

## Tesis de Posgrado

# Determinación de pequeñas cantidades de arsénico : su aplicación a la determinación de arsénico en aguas

Blanco de Ruella, Lidia P.

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:**

Blanco de Ruella, Lidia P.. (1948). Determinación de pequeñas cantidades de arsénico : su aplicación a la determinación de arsénico en aguas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0573\\_BlancoRuella.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0573_BlancoRuella.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Blanco de Ruella, Lidia P.. "Determinación de pequeñas cantidades de arsénico : su aplicación a la determinación de arsénico en aguas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0573\\_BlancoRuella.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0573_BlancoRuella.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES  
DE ARSENICO.-

SU APLICACION A LA DETERMINACION DE  
ARSENICO EN AGUAS.-

Tesis para optar al título de doctora en  
química presentada por Lidia P. Blanco -  
de Bualla.-

*F. M. S.!* 573

Buenos Aires, diciembre de 1948.-

Agradezco al señor Director Principal de Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación el haberme facilitado todo el material requerido por el presente trabajo.-

Constituye asimismo un grato deber dejar constancia de mi agradecimiento al Doctor Daniel J. Bengolea por la dedicación con que ha seguido este trabajo y por las indicaciones y consejos que tanto contribuyeron a su desarrollo y conclusión.-

## DETERMINACION DE PEQUEÑAS CANTIDADES DE ARSENICO

Los métodos usados para la determinación de arsénico son muy numerosos debido principalmente a dos causas : 1º a la importancia de su determinación exacta en alimentos, sustancias orgánicas, materiales biológicos, suelos, aguas, etc. y 2º al hecho de que hay pocos métodos satisfactorios para la determinación de pequeñas cantidades, que es el caso mas habitual.-

En general la determinación del arsénico se hace en dos etapas : 1º la separación del arsénico de todos los elementos que puedan interferir y 2º la determinación propiamente dicha.-

Son varios los métodos existentes para la separación del arsénico de sus interferencias; pero los mas usados son el de destilación como cloruro arsenioso de una solución clorhídrica fuerte y el de degradamiento como arsina.-

Otros métodos de importancia secundaria son : extracción del arsénico trivalente de una solución ácida, como xantato, por medio del tetracloruro de carbono (11), método usado solamente cuando la cantidad de arsénico a determinar es aproximadamente de 0,1 mg; además tenemos la precipitación del arsénico y su posterior determinación gravimétrica o volumétrica, etc.-

La destilación del arsénico como cloruro arsenioso no se puede utilizar en general para pequeñas cantidades.-

Muchos más importantes es el desprendimiento del arsénico como arsina, mas adecuado para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico, por lo que se lo usa en la mayor parte de los métodos existentes.

Los más importantes de los métodos basados en la generación del arsénico como arsina son :

- 1.- Método Marsh - Berzelius.- basado en la generación de arsina y subsiguiente descomposición de esta por el calor, con formación de un espejo de arsénico. Es un método poco exacto.- (1) (2) (3).-
- 2.- Método Gutzzeit.- Basado en la generación de arsina, la que luego reacciona con papeles impregnados en solución de cloruro o bromuro mercuríco, obteniéndose de esta manera manchas cuya longitud depende de la cantidad de arsénico.- Al mismo tiempo se preparan tipos con los cuales se comparan las manchas obtenidas.- (4) (5) (6).-
- 3.- Variaciones del método de Gutzzeit.- Se genera la arsina en la misma forma que en el método Gutzzeit, pero en lugar de obtener las manchas sobre papel con cloruro mercuríco, se las obtiene sobre papeles impregnados con solución de nitrato de plata (7), o bien directamente sobre cristales de nitrato de plata. Las manchas obtenidas se comparan con manchas standard.-
- 4.- Método del azul de molibdeno.- Es el método estudiado en este trabajo.-

Hay también métodos que separan el arsénico como arsina pero no son aceptables para pequeñas cantidades.-

El más importante es el de Cassil y Wischmann (9) (10)

en el cual la arsina se forma en un generador especial y luego se absorbe en una solución de cloruro mercuríco y un oxidante. El arsénico es llevado a pentavalente y luego valorado con iodo.-

Por último existen métodos para determinar pequeñas cantidades de arsénico sin separar previamente a éste. Uno de ellos es el método nefelométrico estudiado por Kleinmann y Pangritz (16), en esta técnica se agrega a pequeñas cantidades de  $As_2O_5$  un reactivo formado por partes iguales de solución de molibdato de potasio al 1% y solución de cocaina al 2% mas dos partes de ácido clorhídrico normal.-

Se produce turbiedad mayor o menor según la cantidad de arsénico presente, que se puede comparar en un nefelómetro.-

La mayoría de los investigadores están de acuerdo en afirmar que ninguno de los métodos existentes para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico es completamente satisfactorio.-

El más usado de todos es el método de Gutzait que a pesar de ofrecer algunos inconvenientes, presenta a su vez las siguientes ventajas: la simplicidad del aparato, que permite hacer determinaciones con instalaciones sencillas, requiriendo en cambio los otros métodos técnicas e aparatos complicados; la facilidad para separar el arsénico de casi todas sus interferencias y la liberación total del mismo.- (5)

Un inconveniente muy importante que presenta este método es que la mancha obtenida sobre el papel impregnado con cloruro o bromuro mercuríco, no se puede reproducir con la exactitud deseada.-

Esta dificultad se debe a que, además de la cantidad de arsina formada son muy merosos los factores que influyen sobre la longitud e intensidad de la mancha.

Los factores principales son :

- a) La velocidad de generación de la arsina, que a su vez depende de la temperatura, tamaño y forma de las granallas de zinc, y de la cantidad de ácido y de Zn agregada.-
- b) La regularidad del desprendimiento de la arsina, que depende de la regularidad del desprendimiento de hidrógeno.-

Tienen importancia en la regularidad del desprendimiento de arsina la constancia de la temperatura durante la reacción y la uniformidad de las granallas de Zn. Esta última condición, sobre todo, constituye un serio obstáculo para una buena determinación, ya que es muy difícil obtener granallas que presenten igual superficie al ataque por el ácido.-

- c) La velocidad de reacción entre el Zn y el ácido, que es muy lenta cuando ambos son muy puros. Para obtener una reducción suficientemente rápida se requiere la presencia de un metal de alto potencial de depósito, que actúa como activador - con este objeto se añade una solución de cloruro estadeseo, la que durante el curso de la reacción deposita sobre la superficie del Zn una capa progresiva de Sn metálico la mayor parte de la cual tiene forma esponjosa estando llena de gas.-

Este depósito generalmente se separa y flota en la superficie del líquido-

do, pero la superficie de las granallas de Zn retienen siempre una delgada -  
 capa de estaño, uniforme en apariencia, que ya no se elimina ni lavando con  
 corriente de agua ni dejando las granallas en agua, como se hace habitualmen-  
 te, para poder emplearlas en una nueva determinación.-

La uniformidad de esta capa es un factor muy importante en la regularidad -  
 del desprendimiento de arsina.-

d) El tipo de sal mercurica que influye en la longitud de la mancha en el pa-  
 pel.-

Si se quieren obtener resultados aceptables con este -  
 método, es necesario un control estricto de todos los factores que influyen,  
 teniendo además en cuenta que se requiere de parte del operador una experien-  
 cia considerable. Muchos investigadores estudiaron el método para introducir  
 algunas variaciones y lograr una mayor exactitud.-

Cassil (21) obtiene buenos resultados usando zinc gra-  
 nulado de 20 - 30 mallas, pero otros autores no logran el mismo resultado -  
 con zinc granulado, recomendando en cambio el empleo de pequeñas barritas de  
 zinc (28) (29).-

Goldstone (22) propone el uso de barras de zinc igual-  
 les, las cuales hace llenando con zinc fundido tubos de vidrio pyrex; luego  
 corta las barras y recubre la superficie curva con cera para hacerla inacti-  
 va; quedan libres los extremos planos circulares que son los que van a ac-  
 tuar como superficies generadoras iguales presentando superficie constante -  
 al medio que los rodea. Obtenida de esta manera mayor reproducibilidad en la



longitud e intensidad de la mancha.-

En otros métodos se aconseja abandonar el uso del zinc, el cual a veces es dificultoso conseguir suficientemente libre de arsénico, y producir el hidrógeno electrolíticamente.- (30) (31)

También ha sido estudiado el problema que representa el papel sensibilizado sobre el cual se obtiene la mancha.-

Algunos autores aconsejan como mejores los discos de papel (23), otros tiras de papel de aproximadamente 12 cm de largo y 2,5 mm de ancho. Como estas tiras tienen tendencia a curvarse y esto influye en la mancha, se ha recomendado el uso de tiras cortas de 3 cm de longitud, que se colocan en un estrangulamiento hecho en la parte superior del tubo de desprendimiento.-

En lugar de usar papel, a veces se usan fibras de algodón, que parecen dar mejor resultado para cantidades algo mayores de arsénico.-

Además, como la posición del papel sensibilizado tiene mucha importancia en la obtención de la mancha, numerosos sistemas que tratan de asegurar al papel una posición standard en el extremo del tubo de desprendimiento, han sido proyectados.- (32) (33)

En cuanto a la activación del Zn, Sanger y Black (25) (26) mejoraron el método agregando además la solución de  $\text{Cl}_2\text{Sn}$ , una solución de hierro ferroso obteniéndose de esta manera una mancha de mayor longitud.- El  $\text{Fe}^{++}$  debe estar en una concentración de aproximadamente 0.05 a 0.10 g de

OFe.-

No debe estar presente el Fe al estado férrico porque en caso de el desprendimiento completo de la arsina, si la muestra que se analiza lo contiene, es necesario calentarlo en presencia de cloruro estannoso para llevarlo a hierro ferroso.-

Aún con estas modificaciones, en el estudio y aplicación del método se hallaron errores relativamente grandes.-

De todos los métodos aconsejados para sustituirlo, los mejores resultados se han obtenido con el del azul de molibdeno, que es probablemente uno de los mas sensibles y exactos para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico.- (9) (11) (12) (13) (14) (15) (27) (34) (35)

Existen numerosas técnicas de este método que actualmente es objeto de muchas investigaciones.-

Su fundamento es el siguiente : el arsénico aislado es llevado a arsénico pentavalente, el cual en presencia de molibdato de amonio forma un compuesto heteropolar arseno - molibdato que reducido en medio ácido da un compuesto coloreado llamado azul de molibdeno, al que se le asignaron diversas fórmulas, pero cuya composición exacta sigue siendo incierta, sabiéndose únicamente que el molibdeno se encuentra en él con valencia baja.-

En casi todas las técnicas el arsénico se aísla en forma de arsina como en el método de Gutzeit, utilizando Zn, ácido y agentes reductores (cloruro estannoso, sulfato de hidroxilamina (36) etc) para llevar el arsénico a trivalente, única forma en que se transformará cuantitati-

vamente en arsina.-

Rogers y Heron (27) obtienen mejores resultados con la liberación electrolítica del arsénico, no necesitándose en este caso la adición de agentes reductores.-

La arsina liberada, en lugar de reaccionar sobre papeles impregnados con solución de cloruro mercuríco, como en el método Gutzeit, es absorbida por una solución de una sustancia conveniente que contenga además un oxidante para llevar al arsénico trivalente a pentavalente.-

La solución absorbidora varía en las distintas técnicas, así Sandell (13) utiliza una solución de cloruro mercuríco y permanganato de potasio con una cantidad adecuada de ácido sulfúrico, Jacobs y Nagler en cambio emplean una solución de hipobromito de sodio (14), otros autores usan una solución de iodo y bicarbonato de sodio (15), habiéndose utilizado también en algunos casos con resultados mediocres ácido sódico y ácido sulfúrico (15), agua oxigenada, peróxido de sodio, persulfato de potasio, clorato bromato de potasio, etc. (14)

Para la reducción del compuesto arseno - molibdíco y obtención del azul de molibdeno, la mayoría de los investigadores usan cloruro estannoso como agente reductor.-

En este trabajo se hicieron ensayos con él, pero se encontró que es poco conveniente para la determinación de pequeñas cantidades de arsénico ( 1 - 2 ) ya que el color azul obtenido con estas concentraciones tenía tintes verdosos, no siendo por lo tanto reproducibles los datos.

Con concentraciones mas altas (alrededor de 10  $\gamma$  ) se obtuvieron buenos resultados.-

Milton y Duffield, Rogers y Heron y otros autores, afirman que su método permite determinar cantidades de arsénico de 1 - 2  $\gamma$  usando el cloruro estannoso como reductor, pero sin embargo en su informe solo dan datos para concentraciones mayores de 10  $\gamma$  .- Mucho mas conveniente es el uso de sulfato de hidrazina, como recomiendan (Morris y Calvery (34)).- Con este último, el color azul obtenido es puro, y se mantiene sin cambio apreciable por lo menos 24 horas.-

El único inconveniente es que para la obtención de color es necesario calentar, en cambio con el cloruro estannoso el color se obtiene en frío.-

El desarrollo de color se hace en medio ácido, y siendo esta concentración ácida un factor muy importante, debe ser rigidamente controlada si se quieren obtener datos reproducibles.-

Se obtiene la transmisión de la solución coloreada con un fotómetro.-

#### APARATOS

En este método no es necesario el uso de aparatos standard para la generación de arsina, como en el método de Gutzeit, ya que aquí no interesa que su desprendimiento sea uniforme.-

Sandell (13), Milton y Duffield (15), Jacobs y Nagler (14) recomiendan distintos aparatos. Todos fueron ensayados, habiéndose obte-

nido, en igualdad de condiciones, los mejores resultados con el aparato ideado por Sandell y fue por lo tanto adoptado con ligeras variaciones, en esta técnica para la determinación de arsénico.-

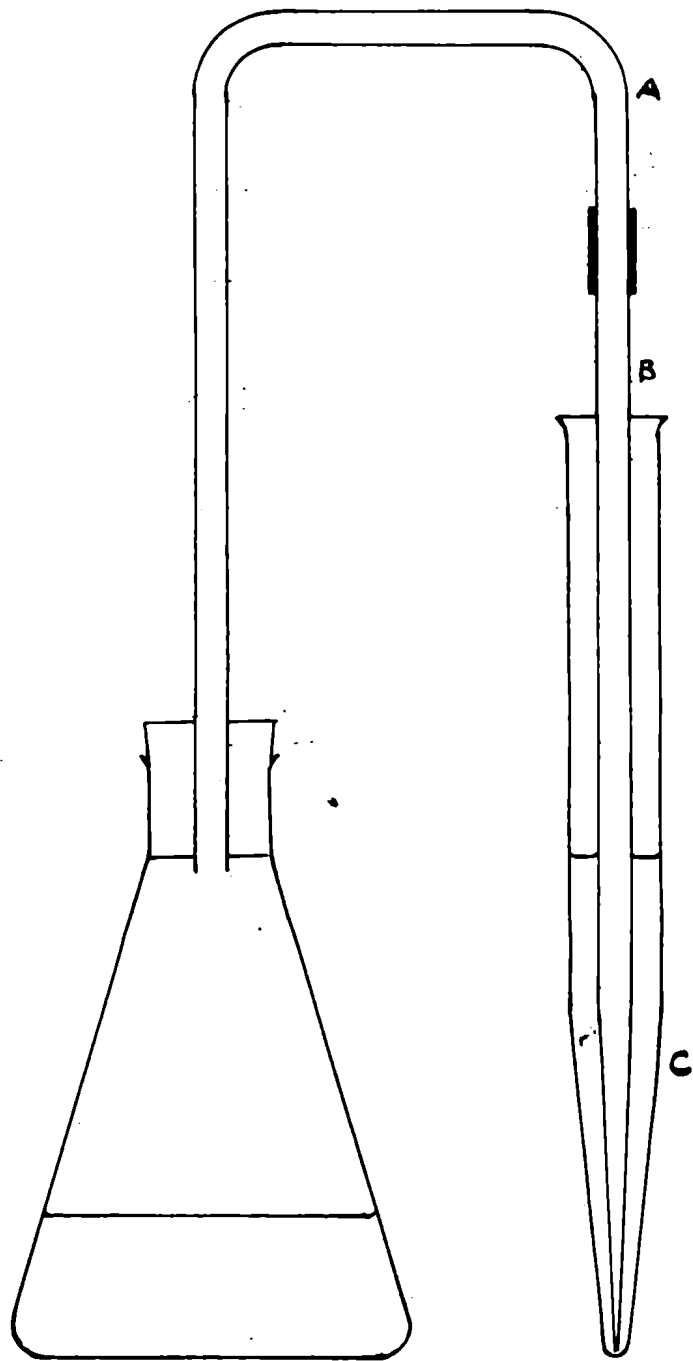
Consta de un vaso erlenmeyer de 100 ml, cerrado con un tapón de goma con un orificio, a través del cual pasa el tubo de desprendimiento A, en cuyo extremo se colocan uno o dos tapones de lana de vidrio, impregnados con solución de acetato de plomo, el cual retiene el  $\text{SH}_2$  que pueda formarse, ya que este molesta para la determinación.-

El tubo de desprendimiento está unido a otro tubo B por medio de una conexión de goma, terminando este último tubo en punta con una abertura no mayor de 0,5 mm.- Durante el curso de la reacción, la punta de este tubo debe tocar el fondo del vaso de absorción, porque de esta manera se rompen las burbujas gaseosas y se dispersan como una fina corriente de gas, presentando mayor superficie de absorción.-

El vaso de absorción C tiene una capacidad de aproximadamente 10 ml, y presenta su parte inferior adelgazada de tal manera que los 4 ml de la solución absorbidora empleada tengan una profundidad de 10 cm aproximadamente.-

De esta manera, la altura de la columna líquida que va a recorrer el gas asegura la completa absorción de la arsina.-

Es muy importante que el aparato sea testificado con una cantidad conocida de arsénico, con respecto a la completa absorción de la arsina.-



APARATO PARA  
GENERACION Y ABSORCION  
DE LA ARSINA

### Colorímetro Lunetron.-

El aparato utilizado para las lecturas fué el colorímetro fotoeléctrico Lunetron modelo 402 - E.-

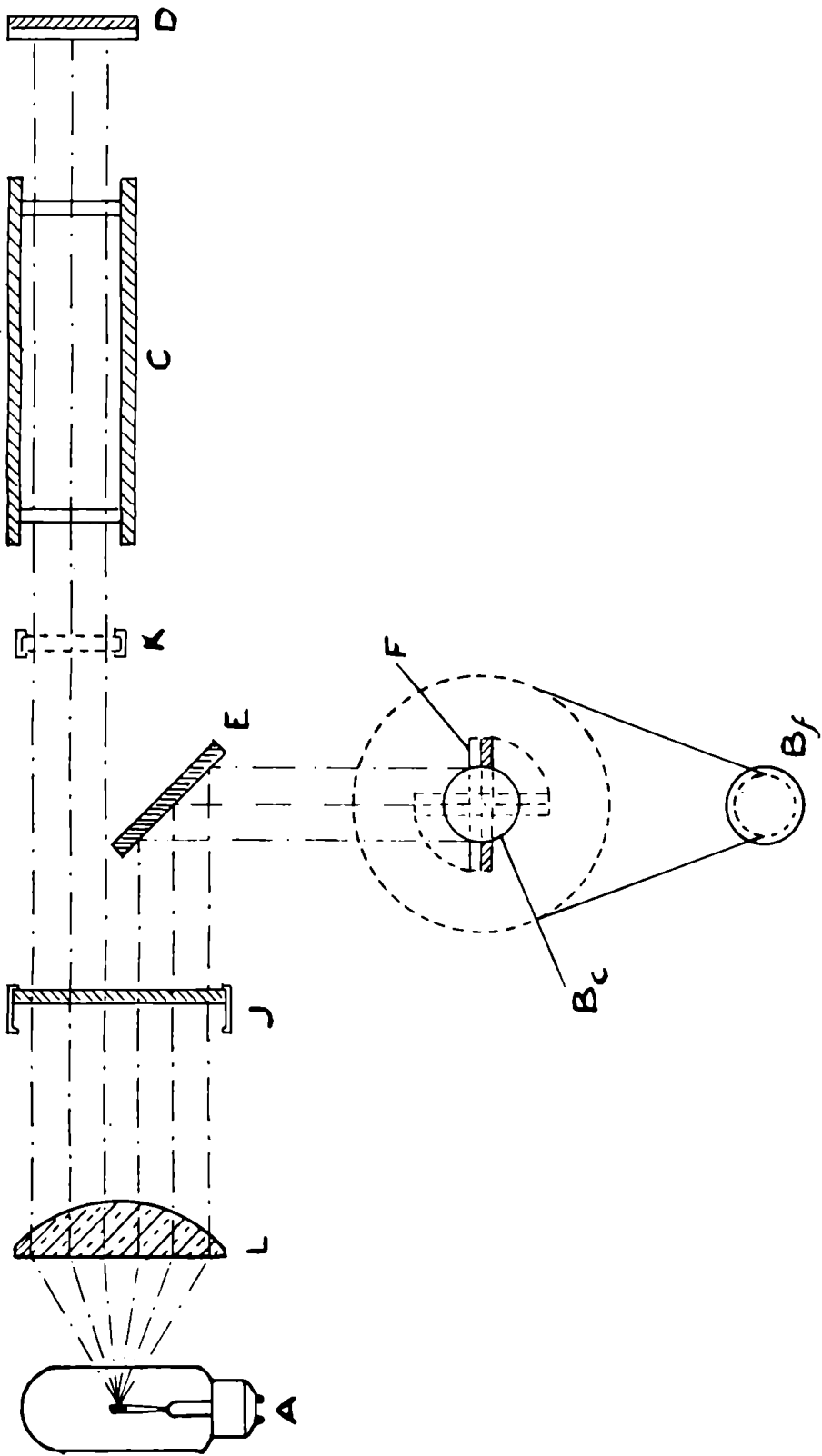
Está equipado con una lámpara incandescente y un galvanómetro de espajo. Se pueden usar con él filtros de color que aislan bandas de onda de aproximadamente 30 m  $\mu$  de ancho.- Tiene el aparato estorco filtros monocromáticos de este espesor, cubriendo de esta manera en varios pasos todo el espectro visible.-

Opera con una fotocélula de regulación en un circuito de puente, sistema de regulación que junto con el uso de filtros monocromáticos da un gran grado de estabilidad a las lecturas.-

Tiene la ventaja para su uso en determinaciones de cen-tral diario de no ser un aparato complicado, ni delicado y de no requerir un operador especialmente acostumbrado.-

### Sistema óptico.-

La luz proveniente de una lámpara de proyección, es colimada por el sistema óptico L, formando un haz paralelo, el cual es dividido luego en dos partes. Una parte es desviada por el espajo E y actúa sobre la fotocélula balanceadora F, la cual está montada de tal manera que puede girar un ángulo de 90°.- Tiene dos posiciones finales, en una de ellas está paralela al haz de luz, de tal manera que no hay acción de la luz sobre la célula, y en la otra posición está normal al haz, es decir recibiendo toda la luz. La posición de la célula se puede ajustar con dos cursores.-



SISTEMA OPTICO



El filtro sirve para las dos fotocélulas, ya que esa luz pasa por él antes de dividirse en dos haces.-

Hay también un sostén por si se necesita un filtro adicional que debe ser -  
atravesado por la luz que va a actuar solamente sobre la foto célula de medi-  
da.-

El sistema óptico, el sostén del filtro, el espejo y las dos fotocélulas están  
rígidamente alineados. El sostén de la muestra está firmemente asegurado para  
que esta tenga una posición apropiada con respecto a la luz y a la célula de -  
medida.-

#### Sistema fotoeléctrico.-

Esencialmente el sistema fotoeléctrico comprende : dos fotos células, un reós-  
tato y un galvanómetro.-

Las fotocélulas están conectadas en un circuito de -  
puente, el equilibrio del cual es indicado por el galvanómetro.-

A causa de que la célula de medida y la célula balancea-  
dora están influidas por la misma lámpara, los cambios en la intensidad de la  
luz se espera que no tengan efecto sobre las lecturas.- Esto no ocurre en un -  
circuito balanceado solamente.- Las dos fotocélulas, no importa que estén igua-  
ladas, muestran diferencias y no reaccionan del mismo modo frente a un cambio  
de color debido a la temperatura.-

Estos efectos, sin embargo, se pueden practicamente -  
eliminar usando filtros monocromáticos, y en este caso tampoco tiene efecto  
una diferencia en la sensibilidad de las fotocélulas en cualquiera de los dos

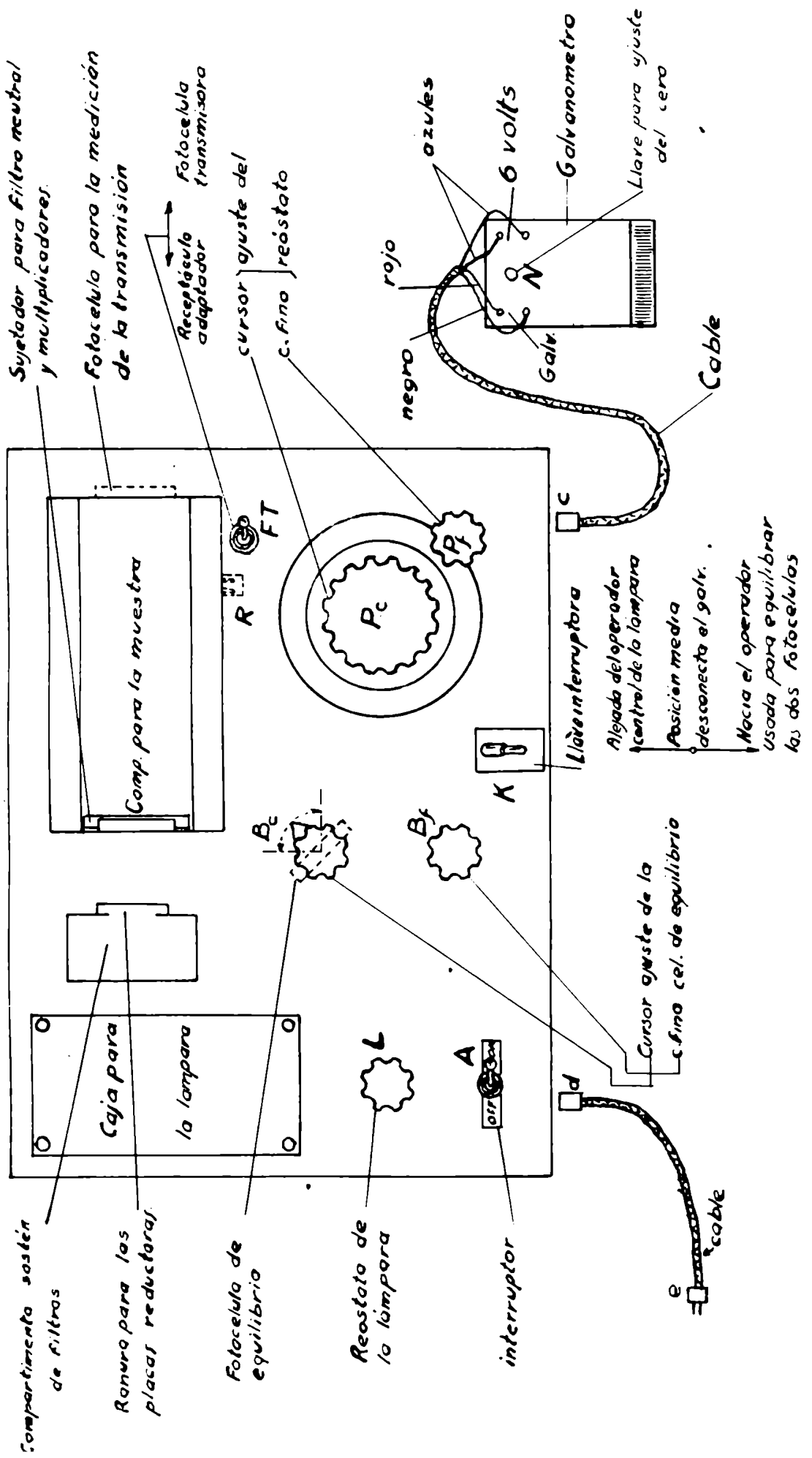
lados del angosto rango espectral aislado.-

El uso de filtros monocromáticos es posible en este aparato debido a la intensidad de la luz de la lámpara utilizada y al uso de un galvanómetro muy sensible, ya que no transmiten los filtros monocromáticos sino una pequeña parte de la luz total, y además si el aparato indicador no es sensible no se podrán registrar las pequeñas variaciones.-

Calibración del aparato.-

- 1.- Poner el dial en 100 - Girar el control de la célula equilibradora B<sub>s</sub> y el del réostato de la lámpara L todo el camino en el sentido opuesto al de la agujas del reloj - Llevar el interruptor A a la posición "off" y el interruptor F T a la derecha - Cerrar el compartimento de la muestra.-
  - 2.- Conectar el galvanómetro del lado derecho de la pared delantera del instrumento.-
  - 3.- Conectar la guía azul del cable del galvanómetro al tornillo de conexión marcado " 6 volts " ( la polaridad no interesa ).- Conectar las guías negra y roja al tornillo marcado "galv.".-
  - 4.- Conectar el cable eléctrico en el lado izquierdo de la pared del instrumento.-
  - 5.- Conectar el cordón eléctrico, en 110 - 120 volts, 50 - 60 ciclos de corriente alterna. Se elimina entonces la lámpara del galvanómetro.-
- Debe tenerse cuidado de tener en conexión los terminales del cable del galvanómetro al galvanómetro.- Si contrariamente a las instrucciones en el paso 2 la guía azul del galvanómetro está conectado al terminal marca-

# LUMETRON MOD 402E



de "galv." este aparato puede quemarse.-

Medidas.-

- 6.- Insertar el filtro coloreado en el sostén movable para filtros, con el rótulo en dirección opuesta al operador.- Luego insertar el sostén movable en el compartimento para el filtro, de tal manera que la ventana del filtro esté hacia el lado derecho.-
- 7.- Llevar el interruptor A a " on " y esperar varios minutos para que el instrumento se caliente.-
- 8.- Colocar el galvanómetro en la marca "0" en el centro de la escala por medio de la perilla N, en la parte superior del galvanómetro.-
- 9.- Colocar el recipiente para la muestra, conteniendo la solución standard (el cero) en el compartimento para la muestra, empujarla hacia la derecha hasta donde dé y cerrar la tapa.- Colocar el interruptor K contra el operador.- Este hace desviar el galvanómetro hacia la derecha.- Si se desvía hacia la izquierda, invertir los terminales del galvanómetro negro y rojo.  
(Ver paso 3)
- 10.- Poner el interruptor K contra el operador, y teniendo el interruptor en esta posición, ajustar la intensidad de la luz por medio del rebátato L de tal manera que el galvanómetro muestre que la desviación encontrada es conveniente para una particular determinación. Para un primer testigo 20 líneas de desviación pueden ser considerados como un buen valor para comenzar. Luego larguese el interruptor K.-
- 11.- Poner el interruptor K hacia el operador, y colocar el galvanómetro en 0

por medio del control de la célula equilibradora Bc. Luego soltar el interruptor K.-

El instrumento está ahora estandarizado para dar la lectura 100 con el tipo 0. Durante la siguiente operación, la posición del control Bc no debe ser cambiada excepto cuando se haga una nueva estandarización.-

12.- Reemplazar la transmisión standard (cero) por la muestra y tapar.-

13.- Poner el interruptor K en posición hacia el observador y llevar el galvanómetro a cero por medio de P<sub>c</sub> y P<sub>f</sub>.- Luego soltar K.-

14.- Leer en la escala el porcentaje de transmisión con respecto al cero.-

#### REACTIVOS

1.- Solución de cloruro estannoso.- Se disuelven 40 g de Cl<sub>2</sub>Sn. 2 H<sub>2</sub>O en 100 ml de ácido clorhídrico concentrado.-

2.- Solución de ioduro de potasio.- Se disuelven 15 g de IK en 100 ml de agua

3.- Zn libre de arsénico.- Granallas de Zn de 20 mallas.-

4.- Solución de hipobromito de sodio.- Se añade solución de hidróxido de sodio  $\approx$  0.5 N a agua de bromo saturada al medio en la proporción de 1 ml de HONa 0.5 N y 3 ml de agua de bromo.-

5.- Solución de hidróxido de sodio 0.5 N.- Se pesan 20 g de HONa puro, se disuelve en agua destilada y se completa el volumen a 1000 ml.-

6.- Agua de bromo saturada.- Añadir 2 ml de bromo líquido a 200 ml de agua en erlenmeyer con tapa, cerrar bien, agitar y dejar en reposo.-

En el momento de usarla en la preparación del hipobromito de sodio diluir con igual cantidad de agua.-

- 7.- Solución de molibdato de amonio - Disolver 1 g de molibdato de amonio en pocos mililitros de agua, agregando luego exactamente 140 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  6 N y llevar a volumen en matraz aforado de 200 ml con agua destilada.-
- 8.- Acido sulfúrico 6 N.- Medir 160 ml de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  p.e. ( d 1,84 ) y verterlos sobre 400 - 500 ml de agua destilada, completando el volumen hasta 1 litro - Valorar exactamente con carbonato de sodio y corregir convenientemente.-
- 9.- Solución de sulfato de hidrasina.- Disolver 0.15 g de sulfato de hidrasina en 100 ml de agua - Tomar 10 ml de esta solución y diluir a 100 ml con agua destilada.-
- 10.- Solución standard de arsénico.- Secar en estufa a  $100^\circ\text{C}$  aproximadamente 0.5 g de  $\text{As}_2\text{O}_3$ .- Enfriar y pesar exactamente 0.1320 g.- Disolverlos en pocos mililitros de  $\text{HONa}$  10 % neutralizando luego con  $\text{SO}_4\text{H}_2$  diluido, utilizando como indicador una pequeña pieza de papel de tornasol - Diluir con agua a 1 litro.-
- 1 ml de esta solución equivale a 0.1 mg de As.-
- 11.- Solución diluida de arsénico.- 10 ml de la solución anterior se llevan a 100 ml con agua destilada.-
- 1 ml de esta solución contiene 0.01 mg de As. Esta solución no puede guardarse mas que unos pocos días sin que se altere.-

#### Procedimiento.-

##### 1.- Generación y absorción de la arsina.-

Transferir 50 ml de la muestra, que no debe contener mas de 15 - 20 de

arsénico, al vaso erlenmeyer.- Añadir 5 ml de ácido clorhídrico concentrado, 2 ml de solución de yoduro de potasio 15 % y 0.5 ml de solución de cloruro de tannoso 40 %.-

Se deja reposar la muestra a temperatura ambiente durante 15 - 30 minutos para que se reduzca el arsénico pentavalente a trivalente, y luego se calienta a 80 - 90° en baño de agua, para asegurar la reducción completa, manteniendo esa temperatura durante cinco minutos aproximadamente. Enfriar luego a la temperatura ambiente.-

Preparar mientras tanto la solución de hipobromito agregando 4 ml de la mig ma a cada vaso de absorción.-

Preparar también el aparato, haciendo las conexiones necesarias, uniendo por medio de un tubito de goma las dos partes del tubo de desprendimiento y bajando el último al vaso de absorción de manera que su extremo toque la superficie de la solución de hipobromito.-

Cuando todo está listo, agregar rápidamente al vaso erlenmeyer 2 g de Zn, poner el tapón inmediatamente y bajar el tubo de desprendimiento de manera, que su extremo toque el fondo del vaso de absorción.-

Permitir ahora que los gases burbujeen hasta asegurar el desprendimiento com pleto de la arsina, lo cual dura aproximadamente 30 - 45 minutos, sin calentar el vaso. Cuando la reacción ha terminado, desconectar el tubo de desprendimiento del resto del aparato, quitarlo luego del vaso de absorción enjuagándolo con mas o menos 1 ml de agua destilada.-

2.- Eliminación del bromo.-

Pasar la solución del vaso de absorción a un vasito erlenmeyer de 25 ml, lavando el vaso de absorción dos o tres veces con 1 ml de agua destilada cada vez; agregar 1 ml del reactivo molibdico exactamente medido y llevar a baño de agua a  $100^{\circ}$ , hasta completar la eliminación del bromo, dejando unos minutos mas después de la desaparición del color amarillo para asegurar la eliminación.-

### 3.- Desarrollo y medida del color.-

El líquido contenido en el vasito erlenmeyer se transfiere a un tubo graduado (se diluye generalmente hasta 10 ml, pero en este caso se llevó a 12 ml, por exigirlo el tamaño del recipiente para la muestra del aparato de lectura), lavando siempre con poca agua destilada.-

Se agrega luego 1 ml de solución 0.015 % de sulfato de hidrazina, se mezcla bien y por último se calienta en baño de agua a  $100^{\circ}$  durante 15 minutos, como el desarrollo de color es rápido en caliente, este tiempo es suficiente para un desarrollo total. Un tiempo mayor no afecta.-

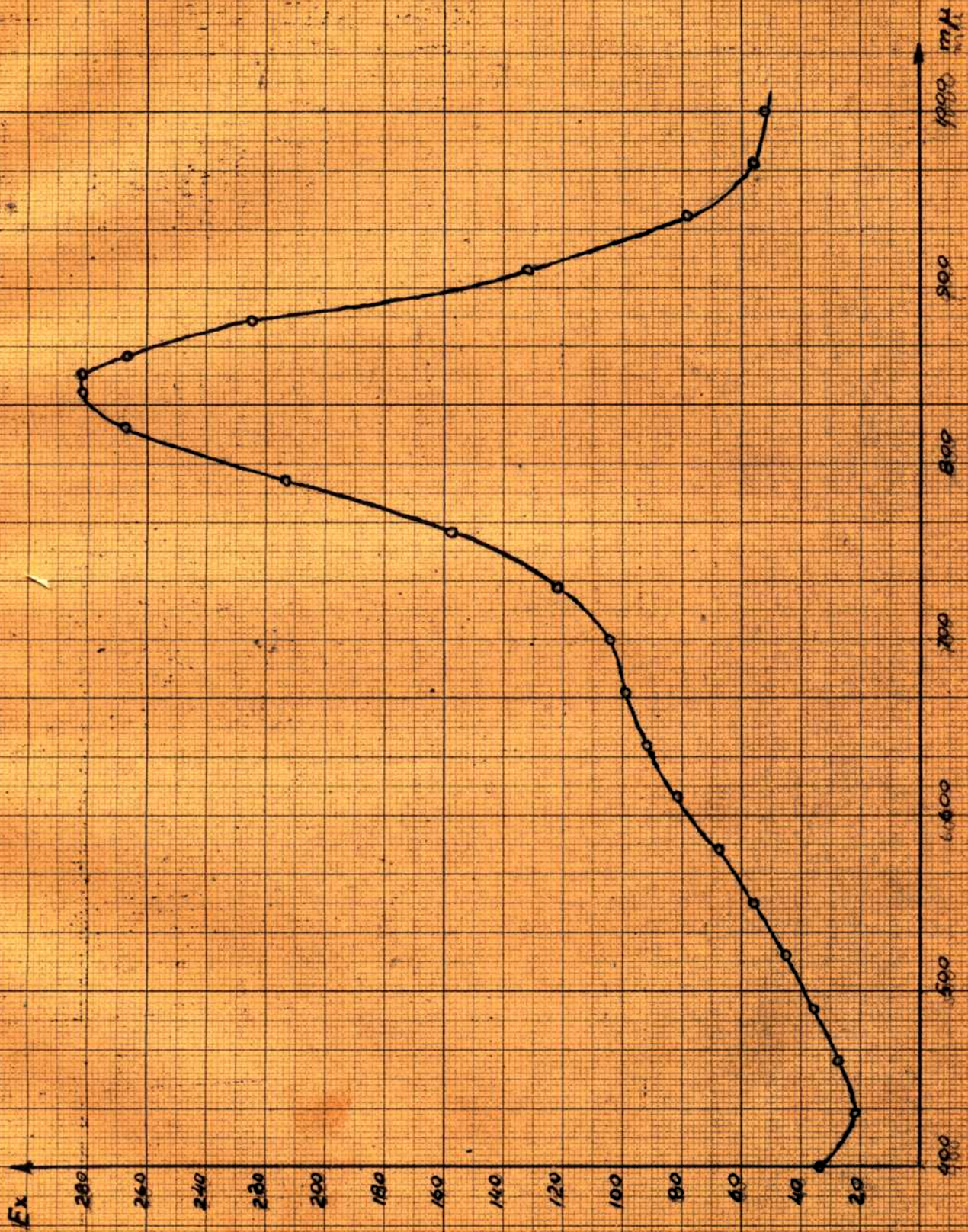
Enfriar luego a temperatura ambiente y llevar a volumen con agua destilada. Es necesario efectuar al mismo tiempo un blanco usando todos los reactivos y siguiendo el mismo proceso.-

### ELECCION DEL FILTRO

Se hizo ante todo la elección del filtro a utilizar construyendo la curva es estrofotométrica en el aparato Beckmann.-

El máximo de extinción como muestra el gráfico N° 4 se encuentra a  $850 \text{ m } \mu$ , es decir en la zona del infrarrojo.-





Relacion entre la longitud de onda y la extinción

Como en el fotómetro Lumetron no se puede utilizar esa longitud de onda, se hicieron ensayos con los filtros rojos disponibles para decidir cual era más adecuado. Resultó más conveniente el de 650  $m\mu$  de banda ancha, porque a pesar de obtenerse una absorción menor que con los filtros monocromáticos de mayor longitud de onda, la sensibilidad es mucho mayor.-

#### CURVA DE CALIBRACION

Se preparan varios tipos con cantidades conocidas de arsénico, y con las extinciones obtenidas se construye una curva que relaciona las lecturas en el fotómetro con la cantidad de arsénico.-

Los tipos se preparan mezclando en un tubo graduado 0.2, 0.4, 0.6 ml etc. de solución 0.01 1% de As con 4 ml de hipobromito de sodio y siguiendo la técnica empleada para las muestras desconocidas.-

La curva obtenida (gráfico N° 5) muestra que la solución coloreada cumple la ley de Beer.-

Con las concentraciones de reactivos utilizadas en esta técnica la ley de Beer se cumple hasta concentraciones de arsénico de 40 en el volumen final, como muestra el gráfico N° 6.-

#### FACTORES QUE INFLUYEN EN LA GENERACION Y ABSORCION DE LA ARSINA Y EN

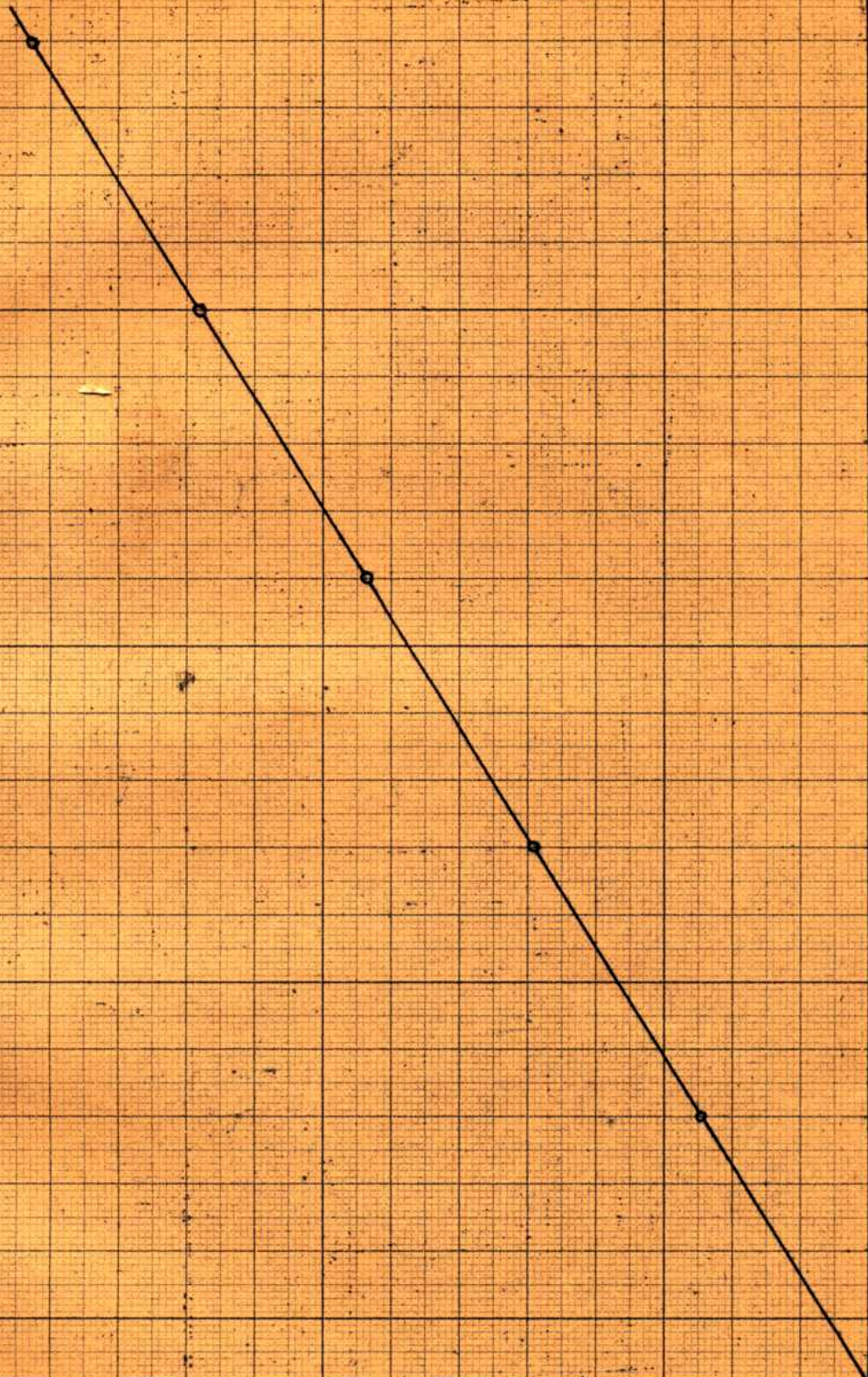
#### EL DESARROLLO DE COLOR

##### a) Liberación de la arsina.-

En este método no interesa la regularidad del desprendimiento de la arsina

Ex.

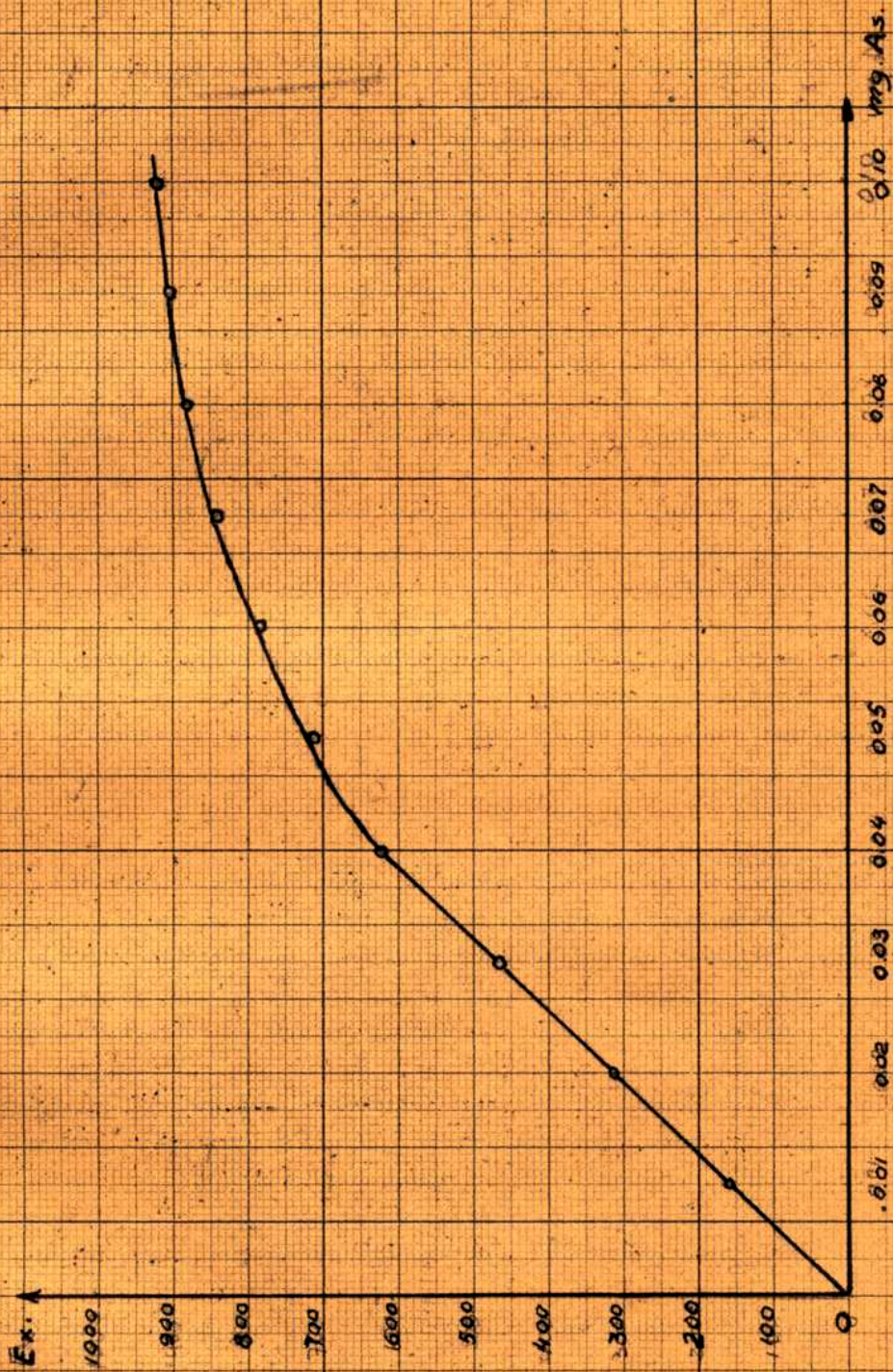
180  
160  
140  
120  
100  
80  
60  
40  
20  
0



0.001 0.002 0.003 0.004 0.005 0.006 0.007 0.008 0.009 0.010 mg. As.

Curva de calibración

gráfico N°5



Relación entre la concentración de As. y la extinción

como en el de Gutzzeit, donde es un factor indispensable para obtener manchas reproducibles.-

Aquí importa únicamente que todo el arsénico sea liberado y luego absorbido cuantitativamente.-

Los dos factores que influyen en este proceso son : la concentración ácida y la cantidad y calidad del zinc.-

La concentración ácida de los generadores se puede ir aumentando de manera de obtener una evolución rápida de hidrógeno, hasta donde se observe que la recuperación de la arsina es completa. No conviene una concentración muy alta por que el burbujeo es tumultuoso y se producen pérdidas de arsénico.-

Se hicieron ensayos añadiendo cantidades crecientes de ácido clorhídrico concentrado, los que indican que las cantidades que producen un desprendimiento rápido sin llegar a excesivo eran las cercanas a 5 ml, por lo que se adoptó - esta última cantidad.-

El factor zinc es el más importante. Se hicieron experiencias utilizando grandes mallas de zinc de 4 - 5 mm de diámetro y zinc granulado de 20 mallas.-

En el primer caso, el desprendimiento de hidrógeno era muy lento, y después de una hora y media de burbujeo, el porcentaje de arsénico recuperado era menor del 50 %, lo que decidió a desechar el empleo de granallas.-

Usando en cambio zinc granulado de 20 mallas el burbujeo fué mucho más rápido y la recuperación del arsénico muy buena. Además el tiempo necesario para conseguir el desprendimiento total disminuye a aproximadamente treinta minutos, como puede verse en la tabla N° 1.-

Tabla. Nº 1

As (γ) \ Tiempo min.	30	60	90
3	48	49	47
5	82	81	79
9	146	146	148

Tabla. Nº 2

Solución absorbadora	As agregado (γ)	As recuperado (γ)	As %
IO <sub>3</sub> H 0.1 %    SO <sub>4</sub> Na 5 N	8	6,4	80
5 ml sol. I <sub>2</sub> 0.02 N    1 ml de CO <sub>3</sub> HNa N	8	7,2	90
0.1 ml MnO <sub>4</sub> K 0.03 N    1 ml Cl <sub>2</sub> Hg 1,5 %    0.2 ml de SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> 6 N	8	7,4	90
4 ml sol. hipobromite de sodio	8	7,9	95-100

Las cantidades óptimas encontradas para la liberación total de la arsina son entones de 2 g de zinc granulado de 20 mallas y 5 ml de ácido clorhídrico - concentrado.-

b) Absorción de la arsina.-

Hay dos factores que influyen en la absorción de la arsina el aparato utilizado en la absorción y el líquido absorbente.-

El tipo de absorbedor parece ser un factor importante en la recuperación de arsénico. Fueron probados varios absorbedores; Jacobs y Nagler recomiendan una trampa que consiste en un bulbo relleno de perlitas para romper la corriente de burbujas, pero los resultados obtenidos con él fueron malos.- Tampoco fueron buenos, aunque algo mejores que con el aparato anterior, los obtenidos con el ideado por Milton y Duffield que consiste en un tubo capilar de paredes gruesas, el cual se introduce dentro de un tubo de absorción angosto, lleno hasta la parte superior de líquido absorbente, para prevenir salpicaduras.-

Los resultados mejores se obtuvieron con el aparato creado por Sandell, el cual consta de un vaso de absorción con su parte interior adelgazada y un tubo de desprendimiento que termina en un orificio muy pequeño, que se apoya contra el fondo del vaso de absorción. De esta manera se asegura que las burbujas sean pequeñas y que la columna líquida recorrida por ellas sea lo suficientemente grande como para que todo el gas sea absorbido.- Con respecto al líquido absorbente fueron probados varios de los aconsejados en la numerosa bibliografía, con los resultados dados en la tabla N° 2.-

El ácido iódico y el persulfato de potasio no pueden usarse en este caso, porque si bien oxidan al arsenito a arseniato, no oxidan completamente la arsina.- El permanganato de potasio y cloruro mercurico, tienen el inconveniente de que ya con cantidades de arsénico del orden de 10  $\gamma$ , la solución se pone turbia y es necesario filtrar.-

De todas las soluciones probadas entonces, solo se obtuvo una oxidación y absorción efectiva con hipobromito de sodio, al cual se preparó mezclando agua de bromo e hidróxido de sodio en la siguiente proporción : 3 ml de agua de bromo saturada al medio y 1 ml de hidróxido de sodio 0.5 N.- Los resultados obtenidos con esta técnica con distintas concentraciones de arsénico figuran en la tabla N° 3.-

#### c) Desarrollo del color.

Las variables que tienen acción sobre el desarrollo de color son, además de la concentración de arsénico : la concentración ácida, la concentración del molibdato de amonio, la clase y concentración del reductor y la temperatura a la que se efectúa la reducción.-

Las condiciones de reducción deben ser tales que solo sea atacado el molibdato en el complejo sin que el exceso de molibdato de amonio el cual es más difícil de reducir, llegue a ser atacado.-

##### 1.- Concentración ácida.

El color desarrollado depende fundamentalmente de la cantidad de ácido sulfúrico agregado. Manteniendo constante las demás variables, se hicieron determinaciones variando la concentración ácida para decidir cual es -



Tabla N° 3DETERMINACIONES EFECTUADAS CON SOLUCIONES DE  $As_2O_3$  DE TITULOCONOCIDO

<u>As agregado</u>	<u>Extinciones</u>	<u>As recuperado</u>
2	30	1,85
4	64	3,8
6	100	6,1
8	130	8,0
10	162	9,35

Tabla N° 4

<u>Normalidad del <math>SO_4H_2</math></u>	<u>As agregado</u>	<u>Extinciones</u>	<u>As recuperado</u>
0,5	2	20	1,2
0,5	5	52	3,2
0,5	10	86	5,4
0,45	2	30	1,8
0,45	5	72	4,3
0,45	10	137	8,4
0,40	2	34	2,0
0,40	5	83	5,0
0,40	10	165	10
0,35	2	33	1,9
0,35	5	82	4,9
0,35	10	164	10

la concentración óptima en la solución final.-

Los resultados obtenidos se consignan en la tabla N° 4 habiéndose usado las -  
concentraciones óptimas de molibdato de amonio y sulfato de hidrazina.-

Se elige como concentración óptima la que presenta mayor extinción con respec-  
to al blanco, por lo tanto la concentración más satisfactoria hallada es de -  
SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> H aproximadamente.-

Concentraciones ácidas más altas hacen que el color decrezca en intensidad, y  
a concentraciones más bajas comienza a colorearse el blanco debido a la reduc-  
ción del molibdato en exceso.-

## 2.- Concentración del molibdato de amonio.-

Usando las concentraciones óptimas de ácido sulfúrico y sulfato de hidra-  
zina, manteniendo constante la cantidad de arsénico y variando la concentra-  
ción del molibdato de amonio, se encontró que la concentración adecuada es de  
0.05 % en el volumen final.-

## 3.- Clase y concentración del reductor.-

Se hicieron experiencias con dos reductores : cloruro estannoso y sulfato  
de hidrazina.-

El cloruro estannoso dió buen resultado cuando se trabajó con cantidades de -  
arsénico del orden de 10 % pero en los ensayos efectuados con cantidades más  
bajas (2 - 3 %) el color azul tenía tintes verdosos y los datos no eran re-  
producibles.-

Se ensayó entonces el sulfato de hidrazina con resultados muy buenos para -  
cualquiera de las cantidades de arsénico ensayadas, por lo cual se decidió a-  
deptarlo.-

El sulfato de hidrazina no desarrolla color en frío como el cloruro estannoso; es necesario calentar para obtener la intensidad máxima, lo que ocurre en un tiempo menor de quince minutos.- Mayor tiempo de calentamiento no tiene ningún efecto como se observa en la tabla N° 5.-

La cantidad de sulfato de hidrazina medida debe ser suficiente para asegurar la completa reducción del compuesto arsénico molibdato, pero si se agrega una cantidad excesiva la reducción del molibdato de selenio no cambiando con el arsénico comienza a ser perceptible (blanco coloreado).-

Estas circunstancias impide medir una cantidad de reductor suficiente para destruir el exceso de oxidante y al mismo tiempo dar color, siendo necesario eliminar por lo tanto previamente el resto de bromo por calentamiento de la muestra acidificada.-

Para encontrar la cantidad óptima de sulfato de hidrazina a agregar después de la eliminación del oxidante, se hicieron ensayos con distintas cantidades de una solución al 0.015 %, empleando una cantidad de 8 % de arsénico.-

Los resultados presentados en la tabla N° 6 demuestran que la cantidad adecuada de sulfato de hidrazina es de 1,0 ml y que, usando una solución de esa concentración ligeras variaciones en la cantidad agregada no alteran los resultados obtenidos.-

Tabla N° 5

<u>Concentración de As (%)</u>	<u>Tiempo de calentamiento min.</u>	<u>Extinciones</u>
10	15	164
10	30	163
10	60	164

Tabla N° 6

<u>Cm3 de sulfato de hidrazina 0,015 %</u>	<u>Extinciones</u>	<u>Arsénico agre- gado (%)</u>	<u>Arsénico recu- perado (%)</u>
0,5	110	8	6,7
0,6	118	8	7,2
0,8	125	8	7,7
0,9	131	8	8,0
1,0	131	8	8,0
1,1	131	8	8,0
1,2	131	8	8,0
1,5	126	8	7,7
2,0	126	8	7,7

APLICACION DEL METODO AL ANALISIS DE ARSENICO EN AGUAS. INTERFERENCIAS

Muestra N° 1.-

Se hicieron ensayos de recuperación con arsénico agregado, en un agua natural que contuviera las cantidades máximas de cada uno de los elementos habituales en las aguas de nuestro país, pero que no tuviera arsénico.-

Composición del agua :

Residuo a 105°C .....	11.580	mg/l
Bicarbonatos .....	566	"
Carbonatos .....	0	"
Cloruros .....	5.000	"
Sulfatos .....	1.128	"
Calcio .....	372	"
Magnesio .....	310	"
Sodio y potasio .....	3.000	"
Silice .....	100	"
Fosfatos .....	1	"
Hierro .....	1	"
Arsénico .....	vestigios	"

El fósforo, la silice y el hierro, en las cantidades mayores que habitualmente tienen nuestras aguas, no interfieren como puede verse en los resultados hallados.-

Volumen tomado cm <sup>3</sup>	Arsénico agregado (%)	Arsénico recuperado (%)
50	10	9,85
25	10	9,9

Muestra N° 2.-

Se hicieron ensayos de recuperación en un agua de la Estación La Gloria (La Pampa) que contenía arsénico.-

Composición del agua :

Residuo a 105°C .....	1.565	mg/l
Bicarbonatos .....	1.128	"
Carbonatos.....	0	"
Cloruros .....	106	"
Sulfatos .....	164	"
Calcio .....	5	"
Magnesio .....	7	"
Silice .....	100	"
Hierro .....	0,3	"

Los resultados obtenidos fueron los siguientes :

Volumen tomado cm <sup>3</sup>	Arsénico recuperado (%)	Arsénico mg/l
50	20	0,20
25	12	0,24
10	4,4	0,22

Muestra N° 3.-

El mismo ensayo con un agua del Rio Jichal (Provincia de San Juan) de la siguiente composición :

Residuo a 105°C .....	1.014	mg/l
Bicarbonatos .....	89	"
Carbonatos .....	0	"
Cloruros .....	336	"
Sulfatos .....	185	"
Calcio .....	95	"
Magnesio .....	14	"
Sodio y potasio .....	210	"
Silice .....	22	"
Flúor .....	0,6	"

Volumen tomado cm <sup>3</sup>	Arsénico recuperado (%)	Arsénico mg/l
5	0,65	0,13
10	1,4	0,14
25	3,3	0,13

Muestra N° 4.-

Se determinó arsénico en una muestra de agua de La Lata (Provincia de Santa Fe) cuya composición es la siguiente :

Residuo a 105°C .....	1.580	mg/l
Bicarbonatos .....	1.010	"
Carbonatos .....	0	"
Cloruros .....	78	"
Sulfatos .....	187	"
Vanadio .....	0,1	"
Flúor .....	2,0	"
Calcio .....	19	"
Magnesio .....	4	"
Sílice .....	100	"

Se obtuvieron los siguientes resultados :



Volumen tomado	Arsénico recuperado	Arsénico
cm <sup>3</sup>	(%)	mg/l
25	21	0,42
10	9	0,45
5	4,6	0,46

Muestra N° 5.-

Otra muestra de agua de La Lucila (provincia de Santa Fe)

de la siguiente composición :

Residuo a 105°C .....	1.105	mg/l
Bicarbonatos .....	675	"
Carbonatos .....	0	"
Cloruros .....	86	"
Sulfatos .....	114	"
Calcio .....	22	"
Magnesio .....	5	"

Volumen tomado	Arsénico recuperado	Arsénico
cm <sup>3</sup>	(%)	mg/l
25	19	0,38
10	8	0,40
5	4,1	0,41

Muestra N° 6.-

Determinación de arsénico en el pozo N° 3 de Rafaela (Provincia de Santa Fe) cuya composición es la siguiente :

Residuo a 105°C .....	2.133	mg/l
Bicarbonatos .....	607	"
Carbonatos .....	0	"
Cloruros .....	324	"
Sulfatos .....	581	"
Calcio .....	64	"
Magnesio .....	6	"
Silice .....	60	"
Vanadio .....	0,12	"
Flúor .....	1,2	"

Volumen tomado	Arsénico recuperado	Arsénico
cm3	(%)	mg/l
50	15	0,15
25	7,5	0,15
10	3,3	0,16

### CONCLUSIONES

La combinación de la generación de la arsina como en el método de Gutzit, y el método del azul de molibdeno para la determinación de arsénico, da como resultado un método conveniente, que tiene sensibilidad para determinar cantidades del orden de una  $\mu$

El aparato es simple y fácil de construir en cualquier laboratorio, permitiendo obtener recuperaciones prácticamente totales, superando a otros dispositivos más completos.-

Se ha comprobado que la solución de hipobromite empleada da resultados superiores a los de otras soluciones de absorción y oxidación de la arsina, y tiene además la ventaja de que se puede eliminar el exceso de oxidante por simple calentamiento.-

Se ha encontrado que el empleo de sulfato de hidraxina aconsejado por Morris Calvery y Sandell es más ventajoso que el de cloruro estannoso, muy generalmente empleado.-

La curva de calibración obtenida cumple estrictamente la Ley de Beer, siendo muy pequeños los errores encontrados en cada una de las medidas realizadas.-

Los resultados del ensayo de esta técnica, demuestran que el método permite obtener datos de una precisión satisfactoria para una determinación fotométrica.-

BIBLIOGRAPHIA

- 1 - CURTIS "Qualitative Chemical Analysis" 1931.-
- 2 - LUNGE and KEANE "Technical Methods of chemical Analysis" 1924.-
- 3 - MONIER - WILLIAMS "Analyst" 48, 112 (1923).-
- 4 - Association of Official Agricultural Chemist 5 th ed 1940.-
- 5 - HOW - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 226 (1938).-
- 6 - JACOBS "Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents" 1941.-
- 7 - FRESLENIUS and COHN "Quantitative Chemical Analysis" 1912.-
- 8 - TRUFFER - Ann Jabs. 31, 73 (1928).-
- 9 - CASSIL and WICCHEMAN - J. Assoc. Official Agri. Chem. 22, 436 (1939).-
- 10 - CARY, BLODGETT and SATTERLEE - J. Assoc. Official Agri. Chem. 6, 327 (1934).-
- 11 - SELL and SNELL "Colorimetric Methods of Analysis (1936).-
- 12 - PETERSON - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11, 86 (1939).-
- 13 - E.B. SANDALL - "Colorimetric det. of traces of metals"-
- 14 - M.J. JACOBS and J. MAGILL - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 442 (1942).-
- 15 - MILTON and DUFFIELD - The Analyst 279 (1942).-
- 16 - KLEINMANN and PANGRITZ - Biochem Z. 185, 14 (1927).-
- 17 - BAINES and MURRAY - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 2, 29 (1930).-
- 18 - HELLER - J. Assoc. Official Agr. Chem. 12, 332 (1929).-
- 19 - GROSS - J. Assoc. Official Agr. Chem. 16, 398 (1933).-
- 20 - H.D. HARKINS - J. Am. Chem. Soc. 32, 518 (1910).-

- 21 - C.C. CASSEL - J. Assoc. Agr. Chem. 20, 171 (1937).-
- 22 - H.I. GOLDSTON - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 797 (1946).-
- 23 - LACHELLE C.E. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 256 (1934).-
- 24 - CARIL SISTER EMILY and WALTERS, SISTER LOUISELLA - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 90 (1942).-
- 25 - WALTERS S. ALLEN and R.M. PALMER - Eighth International Congress of applied Chemistry.-
- 26 - C.R. GROSS - J. Assoc. Official Agr. Chem. 16, 398 (1933).-
- 27 - D. ROGERS y A.E. HENON - The Analyst 71, 414 (1946).-
- 28 - D.L. FINK - J. Biol. Chem 72, 737 (1927).-
- 29 - A.L. OSTERBERG - J. Biol. Chem. 76, 19 (1928).-
- 30 - J.R. STEBS - The Analyst 52, 700 (1927).-
- 31 - C.H. DAVIS - The Analyst 56, 30 (1931).-
- 33 - BOLTZ and MELLON - Ind. Eng. Chem. and Ed. 873 (1947).-
- 34 - NORRIS and CALVEY - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 447 (1937).-
- 35 - LOCKWOOD - The Analyst 64, 657 (1939).-

-----oooOooo-----