

Tesis de Posgrado

Estudio de métodos colorimétricos para la determinación de plomo y estaño en aceites lubricantes

Davidson, Sara

1947

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:

Davidson, Sara. (1947). Estudio de métodos colorimétricos para la determinación de plomo y estaño en aceites lubricantes. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0518_Davidson.pdf

Cita tipo Chicago:

Davidson, Sara. "Estudio de métodos colorimétricos para la determinación de plomo y estaño en aceites lubricantes". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0518_Davidson.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Buenos Aires



ESTUDIO DE METODOS COLORIMETRICOS PARA LA DETERMINACION

DE PLOMO Y ESTAÑO EN ACEITES LUBRICANTES

Trabajo de tesis presentado para optar

al título de Doctor en Química

Bara Davidsoy

S Davidsoy

Director de Tesis

Doctor Rosendo Fancso

Tesis

518

SECRET

SECRET

SECRET

CONFIDENTIAL



CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL

CONFIDENTIAL



[The main body of the page is almost entirely obscured by a thick black redaction, with only faint, illegible traces of text visible.]

análisis, y por otra parte los errores inherentes a los métodos colorimétricos no influyen apreciablemente en el resultado final, considerando las pequeñas concentraciones de metal.

Con el trabajo realizado, se inicia el estudio de la aplicación de métodos colorimétricos, tratando en lo posible de utilizar reactivos específicos para cada metal, o bien ajustando las condiciones del medio a fin de que dichos reactivos actúen como tales. Con este criterio se trata de simplificar los análisis de productos que contengan varios metales, salvando el obstáculo de las interferencias y reduciendo a un mínimo las separaciones de los mismos.

Se ha trabajado hasta ahora con muestras preparadas en el laboratorio que contenían plomo y estaño en cantidades conocidas, obteniéndose resultados satisfactorios. En la introducción que acompaña a la descripción de los procedimientos seguidos, se discute también el problema de la posible presencia conjunta de otros metales.

Los aditivos, soluciones en aguarrás mineral de naftenato de plomo y naftenato de estaño, fueron preparados partiendo de drogas puras y analizados cuantitativamente antes de agregarlos a la muestra de aceite especialmente elegido para el ensayo.

Se ha tratado en cierta forma de ajustar el análisis a las condiciones de trabajo propias de un laboratorio industrial para darle la aplicación necesaria, sin descuidar la exactitud indispensable en la práctica.

La destrucción de la materia orgánica, se ha ensayado siguiendo dos técnicas de mineralización por vía húmeda que difieren solo en algunos de los reactivos usados, pero basadas ambas en el mismo principio de dejar caer gota a gota el aceite lubricante sobre la mezcla ácida utilizando un dispositivo sencillo; de esta manera, se obtuvo un ataque rápido y total salvando la dificultad anotada que

presentes (de los que se han retirado) y de los que se han retirado. Se
puede decir que se encuentran sobre las paredes de los recipientes y en general
el proceso de destilación a temperatura de ebullición. Obtención
de posibles pérdidas por arrastre de sustancias.

oooooooooooooooooooo

ORIGEN DE LA PRESENCIA DE METALES EN ACEITES LUBRICANTES.

Dos razones de importancia hacen necesario en determinados casos el análisis del contenido metálico en los aceites lubricantes.

Estos productos extensamente empleados en la actualidad para la lubricación de máquinas, motores y engranajes, están sometidos en general a las más diversas condiciones de temperatura y presión, las cuales de acuerdo con la composición de cada tipo de aceite originan cambios en la estructura de sus componentes y en sus propiedades específicas debidos entre otras causas a fenómenos de oxidación, polimerización, craqueo a altas temperaturas, emulsificación, electrólisis y diversos fenómenos eléctricos, formación de espuma y vaporización, mezcla de lubricantes, etc; lo cual da lugar a veces a procesos de corrosión o ataque de las partes metálicas con las que entran en contacto. Todo esto se traduce en una contaminación del lubricante y por lo tanto el análisis de los metales contenidos en un aceite usado, al indicar el grado de corrosión o desgaste de las piezas metálicas proporciona datos valiosos respecto a la calidad del mismo y a la conveniencia de su empleo en cada caso particular.

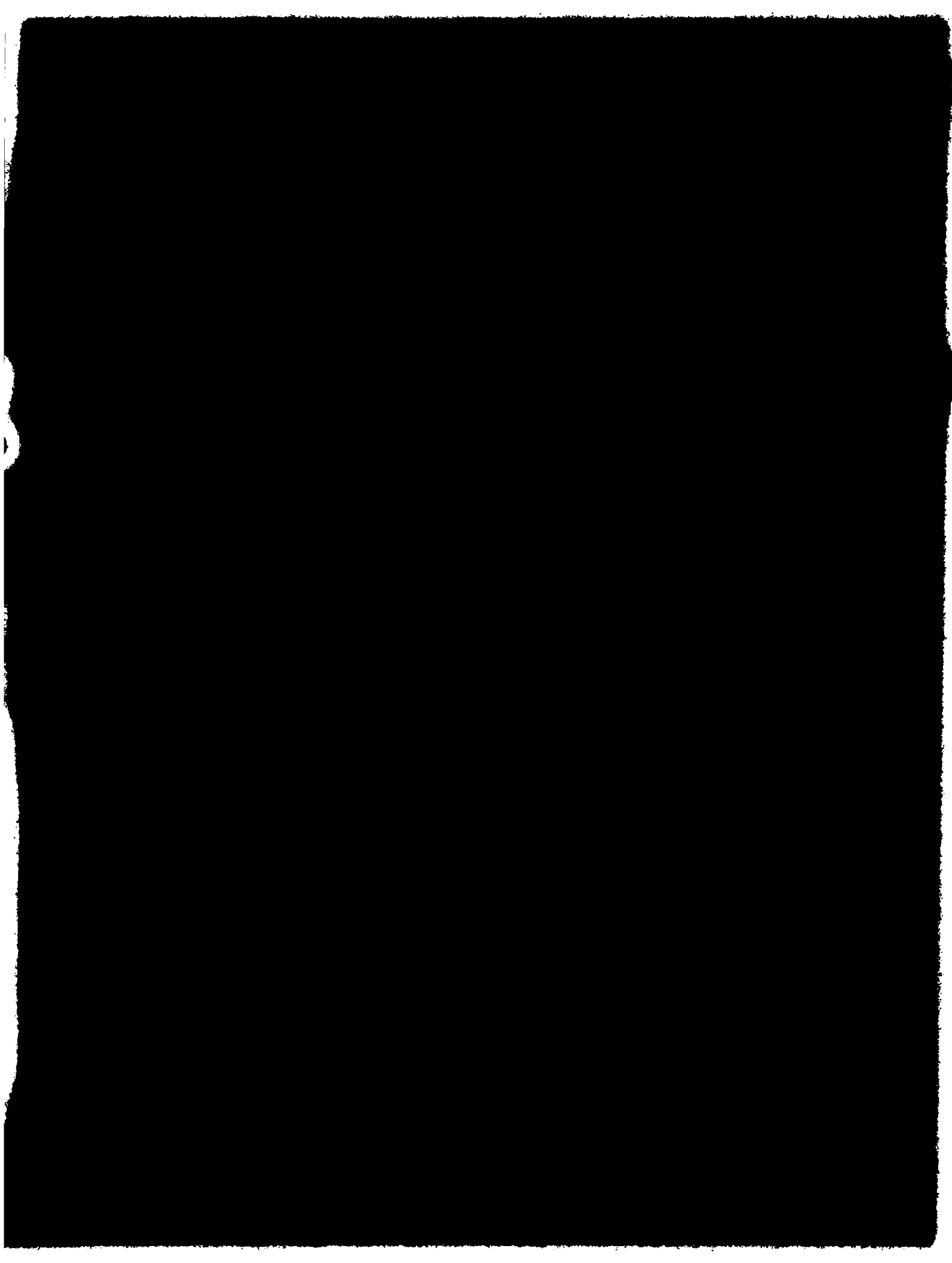
Un ejemplo ilustrativo lo presentan aquellos aceites usados en el cárter de motores de combustión interna sometidos a tratamientos muy severos. El producto en el cárter del motor, se encuentra en condiciones favorables a la oxidación, el proceso de craqueo puede tener lugar cuando entra en contacto con las partes calientes del pistón; es entonces cuando se produce la contaminación con agua, óxidos de nitrógeno y carbono, y posiblemente de azufre y compuestos de plomo. Se trata este tema en una publicación original de R. G.

Pomeroy (1) que titula "Contaminación, deterioro y descomposición de aceites lubricantes en servicio activo.

Además, las últimas técnicas de mejoramiento artificial de los lubricantes derivados del petróleo, establecen el agregado de una gran variedad de aditivos en cuya composición entran elementos metálicos. En los últimos años químicos analistas y técnicos en lubricación han realizado grandes progresos en la formulación y preparación de sustancias que mejoran las propiedades específicas de los aceites minerales para lubricación. Se han inventado y patentado cientos de sustancias órgano-metálicas que se incorporan a los aceites en cantidades relativamente pequeñas.

Los aceites lubricantes obtenidos del petróleo (2) si bien poseen un gran número de propiedades utilizables, carecen de otras que son de primordial importancia para la conservación y uso adecuado de maquinarias y motores; además los procesos de refinación más perfeccionados que se aplican a dichos productos naturales con el objeto de aumentar su resistencia al deterioro por el uso, no solo eliminan los componentes perjudiciales, sino que muchas veces remueven ciertos hidrocarburos esenciales para impartir oleosidad al aceite, o aumentar su capacidad de proteger contra la corrosión a los metales y aleaciones empleados en la fabricación de las piezas para motores. Es necesario por lo tanto el agregado de sustancias especiales según la aplicación que se ha de dar al lubricante en cuestión.

Estos aditivos, (3,4) modifican algunas propiedades físicas características; actúan en algunos casos como depresores del punto de congelación, mejoran el índice de viscosidad, o aumentan la oleosidad, otros se han ideado para retardar la formación de sustancias que producen un deterioro más o menos rápido del aceite y la obstrucción de la máquina; entre ellos inhibidores de la oxidación y corrosión,



IMPORTANCIA DEL ANALISIS DE METALES EN ACEITES LUBRICANTES.

El análisis del contenido metálico se aplica a los aceites lubricantes usados, a fin de determinar su grado de contaminación; en carácter de ensayos de control para aquellos productos que contienen agregados órgano-metálicos especiales con el objeto de mantener su uniformidad, exigiendo esto último procedimientos analíticos para controlar la composición de los aditivos.

Además suele presentarse en el laboratorio el problema de la investigación de la naturaleza del aditivo órgano-metálico agregado a un aceite. Reconocer y aún determinar cuantitativamente el metal o metales presentes en la muestra, constituye una ayuda importante en el análisis, ya que conocido el uso especial a que está destinado el aceite lubricante, se orienta la búsqueda del radical orgánico reduciéndose el número de probables aditivos al de sustancias en cuya composición entran esos metales y que podrían haber sido incorporados al producto. Resulta siempre de gran valor poseer una información anticipada de los posibles elementos que contiene la muestra, lo cual significa un ahorro de tiempo y esfuerzo en el análisis. A ese fin ayuda la reconstrucción de la historia del aceite, su origen y usos, así como algunos ensayos cualitativos reveladores. Un análisis espectrográfico del producto, desafortunadamente no siempre fácil de obtener en laboratorios corrientes resultaría de utilidad máxima. (13)

Son mencionados en la literatura existente al respecto algunos métodos para la determinación de metales en aceites lubricantes.

En las publicaciones del "A.S.T.M. Standards on Petroleum Products" (5), figuran dos métodos tentativos, que se aplican: el

primero, a la determinación de plomo, cobre y hierro en aceites lubricantes nuevos y usados sin que interfirieran otros elementos metálicos, ni el azufre fósforo y cloro; se parte de dos gramos de muestra, se ataca la substancia orgánica por vía húmeda y se determina el plomo gravimetricamente y el hierro y cobre por colorimetría, separando previamente cada metal de otros interferentes. El segundo se aplica a la determinación de bario, estaño, sílice, zinc, aluminio, calcio, magnesio, sodio y potasio. No interfieren otros elementos metálicos ni el azufre, fósforo y cloro en cantidades comunmente halladas en estos productos; se parte de diez gramos de muestra, la substancia orgánica se elimina por combustión seguida de calcinación del residuo carbonoso a no más de 550-600 C, determinando luego todos los elementos gravimetricamente.

L.Lykken, K.R.Fitzsimmons, S.A. Tibbets y Garrard Wyld (6) dan procedimientos detallados para la determinación de plomo, cobre cadmio, bario, estaño, sílice, zinc, hierro, aluminio, calcio, magnesio, y metales alcalinos en aceites nuevos y usados sin interferencia de otros elementos metálicos, ni del azufre, cloro y fósforo. Describen un procedimiento general donde la substancia orgánica se destruye en cápsulas de platino, quemando diez gramos de muestra y determinando los metales (excepto el plomo) gravimetrica o volumetricamente; y otro procedimiento directo simplificado, para la determinación de hierro, plomo, cobre y bario atacando la materia orgánica por vía húmeda (ácido sulfúrico, ácido nítrico, y agua oxigenada) y determinando el plomo y bario gravimetricamente y el hierro y cobre por colorimetría. Se sugiere también realizar este segundo procedimiento en escala semi-micro analítica. Se desarrolla un esquema de análisis ensayando primero soluciones inorgánicas de concentración metálica conocida y controlando la efectividad de las distintas

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

1950

DESTRUCCION DE LA MATERIA ORGANICA

La determinación de los elementos metálicos en aceites lubricantes, productos naturales derivados del petróleo, exige la destrucción de la materia orgánica previa a la aplicación de los procedimientos analíticos seguidos comunmente.

El método de extracción de metales sugerido por Rittershausen y De Gray (7) en 1942, empleando ácido clorhídrico diluido en ebullición, fué ensayado por Lykken, Fitzsimmons, Tibbetts y Wyld (6) en 1945, los cuales, modificándolo en parte por agregado de ácido nítrico, emplearon el aparato extractor especificado en A.S.T.M. D 526-42. Estos autores encontraron luego en el análisis espectrográfico de las cenizas del aceite ya extraído, cantidades significativas de algunos elementos como calcio, bario, y sílice. Observaron también un residuo insoluble adherido a las paredes del aparato de extracción que no pudo separarse facilmente.

En el trabajo original de Rittershausen y De Gray se hacen por otra parte consideraciones interesantes respecto al inconveniente que presenta la calcinación del residuo carbonoso después de la combustión a causa de las pérdidas parciales por volatilización de algunos óxidos, así como también a las reacciones secundarias de las cenizas con el material del recipiente, y se anotan especiales referencias bibliográficas al respecto.

Según los métodos tentativas que aparecen en las publicaciones del A.S.T.M. (5), se descompone la substancia orgánica por calcinación a no más de 550-600° C cuando se trata de determinar bario, estaño, sílice, zinc, aluminio, calcio, magnesio, sodio y potasio, y

para la determinación de plomo, hierro y cobre, se emplea mineralización por vía húmeda, con ácido sulfúrico, ácido nítrico y agua oxigenada .

La combustión del producto en aire es un método relativamente rápido y sencillo aunque presenta los inconvenientes citados. En nuestro caso, no se ha empleado por tratarse de determinaciones de plomo que lo tornaban inadecuado, y con el objeto de dar al procedimiento de eliminación de materia orgánica un carácter más general.

E,B.Sandell (8) describe una técnica especial para la destrucción de materia orgánica que contenga plomo, reduciendo a cenizas la substancia en estudio, pero no ha sido seguida por resultar demasiado larga.

La discusión en detalles del método por combustión y calcinación directa es tratada por muchos autores (6,7,8,9). Exceptuando la preparación de la muestra para determinar plomo, hierro y cobre, Lykken, Fitzsimmons, Tibbetts y Wyld (6) eligen este método de combustión utilizando cápsulas de platino en lugar de las de cuarzo por ser así más fácil de separar los residuos de calcinación y reducirse al mínimo los ensayos en blanco para sílice, sodio y aluminio necesarios al trabajar con cápsulas de porcelana o cuarzo, sobre todo cuando la muestra contiene mucho fósforo. Notifican además que el deterioro de las cápsulas resulta insignificante ajustándose a las condiciones del ensayo.

La descomposición de substancia orgánica siguiendo procesos de mineralización por vía húmeda han sido ampliamente estudiados por numerosos investigadores aunque no aplicados especialmente a aceites lubricantes (10,11,8,12,14)

Segun la bibliografía consultada, esta mineralización se hace en aceites lubricantes, por tratamiento con mezclas de ácido sulfúrico

y ácido nítrico, seguido de sucesivos agregados de ácido nítrico hasta obtención de un líquido claro y oxidando finalmente con agua oxigenada. Se emplea generalmente un vaso de precipitados cubierto con vidrio de reloj para evitar pérdidas, y la cantidad de muestra atacada es siempre de unos dos gramos. En nuestro caso ensayóse este método con distintas mezclas ácidas aunque empleando menos substancia (0,3-0,5 g), pudiéndose anotar que el proceso se alarga notablemente porque el aceite tiende a formar una capa sobre el líquido ácido dificultando así el ataque. Además asciende por las paredes del recipiente pese a la cuidadosa regulación del calentamiento, e incluso destilan las fracciones más livianas a la temperatura del proceso.

En principio substituyóse el vaso de precipitados por un baloncito Kjeldahl de 50-100 ml colocando un pequeño embudo en el extremo de su cuello y agitando con frecuencia su contenido por movimientos de rotación. Se anotaron también así los inconvenientes antes citados, aunque se obtuvo una solución parcial refrigerando la parte superior del cuello del balón.

Modificando un tanto la técnica se obtuvieron excelentes resultados. Se dejó caer el aceite a intervalos y gota a gota sobre la mezcla ácida ya caliente, utilizando para ello un pequeño tubo gotero de pico largo preparado para el caso que se pesó cargado con aceite antes y después del ensayo.

Las cantidades de aceite atacadas estuvieron siempre entre 0,3 y 0,5 gramos.

La velocidad del proceso de destrucción resultó mayor empleando ácido sulfúrico fumante (15% SO_3 libre), ácido nítrico concentrado y ácido perclórico (70%), (7a 10 minutos) que utilizando ácido sulfúrico fumante (15% SO_3 libre) ácido nítrico concentrado y agua oxigenada. (15 minutos).

Fuera de ésto, ambas mezclas ácidas resultaron igualmente convenientes.

E.B.Sandell (8) menciona el peligro de contaminación de la muestra con las impurezas metálicas de los ácidos, especialmente del ácido sulfúrico y aconseja la redestilación del mismo. En los ensayos realizados se emplearon productos puros para análisis y los volúmenes gastados fueron pequeños por lo que se considera notablemente reducido dicho peligro.

Se ensayaron con esta técnica, y empleando ácido perclórico (70%) distintos tipos de aceites lubricantes, entre ellos algunos aceites minerales blancos refinados de alto contenido parafínico cuyo ataque había sido muy lento en las condiciones anteriormente ensayadas, observándose destrucción rápida y total.

oooooooooooooooo

1992-1993

Naftenato de plomo.

Se utilizó para su preparación nitrato de plomo puro recristalizado y ácido nafténico con índice de saponificación de 238 (mg OHK/g) y 6% de sustancia no saponificable, libre de metales.

Se procedió primero a la saponificación del ácido nafténico con solución concentrada de hidróxido de sodio, precipitando luego en el líquido mantenido a temperatura de ebullición el naftenato de plomo por agregado gradual de solución de nitrato de plomo.

El precipitado insoluble se lavó por decantación varias veces con agua caliente, para eliminar completamente la sal de sodio formada, el álcali libre y el residuo no saponificable del ácido nafténico; después se secó en estufa de aire a 105-110°C.

El naftenato libre de agua fué disuelto con aguarrás mineral redestilado y se dejó en reposo unos días la solución, comprobándose su absoluta limpidez sin formación de sedimento insoluble en el fondo del recipiente. Transfirióse entonces a un frasco volumétrico llevándolo a volumen y sobre una fracción alícuota se determinó el contenido de plomo.

Para ello, 50 ml exactamente medidos se recibieron en un vaso de precipitados de 600 ml con paredes altas y se evaporó el aguarrás sobre un baño de vapor de agua insuflando sobre la superficie del líquido una suave corriente de aire. El producto sólido que queda en el fondo del vaso se trató con unos 8 ml de ácido sulfúrico fumante (15% SO₃ libre) y 6 ml de ácido nítrico concentrado, tapando luego el vaso con un vidrio de reloj que no apoyara directamente sobre el borde; preparáronse con ese objeto unos caballetes hechos con varilla de vidrio fino.

El calentamiento se efectuó sobre plancha eléctrica provista de tela de amianto; una vez eliminada la mayor parte del ácido ní-

trico, se dejó enfriar un tanto y se agregaron 3 ml de ácido nítrico continuando el proceso de mineralización. El agregado de ácido nítrico se repitió hasta obtención de solución bastante clara. El uso de agua oxigenada de 100 volúmenes a esta altura del ataque acelera la destrucción de materia orgánica y pocos mililitros bastan para obtener el líquido incoloro y un precipitado blanco de sulfato de plomo. Se siguió calentando hasta desprendimiento de abundantes vapores de ácido sulfúrico; después de enfriar, se agregó un poco de agua destilada repitiendo el calentamiento para eliminar completamente el ácido nítrico. A partir de este punto se siguió la técnica detallada por Treadwell (15) para determinación gravimétrica de plomo como sulfato de plomo.

50 ml de la solución de naftenato dieron un contenido de plomo de 0,2462 gramos de Pb.

Naftenato de estaño

Se partió de estaño metálico puro para análisis y de ácido nafténico con índice de saponificación de 238 mg OHK/gramo, y 6% de sustancia no saponificable, libre de metales.

El estaño disuelto en pequeña cantidad de ácido clorhídrico, se diluyó con agua y se precipitó el naftenato de estaño en la misma forma que el de plomo. Debido a la acidez de la solución de estaño y a la fácil hidrólisis del cloruro de estaño no fué posible la obtención del producto por combinación total. Después de lavado con agua y secado a 105-110 C, se disolvió el naftenato con unos 200 ml del aguarrás mineral redestilado. Déjose sedimentar durante un tiempo y luego se centrifugó el líquido más o menos claro sobrenadante media hora a 2.500 r.p.m. Se recibió el líquido centrifu-

gado en un frasco volumétrico, filtrándolo previamente a través de papel Whatman No. 42 y se llevó a volumen con aguarrás mineral.

Sobre una fracción alícuota exactamente medida, y una vez evaporado el disolvente, se atacó la substancia orgánica en la forma indicada para el naftenato de plomo.

La determinación de estaño se efectuó por gravimetría siguiendo la técnica detallada por Kolthoff (16), y pesando el metal como SnO_2 . 50 ml de la solución contenían 0,4219 g de estaño.

Agregando volúmenes exactamente medidos de las soluciones valoradas de los aditivos, se preparó una muestra de 500 gramos de aceite con un contenido metálico de 0,007% de plomo y 0,010% de estaño, que se utilizó en los ensayos siguientes.

oooooooooooooooooooo

2.- Destrucción de la materia orgánica

El pequeño tubo gotero con capacidad para unos 0,5-0,7 gramos de muestra se pesa cargado con una cantidad adecuada de la sustancia en ensayo. Se colocan en un balón de Kjeldahl de 50-100 ml de capacidad, 3 ml de ácido sulfúrico fumante (15% SO_3 libre), 4 ml de ácido nítrico concentrado y 0,5 ml de ácido perclórico de 70%.

Calientase la mezcla ácida en el balón suavemente, utilizando un pequeño mechero, de modo que el desprendimiento de vapores no se haga en forma violenta. Déjanse caer una o dos gotas de aceite colocando el pico del tubo gotero en el centro del extremo superior del cuello del balón y cuidando que no toque las paredes; la mezcla se agita dando al baloncito un movimiento de rotación.

La destrucción del aceite es casi instantánea quedando la solución límpida. Rétirase el mechero para enfriar un poco el líquido antes de agregar más aceite, y después de la adición vuélvese a calentar. En esta forma se evita que los vapores nítricos que se desprenden ataquen al aceite en el tubo gotero. Se continua la adición del producto hasta que la última gota agregada no se destruye inmediatamente, coloreando el líquido de pardo oscuro. Agregando cuidadosamente unas gotas de ácido perclórico se completa la destrucción quedando la solución incolora. Se reduce el volumen del líquido calentando suavemente, a unos 1,5 ml.

Paseando ligeramente la llama del mechero a lo largo del cuello del balón, se eliminan los restos de ácido concentrado en sus paredes.

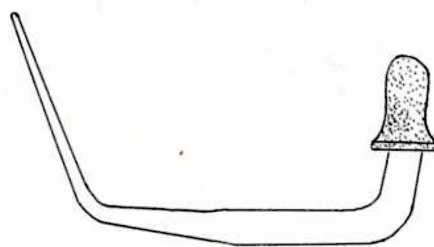
Pésase el tubo gotero con el aceite remanente y por diferencia se tiene el peso de aceite destruido.

El tubo gotero se coloca para pesarlo, sobre un vidrio de reloj provisto de una delgada plancha de corcho que lo mantiene en posición.

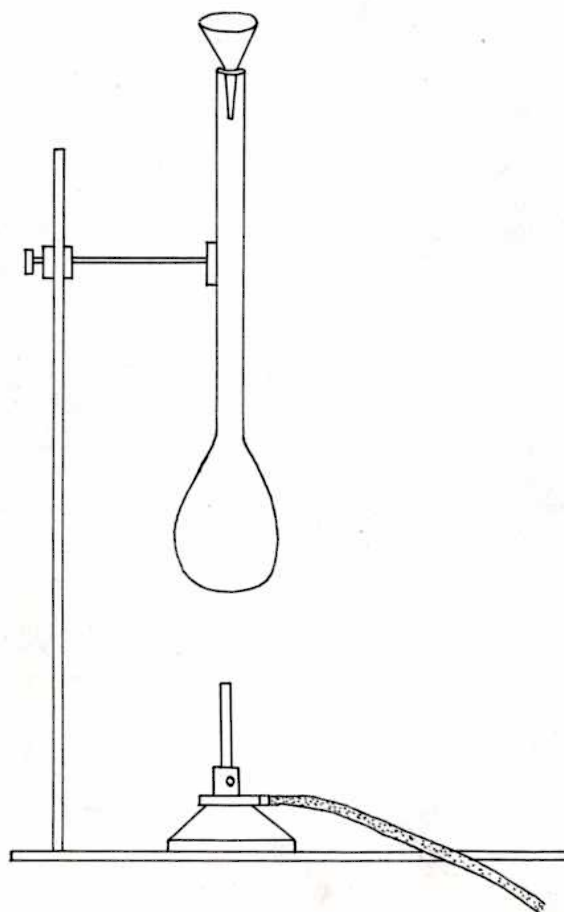
En estas condiciones se pudo atacar entre 0,3-0,6 gramos de sustancia en unos diez minutos.

Es posible descomponer mayor cantidad de muestra si después de enfriar el contenido del balón y una vez obtenido el líquido pardo oscuro que indica el límite de aceite a agregar, se adicionan unos 3 ml de ácido nítrico y 0.2 ml de ácido perclórico continuando como anteriormente.

Fué ensayado otro procedimiento algo más lento aunque igualmente eficaz que omite el uso de ácido perclórico, empleando además de ácido sulfúrico y ácido nítrico, agua oxigenada de 100 volúmenes. Se colocan en el balón de Kjeldahl, 4 ml de ácido sulfúrico fumante (15% SO_3 libre) y 6 ml de ácido nítrico concentrado, se calienta suavemente y se va dejando caer el aceite gota a gota agitando después de cada adición y cuidando que el desprendimiento de vapores ácidos sea mínimo al momento de acercar el tubo gotero al cuello del balón. Esto se consigue regulando el calentamiento. El líquido se oscurece paulatinamente, y cuando presenta principio de carbonización, interrumpe el agregado de aceite, se deja enfriar, se coloca un pequeño embudo en el cuello del balón, se añaden unos 2 ml de ácido nítrico, calentando luego hasta desprendimiento de vapores sulfúricos. Después de enfriar un poco déjase resbalar por la pared del embudo por gotas el agua oxigenada de 100 volúmenes, agitando cada vez. Se calienta un minuto, y se repite el tratamiento hasta obtener un líquido incoloro. Luego, se sigue en la misma forma que en el procedimiento anterior con ácido perclórico.



TUBO GOTERO



DISPOSITIVO PARA DESTRUCCION DE MATERIA ORGANICA

3.- Preparación del residuo ácido resultante del ataque de sustancia orgánica, para la determinación de plomo y estaño.

Se diluye el contenido del balón de Kjeldahl con unos 8 ml de agua destilada, se agregan 2 ml de ácido clorhídrico concentrado; caliéntase hasta ebullición (colocando un pequeño embudo en el extremo del cuello), se enfría y transvasa a un frasco volumétrico de 50 ml, lavando varias veces con agua. En todos los casos, la solución se mantuvo límpida sin vestigios de precipitado alguno. Se lleva a volumen y sobre fracciones alícuotas de la solución se determina el contenido de plomo y estaño.

oooooooooooo

DETERMINACION DE PLOMO POR EL METODO DE LA DITIZONA

(DIFENILTIOCARBAZONA)

Considérase a la ditizona, el mejor reactivo para la determinación de pequeñas cantidades de plomo.

En nuestro caso se ha empleado esta droga, de acuerdo con el método original de H.Fischer y G.Leopoldi, modificado por Winter, Robinson, Lamb y Miller (17), y adaptándolo a las condiciones de este trabajo.

El método de Fischer-Leopoldi se basa en las siguientes propiedades de la ditizona: 1). su insolubilidad en ácidos diluidos y en agua, y su apreciable solubilidad en cloroformo o tetracloruro de carbono, dando soluciones coloreadas de verde. 2). una solución amoniacal diluida la disuelve extrayéndola del cloroformo o tetracloruro de carbono coloreando de marrón pardo la solución acuosa. 3). la presencia de citrato de amonio disminuye su solubilidad en hidróxido de amonio diluido. 4). las sales de plomo en solución acuosas agitadas con ditizona disuelta en cloroformo o tetracloruro de carbono reaccionan con la misma formando un compuesto de plomo-ditizona color rojo-cereza soluble en cloroformo. Este ditizonato de plomo no es fácilmente extraíble del cloroformo con solución amoniacal diluida, pudiendo separárselo así del exceso de ditizona, pero en cambio se descompone fácilmente en presencia de una solución ácida dejando en libertad el plomo. El cloroformo retiene la ditizona coloreándose de verde. Fischer y Leopoldi hacen las comparaciones colorimétricas sobre la solución verde de ditizona una vez descompuesto el ditizonato y separado el plomo.

Winter, Robinson, Lamb y Miller (17), modifican el método

comparando colorimetricamente las soluciones rojas de ditizonato de plomo en cloroformo, sin descomponer por consiguiente el compuesto. Comprueban que la relación entre la intensidad del color rojo del ditizonato y el contenido de plomo no resulta lineal, pero puede no obstante usarse satisfactoriamente para la observación colorimétrica. El color rojo de las soluciones de ditizonato es muy estable, conservándose en algunos casos sin alteración por más de un mes. La solución clorofórmica del reactivo no requiere más precauciones para su conservación que mantenerla al resguardo de la luz en frascos de color caramelo, perfectamente cerrados (en nuestro caso se preparó solución para tres o cuatro semanas). No resulta necesario tampoco la purificación de la ditizona, supuesto que se emplea una droga de buena calidad.

Considerando el error por solubilidad del ditizonato al extraer el exceso de ditizona con solución amoniaca diluida, se reduce en lo posible ese exceso agregando el reactivo en porciones muy pequeñas hasta obtener el color rojo-púrpura que indica que todo el plomo se ha combinado y queda ditizona libre, reduciéndose así, al mismo tiempo el número de extracciones posteriores.

Sandell (8), previene contra esa causa de error y menciona un trabajo de Wichman y Clifford (23), donde se dan algunos valores respecto a las pérdidas de ditizonato de plomo durante el lavado.

Por otra parte, como se utiliza una serie de soluciones tipo tratadas exactamente en la misma forma que la solución en estudio para la observación colorimétrica, los errores mencionados se reducen a su mínima expresión.

Procediendo cuidadosamente, una sola extracción de la muestra basta para remover el plomo dando buenos resultados, y en general solo dos extracciones son suficientes para eliminar el exceso



PARTE EXPERIMENTAL

1.- Reactivos empleados.

Agua destilada, libre de plomo. Se llevó a cabo una determinación con ditizona, siguiendo igual procedimiento que para la muestra, que indicó ausencia de este metal.

Cloroformo, químicamente puro

Ditizona, solución clorofórmica preparada disolviendo 10 miligramos de droga en 400 ml de cloroformo.

Hidróxido de amonio, concentrado, puro.

Solución A (libre de plomo). Se prepara con 30 ml de solución al 5% de cianuro de potasio, 15 ml de solución al 5% de citrato de amonio (preparada neutralizando con ligero exceso de hidróxido de amonio solución de ácido cítrico), 5 ml de hidróxido de amonio y 450 ml de agua destilada.

Solución B (libre de plomo). Diez ml de solución de cianuro de potasio 5%, 5 ml de hidróxido de amonio y 500 ml de agua destilada. Para evitar la interferencia posible del estaño bivalente, se agrega a las soluciones A y B, 10 ml de hidróxido de amonio concentrado por cada 500 ml.

Solución valorada de plomo. 1,5985 gramos de nitrato de plomo puro recristalizado se disuelven en ácido nítrico al 0,1%, llevando a volumen de 100 ml con la misma solución de ácido. (1 ml: 0,01 g Pb)
Se diluye luego a las concentraciones convenientes al ensayo.

2.- Procedimiento

a) Extracción del plomo.

Se mide recibiendo en un embudo separador tipo Squibb de 125 ml, una fracción alícuota de la solución de la muestra. Conviene emplear un juego de 4 pares de embudos, reservando un par de ellos para cada solución, de esta forma puede trabajarse por ejemplo, con dos fracciones alícuotas de la muestra y dos de solución tipo para la serie standard de comparación a la vez, con lo que se gana mucho tiempo.

Se neutraliza al tornasol con hidróxido de amonio concentrado, agregando un ligero exceso; luego se agregan 15 ml de la solución A, y se agita. Empleando una bureta se agrega en pequeñas porciones (0,5 ml), solución de ditizona, agitando energicamente durante unos 30 segundos después de cada adición, hasta que la capa inferior clorofórmica presente neto color rojo-púrpura que indica exceso de ditizona. Se agrega, también con una bureta, cloroformo para completar el volumen a 8 ml. Se agita permitiendo luego separar las capas; ayúdase a esto dando al embudo un movimiento de rotación y alternando con suaves movimientos de agitación horizontal, a fin de que las gotas de cloroformo que se juntan en la parte superior de la capa acuosa caigan al fondo del embudo. Se recibe la mayor parte de la solución clorofórmica en el segundo embudo separador, en el que se colocó 15 ml de la solución B. Se lava dos veces la capa acuosa con porciones de 1 ml de cloroformo que se reciben también en el segundo embudo. Se descarta la solución de la cual se extrajo el plomo.

b). Extracción del exceso de ditizona

Se agita el segundo embudo separador, ayudando la separación de las dos capas como anteriormente, se recoge el cloroformo con el ditizonato de plomo en el primer embudo y se repite una vez más la extracción con otros 15 ml de solución B. La capa acuosa debe quedar completamente incolora.

Abrese cuidadosamente la llave del embudo para que la solución clorofórmica llene completamente la abertura. Se seca con papel de filtro el pico del embudo y se recibe el líquido en un tubo de ensayo limpio y seco.

La serie de comparación se prepara en la misma forma, y como los volúmenes de cloroformo y ditizona han sido medidos exactamente, el volumen resulta practicamente el mismo en todos los tubos. Se acomodan los tubos en la gradilla y se observan con luz natural. La ligera turbidez que se nota a veces en el líquido producida al enfriarse la solución por debajo de la temperatura a la cual se realizó la extracción, desaparece rapidamente si se eleva la temperatura, manteniendo los tubos unos minutos entre las manos.

A continuación se anotan los resultados obtenidos partiendo de distintas fracciones del aceite lubricante y ensayando dos porciones alícuotas cada vez:

1.- Peso de la muestra: 0,510 gramos

Plomo	Fracción alícuota	
	1 (5 ml)	2 (5 ml)
Presente	5,57 gamas	5,57 gamas
Hallado	5,50 gamas	5,50 gamas

	Gamas de plomo en 0,510 g de muestra		Plomo (g% de aceite)		Error
	1	2	1	2	
Presente	35,70	35,70			
Agregado	20,00	20,00	0,0109	0,0109	
Hallado	55,00	55,00	0,0108	0,0108	-1%

2.- Peso de la muestra: 0,458 gramos

Plomo	Fracción alícuota	
	1 (10 ml)	2 (10 ml)
Presente	6,4 gamas	6,4 gamas
Hallado	6,5 gamas	6,5 gamas

	Gamas de plomo en 0,458 g de muestra		Plomo (g% de aceite)		Error
	1	2	1	2	
Presente	32,06	32,06	0,0070	0,0070	
Hallado	32,50	32,50	0,0071	0,0071	+1,4%

3.- Peso de la muestra: 0,482 gramos

Plomo	Fracción alícuota	
	1 (10 ml)	2 (9 ml)
Presente	6,74 gamas	6,07 gamas
Hallado	6,50 gamas	6,00 gamas

	Gamas de plomo en 0,482 g de muestra		Plomo (g% de aceite)		Error	
	1	2	1	2	1	2
Presente	33,7	33,7	0,0070	0,0070	-3%	-1,5%
Hallado	32,5	33,3	0,0068	0,0069		

DETERMINACION COLORIMETRICA DEL ESTAÑO POR EL METODO DEL "DITIOIOL"
(TOLUENE-3,4-DIMERCAPTOBENCENE)

Se utilizó para la determinación de estaño el método aplicado originalmente por R.E.Clark (24,25), aprovechando la propiedad que presentan los compuestos de sustitución de los 1,2-dimercaptobencenos, al reaccionar en medio ácido y por calentamiento con las sales estanosas formando compuestos coloreados de rojo susceptibles de comparación colorimétrica.

Entre otros métodos, de sensibilidad suficiente, conocidos para determinar pequeñas cantidades de estaño figuran: el que emplea como reactivo la cacotelina propuesto por Gutzeit y empleado por Feigl para identificación del metal; Newell, Fcklen y Lewis (26) realizaron un estudio crítico de este método considerando los metales que interfieren. Otros métodos se basan en la formación de azul de molibdeno, siendo los reactivos empleados por distintos autores: fosfomolibdato de amonio (27), ácido fosfomolibdico (28), sílico molibdato de sodio (29).

Se eligió el método de Clark (25) , por presentar varias ventajas, ya que unido a su gran sensibilidad y rapidez, la reducción del estaño necesaria para la determinación se hace sencillamente por agregado de una pequeña cantidad de ácido táoglicólico a la solución ácida (ácido clorhídrico) del metal, independizándose así el ensayo del estado inicial de oxidación del estaño.

Por otra parte, las condiciones de la solución ácida resultante del proceso de mineralización por vía húmeda seguido para el aceite, no presenta inconvenientes en la determinación. En efecto, la posible interferencia del plomo que se encuentra en la solu-

ción se evita trabajando en medio clorhídrico al 7% (24); cuidando este detalle no se observó formación del precipitado amarillo característico de la reacción de las sales de plomo con el "Ditiol".

Además el ácido sulfúrico residual, 1,5 ml, después de llevar el volumen remanente en el balón de Kjeldahl a 50 ml, no influye en la exactitud del método. Tampoco se observó efecto alguno atribuible a las posibles trazas de ácido nítrico proveniente de la mezcla ácida usada para destruir la sustancia orgánica.

R.E.D.Clark (24), afirma que el ácido nítrico (1% de concentración) no interfiere en la reacción pero, por ebullición prolongada descompone el compuesto rojo produciendo un precipitado blanco.

Omitióse el agregado de solución de agar-agar que se emplea para evitar la coagulación del precipitado, considerando que en nuestro caso la concentración de estaño en las soluciones observadas colorimetricamente estuvo siempre muy por debajo de 30 partes por millón (30).

Se observó, que transcurrido un cierto tiempo después de obtener la coloración (más o menos 2 horas), el precipitado en suspensión tiende a depositarse en el fondo de los tubos de ensayo; no constituyó esto un obstáculo serio, ya que si una vez preparados los distintos tubos que contienen la solución a investigar y la serie de soluciones tipo, agregado el reactivo y hecha la dilución indicada a 15 ml, se los sumerge al mismo tiempo en el baño de agua en ebullición, retirándolos luego juntos también, después de unos 12-15 segundos de calentamiento, la observación puede hacerse cómodamente al cabo de unos minutos sin error apreciable.

El método ha sido estudiado desde el punto de vista de las posibles interferencias por numerosos autores, que le han dado diversas aplicaciones (31, 32, 33).

PARTE EXPERIMENTAL

1.- Reactivos empleados

Toluene-3,4-dimercaptobencene ("Ditiol") , Se disuelve 0,1 gramo de la droga y 0,25 ml de ácido tioglicólico en 50 ml de una solución de hidróxido de sodio al 1%.

La solución del reactivo no es estable, oxidándose fácilmente, y aunque el agregado de ácido tioglicólico aumenta su estabilidad, no puede en general conservarse más de dos semanas. Debe desecharse la solución apenas se haga visible una turbidez blanca.

Soluciones valoradas de estaño.

a). Solución concentrada. Se disuelven 0,100 g de estaño metálico puro, para análisis en 10 ml de ácido clorhídrico concentrado, agréganse 0,5 ml de ácido tioglicólico y se diluye a 100 ml con agua destilada.

b). Soluciones diluidas. 10 ml de la solución a se diluyen a 100 ml con agua agregando dos gotas de ácido tioglicólico (1 ml : 100 gamas de Sn). Esta solución así como las demás menos concentradas de Sn que se prepararon a partir de la a no deben conservarse más de un día.

Agua destilada, libre de estaño.

Acido tioglicólico, puro

PROCEDIMIENTO

Una fracción alícuota de la solución de la muestra, (7-10 ml) con un contenido de estaño de 8 a 10 gamas, se coloca en un tubo para ensayos de vidrio claro, de buena calidad. Se lleva el volumen a 10 ml, se agregan 1,0 ml de ácido clorhídrico concentrado (en los tubos que contienen la serie de soluciones tipo de estaño, se agrega 1,4 ml de ácido para llevar la concentración clorhídrica a 7%). Se añade 0,5 ml de ácido tioglicólico y 0,5 ml del reactivo. Completase el volumen a 15 ml con agua destilada.

El tubo con la muestra y los tubos que contienen los tipos tratados con cantidades iguales de reactivos, se sumergen en un baño de agua hirviendo dejándolos unos 12-15 segundos. Se retiran del baño todos juntos, se dejan reposar uno o dos minutos y se observa el color formado con luz reflejada.

Ensayos realizados previamente para probar la sensibilidad del método con una serie de soluciones tipo que contenían en 10 ml: 1,2,3,.....13,14,15 gamas de estaño llevaron a los siguientes resultados:

Se observó coloración rosada neta en el tubo que contenía 4 gamas, aunque la diferencia entre 4 y 5, 5 y 6, 6 y 7, no resultó muy marcada, pudiéndose asegurar diferencias de dos gamas.

A partir de 8 gamas de concentración, y hasta 15 gamas, las diferencias de 1 gama son bien visibles, pudiéndose asegurar para la escala de concentraciones de 10 a 15 gamas, diferencias de hasta 0,5 gama.

El agregado de ácido sulfúrico (2%) no influyó en la coloración obtenida, lo mismo sucedió para agregados de ácido nítrico (0,5%)

Consideróse difícil la obtención de un residuo mayor a este límite ácido en el líquido que queda después del ataque de materia orgánica. Se realizaron algunos ensayos agregando a los tubos con solución valorada de estaño, ácido sulfúrico (2%) y solución tipo de plomo en concentraciones menores e iguales a la del estaño, sin que se observara interferencia alguna.

En los cuadros que siguen, se anotan los resultados obtenidos destruyendo distintas fracciones de la muestra de aceite lubricante, trabajando con dos fracciones alícuotas a la vez.

1.- Peso de la muestra: 0,458 gramos

Estaño	Fracción alícuota	
	1 (10 ml)	2 (10 ml)
Presente	13,16 gamas	13,16 gamas
Hallado	13,00 gamas	13,00 gamas

	Gamas de Sn en 0,458 g de muestra		Sn (g % de aceite)		Error
	1	2	1	2	
Presente	45,80	45,80			
Agregado	20,00	20,00	0,0144	0,0144	-1,3%
Hallado	65,00	65,00	0,0142	0,0142	

Costo de la muestra 7,82 gramos

Estad. Precisión Aliquot

10 ml 10 ml

Presente 9,64 gamas 9,64 gamas
Hallado 9,50 gamas 10,00 gamas

Gama de Sur en 0,482 ali. Sur. G. de aceto. 10 ml
nuestra

Presente 48, 48, 0,0100 0,0100
Hallado 47, 50, 0,0099 0,0100

Costo de la muestra 9,510 gramos

Estad. Precisión Aliquot

10 ml 10 ml

Presente 10,2 gamas 10,2 gamas
Hallado 10,0 gamas 10,0 gamas

Randley

BIBLIOGRAFIA

- (1). R.G.Pomeroy "J.Inst. Petroleum" 30, 95-133 (1944)
"The contamination, deterioration and decomposition of
lubricating oils in service"
- (2). R.H.Plaut and C.B.Crowe "Some notes on the lubrication
of modern internal combustion engines" Ed. Shell, Bs. As.(1945)
- (3). R.Schnurmann "Chem. Products" 7, 56-60 (1944)
"Lubricating-oil addition agents"
- (4). L.E.Calkins and M.M.White "National Petroleum News" Vol 38,
No.27, page R-519 (1946) "Analyze additive lubricants in
minutes instead of hours with spectrographic method"
- (5). A.S.T.M. Standards on Petroleum Products and Lubricants.
October 1944. Designations: D810-44T (page 267), D811-44T
(page 281)
- (6). L.Lykken, K.R.Fitzsimmons, S.A.Tibbetts and Garrard Wyld
"Petroleum Refiner"24, No.10, 133-142 (1945). "The deter-
mination of metals in lubricating oils"
- (7). E.P.Rittershausen and R.J.De Gray "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed."
14, 806 (1942) "Extraction of metallic constituents from oils"
- (8). E.B.Sandell "Colorimetric determination of traces of metals"
page 298, Intersc. Publishers Inc. New York N.Y. (1944)

- (9). "Official and tentative methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists" 5th ed. p.396.
- (10). H.W.Gerritz. "Ind.Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 167-8 (1935)
"Digesting biological materials for calcium and phosphorous analysis"
- (11). J.F.Giesecking, H.J.Snider and C.A.Getz "Ind.Eng.Chem. Anal. Ed. 7, 185 (1935) "Destruction of organic matter in plants by the use of nitric and perchloric acid"
- (12) F.R.Marin "Anales Asoc. Quim. Argentina" 30,48 (1942) "Destrucción de materia orgánica con peróxido de hidrógeno, ácido nítrico y ácido sulfúrico"
- (13) S.C.Fulton and J.J.Heigl "Instruments" 20, 35-8 (1947)
"Spectroscopy in the petroleum industry"
- (14) Tabern and Schelberg "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed." 4, 401(1932)
- (15) F.P.Treadwell "Analytical Chemistry" Vol.II, page 58, (1942)
- (16) I.M.Kolthoff " Textbook of quantitative inorganic analysis"
- (17) O.B.Winter, H.M.Robinson, F.M.Lamb and E.J.Miller "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed" 7, 265 (1935) "Determination of lead, a modification of the Fischer-Leopoldi method"
- (18). E.B.Sandell "Colorimetric determination of traces of metals page 282 (1944)

1941
1942
1943

1944
1945
1946

1947
1948
1949

1950
1951
1952

1953
1954
1955

1956
1957
1958

1959
1960
1961

1962
1963
1964

FOI b7A

- (28). N.Stafford. "Mikrochim. Acta 2, 306 (1937) (Mencionado por E.B.Sandell en "Colorimetric determination of traces of metals" (1944) p. 417.
- (29). Baker, Miller and Gibbs "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed." 16, 269 (1944) "Colorimetric determination of Tin with Sylicomolybdate."
- (30). R.de Giacomi "Analyst" 65, 216 (1940) "The determination of tin in foodstuffs by means of "Dithiol."
- (31). J.H.Hamence "Analyst" 62, 18 (1937) "A scheme for the separation and determination of metallic impurities in foodstuffs"
- (32). I.Stone "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 791 (1941) "Determination of traces of tin in walt beverages"
- (33).. N.H.Law "Analyst" 67, 283 (1942) "An improved method for the quantitative determination of tin in foods."

oooooooooooo