; por lo tanto podemos afirmar que la interferencia de los silicatos se debe a la presencia de sílice coloidal.

f) Interferencia de fluoruros.

Se determinó utilizando una solución de fluoruro de sodio y se obtuvieron los resultados que se detallan a continuación.

- CUADRO 17 -

Mg agregado mg	F agregado mg/100 ml	Transparencia %	Mg leído
0,3	0	62,5	0,300
0,3	0,1	63,25	0,295
0,3	0,2	63	0,295
0,3	0,3	62,75	0,300

Se ve, que dentro de las cantidades presen-
tes en aguas naturales, el flúor no interfiere.

Exactitud del método.

Para determinar la exactitud del método, se efectuaron ensayos de recuperación, agregando cantidades conocidas de magnesio, a aguas cuyo contenido natural de magnesio ha sido previamente determinado por éste método (ver pág. 44). Reproduzimos a continuación los resultados obtenidos :

- CUADRO 18 -

Procedencia	Mg contenido en el vol. tomado mg	Mg agregado mg	Mg leído mg	Diferencia mg	Error %
Ascochinga Establecimiento	0,145	0,1	0,238	0,093	-7
Ascochinga Agua decantada	0,125	0,2	0,315	0,19	-5
Ascochinga Agua filtrada	0,16	0,3	0,442	0,282	-6
San Juan Río San Juan	0,205	0,4	0,589	0,384	-4
Tucumán (Pozo 9)	0,165	0,5	0,640	0,475	-5

Se observa que el magnesio ha sido recuperado, ya que los errores obtenidos se encuentran dentro de los errores propios del método.

DETERMINACION DEL CONTENIDO DE MAGNESIO EN ALGUMAS
AGUAS DEL PAIS

Como medida previa se procede a eliminar el aluminio y la sílice como se indicó al estudiar las interferencias y luego se aplica la técnica descrita en la pág. #11 .

Los resultados se comparan con los valores obtenidos aplicando el método gravimétrico oficial, calculando en cada caso el error correspondiente.

- CUADRO 19 -

Procedencia	Volumen tomado	Transpa- rencia %	Mg leído mg	Mg en 1 litro mg/l	Dato de Mg gravimétrico mg/l	Error %
Rosquel (Chubut)	45	57,5	0,355	7,8	8	- 2,5
Rosario de la Frontera	10	67,5	0,255	25,5	25	2
Córdoba	45	83	0,125	2,7	3	- 10
Mar del Plata (Pozo 8)	10	74	0,195	19,5	21	- 7,1
Recreo (Catamarcos)	20	82	0,130	6,5	7	- 7,7
Cuchi (Rfo Salado)	10	50	0,470	47	50	- 6
Cuchi (Rfo Salado)	10	43,5	0,635	63,5	62	2,4
Laguna "El Bracho)	10	42,75	0,660	66	62	6,4
Laguna "El Bracho)	12	42,75	0,660	55	60	- 8,3
Mar del Plata (Pozo 9)	10	84,5	0,110	11	12	- 8,3
Mar del Plata (Pozo 11)	10	85,25	0,110	11	10	10
Mar del Plata (Pozo 13)	10	86	0,100	10	11	- 9,1

Procedencia	Volumen tomado	Transparencia %	Mg leído mg	Mg en 1 litro mg/l	Peso de Mg gravimétrico mg/l	Error %
Mar del Plata (Pozo 14)	10	81	0,140	14	15	- 6,7
Ascochinga (Establecimiento)	25	82,5	0,130	5,2	5	4
Ascochinga (agua decantada)	25	82,75	0,125	5	5	0
Ascochinga (agua filtrada)	25	78,5	0,160	6,4	6	6,6
San Juan (galería)	25	73,75	0,195	7,8	8	2,5
Tucumán (Pozo 8)	10	78	0,165	16,5	16	3,1
Tucumán (Pozo 9)	10	77,5	0,165	16,5	17	- 2,9
Tucumán (Pozo 10)	10	77	0,170	17	17	0
Tucumán (Pozo 11)	10	77,5	0,165	16,5	17	- 2,9
San Juan (Río San Juan)	25	72,5	0,205	8,2	8	2,5

COMPARACION DE DATOS OBTENIDOS EN AGUAS, ELIMINANDO SILICE
Y SIN ELIMINARIA

Vamos a realizar esta comparación con el objeto de determinar el error que se introduce en el método al no efectuar la eliminación de sílice. Se trabajará sobre pequeños volúmenes de muestras a fin de reducir las cantidades de sílice presente, y por lo tanto, la interferencia producida por la misma.

Procedencia	Datos eliminando sílice		Datos sin eliminar sílice		Error %
	Volumen tomado	Mg en 1 litro mg/l	Volumen tomado	Mg en 1 litro mg/l	
Napalpi	20	12,5	15	11,3	-9,6
Pte. de la Plaza	20	29,25	10	29	-0,9
Gancedo	20	11,5	10	11	-4,3
Clodomira	20	11,5	10	10,2	-11,3
Añatuya (Río Salado)	20	15,75	10	15	-4,7
Km 2 (Lapachito a Zapallar)	20	25	10	24,5	-2

Observando los errores introducidos cuando no se efectúa la eliminación de sílice, se concluye que el método puede ser aplicado directamente, trabajando sobre pequeño volumen de muestra y siempre que la cantidad de magnesio presente en la misma no sea mayor de 0.1 gr.

CONCLUSIONES

- 1) Se estudió la determinación de magnesio en aguas por el método del amarillo de titanio, comprobándose que la formación de la laca sigue la ley de Lambert-Beer entre 0,1 y 1,1 mg de magnesio.
- 2) Se estudiaron las interferencias del método, verificándose que la presencia de aluminio y sílice modifican los resultados, produciendo errores por defecto. Se estudió, en consecuencia, la forma de eliminarlos.
- 3) Se comprobó que la interferencia de silicatos es producida por la sílice coloidal.
- 4) El error del método, determinado por ensayos de recuperación, está dentro del permitido para el mismo.
- 5) Se comprobó que trabajando sobre pequeña cantidad de muestra se puede aplicar el método sin eliminar la sílice.

Rava

BIBLIOGRAFIA

- (1) - W.F. HILLEBRAND y G.E. LUNDELL - Applied Inorganic Analyses - 509-510.
- (2) - I.H. KOLTHOFF y E.B. SANDELL - Textbook of Quantitative Inorganic Analyses - 373-374-638-639 (1943).
- (3) - E.G. STONE y HOWELL FURMAN - Industrial and Engineering Chemistry - 16 - 596-598 (1944).
- (4) - J.O. HANBY - J. Am. Chem. Soc. 22 - 31 (1900).
- (5) - E.G. MOFFITT - J. Soc. Chem. Ind. 58 - 125-126 (1939).
- (6) - O. SCHREINER and W.S. FERRIS - J. Am. Chem. Soc. 26 - 961 (1904).
- (7) - A. GREGOIRE y T. SOLA - Bull. Soc. Chim. Belg. 32 - 131 (1923).
- (8) - E.E. LUDWING y C.R. JOHNSON - Ind. and Eng. Chem. (Analytical Edition) - 14 - 895-897 (1942).
- (9) - E.B. SANDELL - Colorimetric determination of traces of metals - 305-311 (1944).

- INDICE -

Parte general

**Métodos para la determinación de magnesio en aguas
Determinación espectrofotométrica del magnesio me-
diante el amarillo de titanio**

Parte experimental

**Descripción de la técnica
Construcción de la curva de calibración del fotóg-
rafo de Pullfrich
Descripción del espectrofotómetro
Curva de calibración del espectrofotómetro**

Estudio de las interferencias :

**Interferencia del calcio
Interferencia del hierro
Interferencia del aluminio
Interferencia de fosfatos
Interferencia de silicatos
Interferencia de fluoruros**

**Exactitud del método
Determinaciones sobre aguas del país
Conclusiones
Bibliografía**