

Tesis de Posgrado

Determinación de ión fosfato (PO_4^-) en aguas : su aplicación a aguas del país, considerando las interferencias presentes

Dorfman, Beatriz C.

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:

Dorfman, Beatriz C.. (1948). Determinación de ión fosfato (PO_4^-) en aguas : su aplicación a aguas del país, considerando las interferencias presentes. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0566_Dorfman.pdf

Cita tipo Chicago:

Dorfman, Beatriz C.. "Determinación de ión fosfato (PO_4^-) en aguas : su aplicación a aguas del país, considerando las interferencias presentes". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0566_Dorfman.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES.

"Determinación de ión fosfato (PO_4^{3-})
en aguas; su aplicación a aguas del
país, considerando las interferen-
cias presentes".

TESIS

presentada para optar al título de
Doctora en Química
por

BEATRIZ C. DORFMAN.

Tesis : 566

Buenos Aires, diciembre de 1948.

Agradezco al Dr. Reinaldo Vanossi por sus gentiles y valiosos consejos. Agradezco también a la Dirección y personal de los Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, las facilidades que han permitido la realización de este trabajo.

A mis padres.

A) PARTE GENERAL.

1. Métodos colorimétricos.
 - a) Directos.
 - b) Fotocolorimétricos.

2. Determinaciones colorimétricas de P.
 - a) Reseña general de métodos.
 - b) Aplicación de algunos métodos a la determinación de fosfato en aguas.

B) PARTE PRACTICA.

1. Método de Boltz y Mellon.
 - a) Reactivos.
 - b) Procedimiento.
 - c) Curva de calibración.
 - d) Estabilidad del color en función del tiempo.
 - e) Análisis de aguas (aplicación).
 - f) Conclusiones.

2. Método de Truog y Meyer. (Modificado por Robinson y Wirth).
 - a) Reactivos.
 - b) Procedimiento.
 - c) Curva de calibración.
 - d) Estabilidad del color en función del tiempo.
 - e) Estudio de interferencias.
 - f) Análisis de aguas naturales. (Aplicación).
 - g) Conclusiones.

C) CONCLUSIONES FINALES.

A) PARTE GENERAL.1. métodos colorimétricos.(1)a) Directos.

Los métodos colorimétricos son en muchos casos más exactos que la mayoría de los volumétricos o gravimétricos, para la determinación de pequeñas cantidades de sustancia. De los factores que limitan su exactitud, algunos dependen del método elegido y otros del procedimiento seguido para la determinación. Se pueden clasificar (según el objeto que se persigue) en:

- a) los que sacrifican la exactitud a la velocidad;
- b) los que permiten determinar con mayor exactitud que los métodos volumétricos o gravimétricos, pequeñas cantidades de la sustancia en estudio; y
- c) aquéllos que son los únicos posibles para ciertas determinaciones (no existen para ellas ni volumétricos ni gravimétricos).

Limitaciones generales: para que un método colorimétrico sea exacto se requiere:

- a) el color producido por la acción de un reactivo dado, debe ser el único presente, aunque en algunos casos particulares una pequeña contaminación con otro color puede ser igualada con el standard;
- b) la solución que se examina debe carecer de sustancias que, además de la que se quiere determinar, puedan dar, con el reactivo, precipitado o coloración;
- c) es de desear que el color sea permanente. En algunos casos se ha trabajado con éxito con colores estables por só lo 30 minutos.

Ley de Beer-Lambert: cuando un rayo de luz monocromática penetra en una solución, su intensidad decrece exponencialmente de acuerdo a la citada ley:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot c \cdot l}$$

que puede también expresarse así:

$$\lg (I_0/I) = k \cdot c \cdot l$$

donde I_0/I es la relación de la intensidad de la luz incidente a la intensidad de la luz transmitida; l el espesor en cm. de la

solución; g la concentración del soluto coloreado expresada en gr/l o mgr/ml. La constante K , llamada extinción específica, es característica del soluto.

Hay cuatro tipos de métodos colorimétricos, algunos aplicables bajo ciertas condiciones y no bajo otras:

1°) Método de la serie de standards: es el más generalmente usado. Si el color desarrollado palidece, puede determinarse sin inconvenientes, pues se compara con una serie de standards preparados al mismo tiempo y bajo las mismas condiciones. No supone el cumplimiento de la ley de Beer.

2°) Método de dilución: se basa en dicha ley. Se requiere permanencia del color sólo por corto tiempo.

3°) Método de compensación: se basa en el espesor variable de una capa coloreada, en vez de agregar agua como en el anterior. Por tanto, se requiere el cumplimiento de la ley antedicha. Comúnmente es necesario que el color sea permanente.

4°) Método de duplicado: está sujeto a una limitación muy importante: el color debe desarrollarse de inmediato y debe permanecer por algunos minutos. No requiere cumplimiento de la ley de Beer.

Fuentes comunes de error:

1. Errores mecánicos del colorímetro.
2. Errores ópticos de las soluciones.
3. Errores por iluminación variada.
4. Errores en las lecturas.
5. Errores en la dilución.
6. Errores por variación de temperatura.
7. Errores por variación de los tiempos de lectura.
8. Errores por distintas cantidades de reactivos presentes.
9. Errores por distintas sustancias presentes, aparte de la que se investiga.
10. Errores inevitables del operador.

A éstos deben agregarse la selección de un impropio rango de concentración, tamaño variable en las partículas coloidales, diacromatismo, turbidez, impurezas en los reactivos y errores en los standards artificiales. La absorción por el vidrio, particularmente por anilinas, es otra posible fuente de error.

b) Fotocolorimétricos (2):

Para evitar algunos de los inconvenientes de la colorimetría directa, anotados anteriormente, se han ideado los métodos fotocolorimétricos que utilizan fotocolorímetros. Estos aparatos tienen las ventajas siguientes:

- 1) no requieren una calibración empírica para cada sustancia ni para cada rango completo de concentración;
- 2) responden a cualquier región del espectro visible con la misma precisión indicando transmisión o extinción;
- 3) la fuente de luz es monocromática para que la extinción sea una función lineal de la concentración para cualquier sistema que obedezca a la ley de Beer.

Aminco Type F. Photometer.

Principio de la operación: el Aminco Type F. Photometer contiene todos los elementos esenciales de un espectrofotómetro. Se pueden usar en él tanto células de absorción como tubos de ensayo calibrados. El fotómetro de este instrumento consiste en dos células fotoeléctricas conectadas en un circuito potenciométrico, de tal modo que las lecturas obtenidas son directamente % de transmisión.

Descripción del instrumento: la fotografía muestra la disposición mecánica externa de las partes principales del fotómetro tipo F. El tablero frontal contiene todos los controles excepto el control de filtro que luego se describirá. En el centro de la parte superior está el dial de 4 pulgadas sobre el cual se halla montado el alambre corredizo. Este dial lee directamente en % de transmisión, $\frac{1}{2}$ 1%.

El instrumento está equipado con una doble escala para extenderla sobre dos alcances del dial. Con el cambio de escala (centro del tablero) en "1", el dial tiene un alcance desde 100% a 50% de transmisión; con el cambio "2", el dial se extiende desde 50% a 0% de transmisión. Al calibrar el instrumento para la determinación particular se harán curvas separadas para las dos escalas, ya que ellas no son exactamente continuas, sino que se sobrepasan ligeramente. Debajo de esta perilla grande hay una pequeña de rozamiento, para pequeños ajustes del dial. En la parte

inferior a la derecha está el ajuste aproximado y a la izquierda el ajuste fino. Los dos contactos unidos en la parte inferior del tablero frontal, se conectan al galvanómetro por medio de un conductor doble. La selección del filtro se hace moviendo el disco que sobresale del lado izquierdo del instrumento. Cerca de la periferia de este disco hay números indicando la longitud de onda de los filtros en posición. Cuando se desean usar tubos testigo (como en nuestro caso) se insertan en las dos ventanillas de la parte superior dos tubos negros de bakelita. Estos tubos tienen ranuras en la parte superior para la alineación de los tubos testigo, que están marcados cerca del borde superior. La parte posterior del instrumento está dedicada a la fuente de luz, consistente (en nuestro caso) en una lámpara de proyección de 100 watt, teniendo un bulbo T-81/2 y un filamento cc-13 con una base prefocal media, montada base abajo en el portalámparas.

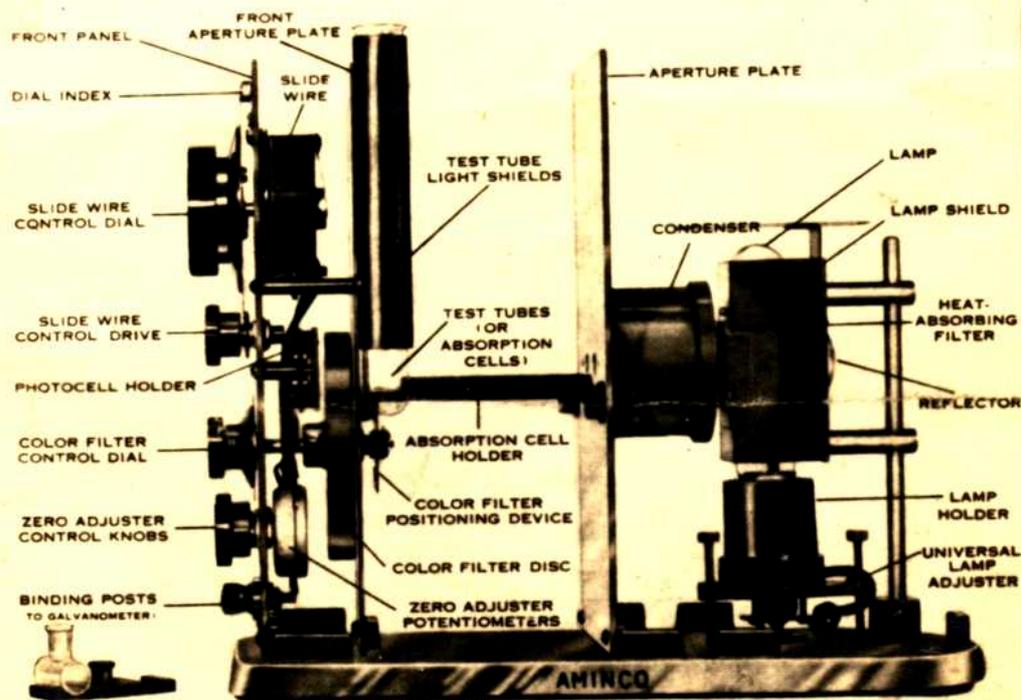


Fig. 9. Interior View of Aminco Type F Photometer

Operación: colocar la perilla del control de filtros en la longitud de onda deseada. Esta longitud de onda será la misma a medida que la máxima longitud de onda de absorción de la solución sea medida. Por ejemplo la mayoría de las soluciones amarillas requieren el filtro 42 o el 46 y las rojas usualmente requieren el filtro 53. Estos números multiplicados por 10 dan la máxima longitud de onda de transmisión de los filtros en $m\mu$.

Se procede de la siguiente manera: con los dos tubos compensados (o células) puestos en los haces de luz y conteniendo el solvente para el cual se requiere compensación, poner el dial en 100 y ajustar el 0 del galvanómetro con las perillas de ajuste aproximado y fino; luego se reemplaza el tubo de la derecha por el tercer tubo que contiene la solución coloreada a medir. El galvanómetro se desviará y se lleva a 0 girando el dial. La lectura será el % de transmisión de la solución. El instrumento se calibra con series de soluciones de concentración conocida y se trazará una curva, mostrando la selección entre las lecturas del dial y la concentración para un dado filtro y célula de absorción. La rotación de las células de absorción no introduce tanto error como el provocado al girar los tubos testigo alrededor de sus ejes.

El uso de dos células fotoeléctricas capacita al aparato para compensar automáticamente cambios ordinarios del voltaje de la línea de alrededor del 3%, variación ésta, que usualmente está permitida en la mayor parte de las líneas de utilidad pública.

Filtros de precisión: están formados por 6 pares de filtros standard, los que pueden ser usados prácticamente para cualquier análisis fotométrico. La siguiente tabla da la longitud de onda del máximo de absorción para cada uno de los 6 filtros a usarse con la lámpara incandescente.

Filtro N°	42	46	51	53	58	65
en $m\mu$	424	460	514	530	580	650

Quando se usa la lámpara de vapor de Hg se utilizan los siguientes filtros:

Filtro N°	365	405	436	546	578
en $m\mu$	365.0	404.7	435.8	546.1	578.0

2. Determinaciones colorimétricas de P.

a) Reseña general de métodos.

P como fosfomolibdato: (3)

Aunque el método gravimétrico de análisis de P por precipitación del fosfomolibdato es muy inexacto para pequeñas cantidades de P (queda en solución el fosfomolibdato), las soluciones de estas pequeñas cantidades de fosfomolibdato pueden ser determinadas titrimétricamente o comparadas colorimétricamente, con bastante exactitud. La solución contiene $\text{PO}_4\text{H}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$. En presencia de Si, Ge o As estarán presentes los compuestos correspondientes: $\text{SiO}_4\text{H}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, $\text{GeO}_4\text{H}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$, y $\text{AsO}_4\text{H}_3 \cdot 12\text{MoO}_3$.

El Ti da un color amarillo verdoso con $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$ y NO_3H . Este color permanece durante una hora. Por calentamiento preliminar durante 2 horas con HNO_3 se precipita el Ti. El V en solución neutra da color amarillo permanente durante varias horas. Si se agrega HNO_3 el color se desarrolla completamente dentro de los 5 minutos. En solución ácida por lo tanto no se producirá interferencia debido a este elemento. Las sales amónicas no deben exceder de 0.05%, porque disminuyen el color producido. Al, en mayores cantidades que 0.1 ppm. impide el desarrollo satisfactorio del color. El Fe no debe exceder de 20 ppm. Esta cantidad es mucho mayor que la que comúnmente hay en suelos, pero en caso de duda, puede hacerse una determinación grosera de Fe por el método del tiocianato, como orientación.

Pueden determinarse hasta 0.002 mgr. de P_2O_5 . Por calentamiento a 60° puede aumentarse la sensibilidad hasta 1/1000 de mgr. de P_2O_5 .

P como sulfuro de Mo:

Otro método relacionado estrechamente con el anterior consiste en disolver el P separado como fosfomolibdato, en una solución de NaOH y transformar el Mo acompañante en S^{2-} (4). El método fué originalmente ideado para Fe y muestras de acero, y puede detectar 0.001 mgr. de P. Se compara con standards, previo calentamiento a baño maría. El color es estable por 2 horas.

P como fosfovanadomolibdato:

Esta reacción ha sido desarrollada para determinar P en hierro y acero. Es exacta hasta 0.005% de P. (5). Se prepara una solución de vanadato de NH_4 en agua caliente. Se añade NO_3H . Se agregan 10 ml. de esta solución a la muestra, se hierve para expulsar SO_2 o H_2O_2 y se vierte sobre ella una solución al 10% de molibdato de amonio. Se forma una solución amarilla debida al compuesto de P. Después de 10 minutos se compara con una solución que tiene una cantidad conocida de P, similarmente tratada.

$\text{PO}_4^{=}$ por el reactivo de quinina:

Puede usarse para la determinación colorimétrica del fosfato el color amarillo producido entre éste y un reactivo especial de molibdato-quinina. Esta reacción fué estudiada por A. Gregoire (6). Se permite la presencia de trazas de SiO_2 , pero no debe haber Fe. En caso de existir éste, debe eliminarse con cupferrón. Una muestra apropiada contiene 0.002-0.02 mgr. de P_2O_5 . A una solución de sulfato de quinina en NO_3H se agrega una solución saturada de $(\text{HO})_2\text{Ba}$ hasta que no haya más precipitación. Se mezcla el filtrado con molibdato de NH_4 disuelto en NO_3H . A cada muestra convenientemente diluida se agrega NO_3H y 2 ml. del reactivo citado. Se compara con serie de standards.

$\text{PO}_4^{=}$ determinado con acetato de U y $\text{Fe}(\text{OH})_6\text{K}_4$:

Este método indirecto ensayado por Gibson y Estes (7), dió originariamente resultados altos; más tarde fué perfeccionado. El fosfato se precipita con acetato de U y filtra. Este precipitado debe redisolverse y el U determinarse con $\text{Fe}(\text{OH})_6\text{K}_4$. La cantidad de U precipitada puede dosarse también en el remanente en solución y el P puede calcularse en la cantidad precipitada.

$\text{PO}_4^{=}$ determinado por reducción del fosfomolibdato (Azul de Mo):

El método fué propuesto primeramente por Osmund (8) usando Cl_2Sn como agente reductor. Taylor y Miller (9) propusieron, para trabajos biológicos, el uso de fenilhidrazina con el mismo fin. Como ambos de estos agentes reductores, bajo las condiciones usadas, también reducen un exceso de ácido molibdico, el método se llevó a cabo indirectamente por determinación de un radical com

binado con el P; por tanto presenta desventajas obvias.

El fosfomolibdato de amonio es reducido por la ben-
cidina en presencia de HONH_4 , dando un color azul. Se ha estable-
cido que el AsO_4^{3-} no interfiere.

Se propuso también, el uso de ácido gálico, como re-
ductor (10). Wu (11) sugirió el uso de HI como tal. En una investi-
gación más reciente se ha usado tiosulfato de Na. (12).

El ácido fosfomolibdico es más sensible a los reduc-
tores que el molibdico. La reducción se localiza en 1 ó 2 átomos
del complejo. El producto azul que resulta es un coloide negativo
obtenido sólo en solución ácida. Existe también como cristaloides.
El hidrogel tiene la fórmula $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Danigès (13) introdujo el Cl_2Sn como reductor bajo
condiciones que reducen sólo el fosfomolibdato; es probablemente
el mejor reductor, para este propósito, y el método ha sido muy me-
jorado. Se necesitan 6 moles de Cl_2Sn por mol de P_2O_5 . Sólo pueden
reducirse 6 de los 12 átomos de ácido fosfomolibdico.

Se ha usado también hidroquinona, (14). El color cam-
bia bastante rápidamente. El método ha tenido numerosas modifica-
ciones destinadas a producir un color más permanente. La solución
alcalina azul ha sido modificada a verde en medio ácido por Briggs
(15).

Como reemplazante de una solución 1% de hidroquinona
se ha usado sulfato de p-etil-aminofenol (16).

Los mejores reductores son los que tienen $-\text{OH}$ y NH_2
grupos en para, uno respecto de otro (17).

Otra mejora del proceso ha sido la introducción de
un nuevo reductor: ácido 1-2-4 aminonaftelsulfónico (18) que des-
arrolla el color muchas veces más rápido que el de Bell y Daisy.
Los ácidos naftelsulfónicos isómeros no desarrollan color tan rá-
pidamente, pero algunos dan un color más profundo.

Un investigador ha usado ácido molibdico cuantitati-
vamente reducido con Mo (19). El método ha sido muy usado. El com-
plejo proveniente de la reducción del $\text{MoO}_3 \cdot \text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ es inestable
y es destruido en solución acuosa, mientras que el compuesto de P;
 $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{PO}_4\text{H}_3$ y el similar de As, son estables. Por acidifi-
cación creciente se elimina el efecto del Si. El SO_3HNa elimina
los efectos de arseniatos, nitratos y iones Fe^{III} . El desarrollo

del color depende del pH de la solución y del tiempo de reacción. Los ácidos cítrico y oxálico retardan la reducción. Los ácidos NO_3H , HCl , SO_4H_2 y tricloroacético tienen poco efecto. El ácido acético no tiene influencia. Si hay presente en muestra y standard un 5% de SO_4H_2 el color se modifica, pero el ácido silícico no reacciona. El uso de grandes cantidades de algunos ácidos es indeseable porque la neutralización del exceso produce una alta concentración salina. El Cl^- y el NO_3^- interfieren, el SO_4^- no. Las interferencias posibles debidas a cantidades sustanciales de pirofosfórico, glicerofosfórico, cítrico, oxálico, pirúvico, tartárico, málico láctico y glicólico se evitan por alteración de la cantidad de reactivo molibdato, basada en la experiencia. Todos, excepto los dos primeros ácidos pueden ser eliminados por calcinación.

Los arsenomolibdatos se reducen bajo las mismas condiciones pero se ha desarrollado una técnica por la cual el P y el As pueden ser ambos determinados, siendo reducido el As antes de la adición de $\text{MoO}_4(\text{NH}_4)_2$.

Hague y Bright (20) trabajaron en 1941 con sulfato de hidrazina como reductor en la determinación colorimétrica de P. Boltz y Mellon, en 1947 (21), hicieron un estudio completo del efecto de ciertas variables en el desarrollo del color cuando se usa este reductor; estudiaron la concentración de molibdato (2.5% es la óptima), del reductor (3.0 mgr. son suficientes para asegurar la reducción), del ácido (0.75 y 1.25 N son los límites dentro de los que se pueden esperar resultados reproducibles), tiempo y temperatura de calentamiento (10 minutos de calentamiento en agua hirviendo dan máximo de color, estable por 12 horas), concentración de P (la ley de Beer se aplica entre 0 y 1.5 ppm. de P), y también estudiaron detalladamente interferencias diversas, dando de éstas las cantidades permisibles. Se observa que, de los iones existentes en aguas, hay tolerancia 0 para arseniats y nitratos.

b) Aplicación de algunos métodos a la determinación de fosfatos en aguas:

Desde que Atkins (22) en 1923 usó por primera vez la modificación de Florentin (23) al método del cerúleo molibdato de Denigés (13) al agua marina, aumentó el interés por este pro-

sedimiento. Aunque Atkins (22) usó los reactivos aconsejados por Florentin (23), su solución molibdo-sulfúrica tenía en realidad una concentración mayor de ácido. Es necesaria cierta acidez para evitar que el reactivo molibdato sea reducido por el reductor.

Truog y Meyer (24), después de un estudio crítico del método de Denigès (13), en 1929, lo mejoraron sugiriendo un reactivo con acidez menor y mayor relación molibdato-sulfúrico que el usado por Atkins (22), que en su opinión tenía la máxima sensibilidad, pero no lo presentaron en detalle para aguas.

Poco después, el método de Denigès usado por Atkins fué estudiado espectrofotométricamente por Such (25) en 1929 y Grippenberg (26), quienes sugirieron la posibilidad de usar un reactivo con mayor relación molibdato-sulfúrico para aumentar la sensibilidad. Sin embargo, el reactivo de Atkins es el único que ha sido usado en trabajos oceanográficos.

Searritt en 1931 (27), trabajó en aguas de calderas en presencia de sílice. Pero el método tiene desventajas:

- 1) la cantidad de color no es suficiente;
- 2) algunos de los reactivos son inestables;
- 3) no se evita el color producido por los silicatos por no ser ácida la solución final.

Farber y Youngburg en 1932 (28) usaron molibdato de Na en vez del de NH_4 usado por Truog y Meyer (24), y su concentración, así como la del ácido, es muy diferente de la usada por ellos. Quanto mayor es la acidez, menor es la interferencia de sílice, y también resulta más fácil la destrucción de la materia orgánica existente.

Urbach (29) en 1933 determinó fosfatos por el método de Bell y Doisy en aguas naturales, pero las concentraciones de P encontradas por él eran mayores que las que normalmente se producían en esa región. Además ese método no puede emplearse directamente en agua de mar por la interferencia del Ca^{II} . La modificación de Briggs al método de Bell y Doisy (14) no tiene esta crítica.

Giani (30) en el mismo año usó un método propuesto primeramente por Fiske y Subbarow en 1925 (31), pero aproximadamente en el mismo rango que Urbach (29).

En 1935, Robinson y Wirth (32), experimentaron 4 mé-

todos para la determinación de fosfatos en aguas marinas y naturales: éstos fueron: el procedimiento de Atkins, el de Truog-Meyer, el de Bell-Doisy-Briggs y el de Fiske-Subbarow. Para aguas de mar y naturales con cantidades normales de PO_4^- , la elección está entre los procedimientos de Truog y Meyer y Atkins. Los otros dos métodos sólo se pueden usar cuando hay cantidades extremadamente grandes de ese ión presentes. El color amarillo que se desarrolla en el agua de mar y que interfiere tanto en los métodos usuales de comparación, no influye en la determinación fotométrica. Con un tubo de 30 cm. se puede observar fácilmente diferencias entre 0.0005 mgr. y 0.00001 mgr. de P por litro.

Robinson y Wirth (32) modificaron los procedimientos originales de Truog y Meyer sólo en la cantidad de Cl_2Sn agregado. Al principio se usaban 3 gotas de esta solución por cada 50 ml. de muestra. Sin embargo, esta cantidad es aproximadamente 35 veces la cantidad teórica requerida para agua de mar y produce como consecuencia color amarillo, además del deseado azul. Reduciendo el volumen a 1 gota, no da prácticamente color amarillo dentro de los 10 minutos después de agregado el reactivo, aun cuando el color azul se reduce en 10% de intensidad.

Usando el reactivo de Bell-Doisy-Briggs y de Fiske-Subbarow en agua de mar, se produjo color azul aun en ausencia de fosfato. Aparentemente esto era debido a reducción del reactivo mismo en una solución cuya concentración hidrogeniónica había sido reducida por la acción buffer del agua.

Gripenberg observó que aumentando la relación molibdato-sulfúrico para una dada acidez, aumenta la sensibilidad del reactivo, aunque esto es cierto sólo para ciertas porciones del rango. Un aumento de acidez para un dado contenido de molibdato de crece la sensibilidad del reactivo. Sin embargo para ciertas concentraciones molibdato-sulfúricas, este aumento hace muy poca o ninguna diferencia: es el caso de los reactivos de Atkins y Truog-Meyer.

B) PARTE PRACTICA.

Se ha trabajado con el Aminco Type F. Photometer de la siguiente manera: se coloca el primero de 3 tubos, en la ventana de la izquierda; el segundo en la de la derecha. Ambos contienen agua bid. Poniendo el dial en 100, se ajusta el 0 del galvanómetro con las perillas del ajuste aproximado y fino; se reemplaza el tubo de la derecha por el tercer tubo que contiene la solución coloreada a medir. (Los tubos 2º y 3º eran iguales; se evitaron así las posibles correcciones necesarias). Al desviarse el galvanómetro se vuelve a 0 girando el dial.

De acuerdo a las resistencias, el aparato presenta 2 rangos: I; de 50 a 100 de T; II: de 0 a 50 de T. Cuanto más coloreadas sean las soluciones menos transmitirán la luz. Como la escala del dial está comprendida entre 0 y 100, se tiene que:

$$\text{Para el rango I es } T\% = 50 + T/2$$

$$\text{" " " II " } T\% = T/2.$$

Se llama "extinción" al valor negativo del logaritmo de la transmisión y "transmisión" a la relación I/I_0 .

Como el galvanómetro es más sensible que el dial, se efectuaron 3 lecturas sucesivas, promediándolas cuando la diferencia no excedía el 1% y desechándolas cuando la diferencia era mayor.

Para la elección del filtro, se observó la T con los 6 filtros standard, empleando una solución de 1 ppm. de PO_4^{3-} (0.32 ppm. de P). El filtro 65 (rojo) muestra la máxima absorción para el azul, o sea, la mínima transmisión.

1. METODO DE BOLTZ Y MELLON.

a) Reactivos.

Solución standard de fosfato: se usó la misma que para el método de Truog y Meyer (ver pág. 18).

Solución molibdo-sulfúrica: se preparó una solución 2.5 % de $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en SO_4H_2 10 N.

Solución de sulfato de hidrazina: se utilizó una solución acuosa al 0.15% de dicha sustancia.

Solución reductora: se mezclaron 25 ml. de la solución sulfomolibdica, con 10 ml. de solución de sulfato de hidrazina y se diluyó a 100 ml. con agua bid. Este reactivo es inestable y debe prepararse inmediatamente antes de usar.

b) Procedimiento:

Transferir una parte alícuota de la solución standard de fosfato (debe ser neutra al tornasol) a un matraz de 50 ml. Agregar 20 ml. de la solución reductora, recientemente preparada y llevar con agua a la marca. Mezclar. Después de hervir 10 minutos en baño maría a 100° C y enfriar, agitar otra vez. Enrasar, agitar y llevar al fotocolorímetro.

c) Curva de calibración:

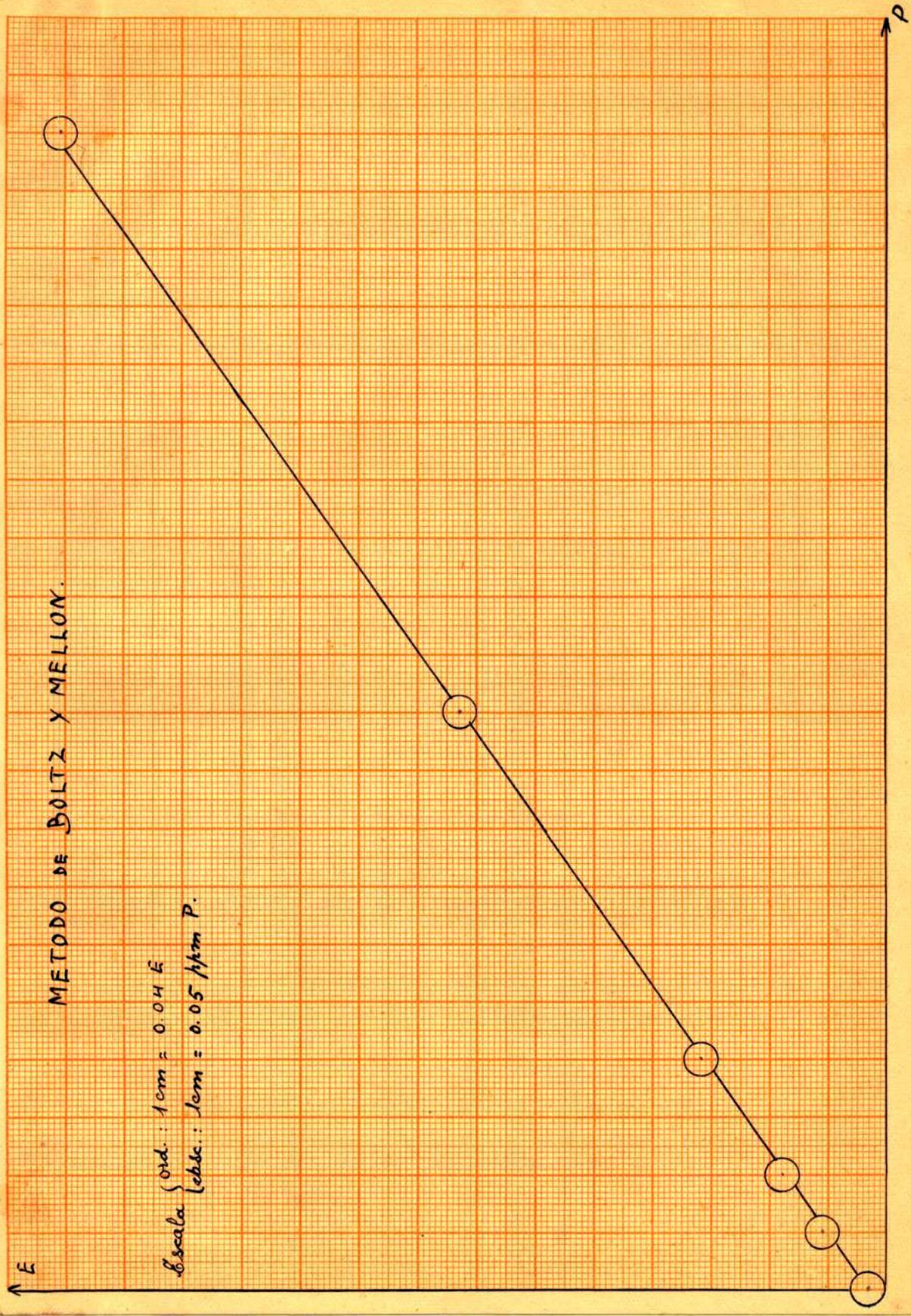
Las lecturas que se anotan a continuación son promedio de varias determinaciones. Difierían entre sí en valores que estaban dentro del error del aparato. El error promedio calculado es de $\pm 0.005 E$.

ppm. de P	T	E
Blanco	94.4	0.012
0.05	81.5	0.042
0.1	70.6	0.070
0.2	49.6	0.126
0.5	2.6	0.29
1.0	54.2(II)	0.567

Representación gráfica.

METODO DE BOLTZ Y MELLON.

Escala { vid.: 1cm = 0.04 E
 { obs.: 1cm = 0.05 h/km P.



d) Estabilidad del color en función del tiempo.Blanco:

E	t
0.013	3 min.
0.014	11 "
0.014	31 "
0.013	54 "

0.2 ppm. de P:

E	t
0.115	5 min.
0.113	10 "
0.110	31 "
0.110	49 "

0.05 ppm. de P:

E	t
0.031	2 min.
0.026	8 "
0.027	11 "
0.028	15 "
0.026	20 "
0.029	31 "
0.027	46 "

0.5 ppm. de P:

E	t
0.276	2 min.
0.287	13 "
0.270	22 "
0.270	36 "
0.270	54 "

0.1 ppm. de P:

E	t
0.059	4 min.
0.057	9 "
0.055	22 "
0.055	58 "

1.0 ppm. de P:

E	t
0.556 (II)	3 min.
0.553	13 "
0.553	44 "

Blanco: constante hasta los 54 minutos.

0.05 ppm. de P: constante entre los 8 y 17 minutos.

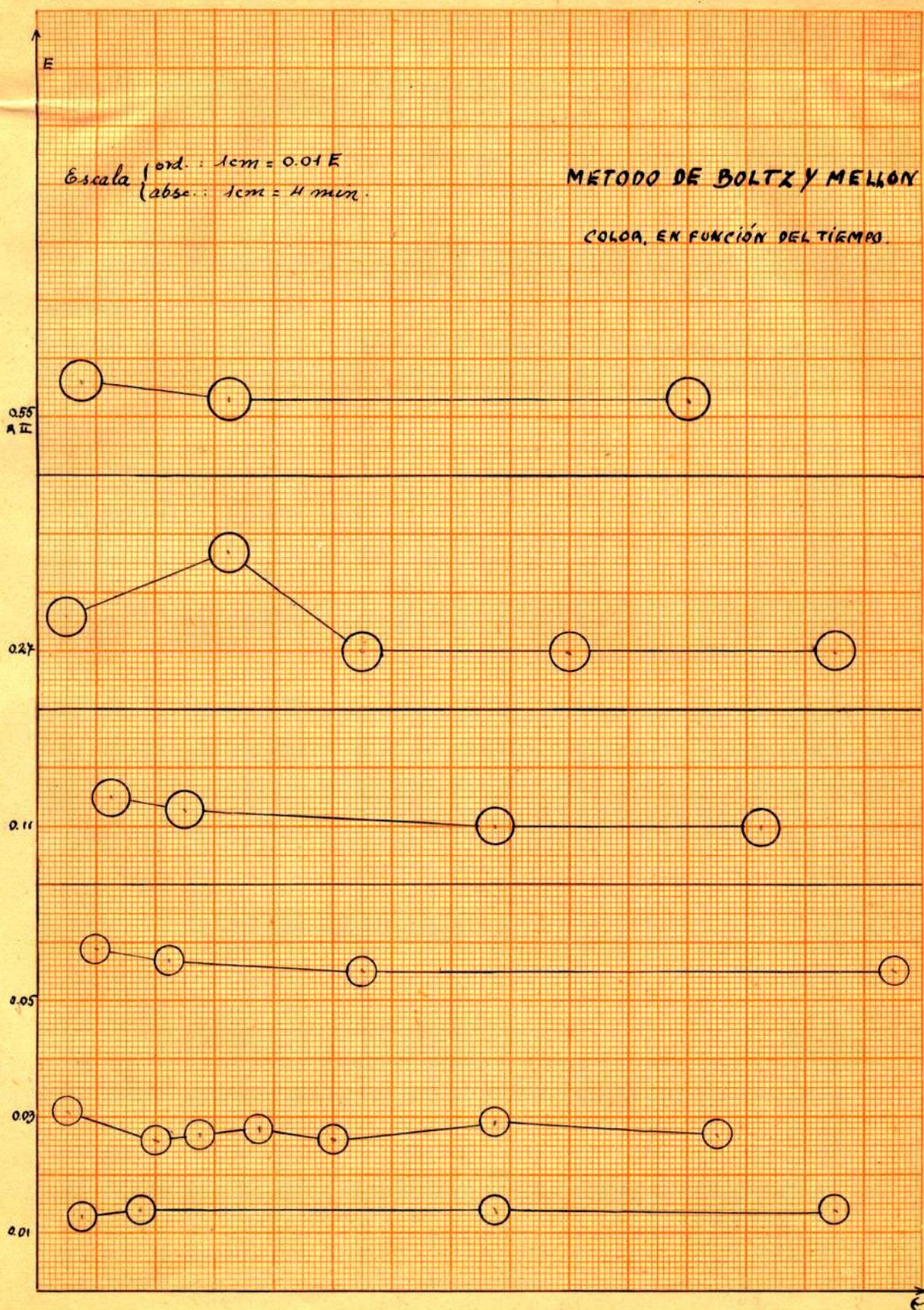
0.1 ppm. de P: constante entre los 9 y los 58 minutos.

0.2 ppm. de P: constante entre 10 y 49 minutos.

0.5 ppm. de P: constante entre 22 y 54 minutos.

1.0 ppm. de P: constante hasta 44 minutos.

Representación gráfica.



e) Análisis de aguas por el método de Boltz y Mellon.

Se pensó utilizar este método para análisis de aguas (aun cuando los autores no lo han presentado para ese fin), y poder así comparar los datos obtenidos con este procedimiento, con los hallados por el método de Truog y Meyer.

Con ese objeto se ensayaron algunas aguas que habían acusado P con el procedimiento recién mencionado; se usaron 25 ml. de agua, más 20 ml. de reactivo (indicados en el procedimiento), y se llevó a volumen, en matraz de 50 ml., con agua bidestilada.

El procedimiento no se continuó ensayando dado que no presenta ventajas y sí inconvenientes.

f) Conclusiones.

Como se puede observar por las curvas de calibración de los 2 métodos estudiados, el de Truog y Meyer es más sensible. Entre el blanco y 0.12 ppm. por ejemplo, hay una diferencia de 0.132 E, mientras que entre el blanco y 0.1 ppm. de P, en el método de Boltz y Mellon, hay 0.056 E de diferencia.

Además, debido a la gran cantidad de reactivo necesaria, sólo pueden usarse 25 ml. de agua, lo que ya disminuye la sensibilidad respecto del segundo método, pues en éste pueden usarse 40 ml.

Presenta, por otra parte, el inconveniente de la necesidad de calentar durante 10 minutos, mientras que con el procedimiento de Truog y Meyer, el color se desarrolla en frío.

La curva obedece la ley de Beer, pero también lo hace la de los otros autores; las coloraciones son constantes por algunos minutos, pero esa constancia también se observa en las coloraciones del método de Truog y Meyer.

Además, el arseniato interfiere en la misma forma que para el segundo método (tolerancia 0), lo cual no representa ventaja.

Por todas estas razones se prefirió utilizar solamente el método que se detalla a continuación.

2. METODO DE TRUOG Y MEYER (Modificado por Robinson y Wirth).

a) Reactivos.

Solución standard de fosfato: se prepara una solución 100 ppm. de P disolviendo 0.4394 gr. de P04H2K (Analar) en agua bid. y diluyendo a 1000 ml.

Solución molibdo-sulfúrica: se disuelven 25 gr. de molibdato de amonio en 280 ml. de SO4H2 conc. (libre de As) y se lleva a 1000 ml. con agua bid.

Solución de Cl2Sn : 25 gr. de Cl2Sn deshidratado se disuelven en 100 ml. de ClH 12 N; se diluye a 1000 ml. con agua bid. (El autor recomienda preservar la solución diluída bajo una capa de aceite mineral; en este trabajo se ha preferido preparar diariamente la solución diluída).

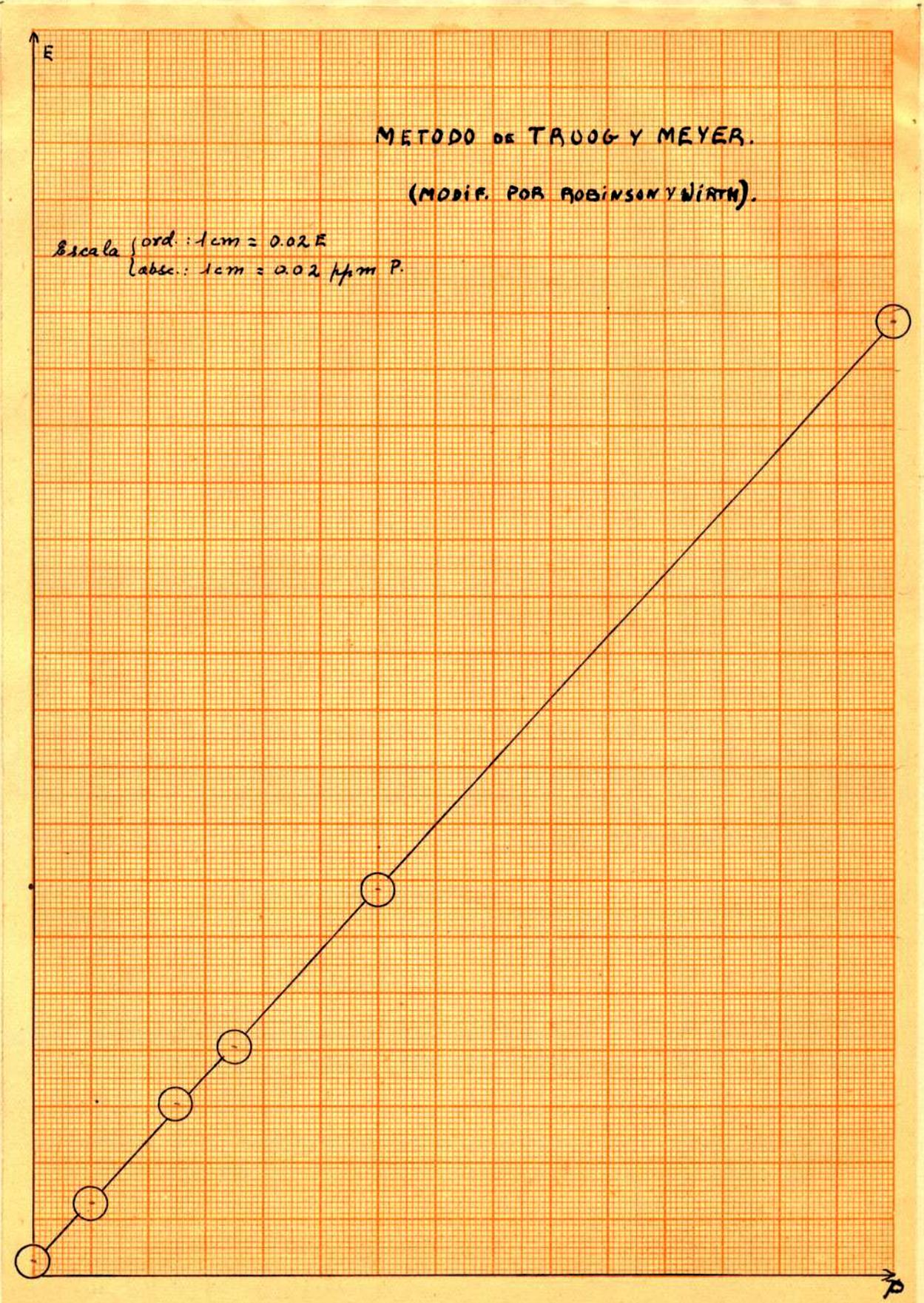
b) Procedimiento.

Se transfiere una parte alícuota de las soluciones tipo preparadas a partir de la solución 100 ppm. de P, a un matraz de 50 ml. Agregar agua hasta 15 ml. aproximadamente. Añadir en orden y agitando 2 ml. de la solución molibdo-sulfúrica y agua bid. hasta aproximadamente 49 ml. Agregar una gota de la solución diluída de Cl2Sn ; agitar, enrasar y leer.

c) Curva de calibración.

Las lecturas que figuran a continuación son promedio de varias determinaciones; fueron hechas a los 10 minutos, con un error promedio de $\frac{1}{2}$ 0.003 E.

ppm. de P	T	E
Blanco	97.7	0.005
0.02	88.4	0.025
0.05	74.0	0.061
0.07	66.0	0.081
0.12	46.0	0.137
0.3	91.9(II)	0.337

Representación gráfica.

d) Estabilidad del color en función del tiempo:

Blanco: permaneció constante durante 3 horas.

0.02 ppm. de P:		0.07 ppm. de P:	
E	t	E	t
0.022	2 min.	0.072	3 min.
0.019	3 "	0.074	5 "
0.020	4 "	0.075	6 "
0.021	7 "	0.076	8 "
0.022	10 "	0.077	10 "
0.023	12 "	0.077	14 "
0.023	14 "	0.076	21 "
0.023	15 "	0.076	24 "
0.023	24 "	0.076	27 "
0.025	32 "	0.077	30 "

0.12 ppm. de P:

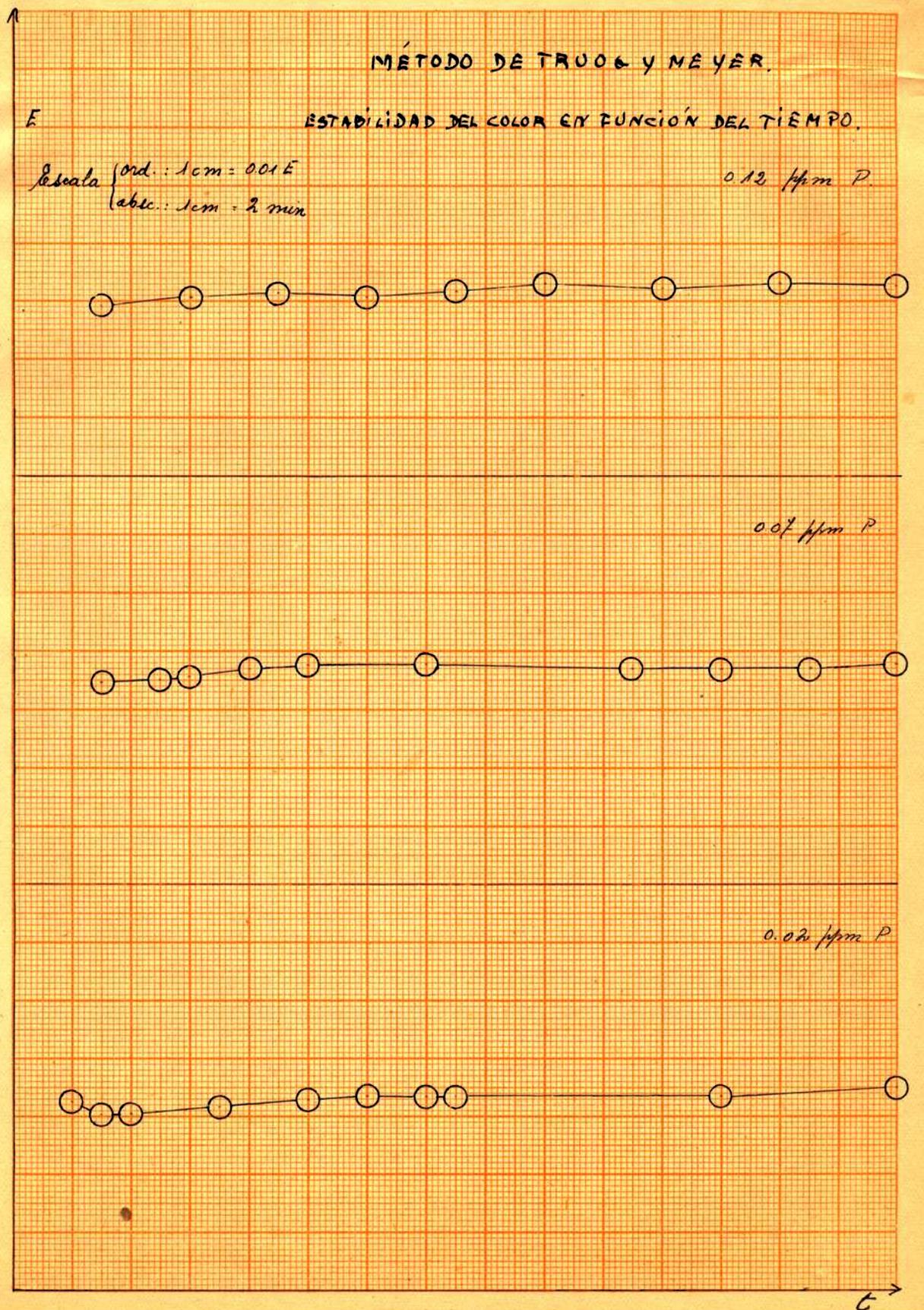
E	t
0.128	3 min.
0.130	6 "
0.131	9 "
0.130	12 "
0.131	15 "
0.131	21 "
0.132	26 "
0.132	30 "

Se observa que:

- 1) La solución de 0.02 ppm. de P se mantiene constante entre 4 y 24 minutos después de agregado el reactivo.
- 2) La solución de 0.07 ppm. de P es estable entre los 5 y 30 minutos de añadido el reactivo.
- 3) La solución de 0.12 ppm. de P permanece constante entre 3 y 30 minutos.

A todas las lecturas realizadas se les restó el valor del blanco.

Representación gráfica.



e) Estudio de interferencias.

Se determinó la interferencia producida por SiO₂ y As en concentraciones de 50 y 100 ppm. para la primera y 0.02, 0.04, 0.08 y 0.2 ppm. para el segundo. Se ensayaron primero aisladamente, SiO₂ y As en ausencia de P, luego esas interferencias asociadas (manteniendo una de ellas constante se varió la otra), también en ausencia de P, y por último las mismas interferencias en presencia de 0.02, 0.07 y 0.12 ppm. de P, primero por separado y luego asociadas: mientras 2 de las sustancias permanecieron constantes se varió la tercera.

ppm. de interferencia		T	E	corresp. ppm. ^a P.				
SiO ₂	50	93.7	0.014	0.009				
"	100	85.8	0.032	0.025				
As	0.02	88.5	0.026	0.020				
"	0.04	83.5	0.037	0.03				
"	0.08	69.9	0.071	0.061				
"	0.2	39.9	0.155	0.137				
SiO ₂	50	As 0.02	87.4	0.029	0.022			
"	"	" 0.04	81.0	0.044	0.036			
"	"	" 0.08	66.9	0.079	0.067			
"	"	" 0.2	34.1	0.174	0.152			
"	100	" 0.02	84.4	0.035	0.028			
"	"	" 0.04	79.4	0.048	0.039			
"	"	" 0.08	64.2	0.086	0.074			
"	"	" 0.2	32.2	0.18	0.158			
ppm. de interf.	ppm. de P	T	E	Valores teórf. de E	Dif. de E	Corresp. a ppm. de P	ε%	
SiO ₂	50	0.02	85.0	0.034	0.040	0.006	0.027	35.0
"	"	0.07	61.7	0.093	0.095	0.002	0.08	14.2
"	"	0.12	43.3	0.145	0.151	0.006	0.127	5.8
SiO ₂	100	0.02	79.5	0.047	0.050	0.011	0.039	95.0
"	"	0.07	59.8	0.098	0.113	0.015	0.085	21.4
"	"	0.12	39.9	0.155	0.169	0.014	0.136	13.3
As	0.02	0.02	82.1	0.041	0.052	0.011	0.033	65.0
"	"	0.07	58.6	0.101	0.107	0.056	0.087	24.2
"	"	0.12	41.0	0.152	0.163	0.011	0.134	11.6

As	0.04	0.02		76.0	0.056	0.063	0.007	0.047	135.0		
"	"	0.07		53.8	0.115	0.118	0.003	0.10	42.4		
"	"	0.12		35.6	0.169	0.174	0.005	0.149	24.1		
"	0.08	0.02		61.0	0.095	0.097	0.002	0.082	31.0		
"	"	0.07		44.3	0.142	0.152	0.010	0.125	68.5		
"	"	0.12		27.0	0.198	0.008	0.010	0.174	45.0		
"	0.2	0.02		32.7	0.179	0.181	0.002	0.158	690.0		
"	"	0.07		16.1	0.237	0.236	-0.001	0.21	200.0		
"	"	0.12		4.5	0.286	0.292	0.006	0.254	111.6		
Si02	50	As	0.02	P	0.02	78.0	0.051	0.066	0.015	0.042	110.0
"	"	"	"	"	0.07	56.5	0.107	0.121	0.014	0.092	31.4
"	"	"	"	"	0.12	39.5	0.156	0.177	0.021	0.137	14.1
"	"	"	0.04	"	0.02	71.8	0.067	0.077	0.010	0.056	130.0
"	"	"	"	"	0.07	51.2	0.121	0.132	0.011	0.106	51.4
"	"	"	"	"	0.12	33.3	0.176	0.188	0.012	0.154	28.3
"	"	"	0.08	"	0.02	59.5	0.098	0.111	0.013	0.085	325.0
"	"	"	"	"	0.07	41.7	0.15	0.166	0.016	0.132	68.5
"	"	"	"	"	0.12	24.7	0.206	0.222	0.016	0.182	51.6
"	"	"	0.2	"	0.02	32.0	0.181	0.195	0.014	0.16	700.0
"	"	"	"	"	0.07	22.4	0.214	0.250	0.036	0.188	168.5
"	"	"	"	"	0.12	33.4	0.282	0.306	0.024	0.25	108.3
"	100	"	0.02	"	0.02	74.6	0.057	0.084	0.027	0.048	140.0
"	"	"	"	"	0.07	54.0	0.114	0.139	0.025	0.099	41.4
"	"	"	"	"	0.12	34.5	0.173	0.195	0.022	0.152	26.6
"	"	"	0.04	"	0.02	68.0	0.076	0.095	0.019	0.064	220.0
"	"	"	"	"	0.07	48.2	0.130	0.150	0.020	0.114	62.8
"	"	"	"	"	0.12	28.3	0.193	0.206	0.013	0.17	41.6
"	"	"	0.08	"	0.02	56.2	0.107	0.129	0.022	0.093	365.0
"	"	"	"	"	0.07	39.2	0.157	0.184	0.027	0.138	37.1
"	"	"	"	"	0.12	23.1	0.211	0.240	0.029	0.186	55.0
"	"	"	0.2	"	0.02	28.5	0.192	0.213	0.021	0.168	740.0
"	"	"	"	"	0.07	11.9	0.252	0.268	0.016	0.222	217.0
"	"	"	"	"	0.12	95.2(1)	0.322	0.324	0.002	0.286	138.3

Conclusiones.

Observando los valores de las extinciones encontradas para $\text{SiO}_2 \pm \text{P}$ y $\text{As} \pm \text{P}$, y comparándolos con los obtenidos al sumar los valores teóricos de las extinciones de cada una de las sustancias separadamente se puede concluir que: las diferencias observadas están dentro del error del aparato.

Calculando el porcentaje de error (en base a las concentraciones de P leídas) por presencia de $\text{SiO}_2 (\pm \text{P})$ y $\text{As} (\pm \text{P})$, se puede afirmar que en todos los casos se aumenta el valor de la concentración de P calculada y que: la interferencia producida por 100 ppm. de SiO_2 es aproximadamente el doble de la producida por 50 ppm. de la misma para cada una de las concentraciones de P elegidas; que las interferencias producidas por 0.02, 0.04, 0.08 y 0.2 de As para cada una de las concentraciones de P consignadas, son proporcionales a las cantidades de As presentes y que en todos los casos hay mayor interferencia en presencia de 0.02 ppm. de P que en presencia de 0.07 y 0.12, interfiriendo siempre menos para esta última concentración que para la anterior.

50 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.02$ ppm. de As, interfieren más (calculando en extinción), en presencia de 0.12 ppm. de P, que en presencia de 0.02 y 0.07 ppm. de P; para estas últimas concentraciones la interferencia es la misma (dentro del error con que se trabaja).

50 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.04$ ppm. de As, interfieren igualmente en presencia de las 3 concentraciones de P estudiadas, (dentro de la aproximación del método).

50 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.08$ ppm. de As se comportan en la misma forma.

50 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.2$ ppm. de As interfieren menos en presencia de 0.02 ppm. de P que en la de 0.12, y en presencia de esta cantidad, menos que en la de 0.07 ppm. de P.

100 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.02$ ppm. de As interfieren más para 0.02 ppm. de P que para 0.07, y más para ésta que para 0.12, aunque la diferencia es muy pequeña.

100 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.04$ ppm. de As interfieren igual para 0.02 y 0.07 ppm. de P, y para éstas menos que para 0.12.

100 ppm. de $\text{SiO}_2 \pm 0.08$ ppm. de As interfieren menos

para 0.02 ppm. de P que para 0.07 y 0.12; para estas últimas la diferencia está dentro del error de las determinaciones.

100 ppm. de SiO₂ ± 0.2 de As interfieren más para 0.02 ppm. de P que para 0.07 y para ésta más que para 0.12.

En todos los casos la interferencia se pone de manifiesto por un aumento de la coloración teóricamente calculada. Se tuvo en cuenta para este cálculo la diferencia de extinción entre la calculada (en base a la suma de las E obtenidas separadamente con SiO₂, As y P), y la E observada en la medición de las 3 simultáneamente.

En cuanto al porcentaje de error (calculado en concentración de P) por presencia simultánea de SiO₂ y As en cantidades variables para 0.02, 0.07 y 0.12 ppm. de P, se observa que: la interferencia, tanto de SiO₂ como de As, es mucho mayor para 0.02 ppm. de P que para 0.07 y 0.12, aunque naturalmente es menor para esta última.

f) Análisis de aguas naturales por el método de Truog-Meyer (modificado por Robinson-Wirth).

Los análisis se hicieron utilizando, en vez de soluciones tipo, 40 ml. del agua cuya concentración en P se quería conocer.

Dado el error en E del aparato y observando la curva de calibración, puede verse que las determinaciones están afectadas, en promedio, de un error de $\frac{1}{2}$ 0.002 ppm. de P, y como se usaron 40 ml, para cada ml. el error queda dividido por 40, o sea es de $\frac{1}{2}$ 0.00005 $\frac{1}{2}$ por ml.

Todos los análisis se hicieron con recuperación de P; para ello se agregó, a cada muestra, 0.05 ppm. de ese elemento.

Para cada muestra se hicieron dos clases de cálculos: uno para determinar las concentraciones en ppm. de P, y otro para determinar los errores cometidos en la recuperación de P, e en la determinación del mismo en las aguas, en aquellos casos en que la E leída fué menor que la esperada, de acuerdo a las interferencias presentes; en estos casos se anotó C ppm. de P, en la colunna de concentraciones.

Para realizar todos estos cálculos se procedió así:

1) Determinación de la concentración en ppm. de P en el ensayo de recuperación; con el dato de E leído se obtuvo, en el gráfico, la concentración en ppm. de P correspondientes; a ese valor se le restaron las interferencias presentes en el agua, las que figuran en columna aparte.

2) Determinación de la concentración de P en agua sin agregado de dicho elemento; se basó (haciendo uso del gráfico) a qué concentración en P corresponde la E del agua analizada (sin agregado de P); a este valor se le restó la concentración en P correspondiente a las interferencias presentes. Para hallar este valor se eligió el dato de E más cercano al leído (según la tabla de interferencias); para entrar a la tabla con la concentración de SiO₂ se aproximó así: las concentraciones menores que 25 ppm. de SiO₂ se consideraron como 0; las cercanas a 25 se calcularon por promedio entre el valor correspondiente a 50 y 0; las menores que 75 ppm se consideraron como 50; las mayores que 75 como 100 y para valores cercanos a 75 ppm. de SiO₂, se hizo un promedio entre lo leído para 50 y 100.

Como el dato de As es incierto (a veces se consigna <0.04, por ejemplo), hay un margen de inseguridad en la cantidad de interferencia a considerar. Por esta causa, en los casos en que fué posible, se hizo el cálculo con 0.04 ppm. de As y con 0.02 ppm de As, consiguiendo así 2 valores probables de la concentración de P; en aquellos otros casos en que considerando 0.04 ppm. de As se obtenía un error excesivo, se hizo el cálculo teniendo en cuenta solamente 0.02 ppm. de As. En estos casos, además de figurar "(0.02)", figura un solo valor de la concentración de P.

A la diferencia obtenida se la dividió por 40 (por ser 40 el número de ml. de agua utilizada).

3) Cálculo del error en la recuperación: como se agregaron 0.05 ppm. de P al agua, se sumó este valor al encontrado para concentración de P (cálculo 2); se comparó con el dato obtenido mediante el cálculo 1) y cuando hubo diferencia se efectuó el porcentaje.

4) Determinación del error cometido en el desaje del P del agua: se halló directamente el %.

Provincia de Buenos Aires.

Procedencia	ppm. SiO ₂	ppm. As	P agr.	T	E	ppm. P en agua	ε %
Almirante Brown	60	0.06	0.05	50.5 — 71.1	0.124 0.068	0.056 0.00015	0
Avellaneda.	54	0.06	0.05	46.2	0.136	0.067	-6.3
Pozo n° 9.			—	68.6	0.075	0.00033	
Ayacuche.	58	<0.04 (0.02)	0.05 —	51.7 — 73.0	0.12 0.064	0.068 0.082 0.00045 0.0008	0
Azul.	60	0.04	0.05 —	60.3 — 80.5	0.096 0.045	0.046 0.00003	-9.8
Bragado. Casa administración.	65	0.04	0.05 —	55.8 — 72.3	0.109 0.065	0.058 0.00048	-1.4
Don Torcuato. Po- zo semisurgente.	68	0.04	0.05 —	57.6 — 78.4	0.103 0.050	0.053 0.00013	-3.6
Junin.	61	0.08	0.05 —	57.6 — 73.4	0.103 0.063	0.024 0	-52. -22.6
Junio (4 de). Pozo n° 3.	51	<0.04 (0.02)	0.05 —	43.0 — 64.2	0.146 0.086	0.092 0.106 0.00095 0.0013	3.9 4.5
Lomas de Zamora.	69	0.04	0.05 —	54.5 — 75.4	0.113 0.058	0.061 0.00033	-3.2
Mar del Plata.	63	0.04	0.05 —	52.8 — 74.4	0.117 0.060	0.065 0/00036	1.5
Morón.	67	0.06	0.05 —	57.5 — 81.8	0.104 0.042	0.039 0	-2.2 -50.4

Pergamino.	70	0.04	0.05	63.8	0.067	0.020	-60.
			—	84.1	0.036	0	-24.1
San Fernando.	66	0.04	0.05	52.1	0.119	0.067	-8.2
Pozo n° 1.			—	71.0	0.069	0.00058	
San Isidro.	67	0.04	0.05	72.1	0.066	0.019	-62
			—	95.6	0.01	0	-800
San Martín.	56	<0.04	0.05	66.2	0.081	0.047	-26
		(0.02)	—	89.4	0.024	0	-22.2
San Nicolás.	66	<0.04	0.05	61.3	0.094	0.058	-4.9
		(0.02)	—	82.1	0.041	0.00028	
Tandil.	47	<0.04	0.05	70.8	0.069	0.043	-34
		(0.02)	—	93.5	0.014	0	-144
Vicente López.	67	0.04	0.05	72.5	0.065	0.018	-64
			—	95.9	0.007	0	-800

Provincia de Catamarca.

Carranza.	98	<0.04	0.05	67.0	0.079	0.039	-22
		(0.02)	—	89.1	0.019	0	-115.3
Recreo. Casa administración.	73	0.12	0.05	66.1	0.081	-0.026	-152
			—	86.5	0.031	0	-212.5
San Martín.	75	<0.04	0.05	61.9	0.092	0.054	-6.9
Capayán.		(0.02)	—	82.2	0.041	0.0002	

Provincia de Córdoba.

Bell Ville.	8	<0.04	0.05	72.6	0.065	0.042	-16
Pozo n° 1.		(0.02)	—	96.7	0.007	0	-550

Capilla del Monte.	12	<0.04	0.05	73.1	0.063	0.039	-22
Río Celabalumbo.		(0.02)	—	95.9	0.009	0	-225

La Cumbre.	21	<0.04	0.05	73.5	0.062	0.034	-32
Río Tin Mayer.		(0.02)	—	96.5	0.008	0	- 500

Mina Clavero.	24	<0.04	0.05	64.8	0.087	0.056	0
		(0.02)	—	86.9	0.030	0.00015	

Río Cuarto. Casa administración.	25	<0.04	0.05	55.1	0.111	0.078	-4.8
		(0.02)	—	74.5	0.060	0.0008	

Villa Dolores.	5	<0.04	0.05	61.2	0.094	0.067	2.9
		(0.02)	—	82.5	0.040	0.00048	

Provincia de Corrientes.

Bella Vista.	82	<0.04	0.05	50.9	0.122	0.062	-1.6
Pozo n° 1.		(0.02)	—	71.3	0.068	0.081	-1.8
						0.00033	
						0.0008	

Monte Caseros.	78	0.04	0.05	53.0	0.117	0.061	3.1
			—	73.9	0.061	0.00023	

Río Paraná.	16	<0.04	0.05	71.2	0.068	0.042	-16
		(0.02)	—	95.8	0.01	0	-160

Territorio del Chaco.

Charata.	51	<0.04	0.05	13.8	0.245	0.182	8.
		(0.02)	—	34.3	0.173	0.194	7.
						0.00285	
						0.00325	

Resistencia.	11	< 0.04	0.05	73.6	0.062	0.039	-22
A. Clayton.		(0.02)	—	96.1	0.009	0	-225

Territorio de Chubut.

Distrito Esquel.	20	< 0.04	0.05	63.0	0.089	0.058	3.5
		(0.02)	—	86.6	0.031	0.00015	

Puerto Madryn.	20	0.	0.05	72.2	0.066	0.052	-5.4
Casa adminstrac.			—	93.8	0.014	0.00013	

Rawson. Afluente de los pozos.	25	0.04	0.05	32.1	0.181	0.127	8.5
			—	54.1	0.114	0.00168	

Provincia de Entre Ríos.

Aldea Spatsenbut- ter.	84	0.06	0.05	67.8	0.077	0.006	-88
			—	92.5	0.017	0	-391.6

Altamirano.	62	< 0.04	0.05	56.7	0.106	0.069	15
		(0.02)	—	63.0	0.039	0.00025	

Concepc. del Uru- guay. R. Uruguay.	19	< 0.04	0.05	73.0	0.058	0.035	-30
		(0.02)	—	96.5	0.008	0	-125

Gral. Racedo.	77	0.04	0.05	65.0	0.084	0.031	-38
Grifo de la red.			—	87.0	0.03	0	-66.6

Hernández.	56	0.06	0.05	44.6	0.141	0.072	2.8
Grifo de la red.			—	65.1	0.083	0.0005	

Líder Mansilla.	64	< 0.04	0.05	73.4	0.063	0.030	-40
Grifo de la red.		(0.02)	—	89.5	0.023	0	-29.4

San Gustavo.	77	0.04	0.05	54.4	0.113	0.057	3.6
Grifo de la red.			—	76.8	0.054	0.0003	

Sola.	47	0.04	0.05	68.2	0.076	0.028	-44
Grifo de la red.			—	91.0	0.02	0	-157.1

Urdinarrain.	51	<0.04	0.05	55.2	0.110	0.073	21.6
		(0.02)	—	82.5	0.040	0.00025	

Territorio de Formosa.

Formosa.	9	<0.04	0.05	57.4	0.104	0.077	18.4
		(0.02)	—	84.5	0.035	0.00038	

Territorio de La Pampa.

Santa Rosa. Casa	67	<0.04	0.05	57.5	0.104	0.068	0
administración.		(0.02)	—	78.9	0.049	0.00045	

Provincia de La Rioja.

Chepes (Gral. noca)	30	<0.04	0.05	63.2	0.088	0.055	-8.3
Caño de salida de		(0.02)	—	84.3	0.035	0.00025	
bomba.	-----						
Chilecito. Río	24	<0.04	0.05	72.6	0.065	0.036	-28
Agua Negra.		(0.02)	—	96.2	0.009	0	-350

Dique Los Sauces.	39	<0.04	0.05	42.4	0.148	0.091	44
Descarga del Dique.		(0.02)	—	74.9	0.059	0.105	36.3
						0.00035	
						0.00062	

El Quebracho.	68	0.06	0.05	62.8	0.09	0.026	-48
			—	82.4	0.04	0	-59.3

La Rioja.	28	0.04	0.05	55.4	0.11	0.063	5
Pozo n° 1.		(0.02)	—	78.1	0.051	0.077	4.1
						0.00025	
						0.0006	

Las Catas.	63	0.2	0.05	56.3	0.107	-0.068	-236
			—	77.0	0.054	0	-255

Lonitas del Tala.	26	<0.04	0.05	71.8	0.067	0.038	-24
Consumo.		(0.02)	—	95.0	0.011	0	-200

Patquia.	34	<0.04	0.05	73.6	0.062	0.034	-32
		(0.02)	—	95.0	0.011	0	-200

San Guillermo.	76	0.12	0.05	59.0	0.10	-0.008	-116
			—	78.6	0.050	0	-129.2

Talamuyuna.	43	<0.04	0.05	71.8	0.067	0.034	-32
		(0.02)	—	93.4	0.015	0	-120

Villa Bustos.	27	<0.04	0.05	69.0	0.086	0.056	7.7
		(0.02)	—	88.5	0.026	0.00005	

Provincia de Mendoza.

Alto Godoy. Mezcla	15	<0.04	0.05	60.5	0.096	0.055	-5.1
de R. Mendoza y Blan		(0.02)	—	81.3	0.043	0.009	-4.2
co						0.0002	
						0.00055	

Gral. Alvear. vert.	37	<0.04	0.05	68.2	0.076	0.046	-8
"La Chilena".		(0.02)	—	89.7	0.023	0	-5.8

Tunuyán.	49	<0.04	0.05	66.6	0.080	0.046	-8
		(0.02)	—	93.4	0.015	0	-120

Territorio de Misiones.

Distrito Posadas.	7	<0.04	0.05	51.3	0.121	0.092	22.6
Río Paraná. (Toma).		(0.02)	—	79.9	0.046	0.00063	

6 + 6 6 6 6

Territorio de Río negro.

Viedma. Consumo.	14	<0.04 (0.02)	0.05 —	72.2 95.2	0.066 0.011	0.042 0	-16 -116
San Carlos de Bariloche. Consumo.	21	<0.04 (0.02)	0.05 —	66.1 90.2	0.081 0.022	0.051 0	2.0 -12.5

Provincia de Salta.

Cafayate. Represa.	10	<0.04 (0.02)	0.05 —	69.3 96.3	0.073 0.008	0.048 0	-4 -33.3
Campo Santo. Galería dep. distrib.	10	<0.04 (0.02)	0.05 —	45.7 86.1	0.138 0.032	0.108 0.00033	89.6
Río Mojotoro. Toma. Gral. Güemes.	7	<0.04 (0.02)	0.05 —	72.5 97.0	0.065 0.008	0.041 0	-18 -33.3
Orán. Casa administración.	26	<0.04 (0.02)	0.05 —	72.5 97.0	0.065 0.007	0.037 0	-26 -800
Rosario de la Frontera.	42	0.06	0.05 —	61.3 83.5	0.054 0.037	0.029 0	-42 -63.3
Río Tartagal. Toma.	18	<0.04 (0.02)	0.05 —	69.8 91.8	0.072 0.018	0.047 0	-6 0
Tartagal. Casa administración.	16	<0.04 (0.02)	0.05 —	71.4 94.6	0.068 0.012	0.042 0	-16 -85.7

Provincia de San Juan.

Río San Juan.	8	<0.04 (0.02)	0.05 —	63.8 86.8	0.087 0.030	0.061 0.00028	0
---------------	---	-----------------	-----------	--------------	----------------	------------------	---

Provincia de San Luis.

Mercedes.	41	<0.04	0.05	60.9	0.095	0.059	-16.
Consumo.		(0.02)	—	82.8	0.039	0.00025	

Mercedes. Depo- sito de reserva.	40	<0.04	0.05	59.5	0.098	0.062	0
		(0.02)	—	81.7	0.042	0.0003	

Mercedes. Gale- ría n° 1.	40	<0.04	0.05	61.0	0.095	0.059	-3.3
		(0.02)	—	82.6	0.040	0.00028	

Justo Daract.	30	<0.04	0.05	58.7	0.100	0.064	6.6
		(0.02)	—	82.9	0.039	0.00025	

Mercedes. Río Quinto.	41	<0.04	0.05	52.3	0.118	0.080	14.2
		(0.02)	—	78.0	0.051	0.0005	

Territorio de Santa Cruz.

Río Gallegos.	26	<0.04	0.05	56.2	0.107	0.074	26.7
Pozo n° 1.		(0.02)	—	64.6	0.085	0.00138	

Río Gallegos .	27	<0.04	0.05	51.7	0.12	0.086	-4.4
Casa administr.		(0.02)	—	70.8	0.069	0.0010	

Río Gallegos.	27	<0.04	0.05	47.5	0.133	0.097	-17.1
Pozo filtr. n° 2		(0.02)	—	67.4	0.078	0.0012	

Río Gallegos.	27	<0.04	0.05	47.8	0.132	0.096	-4
Pozo filtr. n° 3		(0.02)	—	66.5	0.080	0.00125	

Río Gallegos.	48	<0.04	0.05	15.2	0.24	0.190	4.4
Pozo semisurg. n° 5		(0.02)	—	33.6	0.175	0.0035	

Provincia de Santa Fe.

Esperanza.	50	<0.04	0.05	27.9	0.194	0.148	-0.7
Pozo n° 2		(0.02)	—	45.7	0.138	0.0025	

Esperanza.	52	<0.04	0.05	31.5	0.183	0.076	-32.7
Pozo n° 3		(0.02)	—	49.5	0.098	0.00158	

Esperanza.	53	<0.04	0.05	40.1	0.149	0.108	-6.1
Pozo n° 4.		(0.02)	—	58.5	0.101	0.00165	

Rafaela. Pozo	69	0.1	0.05	55.3	0.110	0.030	-40
semisurgente n° 1.		(0.08)	—	73.6	0.062	0	-25

Esperanza. Tanque	52	<0.04	0.05	37.3	0.163	0.121	-2.4
distribuidor.		(0.02)	—	55.4	0.11	0.00185	

Provincia de Santiago del Estero.

La Banda.	29	0.04	0.05	50.	0.123	0.075	1.3
			—	71.6	0.067	0.0006	

Rapelli.	40	0.08	0.05	69.7	0.072	-0.004	-101
			—	90.8	0.020	0	-364

Tacanas. "El	26	<0.04	0.05	74.3	0.060	0.031	-38
Pecará".		(0.02)	—	96.1	0.009	0	-350

Provincia de Tucumán.

El Bracho.	50	0.12	0.05	64.2	0.086	-0.017	-134
Escuela.			—	85.6	0.035	0	-246

g) Conclusiones.

Considerando que es aceptable un error en la recuperación de P de hasta 10 %, se puede observar que de los 90 análisis consignados, 41 (o sea el 45.5%), han dado resultados plenamente satisfactorios.

Los mayores valores de P se han encontrado en aguas de El Chaco, Santa Cruz y Santa Fe; el mayor valor dosado fué de 0.0033 ppm. de P, es decir, 3.3 Y por lt. en un pozo semisurgente de Santa Cruz.

Se puede observar, además, que el 10% de los análisis (9 determinaciones), arroja resultados positivos para P, aunque en la recuperación el error es mayor del 10%. Cinco análisis solamente presentan buena recuperación de P, para un dosaje del P existente en el agua, con mayor error que lo tolerable; de éstos hay 2 que seguramente no contienen P, pues los errores son pequeños. En la mayoría de los casos el error en la recuperación es por defecto, es decir, de acuerdo con las interferencias de SiO₂ y As presentes, se debería haber obtenido mayor coloración que la observada.

El resto de los análisis, o sea el 38.8% (35 determinaciones) presentan mala recuperación de P e insatisfactorio el dato de P existente en el agua natural.

Estos errores no tienen causa aparente. Del estudio de los análisis de otros iones, pH, dureza, (como está consignado en los archivos de Obras Sanitarias de La Nación), de las aguas analizadas, no se puede deducir nada definitivo en conclusión; a veces, errores grandes, ya sea en la determinación de P, ya en la recuperación, se encuentran en aguas con escasa concentración de las interferencias estudiadas, de otros iones, o de poca dureza o pH neutro; en tanto que aguas con gran dureza, pH alto, mucho Cl⁻, SO₄⁻, SiO₂ o As (en menor concentración que 0.06 ppm.), muestran errores perfectamente tolerables. queda por admitir que los diversos grupos de componentes del agua sean la causa de esas diferencias.

FOFNA

C. CONCLUSIONES FINALES.

De los dos métodos estudiados puede inferirse lo siguiente: el de Belts y Mellon no presenta ventajas sobre el de Truog y Meyer:

- 1) ambos cumplan la ley de Beer;
- 2) las coloraciones son igualmente constantes en función del tiempo y
- 3) en ambos interfiere el As.

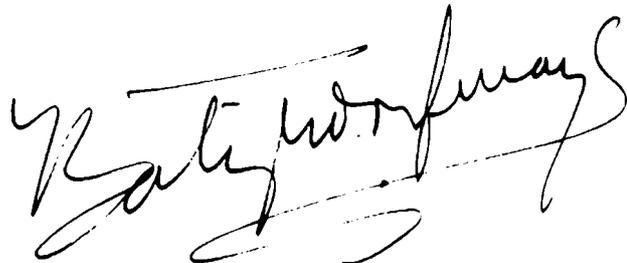
Además el primer método nombrado presenta los siguientes inconvenientes:

- 1) menor sensibilidad;
- 2) necesidad de calentar para desarrollar el color;
- 3) imposibilidad de usar más de 25 ml. del agua a dosar, contra 40 ml. posibles en el segundo método.

En cuanto al método de Truog y Meyer, resulta inaplicable a aguas cuyo contenido en As sea mayor que 0.06 ppm., como puede observarse en los análisis de Las Catas, San Guillermo, Rafaela, El Bracho, etc. Cuando el contenido en As es menor que el mencionado, tampoco puede asegurarse su entera aplicabilidad. En general se ha visto que cuando es posible una buena recuperación, el método es satisfactorio (sólo el 6.5% de este tipo de análisis no dió buen resultado). En los casos en que no ha habido buena recuperación de P, el dato de este elemento es frecuentemente erróneo.

Los errores en la determinación de P, no son atribuibles en todos los casos a las interferencias existentes, ya que aguas como las de Almirante Brown y Avellaneda, por ejemplo, con 0.06 ppm. de As y más de 50 ppm. de SiO₂, presentan buen dosaje de P y un error de recuperación perfectamente aceptable, mientras que aguas como la de L. del Tala, por ejemplo, con 26 ppm. de SiO₂ y 0.02 ppm. de As, presentan error muy elevado tanto en la recuperación como en el dosaje de P.

Finalmente, diremos que este método, recomendado para aguas, es poco seguro y de aplicabilidad limitada.



REFBA

BIBLIOGRAFIA.

- (1). Snell, "Colorimetric Methods of Analysis". New York 1936.
- (2). Müller, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 1 (1939).
- (3). Snell, obra citada.
- (4). Hewitt, J. Am. Chem. Soc., 27, 121 (1905) (Snell, obra cit.).
- (5). Schroeder, Stahl u. Eisen, 38, 216-7 (1918); Misson, Chem. Ztg. 32, 633 (1922), Ann. chim. anal. chim. appl. 4, 267 (1922).
- (6). Gregoire, Bull. Soc. Chim. Belg. 29, 253 (1920) (Snell, obra cit.).
- (7). Gibson y Estes, J. Biol. Chem. 6, 349 (1909) (Snell, obra cit.).
- (8). Osmund, Chem. News 56, 160 (1887); Bull. Soc. Chim. 47, 745-8 (1887) (Snell, obra cit.).
- (9). Taylor y Miller, J. Biol. Chem. 18, 215 (1914) (Snell, obra cit.).
- (10). Passerini, Gazz. chim. ital. 41, I, 182 (1911) (Snell, obra cit.).
- (11). Wu, J. Biol. Chem. 43, 218 (1920) (Snell, obra cit.).
- (12). Losana, Giorn. chim. ind. applicata 4, 60-2 (1922) (Snell, obra cit.).
- (13). Denigès, Compt. Rendu, 171, 802 (1920); Compt. Rendu. Soc. Biol. 84, 875 (1921); Comp. Rendu 185, 777-9 (1927) (Snell, obra cit.).
- (14). Bell y Doisy, J. Biol. Chem. 44, 55 (1920) (Snell, obra cit.).
- (15). Briggs, J. Biol. Chem. 53, 13-16 (1922); Ibid. 59, 255 (1924) (Snell, obra cit.).
- (16). Van der Luigen, Analyst 58, 755-6 (1933) (Snell, obra cit.).
- (17). Tschopp y Tschopp, Helv. Chim. Acta 15, 793, 809 (1932). (Snell).
- (18). Fiske y Subbarow, J. Biol. Chem. 66, 375-400 (1925) (Snell, obra cit.);
- (19). Zinzadze, Ann. agron. 1, 321-26 (1930) (Snell, obra cit.); Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 727-30, 7 (1935).
- (20). Hague y Bright, J. Research Natl. Bur. Standards 26, 405-13 (1941) (Katz y Proctor, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 19 (1947).
- (21). Boltz y Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 873, 19 (1947).
- (22). Atkins, J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom 13 (1), 119-150 (1923) (Robinson y Wirth, 147, 7 (1935). Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.
- (23). Florentin, Ann. Chem. annl. chim. appl. 3, 295-6 (1921) (Robinson y Wirth, rev. cit.).

- (24). Truog y Meyer, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 136, 1 (1929).
- (25). Bush, Con. perm. intern. pour l'exploration de la mer, Rapports et procès verbaux, 53, 36 (1929) (Robinson y Wirth, rev cit.).
- (26). Grippenberq, Report of 18th. Scandinavian Naturalist Congress (Copenhagen) August 1929 (Robinson y Wirth).
- (27). Scarritt, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 3, 23 (1931).
- (28). Farber y Youngburg, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 107 (1932).
- (29). Urosch, Mikrochemie 13, 31-54 (1933) (Robinson y Wirth, rev. cit.).
- (30). Gianni, Giorn. chim. ind. applicata 15, 452-5 (1933) (Robinson y Wirth, rev. cit.).
- (31). Fiske y Subbarow, J. Biol. Chem. 66, 375-400 (1925) (Robinson y Wirth, rev. cit.).
- (32). Robinson y Wirth, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 147, 7 (1935).