

## Tesis de Posgrado

# Estudio crítico de los principales métodos colorimétricos para la determinación de ión fosfato, ( $\text{PO}_4^-$ ), en especial el del azul de molibdeno, considerando las principales interferencias

Lerner, Marcos

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Lerner, Marcos. (1948). Estudio crítico de los principales métodos colorimétricos para la determinación de ión fosfato, ( $\text{PO}_4^-$ ), en especial el del azul de molibdeno, considerando las principales interferencias. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0569\\_Lerner.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0569_Lerner.pdf)

#### Cita tipo Chicago:

Lerner, Marcos. "Estudio crítico de los principales métodos colorimétricos para la determinación de ión fosfato, ( $\text{PO}_4^-$ ), en especial el del azul de molibdeno, considerando las principales interferencias". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0569\\_Lerner.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0569_Lerner.pdf)

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES.

"Estudio crítico de los principales métodos colorimétricos para la determinación de ión fosfato ( $PO_4^{--}$ ), en especial el del azul de molibdeno, considerando las principales interferencias".

TESIS

Presentada para optar al título de  
Doctor en Química  
por

MARCOS LERNER.

*Exm: 389*

Buenos Aires, diciembre 1948.

Agradezco al Dr. Veinaldo Vanossi su amable y valioso asesoramiento; asimismo 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.**

**I) Fundamentos de la colorimetría.**

**II) Ventajas de la fotocolorimetría sobre la colorimetría.**

**III) Fotómetros.**

**IV) Aminco Type R. Photometer.**

**V) Datos históricos sobre la determinación colorimétrica (basada en el azul de Mo) de fosfatos.**

**B) PARTE PRACTICA.**

**Introducción.**

**I) Método de Farber y Youngburg.**

**a) Reactivos.**

**b) Procedimiento empleado.**

**c) Conclusiones.**

**II) Método de Fontaine.**

**a) Reactivos.**

**b) Procedimiento empleado.**

**c) Estudio de interferencias.**

**d) Conclusiones.**

**III) Método de Kitson y Mellon.**

**a) Reactivos.**

**b) Procedimiento empleado.**

**c) Estudio de interferencias.**

**d) Conclusiones.**

**IV) Método de Robinson y Wirth.**

**a) Reactivos.**

**b) Procedimiento empleado.**

**c) Estudio de interferencias.**

**d) Conclusiones.**

**V) Crítica general.**

## A) PARTE GENERAL.

### I. Fundamentos de la colorimetría. (1)

La química colorimétrica o el análisis colorimétrico implica la determinación de la concentración de un soluto coloreado por medidas de la absorción o transmisión relativa de la solución.

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:

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

donde  $I_0/I$  es la relación de la intensidad de la luz incidente a la intensidad de la luz transmitida;  $l$  es el espesor en cm. de la solución;  $c$  la concentración del soluto coloreado expresada en gr/l o mgr/ml. La constante  $k$  llamada extinción específica es característica del soluto. La relación  $I/I_0$  es llamada transmisión;  $T$ .

Cuando el largo de las columnas de dos soluciones de distintas concentraciones del mismo soluto, se ajustan de modo que sus transmisiones sean iguales se obtiene que:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{l_2}{l_1} \quad .$$

Esta simple proporción es también llamada usualmente ley de Beer y en ella se basa la química colorimétrica.

En las llamadas determinaciones colorimétricas o espectrofotométricas, se hace uso de ciertas reacciones químicas que producen soluciones coloreadas. Como la densidad óptica o "intensidad de color" es una función de la concentración de la sustancia a determinar, tal reacción puede ser usada para efectuar análisis cuantitativos bajo condiciones de medidas controladas. La densidad óptica, a la longitud de onda de máxima absorción generalmente significa una línea recta relacionada a la concentración, siempre que se usen soluciones muy diluidas. Cuando tal relación es hallada, significa que la reacción cumple la ley de Beer.

## II. Ventajas de la fotocolorimetría sobre la colorimetría.

1°. Evita el uso de soluciones testigo, poco conservables, pudiendo trazarse la curva de extinción a concentración (siempre que la solución cumpla la ley de Beer) con lo que se simplifica la técnica y se ahorra tiempo.

2°. Los valores del método fotométrico son absolutos mientras los de los colorimétricos son relativos.

3°. La exactitud en los métodos colorimétricos es de alrededor del 5%, mientras que en los métodos fotométricos es del orden del 1%. Esto es debido a que el ojo humano aprecia diferencias de intensidades del 1%, pero no puede diferenciar colores en la misma proporción. Esto en lo que respecta a los fotómetros visuales. En los fotómetros a célula fotoeléctrica, el error también es aproximadamente del 1% debido a la construcción de las células fotoeléctricas y a los circuitos utilizados.

4°. La observación fotométrica en el punto de máxima absorción de intensidad luminosa asegura la eliminación de los colores parásitos que interfieren en la llamada colorimetría simple o relativa.

## III. Fotómetros.(2)

Los fotómetros o fotocolorímetros son, aparatos destinados a medir comparativamente la intensidad luminosa transmitida por una sustancia, con respecto a la intensidad luminosa incidente, es decir, miden la absorción de la luz. Llenan dos finalidades:

1°. Seleccionan un haz luminoso de longitud de onda determinada que corresponde a la zona de máxima absorción de la sustancia que se analiza (soluciones en nuestro caso).

2°. Mide la intensidad de la luz transmitida con respecto a la intensidad de la luz incidente.

Para obtener un haz luminoso homogéneo de longitud de onda conocida, se emplea un monocromatizador o filtros.

### Fotómetros visuales y fotoeléctricos.

En los primeros, la comparación de intensidades luminosas se hace por medio de la visión directa del observador. Presentan el error subjetivo dependiente de la capacidad del observa-

dor de comparar intensidades luminosas. En los fotocolorímetros fotoeléctricos, la comparación de intensidades luminosas, se realiza por células fotoeléctricas que evitan el mencionado error subjetivo. Estos aparatos pueden ser de una o de dos células fotoeléctricas. En el primer caso se utiliza como instrumento de medida un galvanómetro sensible o un microamperímetro. En el segundo caso, de comparación, se emplea un galvanómetro como indicador de 0.

#### IV. 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 testigo. El fotómetro de este instrumento consiste en dos células fotoeléctricas autogeneradoras 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 T,  $\frac{1}{2}$  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 rosamiento, 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 indican-



do 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, de 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.

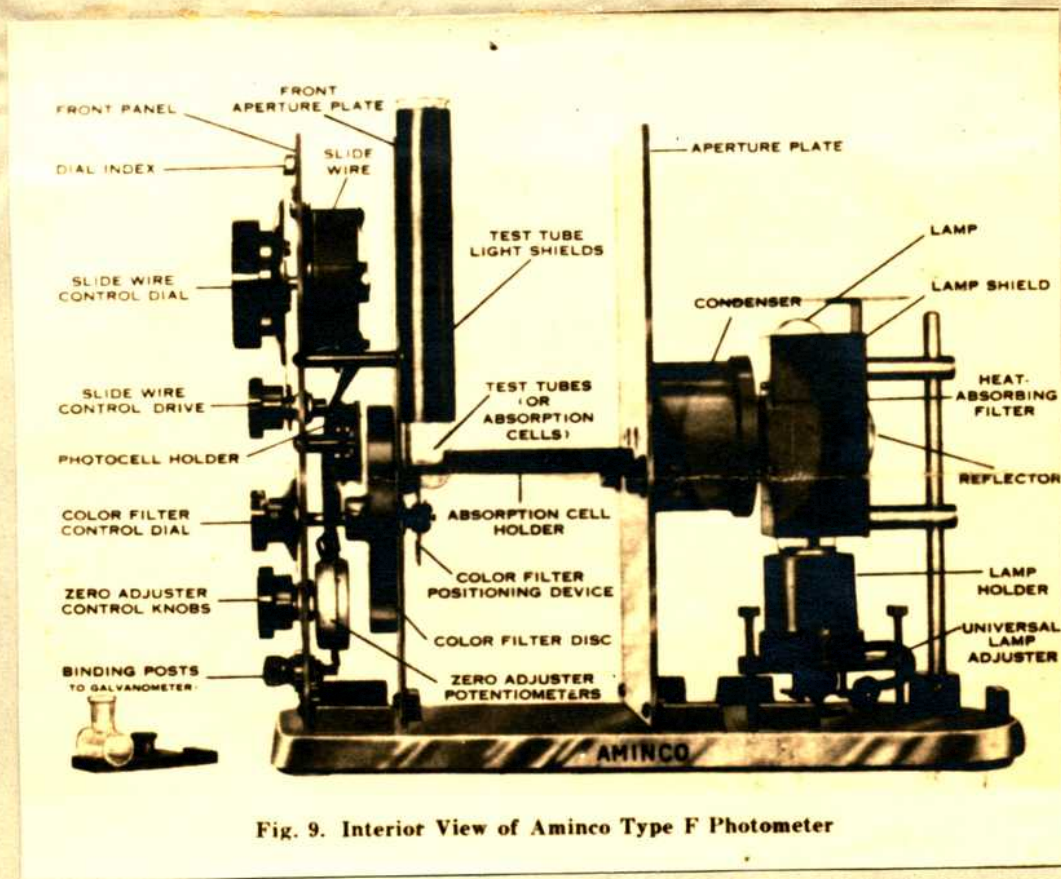


Fig. 9. Interior View of Aminco Type F Photometer

### 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 los haces de luz y contentiendo 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 la 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 públicas.

#### 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

Cuando 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

V. Los datos históricos sobre la determinación colorimétrica (basada en el azul de molibdeno) de fosfatos.

El P desempeña un papel importante en la naturaleza; participa de la constitución de la materia viviente y de los minerales. Los métodos para la determinación del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  dependen de la cantidad presente a dosar.

Kleinman (3) recomienda los métodos gravimétricos para cantidades superiores a 0.025 gr. de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; el método volumétrico para cantidades hasta 0.001 gr; los procedimientos colorimétricos se utilizan cuando la cantidad es menor que 1 mgr.

Bajo ciertas condiciones los molibdatos reaccionan con  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ , silicatos y ciertas otras sales o ácidos para formar compuestos hétéropolares como fosfomolibdato de amonio;  $(\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4)(\text{NH}_4)_3$  o ácido molibdosilícico;  $(\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4)\text{H}_4$ .

En el año 1845 Berzelius describe, en un trabajo publicado en Lehrbuch der Chemie, la composición del precipitado amarillo de fosfomolibdato de amonio. En el año 1889 A. Hundeshagen determina la fórmula de la sal citada que es la aceptada actualmente:  $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{NO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Lincoln y Barker (4) indican la conveniencia de titular el precipitado con álcalis o determinarlo colorimétricamente cuando se trata de pequeñas cantidades de fosfato.

Estos complejos luego de una reducción controlada, sirven para la determinación colorimétrica de varios agentes reductores o de elementos que funcionan como 'átomo central en el anión del complejo, como P, As o Si. El procedimiento debe ser cuidadosamente controlado debido a que el exceso de molibdato puede por sí mismo reducirse a azul de Mo.

La naturaleza y composición del material obtenido por reducción de molibdatos simples es incierta. Con bajas concentraciones de reactivo se obtiene aparentemente una solución, pero algunos autores, por ejemplo Ephraim (5), consideran que el sistema es coloidal. Por acción de molibdato de amonio sobre cloruro de Mo obtuvo Berzelius un sólido de color azul a quien atribuye la fórmula:  $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot \text{xH}_2\text{O}$ . Esta misma fórmula la acepta Ephraim pero Latimer y Hildebrand (6) prefieren la de Nuthmann (7):  $(\text{MoO}_2)_2 \cdot \text{MoO}_4$  y llaman a ese compuesto molibdato de molibdenilo.

La reducción es afectada por la luz y se ha usado un método de medida de la radiación ultravioleta basado en la velocidad de formación del color azul por medio de una solución de molibdato de Na acidificada con ClH y ácido fórmico.

El producto de reducción de los compuestos hétéropolares es también incierto. Para Denigès (8) la fórmula sería:  $H_2XO_4(4MoO_3.MoO_2)_2$  en la que X es P o As.

Si se deja evaporar sobre un portaobjetos una gota de la solución azul, el examen al microscopio muestra un gran número de cristales exagonales de un azul zafiro. Si sobre este residuo se deposita una gota de reactivo sulfuro-nitro-molibdico, la formación, rápida en caliente, de fosfomolibdato de amonio amarillo prueba la presencia de ión  $PO_4^{3-}$  en el compuesto azul. El análisis cuantitativo que puede practicarse sobre la solución misma (determinación de  $Mo^{IV}$  por  $MnO_4K$  y luego dosaje de P y de Mo total en el líquido oxidado), ha mostrado que este compuesto contiene: 1°) Un átomo de P por 10 de Mo; 2°) un átomo de  $Mo^{IV}$ , del tipo  $MoO_2$ , por 4 átomos de  $Mo^{VI}$  de tipo  $MoO_3$ . La fórmula  $(4(MoO_3).MoO_2)_2.PO_4H_3.4H_2O$  responde bien a los datos experimentales. Es, por consiguiente, un fosfoconjugado del azul de Mo ordinario  $(4(MoO_3).MoO_2)$ , es decir, un fosfomolibdato de molibdenilo. Es soluble en agua, éter, alcoholes metílico y etílico, acetona y ácido acético e insoluble en  $Cl_3CH$ ,  $Cl_4C$ ,  $C_6H_6$ , tolueno, éter de petróleo y piridina. El nombre propuesto por Denigès es: "fosfoconjugado ceruleo-molibdato". Es el que se forma toda vez que el  $MoO_3$  es reducido en presencia de ión  $PO_4^{3-}$  y que se confunde habitualmente con azul de Mo, en las publicaciones donde esta reacción es utilizada para dosar ciertos reductores.

Aplicaciones colorimétricas (9): Como el azul de Mo proviene de la interacción de sistemas oxidantes y reductores, se puede determinar reductores, por su acción sobre los compuestos hétéropolares, u oxidantes hétéropolares, por su acción sobre ciertos reductores. Así, el ión ceroso, en soluciones básicas fuertes reduce al molibdo-fosfato; similarmente puede determinarse el ácido ascórbico como reductor. Se han utilizado variados reductores como son: ácido cloroestannoso, ácidos aminonaftolsulfónicos, benzidina, ácido gálico, ácido iodhídrico, hidroquinona, para-metil-aminofenol, tiosulfato de Na y molibdato reducido por algún metal, generalmente el mismo Mo.

Muchos métodos se basan en la determinación del átomo central en los compuestos hétéropolares.

Haupt y Schröder<sup>(10)</sup> creen que hay un equilibrio que puede expresarse así:

ácido molibdofosfórico + cloroestannito  $\rightleftharpoons$  azul de Mo + cloroestannato.

Beranblum y Chain (11) creen que el P actúa en el molibdofosfato solamente como un catalizador.

De estudios espectrofotométricos, Grippenbergh (12) sostiene que 6 de los 12 átomos de Mo en el molibdofosfato están reducidos. En la reducción con Cloruro de Mo el producto final parece ser  $H_3PO_4(Mo_6O_{17}) \cdot xH_2O$  en la que x es aproximadamente igual a 19. Aparentemente se llega a un estado definido en la reducción. Esta reacción es la base de métodos volumétricos para la determinación de Cu, Fe, Mg y Zn. En un procedimiento similar para  $PO_4^{3-}$ , el producto azul de reducción, que parece ser  $H_3PO_4(11MoO_3 \cdot MoO_2)_2$  es titulado con  $MnO_4^-$ .

Se han empleado muchos reductores introduciéndose varias modificaciones. La reducción de ácido fosfomolibdico con  $Cl_2Sn$  para dar una solución azul fué primeramente descrita por Osborn (13). Denigès (14), usó también ácido cloroestannoso bajo ciertas condiciones para reducir solamente el ácido hétéropolar.

En 1920 Wu (15) estudió la reducción del ácido fosfomolibdico separándolo al estado puro, llevándolo a solución y reduciéndolo con  $IH$ . La formación del color azul por reducción del ácido molibdofosfórico ha sido utilizada por Folin y otros autores como método para la determinación cuantitativa de agentes reductores (glucosa, ácido úrico).

Bell y Daisy (16) recomiendan la hidroquinona como reductor.

Losana (17) utiliza el  $S_2O_3Na_2$  en 1922.

Benedict y Theis (18) desarrollan el color por calentamiento. Las aplicaciones incluyen la determinación de P en sangre, leche, extractos de suelo, fertilizantes, azúcar, orina y agua.

Fiske y Subbarow (19) usan ácido aminonaftolsulfónico como reductor. El mejor isómero tiene los grupos  $NH_2^-$  y  $OH^-$  en posición para. Se ha aplicado el método para el estudio de ortofosfato en presencia de meta y pirofosfatos en extractos musculares.

Feigl (20) utiliza bencidina en solución amoniacal como reductor.

Zinsadze (21) emplea molibdato reducido con Mo metálico. Por adición de bisulfito este reactivo puede utilizarse para determinar P en suelos y orina, en presencia de arseniatos, Fe, nitratos y silicatos.

Aunque Denigès usó tanto ClH como SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> en sus estudios preliminares, su procedimiento final, como el de las modificaciones subsiguientes, emplean SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Dickman y Bray (22) recomiendan utilizar ClH en el reactivo. Las ventajas del método consisten en que el Fe<sup>III</sup> puede estar presente hasta 15 ppm sin afectar la intensidad del color. Además el cloruro interfiere menos que en los métodos con ClH. En cambio los SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> interfieren más. Interferencias en la reacción.

Muchas sustancias han sido descritas como causa de interferencias en la determinación colorimétrica de PO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Pueden clasificarse así(11):

a) Sustancias que alteran la acidez del medio, influyendo así en la cantidad de ácido molibdico reducible; ej: ácidos, álcalis y buffers.

b) Sustancias que forman complejos de Mo difíciles de reducir, disminuyendo por consiguiente la cantidad de ácido molibdico presente para la reducción. Ej: F<sup>-</sup>, citratos, oxalatos, etc.

c) Sustancias que varían la concentración del agente reductor. Ej: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sup>-</sup>, etc.

El SiO<sub>3</sub><sup>-</sup> interfiere el color producido por el fosfato (23). Como el color azul es proporcional a la cantidad de fosfato o silicato, es necesario eliminar la influencia de este último, para determinar exactamente el fosfato. No es conveniente deshidratar o precipitar el silicato, pero acidificando hasta un grado conveniente, es posible eliminar su influencia, ya que el ácido silícico es un ácido débil, mientras que el fosfórico, más fuerte, reacciona con el molibdato. En forma análoga se comportan el arseniato y el vanadato.

El Fe<sup>III</sup> afecta marcadamente el color en cantidades mayores de 8 ppm. No sólo decrece el color sino que produce un tinte verdoso. El Fe<sup>II</sup> no tiene ese efecto indeseable.

El ácido cítrico y oxálico retardan la reducción. El ácido acético no tiene efecto mientras el  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{Cl}_\text{n}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y triclo<sub>r</sub>racético tienen poco efecto.

Con un 50% de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  presente, el color se modifica pero el ácido silícico no reaccionará. El uso de grandes cantidades de ácido es indeseable, porque la neutralización del exceso produce una alta concentración salina.

El  $\text{Cl}^-$  y el  $\text{NO}_3^-$  interfieren, mientras el  $\text{SO}_4^-$  no.

La interferencia de cantidades sustanciales de ácidos pirofosfórico, glicerofosfórico, cítrico, oxálico, pirúvico, tartárico, málico, láctico, glicólico, se evitan alterando la cantidad de molibdato basada en la experiencia. Todos estos ácidos, excepto los dos primeros, pueden ser eliminados por cenizas.

. . . . .

## B) PARTE PRACTICA.

### Introducción:

Se han elegido los siguientes métodos para determinar fosfatos:

- 1) Método de Farber y Youngburg (24).
- 2) Método de Fontaine (25).
- 3) Método de Robinson y Wirth (26) (modificación del método de Truog y Meyer (27)).
- 4) Método de Kitzon y Mellon (28).

Los tres primeros emplean como reductor una solución acuosa de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ . El último una solución de hidroquinona.

El fundamento consiste en la reducción selectiva del Mo, en el compuesto hétéropolar, en presencia de exceso de molibdato.

Cuando se utiliza  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  como reductor deben ser estrictamente controladas las siguientes variables (9): a) acidez; b) relación molibdato-ácido; c) cantidad de molibdato; d) tiempo de desarrollo del color; e) temperatura a la que el color desarrolla; f) presencia de diversos iones en la solución.

Las tres primeras variables son interdependientes. Cuando se agrega a la solución de fosfato a valorar una cantidad apropiada de solución sulfo-molibdica, se forma fosfomolibdato de amonio, pero debido a la alta dilución el precipitado no es aparente (27). Se agrega luego una pequeña cantidad de solución diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  que reduce al Mo combinado como fosfomolibdato pero no reduce al Mo en exceso del reactivo agregado. Sin embargo, si la acidez es muy baja, el molibdato de amonio dará por sí mismo intenso color azul cuando se agrega el reductor. Por otra parte, si la acidez es demasiado alta, el color no se produce aunque haya fosfato presente, pues en esas condiciones no se forma el compuesto hétéropolar.

La óptima relación molibdato/ácido es, pues, la que en un tiempo dado daría la máxima reducción del fosfomolibdato sin reducción del molibdato en exceso. Esta relación, una vez establecida, debe mantenerse constante. Un procedimiento conveniente consiste en preparar una solución ácido-molibdica.



Reactivos:

La solución stock de fosfato se preparó a partir de  $\text{PO}_4\text{H}_2$  (Analar). La droga utilizada se conservó en desecador con  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , previa desecación a estufa durante 2 horas. La humedad máxima indicada en las Normas Analar, es de 0.1%. Las restantes impurezas que indica el certificado son:  $\text{Cl}^-$  0.0005%;  $\text{SO}_4^-$  0.01%; Pb 0.001% ; Fe 0.002%. En las condiciones indicadas, y previo algunos ensayos, se ha considerado la droga como pura 100%.

Se utilizó  $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Merck puriss. (libre de P).

El  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{ClH}$  empleados fueron Duperial y Electroclor respectivamente.

La solución stock de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , puede prepararse a partir de la droga como indican Farber y Youngburg (24), Fontaine (25) y Robinson y Wirth (26) o disolviendo musgo de Sn en  $\text{ClH}$  conc. al que se le ha añadido una gota de  $\text{SO}_4\text{Cu}$  al 4% como catalizador, como indican Truog y Meyer (27). Se ha seguido el primer procedimiento utilizando  $\text{Cl}_2\text{Sn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Coleman Bell.

La solución diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  puede conservarse, una vez preparada, en un frasco gotero o con sifón, protegiéndola del aire con una capa de aceite mineral blanco (Truog y Meyer (27) y Robinson (26)). Woods y Mellon (9) la protegen del aire con una capa de finol y la entrada del frasco con una trampa de pirogalol alcalino, removiendo el aire con un gas inerte.

Zinsadze (21) preserva la solución con un coloide protector: goma arábiga.

Farber (24), Fontaine (25) y otros la preparan antes de usarla, inmediatamente. Se ha seguido este último procedimiento.

Otros reductores como son: hidroquinona, ácidos aminonaftolsulfónicos, sulfato de hidrazina, bencidina, etc, presentan las siguientes ventajas: a) estabilidad; b) elasticidad en la cantidad agregada, y los siguientes inconvenientes: a) menor sensibilidad; b) desarrollo lento del color; c) calentamiento para conseguir la máxima intensidad.

En el método de Kitson y Mellon (28), se utiliza como reductor la hidroquinona.

Para evitar posibles impurezas se ha empleado agua bidestilada en la preparación de todas las soluciones.

### Lecturas:

Se ha trabajado con 3 tubos de la siguiente manera: el tubo 1 se coloca en la ventana de la izquierda y el 2 en la de la derecha, conteniendo ambos agua bidestilada. Se pone el dial en 100 y se ajusta el 0 del galvanómetro con las perillas del ajuste aproximado y fino; luego se reemplaza el tubo de la derecha por el tercer tubo que contiene la solución coloreada a medir. (Los tubos 2 y 3 que se utilizaron eran iguales, según se comprobó, con lo que se evitaron las pequeñas correcciones, con el subsiguiente ahorro de tiempo). El galvanómetro se desvía; se lleva a 0 girando el dial.

De acuerdo a las resistencias el aparato presenta 2 rangos: rango I de 50 a 100 de T; rango II de 0 a 50 de T. Es decir, cuanto más coloreadas sean las soluciones menos transmiten la luz. Como la escala del dial está comprendida entre 0 y 100, tenemos:

$$\text{Para el rango I: } T\% = 50 \pm T/2.$$

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

Se llama extinción al valor negativo del logaritmo de la transmisión.

$$E = -\log T\% = \log 1/T.$$

Como el galvanómetro es más sensible que el dial se han efectuado 3 lecturas sucesivas, intercalando la lectura del 0 y promediando las 3 cuando la diferencia no sea mayor del 1%. Si la diferencia es mayor, se descartan y se hace otra serie de 3 lecturas.

En todos los métodos ensayado hemos procedido de la manera antedicha.

### Elección del filtro:

Se ha observado la T con los 6 filtros standard empleando una solución de 1 ppm de  $\text{PO}_4^{3-}$  (0.32 ppm de P). El filtro 65 (rojo) muestra la máxima absorción para el azul o sea la mínima transmisión.

Se obtiene gran exactitud, según Fontaine, midiendo el % de T a  $\lambda = 820 \text{ m}\mu$ .

### Representación gráfica.

Pueden utilizarse los siguientes procedimientos:

1) Transmisión en función de la concentración. Se obtiene una curva con concavidad hacia arriba. La ventaja de este procedimiento estriba en la lectura directa de la solución X a valorar.

2) Extinción en función de la concentración. Si la ley de Beer es válida la recta pasa por el origen. Generalmente se desplaza algo.

3) Transmisión % en función de la concentración. La  $T\%$  se calcula por las fórmulas vistas para los rangos I y II. Utilizando escala natural se obtienen curvas y en papel semilogarítmico, rectas, siempre que la ley de Beer se cumpla.

Se ha utilizado para la representación gráfica los procedimientos 2 y 3; el 3 en escala natural.

### METODO DE FARBER Y YOUNGBURG (24).

En este método el fosfomolibdato es reducido por el  $Cl_2Sn$  dando un intenso color azul. La concentración de ácido y de molibdato es muy diferente a la usada por Truog y Meyer (27), prefiriéndose  $MoO_4Na_2$  a la sal de  $NH_4$  aunque ambas pueden usarse.

### Reactivos:

1. Solución standard de fosfato: disolver 0.1435 gr. de  $PO_4H_2K$  (Analar) en 1000 ml. de agua bid., para obtener una solución 100 ppm. de  $PO_4^{3-}$ . El factor de conversión para expresar en ppm. de P, es 0.326.
2. Acido sulfúrico 10 N: agregar 450 ml de  $SO_4H_2$  conc. a 1100 ml. de agua bid. Titular la solución y diluir hasta hacerla 10 N.
3. Solución molibdo-sulfúrica: Mezclar 500 ml. de una solución de molibdato de Na (Merck puriss, libre de P) con 500 ml. de  $SO_4H_2$  10 N. Puede usarse molibdato de  $NH_4$ . Una solución 12.8 % de  $MoO_4(NH_4)_2$  o de la heptasal  $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$  es equivalente a una solución 7.5% de  $MoO_4Na_2/2H_2O$ .
4. Solución de  $Cl_2Sn$ : disolver 10 gr. de  $Cl_2Sn$  (Oleman Bell) en 25 ml. de  $ClH$  conc.; puede calentarse. Se almacena en un frasco color caramelo. Se diluye 1 ml. de esta solución a 200 ml. con agua b.

Procedimiento empleado:

En un matraz aforado de 50 ml. se agrega una cantidad conocida de fosfato, 10 ml. de solución molibdo-sulfúrica y se lleva con agua bid. hasta aproximadamente 44 ml. Agitar bien la mezcla. Añadir 5 ml. de solución de  $Cl_2Sn$  diluida y mezclar nuevamente bien. Enrasar y llevar al fotocolorímetro.

Se ha seguido el procedimiento indicado con el objeto: 1°) observar la constancia de las lecturas en función del tiempo; 2°) la reproducibilidad de dichas lecturas en las mismas condiciones.

Para eliminar la influencia comprobada de los reactivos viejos, se ha trabajado en todas las determinaciones con reactivos recientemente preparados.

En el cuadro 1 se indican los valores obtenidos en las determinaciones de los blancos. La  $\bar{T}$  anotada es el promedio de 3 lecturas con error < de 1%.

CUADRO I

t	a		b		c		d	
	T	T%	T	T%	T	T%	T	T%
5 m.	60.5	80.2	70.2	85.1	55.6	77.8	66.2	83.1
10 "	59.5	79.7	69.0	84.5	54.3	77.1	64.4	82.2
15 "	58.5	79.2	68.5	84.2	54.0	77.0	64.3	82.1
30 "	61.0	80.5	69.3	84.6	54.6	77.1	66.3	83.1
60 "	69.5	84.7	78.1	89.0	62.3	83.1	76.4	88.2

Las determinaciones a y b fueron hechas por duplicado; igualmente las c y d. La T representa la lectura directa en el dial; la T% está calculada con la fórmula ya vista.

Se observa:

1°) El blanco es coloreado.

2°) Las lecturas de las 4 determinaciones discrepan entre sí. (Es de notar que las determinaciones c y d fueron hechas después de estudiados los restantes métodos, para comprobar si la variación de las lecturas era debida a algún error que pudo haber-

se cometido anteriormente).

Se prepararon por duplicado y se leyeron en el fotocolorímetro las transmisiones de las soluciones tipo que se indican en el cuadro II. Las concentraciones están expresadas en ppm. de  $\text{PO}_4^{=}$ .

CUADRO II

	0.01 ppm	0.05 ppm	0.1 ppm	0.15 ppm	0.2 ppm	0.25 ppm	0.3 ppm
T:	60.4	46.4	27.4	6.5	97.2(II)	81.7(II)	77.2(II)
T%:	80.2	83.2	63.7	53.2	48.6	40.8	38.6
T:	51.1	44.3	35.3	19.2	2.8	95.0(II)	79.3(II)
T%:	75.5	72.1	67.1	59.6	51.9	47.5	39.6

Las lecturas fueron hechas a los 10 minutos por triplicado y promediadas.

Se observa que la lectura  $\underline{T}$  de 0.01 ppm de  $\text{PO}_4^{=}$  es aproximadamente igual a la lectura del blanco y que las determinaciones por duplicado del cuadro II no concuerdan.

### Conclusiones.

El blanco es coloreado, correspondiendo aproximadamente a 0.01 ppm de  $\text{PO}_4^{=}$ , que es la sensibilidad indicada por los autores para soluciones acuosas. El color no es atribuible a impurezas en los reactivos (Analar y Merck puriss.) ya que los blancos en los restantes métodos ensayados fueron prácticamente incoloros. El color del blanco sería debido a una elevada relación molibdato/ácido, ya sea por exceso de cantidad de molibdato o por defecto de cantidad de ácido. La concentración de ácido utilizada: 1.0 N (mayor que la usada por Truog y Meyer: 0.4 N), tiene por objeto disminuir la interferencia de sílice y oxidar la materia orgánica que pueda haber presente.

Tanto las lecturas de las  $\underline{T}$  del blanco y las de algunas soluciones tipo, realizadas por duplicado, en varias series de determinaciones, no presentan datos concordantes.

Este método recomendado para aguas, no presenta re-

activos deteriorables, excepto la solución diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ ; su preparación es, no obstante, muy sencilla.

Según los autores, la estabilidad de la solución diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , es de una semana o hasta turbidez. Se ha comprobado que el poder reductor decrece paulatinamente (atribuible a la oxidación por el  $\text{O}_2$  del aire, por lo que es conveniente prepararla diariamente. La solución stock, conservada en frasco color caramelo, debe renovarse semanalmente.

La influencia de la temperatura sobre la intensidad del color es pequeña, por lo que las fluctuaciones ordinarias de temperatura pueden despreciarse.

. . . . .

#### METODO DE FONTAINE (25),

El agente reductor es también el  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ . El color se desarrolla por calentamiento.

#### Reactivos:

1. Solución standard de fosfato: disolver 0.4394 gr. de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{A}$  (Analar) en 1000 ml. de agua bid. Esta solución de 100 ppm de P, se diluye para obtener las concentraciones requeridas.
2. Solución de molibdato de sodio: disolver 75 gr. de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2$  (Merck, libre de P), en 1000 ml. de agua bid.
3. Solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ : Se preparó la misma solución stock que en el método de Farber. La solución diluida, también igual, se prepara diariamente.

#### Procedimiento empleado:

En un matraz aforado de 50 ml. se agrega una cantidad conocida de solución de fosfato. Se añaden 10 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  10 n, 5 ml. de  $\text{MoO}_4\text{Na}_2$  al 7.5% y agua bid. hasta aproximadamente 44 ml. Agitar bien la mezcla. Añadir 5 ml. de solución diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  y mezclar nuevamente bien. Colocar el matraz en agua a ebullición durante 20 para desarrollar bien el color; enfriar a temperatura ambiente y enrasar a 50 ml. con agua bid. Llevar la solución al fotocolorímetro y leer.

El blanco, prácticamente incoloro, es estable con el

tiempo como se observa en el cuadro I. Las lecturas de las T realizadas por duplicado son también concordantes.

CUADRO I

t	5 m.	10 m.	20 m.	25 m.	30 m.	40 m.	50 m.	60 m.	2 h.	3 h.
T:	92.0	92.2	92.3	92.2	92.4	92.4	92.3	92.4	92.6	92.8
T%:	96.0	96.1	96.15	96.1	96.2	96.2	96.15	96.2	96.3	96.4
E:	0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.016	0.016
T:	93.2	93.2	93.0	93.1	93.3	93.4	93.5	93.5	93.8	94.1
T%:	96.6	96.6m	96.5	96.5	96.6	96.7	96.7	96.7	96.9	97.0
E:	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.014	0.014	0.014	0.013	0.013

Estabilidad del color con el tiempo.

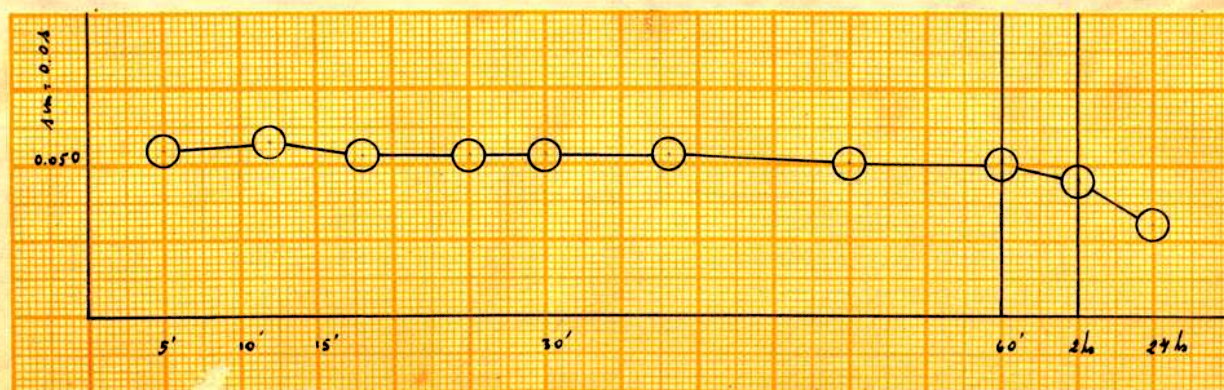
Se eligieron dos tipos alejados: 0.04 ppm. de P y 0.6 ppm. de P. Las T y las T% y E figuran en los cuadros II y III.

CUADRO II.

(0.04 ppm. de P).

t	5 m.	12 m.	18 m.	25 m.	30 m.	38 m.	50 m.	60 m.	2 h.	24 h.
T:	77.0	77.3	77.8	77.9	78.1	78.3	78.4	78.4	79.1	81.2
T%:	88.5	88.7	88.9	88.9	89.0	89.1	89.2	89.2	89.5	90.6
E:	0.052	0.053	0.051	0.051	0.051	0.051	0.050	0.050	0.048	0.042

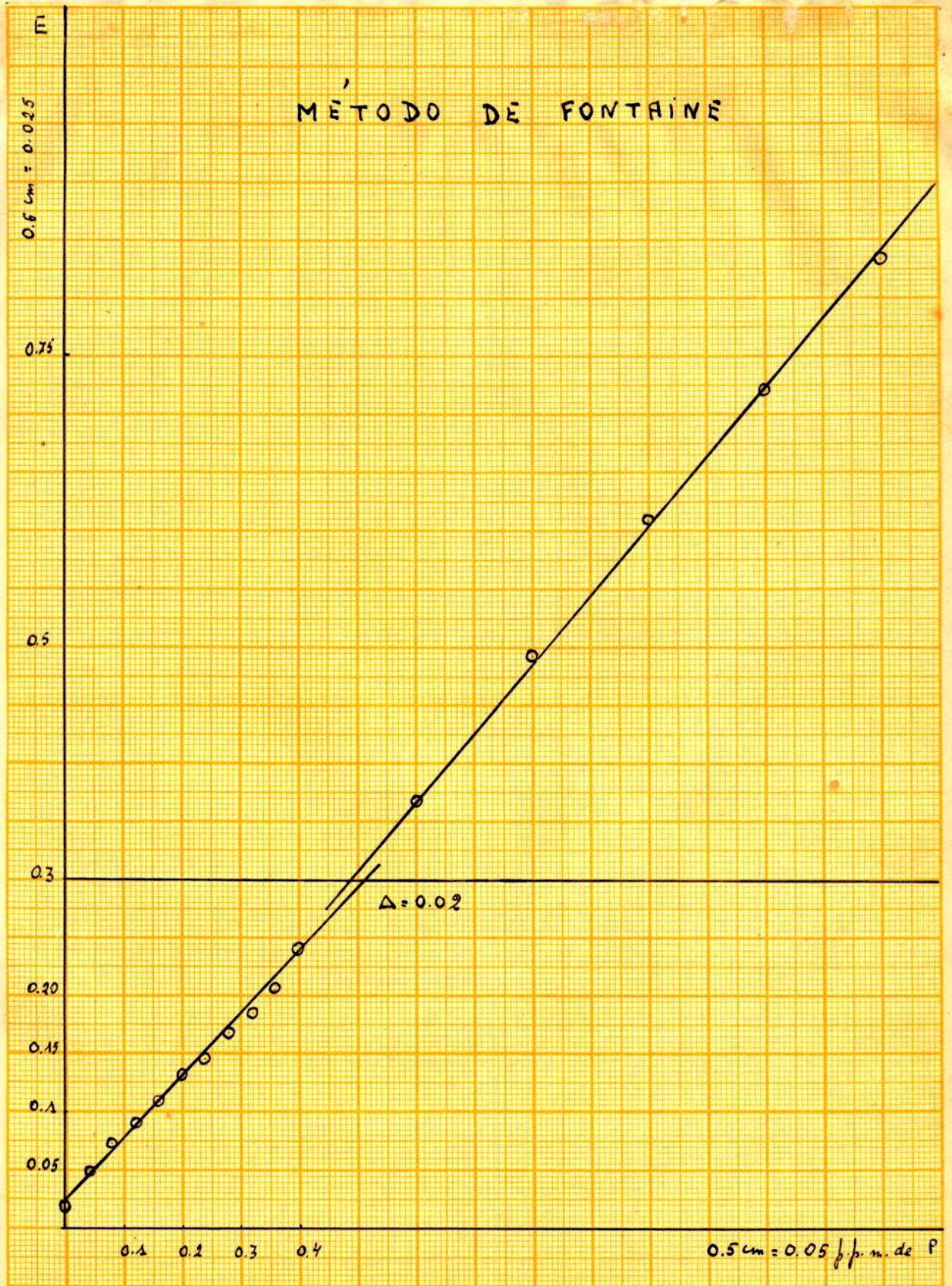
Representación gráfica.







Representación gráfica.



Estudio de interferencias.

Se han estudiado las interferencias que se indican en el cuadro V teniendo en cuenta para el cálculo la curva de calibración (cuadro IV). Se han elegido 3 tipos alejados entre sí: 0.04 ppm., 0.16 ppm., y 0.8 ppm. de P.

CUADRO V

ppm. de I.		T	T%	E	$\epsilon$	$\epsilon\%$
0.04 . . . . .		78.7	89.3	0.049		
0.16 . . . . .		57.4	78.7	0.56		
0.8 . . . . .		64.3(II)	32.1	0.494		
0.04 $\pm$ 8 ppm.	Fe <sup>III</sup>	77.6	88.8	0.052	0.005	12.5
0.16 $\pm$ " "	"	50.2	75.1	0.124	0.01	6.2
0.8 $\pm$ " "	"	71.3(II)	35.6	0.449	0.05	6.22
0.04 $\pm$ 10 "	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	78.6	89.3	0.049	0	0
0.16 $\pm$ " "	"	60.3	80.1	0.097	0.01	6.2
0.8 $\pm$ " "	"	72.4(II)	36.2	0.441	0.08	10
0.04 $\pm$ 500 "	Mg <sup>II</sup>	82.0	91.0	0.041	0.010	25.0
0.16 $\pm$ " "	"	60.6	80.3	0.095	0.02	12.5
0.8 $\pm$ " "	"	85.3 (II)	42.6	0.371	0.15	23.7
0.04 $\pm$ 500 "	K	78.9	89.4	0.049	0.002	5
0.16 $\pm$ " "	"	51.4	75.7	0.121	0.01	6.2
0.8 $\pm$ " "	"	91.0(II)	45.5	0.342	0.23	28.7
0.04 $\pm$ 1 "	AsO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	76.4	88.2	0.055	0.001	2.5
0.16 $\pm$ " "	"	54.9	77.4	0.112	0.005	3.1
0.8 $\pm$ " "	"	48.5(II)	24.2	0.616	0.24	30.3
0.04 $\pm$ 250 "	Cl <sup>-</sup>	76.4	88.2	0.055	0.001	2.5
0.16 $\pm$ " "	"	54.9	77.4	0.112	0.005	3.1
0.8 $\pm$ " "	"	48.5(II)	24.2	0.616	0.24	30.3

0.04 ± 500 ppm CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	75.8	87.9	0.055	0.001	2.5
0.16 ± " " "	44.5	72.2	0.141	0.05	31.2
0.8 ± " " "	59.9(II)	29.9	0.525	0.035	41.3
0.04 ± 5 " P <sup>-</sup>	78.5	89.2	0.050	0	0
0.16 ± " " "	46.7	77.3	0.135	0.04	25.0
0.8 ± " " "	59.5(II)	29.7	0.528	0.035	3.3

Más que el error % aparentemente alto, debe considerarse el error absoluto. El silicato, como puede observarse debe estar ausente. Es, pues, un método que no puede aplicarse a aguas. El autor ha dosado P de proteínas, fosfolípidos, etc, previa mineralización.

### Conclusiones.

El blanco es prácticamente incoloro. El reductor, al igual que en el método de Farber, es el Cl<sub>2</sub>Sn. El autor prepara una solución stock que conserva al abrigo del aire; se la ha renovado cada semana, aunque el tiempo de duración indicado es de 4. La solución diluida se prepara inmediatamente antes de su uso con lo que se evita la oxidación por el O<sub>2</sub> del aire. La cantidad de Cl<sub>2</sub>Sn agregada, puede variarse dentro de ciertos límites, sin afectar la intensidad del color desarrollado.

No es necesario ajustar estrictamente el pH, como en los métodos de Truog y Meyer y Farber, pudiendo variarse la concentración final de ácido entre 1.8 y 2.0 N sin que varíe la intensidad del color producido.

Es necesario calentar, pues sino la elevada acidez (2 veces mayor que en el método de Farber y 5 veces mayor que en el método de Truog y Meyer), inhibiría el desarrollo del color. Este es estable durante unas 24 horas si se conserva al abrigo del aire la solución.

El método presenta el inconveniente del tiempo de calentamiento y enfriamiento de los matraces.

El silicato interfiere por formación de ácido silicomolíbico por lo que debe estar totalmente ausente. El arsenia-

to no debe pasar de 1 ppm. Las demás interferencias se indican en el cuadro V. No es pues, un método adecuado para análisis de aguas.

. . . . .

### METODO DE KITSON Y MELLON (28).

El reductor empleado es la hidroquinona.

#### Reactivos:

1. Solución standard de fosfato: Se prepara una solución 100 ppm. de P, disolviendo 0.4394 gr. de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{F}$  (Analar) en agua bid. y diluyendo a 1000 ml.
2. Solución Stoloff: Se prepara disolviendo 5.0 gr. de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , en aproximadamente 80 ml. de agua a  $50^\circ \text{C}$ ; se añaden 2.8 ml. de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  a la solución enfriada y se diluye a 100 ml. con agua bid. Esta solución no debe usarse si se encuentra un sedimento blanco.
3. Solución de hidroquinona al 0.5%: Se disuelven 0.5 gr. en 100 ml. de a. u. bid. Para estabilizarla se agrega una gota de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  conc.
4. Solución de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  al 11%: Se disuelven 11 gr. de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  en 100 ml. de agua bid.

#### 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. Añadir agua bid. hasta aproximadamente 15 ml. y luego, en orden y con agitación constante, 5 ml. de la solución Stoloff, 5 ml. de solución de hidroquinona y 5 ml. de solución de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ . Diluir hasta la marca y mezclar bien. Dejar la solución 30 minutos y luego medir al fotocolorímetro.

El procedimiento indicado se siguió, habiendo considerado los siguientes factores:

1) Concentración de molibdato: la cantidad puede variar entre 2.5 y 7.5 ml., sin ningún efecto en el color producido.

2) Concentración de hidroquinona: variaciones de 2.5

a 7.5 ml., no producen cambio en el color.

3) Concentración de sulfito: excepto en el cambio de pH variaciones de la cantidad de sulfito entre 4 y 6 ml. no tienen efecto en el color producido.

4) Orden de adición de reactivos: el orden de adición de cualquiera de los reactivos, excepto el sulfito, tiene poco efecto en el color final. El sulfito debe agregarse en último término. De otro modo el color total no se desarrolla.

5) Tiempo de adición: como máximo deben transcurrir 5 minutos entre la adición de cada reactivo, sin que se afecte la intensidad del color. El sulfito debe agregarse inmediatamente después de la hidroquinona. En ausencia de sulfito la hidroquinona reduce lentamente al molibdato introduciendo un error.

6) Calentamiento: si las soluciones son calentadas en agua a ebullición luego del desarrollo del color, la intensidad aumenta. El aumento depende del tiempo de calentamiento. Las soluciones calentadas no son más estables que las no calentadas. Se alcanza más sensibilidad calentado, pero no es tanta como para justificar su introducción en el método.

El blanco al igual que en el método de Fontaine es prácticamente incoloro y estable.

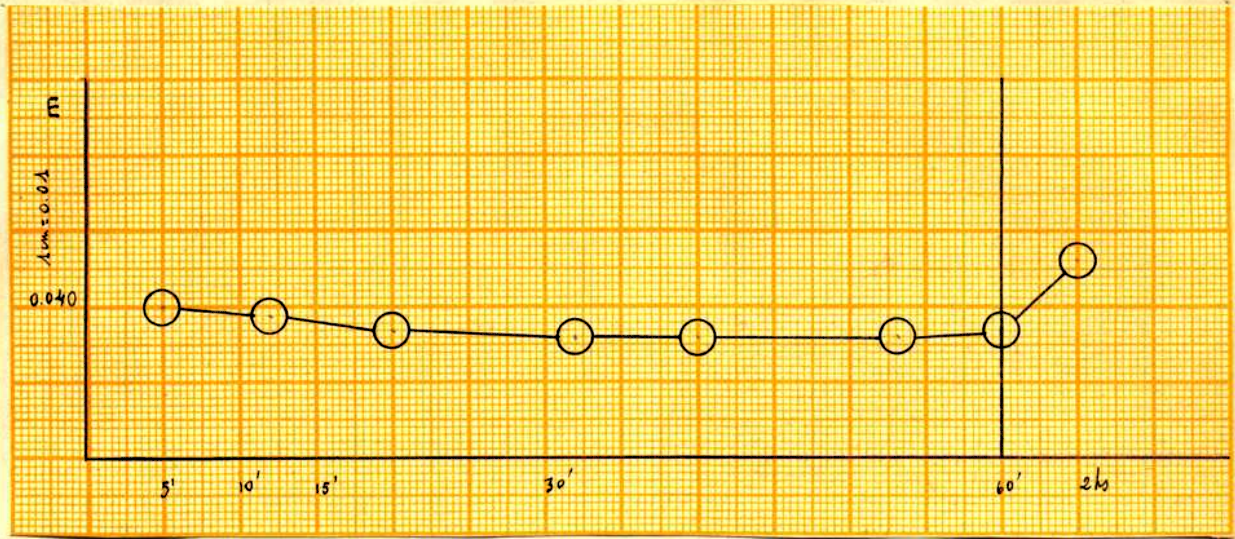
#### Estabilidad del color con el tiempo:

Se tomaron 2 tipos alejados: 0.1 ppm. de P y 0.6 ppm de P. Las T, las T% y las E, figuran en los cuadros I y II.

CUADRO I  
(0.1 ppm. de P)

t	5 m.	12 m.	20 m.	32 m.	40 m.	53 m.	60 m.	2 h.
T	82.4	82.	83.4	83.7	83.7	83.7	83.5	80.0
T%	91.2	91.4	91.7	91.8	91.8	91.8	91.7	90.0
E	0.040	0.039	0.037	0.036	0.036	0.036	0.037	0.046

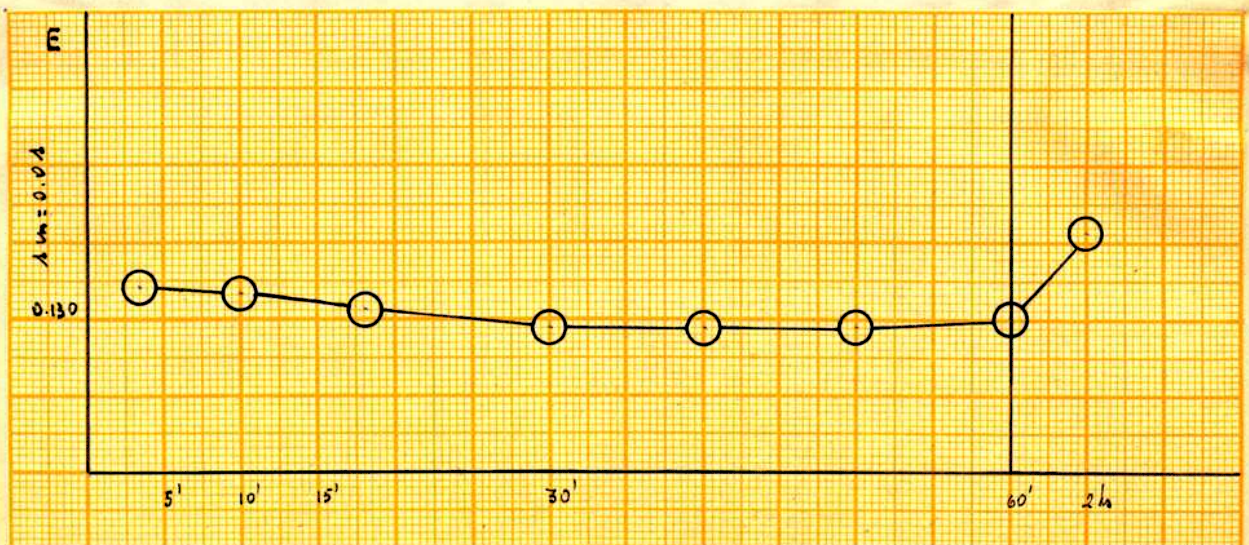
## Representación gráfica.



**CUADRO II**  
(0.6 ppm. de P)

t	3.5 m.	10 m.	18 m.	30 m.	40 m.	50 m.	60 m.	2 h.
T	47.2	47.7	48.3	48.6	48.6	48.6	48.4	45.5
T%	73.6	73.8	74.1	74.3	74.3	74.3	74.2	72.7
E	0.134	0.133	0.131	0.129	0.129	0.129	0.139	0.141

## Representación gráfica.



La estabilidad del color de la solución es de unas 4 horas, conservándola al abrigo del aire.

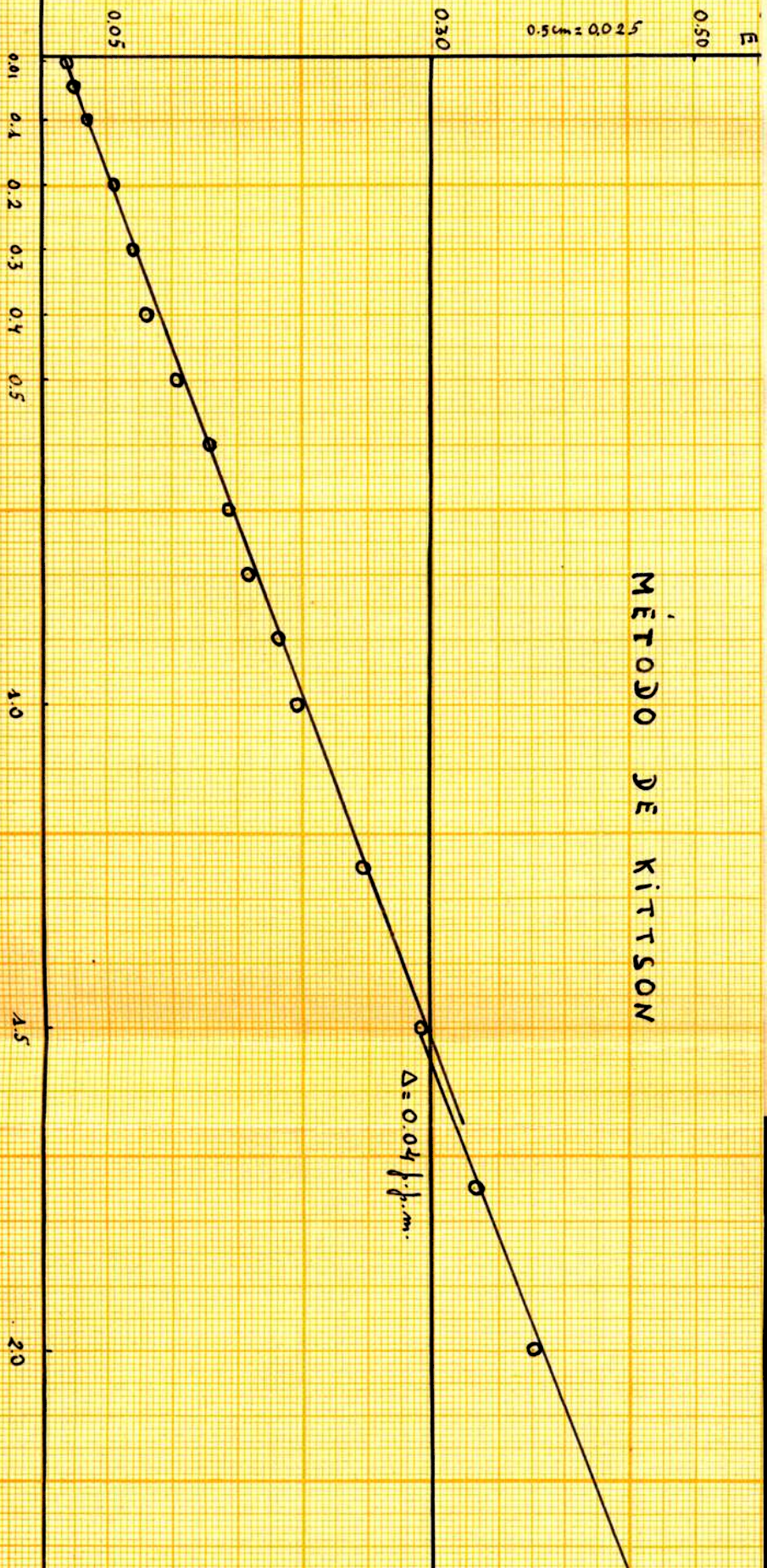
Curva de calibración (Extinción en función del tiempo).

Las lecturas de las soluciones tipo que se indican en el cuadro III se han efectuado a la media hora.

CUADRO III

ppm.	T	T%	E
B.	92.6 (I)	96.3	0.017
0.01	91.5	95.7	0.019
0.1	83.4	91.7	0.037
0.2	76.4	88.2	0.055
0.3	70.7	85.3	0.069
0.4	65.8	82.9	0.081
0.5	57.9	78.9	0.103
0.6	48.2	74.6	0.127
0.7	44.3	72.1	0.142
0.8	38.6	69.3	0.159
0.9	32.7	66.3	0.179
1.0	27.6	63.8	0.195
1.25	13.4	56.7	0.242
1.5	3.1	51.5	0.288
1.75	93.4 (II)	36.7	0.350
2.0	84.8	42.4	0.375
2.5	67.7	33.8	0.471
3.0	53.5	26.7	0.573

MÉTODO DE KITTSOON





Interferencias.

Se han ensayado las interferencias que se indican en el cuadro IV, teniendo en cuenta para el cálculo la curva de calibración. Se eligieron 3 tipos alejados entre sí: 0.2, 0.5 y 2.0 ppm de P.

CUADRO IV

ppm. de P	T	T <sub>p</sub>	k	ε	ε <sub>p</sub>
0.2	76.4	88.2	0.055		
0.5	57.0	78.9	0.103		
2.0	84.8 (II)	42.4	0.375		
0.2 ± 1 ppm. $Fe^{III}$	77.6	88.2	0.052	0.005	2.5
0.5 ± " " "	59.5	79.7	0.099	0.035	7.0
2.0 ± " " "	86.5 (II)	43.2	0.365	0.08	4.0
0.2 ± " " $VO_3^-$	77.5	88.7	0.053	0.005	2.5
0.5 ± " " "	58.9	79.4	0.100	0.03	6.0
2.0 ± " " "	93.8 (II)	46.9	0.329	0.27	13.5
0.2 ± 500" $Mg^{II}$	72.9	86.4	0.064	0.07	35.0
0.5 ± " " "	56.8	78.4	0.106	0	0
2.0 ± " " "	84.0 (II)	42.0	0.377	0.015	0.7
0.2 ± " " $K^I$	73.1	86.5	0.075	0.07	35.0
0.5 ± " " "	56.2	78.1	0.107	0.01	2.0
2.0 ± " " "	87.4 (II)	43.7	0.360	0.1	5.0
0.2 ± 100" $AsO_4^{=}$	70.7	85.3	0.070	0.1	30.0
0.5 ± " " "	49.5	74.7	0.127	0.1	20.0
2.0 ± " " "	85.2 (II)	42.6	0.371	0.05	2.5
0.2 ± 500" $Cl^-$	76.3	88.1	0.056	0.01	2.2
0.5 ± " " "	56.5	78.2	0.107	0.01	4.3
2.0 ± " " "	86.2 (II)	43.1	0.366	0.08	14.6

0.2 ± 500 ppm.	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	71.7	85.8	0.067	0.08	40.0
0.5 ± " "	" "	51.0	75.0	0.125	0.09	18.0
2.0 ± " "	" "	82.4 (II)	41.2	0.385	0.02	1.0
0.2 ± 100 "	F <sup>-</sup>	76.7	88.3	0.056	0.01	5.0
0.5 ± " "	" "	54.0	77.0	0.114	0.03	6.0
2.0 ± " "	" "	80.2 (II)	40.1	0.397	0.07	3.5
0.2 ± 1 "	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	59.9	79.9	0.098	0.25	125
0.5 ± " "	" "	40.1	70.0	0.155	0.25	50
2.0 ± " "	" "	79.8 (II)	39.9	0.399	0.085	4.2

### Conclusiones.

El blanco es prácticamente incoloro. El reductor empleado es una solución de hidroquinona al 0.5%. En este método, puede variarse, las cantidades de molibdato, de hidroquinona y de sulfito, dentro de los límites indicados, sin producir ningún efecto en el color. El orden de adición de los reactivos, excepto el sulfito que ha de agregarse en último término, puede alterarse, sin modificar el color final. Este varía, sin embargo, en caso de transcurrir más de 5 minutos entre la adición de cada reactivo.

La solución de hidroquinona es estable, no presentando los inconvenientes indicados para el Cl<sub>2</sub>Sn. En caso de no agregarse sulfito, la hidroquinona reduce por sí misma al molibdato, introduciendo un error apreciable.

El color se desarrolla en frío, ya que la estabilidad en caliente no es mayor y la sensibilidad no aumenta tanto como para justificar la complicación del método.

Los silicatos, arseniados, arsenitos y vanadatos forman ácidos hétéropolares al igual que los fosfatos. El ácido molibdosilícico es rápidamente reducido bajo las condiciones usadas debiendo por lo tanto, encontrarse ausente el silicato. El compuesto hétéropolar que contiene As, no es tan fácilmente reducible pudiendo encontrarse presente hasta 100 ppm. de arseniato. Las demás interferencias estudiadas se indican en el cuadro IV.

El método no es adecuado para aguas.

MÉTODO DE ROBINSON Y WIRTH (26).

Es una modificación del método de Truog y Meyer (27). Se emplea también como reductor una solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ .

Reactivos.

1. Solución standard de fosfato: se prepara una solución 100 ppm. de P disolviendo 0.4394 gr. de  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$  (Analar) en agua bid. y diluyendo a 1000 ml.
2. Solución molibdo-sulfúrica: se disuelven 25 gr. de molibdato de amonio en 280 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. (libre de As) y se lleva a 1000 ml con agua bid.
3. Solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ : 25 gr. de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  deshidratada se disuelven en 100 ml. de  $\text{ClH}$  12 N; se diluye a 1000 ml. con agua bid. (El autor recomienda preservar la solución diluida bajo una capa de aceite mineral; se ha preparado en este trabajo la solución diluida diariamente).

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 diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ ; agitar, enrasar, leer.

Estabilidad del color con el tiempo.

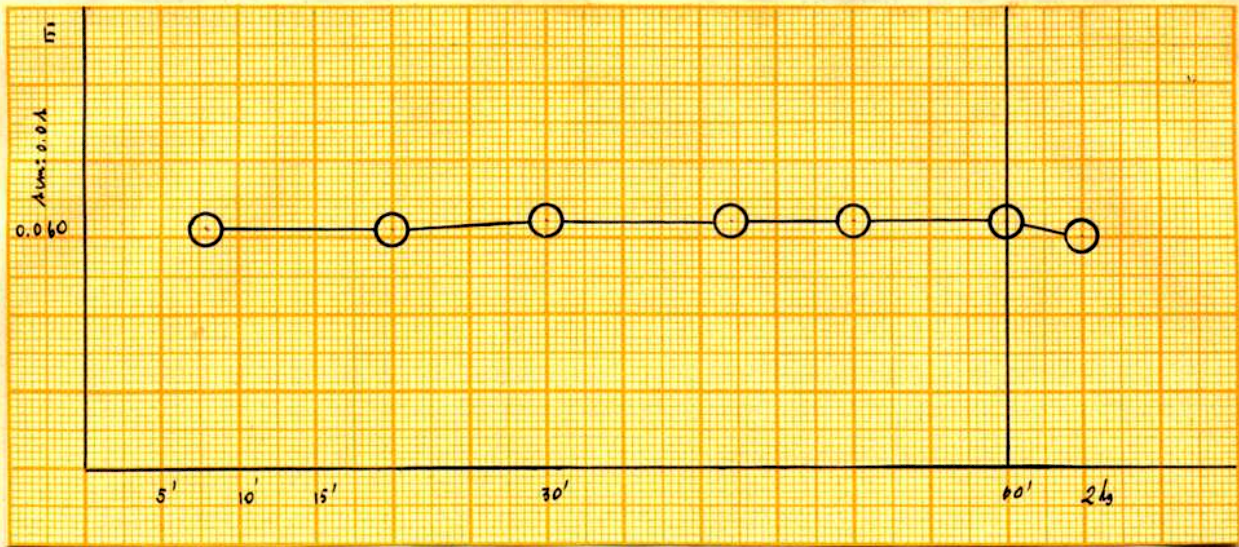
El blanco, prácticamente incoloro, es estable en función del tiempo.

En el cuadro I se indican las T, T% y E de 2 soluciones tipo alejadas: 0.05 y 0.1 ppm. de P.

CUADRO I  
(0.05 ppm. de P)

t	8 m.	20 m.	30 m.	42 m.	50 m.	60 m.	2 h.
T	74.2	74.1	73.7	73.7	73.7	73.2	75.0
T%	87.1	87.0	86.8	86.8	86.8	86.6	87.2
E	0.061	0.061	0.062	0.062	0.062	0.062	0.060

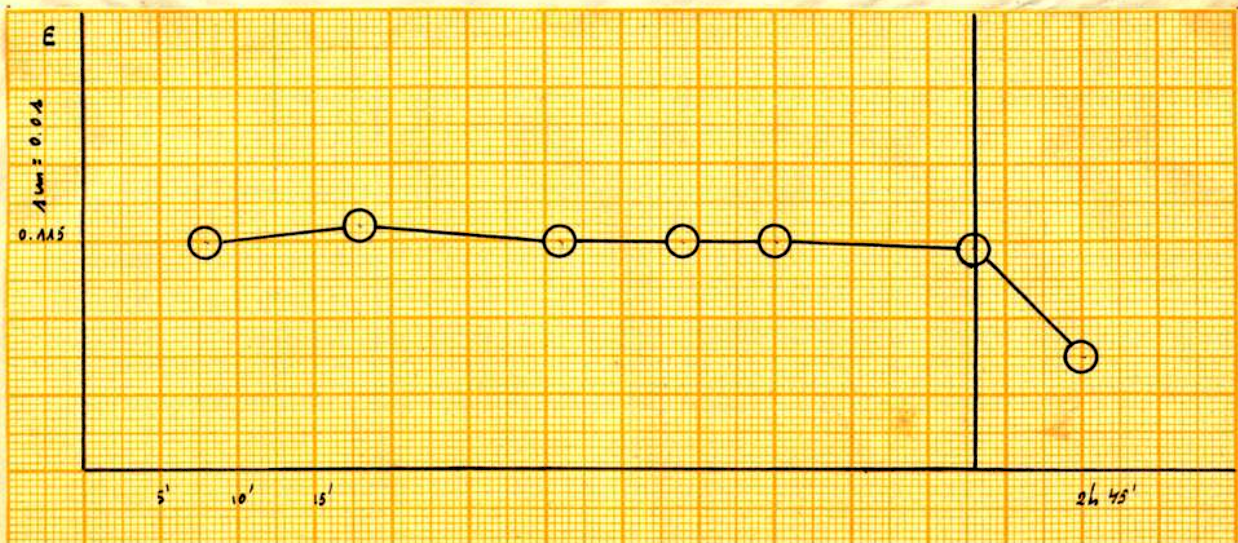
Representación gráfica.



CUADRO II  
(0.1 ppm. de P)

t	8 m.	18 m.	31 m.	39 m.	45 m.	58 m.	2h.45
T	53.7	52.9	53.7	53.7	53.7	54.2	58.2
T%	76.85	75.45	76.85	76.85	76.85	77.1	79.35
E	0.115	0.117	0.115	0.115	0.115	0.114	0.100

Representación gráfica.



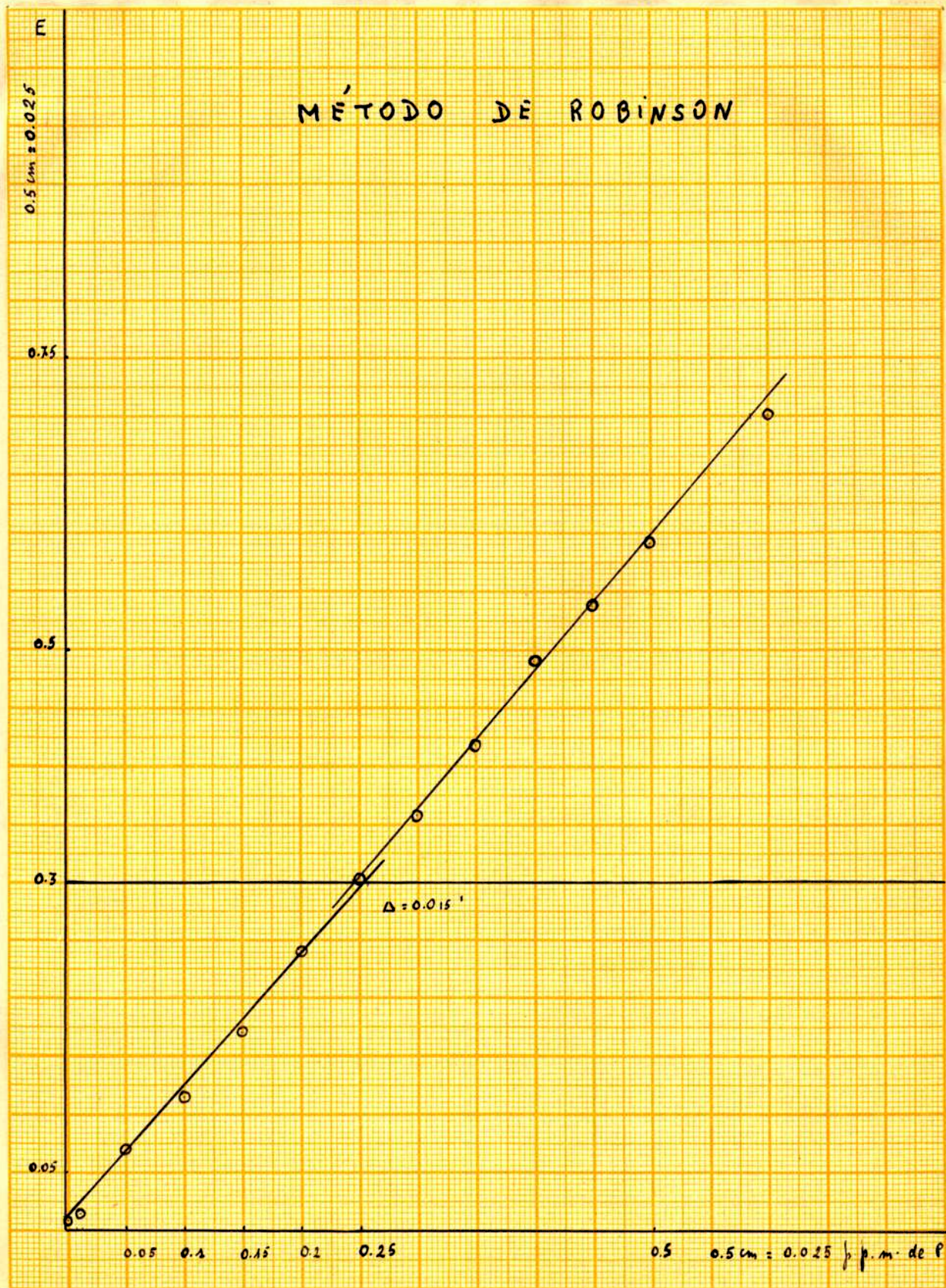
Curva de calibración: (Extinción en función del tiempo)

En el cuadro III se indican las T, T<sub>50</sub> y E de las soluciones tipo ensayadas; las lecturas se han hecho a los 30 minutos.

CUADRO III

ppm. de P	T	T <sub>50</sub>	E
B.	98.0 (I)	99.0	0.004
0.01	93.2	96.6	0.015
0.05	70.4	85.2	0.070
0.1	52.9	76.4	0.117
0.15	34.6	67.3	0.172
0.2	15.3	57.6	0.240
0.25	99.4 (II)	49.7	0.304
0.3	88.2	44.1	0.357
0.35	76.4	38.2	0.418
0.4	64.5	32.2	0.492
0.45	58.0	29.0	0.538
0.5	51.5	25.7	0.590
0.6	39.8	19.9	0.701

Representación gráfica.



Interferencias:

Se han ensayado las interferencias que se indican en el cuadro IV, teniendo en cuenta para el cálculo la curva de calibración. Se eligieron 3 tipos alejados: 0.05, 0.1 y 0.3 ppm. de P.

CUADRO IV

ppm. de P		T	T <sub>p</sub>	E	ε	ε <sub>p</sub>
0.05		70.4	85.2	0.070		
0.1		52.9	76.4	0.117		
0.3		68.2(II)	44.1	0.356		
0.05 ± 5	ppm. F <sup>-</sup>	69.5	84.7	0.072	0.002	4.0
0.1 ± "	" "	52.4	76.2	0.110	0.002	2.0
0.3 ± "	" "	68.8(II)	44.2	0.348	0.008	2.6
0.05 ± 500	" Fe <sup>I</sup>	69.9	84.9	0.071	0.001	2.0
0.1 ± "	" "	53.3	76.6	0.116	0.001	1.0
0.3 ± "	" "	68.6(II)	44.3	0.354	0.002	0.6
0.05 ± 500	" Mg <sup>II</sup>	69.9	84.9	0.071	0.001	2.0
0.1 ± "	" "	53.6	76.8	0.115	0.002	4.0
0.3 ± "	" "	90.2(II)	45.1	0.346	0.010	3.3
0.05 ± 250	" Cl <sup>-</sup>	69.9	84.9	0.071	0.001	2.0
0.1 ± "	" "	54.8	77.4	0.112	0.005	5.0
0.3 ± "	" "	92.0(II)	46.0	0.337	0.020	6.6
0.05 ± 500	" CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	69.4	84.7	0.072	0.002	4.0
0.1 ± "	" "	53.6	76.8	0.115	0.002	2.0
0.3 ± "	" "	89.1(II)	44.5	0.352	0.004	1.3
0.05 ± 8	" Fe <sup>III</sup>	71.9	85.9	0.066	0.002	6.0
0.1 ± "	" "	53.8	76.9	0.114	0.003	3.0
0.3 ± "	" "	68.0(II)	49.0	0.310	0.046	15.3

0.05 ±	1	ppm	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.5	85.7	0.067	0.001	2.0
0.1 ±	"	"	"	54.5	77.2	0.113	0.004	4.0
0.3 ±	"	"	"	32.8(II)	46.4	0.334	0.022	7.3
0.05 ±	60	"	SiO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	69.8	84.9	0.071	0.001	2.0
0.1 ±	"	"	"	50.3	75.1	0.124	0.005	5.0
0.3 ±	"	"	"	83.5(II)	44.2	0.355	0.001	0.3
0.05 ±	0.01	"	AsO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	72.7	86.3	0.065	0.001	2.0
0.1 ±	"	"	"	51.5	77.7	0.110	0.007	7.0
0.3 ±	"	"	"	30.5(I)	45.2	0.345	0.011	3.6

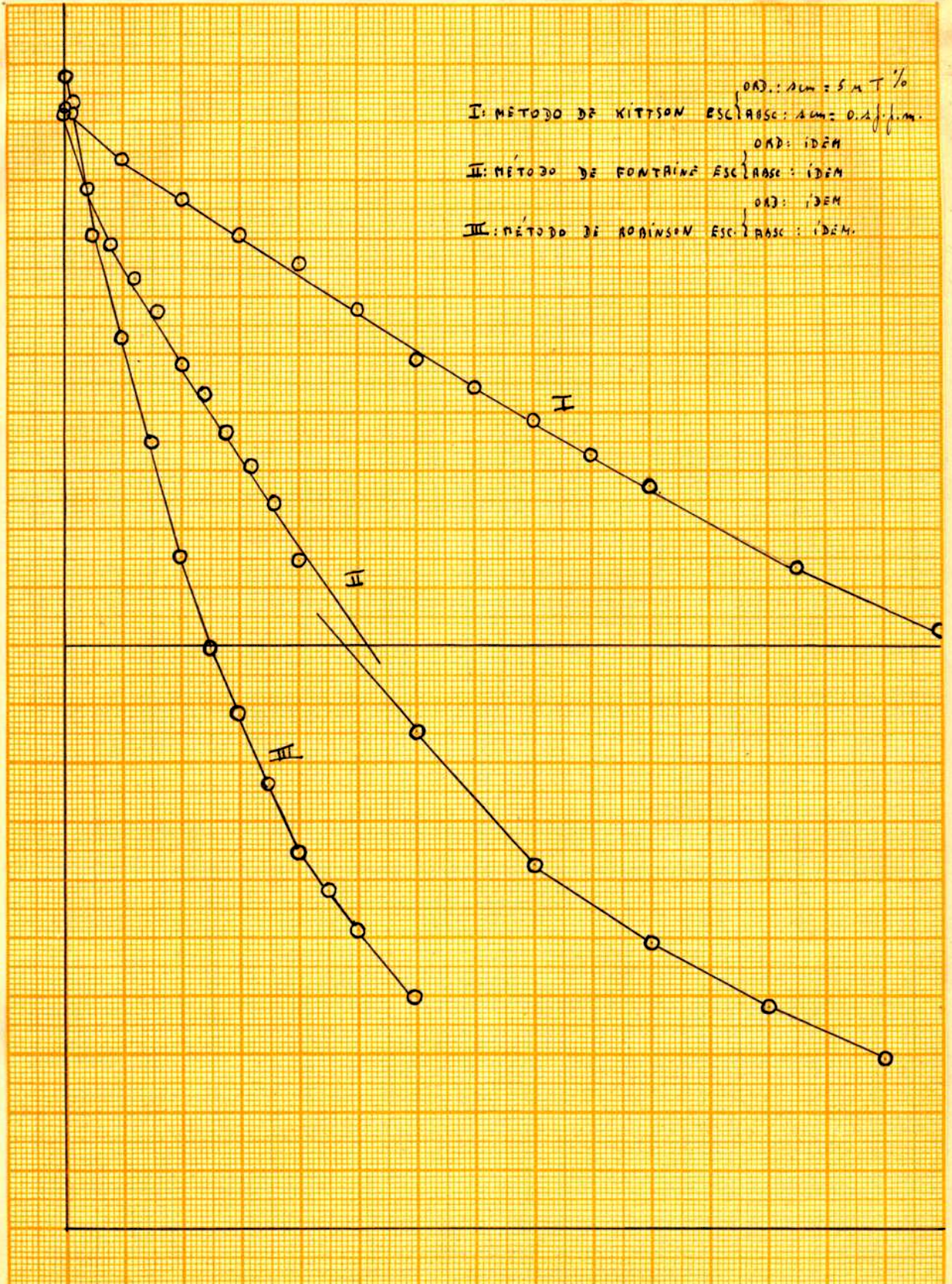
Curva de la T<sub>2</sub> en función de la concentración.

En la página siguiente se han representado gráficamente los valores de:

Cuadro IV del método de Fontaine.  
 Cuadro III " " " Litson y Mellon.  
 Cuadro III " " " Robinson y Birth.



Representación gráfica.



### Conclusiones.

El blanco, en esta modificación del método de Truog y Meyer es prácticamente incoloro. El reductor es también una solución diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , que los autores protegen de la oxidación del aire con una capa de aceite mineral. Se han preparado las soluciones stock y diluida de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  según se indica en los métodos de Farber y de Fontaine. Al igual que en estos últimos procedimientos, la relación molibdato/ácido debe ser fijada y mantenida constante; también la cantidad de solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  agregado: una gota (se utilizó en todas las determinaciones la misma pipeta).

El desarrollo del color es inmediato. Los dos últimos tipos según se observa en la curva de calibración se han decolorado algo. Soluciones con más de 0.1 ppm. de P se decoloran rápidamente a simple vista.

La estabilidad del color es de aproximadamente unas 2 horas, cuando se conserva la solución en recipiente cerrado, al abrigo del aire.

El silicato, en las condiciones estudiadas, no interfiere hasta aproximadamente 60 ppm. El arseniato presente no debe pasar de vestigios. Las demás interferencias están indicadas en el cuadro IV.

Es un método que puede estudiarse para análisis de aguas.

### Crítica general.

Los métodos que emplean como reductor una solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  requieren menos tiempo para el desarrollo del color.

En todos los métodos ensayados se ha partido de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ .  $2\text{H}_2\text{O}$ , ya que el  $\text{Cu}^{\text{II}}$  que utiliza Truog y Meyer como catalizador en la preparación de ácido cloroestannoso a partir de musgo de Sn y  $\text{HCl}$  concentrado, interfiere apreciablemente en la reducción posterior. Se ha preparado una solución stock renovada cada semana y una solución diluida preparada diariamente como indican Farber y Youngburg, procedimiento más sencillo que la capa de aceite mineral que recomiendan Truog y Meyer para preservar la solución reductora de la oxidación por el aire. La hidroquinona en cambio, no presenta estos inconvenientes pero la sensibilidad del método es menor y el tiempo de desarrollo del color mayor.

En los métodos que utilizan como reductor  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , la relación molibdato/ácido debe ser mantenida constante, una vez fijada, para evitar un aumento en la intensidad del color por exceso de molibdato o una disminución, en el caso de elevada acidez. La cantidad de hidroquinona, puede, en cambio, variarse, como se indica en el método de Kitson y Mellon.

El procedimiento de Farber y Youngburg presenta, como se ha visto, un blanco coloreado y las T de las soluciones tipo ensayadas por duplicado, no son concordantes. La explicación sería la reducción del molibdato, por exceso de éste o por defecto en la concentración de ácido.

El orden decreciente de sensibilidad de los métodos estudiados es el siguiente:

1) Método de Robinson y Wirth: entre el blanco y 0.2 ppm. de P hay una diferencia de 0.236 E.

2) Método de Fontaine: entre el blanco y 0.2 ppm. de P hay una diferencia de 0.110 E.

3) Método de Kitson y Mellon: entre el blanco y 0.2 ppm. de P hay una diferencia de 0.048 E.


El método de Fontaine, que desarrolla el color por calentamiento (la elevada acidez, 2 N, inhibiría el desarrollo del color en frío), presenta la mayor estabilidad: cerca de 24 horas; el método de Kitson y Mellon unas 4 horas y el de Robinson y Wirth

aproximadamente 2 horas (guardando la solución, al abrigo del aire).

En los métodos de Fontaine y Kitson y Mellon, debe en contrarse ausente el silicato. El cambio en el de Robinson y Wirth no interfiere hasta 60 ppm. de silicato.

Este último procedimiento es aplicable a aguas.

.....

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "Hawley", written over a horizontal line.

## BIBLIOGRAFIA.

1. Gibb. "Optical Methods of Chemical Analysis".
2. Marenzi. "Fotometría y su aplicación a análisis biológicos".
3. Kleinman. Biochem. Ztschr. 99, 95 (1919) (Pereira. Bull. Soc. Chim. Biol. 21, 827 (1939)).
4. Lincoln y Barker. J. Am. Chem. Soc., 26, 975 (1904) (Woods y Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 760 (1941)).
5. Ephraim. "Inorganic Chemistry" (1939) (Woods y Mellon, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 760 (1941)).
6. Latimer y Hildebrand. "Reference Book of Inorganic Chemistry". 1940 (Woods y Mellon, revista citada).
7. Muthmann. Ann. 238, 108 (1887) (Woods y Mellon, revista citada).
8. Denigès. Compt. Rendu, 185, 687 (1927).
9. Woods y Mellon. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 13, 760 (1941).
10. Haupt y Schroeder. Wasser 6, 217 (1932) (Woods y Mellon, revista citada).
11. Berenblum y Chain. Biochem. J. 32, 286 (1938).
12. Gripenberg. Berth. Skand naturforskermode (Copenhagen) 1929, 293, 8 (Woods y Mellon, revista citada).
13. Osborn. (Bull. Soc. Chim. Biol. 47, 745 (1887) (Woods y Mellon, revista citada).
14. Denigès. Compt. Rendu, 171 (802)(1920) (Woods y Mellon, revista citada).
15. Wu. J. Biol. Chem. 43, 218 (1920). (Berenblum y Chain, revista citada).
16. Bell y Doisy. J. Biol. Chem. 44, 55 (1920) (Woods y Mellon, revista citada).
17. Losana. Giorn. chim. ind. applicata 4, 60 (1922) (Woods y Mellon, revista citada).
18. Bénédicte y Theis. J. Biol. Chem. 61, 63 (1924) (Woods y Mellon revista citada).
19. Fiske y Subbarow. J. Biol. Chem. 66, 375 (1925) (Woods y Mellon, revista citada).
20. Feigl. Z. Anal. Chem. 74, 386 (1928) (Woods y Mellon, revista citada).

21. Zinzadze. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 217 (1935).
22. Dickman y Bray. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 12, 665 (1940).
23. Snell "Colorimetric Methods of Analysis".
24. Farber y Youngburg. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 4, 107 (1932).
25. Fontaine. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 77 (1942).
26. Robinson y Wirth. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 147 (1935).
27. Truog y Meyer. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 13, 69 (1929).
28. Kitson y Mellon. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, 466 (1944).

. . . . .