

Tesis de Posgrado

Nueva reacción para la valoración de nitritos

García, Nelly Susana

1948

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:

García, Nelly Susana. (1948). Nueva reacción para la valoración de nitritos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0562_Garcia.pdf

Cita tipo Chicago:

García, Nelly Susana. "Nueva reacción para la valoración de nitritos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0562_Garcia.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS y NATURALES

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES



"NUEVA REACCION PARA LA VALORACION DE NITRITOS"

TRABAJO DE TESIS

tesis presentada por

NELLY SUSANA GARCIA

para optar al título de Doctor en Química

Año de 1948

Tesis: 562

A LOS MICH

- PLAN DE TESIS)

- 1.- Palabras previas
- 2.- Consideraciones generales
- 3.- La 8-hidroxiquinolina como agente copulante del ácido diazo-benceno-sulfónico.
- 4.- Estudio del reactivo y de la reacción.
- 5.- Sensibilidad.
- 6.- Aplicación del reactivo a la determinación de nitratos en aguas. Agentes de interferencia y forma de eliminarlos.
- 7.- Bibliografía.
- 8.- Conclusiones.

- PALANRAS PREVIAS -

La exigencia final de nuestros estudios - la tesis final - constituye, si se quiere el primer trabajo de responsabilidad que ejecutamos para sometarlo a la alta consideración de los que deben certificar nuestra aptitud profesional.

Como tal, dicho trabajo tiene forzosamente que estar sometido a cierta tolerancia por parte de los Señores Profesores, ya que tratándose de primera prueba de suficiencia profesional, ha de llevar en sí los errores de la falta de experiencia de quien se inicia en ello.

El tema que he elegido es interesante por cierto y trata de una reacción sensible en extremo para la investigación cualicuantitativa de nitritos, reacción que considero como nueva por no haber encontrado en la profusa bibliografía consultada ningún dato sobre la misma.

Aparte de su sensibilidad, tiene la ventaja de su especificidad y la de poder ser aplicada con grandes ventajas en la determinación de dicho íón, sobre los conocidos reactivos propuestos por Peter Griess, Ilseway von Ilsewa, Zambelli, y otros.

Debo manifestar mi agradecimiento al Profesor Doctor D. José Bach por ocuparse en éste acto y por las valiosas indicaciones que me ha proporcionado para poder dar término al trabajo que presento.

También debo reconocer las atenciones que me dispensara el Señor Director Principal de Laboratorios de las Obras Sanitarias de la Nación, Doctor D. Rogelio A. Trellen, por haberme permitido llevar a cabo parte de la tarea de investigación en el Laboratorio Central de dicha Institución.

- CONSIDERACIONES GENERALES -

La investigación cuali-cuantitativa de nitritos, recae en la mayoría de los casos en reacciones de carácter colorimétrico, ya que se trata de un anión que con suma facilidad da compuestos diazónicos, muchos de ellos de fácil copulación con ciertas sustancias orgánicas, produciendo asíicos fuertemente coloreados.

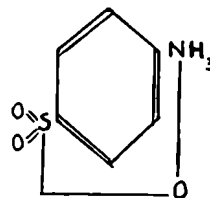
Estos métodos colorimétricos, por su extrema sensibilidad, se aplican únicamente y exclusivamente a la determinación de cantidades pequeñas de nitritos; mientras que, para cantidades mayores se recomiendan métodos volumétricos basados en la propiedad oxidante-reductora de ellos, ya que su nitrógeno trivalente positivo puede ganar o perder electrones pasando a valencia positiva dos o cinco, según actúe como oxidante o reductor.

Entre los primeros métodos cabe señalar el empleo del ácido sulfanílico como sustancia básica de una serie de reacciones colorimétricas; su empleo data de muchísimos años y, no obstante las tentativas efectuadas para reemplazarlo por otros, sigue teniendo preferencia para tales fines.

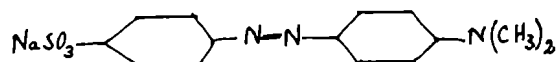
El ácido sulfanílico - ácido para-amino-benceno-sulfónico - se obtiene por calentamiento de la anilina con ácido sulfúrico concentrado a 200°C, formándose un producto intermedio, el ácido benzolsulfanílico, que sufre luego una transposición para convertirse en ácido sulfanílico:



cuya constitución puede ser admitida como una sal interna, y cuya fórmula más aceptada es la siguiente:



dando por diazotación un derivado - el ácido diazobenceno-sulfónico - base de una cantidad de sustancias colorantes, cuya mas conocida en el laboratorio es la heliantina (sal de sodio del ácido dimetil-amino-benceno-azo-benceno-sulfónico):



Es áquel diazoico, la sustancia que ha servido de base a muchos investigadores para establecer sus métodos de determinación colorimétrica de nitritos, entre los cuales merece destacarse el de Ilsova von Ilsova (1), en el que se conjuga el referido diazoico con la alfa-naftilamina.

Además de aminas (difenilamina, 1-amino-8-hidroxinaftaleno-4:6-disulfonato de sodio, hidroxilamina, benoidina, ortotoluidina, etc.), se han empleado fenoles (fenol, alfa-naftol, betanaftol, pirogalol, etc., etc).

La evaluación mediante la acción conjunta del ácido sulfanílico y la alfa-naftilamina, en medio acético, permite trabajar en un amplio rango, de 0,01 a 10 mg/litro expresados en anhídrido nitroso (N_2O_3), como lo hace notar Berger (2), pero el reactivo presenta el inconveniente de la alteración de la alfa-naftilamina que vira hacia el rojo e influye sobre la tonalidad de la reacción. Este autor reconoce que es mas práctico el empleo del fenol como agente de conjugación del diazoico formado con el ácido sulfanílico y el ácido nitroso, base ésta de los trabajos de Zambelli (3) que lo llevaron a la preparación de un reactivo sumamente interesante, por ser específico, estable y sensible.

Si en lugar de emplear para la copulación, compuestos de núcleo

benecónido se utilizan de núcleos naftalénico, la posición alfa, con la gr beta libre, se obtienen reacciones mas favorables desde el punto de vista analítico, como lo han hecho notar Dubeky y Oráo (4), ya que los compuestos beta con posición orto libre dan reacciones mas lentas y colores menos intensos.

Otro factor influyente en estas reacciones, y especialmente en las que emplean como conjugantes derivados naftalénicos, reside en el medio ácido empleado, ya que hoy día se admite la necesidad de una fuerte acidez para lograr una mas fácil diazotación y un pH elevado para que la copulación se realice facilmente (5).

Esto lo ha comprobado facilmente, ya que la diazotación efectuada en medio fuertemente ácido y en un tiempo bastante largo - 15 minutos aproximadamente - ha permitido siempre obtener la mayor tonalidad de color. La diazotación se lleva a cabo en forma completa y las intensidades de color son directamente proporcionales a la concentración de nitrito presente.

Este trabajo se basa en el empleo de un agente copulante derivado de la quinolina - la 8-hidroxiquinolina - cuya utilización no se ha encontrado mencionada hasta ahora en la búsqueda bibliográfica que he realizado en obras especiales de colorimetría, entre las que incluye a la de Yoc (6), y en las principales publicaciones que recogen la producción química de índole analítica y orgánica.

En el cúmulo de publicaciones originales de Peter Griess, efectuadas sobre investigaciones de nitritos, no se ha hallado tampoco referencia alguna sobre la misma como agente de conjugación.

He ligado a este trabajo, para establecer la fórmula mas adecuada del reactivo, las indicaciones que sobre el reactivo de Zambelli he encontrado en diversas citas (7) (8). He procedido en tal forma por

la practicidad de la aplicación de dicho reactivo a la determinación colorimétrica de nitritos en agua, con la ventaja apreciable de su mayor estabilidad sobre el reactivo de Ibsen von Ilova.

Considero que la fórmula adoptada en (8) no es la más apta, por cuanto la relación de ácido sulfanílico a fenol debe ser aproximadamente de 1 a 1, y no de 1 a 0,77, según se desprende la siguiente forma de obtenerlo:

Acido sulfanílico.....	5	g
Agua destilada.....	240	ml
Acido clorhídrico (densidad 1,19).....	360	"
Fenol.....	7,5	g
Solución saturada en frío de $\text{Cl}(\text{NH}_4)$	o.s.p. 1 litro	

El hecho de no haber podido llegar hasta la publicación original de Zambelli hace que no sea imposible citar la composición que el autor dió a su reactivo (hay referencias ciertas de que también empleó medio sulfúrico), aunque es menester dejar establecido que los resultados que con dicha fórmula se obtienen son excelentes.

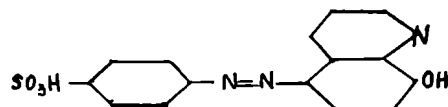
Como agente conjugante, se ha ensayado, como se expresara, la 6-hidroxiquinolina. Además se ensayaron la 2-hidroxiquinolina o carbostyrilo y la 2-metil-4-hidroxiquinolina, resultándonos por la primera por no dar los otros dos reacción alguna.

- LA 6-HIDROXIQUINOLINA COMO AGENTE COPULANTE -
 - DEL ACIDO DIAZO-BENCENO-SULFONICO -

Esta sustancia, cuyo empleo ha sido tan difundido en los últimos años como agente precipitante de ciertos cationes, se presta admirablemente como agente de conjugación del ácido diazo-benceno-sulfónico originando a pH elevado (mayor de 10), una coloración roja, cuya intensidad permite reconocer, a enorme dilución, cantidades de ión ni

trito que llegan a 0,2 gramos por litro.

La copulación se produce en posición para con relación al oxhidri-
lo, obteniéndose entonces un compuesto cuya fórmula puede ser:



El hecho de que esta conocida sustancia forme compuesto insolubles característicos con diversos iones que se encuentran en el agua de bebida (magnesio, aluminio, hierro), me ha inducido a tratar la interferencia de ellos, para tener una reacción más apta para la utilización diaria, ya que algunos de ellos hasta modifican el tono que de ordinario se obtiene en su ausencia.

A partir del trabajo original de Hahn (9) publicado en 1936, ha sido empleada la 8-hidroxiquinolina, comunemente llamada oxina, en la finalidad de trabajos de índole gravimétrica, y en algunos casos colorimétrica, pero no se la ha citado para los fines a que la destino. Una reseña amplia de diversos empleos de esta sustancia puede verse en la novena edición de la interesante publicación de la firma British Drug House "The B.D.H. Book of Organic Reagents, 1947", así como también en la obra de Berg "Die analytische Verwendung von o-Oxyquinoline (Oxin) und seiner Derivate, Ferdinand Enke, Segunda edición, Stuttgart, 1938".

- EL REACTIVO -

Se ha estudiado la composición que mejor responde a la investigación de nitritos en pequeñas cantidades, tomando como base el de Zambelli por utilizarse en forma análoga al que propongo. En primeros ensayos se ha empleado para cada 5 gramos de ácido sulfanílico 11,6 gramos de oxina, para llegar a la misma reacción 1 a 77 mencionada anteriormente, pero ensayada hubo de desecharse tal fórmula por cuan-

to un exceso de oxina da una tonalidad que molesta a la observación la reacción, por su tendencia al amarillo en medio francamente alcalino amoniacal. Esto es muy importante, especialmente en el caso de la observación directa en tubos de Nessler, cuando se está en presencia de las cantidades de nitrito más reducidas.

En ensayos posteriores se fué reduciendo paulatinamente la cantidad de oxina hasta adoptar finalmente una fórmula en la que la relación de ácido sulfanílico a oxina es de 1 a 1 :

Acido sulfanílico.....	3,46 g
8-hidroxiquinolina.....	3,90 "
Agua destilada.....	240 ml
Acido clorhídrico (densidad ρ 1.19).....	280 "
Solución saturada de cloruro de amonio, hasta un litro	

La preparación del reactivo se hace en la siguiente forma: en un matraz aferado de 1000 ml se coloca el ácido sulfanílico y la oxina, se añade el agua agitando y luego, poco a poco, el ácido clorhídrico. Se deja enfriar y después se añade la solución saturada en frío de cloruro de amonio llevando hasta el marcaje. Se homogeniza y se conserva el reactivo en frasco de vidrio color caramelo.

La conservación del reactivo es muy buena y mezclas de los ingredientes contenidas durante 3-4 meses de tiempo, a temperatura normal no han sufrido alteración visible.

Para la preparación del reactivo que ha servido para realizar todas las experiencias se ha empleado ácido sulfanílico purísimo, original de la firma E. Merck, Darmstadt (Alemania) y 8-Hidroxiquinolina Eastman Kodak purísima. Ambas sustancias fueron ensayadas de conformidad con las Normas Analíticas (10), habiendo respondido ampliamente.

- LA REACCION -

Teniendo en cuenta que la concentración de ácido sulfanílico y oxina en el reactivo adoptado es de 1/50 de molécula gramo por litro si se admite la realización de la reacción de diazotación con rendimiento máximo, la cantidad de nitrito que se puede investigar con un litro de reactivo es de $\text{NO}_2^-/50$, o sea, aproximadamente 0,9 gramos.

Con esta misma argumentación se llega a una cifra de ión nitrito determinable con un mililitro de reactivo, igual a 0,9 miligramos, de manera que prácticamente puede admitirse que con un mililitro se obtiene sin peligro de error por falta de reactivo, una reacción total para 0,1 miligramo, cantidad que es 1/9 parte de la cifra teórica y mencionada, lo que es lo mismo que afirmar que el reactivo empleado es nueve veces mayor que el necesario.

Se ha ensayado diversas cantidades de reactivo para la investigación y nos decidimos por un mililitro para cada 100 ml de solución. En los casos en que se emplean tubos de Neuler con capacidad a 50 ml se emplea tan solo 0,5 ml del reactivo.

Una vez soñado éste y mezclado perfectamente con el líquido problema se deja unos 15 minutos y luego se añade cantidades variables de solución de hidróxido de amonio concentrada - se han ensayado 0,1, 1,0, 1,5 y 2,0 ml para cada 50 ml - comprobando que la cantidad más adecuada es de 2 ml para los 50 ml, o 4 ml para 100 ml si la reacción debe llevarse a cabo en vasos de Erlenmeyer o matraces aforados sobre esta última volumen.

El pH a que se llega aproximadamente es de 1,5 (corresponde en ensayos en blanco a una concentración hidrogeniónica igual a 3,4 x10⁻² aproximadamente). Esta cifra baja de pH, como hemos dicho anteriormente y como lo sostienen otros autores (5), es necesaria para lograr una

mas efectiva diazotación. Esta concentración hidrogeniónica corresponde a la primera etapa, en la cual actúa el ácido sulfanílico. En la segunda, que corresponde a la reacción con la oxina, con el agregado de 4 ml de solución concentrada de hidróxido de amonio para cada 100 ml de líquido original se llega a sobrepasar fácilmente un pH de 10, lo que resulta muy conveniente para lograr la máxima intensidad de color.

La sensibilidad de reacción es mucho mayor que la que ofrece el reactivo de Zambelli. Las cifras de los cuadros 1 y 2, corresponden al empleo del reactivo con la relación sulfanílico a oxina igual a 1:2,77, empleando respectivamente 3 y 1 ml de reactivo.

Cuadro N° 1

NO ₂		Reactivo	HO.NH ₂	Resultado
ml	ng/l	ml	ml	
3	0.08	2	2	Positivo
2	0.04	2	2	Idem
1	0.02	2	2	Idem
0,5	0,01	2	2	Idem
0,25	0,005	2	2	Idem
0.1	0.002	2	2	Idem
0.05	0.001	2	2	Idem
0,03	0,0003	2	2	Negativo

Sensibilidad: 1 gramo/litro

En el cuadro siguiente, empleando tan solo 1 ml del mismo reactivo para los 50 ml contenidos en el tubo de Messler, se aumenta la sensibilidad al doble.

Cuadro N° 2

	NO_2^-	Reactivo	HO.NH_4	Resultado
ml	mg/l	ml	ml	
3	0,06	1	3	Positivo
2	0,04	1	2	idem
1	0,03	1	2	idem
0,5	0,01	1	2	idem
0,25	0,005	1	2	idem
0,1	0,002	1	2	idem
0,05	0,001	1	2	idem
0,03	0,0006	1	2	idem
0,025	0,0005	1	2	idem
0,02	0,0004	1	2	Negativo

Sensibilidad: 0,5 grmas/litro

Para dar una idea de la diferencia de sensibilidad de este reactivo con el de Zambelli, preparado con la misma relación (1 a 2,77), en este caso ácido sulfanílico a fenol, en lugar de oxina, diré que en este se llega tan solo a 10 grmas/litro, o sea una sensibilidad veinte veces menor.

Con el reactivo modificado, con la relación de ácido sulfanílico a 8-hidroxiquinolina igual a 1:1, se obtuvo una sensibilidad de 0,2 grmas/litro, lo que corresponde a una cifra que es 50 veces más sensible que la conseguida con el reactivo de Zambelli.

No he efectuado ensayos para modificar el reactivo de Zambelli, reduciendo la cantidad de fenol fijada anteriormente; pero estimo que ello sería sumamente interesante; de no lograr aumento de sensibilidad, por lo menos se emplearía una tres veces menor cantidad de fe-

no1.

Cuadro N° 3

	NO ₂ ⁻	Reactivo	HO.NH ₄	Resultado
ml	mg/l	ml	ml	-
3	0.006	0.5	3	Positivo
2	0.004	0.5	3	Idem
1	0.003	0.5	3	Idem
0,5	0.001	0,5	3	Idem
0,25	0,0005	0,5	3	Idem
0,1	0,0002	0,5	3	Idem
0,05	0.0001	0,5	3	Negativo

Sensibilidad: 0,2 gramo/litro

La sensibilidad máxima de 0,2 gramo/litro puede comprobarse fácilmente con luz natural, siendo, como se expresó anteriormente, determinable sin dificultades mayores 0,4 gramo/litro. Estas cifras son peculiarísimas y casi siempre mucho menores que las que habitualmente contienen las aguas.

Estos resultados son concordantes trabajando a temperatura ordinaria, o en medio refrigerado con hielo, aunque no existe ventaja alguna en enfriar.

Para tener una idea de la ventaja o desventaja de proceder en caliente, se procedió a efectuar la reacción en caliente, manteniendo los tubos a 60°C. Dejando enfriar, luego de la diazotación en caliente y agregado el hidróxido de sodio, éste dió coloraciones muy ténues y no se observa relaciones cuantitativas, de manera tal que no es recomendable proceder en caliente.

- APLICACION DEL REACTIVO A ANALISIS DE AGUAS -

Se ha tenido en cuenta que en las aguas comunes, los iones que se encuentran corrientemente son los siguientes (incluidos algunos accidentales):

Aniones

Sulfatos, Cloruros, Bicarbonatos, Carbonatos, Nitratos, Arsenitos (?), Fluoruros, Fosfatos, Vanadatos, Silicatos.

Cationes

Sodio, Potasio, Calcio, Magnesio, Hierro, Aluminio, Manganeso, Plomo.

Los ensayos de influencia de aniones y cationes, empleando cantidades de ellos que de ordinario se encuentran en las aguas de bebida y aguas naturales superficiales, han demostrado que los iones sulfatos (de 520 a 1300 mg/l), cloruros (no ensayados por llevar en sí el reactivo gran cantidad de cloruro de amonio), bicarbonatos (entre 200 y 600 mg/l expresados como carbonato de calcio), carbonatos (en agua artificialmente preparada con pH 9,2), nitratos (entre 10 y 300 mg/l), arsenitos (entre 0,2 y 2 mg/litro, expresados en As), fluoruros (entre 3 y 5 mg/litro), fosfatos (entre 1 y 5 mg/litro), vanadatos (hasta 1 mg/litro), y silicatos (entre 30 y 300 mg/litro), no interfieren mayormente. Como se observa, de algunos de estos aniones se ha tenido una cantidad que es bastante mayor que la que se halla como máximo en las aguas.

Los cationes sodio y potasio no tienen influencia alguna. El manganeso (entre 0,4 y 1,4 mg/l) no influye, de igual manera que el plomo cuando sus cantidades oscilan entre 0,04 y 0,3 mg por litro. Tampoco tiene influencia el aluminio en las cantidades que se encuentran ordinariamente en las aguas.

Las interferencias del calcio, magnesio y hierro (considerando éste como ión ferroso o férrico), tienen especial importancia. En el caso de los dos primeros existe siempre una mayor concentración, lo que no ocurre con el último en razón de la facilidad con que se hidroliza cualquiera sea su valencia.

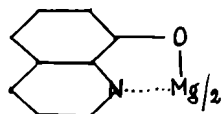
Para el calcio se nota una disminución de la intensidad de coloración, virando hacia el amarillo; las cantidades que comúnmente tienen las aguas no interfieren y, en los casos de muestras con elevada cantidad de dicho ión basta añadir de 3 a 5 ml (según concentración de Ca^{++}) de solución de ácido cítrico N/3 para cada 50 ml, con lo cual no tiene ya influencia alguna. La solución de ácido cítrico empleada contenía 70.06 gramos/litro de producto original Anlar.

Para dar una cifra de calcio que no interfiera, se puede fijar la de 200 partes por millón, expresadas en ión calcio.

En el caso del hierro se ha tratado de proceder a la complejación por medio de varias sustancias, entre ellas: Tartrato de sodio y potasio, ácido tartárico, fosfato de amonio, fosfato de sodio, tiosulfato de sodio, fluoruro de amonio, ácido cítrico, cianuro de potasio, etc.

El único de ellos que se ha dado resultado bueno es el cianuro de potasio en concentración de 10 por ciento y empleado en la siguiente forma: a la muestra en la que se desea determinar nitritos se le agregó 50 gotas de dicha solución y se agitó. Luego se neutralizó la acidez con ácido clorhídrico 12 N (densidad 1,19, con aproximadamente 58,5 gramos de ClH para cada 100 gramos de producto), bastando generalmente alrededor de 0,5 ml, que medimos con microbureta. Luego se añadió el reactivo (0,5 ml para los 50 ml de volumen inicial) y se siguió como es habitual, hasta desarrollarse el color con hidróxido de amonio.

La influencia del magnesio es la que mas perjudica, por cuanto se sabe que él forma con la 8-hidroxiquinolina un compuesto definido e insoluble en medio acuosos, que presenta la siguiente constitución:



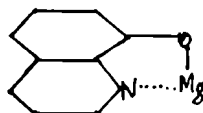
Generalmente, las aguas destinadas a bebida contienen aproximadamente 40 miligramos/litro y esa cantidad influye enormemente en la reacción ya que se produce la precipitación del oxinato de magnesio y no se produce la coloración de nitritos, obteniéndose tan solo un tinte amarillento. Las condiciones en que se produce la coprecipitación del diazotico con la oxina (pH elevado), son en un todo favorables a la formación del oxinato del metal.

Cuadro N° 4

NOS	Mg ⁺⁺	Reactivo	Resultado
mg/l	mg/l	ml	-
0.1	100	0,5	Nulo
0.1	40	0,5	Nulo
0.1	30	0,5	Nulo
0.1	20	0,5	Nulo
0.1	10	0,5	Nulo
0.1	8	0,5	Nulo
0.1	6	0,5	Nulo
0,1	4	0,5	Nulo

Estos resultados demuestran que cantidades de magnesio iguales a la décima parte de lo que contienen generalmente aguas bastante ricas

La influencia del magnesio es la que mas perjudica, por cuanto es sabido que él forma con la 8-hidroxiquinolina un compuesto definido e insoluble en medio amoniacal, que presenta la siguiente constitución:



Generalmente, las aguas destinadas a bebida contienen aproximadamente 40 miligramos /litro y esa cantidad influye enormemente en la reacción ya que se produce la precipitación del oxinato de magnesio y no se produce la coloración de nitritos, obteniéndose tan solo un tinte amarillento. Las condiciones en que se produce la copulación del diazoico con la oxina (pH elevado), son en un todo favorables a la formación del oxinato del metal.

Quadro N° 4

NO_2^-	Mg^{++}	Reactivo	Resultado
mg/l	mg/l	ml	-
0.1	100	0,5	Malo
0.1	40	0,5	Malo
0,1	30	0.5	Malo
0.1	20	0.5	Malo
0.1	10	0.5	Malo
0.1	8	0.5	Malo
0.1	6	0.5	Malo
0.1	4	0.5	Malo

Estos resultados demuestran que cantidades de magnesio iguales a la décima parte de lo que contienen generalmente aguas bastante ricas en dicho elemento, interfieren en la reacción.

Vistos los resultados obtenidos, se pensó en la complejación del magnesio, empleando, como indica Yoe (11) la sal de Seignette para la determinación de amoníaco por reactivo de Nessler, con lo cual mantiene en solución a los iones calcio y magnesio. Se ensayo tal procedimiento sin resultado alguno, empleando la concentración de tartrato doble de sodio y potasio indicada por Yoe, 50 por ciento.

La utilización de exceso de oxalato de amonio, tal que como se sabe dificulta la precipitación del oxinato de magnesio, cuando este elemento se halla en pequenísimas cantidades, tampoco es aconsejable por cuanto las aguas contienen casi siempre mayor cantidad de sales de calcio que de magnesio.

El hexametáfosfato de sodio fué también empleado sin resultado, aun en casos de recurrir a cantidades grandes para la complejación de calcio y magnesio. En estos casos últimos se ha observado color azul con el reactivo.

El mejor resultado se ha obtenido mediante el empleo de agua de cal, de la que comunmente se emplea en laboratorios de control de purificación de aguas para la determinación del pH. Prácticamente, cuando el de esta solución oscila entre concentraciones de 0,9 a 1 mg, o sea 1 gramo por litro, dato expresado en óxido de calcio.

Dada la enorme sensibilidad de la reacción basta tomar 50 por ciento de la cantidad de agua que generalmente se emplea para determinaciones de nitritos con otros reactivos. Por consiguiente, tomamos 25 ml de agua en tubo de Nessler, se añade 5 ml de agua de cal, se filtra y se lleva con agua hasta algo menos de 50 ml. Se agregan 3 gotas de ácido clorhídrico 12 N. y luego de agitar se agrega el reactivo y se sigue el procedimiento como se ha indicado anteriormente.

Esta forma de operar presenta la enorme ventaja de eliminar no solo al magnesio, sino también al hierro, en forma tal que se tiene

una forma segura de eliminar ambas interferencias. Para la observación directa en tubos esta forma de trabajar es recomendable; pero en cambio para la observación con fotocolorímetro no resulta del todo exacta pues los datos no se reproducen con fidelidad. En este caso resulta mucho mejor la neutralización del exceso de agua de cal empleando por medio de cantidad medida de solución de ácido cítrico N/3.

La cantidad de agua de cal empleada es a simple vista excesiva; pero resulta desde todo punto de vista conveniente para los casos en que el magnesio se halle en cantidades iguales a 40 mg/l. Se han realizado ensayos con estas relaciones de magnesio/agua de cal:

en 100 ml	Mg	3 mg	Ca	2,5 mg	(expresado en Ca)
	Mg	2 "	Ca	5,0 "	" " "
	Mg	2 "	Ca	7,5 "	" " "

obteniendo mal resultado en el primer caso y bueno en el segundo y tercero. Cuando la cantidad de cal es insuficiente se produce un viraje hacia el amarillo y no es posible obtener datos cuantitativos.

El empleo del hidróxido de calcio (agua de cal) repercute en la diferencia de solubilidad del hidróxido de magnesio con relación al hidróxido de calcio. Prácticamente, de acuerdo a sus productos de solubilidad, el hidróxido de magnesio es 200 veces más insoluble que el de calcio, de manera tal que un exceso de solución de hidróxido de calcio garantizará una mayor insolubilidad del magnesio

- o - o -

Para trabajos de laboratorio, el método se presta perfectamente, por cuanto la observación de coloraciones empleando tubos Nessler da resultados reproducibles, con cantidades pequesísimas de nitrito.

- DETERMINACIONES FOTOCOLORIMÉTRICAS -

La aplicación de métodos físico-químicos a las medidas analíticas cuantitativas, muchos de ellos basados en el empleo de aparatos electrónicos (potenciómetros, titulómetros, polarógrafos, electroconductores, fotocolorímetros, etc., etc), ha originado sin lugar a dudas, un manifiesto progreso traducible en resultados más rápidos y por ende de más fácil reproducción y verificación. Si es una a esta gran ventaja el hecho de la eliminación casi absoluta del factor "error humano" podrá admitirse que el conjunto constituye, por decirlo así, el desideratum de los métodos de determinación cuantitativa.

La fotocolorimetría de nuestros días ha reemplazado con grandes ventajas a la colorimetría en la cual se comparaban coloraciones directamente por el ojo humano y donde los errores llegaban a veces a cifras comprendidas entre el 5 y 10 por ciento, llegando a un 3 por ciento en las mejores condiciones.

Se recurría ocasionalmente a la colorimetría para determinaciones de pequeñas cantidades de sustancias, en las cuales la gravimetría o la volumetría tenían muy pocas probabilidades de obtener datos de precisión.

En la actualidad se ha mejorado grandemente el resultado por la utilización de células fotoeléctricas de gran sensibilidad y de luz monocromática de longitud de onda determinada. Fijadas las condiciones óptimas de trabajo (concentración de color, elección de reactivo, fijación del pH más conveniente, etc) y cumplidas las condiciones en que ha de funcionar el aparato, poco queda por hacer para obtener medidas de gran precisión, fácilmente reproducibles.

La aplicación de las leyes que rigen los fenómenos de absorción de energía radiante datan justamente de tres cuartos de siglo. Ya en

1873 existían obras en las que se detallaba el empleo de métodos colorimétricos aplicados al análisis químico. No obstante ello, el progreso de la colorimetría se ha notado francamente en los últimos quince años y pueden atribuirse a la aparición de aparatos fotoeléctricos, cada vez más adaptados para la realización de trabajos más exactos y seguros, y con la ventaja de obtención de datos rápidos.

El principio de la precisión en la colorimetría reposa en la observancia de la ley de Lambert-Beer, de absorción de la luz, la que se debe aplicar según condiciones normales definidas: luz monocromática y estabilidad físico-química de la sustancia en ciertos rangos de concentración.

Si designamos por I_0 la intensidad de la luz incidente, y por I_t la de la luz emitida después de pasaje a través de una sustancia absorbente, se tiene:

$$I_t = I_0 \times 10^{-Klc}$$

siendo K el coeficiente de extinción molecular, l el espesor de la sustancia absorbente en centímetros y c la concentración en moléculas gramos o iones gramo por litro.

La influencia de la longitud de onda es manifiesta por cuanto el coeficiente de extinción K es función de dicha longitud y por tanto la ley no se aplica en todo su rigor si no se emplea luz monocromática. Dicho coeficiente K se mantiene constante prácticamente si se emplean ondas coloreadas, monocromadoras, o rayos de espectros de emisión de longitud de onda conocida.

El fotómetro aprecia directamente la relación entre la luz emitida I_t y la luz incidente I_0 , de manera que aplicando logaritmos se tiene

$$\log_{10} \frac{I_t}{I_0} = l \log_{10} t = -K.l$$

donde K , el coeficiente de extinción es igual a $-\log_{10} t$

Prácticamente, la relación de I_t/I_0 se denomina transmitancia y se designa con la letra T , y $T\%$ indica el porcentaje de transmitancia. La cantidad $-\log_{10} I_t/I_0$ se llama a veces densidad (D), o también extinción (E). Generalmente se expresa en esta forma:

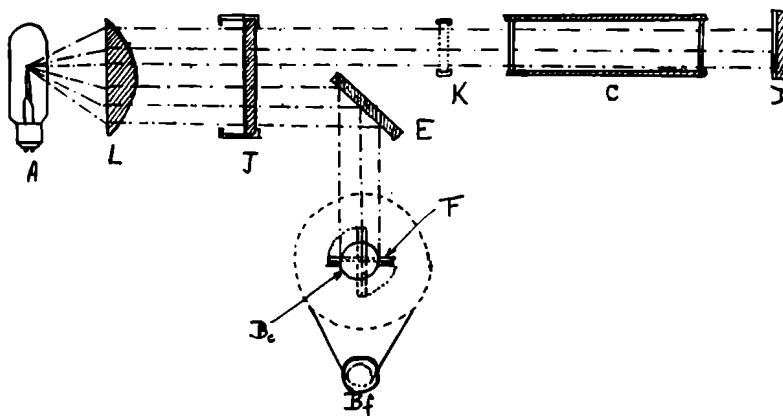
$$D = E = Kd = -\log_{10} I_t/I_0 = \log_{10} \frac{I_0}{\text{transmitancia}}$$

Para las determinaciones se utilizó un fotocolorímetro Lumetron 493.E, diseñado especialmente para investigaciones en las que es necesario obtener datos reproducibles.

Está equipado con una fuente de luz de 100 watts y 110 volts, y provisto de un galvanómetro a espejo. Su sensibilidad se acrece por el empleo de filtros de color que aislan longitudes de onda de treinta milimicrones de ancho. Provisto de 14 de estos filtros monocromáticos cubren la totalidad del espectro visible, pudiendo por tal modo medirse las curvas de transmisión.

Se opera con célula fotoeléctrica compensadora en un circuito puente, el que, junto con el uso de los filtros monocromáticos da un alto grado de estabilidad en las lecturas.

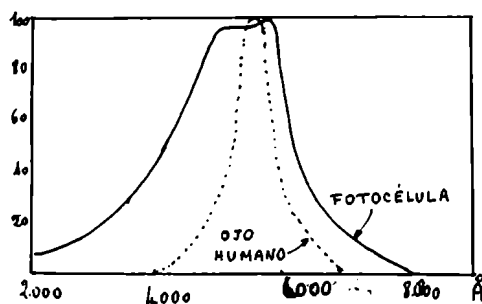
La luz que proviene de la lámpara A (figura 1) se transforma



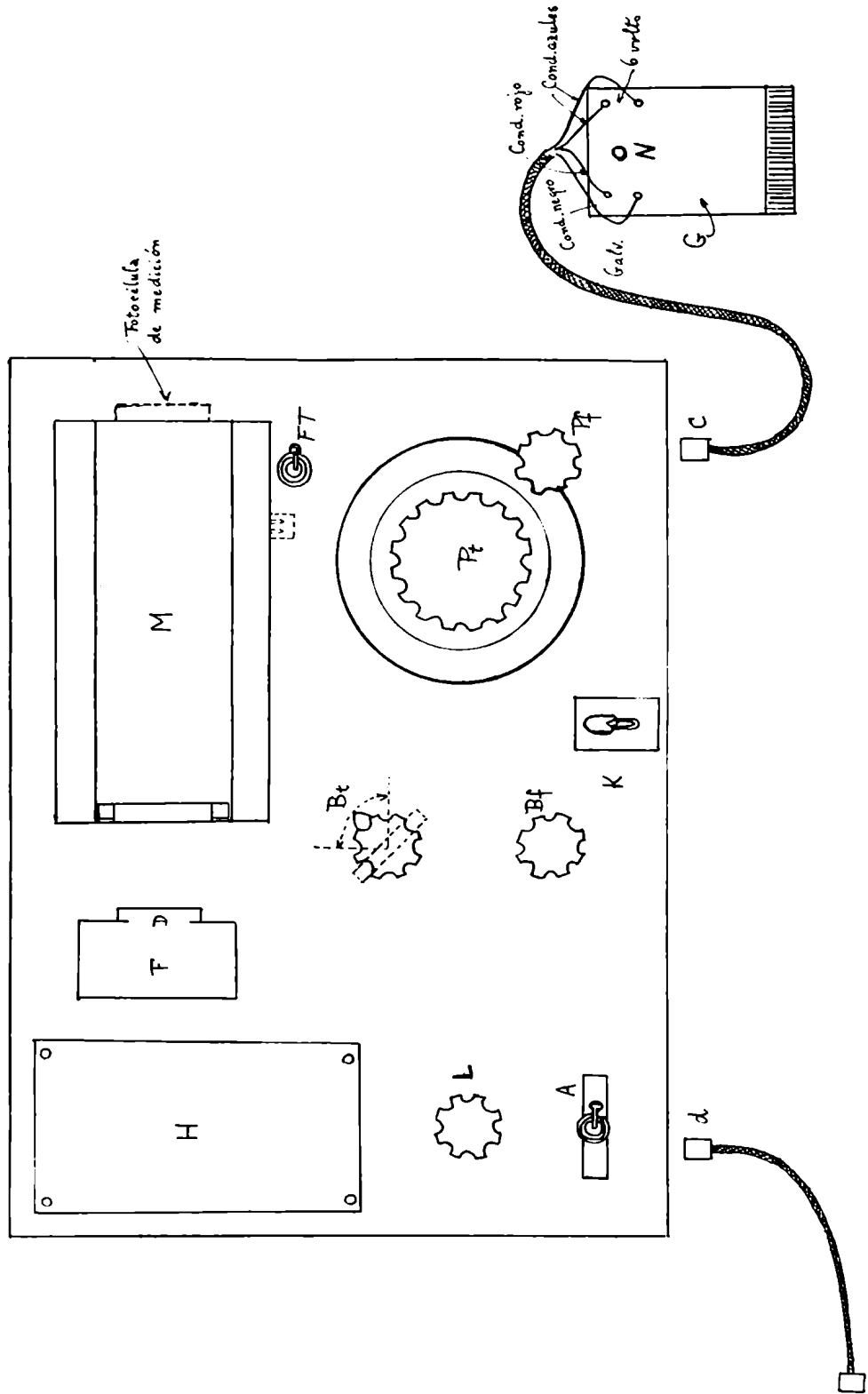
por el sistema óptico **L**, en un haz paralelo que se divide en dos partes. Una de ellas pasa a través de la solución contenida en la cubeta (o tubo) e incide en la fotocélula **D**. La otra parte del rayo es desviada por el espejo **E** y actúa sobre la fotocélula compensadora **F** que se encuentra colocada de manera que pueda girar un ángulo de 90°. En una de las posiciones finales, la célula está en posición normal al rayo y recibe toda la luz. En la otra posición final es paralela al rayo luminoso, de modo que la luz no actúa sobre la célula. La posición de la célula puede modificarse por las perillas **B₁** y **B₂**.

Las dos fotocélulas de que va provisto el aparato convierten la energía radiante en energía eléctrica. Tienen una acción puramente electrónica y no actúan físico-químicamente, siendo su estabilidad máxima para el trabajo durante muchos años.

La sensibilidad espectral de estos implementos facilita la visión, ya que para el ojo humano puede abarcarse emisiones coloreadas cuya longitud de onda varía entre 4000 y 7000 Amstrong, mientras que con las fotocélulas es posible tener un amplio rango de mas de 6000 Amstrong (entre 2000 y 8000). Véase figura 2 que sigue:



En la próxima página figura el esquema (figura 3) del aparato **L₁** metrom empleado para la serie de determinaciones que he efectuado, y a continuación se dan detalles de la forma de utilización del mismo fotocolorímetro.



Explicación de la figura 3: (de la página 34)

- A - Interruptor para encendido y apagado
- B_g- Perilla de la fotoóscula de equilibrio (ajuste grueso)
- B_f- Perilla de la fotoóscula de equilibrio (ajuste afinado)
- C - Conexión del galvanómetro
- d - Conexión a línea
- E - Fotoóscula de balance
- FT - Fotoóscula de transmisión (con interruptor)
- F - Compartimiento de filtros
- D - Soporte para diafragmas
- H - Compartimiento de lámpara
- M - Compartimiento de las muestras
- L - Reóstato de la lámpara
- K - Llave interruptora (lámpara y galvanómetro)
- G - Galvanómetro
- N - Perilla de ajuste del "cero" del galvanómetro
- P_g- Perilla de ajuste de contacto móvil (grueso)
- P_f- Perilla de ajuste afinado del contacto móvil

- o - o - o -

Para el empleo del aparato Lunetron 402.E se procedió según se indica a continuación:

Se coloca el dial del contacto móvil en 100. Se hace girar el control (Perilla B_2) de la célula fotoeléctrica de equilibrio y el resbataje de la lámpara, en el sentido contrario del de las agujas del reloj. Poner el interruptor para encendido y a agudo I_1 en posición de desconectado y el interruptor F_1 hacia la derecha. Cerrar el compartimiento en el que se colocan las muestras.

Insertar el enchufe de 4 contactos g que está ligado al galvanómetro, colocado a la derecha.

Conectar los conductores azules del cable del galvanómetro a los bornes del mismo marcados "6 volts". Conectar los conductores negro y rojo del cable del galvanómetro a los bornes marcados "Galv."

Insertar el enchufe g de la fuente de poder a la izquierda del aparato.

Insertar el enchufe a fuente de alimentación de 110 volts. Si se emplea 220 volts cuidar de no conectar directamente, sino con un transformador 220/110 intermediario.

Las medidas se efectúan así:

Insertar el filtro de color (en nuestro caso N 490). Poner el interruptor A en encendido y esperar algunos minutos para que tome temperatura. Colocar el galvanómetro en 0 por medio de la perilla N. Colocar los recipientes para la muestra "standard" en el compartimiento, tan a la derecha como posible sea y cerrar la caja. Colocar entonces la llave del conmutador K hacia atrás; esto debe hacer girar el galvanómetro hacia la derecha; si se desvía hacia la izquierda invertir los cables rojo y negro del galvanómetro en los bornes marcados "Galv)

Poner la llave conmutadora **K** hacia atrás y, manteniendo el conmutador en esa posición, ajustar la intensidad de la luz por medio del reóstato **L**, hasta que el galvanómetro demuestre que la desviación sea conveniente para la determinación que se desea. Entonces soltar la llave **K**, llevar la llave conmutadora **K** hacia el operador (adelante) y poner el galvanómetro en 0 por medio de las perillas de la célula de equilibrio **B_t** y **B_p**. Entonces soltar de nuevo la llave conmutadora **K**.

El aparato se "standardiza" para dar una lectura de 100 para una transmisión "standard". Durante la operación siguiente, la posición del control de la célula de equilibrio debe permanecer fija, excepto en caso de repetir la "standardización".

Reemplazar la muestra "standard" por la muestra a ensayar y tapar el compartimiento.

Poner la llave **K** hacia adelante y llevar el galvanómetro a 0 por medio de la perilla de control de ajuste de contacto móvil **P_t** y luego por medio de la **P_p**, soltando luego la llave conmutadora **K**. Leer en el contacto móvil el porcentaje de transmisión en término (con relación a "standard").

La obtención de las curvas de calibración fué efectuada empleando matraces de 100 ml, introduciendo cantidades exactas de nitrito de sodio, indicadas en los cuadros siguientes.

Colocada la solución de nitrito, se llevó a 100 ml del anrase con agua destilada, añadiendo 0,5 ml de reactivo medido con microbureta, se dejó media hora luego se agitar y posteriormente se añadió 3 ml de solución concentrada de hidróxido de amonio. Se preparó en todos los casos el tipo 0 empleando la misma agua destilada con igual cantidad de reactivo y de solución de hidróxido de amonio.

Como se dijo anteriormente, se utilizó el filtro M 490, y las operaciones se llevaron a cabo con lectura a máxima intensidad luminosa, sin diafragma.

La cubeta empleada fué en todos los casos de 50 mm, requiriéndose un volumen de líquido cercano a los 70 ml.

Además de emplear para cada 100 ml de volumen 0,5 ml de reactivo, se hicieron los siguientes ensayos:

- para 100 ml de volumen 1 ml de reactivo
- Para 0,5 ml de reactivo se ensayó con 3 ml de HO.NH_4
- Para 1,0 " " " " " " " 3 " " "
- Para 1,0 " " " " " " " 3 " " "
- Para 1,0 " " " " " " " 4 " " "

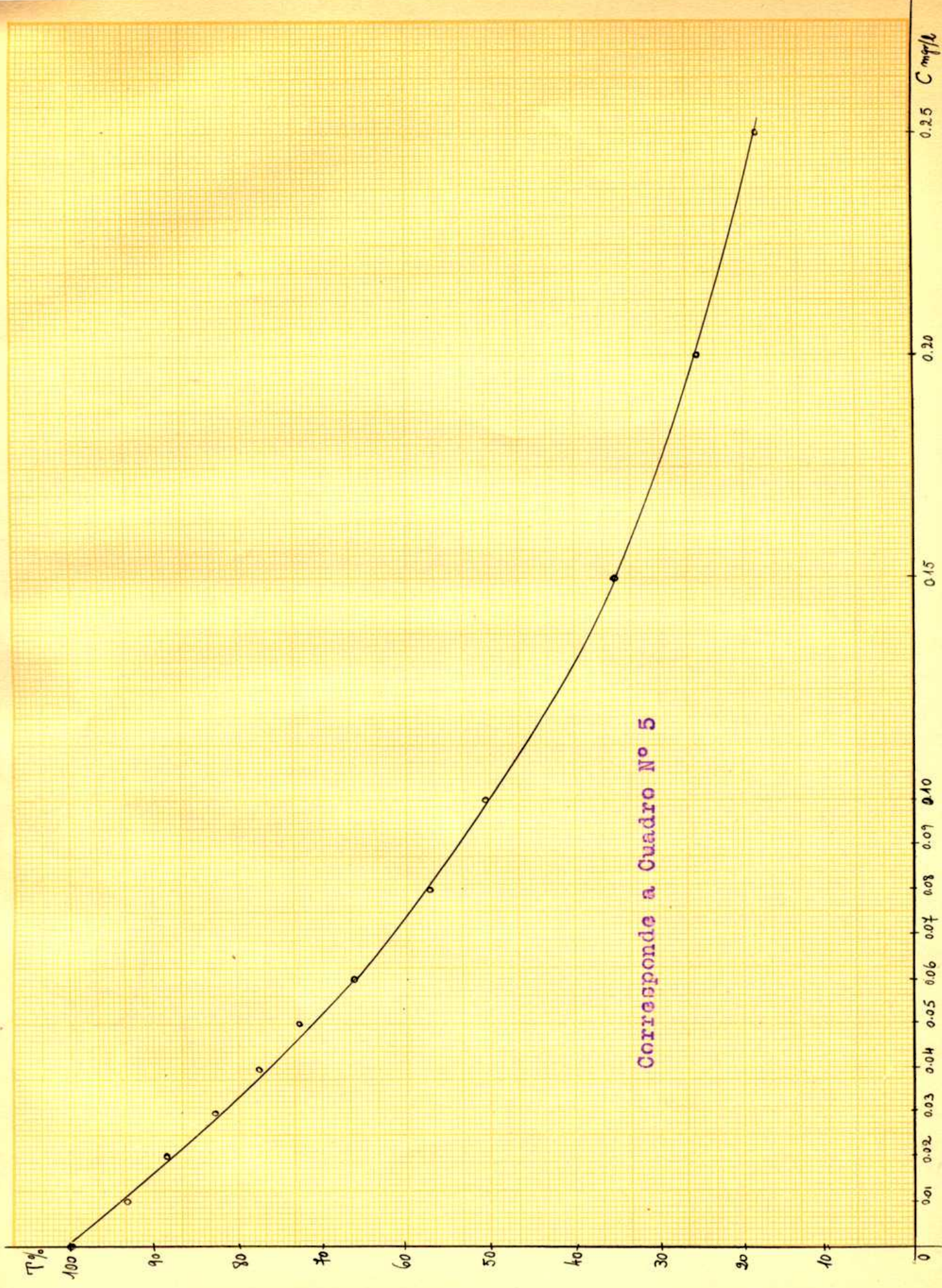
Los datos obtenidos en las experiencias de determinaciones foto-colorimétricas se consignan en la página siguiente; también se acompañan las curvas obtenidas.

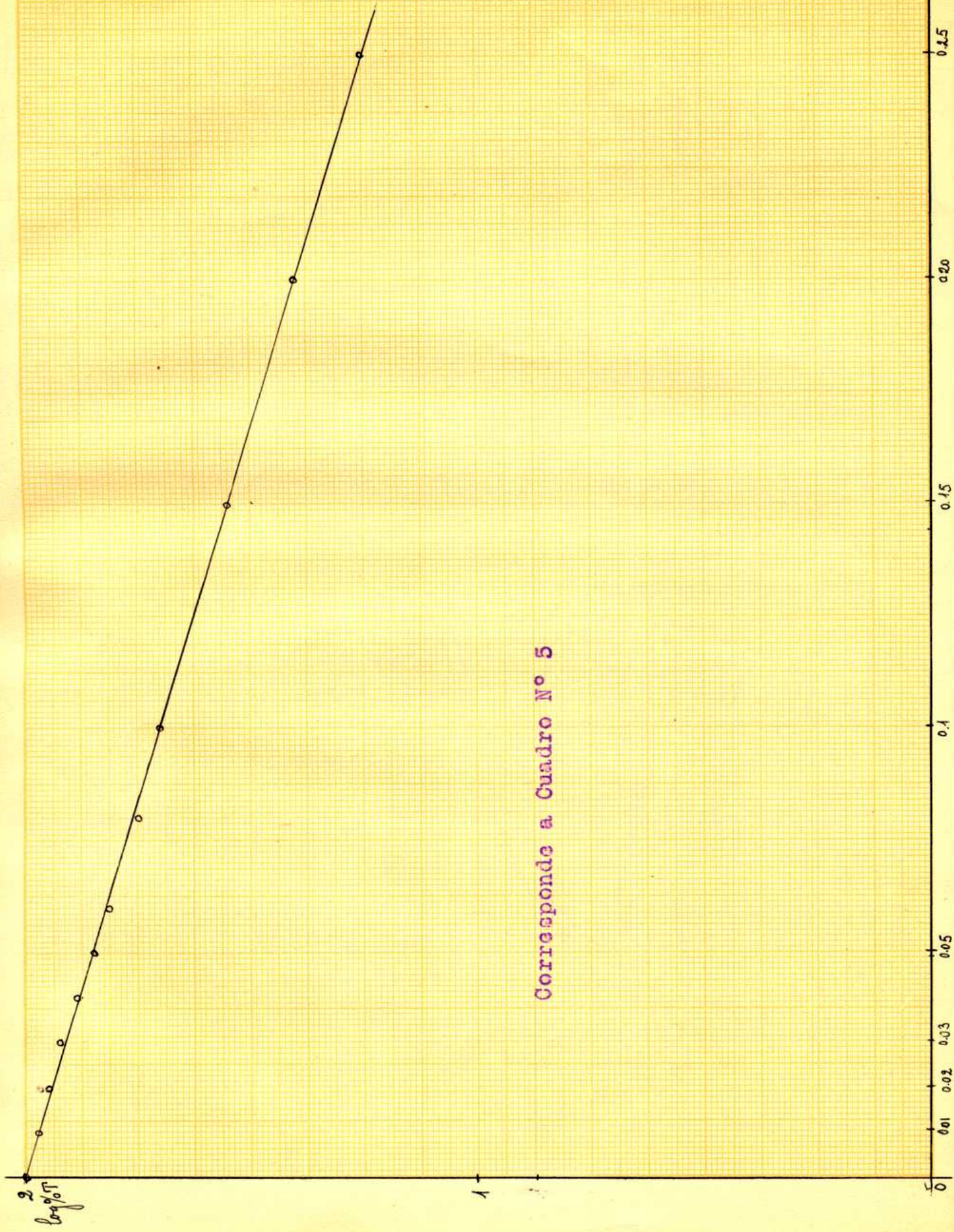
Cuadro N° 5

NO_2^- mg/l.	T % -	log T % -
0	100	2,000
0,01	93,2	1,969
0,02	86,3	1,937
0,03	82,5	1,916
0,04	77,5	1,889
0,05	73,4	1,859
0,06	66,4	1,822
0,08	57,2	1,757
0,10	50,5	1,703
0,15	35,5	1,550
0,20	25,4	1,406
0,25	19,1	1,287

Experiencia realizada con 100 ml y

0,5 ml de reactivo y 3 ml de sol. de HO.NH_4





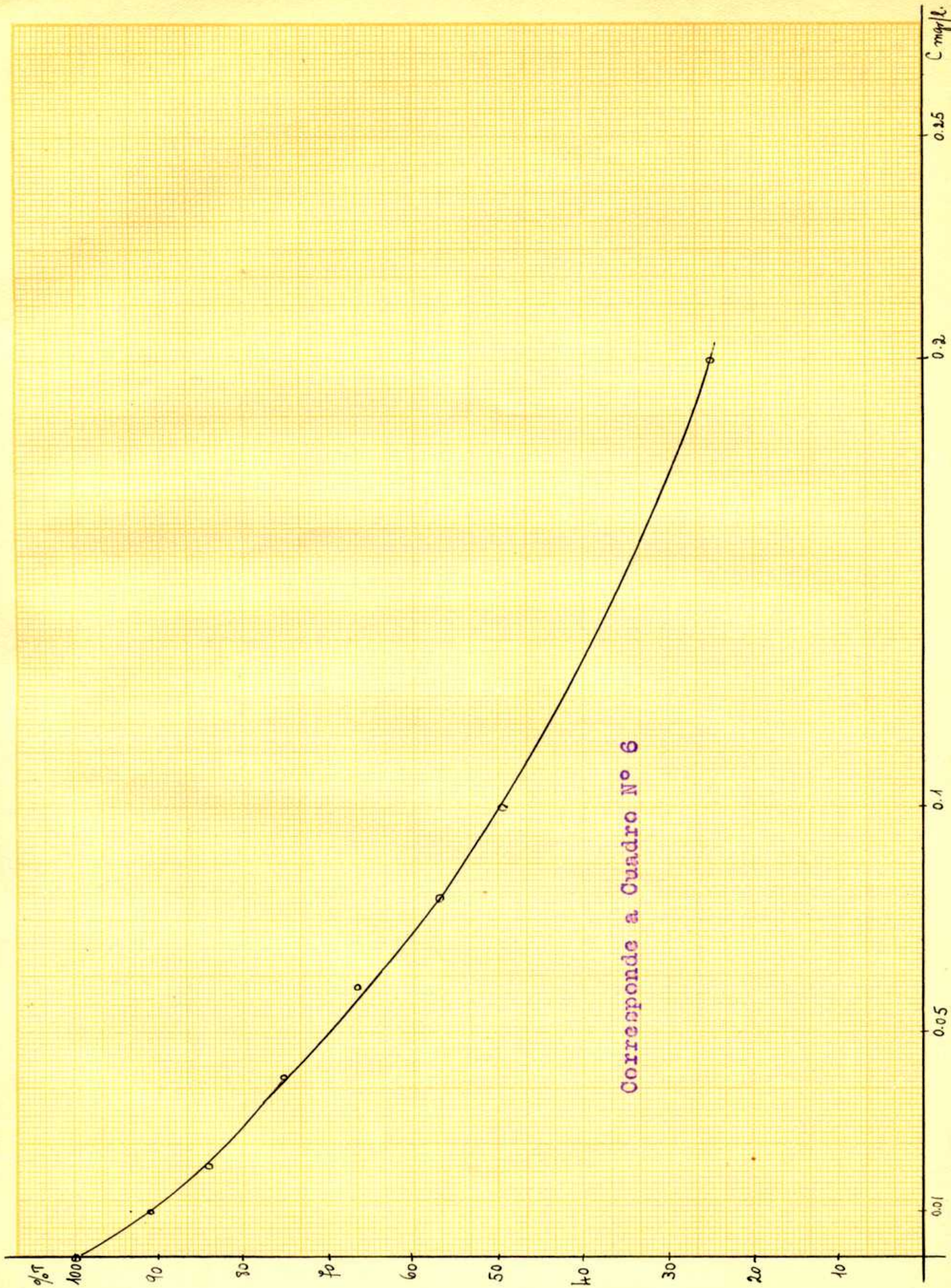
Corresponde a Cuadro N° 5

Cuadro N° 6

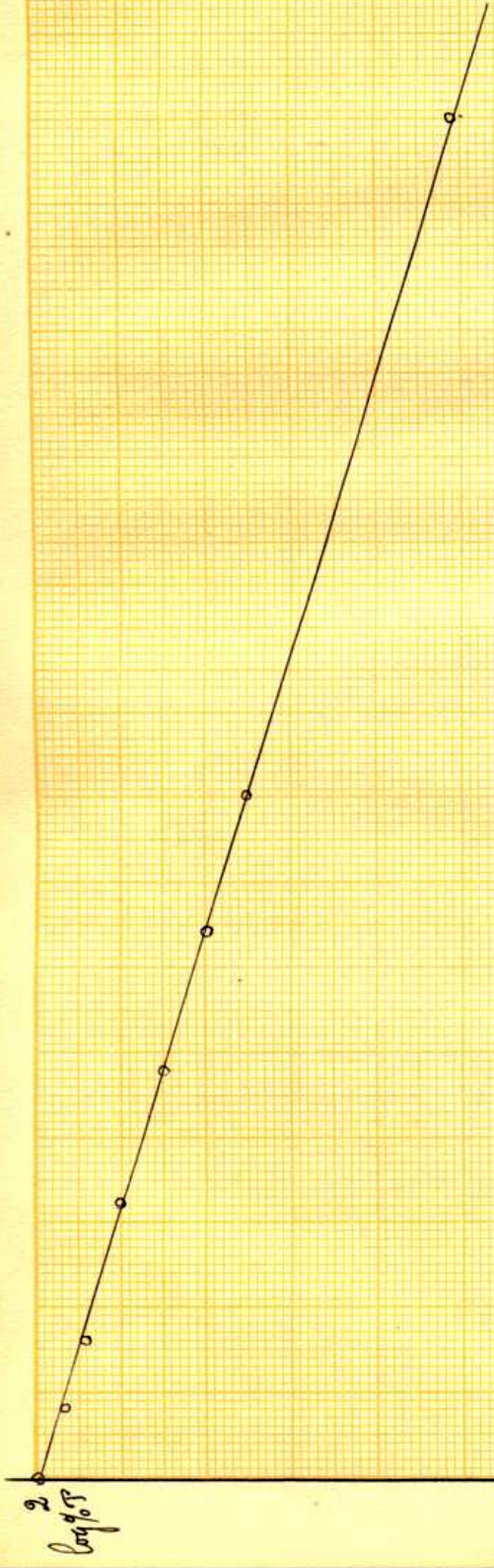
NO_3^- mg/l.	T % -	log T % -
0	100	2,000
0,01	91	1,959
0,03	84,3	1,926
0,04	75,5	1,878
0,06	66,7	1,824
0,08	56,8	1,754
0,10	49,4	1,694
0,20	25,0	1,397

Experiencia realizada con 100 ml y

1,0 ml de reactivo y 2 ml de sol. de HO.NH_4



Corresponde a Cuadro N° 6



Corresponde a Cuadro N° 6

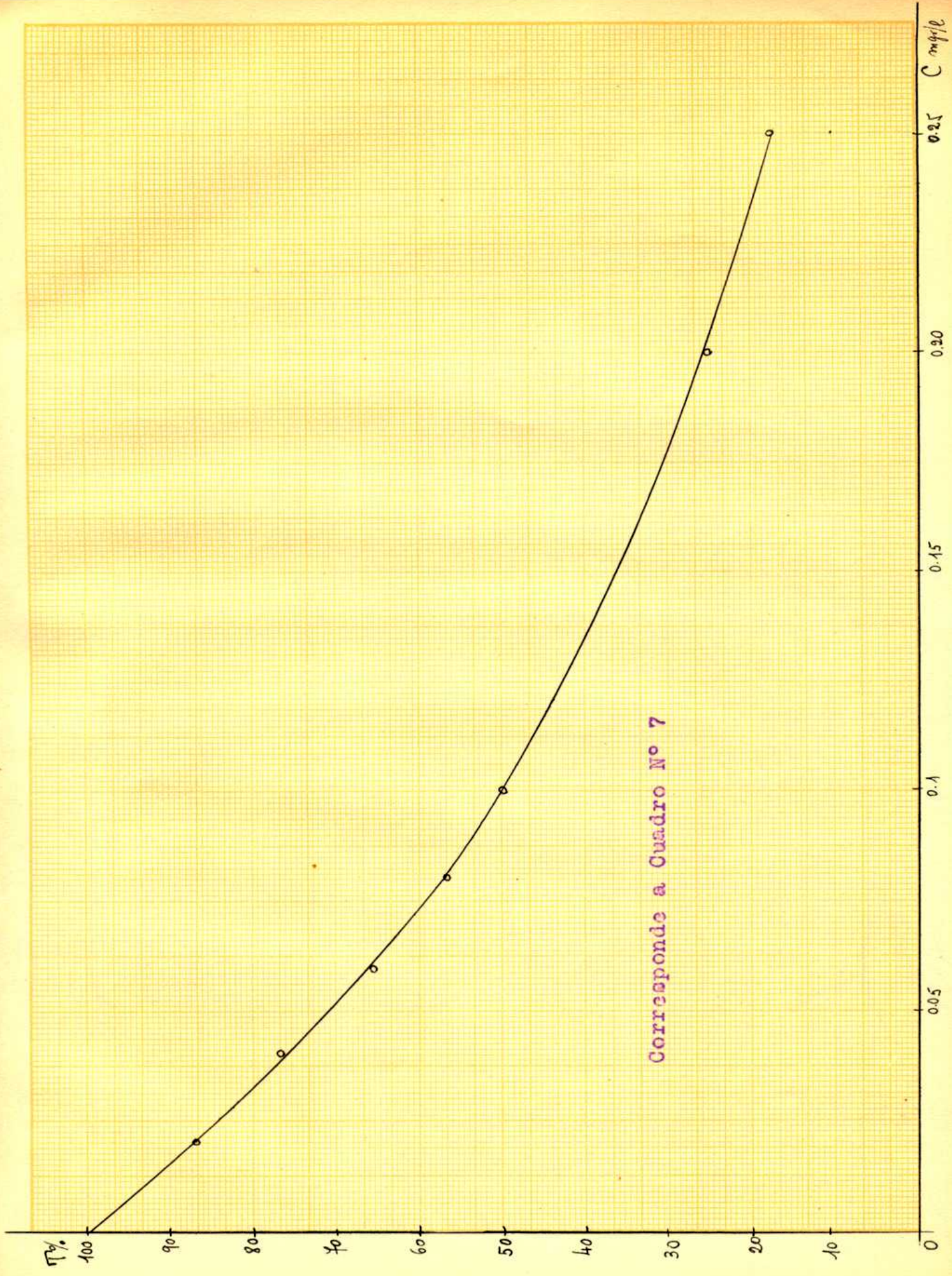
0 0.05 0.1 0.15 0.2 0.25 Cmpt/l.

Cuadro N° 7

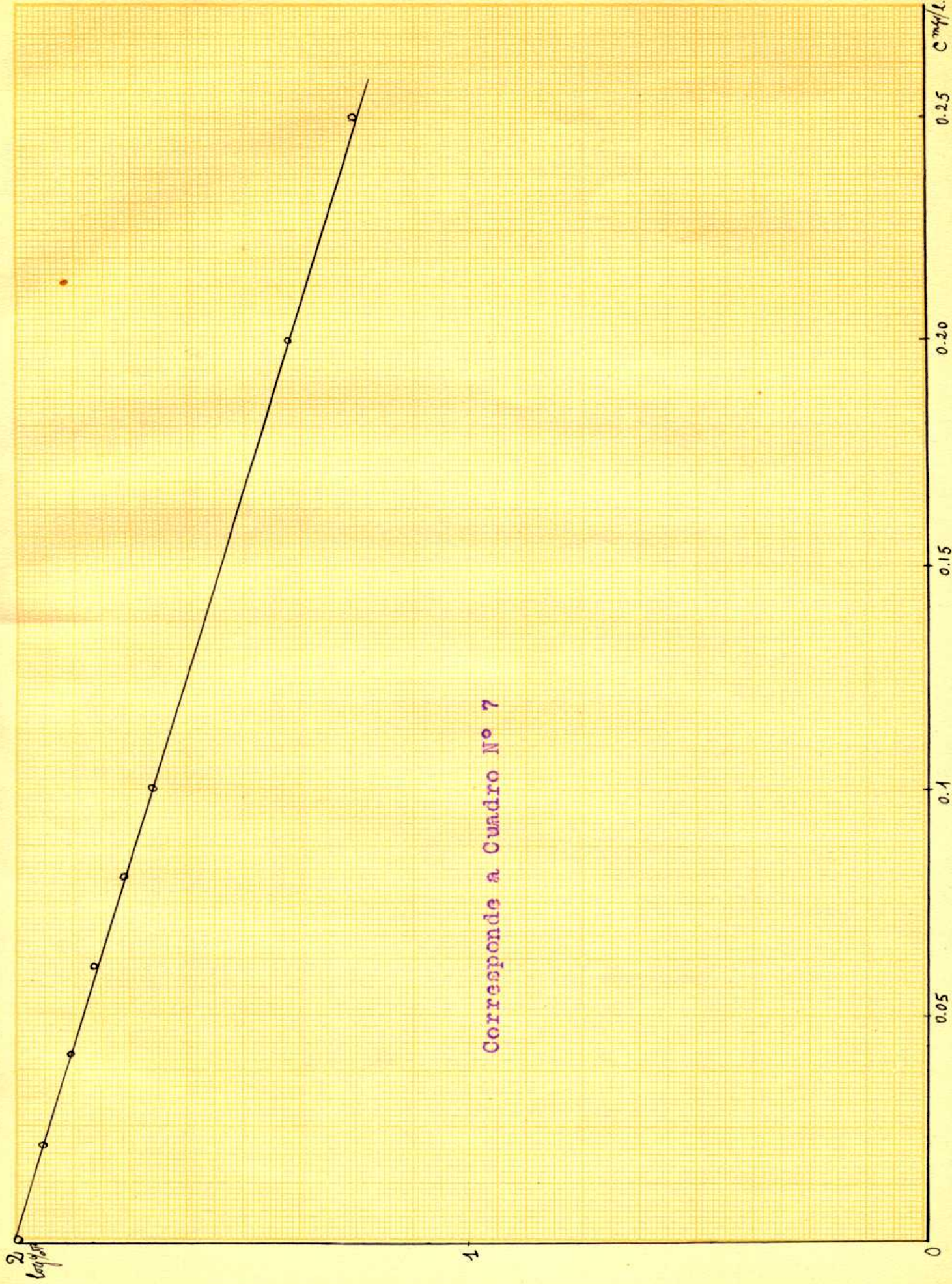
NO_2^- mg/l.	T % -	log T % -
0	100	2.000
0.02	87,2	1,840
0,04	77,0	1,886
0,06	65,6	1,817
0,08	57,0	1,756
0,10	50,7	1,705
0,20	25,5	1,406
0,25	18,4	1,264

Experiencia realizada con 100 ml y

1,0 ml de reactivo y 3 ml de sol. de HO.NH_4



Corresponde a Cuadro N° 7



Corresponde a Cuadro N° 7

Cuadro N° 8

NO_2^- mg/l.	T % -	log T % -
0	100	2,000
0,02	87,6	1,943
0,06	88,2	1,821
0,08	58,0	1,748
0,10	48,5	1,686
0,20	24,6	1,391
0,35	18,0	1,355

Experiencia realizada con 100 ml y

1,0 ml de reactivo y 4 ml de sol. de HO.NH_4

Cuadro N° 9

Influencia del hierro
Eliminación como complejo cianurado ($Fe(CN)_6^{4-}$)
Concentración en la muestra (0,4 mg/l en Fe...)

NO_3^- mg/l	T % -	log T % -
0	100	2,000
0,02	86,7	1,938
0,04	77,7	1,890
0,06	66,2	1,821
0,08	57,4	1,759
0,10	50,6	1,706
0,20	35,5	1,457

Experiencia realizada con 100 ml y

0,5 ml de reactivo y 3 ml de sol. de $HO.NH_4$

(complejación con 50 gotas de CNK al 10 % y

neutralizado con 6 gotas de HCl 10 N.)

Cuadro N° 10

Influencia del magnesio y hierro
 Eliminación basada en tratamiento con agua de cal
 por mayor insolubilización de $(\text{HO})_2\text{Mg}$ y $(\text{HO})_2\text{Fe}$
 Concentraciones de Mg y de Fe iguales a
 0,040 y 0,0004 gramos por litro

NO_3^- mg/l	T % -	log T % -
0	100	2,000
0,02	88,9	1,949
0,04	77,1	1,887
0,06	66,5	1,823
0,08	56,9	1,755
0,10	50,6	1,704
0,20	35,6	1,452

Experiencia realizada con 100 ml y

0,5 ml de reactivo y 3 ml de sol. de HO.NH_4

- (1) ILOSVAY v. ILOVA.- Bull. chim. (3) 3, pág. 317
- (2) BERGER.- Z. Nahr. Gernissen, XL, 225/43 (1930), seg. C.A. 1931
- (3) ZAMBELLI.- ver Yoe cit' do en (6)
- (4) DUBSKY y GRAS.- Z. anal. Chem. LXXV, 98/111 (1928)
- (5) RIDER y MELLON.- Purdue Univ. Ind. Anal. Chem., Analytical Edition, XVIII, 98/99, (1946)
- (6) YOE, J. H.- Photometric Chemical Analysis, Wiley y Sons, 1928
- (7) ZAMBELLI.- J. Chem. Soc., LXXII, 343 (1927)
- (8) C.S.N.- Métodos para examen de aguas, AXXVI, 1943
- (9) Normas Analas, ed. española 1945, págs 57 y 201
- (10) HAHN, F. L.- Z. angew. Chem., XXXIX, 1198 (1926)
- (11) YOE, J. H.- Photometric Chemical Analysis, pág 307 (1928)

Nota.- Además de estas obras se han consultado, entre otras, diversos tesis (Artaza, Kusanovic, Burkhardt) en las que se detallan asuntos relacionados con fotocolorimetría, el prospecto técnico de la Photovolt Corporation sobre el fotómetro Lunatron, las obras de análisis químico de Treaswell, Treaswell-Hall, Hall, Reedy, Charlot, Charlot-Bézier, etc.

La búsqueda en los ejemplares del Chemical Abstracts se ha llevado a cabo desde la época de su aparición en 1917 hasta fines de Agosto del corriente año.-

CEHBA.
- CONCLUSIONES -

La 8-hi roxiquinolina se presta para ser conjugada con el diazobenceno sulfónico, obtenido por diazotación del ácido sulfanílico, produciéndose un derivado azoico con elevada intensidad de color rojo, que se pueda aplicar cuantitativamente para la determinación de nitritos.

La sensibilidad de esta reacción puede estimarse en 0,3 μ gramos de ión nitrito por litro (0.000003 g/l), pudiéndose considerar como una de las que permiten determinar menor cantidad de dicho ión.

En las observaciones efectuadas sobre la diazotación y ulterior copulación se han observado resultados mas cuantitativos y concordantes, operando en la diazotación con pH aproximadamente igual o menor que 1,5, llevando con hidróxido de amonio el pH en la copulación a cifras mayores de 10.

La mayor sensibilidad, operando en tubos de ensayo o de Messlar se logra con 0,5 ml de reactivo y 3 ml de hidróxido de amonio para cada 50 ml de líquido original.

La interferencia del hierro se elimina facilmente con el agregado de cianuro de potasio.

Las interferencias de hierro y magnesio se eliminan en forma sencilla mediante el agregado de agua de cal (concentración 1 mg/l), neutralizando la alcalinidad con cantidad suficiente de ácido clorhídrico antes de proceder a la diazotación.

La reacción de diazotación debe ser efectuada a temperatura ordinaria; en frío la velocidad es muy lenta y acusa mucho menor concentración de nitrito (ensayos en cercanías de 0°C y durante 30 minutos en caliente (a 60°C aproximadamente) se comprueba la destrucción completa del diazoico.

- 37 -

FENOL

Las determinaciones fotocolorimétricas demuestran la fácil reproducción de los datos, obteniéndose cifras que indican que la ley de Beer se cumple en concentraciones hasta 0,25 mg de ión nitrito por litro.

Las interferencias de hierro y magnesio se eliminan para la determinación colorimétrica en la misma forma que para la observación en tubos de Nessler, cumpliéndose la ley en las mismas concentraciones.

Nelly L. Garcia